

## • Heliumspektrum

alle erlaubten Übergänge zwischen Energie-  
niveaus  $E_i$  und  $E_k$

Auswahlregeln:  $\Delta L = \pm 1$   $\Delta M_L = 0, \pm 1$   $\Delta S = 0$   
 $\Delta J = 0, \pm 1$  (außer  $0 \rightarrow 0$  verboten)

Spektrum von Übergängen zwischen Singulett-  
Zuständen viel weniger Linien als Spektrum  
zwischen Triplett-Zuständen  $\Rightarrow$  Fig. 1.5

ursprünglich geglaubt, es gäbe 2 Heliumarten

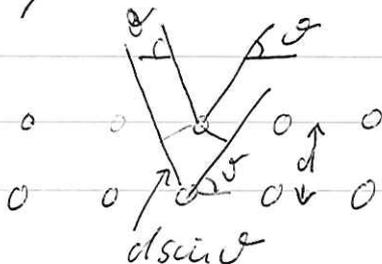
## 1.3. Vielelektronensysteme

Bereits 1913 systematische Studie der Röntgen-  
spektren aller bekannten Elemente von  
Al bis Au durch Henry Moseley

Bombardierung der Elemente mit energetischen  
Elektronen (Kathodenschablöhre)

Messung der Röntgenenergie bzw. -wellenlänge  
durch Bragg-Streuung KFe Cyanid Kristall

Entdeckung Bragg: Röntgenstrahlen einer best.  
Wellenlänge werden von Kristall reflektiert  
wenn Einfallswinkel der "Bragg-Bedingung"  
entspricht  $n\lambda = 2d \sin \theta$  W.L. Bragg 1912



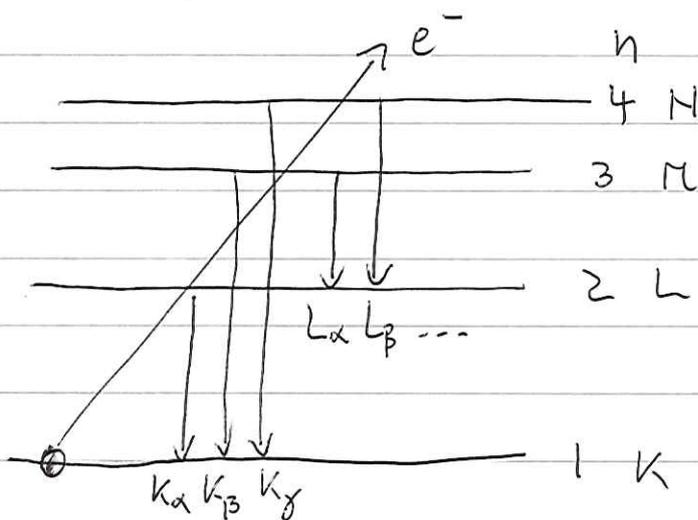
erstes Spektrometer zum Test  
der Bragg-Bedingung von  
Vater, William Henry Bragg, gebaut

Kenntnis von Gitterkonstante und genaue Winkelmessung  $\rightarrow$  Wellenlänge der Röntgenstrahlen

Moseley findet für jedes Element 2 charakteristische Röntgenlinien  $K_\alpha$  und  $K_\beta$ , für schwerere Elemente 5 zusätzliche  $L_{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon}$

- Klassifizierung der Daten: ordnet jedem Element Atomordnungszahl\*  $Z$  zu, trage  $\sqrt{\nu}$  gegen  $Z$  auf
- linear Zusammenhang  $\Rightarrow$  Fig. 1.6

$$\nu = a(Z - b)^2$$



$K_\alpha$ : Elektron fällt von  $2p_{3/2}$  nach  $1s_{1/2}$

\* von den Broek Anfang 1913: Ordnungszahl ist  $A-12$  und Ladung des Kerns  
 NOV 1913:  $Z$  nicht immer  $A-12$ , unabhängige Zahlen, aber  $Z$  ist Ladungszahl des Kerns

