

### 3.6.3.4 Die optischen Spektren der Alkalimetalle

Natrium in Absorption: Linienserie, aber  
Doppellinien

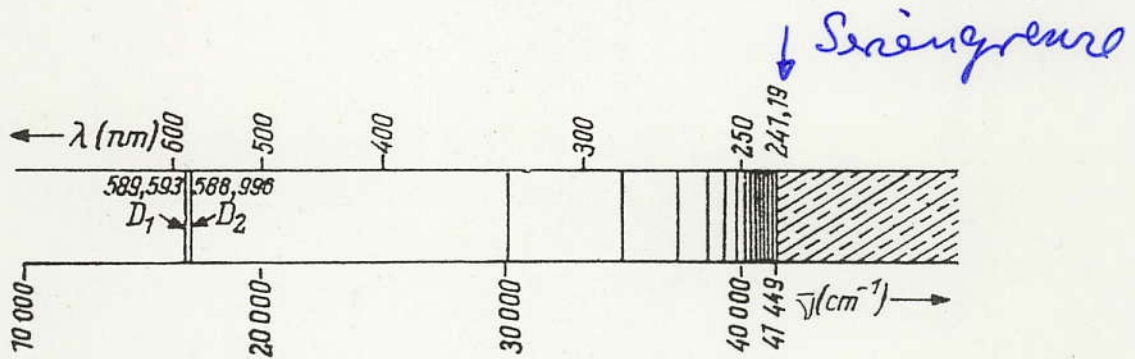


Abb. 38. Hauptserie des Natriums im Absorptionsspektrum von Natriumdampf

$$\bar{\nu} = R_{\text{Na}} \left( \frac{1}{n^{*2}} - \frac{1}{m^{*2}} \right); \quad n^* < m^* \quad \text{nicht ganze-}$$

zahlige Quantenzahlen

Hauptserie:  $\bar{\nu} = R_{\text{Na}} \left( \frac{1}{1,627^2} - \frac{1}{n_p^2} \right)$

$$n_p = \begin{cases} 2,1174; 3,1333; 4,1391; 5,1417, \dots & \text{kurzwellige} \\ 2,1168; \dots & \text{langwellige} \\ & \text{Doppellinien} \end{cases}$$

$$\bar{\nu}_{D_1} = \frac{1}{589,593 \text{ nm}} \approx 16961 \text{ cm}^{-1} = R_{\text{Na}} \left( \frac{1}{1,627^2} - \frac{1}{2,1168^2} \right)$$

$$\bar{\nu}_{D_2} = \frac{1}{588,996 \text{ nm}} \approx 16978 \text{ cm}^{-1} = R_{\text{Na}} \left( \frac{1}{1,627^2} - \frac{1}{2,1178^2} \right)$$

$$\Rightarrow R_{\text{Na}} \approx 109692 \text{ cm}^{-1} \approx R_H$$

weitere Serien: I. und II. Nebenserie und  
Balmer-Serie

### 3.6.3.5 Das Röntgenspektrum

Bremsstrahlung (kontinuierliches Spektrum):  
 kinetische Energie der Elektronen wird bei der  
 Abbremsung an der Kathode in Strahlung  
 umgewandelt Anode

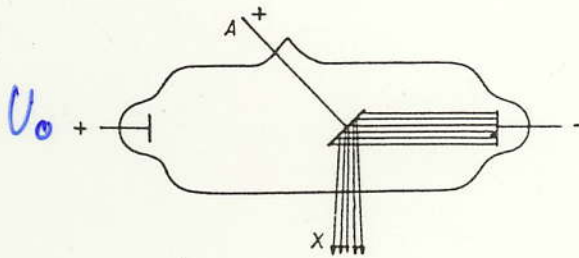
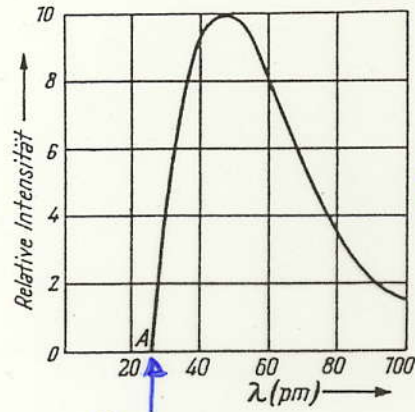


