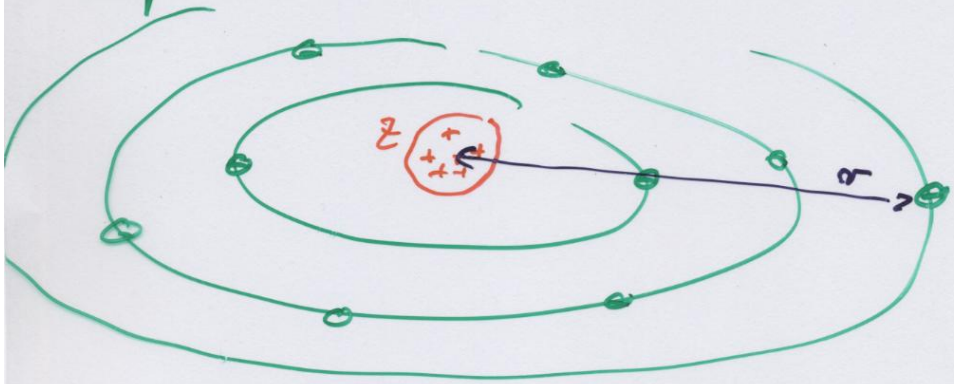
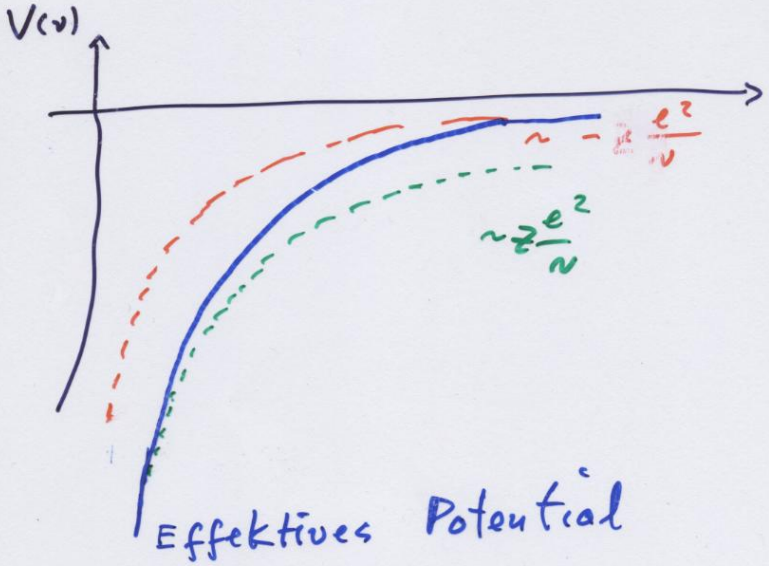
7.7. Alkali-Atome

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





für kleine r: Coulombpot. $\propto Z$

große r: " mit 1 pos. Ladung

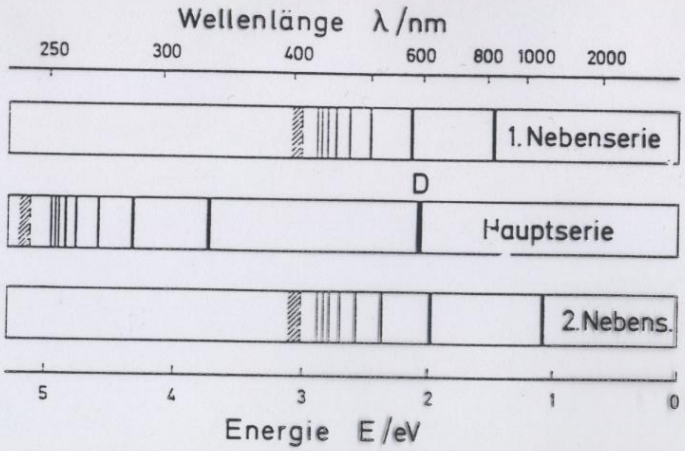


Abb. 11.6. Die drei kürzestwelligen Spektralserien des Natrium-Atoms. Die Seriengrenzen sind gestrichelt eingezeichnet. Das Emissionsspektrum ist eine Überlagerung dieser Serien. In Absorption beobachtet man normalerweise nur die Hauptserie, da im Grundzustand des Na-Atoms der höchste besetzte Term der 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

