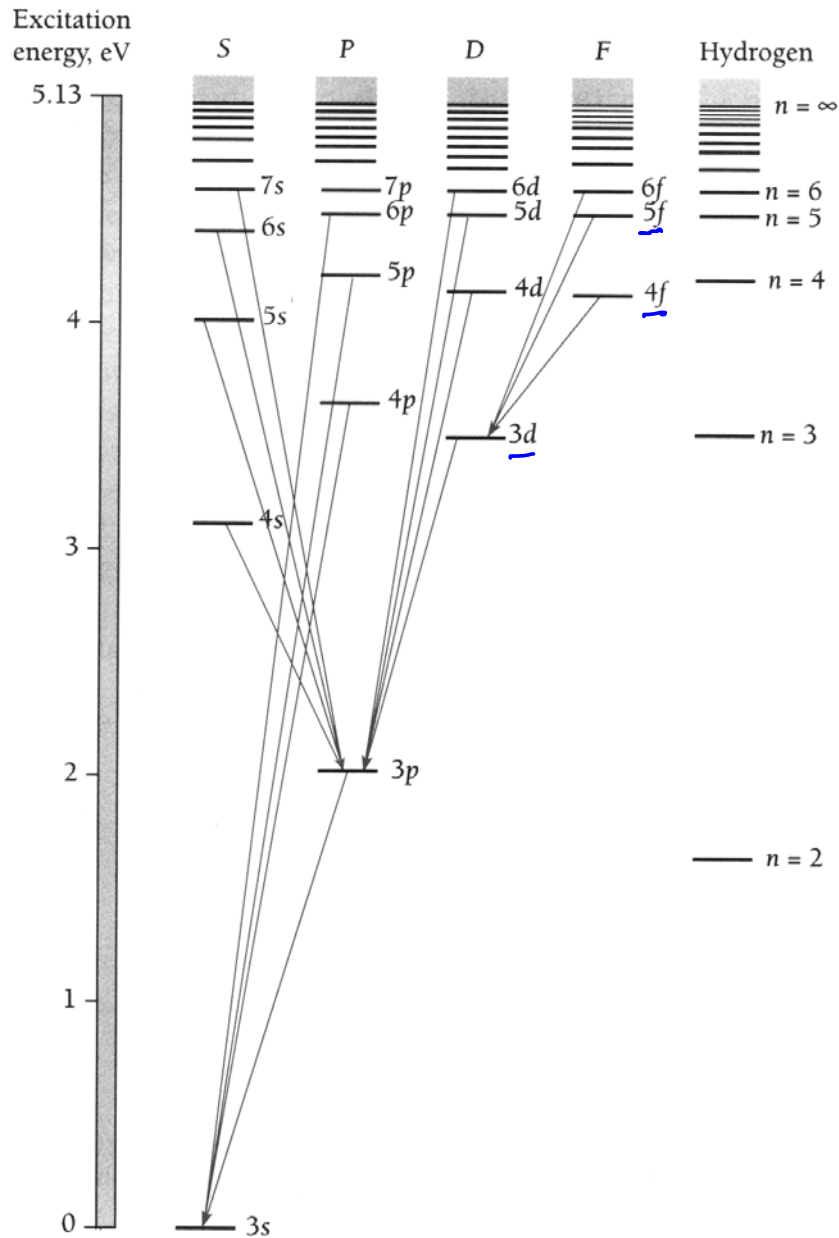
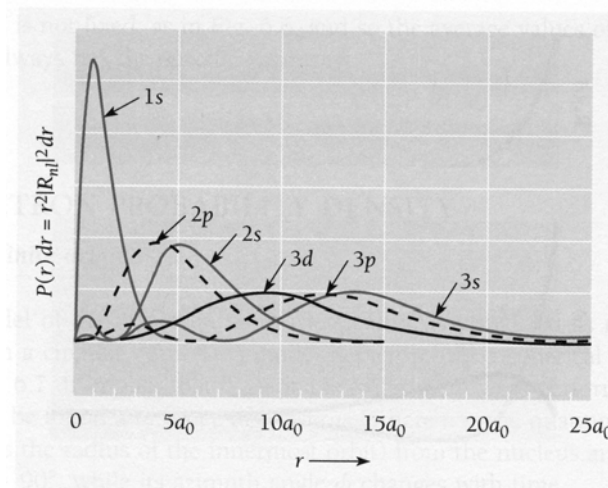