Abb. 19  
 Ältere Röntgenröhre (A: Antikathode)



$$\lambda_{\min} = \frac{h \cdot c}{e U_0}$$

Abb. 20  
 Kontinuierliches Röntgenspektrum

Charakteristische Strahlung (Linienpektrum)  
 abhängig vom Material der Antikathode

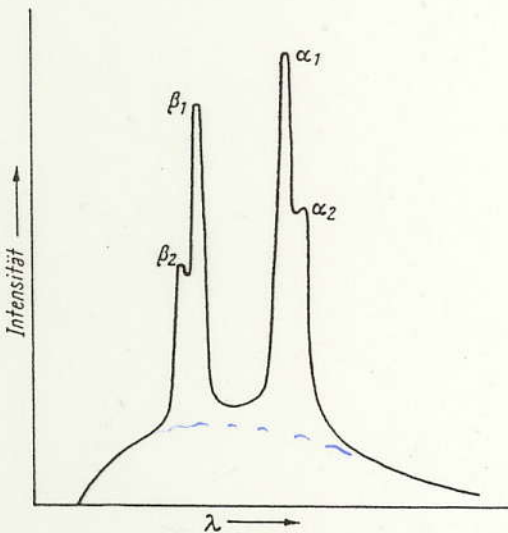


Abb. 21. Teil des charakteristischen  
 Röntgenspektrums des Molybdäns.

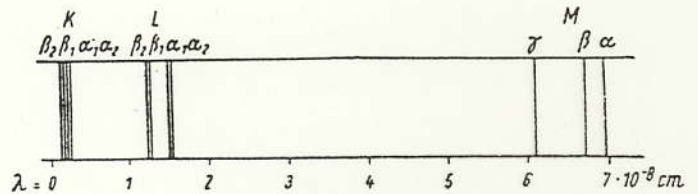


Abb. 35. Röntgen-Emissionsspektrum des Wolframs.

Spektrum sehr einfach gebaut,  
 bestehen nur aus einer  
 kleinen Zahl von Linien  
 (wenig zusammengefasst)

Die Linien werden in Serien zusammengefasst,  
 die mit den Buchstaben K, L, M, ...  
 bezeichnet werden. Die Linien jeder Serie  
 sind gewöhnlich doppelt und werden  
 mit Indizes α, β, γ, ... bezeichnet.

### 3.6.3.6 Das Moseley'sche Gesetz

Beim Vergleich der Wellenlängen der d-Linien der K-Serie stellte Moseley fest, dass sie sich regel mäßig verhalten, wenn sie nach der Reihenfolge der Elemente im Periodensystem geordnet werden.

→  $\lambda$

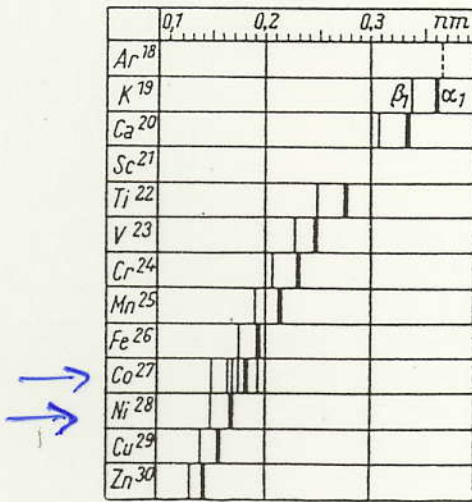


Abb. 22

Wellenlängen der  $K_{\alpha_1}$ - und  $K_{\beta_1}$ -Linien der Röntgen-Emissionsspektren von Kalium bis Zink nach MOSELEY