Moseley misst  $\nu_{K_\alpha} = \frac{3}{4} c R_y (Z-1)^2$

Grimm's Lösung Schrödingergl. H ergibt Spektrum  $\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_y Z^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \sim \nu_{K_\alpha} = \frac{3}{4} c R_y Z^2$

aus Vergleich: effektives  $Z_{eff}$  für K-Linien  $Z-1$   
 Abschirmung Kernladung durch verbliebenes  $1s$ -Elektron,  $b$  ist Abschirmkonstante,  $a$  unterschiedlich für  $K_\alpha, K_\beta, \dots$

für  $Z \geq 40$  L-Linien  $b \approx 7.4$   $a \approx \frac{5}{36} = \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right)$   
 $Z$  El. in K-Schale, 7 in L-Schale

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

Z ist Protonenzahl im Kern, Schlußfolgerung auf noch nicht entdeckte Elemente mit z.B.  $Z = 43, 61, 75$   $\rightarrow$  später entdeckt, kein stabiles Isotop von  $Z=43 \rightarrow$  Mendelevium

1.4. Schalenstruktur und Periodensystem d. Elemente

Wegen unterschiedlicher Abschirmung d. Kernladung Aufspaltung der Subniveaus zu jeder Hauptquantenzahl n. betrachte zu nächst Grundzustandskonfigurationen: dem Pauli prinzip folgend, werden Subniveaus sukzessive aufgefüllt

totale Entartung einer Schale

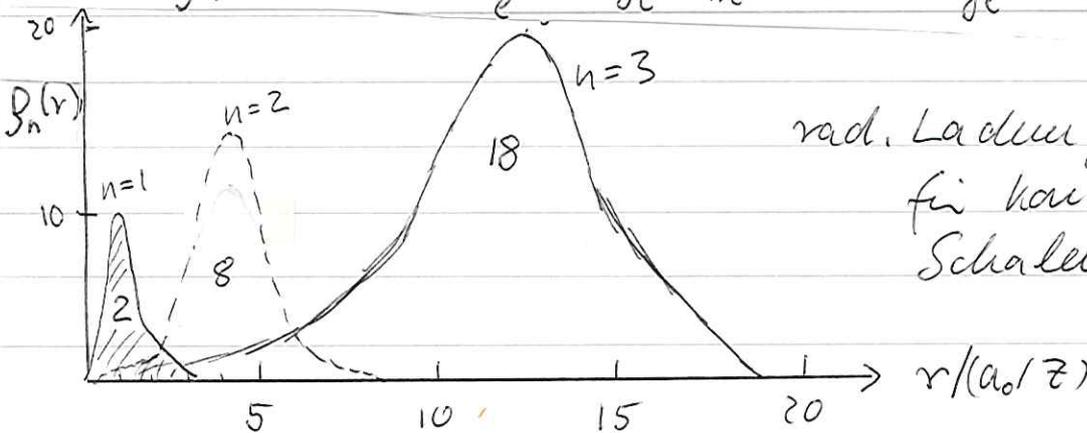
$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2$$

$\uparrow$   $m_l$  Subniveaus

$m_s$ -SubN.

- zeitlich gemittelte räumliche Verteilung einer ganz gefüllten Schale: kugelsymmetrisch, Summation über  $\sum_{l,m} Y_{lm}^2$ , Maxima bei best. Abständen radiale Wahrscheinlichkeitsdichte