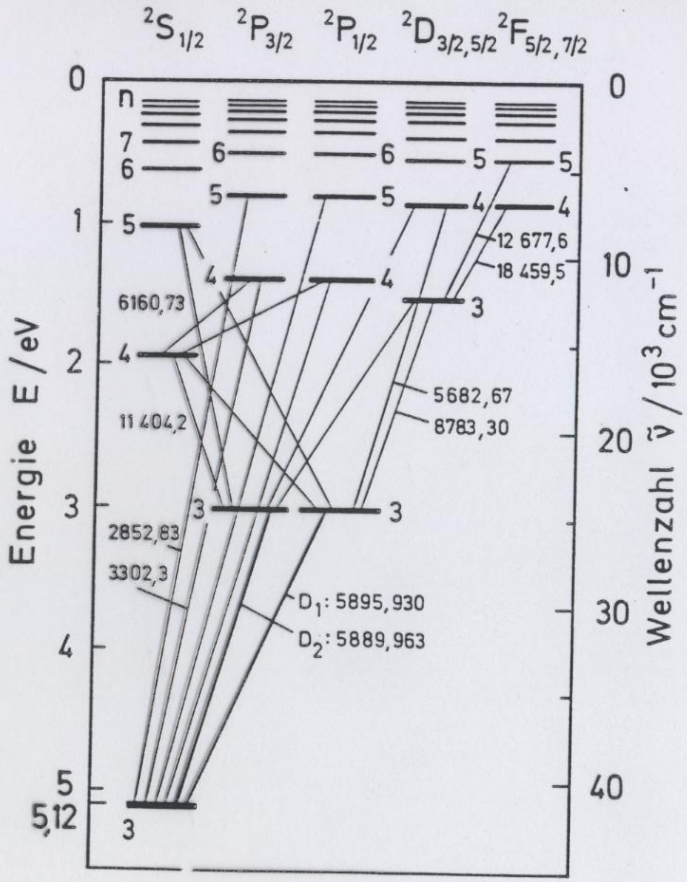


Abb. 11.7. Termschema des Natrium-Atoms, sogenanntes Grotrian-Diagramm. Einige der kürzestwelligen Übergänge aus der Hauptserie, den beiden Nebenserien und der Bergmannserie sind eingezeichnet. Die Zahlen im Diagramm bedeuten Wellenlängen der betreffenden Übergänge in Å. Die am oberen Bildrand eingetragenen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

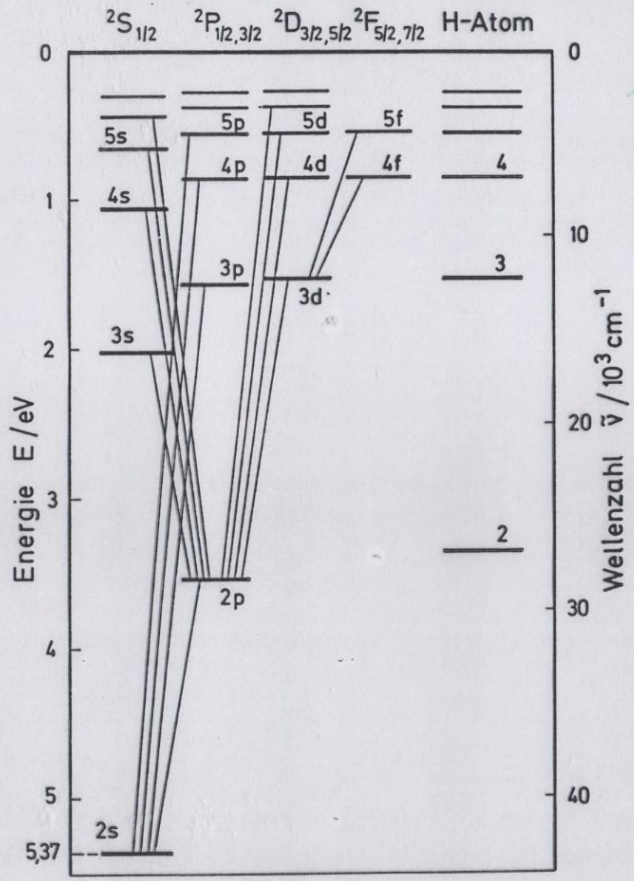
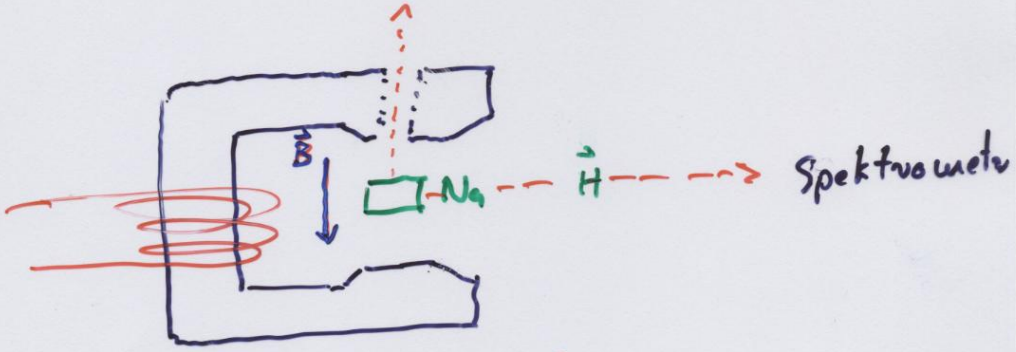