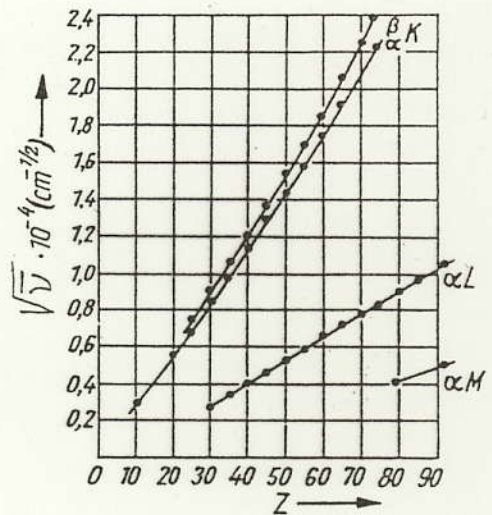


Abb. 23

Graphische Darstellung der MOSELEYSchen Beziehung für die K-, L- und M-Serie

empirische Beziehung  $\sqrt{\nu} = a(z-b) \propto \sqrt{\nu}$   
 (für Frequenz) L Ordnungszahl  
 a und b sind Konstanten, die für die verschiedenen Serien jeweils andere Werte haben

z.B.  $K_{\alpha_1}$  und  $z > 10 \Rightarrow \sqrt{\nu} = 4,97 \cdot 10^7 (z-1) \text{s}^{-1/2}$

# Quantitative Folgerungen:

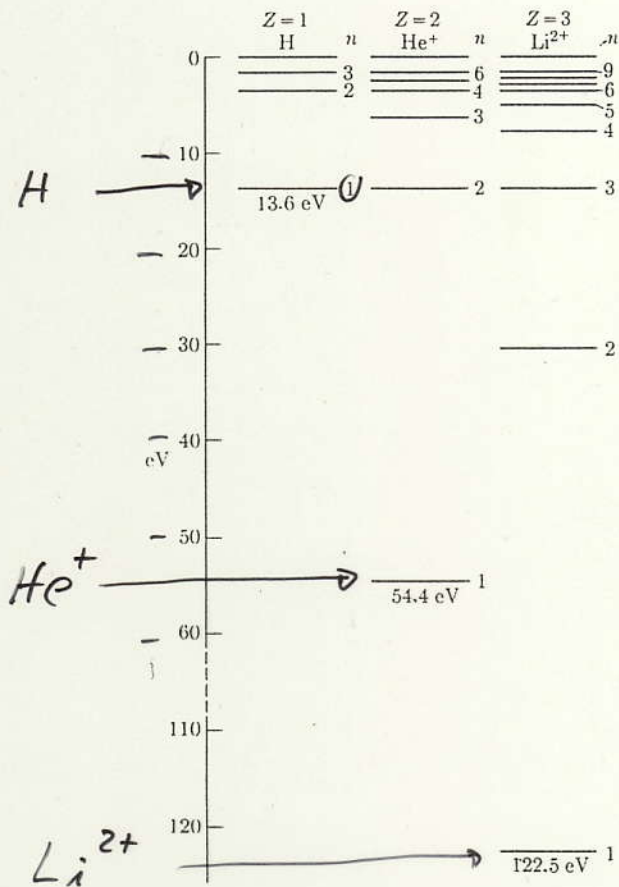


Abb. 3-2. Einige Energieniveaus von H, He<sup>+</sup> und Li<sup>2+</sup>.

