

Energie der Singulett-Terme deutlich höher wegen unterschiedlicher Coulombabstossung der Elektronen

2^3S , hat antisymmetrische Ortswellenfunktion

$$\Psi_{as}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_1(1s) \cdot \Psi_2(2s) - \Psi_1(2s) \Psi_2(1s)) \quad \leftarrow \text{antisymm}$$

symm. hat auch Beiträge bei $\vec{r}_1 = \vec{r}_2 \rightarrow$ größte Coulombabstossung $\Rightarrow 0.78 \text{ eV}$

• Heliumspektren alle erlaubten Übergänge zwischen Zuständen E_i und E_f

Auswahlregeln: $\Delta L = \pm 1$ $\Delta m_L = 0, \pm 1$ $\Delta S = 0 \rightarrow \Delta J = 0, \pm 1$ außer $0 \rightarrow 0$

Spektrum von Übergängen zwischen Singulett Zuständen hat viel weniger Linien als Spektrum zwischen Triplettzuständen

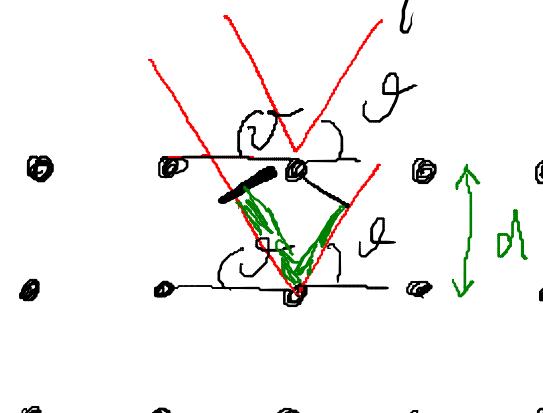


1.3. Vielelektronensysteme

Bereits 1913 systematische Studie der Röntgenstrahlen aller bekannten Elemente von Al bis Au durch Henry Moseley

Bombardierung des Elements mit energetischen Elektronen (Kathodenstrahlröhre)
Messung der Röntgenstrahlenergie bzw. - Wellenlänge mit
Bragg-Streuung an $KFe(CN)_3$ Kristall

Entdeckung Bragg: Röntgenstrahlen werden von Kristall reflektiert
wenn Grundfallswinkel der "Bragg-Bedingung" entspricht



$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad W.L. \text{ Bragg } 1912$$

erstes Spektrometer zum Test der Bragg-Bedingung
Vater, William Henry Bragg gebaut

Kenntnis der Gitterkonstante und genauer Winkelwessenzw. \rightarrow Wellenlänge
Röntgenstrahlung

Moseley findet für jedes Element 2 charakteristische Röntgenlinien

K_α und K_β und für schwere Elemente 5 zusätzliche linien $L_{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon}$

- Klassifizierung der Datei: ordne jedem Element Ordnungszahl 2 zu

Exkurs: van Broek Aufsees 1913 Ordinanzzahl ist A/2 und Ladung d Afackersus
Nov. 1913 Z nicht immer A/2, sondern 2 unabhängige Zahlen z, A

und trage V_0 gegen Z auf \rightarrow lineare Beziehung $r = a(Z - b)^2$

Schlußfolgerung Rutherford: Atomtheorie, in der Kern von Elektronen
in Quantenzuständen umgeben ist, ist korrekt (Bohr)

Z = Protonenzahl im Kern, Schlußfolgerung auf noch nicht entdeckte
Elemente wie Technetium mit $Z=43$

1.4 Schalenstruktur und Periodensystem d. Elemente

wegen unterschiedlicher Abschirmung d. Kernladung Aufspaltung der
 ℓ Subniveaus zu jeder Hauptquantenzahl

