

Additium

4.4.7 Anomaler ZEEMAN-Effekt und PASCHEN-BACK-Effekt

Anomaler ZEEMAN-Effekt

Bei einem „schwachen äußeren Magnetfeld“ \vec{B} bleiben \vec{l} und \vec{s} gekoppelt zu \vec{j} und bewirken, daß die potentielle magnetische Energie E_{mag} durch das magnetische Moment des Gesamtdrehimpulses \vec{m}_j bestimmt wird. Analog zu 4.4.2 gilt für E_{mag} :

$$E_{\text{mag}} = -\vec{m}_j \cdot \vec{B} \quad (93)$$

Das Magnetfeld legt dabei die z-Richtung des Systems fest. Das Vektorprodukt können wir daher wieder durch das Produkt der z-Komponente $m_{j,z}$ von \vec{m}_j mit dem Betrag B des Magnetfeldes ausdrücken. Wir erhalten dann für die zusätzliche magnetische Energie:

$$E_{\text{mag}} = -m_{j,z} \cdot B = +g_j \cdot m_B \cdot m_j \cdot B \quad (94)$$

Wie wir in 4.4.4 festgestellt haben, kann m_j insgesamt $2j+1$ Werte annehmen. So erhalten wir durch das äußere Magnetfeld eine Aufspaltung in $2j+1$ verschiedene Niveaus bei gleicher Gesamtdrehimpulsquantenzahl j . Dieser Effekt wird **anomaler ZEEMAN-Effekt** genannt und kann im Unterschied zum normalen ZEEMAN-Effekt die Aufspaltung der Energieniveaus des Wasserstoffatoms bei „schwachen äußeren Magnetfeldern“ erklären.

Bem.: Die Bezeichnung „schwaches äußeres Magnetfeld“ ist etwas irreführend. Denn als ein schwaches äußeres Magnetfeld versteht man ein solches, bei dem die Energieaufspaltung durch E_{mag} viel kleiner ist als die Energieaufspaltung $E_{l,s}$ infolge der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Da $E_{l,s}$ stark von der Kernladungszahl Z abhängt, kann u.U. ein Magnetfeld für schwerere Atome als schwach gelten, während dies für leichtere Atome nicht mehr zutrifft.

PASCHEN-BACK-Effekt

Bei „starken äußeren Magnetfeldern“ wird die Kopplung von \vec{l} und \vec{s} aufgehoben. Beide Vektoren präzedieren dann jeder für sich um die Richtung des Magnetfeldes. Die zusätzliche potentielle Energie E_{mag} durch das äußere Magnetfeld setzt sich aus den potentiellen Energien der magnetischen Momente der Bahnbewegung und des Spins zusammen. Dieser Effekt wird **PASCHEN-BACK-Effekt** genannt. Für die gesamte magnetische Zusatzenergie E_{mag} gilt:

$$E_{\text{mag}} = -(\vec{m}_{l,z} + \vec{m}_{s,z}) \cdot B = (g_l m_l + g_s m_s) \cdot m_B \cdot B \approx (m_l + 2m_s) m_B \cdot B \quad (95)$$

Bem.: Als „starke äußere Magnetfelder“ bezeichnet man solche, bei denen die Energieaufspaltung durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigbar klein gegenüber der Zusatzenergie E_{mag} durch das äußere Magnetfeld ist.

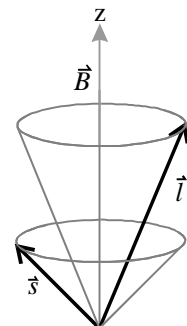


Abbildung 27:
 \vec{l} und \vec{s} präzedieren ungekoppelt um die Richtung des Magnetfeldes

4.5 Schalenmodell der Atomhülle

4.5.1 Systematik des Atombaus

Wenn man ein Atom mit mehreren Elektronen quantenmechanisch mit der Schrödingergleichung berechnen will, so muß man auch die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander (der Kernladung und Abstoßung Elektron-Elektron). Dabei zeigt sich, daß dieses Problem nicht geschlossen lösbar ist. Man gelangt stattdessen nur mit iterativen Lösungsverfahren (z.B. HARTREE-FOCK) zu korrekten Ergebnissen. Wir begnügen uns mit einem einfacheren Modell, dem **Schalenmodell der Atomhülle**, das auch schon vieles richtig voraussagen kann.