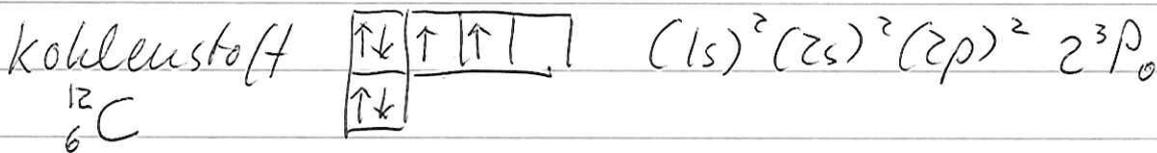
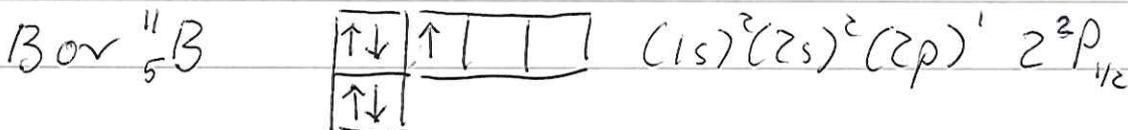
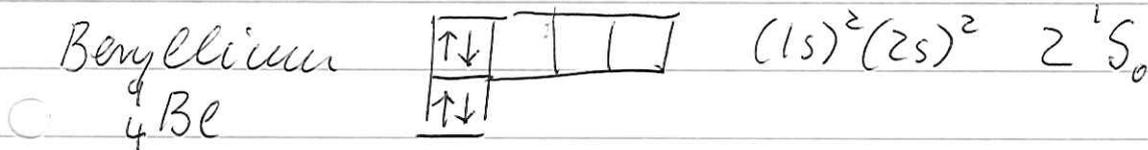
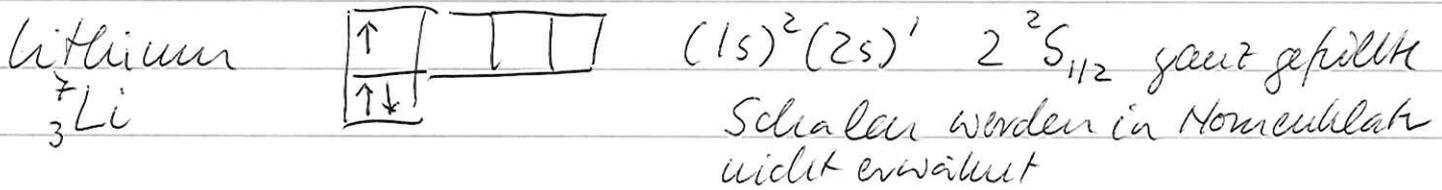
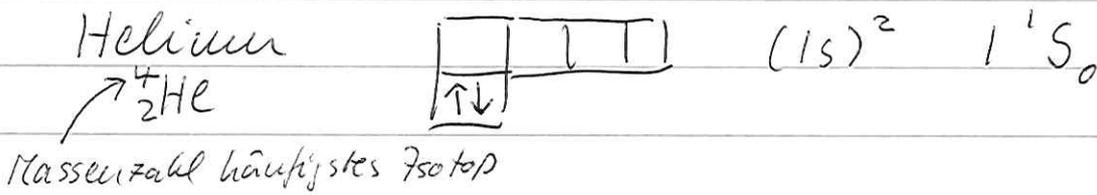
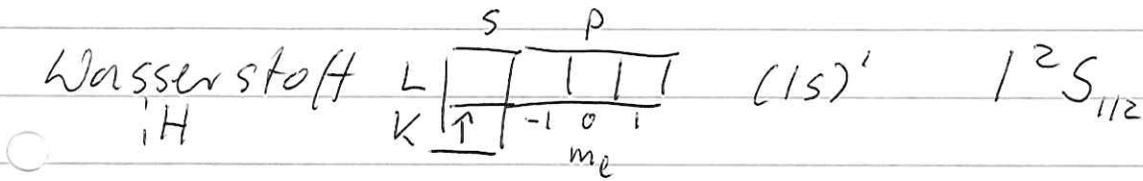
$$g_n(r) = C \cdot e^{-\dots} \sum_l r^{2l} g_l |R_{nl}(r)|^2 \quad g_l: \text{Entartung}$$



rad. Ladungsverteilungen für komplett gefüllte Schalen (kugelsym.)