12.7 Spektren von Mehrelektronenatomen

12.7.1 Das Spektrum des Natrium (Na, Z = 11)



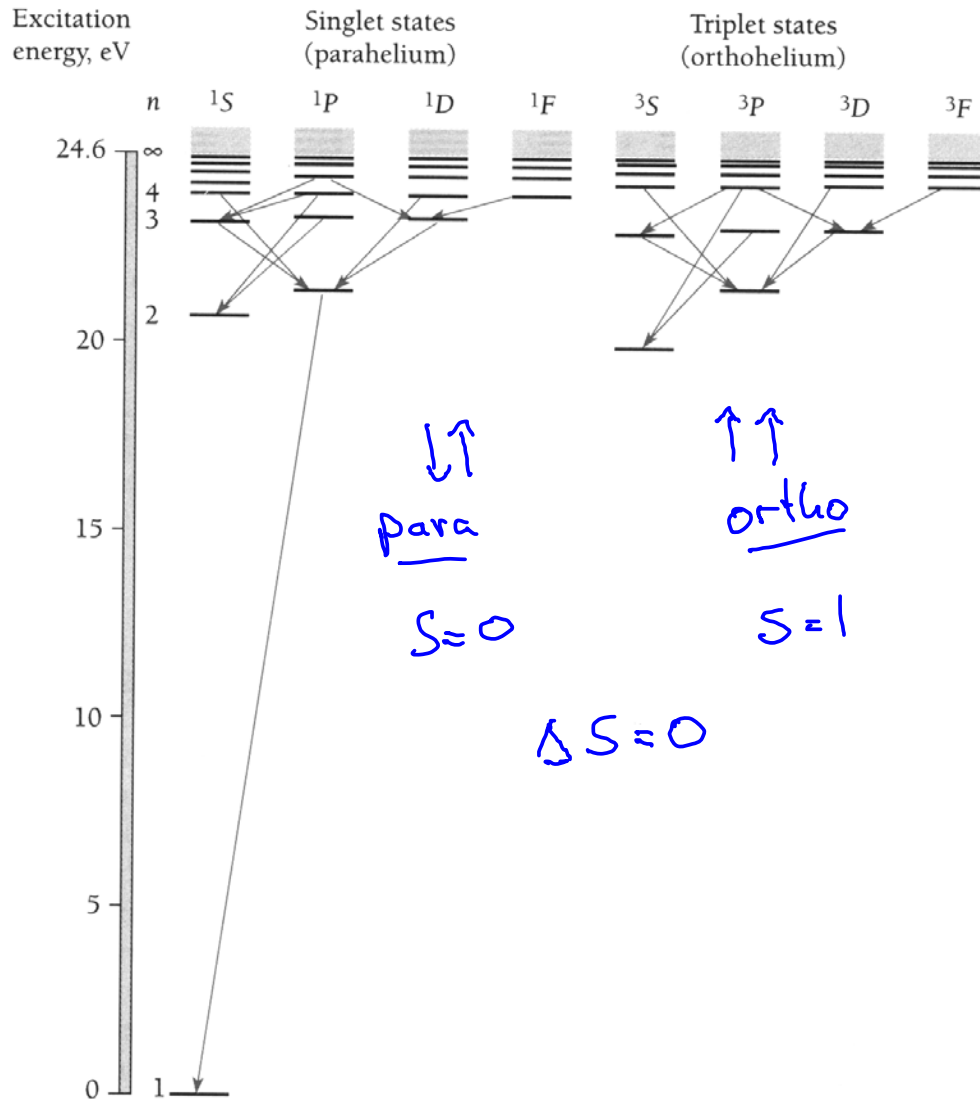
- Elektronen-Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
- einzelnes s-Elektron im von abgeschlossenen Schalen abgeschirmten Feld des Kerns
- für grosse Drehimpuls-Quantenzahlen l (z.B. $3d, 4f, 5f, 6f$) sind die Energien ähnlich denen des Wasserstoff-Atoms
- Zustände mit niedrigerem Drehimpuls haben höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit nahe am Kern. Dies führt zu stärkerer Bindung (niedrigeren Energien) auf Grund der stärkeren Wechselwirkung des Elektrons mit dem Kern.



radiale
Wahrscheinlichkeits-
Verteilung $P(r) dr$ eines
einzelnen Elektrons in
Abhängigkeit von der
Drehimpuls-Quantenzahl l

12.7.2 Das Spektrum des Helium (He, Z = 2)

- 2 Elektronen im $1s$ Grundzustand: Elektronenkonfiguration $1s^2$
- Gezeigt sind Energieniveaus eines einzelnen angeregten Elektrons. Das zweite Elektron verweilt im Grundzustand.