Abb. 11.5. Termschema des Lithium-Atoms mit den wichtigsten Übergängen. Sogenanntes Grotrian-Diagramm. Die am oberen Bildrand angegebenen Termsymbole werden in Kapitel 12 und 17 erklärt

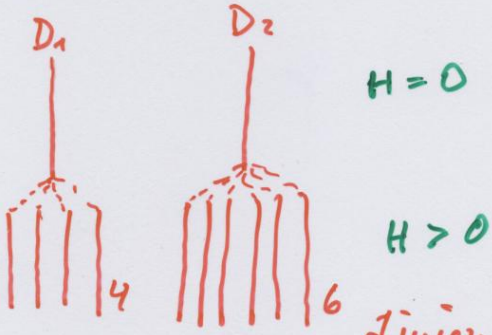
$$\rightarrow \quad E_{n,\ell} = -\frac{Z^2 e^4 m}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{\underbrace{(n - \Delta(n,\ell))^2}_{n_{eff}}}$$

8. Atome im magnetischen und elektrischen Feld

8.1. Zeeman - Effekt (1896)



Beobachtung:



H = 0

H > 0

Linien

D_1: 589,5 nm

D_2: 588,9 nm

1. Interpretation der Aufspaltung

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

$$V_B = -\vec{\mu}\vec{B} = -m_j \cdot g_j \cdot \mu_B \cdot B$$

Für 1-Elektronensysteme:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_s + \vec{\mu}_e = -\frac{\mu_B}{\hbar}(g_s \cdot \vec{s} + g_l \cdot \vec{l})$$

$g_s = 2$, $g_l = 1$

$$= -\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{s} + \vec{j})$$

Für Mehr-Elektronensysteme:

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

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

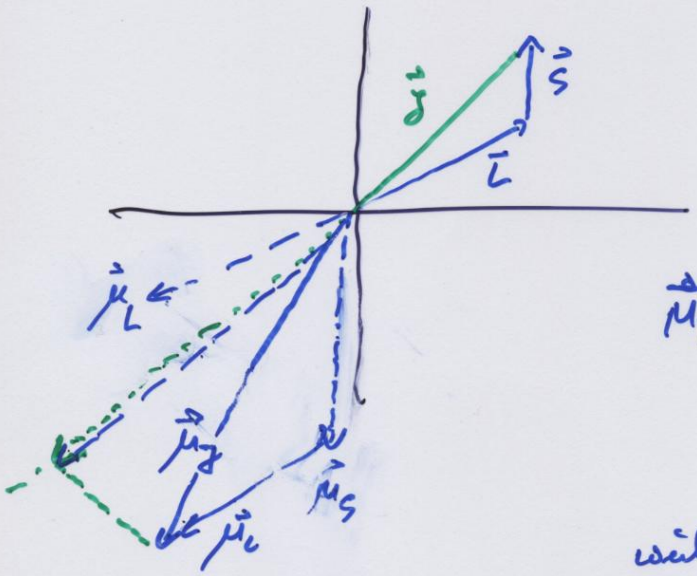
$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{S} + \vec{j})$$

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 $\vec{J}$:

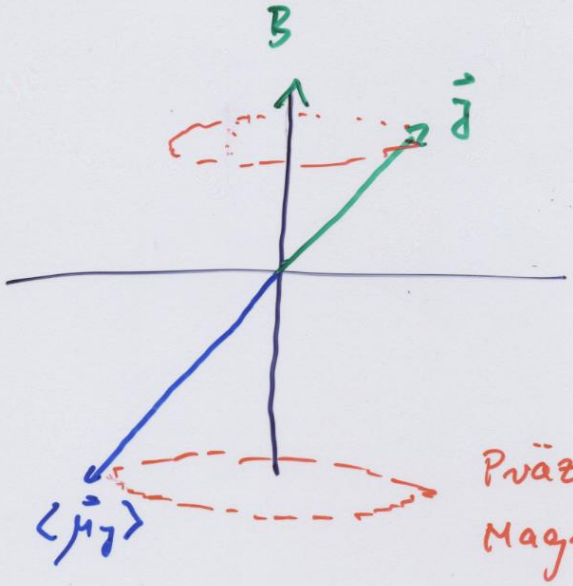


$\vec{\mu}_J$ nicht antiparallel zu $\vec{J}$,

weil $g_S = 2$
$g_L = 1$

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

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



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

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

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

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

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

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

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

$$-\Delta E_B = \langle V_B \rangle = \frac{\mu_B}{\hbar} J_z \cdot B \cdot \frac{1}{2} \cdot$$