Nomenklatur:  $n=1$  K-Schale } je  $n$  Unter-  
 $2$  L- } schalen  
 $3$  M- }  $l=0, \dots, n-1$   
 $4$  M-  
 $5$  O-

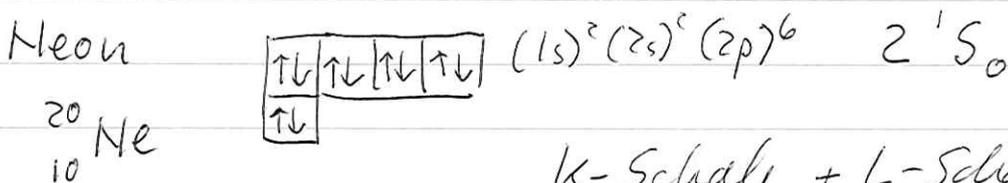
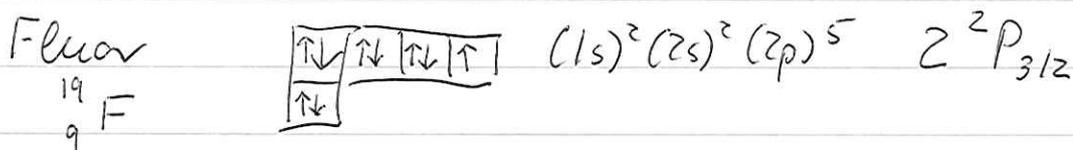
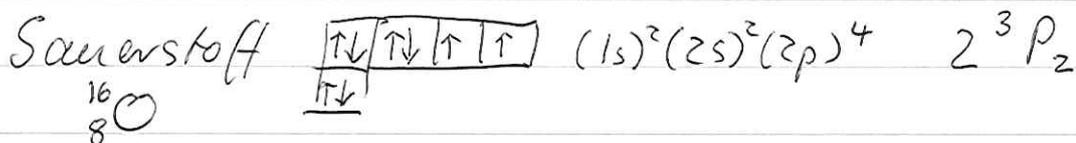
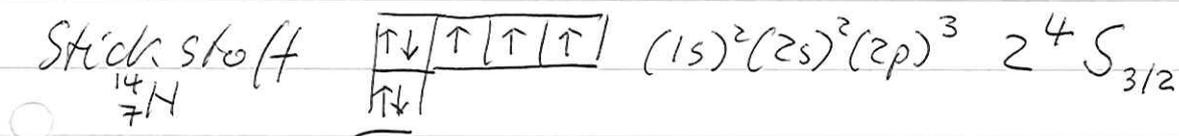
Sukzessive Auffüllung (Zunächst  $k$  und  $l$ )



wie werden Unterschalen gefüllt? Hund'sche Regeln  
 (empirisch für Grundzustand - energetisch Minimum)  
 nach Friedrich Hund 1896-1997, bedeutende  
 Beiträge zur Entwicklung d. Quanten- & Atomphysik

1. Hundsche Regel: Zustand mit max möglichen Spin hat niedrigste Energie (1925)  
(hatten wir bei He bereits aus antisym. räumliche Verteilung und kleiner Coulombrepulsion d. Elektronen erklärt)
2. Hundsche Regel: die  $m_l$ -Unterniveaus werden bei max. Spin so besetzt, daß  $L$  maximal wird (verschiedene  $m_l$  Unterniveaus haben größere räumliche Separation  $\approx$  Min. Coulombrepulsion)
3. Hundsche Regel: ist eine Unterschale höchstens bis zur Hälfte gefüllt, dann ist der Zustand mit minimalem  $J$  der niedrigste, bei mehr als halbvoller Schale der mit max.  $J$ .

