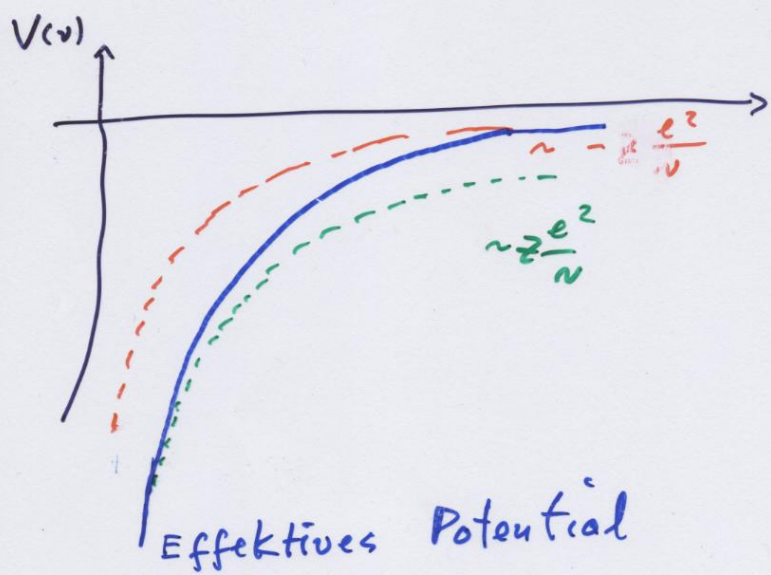
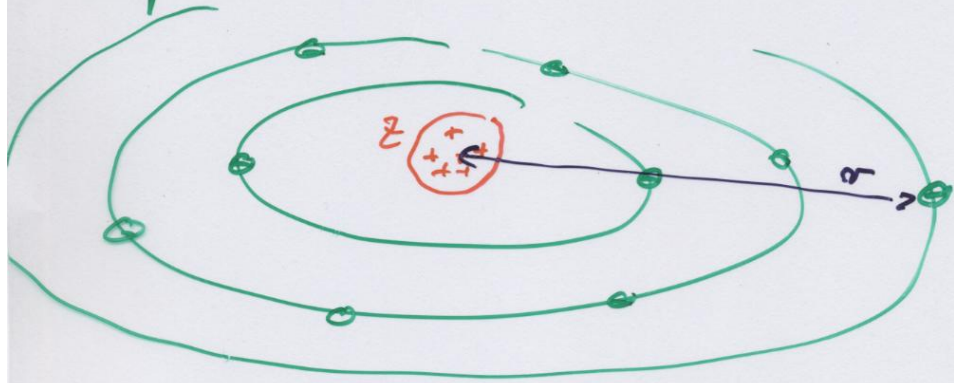


7.7. Alkali - Atome

Atome mit Elektronen in $n-1$ Schalen und 1 Leuchtelektron in äußerster Hülle n .



für kleine n : Coulombpot. $\propto Z$
 große n " mit 1 pos. Ladung

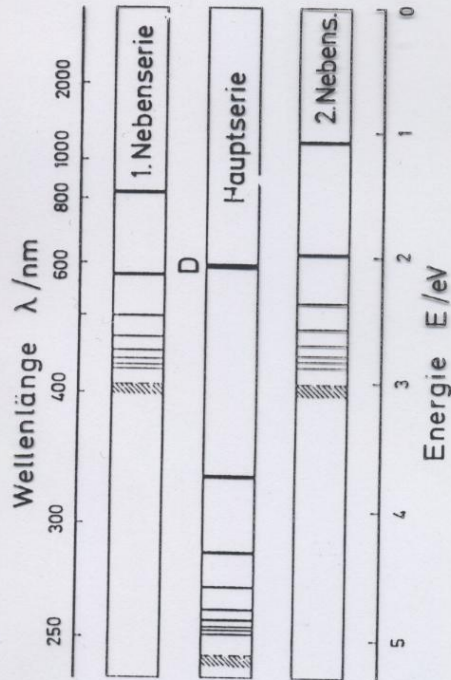


Abb. 11.6. Die drei kürzestwelligen Spektralserien des Natrium-Atoms. Die Seriengrenzen sind gestrichelt eingezeichnet. Das Emissionsspektrum ist eine Überlagerung dieser Serien. In Absorption beobachtet man normalerweise nur die Hauptserie, da im Grundzustand des Na-Atoms der höchste besetzte Term der $3s$ -Term ist. – Die gelbe Farbe von Natriumlampen wird durch die längstwellige Resonanzlinie der Hauptserie, Übergang $3s \leftrightarrow 3p$, hervorgerufen. Das ist die aus historischen Gründen sogenannte Natrium-D-Linie