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

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

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

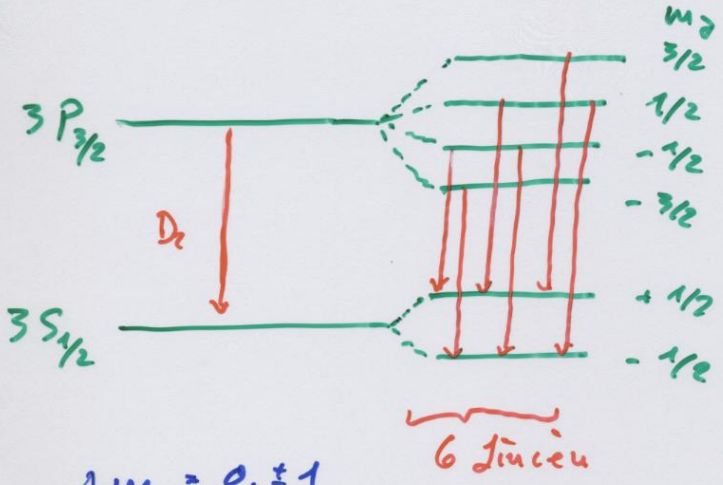
g_J:
$= 1$ für $\vec{S} = 0$
$= 2$ für $\vec{L} = 0$
$= 1 \ldots 2$ sonst

Energieübergänge:

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

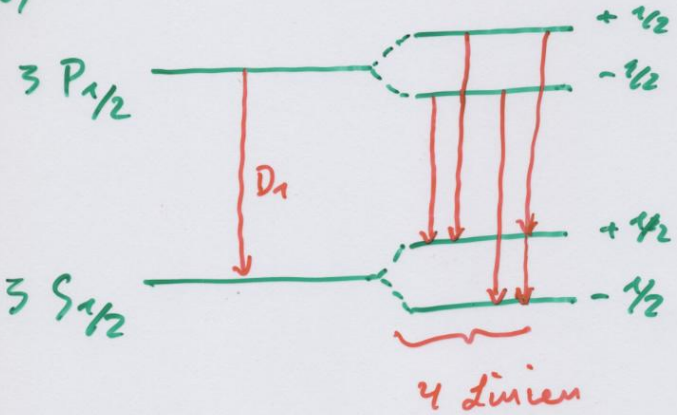
Bsp.: Na - D - Linien:

i)



$\Delta m = 0, \pm 1$

ii)



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

Reine Bahndrehimpuls-Präzession

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

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

Frequenz

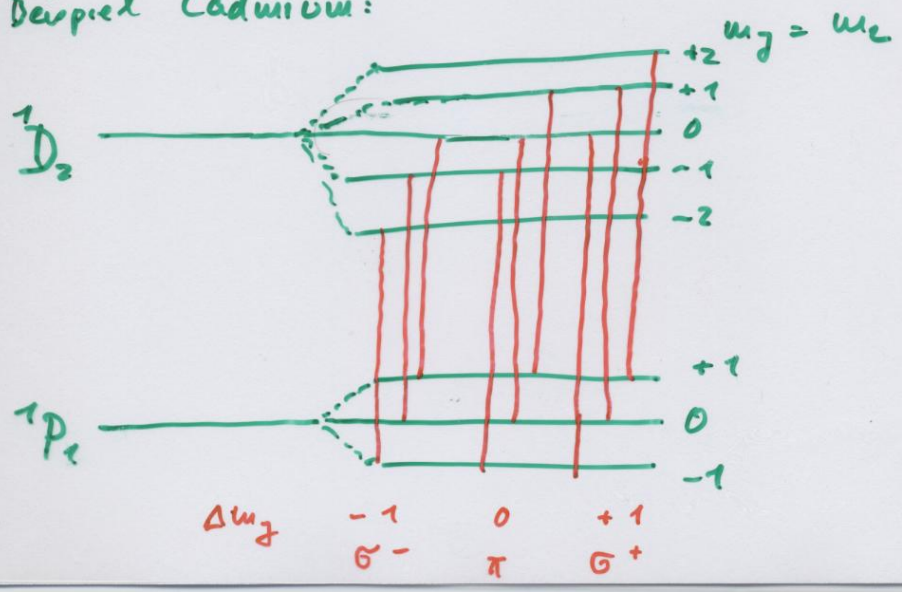
$$\Delta\omega = \frac{\Delta E_{B1} - \Delta E_{B2}}{\hbar}$$