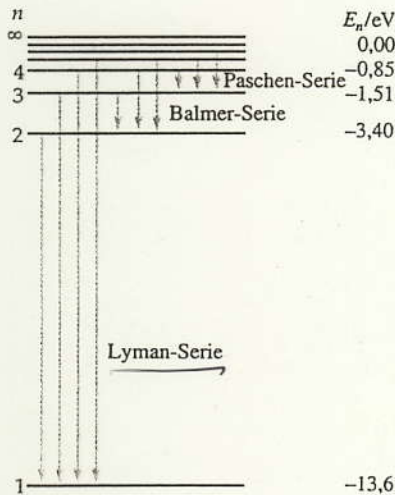
Energiezustände:

$$E_n = -13,59 \text{ eV} \frac{Z^2}{n^2}$$

Bahnradius

$$r_n = 0,529 \text{ \AA} \cdot \frac{n^2}{Z}$$

Übergangsfrequenzen für Wasserstoff:



Postulat 2:

$$h \cdot \bar{\nu} = E_{n'} - E_n ; n' > n$$

$$= h \cdot c \cdot \bar{\nu}$$

$$\bar{\nu} = \frac{E_{n'} - E_n}{h \cdot c} = \frac{e^4 m_e}{4\pi (4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3 c} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

$R_H$

$$R_H (\text{Theoret}) = 109740 \text{ cm}^{-1}$$

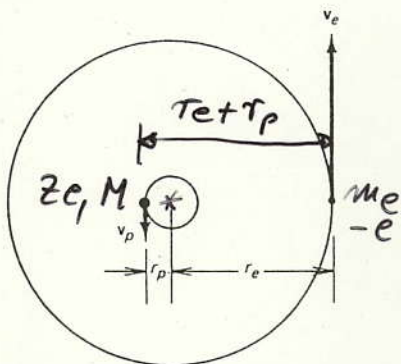
$$R_H (\text{Experiment}) = 109677,58 \text{ cm}^{-1}$$

$$R_H (\text{Th}) - R_H (\text{Exp.}) \approx 62 \text{ cm}^{-1} \quad (5 \cdot 10^{-2} \%)$$

Mitbewegung des Kerns:  
 \* Massenschwerpunkt

$$T_p = T \cdot \frac{m_e}{m_e + M}$$

$$v_p = v \cdot \frac{m_e}{M + m_e}$$



$$T_e = T \cdot \frac{M}{M + m_e}$$

$$v_e = v \cdot \frac{M}{M + m_e}$$

Fig. 4.20 Circular orbits of the electron and the nucleus around their common center of mass. The size of the orbit of the nucleus has been exaggerated; it is actually 1800 times smaller than that of the electron.

Energie:  $E = \frac{1}{2} m_e v_e^2 + \frac{1}{2} M v_p^2 - \frac{z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r}$

$$= \frac{1}{2} \mu v^2 - \frac{z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} \quad \mu = \frac{m_e M}{m_e + M} = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{M}}$$

Drehimpuls:  $L = m_e v_e r_e + M v_p r_p$

$$= \mu \cdot v \cdot r$$

Stabilitätsbed.:  $m_e \frac{v_e^2}{r_e} = m_e \left( \frac{v M}{M + m_e} \right)^2 \cdot \frac{M + m_e}{r \cdot M} = \mu \frac{v^2}{r} = \frac{z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r^2}$

$$\Rightarrow R_H = \frac{\mu e^4}{4 \pi (4 \pi \epsilon_0)^2 \hbar^3 c} = \frac{m_e e^4}{4 \pi (4 \pi \epsilon_0)^2 \hbar^3 c} \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}} = R_H(M \rightarrow \infty) \cdot \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}}$$

Tabelle 8.6. Wellenlängen  $\lambda_{1,2}$  der ersten Lyman-Linien, d. h. der Spektrallinien mit  $n'=1, n=2$ , von Wasserstoff und von Wasserstoff-ähnlichen Atomionen. Aus der Massenkorrektur (erste Spalte) berechnet man die Rydbergzahl (zweite Spalte) und damit  $\lambda_{1,2}$  (dritte Spalte). Der berechnete Wert stimmt mit dem gemessenen  $\lambda_{1,2}$  (vierte Spalte) gut überein