daher für Kohlenstoff Grundzustand  $2^3P_0$  (oben)  
weiter im Periodensystem

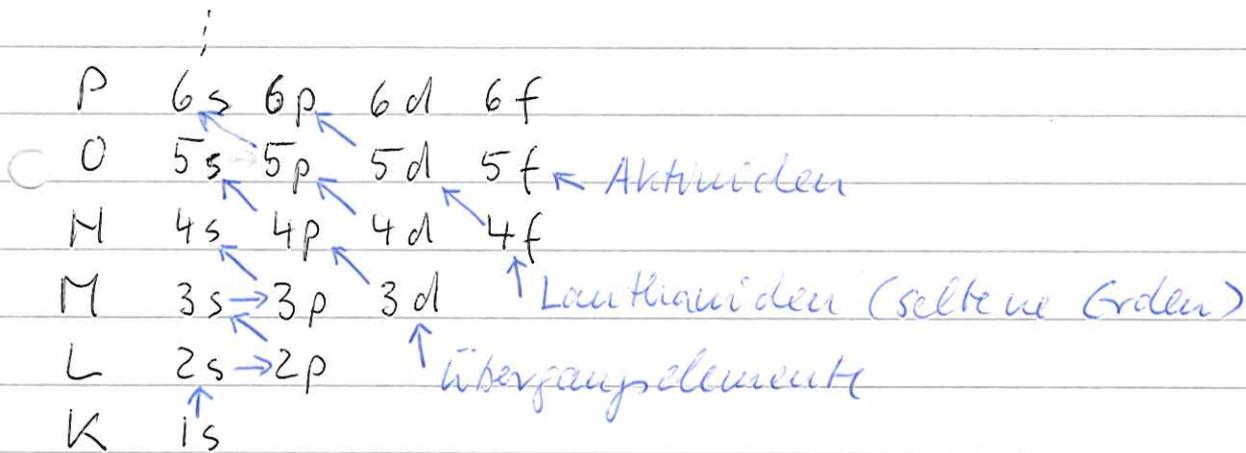


Natrium  $^{23}_{11}\text{Na}$  K-Schale + L-Schale voll  
1s-Elektron in 3s, Beginn M-Schale

wie geht es weiter?  $\Rightarrow$  Fig. 1.7 se für Na  
 beachte  $1s^2 2s^2 2p^6$  - Rumpf. In der Tat wird  
 nach 3p-Unterschale zunächst 4s gefüllt,  
 dann 3d, dann 4p. S-Elemente sehen weniger  
 Abschirmung der Kernladung.  ${}_{19}^{39}\text{K} (1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 4s^1$

Füllen der Unterschalen.

$\Rightarrow$  Fig 1.7a



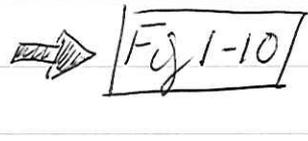
• mit der Schalenstruktur periodische Eigenschaften  
 z.B. Atomradien: metallische oder kovalente Radien  
 aus Röntgenanalyse von Kristallstrukturen d. Elemente  
 (Halbieren kürzeste Abstände. Für nicht gebundene  
 (chemisch) Edelgase aus Dichte

Radien nehmen innerhalb einer Gruppe zu, da immer  
 weiter aussen liegende Schalen besetzt werden (siehe  
 z.B. Alkalimetalle). Innerhalb einer Periode  
 nehmen sie ab (keine neue Schale, ab immer  
 höhere Kernladung)  $\Rightarrow$  Fig 1-8

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

$$E_{\text{ion}} = \frac{1}{2} \frac{Z_{\text{eff}} e^2}{\langle r_n \rangle} \approx \frac{E_0 Z_{\text{eff}}}{n^2} \quad (\text{Wenn wir näherungsweise Bohr radius wünschen}) \quad r_n = \frac{(h \cdot n)^2}{m_e c^2 Z e^2}$$

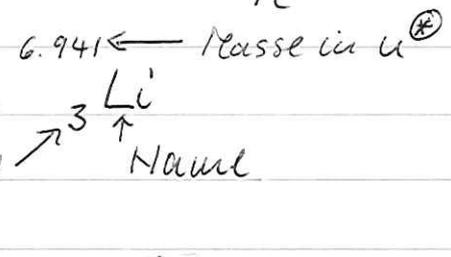
Fokussierung Energie max für Edelgase. Ganz gefüllte Schale besonders stabil. Minimal für Alkali-metalle, geben äusserstes 1s-Elektron besonders leicht ab. Sprünge nach gefüllter Schale.

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

das schwerste in der Natur vorkommende ist  ${}_{94}\text{Pu}$  (aus Kernwaffenversuchen, fast ausschliesslich)

- sonst wäre es  ${}_{92}^{238}\text{U}$ . Die 26 Elemente jenseits werden nur künstlich hergestellt und leben zunehmend kurz. bis  $Z=100$  in Reaktoren, jenseits nur am Beschleuniger

${}_{118}^{294}\text{Og}$  [Ru]  $5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^6$  volle Schale  $\tau_{1/2} = 0.89 \text{ms}$

- Was steht bei jedem Element? z.B.  ${}^6.941\text{Li}$   


Wie ist Masse zu verstehen?