Schalenbezeichnungen

Da die Energie der Zustände im wesentlichen durch die Hauptquantenzahl n bestimmt ist und die räumliche Verteilung durch die Quantenzahlen l und m_l festgelegt wird, bezeichnen wir Zustände mit gemeinsamer Hauptquantenzahl als (Energie-) **Schale** und solche mit gemeinsamer Haupt- und Drehimpulsquantenzahl als **Unterschale**. Die Schalen werden auch mit Buchstaben bezeichnet. Tabelle 3 gibt die Systematik dabei an:

n	1	2	3	4	...
Buchstabe	K	L	M	N	...

Tabelle 3: Systematik bei der Schalenbezeichnung

L-S-Kopplung und j-j-Kopplung

Die Bahndrehimpulse und Spins der einzelnen Elektronen sind durch die Störung von anderen Elektronen unbestimmt, so daß nur der Gesamtdrehimpuls feststellbar ist. Für sein Zustandekommen kann man in guter Näherung folgende Annahmen machen:

- Bei leichten Atomen (z.B. Kohlenstoff) addieren sich die einzelnen Bahndrehimpulse \vec{l}_i zu einem Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} :
$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (96)$$

Gleiches gilt für den Spin. Die Spins \vec{s}_i der einzelnen Elektronen addieren sich zum Gesamtspin \vec{S} :
$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (97)$$

Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} und Gesamtspin \vec{S} koppeln sich dann zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} des Atoms (sog. **L-S-Kopplung** oder **RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung**):

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (98)$$

- Bei sehr schweren Atomen (z. B. Blei) kommt es dagegen zur **j-j-Kopplung**. Hier addieren sich die einzelnen Gesamtdrehimpulse \vec{j}_i der Elektronen zum Gesamtdrehimpuls des Atoms. Der Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} und Gesamtspin \vec{S} sind nicht mehr definiert.
- Zwischen den leichten und schweren Atomen gibt es einen Übergangsbereich, in dem sich die Atome (z.B. Germanium) weder streng nach der **L-S-Kopplung** noch nach der **j-j-Kopplung** verhalten.

Für die Beträge der Drehimpulse (falls definiert) gelten die analogen Regeln wie beim einzelnen Elektron:

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} \cdot \hbar \quad (99)$$

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \cdot \hbar \quad (100)$$

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \cdot \hbar \quad (101)$$

mit den Gesamtquantenzahlen L , S und J . Für die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J gilt entweder $J = |L - S|$ oder $J = L + S$.

Systematik des Atombaues

Beim Einbau eines Elektrons in ein Atom, das eventuell schon Elektronen besitzt, müssen folgende Punkte beachtet werden, damit sich das „zusammengebaute Atom“ im Grundzustand befindet :

- **PAULI-Prinzip:** Zwei Elektronen unterscheiden sich stets in einer ihrer vier Quantenzahlen (n , l , m_l , m_s).
- Die Reihenfolge der zu besetzenden Niveaus wird durch deren Energien in der Weise bestimmt, daß Niveaus mit niedrigerer Energie zuerst besetzt werden. Die Zustände sind in energetisch steigender Reihenfolge (bis auf Ausnahmen)

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, [4s, 3d], 4p, [5s, 4d], 5p, [6s, 4f, 5d], \dots$

Dabei kann es vorkommen, daß z.B. die 4s-Schale zuerst aufgefüllt wird, sie aber bei Hinzufügung weiterer Elektronen zugunsten der 3d-Schale wieder abgebaut wird. Dies wird durch die eckigen Klammern angedeutet.

- Für die energetische Anordnung innerhalb einer Unterschale gelten die **HUNDSchen Regeln** (vgl. [10] und [16]):

- H1) Voll aufgefüllte Unterschalen liefern keinen Beitrag zum Gesamtbahndrehimpuls \bar{L} und zum Gesamtspin \bar{S} .
- H2) Bei einer nicht aufgefüllten Unterschale werden diejenigen Elektronen mit gleichem n und l so auf die m_l verteilt, daß der resultierende Gesamtspin \bar{S} maximal wird.
- H3) Ist die Gesamtspinquantenzahl S bereits maximal, dann werden die Elektronen auf die Unterzustände mit den magnetischen Quantenzahlen m_l so verteilt, daß die Summe $\sum m_l = m_L$ über die diejenigen Zustände l , die von den Elektronen besetzt werden, betragsmäßig möglichst groß wird. Die Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl L ist dann gleich $|m_L|$.
- H4) Ist eine Unterschale weniger als halbgefüllt, so bildet der Term mit minimalen Gesamtdrehimpuls \bar{J} den Grundzustand, ist sie mehr als halbgefüllt, der Term mit maximalem \bar{J} .