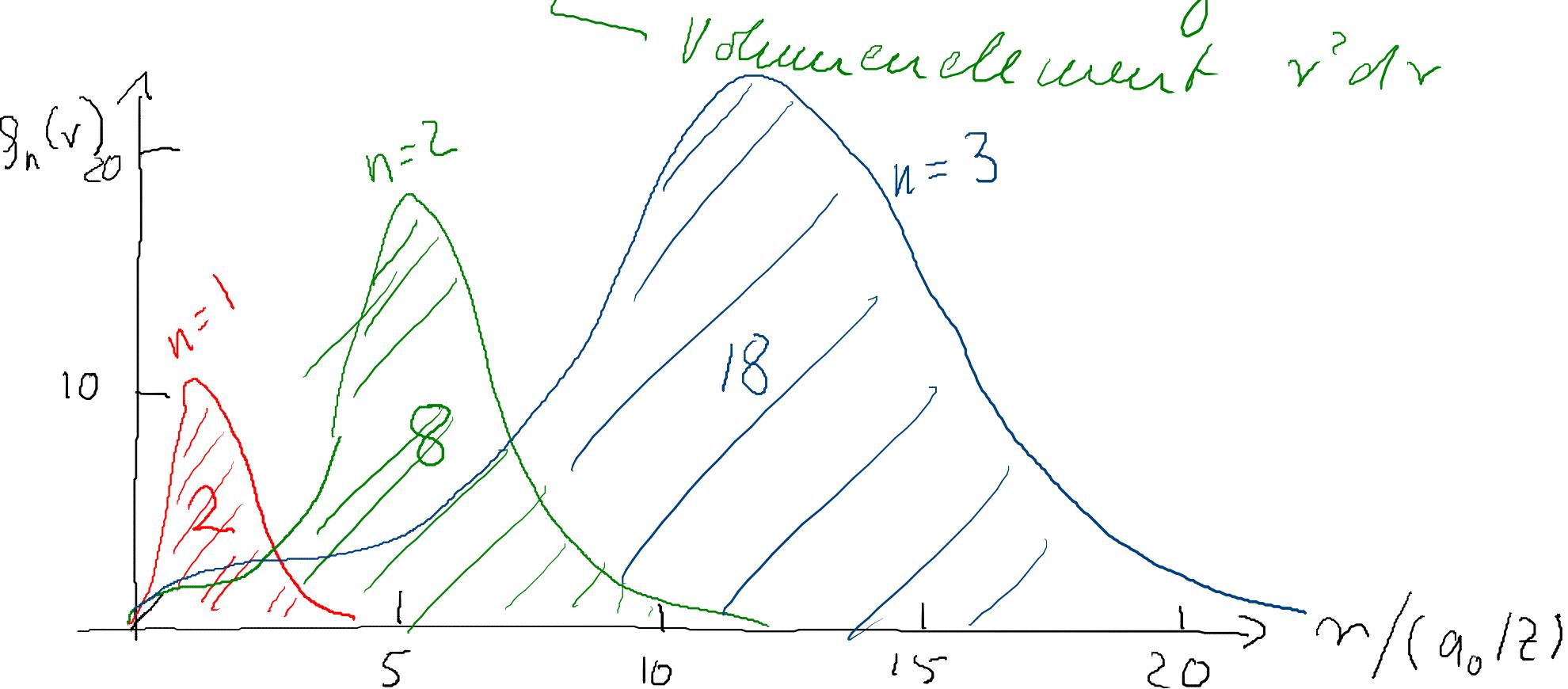
Zunächst Grundzustandskonfiguration: Energieniveaus werden von innen
aufgefüllt, gehorrend dem Pauliprinzip

totale Entartung $2 \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = 2n^2$
mit Subniveaus

Zeitliche gemittelte räumliche Verteilung einer ganz gefüllten Schale
kugelsymmetrisch, Summation über $\sum_{\ell,m} Y_{\ell m}^2$, Maxima bei bestimmten
Abständen $r \rightarrow$ radiale Wahrscheinlichkeitsdichte