- es gibt typischerweise mehrere Isotope  
 z.B.  ${}^6\text{Li}$  7.6%  ${}^7\text{Li}$  92.4%. Atome mit gleichem  $Z$  aber unterschiedlicher Neutronenzahl im Kern stehen daher am gleichen Platz im Periodensystem - mittlere Massenzahl ist 6.924, also Differenz zu Atommasse  $0.017 \text{u} \hat{=} 15.8 \text{MeV}$  weniger als Masse in  $\text{u}$

- [atomare Masseneinheit,  $1 \text{u} \hat{=} \frac{1}{12}$  der Masse eines  ${}^{12}\text{C}$ -Atoms  $\hat{=} 931.5 \text{MeV}/c^2$ ]

d.h.  $\text{Li}$  ist über beide Isotope gemittelt  $15.8 \text{MeV}$  weniger gebunden als  ${}^{12}\text{C}$ . Bindung macht Kern und damit Atom leichter! "Massendefekt"

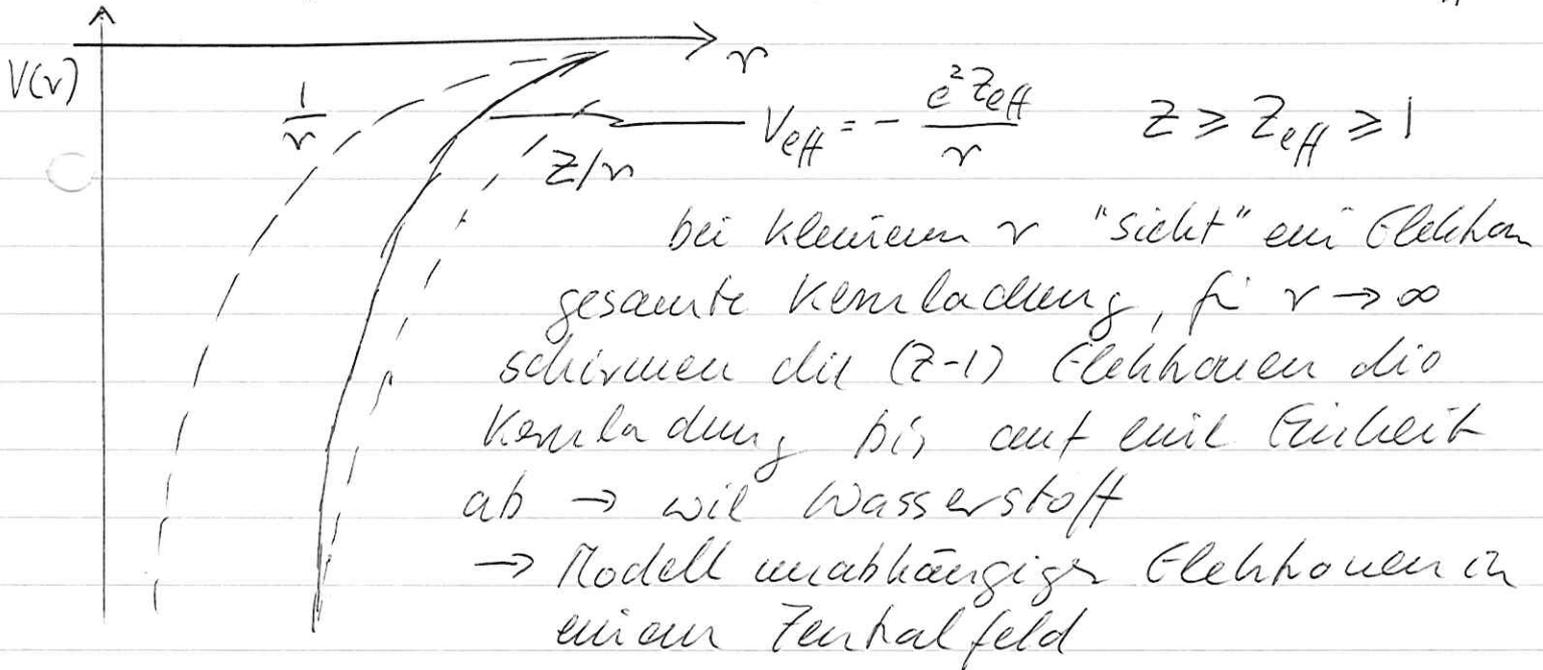
Elektronen in der äussersten unbesetzten Schale:  
Valenzelektronen  $\rightarrow$  bestimmen die chemischen  
Eigenschaften.