Aus dem Pauli-Prinzip folgt somit, wieviele Elektronen in einer bestimmten Unterschale Platz haben. Wir hatten bei einer Bahndrehimpulszahl l für m_l insgesamt $2l+1$ Einstellungsmöglichkeiten erhalten (Gleichung 52). Der Spin kann nun bei jedem Zustand (n , l , m_l) nochmals zwei verschiedene Stellungen einnehmen, so daß wir insgesamt $2 \cdot (2l+1)$ mögliche Elektronenzustände erhalten, die sich in allen vier Quantenzahlen unterscheiden. In einer Unterschale mit Bahndrehimpulszahl l haben also $2 \cdot (2l+1)$ Elektronen Platz. Die folgende Tabelle gibt einen kleinen Überblick. (vgl. [17])

Unterschale	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	...
max. Besetzungszahl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	...
Schale	K	L		M			N				...
max. Besetzungszahl	2	8		18			32				...

Tabelle 4: Überblick über die Besetzungszahlen einiger Unterschalen und Schalen.

Notationen der Elektronenkonfigurationen

Um Elektronenkonfigurationen zu kennzeichnen, sind verschiedene Darstellungen üblich:

- Die Anzahl der Elektronen in einer Unterschale wird durch eine hochgestellte Ziffer angegeben.

Sind z.B. die 1s und die 2s-Unterschalen ganz besetzt und in der 2p-Unterschale befinden sich vier Elektronen, so wird dies mit den Bezeichnungen $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$ angedeutet. Dabei werden die vollen Unterschalen auch häufig in der Notation weggelassen. (vgl. [6])

- Um auch die Stellungen der z-Komponenten der Spins anzudeuten, benutzt man eine Darstellung mit Pfeilen. Für das obige Beispiel sieht die Notation für die 2p-Unterschale folgendermaßen aus, wenn 3 Elektronen die gleiche z-Richtung des Spins haben und ein Elektron antiparallel dazu steht: $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$

Voll besetzte Unterschalen werden auch hier oft nicht mehr extra aufgeführt. (vgl. [17])

- In Analogie zur Notation aus 4.4.2 verwendet man schließlich noch eine Schreibweise, aus der die Gesamtquantenzahlen L , S und J ersichtlich sind:

$$^{2S+1}L_J$$

Die Angabe der spektroskopischen Bezeichnung ist deshalb interessant, da Atome mit gleichen Gesamtquantenzahlen L , S und J , zwar nicht identische, aber ähnliche chemische Eigenschaften und Spektren aufweisen. (vgl. [17])

Beispiele

Als Beispiele wollen wir einige ausgewählte Elemente im Grundzustand aufbauen.

Dabei verwenden wir die folgenden Bezeichnungen:

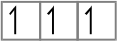

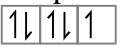
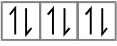
L	Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl
S	Gesamtspinquantenzahl
J	Gesamtdrehimpulsquantenzahl

Element	Anwendung der Prinzipien des Atombaus	Symbol
Wasserstoff	Das Elektron kommt in die 1s-Unterschale. Es folgt: $L=0$, $S=\frac{1}{2}$ und damit $J=\frac{1}{2}$	$1s$ $^2S_{1/2}$ $\boxed{\uparrow}$
Helium	Das zusätzliche Elektron des Helium füllt den zweiten Platz in der K-Schale. Da die K-Schale jetzt voll ist, folgt nach H1, daß $L=0$, $S=0$ und $J=0$.	$1s^2$ 1S_0 $\boxed{\uparrow\downarrow}$
Lithium	Das dritte Elektron kommt als 2s-Elektron in die L-Schale. Da die volle K-Schale keinen Beitrag zu L und S liefert (H1), bestimmt also allein das Elektron in der 2s-Unterschale die Gesamtquantenzahlen. Es gilt daher $L=0$, $S=\frac{1}{2}$ und $J=\frac{1}{2}$	$2s$ $^2S_{1/2}$ $\boxed{\uparrow}$
Beryllium	Das vierte Elektron des Berylliums füllt die 2s-Unterschale. Nach H1 ist jetzt $L=S=J=0$.	$2s^2$ 1S_0 $\boxed{\uparrow\downarrow}$
Bor	Da sowohl die 1s als auch die 2s-(Unter-)Schalen besetzt sind, wird beim Bor das fünfte Elektron in die 2p-Unterschale eingebaut. Es gilt (H1) $L=1$, $S=\frac{1}{2}$ und $J=\frac{1}{2}$	$2p$ $^2S_{1/2}$ $\boxed{\uparrow}\boxed{}\boxed{}$
Kohlenstoff	Das sechste Elektron wird nach H2 mit parallelen z-Spin zum anderen Elektron in der 2p-Schale eingebaut, so daß S maximal ist. Es gilt also $S=1$. Nach H3 soll der Betrag von $\sum m_l = m_L$ maximal werden. Es gilt dann $L= m_L $. Für zwei Elektronen (als 1 und 2 gekennzeichnet) in der p-Schale haben wir (bis auf Vertauschungen) die Möglichkeiten:	$2p^2$ 3P_0 $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{}$