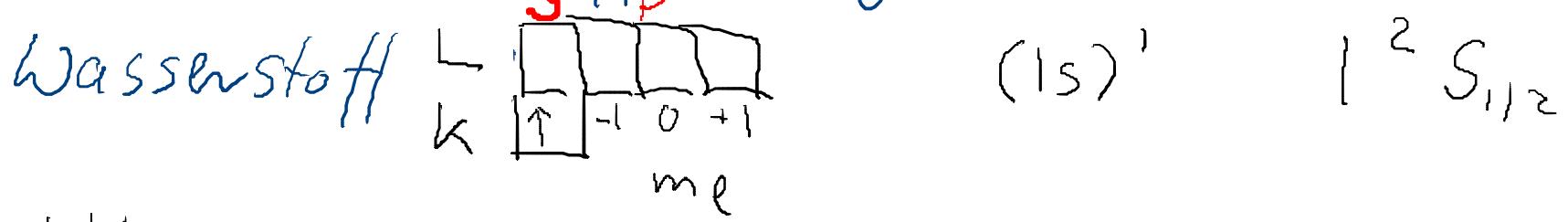
$$\rho_n(r) = C e \sum_{\ell} r^{\ell} g_{\ell} |R_{n\ell}(r)|^2$$

} → Radical Teil Wellenfunktion
Entartung



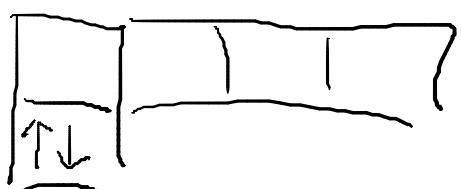
Nukleokratzer:	$n=1$	K-Schale
	2	L - "
	3	M - "
	4	N - "
	5	O - "

Sukzessive Auffüllung (zuerst K und L)



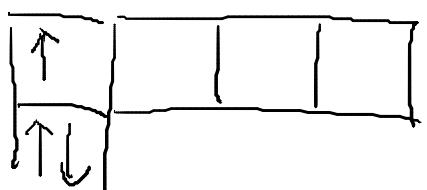
${}^1 H$

Helium
 $^4_2 \text{He}$



$$(1s)^2 \quad | \quad ^1S_0$$

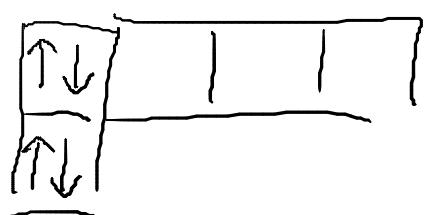
Lithium
 $^7_3 \text{Li}$



$$(1s)^2 (2s)^1 \quad 2 \quad ^2S_{1/2}$$

gefüllte Schalen werden in spekt. Notenblätter nicht erwähnt

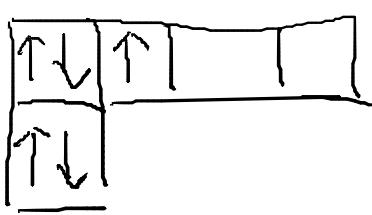
Beryllium
 $^9_4 \text{Be}$



$$(1s)^2 (2s)^2 \quad 2 \quad ^1S_0$$

wie werden Überstrukturen
gefüllt

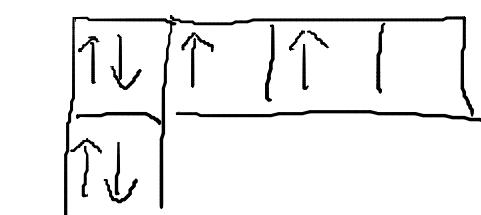
Bor
 $^{11}_5 \text{B}$



$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^1 \quad 2 \quad ^2P_{1/2}$$