Ordnungssystem für Meyer und Mendeljeew  
1868-1871 1. Periodensystem

- 1. Gruppe Alkali Metalle 1 s Elektron ausserhalb geschl. Schale  
leicht gebunden, große Radius, sehr reaktiv
- 8. Gruppe (Edelgase) geschl. Schale, große Ionisierungs-  
energie, reagieren chemisch nicht
- 7. Gruppe (Halogene) ein Elektron fehlt zur abgeschl.  
Schale, große Elektronegativität (-affinität)  
nehmen in chem. Bindung gerne Elektron auf  
z.B. von Alkaliatom - ion. Bdg.
- Z = 57-71: (seltene Erden) selbe Anzahl Elektronen  
in äusserer Schale ( $4s^2$ ), nur 3d wird aufge-  
füllt, chemisch relativ ähnlich

## 1.5 Energieniveaus von Atomen

- einfachste Atome: diejenigen mit 1 Elektron in äußerster Schale, Alkaliatome Li, Na, K, Rb, Cs, Fr  
da abgeschlossene Schale immer  $L=0, S=0, J=0$   
 $\rightarrow$  Grundzustand immer  $^2S_{1/2}$   
 wasserstoffähnlich mit effektivem Potential  $V(r)$



NB: werden sehen, Atomkern kann in einem auf ähnlichen Schalenmodell behandelt werden, ein Proton sieht effektives 'Potential', das durch  $Z-1$  andere Protonen und  $N$  Neutronen aufgebaut wird (allerdings nicht um Coulomb-WW)

diese Potentialform hebt Entartung der Wasserstoffniveaus auf, damit daß

$$E_n(s) < E_n(p) < E_n(d) < E_n(f)$$

- Aufspaltung am größten für kleinstes  $n$ , nimmt mit  $n$  ab

- niedrigste  $s$ -Niveaus grundsätzlich stärker gebunden als in H, Absonderung nimmt mit  $l$  ab  $\Rightarrow$  Fig. 1-11

für große  $n$  (und damit große  $r$ ) lassen sich Energieniveaus durch wasserstoff-ähnliche Lösung mit einem  $n_{eff}$  beschreiben

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

effektive Hauptquantenzahl  $\equiv n - \text{Quanten defekt } \delta$

$\delta_{ne}$  enthält Abweichung von H durch

- Modifikation Coulombpotential
- ab durch Polarisation der abgeschlossenen Schalen durch äusseres Elektron