	$1 + \frac{m_0}{M_{\text{Kern}}}$	$R_{\text{Kern}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{1,2}$ (berechnet) [Å]	$\lambda_{1,2}$ (gemessen) [Å]
<sup>1</sup> H	1,00054447	109677,6	1215,66	1215,66
<sup>2</sup> H	1,00027148	109707,4	1215,33	1215,33
<sup>4</sup> He <sup>+</sup>	1,00013704	109722,3	303,8	303,6
<sup>7</sup> Li <sup>++</sup>	1,00007817	109728,7	135,0	135,0
<sup>9</sup> Be <sup>3+</sup>	1,00006086	109730,6	75,9	75,9
<sup>10</sup> B <sup>4+</sup>	1,00005477	109731,3	} 48,6	} 48,6
<sup>11</sup> B <sup>4+</sup>	1,00004982	109731,8		
<sup>12</sup> C <sup>5+</sup>	1,00004571	109732,3	33,7	33,7

perfekte  
 Übereinstimmung

Aus Vergleich  $R_H(M \rightarrow \infty)$  mit  $R_H(\text{Exp})$  kann das Verhältnis von Kern zu Elektronenmasse bestimmt werden:  
 $M_{\text{Prot}}/m_e = (0,00054447)^{-1} = 1836,6$

# Bohr'sches Modell und Moseley'sches Gesetz

Moseley:  $K_{\alpha}$  - Limit und  $Z > 10$

$$\nu = 2,47 \cdot 10^{15} (Z-1)^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\nu = R c (Z-1)^2 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

$$= \frac{3}{4} R c (Z-1)^2$$

$$\underbrace{2,47 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}}$$

Bohr'sches Ergebnis für Zuelektron im Feld eines Kerns mit Ladung  $+(Z-1)e$ !

Annahme: Quantenzahl  $n$  bestimmt eine Schale, die mit mehreren Elektronen besetzt werden kann.

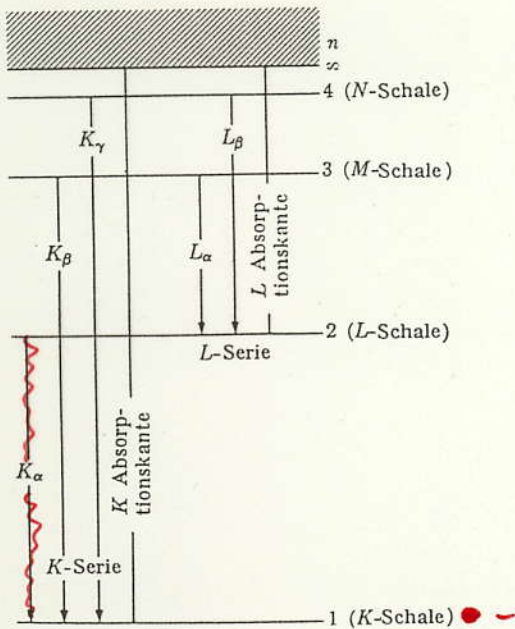


Abb. 4-20. Röntgenübergänge in einem Atom mit einer Atomnummer  $Z \sim 36$ .

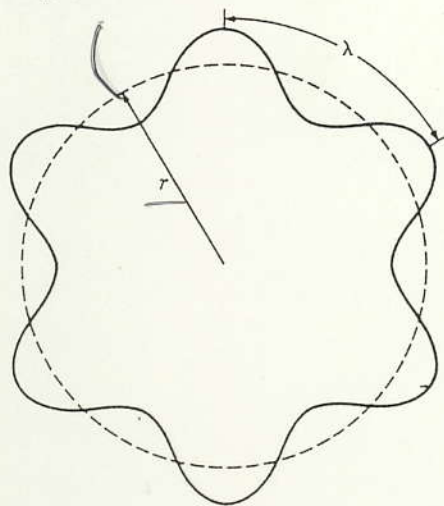
- Fragen:
1. Rechtfertigung der Schalenstruktur?
  2. Besetzungsverhalten der  $(Z-1)$  Elektronen?
  3. Besetzung der Schalen?
  4. Energie der Schalen?