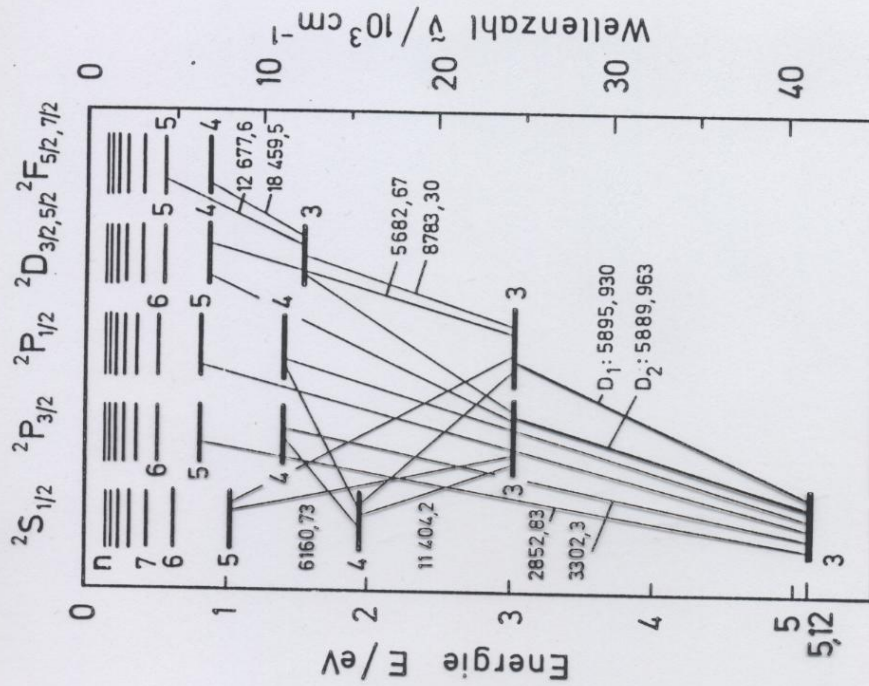
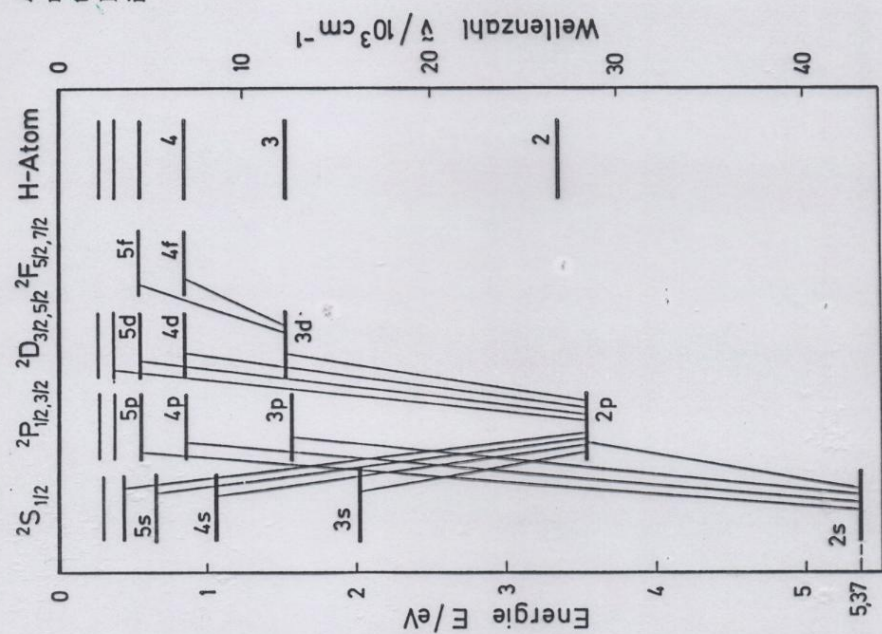