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

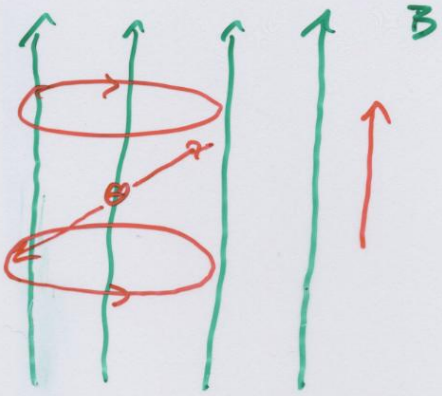
Δm_L ↑ $0, \pm 1$

$$= 0, \pm \frac{eB}{2m}$$

Beispiel Cadmium:



c) Klassische Veranschaulichung



Mögliche Elektronenbahn: 3 Komponenten:

1 Oszillation
1 Zirkular orientierte Kreisbewegung
1 Rechts " "

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

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

$$\delta_\omega = \pm \frac{e}{2m} B$$

$$= \pm \frac{\mu_B}{\hbar} B$$

Für $\omega \to \omega + \Delta\omega$: σ^+
$\omega \to \omega - \Delta\omega$: σ^-
$\omega \to \omega$: π
} Linie

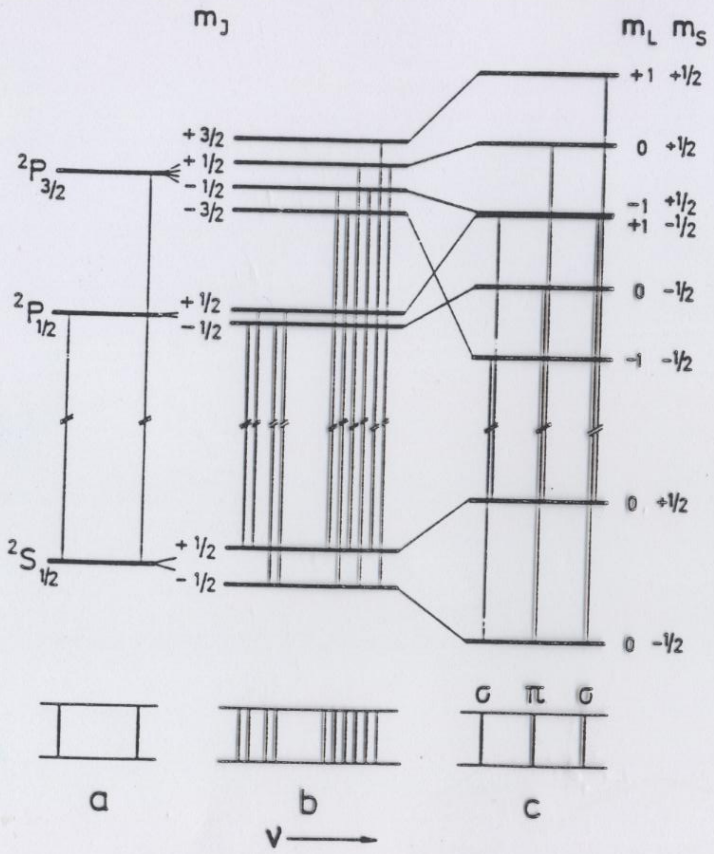


Abb. 13.13a–c. Paschen-Back-Effekt (*c*) und Zeeman-Effekt (*b*) der Linien D_1 und D_2 des neutralen Natrium-Atoms (*a*). Im Grenzfall hoher Magnetfelder beobachtet man eine unverschobene und zwei symmetrisch aufgespaltene Linien, wie beim normalen Zeeman-Effekt

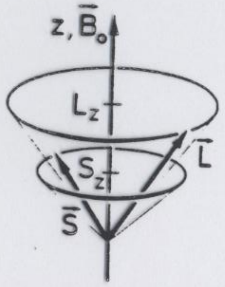


Abb. 13.14. Zum Paschen-Back-Effekt. Im Grenzfall hohen Feldes $\boldsymbol{B}_0$ stellen sich Spin S und Bahndrehimpuls L einzeln relativ zu $\boldsymbol{B}_0$ ein, ein Gesamtdrehimpuls J ist nicht definiert