# Quantisierungsregeln von Wilson und Sommerfeld

Interpretation des 3. Bohr'schen Postulats:

$$L = m v \cdot r = n \cdot h; \quad n=1,2,\dots$$

Kreisbahn



Annahme: Elektron bildet stehende Welle mit Wellenlänge  $\lambda$

$$2\pi r = n \cdot \lambda = n \cdot \frac{h}{p}$$

$$\Rightarrow p \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi}$$

$$p \cdot 2\pi r = n \cdot h$$

$$\oint p \, d\tau = n \cdot h$$

Verallgemeinerung:

System von  $f$ -Teilchen mit 3 Freiheitsgraden

$q_1, \dots, q_{3f}$  verallg. Koordinaten

$p_1, \dots, p_{3f}$  verallg. Impulse

$$\oint p_k \, dq_k = n_k \cdot h$$

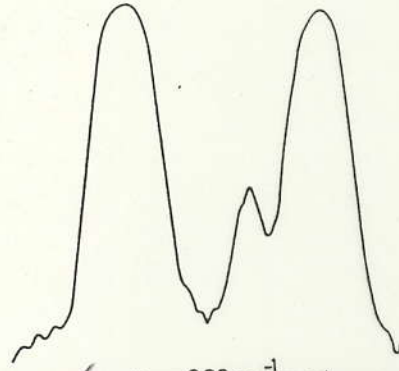
$k=1, \dots, 3f; \quad n_k$  ganzzahlig

Aktionenintegral von Wilson und Sommerfeld

# Sommerfeld'sche Erweiterung des Bohr'schen Modells

H<sub>γ</sub>-Linie der Balmer-Serie zeigt Aufspaltung

Abb. 8.14. H<sub>γ</sub>-Linie der Balmer-Serie bei höherer spektraler Auflösung. Man erkennt drei Komponenten. Noch höhere Auflösung wird in Abb. 12.24 gezeigt. Die hier erreichte Auflösung ist durch Dopplerverbreiterung begrenzt



Konsequenzen: eine Quantenzahl reicht zur Interpretation nicht aus.

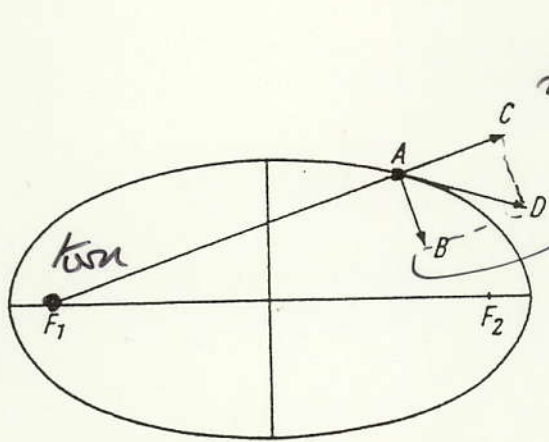
Sommerfeld: Berücksichtigung elliptischer Bahnen

Kreisbahn

$$E = \frac{E_{\text{pot}}}{2} = -E_{\text{kin}}$$

Ellipse

$$E = \frac{\langle E_{\text{pot}} \rangle_t}{2} = -\langle E_{\text{kin}} \rangle_t$$



radial Impulskomp. (Drehimpuls = 0)

azimutale Impulskomponente (Drehimpuls ≠ 0)

Abb. 39. Die radiale und die azimutale Komponente des Impulses eines auf einer elliptischen Bahn umlaufenden Elektrons

Sommerfeld (1916): Bohr'sche Quantenbed. mit  $h$  bei beiden Komponenten als Impuls gilt  
 $\Rightarrow$  2 Quantenzahlen  $n_r, k$  Neben  $l = qz$ .