empirisch von Friedrichs
Hund gefunden

Kohlenstoff
 $^{12}_6 \text{C}$



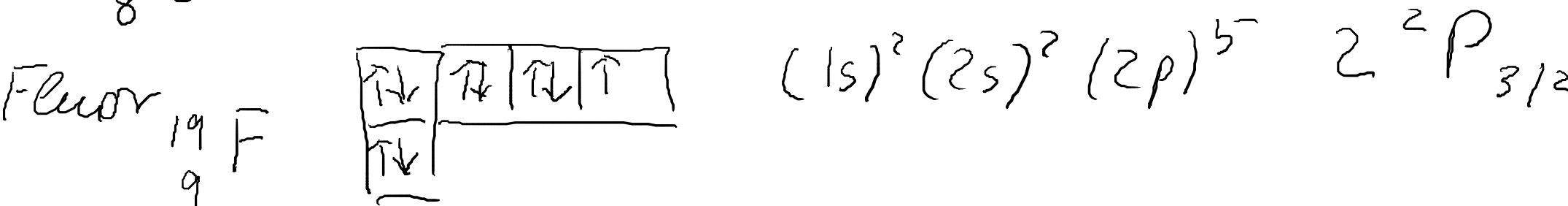
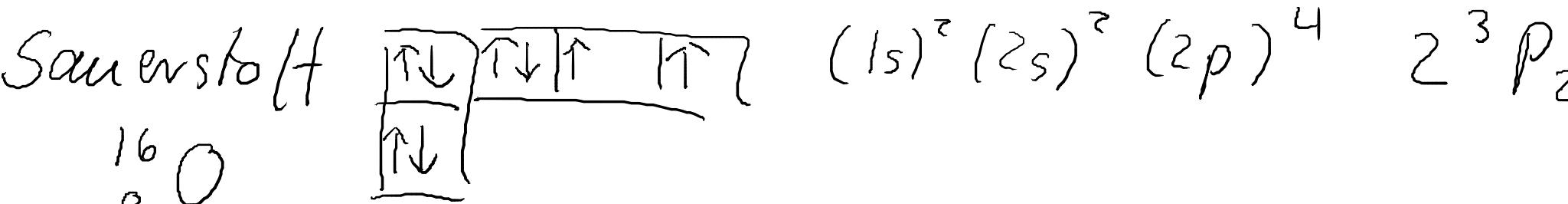
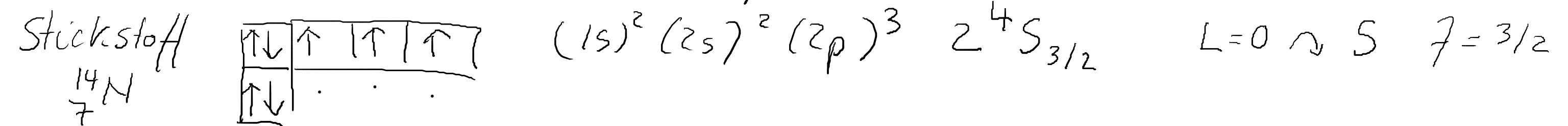
$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2 \quad 2 \quad ^3P_0$$

sogenannte
" Hund'sche Regeln "

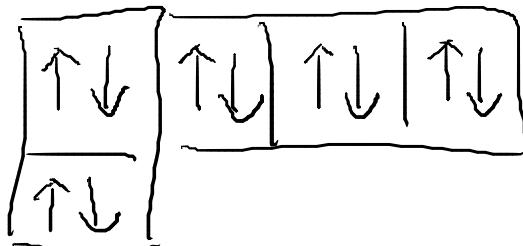
1. Hundsche Regel: Zustand mit max. möglichen Spin hat niedrigste Energie (1925)

2. Hundsche Regel: die m_l Untervektoren werden bei max. Spin so besetzt, daß L maximal wird (verschiedene m_l Untervektoren haben größere räumliche Separation) \rightarrow min. Coulombabstand, \rightarrow min. Coulombabstand

3. Hundsche Regel: ist eine Unterschale bis zur Hälfte gefüllt, dann ist Zustand mit minimalen J der niedrigste, bei mehr als halb voller Schale der mit maximalen J



Neon
 ${}_{10}^{20}\text{Ne}$



K und L-Schale voll

dann ${}_{11}^{23}\text{Na}$ 1s in 3s, beginnen M-Schale

für die Tat wird nach 3p-Unterschale

zunächst 4s gefüllt, dann 3d, dann 4p

Grund: s-Elektronen sehen weniger Abschirmung der Kernladung
Füllen der Unterschalen einfacher Schleier