Abb. 11.7. Termschema des Natrium-Atoms, sogenanntes Grottrian-Diagramm. Einige der kürzestwelligen Übergänge aus der Hauptserie, den beiden Nebenserien und der Bergmannserie sind eingezeichnet. Die Zahlen im Diagramm bedeuten Wellenlängen der betreffenden Übergänge in Å. Die am oberen Bildrand eingetragenen Termsymbole enthalten bereits die Quantenzahlen für die Multiplizität und den Gesamtdrehimpuls. Diese werden in Kapitel 12 und 17 erklärt

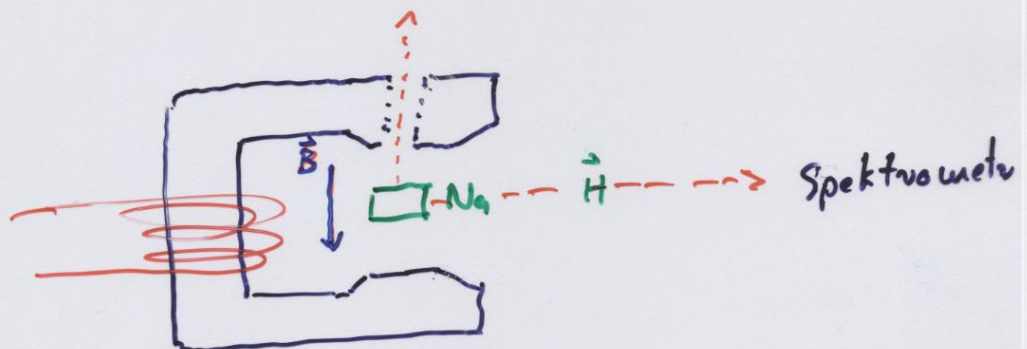
Abb. 11.5. Termschema des Lithium-Atoms mit den wichtigsten Übergängen. Sogenanntes Grottrian-Diagramm. Die am oberen Bildrand angegebenen Termsymbole werden in Kapitel 12 und 17 erklärt



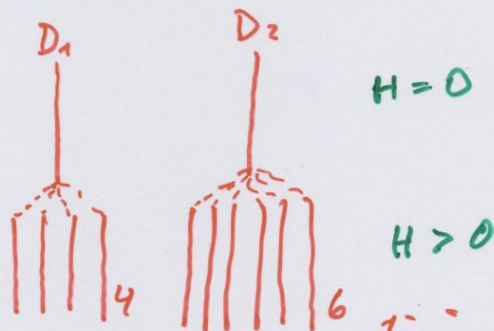
$$\rightarrow E_{m,l} = - \frac{Z^2 e^4 m}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{\underbrace{(n - \Delta(n, l))^2}_{m_{\text{eff}}}}$$

8. Atome im magnetischen und elektrischen Feld

8.1. Zeeman - Effekt (1896)



Beobachtung:



$D_1: 589,5 \text{ nm}$

$D_2: 588,9 \text{ nm}$

1. Interpretation der Aufspaltung

Für $H \approx 10^3$ Gauß ("kleine Felder")

$$V_D = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -m_f \cdot g_f \cdot \mu_B \cdot B$$

Für 1-Elektronensysteme:

$$\begin{aligned}\vec{\mu} = \vec{\mu}_s + \vec{\mu}_l &= -\frac{\mu_B}{\hbar} (g_s \cdot \vec{s} + g_l \cdot \vec{l}) \\ &= -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{s} + \vec{l})\end{aligned}$$

Für Mehr-Elektronensysteme:

$$\vec{S} = \sum \vec{s}_i \quad ; \quad \vec{L} = \sum \vec{l}_i$$

$$\vec{J} = \vec{S} + \vec{L} \quad ;$$

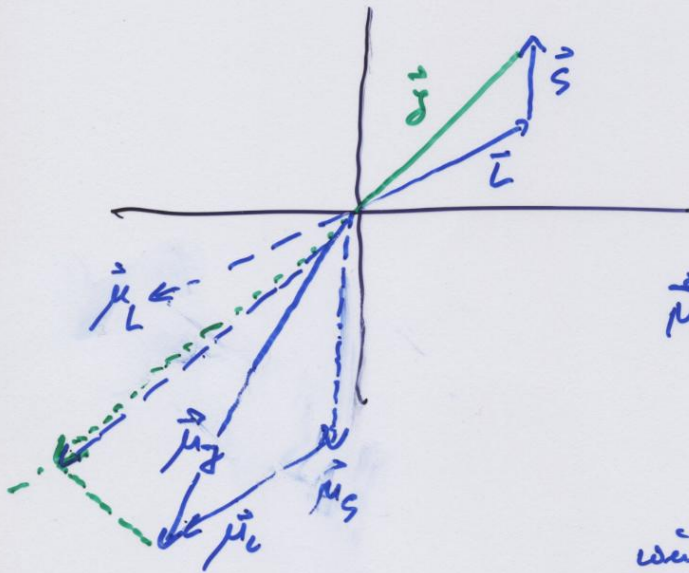
$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{S} + \vec{J})$$