$$\Rightarrow E = -\frac{e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu}{h^2} \frac{z^2}{(n_r + k)^2}; \quad n = n_r + k \text{ ganzzahlig}$$

$$n_r = 0, 1, 2, 3, \dots$$

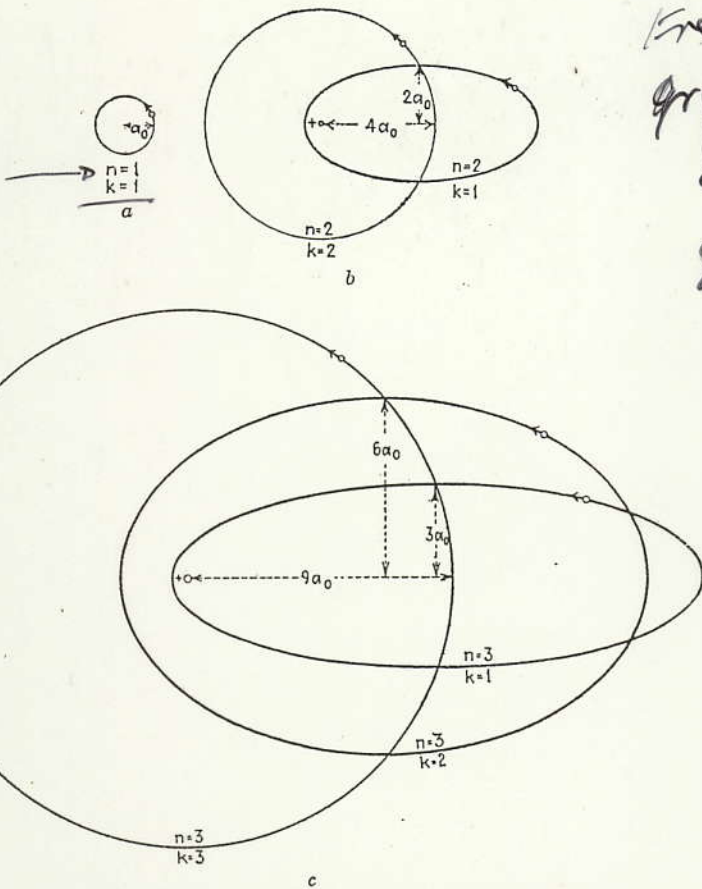
$$k = 1, 2, 3, \dots$$

Kreisbahn:  $k = n; n_r = 0$

Ellipse:  $k \leq n-1, n_r \neq 0$



HQZ.



Kreisbahnradius  $r_n$  und große Halbachse der Ellipsen sind gleich

Energie hängt nur von der großen Halbachse ab.

$$E_n \propto \frac{1}{r_n} \propto \frac{z^2}{n^2}$$

FIG. 7-3a, b, c.—Bohr-Sommerfeld electron-orbits for  $n = 1, 2,$  and  $3,$  drawn to the same scale.

auf der elliptischen Bahn ändert sich die Geschwindigkeit periodisch  $\Rightarrow$  periodische Massenänderung  
 $\Rightarrow$  Aufhebung der Entartung der Energie niveaus mit gleichem  $n$  aber unterschiedlichem  $k$   
 $\Rightarrow$  zunehmende Energieabstufung mit zunehmender Elliptizität

$$E_{n,k} = -Rhc \cdot \frac{z^2}{n^2} \left[ 1 + \frac{2z^2}{n^2} \left( \frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right]$$

Parameter  $\alpha = \frac{\text{Geschwindigkeit Elektron auf 1. Bohr'scher Bahn}}{\text{Lichtgeschwindigkeit}}$