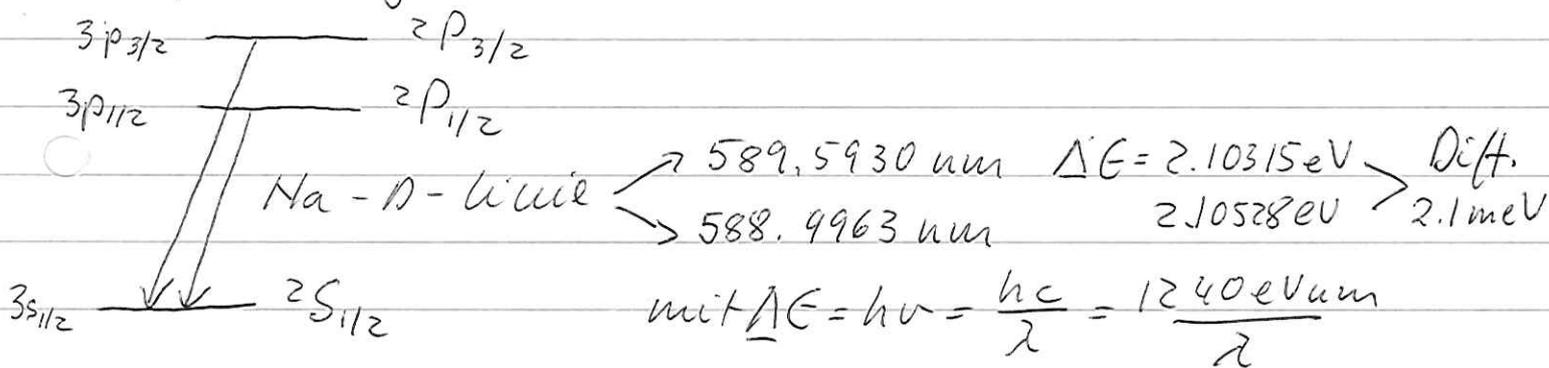
- Austausch WW, wenn äusseres Elektron kleiner  $l$  hat;  $\delta_{ne}$  hängt nur schwach von  $n$  ab

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

→ Fig. 1-12

durch (kleine) Spin-Bahn WW

Aufspaltung der P-Niveaus in  $^2P_{3/2}$  und  $^2P_{1/2}$



entsprechende Aufspaltung  $^2D_{3/2, 5/2}$  etc. nach kleiner Störung der Energieeigenzustände durch Spin-Bahn Kopplung

Erinnerung an Wasserstoff:  $E_{2p_{3/2}} - E_{2p_{1/2}} = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$

$$\Delta E_{fs} \propto \frac{Z^4 \alpha^2}{n} E_n \propto \frac{Z^4 \alpha^4}{n^3} \text{ als Erwartungswert von } \frac{S \cdot L}{r^3}$$

Effekt nimmt stark mit  $Z$  zu, auch wenn je

nach  $(n, l)$  ein verschiedenes Zeff benutzt werden  
um  $\beta$

- Kohlenstoff:  $1s^2 2s^2 2p^2$  Grundzustandskonfiguration  
hat totalen Spin  $S=1$  (sym. Triplett), totalen  
Bahndrehimpuls  $L=1$   $\Gamma=0$   $^3P_0$  (1.-3. Hund'sche Regel)  
aus  $2p^2$  Konfiguration können eine ganze  
Reihe von Zuständen gebildet werden

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

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

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

$$S=0 \quad L=2 \quad \Gamma=2 \quad ^1D_2$$

aus Symmetriegründen kein  $S=1 \quad L=0, 2$  sym Ort

" " kein  $S=0 \quad L=1$  antisym Ort

neu: grundsätzlich werden Kopplungen im Drehimpuls  
durch Clebsch-Gordan Koeffizienten quantifiziert

$$\Psi_{L, M, l_1, l_2} = \sum_{m_1, m_2} (l_1, m_1; l_2, m_2 | L, M) \Psi_{l_1, m_1} \Psi_{l_2, m_2} \equiv |l_1, m_1\rangle$$

$$\text{z.B. } L=1 \quad M=1 \quad (1, 1; 1, 0 | 1, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$(1, 0; 1, 1 | 1, 1) = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\Psi_{1, 1, 1, 1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, 1\rangle |1, 0\rangle - |1, 0\rangle |1, 1\rangle) \text{ antisym}$$

$$\text{oder } L=1 \quad M=0 \quad (1, 1; 1, -1 | 1, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$(1, -1; 1, 1 | 1, 0) = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\Psi_{1, 0, 1, 1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, 1\rangle |1, -1\rangle - |1, -1\rangle |1, 1\rangle)$$

bra und ket  
Notation

die CGK enthalten Info über Pauliprinzip und Anti-  
symmetrisierung der Wellenfunktion.

z.B. daß es Kopplung  $|1, 0\rangle |1, 0\rangle$  zu  $|1, 0\rangle$  nicht gibt

$$(1, 0; 1, 0 | 1, 0) = 0$$