2 Fälle :

a) „Anomaler“ Zeeman-Effekt

$$\vec{L} \neq 0, \quad \vec{S} \neq 0$$

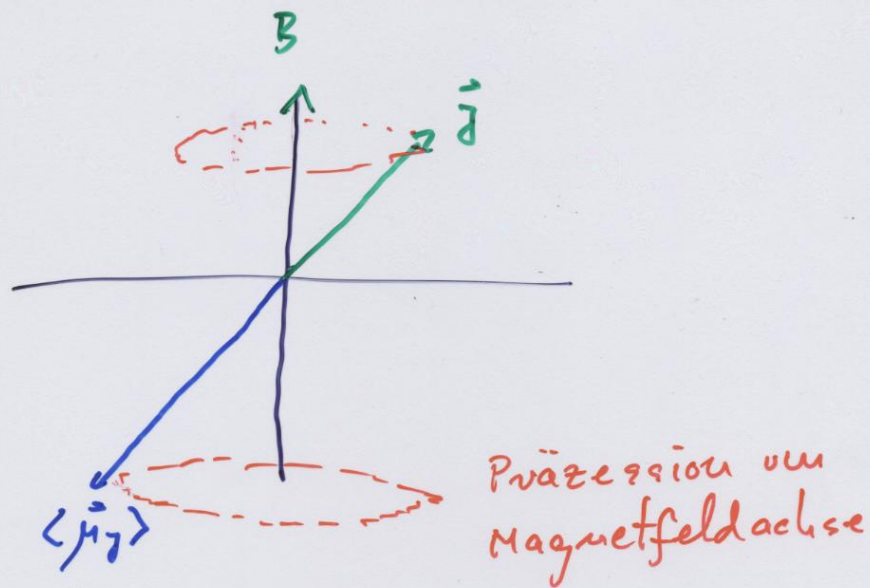
* LS - Kopplung : Präzession von $\vec{S}, \vec{L}$ um die Achse von $\vec{J}$:



$\vec{\mu}_J$ nicht
antiparallel
zu $\vec{J}$,

$$\text{mit } g_s = 2 \\ g_L = 1$$

$$\begin{aligned} \langle |\vec{\mu}_J| \rangle &= |\vec{\mu}_J| \cdot \cos(\vec{\mu}_J, \vec{J}) \\ &= \vec{\mu}_J \cdot \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|} \end{aligned}$$



Gemessen: $\vec{J}$ B -Kopplung: $V_B = - \langle \vec{\mu}_J \rangle \cdot \vec{B}$

$$V_B = - \langle |\vec{\mu}_J| \rangle \cdot B \cos(\langle \vec{\mu}_J \rangle, \vec{B})$$

$$= - \frac{\vec{\mu}_J \cdot \vec{J}}{|\vec{J}|} \cdot \frac{\vec{J} \cdot \vec{B}}{|\vec{J}|}$$

$$= + \frac{\mu_B}{\hbar} \frac{(\vec{S} + \vec{J}) \cdot \vec{J} \cdot (\vec{J} \cdot \vec{B})}{|\vec{J}|^2}$$

$$= \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot J_z \cdot B \cdot \frac{\vec{S} \cdot \vec{J} + \vec{J}^2}{|\vec{J}|^2}$$

$$\text{Mit } \vec{L} = \vec{J} - \vec{S}$$

$$\vec{S} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2} [\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2]$$

$$\Delta E_D = \langle V_D \rangle = \frac{\mu_B}{\hbar} J_z \cdot B \cdot \frac{1}{2} \cdot$$

$$\cdot \frac{2J(J+1) + J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)}$$

$$= \mu_B \cdot B \cdot m_J \left(1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right)$$