$$m_{l,1} = \pm 1, m_{l,2} = 0 \Rightarrow |m_L| = 1$$

oder

$$m_{l,1} = +1, m_{l,2} = -1 \Rightarrow |m_L| = 0$$

Element	Anwendung der Prinzipien des Atombaus	Symbole	
	Also ist $ m_L $ maximal 1 und es folgt $L=1$. Da erst zwei Elektronen in der sechs Elektronen fassenden Unterschale 2p sind, gilt nach H4 $J = L - S =0$		
Stickstoff	Nach H2 haben alle Elektronen die gleiche Spinrichtung bezüglich der z-Achse. So wird $S = 3/2$. Für L gibt es nur die Möglichkeit $L = m_L = m_{l,1}+m_{l,2}+m_{l,3} = 0$. Also ist $J = 3/2$	$2p^3$ 	$^4S_{3/2}$
Sauerstoff	Nach H2 wird $S = 1$. Für das zusätzliche Elektron in der 2p-Unterschale gilt $l = 1$. Also wird $ m_l $ für diese Elektron höchstens 1 und L wird im Vergleich zum Stickstoff um 1 größer. Es folgt, $L = 1$ und wegen H4 gilt jetzt (4 von 6 Elektronen) $J = L + S = 2$.	$2p^4$ 	3P_2
Flour	Für die Spinquantenzahl S bleibt jetzt nur noch die Möglichkeit $S = 1/2$ übrig. Nach H3 folgt $L = 1$ und nach H4 $J = L + S = 3/2$	$2p^5$ 	$^2P_{3/2}$
Neon	Die 2p-Unterschale ist jetzt voll gefüllt. Mit H1 gilt: $L = 0$, $S = 0$ und $J = 0$.	$2p^6$ 	1S_0
...

Berechnet man für weitere Elemente die spektroskopischen Bezeichnungen, so zeigt sich eine Periodizität, die mit den chemischen Eigenschaften zusammenhängt. Daher ist es nicht verwunderlich, daß im Periodensystem untereinanderstehende Elemente meist die gleiche spektroskopische Bezeichnung haben. (vgl. [17])

4.5.2 Charakteristische RÖNTGENstrahlung und MOSELEYSches Gesetz

Als eine Anwendung des Schalenmodells der Elektronenhülle in Kombination mit dem BOHRschen Atommodell wollen wir jetzt das Auftreten von charakteristischer RÖNTGENstrahlung erklären und das MOSELEYSche Gesetz ableiten.

Versuchsdurchführung und Ergebnisse

In einer Vakuumröhre werden Elektronen durch eine Spannung U zwischen Kathode und Anode beschleunigt. Bevor sie auf die Anode treffen haben sie dabei ungefähr die kinetische Energie $e \cdot U$ erhalten. Mißt man das Energiespektrum der von der Anode ausgesandten elektromagnetischen Strahlung, so erhält man bei genügend großer Beschleunigungsspannung, ein der Abbildung 28 ähnliches Ergebnis.