~~Fig 1.7~~

Se für Rumpf Na

mit den Unterschalen periodische Eigenschaften der Elemente

z.B. Atomradien: metallische oder kovalente Bindungen \rightsquigarrow Röntgenanalyse

der Kristallstruktur d. Elemente, halbieren Kürze des Abstandes

für nicht cheimische gebundene (Edelgase) aus der Dichteradien nehmen innerhalb einer Gruppe zu, da immer weiter außen liegende

Schalen gefüllt werden (siehe Alkalimetalle), außerhalb einer Periode

nehmen sie ab (wegen größerem Z \rightsquigarrow kürzeres Atom)

~~Fig 1.7a~~

\Rightarrow Fig 1.8

Fouisionierungsenergie: $E_{ion} = \int_{r_n}^{\infty} \frac{Z_{eff} e^2}{r^2} dr - E_{kin}$

$$E_{ion} = \frac{1}{2} \frac{Z_{eff} e^2}{\langle r_n \rangle} \approx \frac{E_0 Z_{eff}^2}{n^2}$$

Fouisionierungsenergie max. für Edelgase \rightarrow ganz gefüllte Schale
besonders stabil

Minimal für Alkalimetalle, geben äußeres 1s-Elektron besonders leicht ab

\Rightarrow Fig 1.9

Periodensystem der bekannten Elemente
von $Z=1$ bis $Z=118$!

\Rightarrow Fig 1.10
1.10a

das schwerste in der Natur vorkommende Element ist Plutonium
(aus Kernwaffentests), sonst $^{238}_{92}U$.

Die nächsten 26 Elemente künstlich hergestellt und zu einem Teil
kurzlebig

Schwerstes Element $^{294}_{118}Og$ $[R_n] 5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^6$ **volle Schale**
 $\approx 0.89 \text{ ns}$

• was steht bei jedem Element? z.B. $^{6.941}_{3}\text{Li}$ Masse in n

atomare Masseneinheit $1\text{n} = \frac{1}{12}$ der Masse eines $^{12}_{6}\text{C}$ -Atoms
 ^{12}C hat Masse von $931.5 \text{ MeV}/c^2$

es gibt typischerweise zu jedem Element mehrere Isotope
gleiches Z , unterschiedliches A

z.B. ^{6}Li 7.6% ^{7}Li 92.4% \rightarrow mittlere Massenzahl 6.924, also
um 0.017n weniger gebunden als ^{12}C \approx d.h. über beide Isotope gemeinsam
 $\downarrow 15.8 \text{ MeV}$

ist Lithium 15.8 MeV weniger gebunden als ^{12}C

Bindung macht Kern und damit Atom leichter

"Massendefekt"

Elektronen in äußerster unbesetzte Schale: "Valenzelektronen"

→ bestimmen chemische Eigenschaften

Ordnungsprinzip unabhängig von Meyer und Mendelejew 1868-1871 gefunden

1.5 Energieniveaus von Atomen

• einfachsten Atome: diejenigen mit 1 Elektron in äußerster Schale

Alkaliatome Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

da abgeschlossene Schale immer $L=0, S=0, J=0 \rightsquigarrow$ Grundzustand

immer $^2S_{1/2}$ wasserstoffähnlich mit effektivem Potential $V_{\text{eff}}(r)$

bei kleinen r "sieht" ein Elektron gesamte Kernladung

↗ Fig 1-10b

für $r \rightarrow \infty$ schirren ($Z-1$) Elektronen Kernladung bis auf 1 Einheit ab
 \approx wie Wasserstoff

→ Modell unabhängiger Elektronen in Zentralpotential

NB: werden sehen, Atomkern kann in ganz ähnlichem Modell

behandelt werden, ein Atom sieht Potential, das durch 2-1 andere Atome und H-Neutrone aufgebaut wird (allerdings nicht Coulombpot. sondern starke WW)

dieses effektive Potential hat Entwicklung der Wasserstoffniveaus erfordert, daß $E_n(s) < E_n(p) < E_n(d) < E_n(f)$