$$= \mu_B \cdot B \cdot m_J \cdot g_J$$

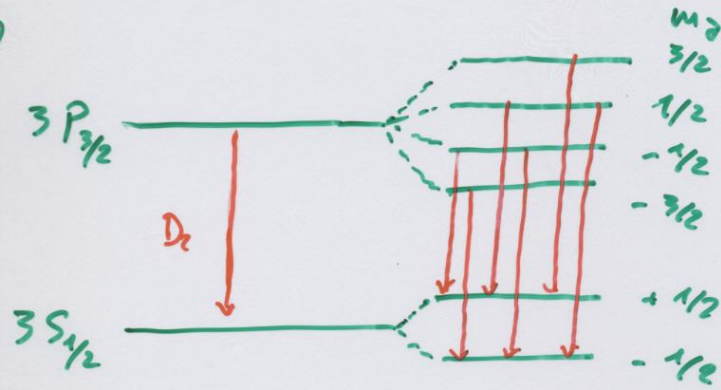
$$\begin{aligned} &\uparrow \\ &= 1 \quad \text{für} \quad \vec{S} = 0 \\ &= 2 \quad \text{für} \quad \vec{L} = 0 \\ &= 1 \dots 2 \quad \text{sonst} \end{aligned}$$

Energieübergänge:

$$\frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{\hbar} = \frac{\mu_B \cdot B}{\hbar} (m_{J1} g_{J1} - m_{J2} g_{J2})$$

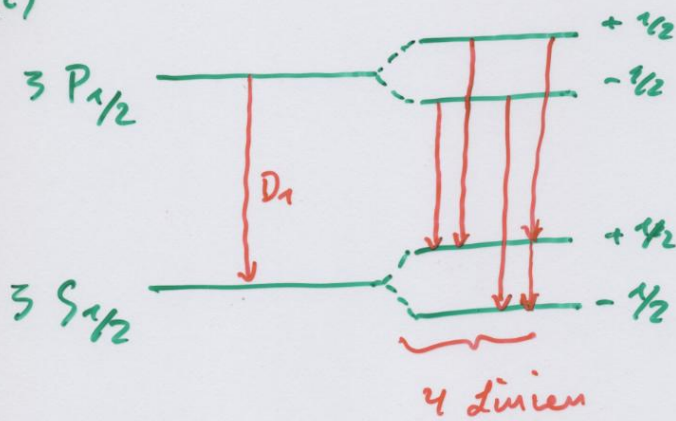
Bsp. Na - D - Linien:

i)



$$\Delta m = 0, \pm 1$$

ii)



b) Normaler Zeeman-Effekt: $\vec{S} = 0$

Reine Bahndrehimpuls-Präzession

$$\vec{J} = \vec{L}, \quad g_J = 1 = g_L$$

$$\Delta E_B = \mu_B \cdot B \cdot m_L$$

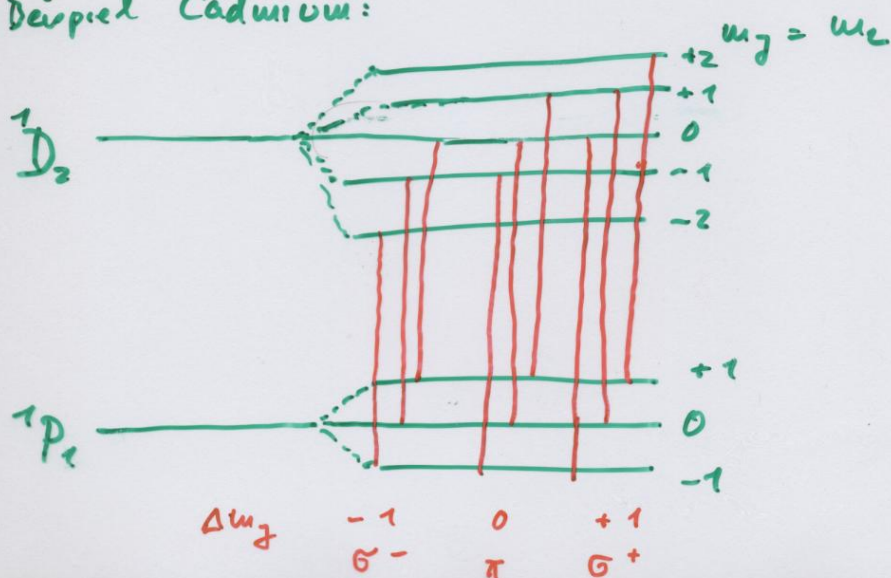
Frequenz

$$\Delta \omega = \frac{\Delta E_{B1} - \Delta E_{B2}}{\hbar}$$

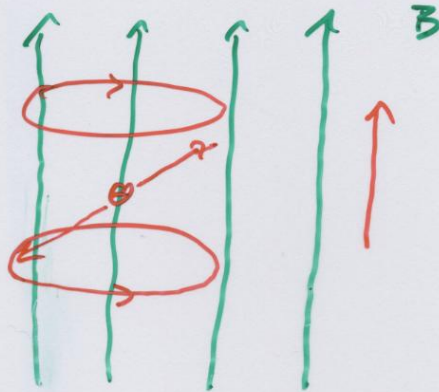
$$= \frac{\mu_B}{\hbar} B \cdot \Delta m_L$$