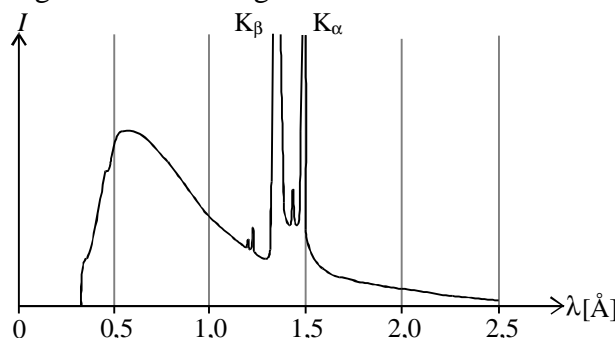


Abbildung 28: RÖNTGENspektrum einer Mo-Anode beschossen mit 38 keV-Elektronen (Grenzwellenlänge $\approx 0.33 \text{ \AA}$)

Bremsstrahlung

Das Grundspektrum erklärt sich als **Bremsstrahlung** der Elektronen. Die schnellen Elektronen (mehrere 10 keV) werden durch die Anode ruckartig abgebremst und senden dabei

als beschleunigte Ladungen eine „kontinuierliche“ Röntgenstrahlung aus. Dieses Energiespektrum bricht jedoch bei einer bestimmten Grenzwellenlänge ab, da ein Elektron ein Photon mit höchstens soviel Energie abstrahlen kann, wie es kinetische Energie durch die Beschleunigung von Kathode auf Anode erhalten hat. Im Grenzfall ist also die kinetische Energie des Elektrons gleich der Energie des ausgesandten Photons. Mit der **DUANE-HUNT-Gesetz** kann man die Grenzwellenlänge λ_{gr} in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung U berechnen:

$$\lambda_{gr} = \frac{h \cdot c}{e \cdot U} \quad (102)$$

Charakteristische RÖNTGENstrahlung

Die hohen Spitzen der Intensität im Spektrum erweisen sich als kennzeichnend für das Anodenmaterial und werden deshalb **charakteristische RÖNTGENstrahlung** genannt. Ihr Entstehen kann dadurch erklärt werden, daß ein einfallendes Elektron ein anderes Elektron, das an ein Atom im Anodenmaterial gebunden ist, heraus schlägt. In der Folge kann es dazu kommen, daß ein äußeres Elektron die Lücke in der tieferliegenden Schale füllt. Nehmen wir einmal an, ein Elektron wurde aus K-Schale herausgeschlagen. Die beim Auffüllen durch ein äußeres Elektron emittierte Strahlung läßt sich in guter Näherung nach der Bohrschen Theorie berechnen. Dabei müssen wir allerdings berücksichtigen, daß das andere Elektron in der K-Schale die Ladung des Kerns für das „herabstürzende“ Elektron abschirmt. Die Kernladung Z muß daher durch eine sogenannte Abschirmkonstante modifiziert werden. Im Fall der K-Schale ist diese Konstante ungefähr 1. Für die Frequenz $\nu_{K\alpha}$ der K_{α} -Strahlung, sagt das MOSELEYSche Gesetz folgenden Zusammenhang an.

$$\nu_{K_{\alpha}} = -R_H \cdot (Z-1)^2 \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2} \right) = R_H \cdot (Z-1)^2 \cdot \frac{3}{4} \quad (103)$$

Ebenso kann man für die K_{β} , K_{γ} Linien usw. Analoge Zusammenhänge aufstellen. Für die charakteristische RÖNTGENstrahlung der L-Schale verwendet man die Abschirmkonstante 7,4 mit guter experimenteller Übereinstimmung. (vgl. [16])

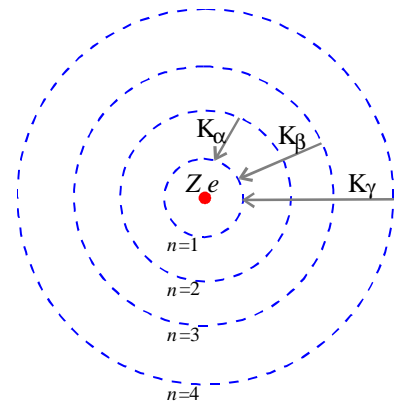


Abbildung 29: Veranschaulichung der Entstehung charakteristischer RÖNTGENstrahlung der K-Schale

Ausblick

Der nächste Schritt wäre jetzt auch die Emissions und Absorptionsspektren von Mehrelektronenatomen bei geringer Anregung (im Bereich von eV) zu untersuchen, für die normalerweise das äußerste Elektron verantwortlich ist. Bei den Spektren von Molekülen kommen weitere Besonderheiten hinzu, die von ihren Schwingungen und Rotationen herrühren. Trotzdem lassen sich mit den kennengelernten Atommodellen und einigen weiteren Annahmen schon recht viele Phänomene aus der Festkörperphysik erklären.