$$= \frac{c^2}{2\epsilon_0 hc} = \frac{1}{137}$$

= Sommerfeld'sche Feinstrukturkonstante

$\alpha^2 = 10^{-5}$ , d.h. sehr klein, aber beobachtbar

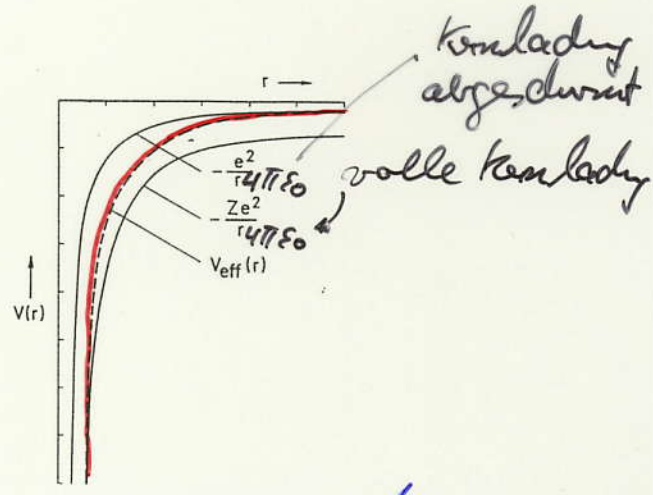
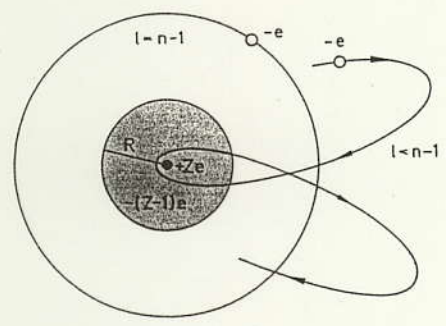
# Das Termchema der Alkalimetalle

Spektren im optischen Bereich werden von einem Vergleichsweil schwach geladenen äußeren Elektron, das sich im elektrischen Feld der Kernladung  $+Ze$  bewegt, die durch  $(Z-1)$  innere Elektronen weitgehend abgeschirmte ist.

Tabelle 11.1. Ionisierungsarbeiten für die Elemente mit  $Z=1$  bis  $Z=20$  im neutralen sowie im einfach bis dreifach ionisierten Zustand. Die Ionisierungsenergie ist immer dann besonders groß, wenn eine Edelgaskonfiguration (abgeschlossene Schale) der Elektronen erreicht ist. Sie ist besonders klein, wenn ein Elektron mehr vorhanden ist als einer Edelgaskonfiguration entspricht

Element	Ionisierungsarbeit in eVolt für den Übergang			
	vom neutralen Atom zum einfach	vom einfach zum zweifach	vom zweifach zum dreifach	vom dreifach zum vierfach
geladenen positiven Ion				
$^1_1\text{H}$	13,59	-	-	-
$^2_2\text{He}$	24,5	54,1	-	-
$^3_3\text{Li}$	5,4	75	122	-
$^4_4\text{Be}$	9,3	18,2	154	217
$^5_5\text{B}$	8,3	25,1	38	259
$^6_6\text{C}$	11,3	24,5	48	64,5
$^7_7\text{N}$	14,6	29,6	47	77,4
$^8_8\text{O}$	13,6	35,2	55	77,4
$^9_9\text{F}$	17,4	34,9	62,7	87,3
$^{10}_{10}\text{Ne}$	21,6	41,0	63,9	96,4
$^{11}_{11}\text{Na}$	5,14	47,3	71,7	98,9
$^{12}_{12}\text{Mg}$	7,64	15,0	80,2	109,3
$^{13}_{13}\text{Al}$	5,97	18,8	28,5	120
$^{14}_{14}\text{Si}$	8,15	16,4	33,5	44,9
$^{15}_{15}\text{P}$	10,9	19,7	30,2	51,4
$^{16}_{16}\text{S}$	10,4	23,4	35,1	47,1
$^{17}_{17}\text{Cl}$	12,9	23,7	39,9	53,5
$^{18}_{18}\text{Ar}$	15,8	27,5	40,7	ca. 61
$^{19}_{19}\text{K}$	4,3	31,7	45,5	60,6
$^{20}_{20}\text{Ca}$	6,1	11,9	51	67

geringste Ionisierungsenergien



$$E_{n,l} = -R_N a h c \frac{1}{n_{\text{eff}}^2} = -R_N a h c \frac{1}{(n - \Delta n(n,l))^2}$$

↑  
ganzschalig