- Aufspaltung am größten für kleine n, nimmt mit n ab

- niedrigsten s-Niveaus grundsätzlich stärker gebunden, als in H
Absenkung nimmt mit l ab $\Rightarrow [FeS I-II]$

für große n (und große r) lassen sich Energieniveaus durch Wasserstoffähnliche Lösungen mit n_{eff} beschreiben

$$E_{n,l} = -\frac{E_0}{n_{eff}^2} = -\frac{E_0}{(n-\delta_{ne})^2} = -\frac{E_0}{n^2} \cdot \frac{1}{(1-\delta_{ne}/n)^2}$$

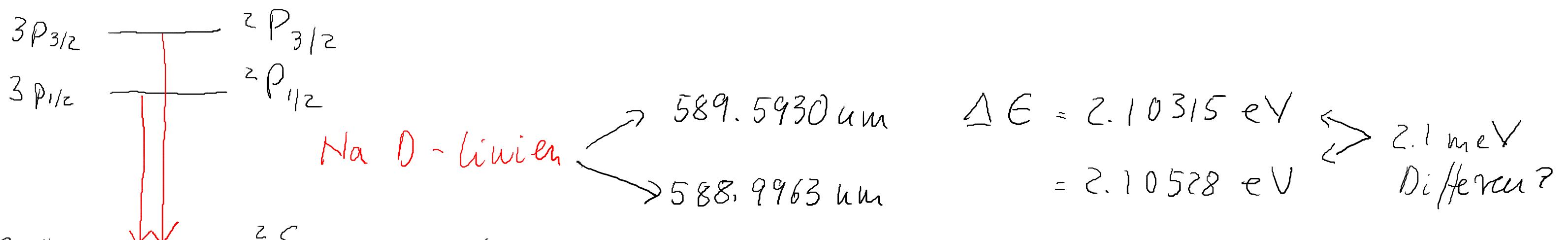
\hookrightarrow effektive Hauptquantenzahl $\equiv n - \text{Quantenfehler } \delta_{ne}$
 δ_{ne} enthält Abweichung von H durch

- Modifikation des Coulombpotentials
- aber auch Polarisierung der abgesetzten Schale durch äußeres Elektron
- Austausch WW

Beispiel Na : $\delta_{30} = 1.373 \quad \delta_{31} = 0.883 \quad \delta_{32} = 0.010$

\rightarrow Fig 1-12

durch (kleine) Spin-Bahn WW Aufspaltung der P-Niveaus
in $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$



entsprechende Aufspaltung für D: $^2D_{5/2}$ und $^2D_{3/2}$

Störung der Energien eigenwert. durch Spin-Bahn WW
 Erinnerung an H: $E_{^2P_{3/2}} - E_{^2P_{1/2}} = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ $\Delta E_{SB} \propto \frac{Z^4 \alpha^4}{n^3}$ von $\vec{S} \cdot \vec{L}$ als Gravitationskraft

• Kohlenstoff: $1s^2 2s^2 2p^2$ Grundzustandskonfiguration
hat totalen Spin $S=1$ (sym. Triplet), totalen Bahndrehimpuls $L=1$ und $J=0$
 $3P_0$
aus $2p^2$ Konfiguration können eine ganze Reihe von ausgenommen Zuständen
gebildet werden

$$S=1 \quad L=1 \quad J=0, 1, 2 \quad 3P_0, 3P_1, 3P_2$$

aber auch $S=0$ (antisym. Singulett)

$$S=0 \quad L=0 \quad J=0 \quad ^1S_0$$

$$S=0 \quad L=2 \quad J=2 \quad ^3D_2$$

aus Symmetriegründen klein $S=1 \quad L=0, 2$ sym. Ortswellenfunktion
klein $S=0 \quad L=1$ antisym. "

Kopplungen von Drehimpulsen gewöhnlich durch Clebsch-Gordan
Koeffizienten quantifiziert