$$= 0, \pm \frac{eB}{2m} \quad \begin{matrix} \uparrow \\ 0, \pm 1 \end{matrix}$$

Beispiel Cadmium:



c) Klassische Veranschaulichung



Mögliche Elektronenbahn: 3 Komponenten:

- 1 Oszillation
- 1 Längs orientierte Kreisbewegung
- 1 Rechts " "

Erwartet: $\perp \vec{B}$: Dipolschwingung
keine Energieänderung

$\parallel \vec{B}$: zirkular polarisiertes Licht

$$\begin{aligned} \Delta \omega &= \pm \frac{e}{2m} B \\ &= \pm \frac{\mu_B}{\hbar} B \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Für } \omega &\rightarrow \omega + \Delta \omega = \sigma^+ \\ \omega &\rightarrow \omega - \Delta \omega = \sigma^- \\ \omega &\rightarrow \omega \quad \quad \quad \pi \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \omega &\rightarrow \omega + \Delta \omega \\ \omega &\rightarrow \omega - \Delta \omega \\ \omega &\rightarrow \omega \end{aligned}} \right\} \Delta \omega$$

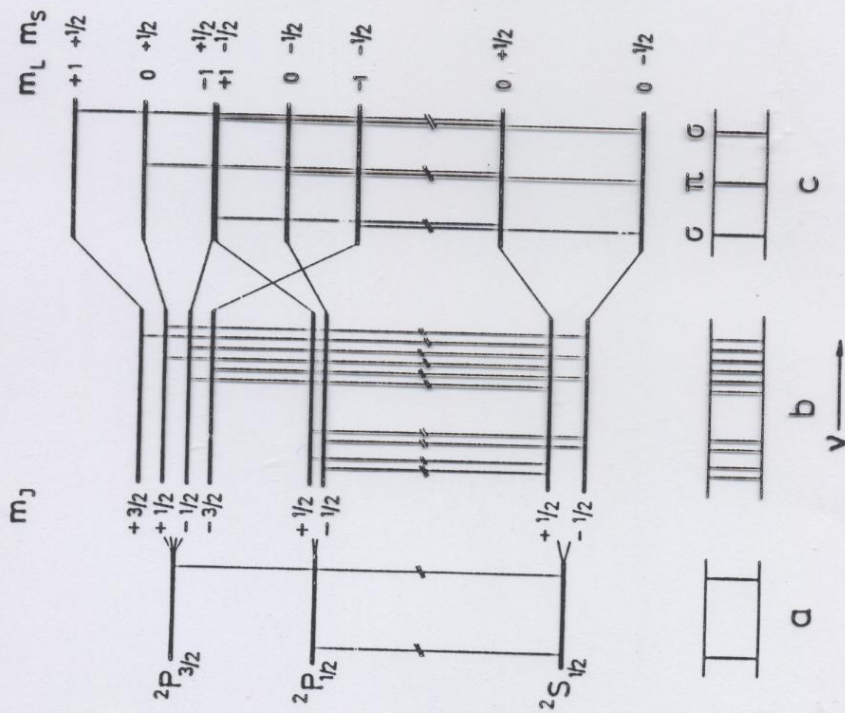


Abb. 13.13a-c. Paschen-Back-Effekt (c) und Zeeman-Effekt (b) der Linien D_1 und D_2 des neutralen Natrium-Atoms (a). Im Grenzfall hoher Magnetfelder beobachtet man eine unverschobene und zwei symmetrisch aufgespaltene Linien, wie beim normalen Zeeman-Effekt

Abb. 13.14. Zum Paschen-Back-Effekt. Im Grenzfall hohen Feldes B_0 stellen sich Spin S und Bahndrehimpuls L einzeln relativ zu B_0 ein, ein Gesamtdrehimpuls J ist nicht definiert