- LS-Kopplung überwiegt:
Auswahlregeln bei LS-Kopplung:

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

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

$$\Delta S = 0$$

- bei Einelektron-Übergängen ist $\Delta L = 0$ verboten und $\Delta l = \pm 1 = \Delta L$ verlangt
- für Anfangs-Zustände mit $J = 0$, muss J sich um ± 1 ändern
- Übergänge zwischen para- und ortho-Helium sind nur durch Stöße nicht aber durch Aussendung von Photonen ($\Delta S = 0$) möglich.
- im Zustand mit $n = 1$ kann auf Grund des Pauli-Prinzips kein Triplett-Zustand existieren
- hohe Bindungsenergien
- die grösste in einem Element vorkommende Ionisierungsenergie

12.7.3 Das Spektrum des Quecksilber (Hg, Z = 80)

- 2 Elektronen in der äussersten Schale, 78 Elektronen in abgeschlossenen inneren Schalen
- Elektronenkonfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$

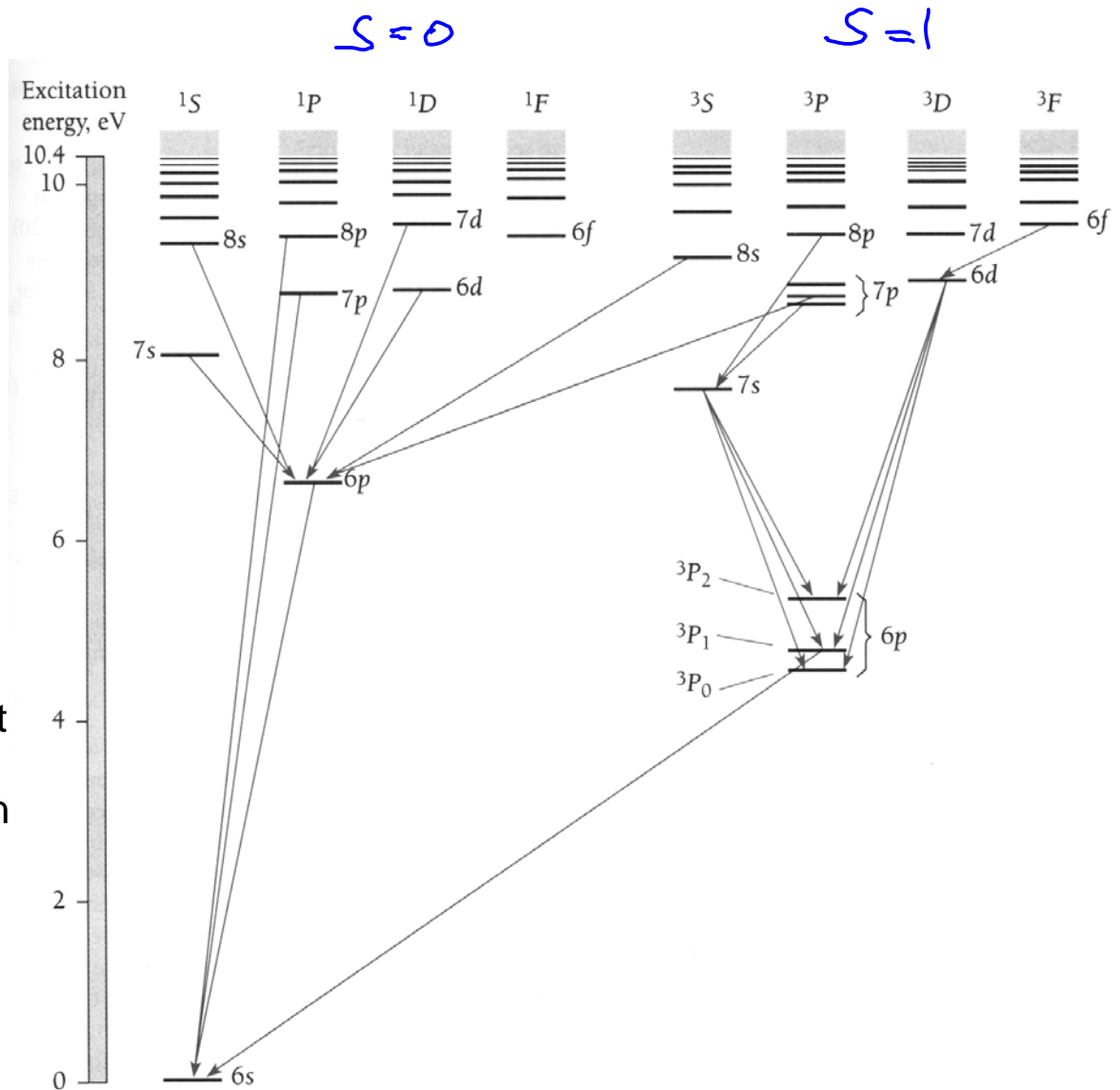
- das Spektrum ist für den Fall gezeigt, dass sich eines der beiden Elektronen im Zustand mit der niedrigsten möglichen Energie befindet

- sowohl **Singlett-** ($S=0$) als auch **Triplet-** ($S=1$) Zustände der äusseren Elektronen werden beobachtet

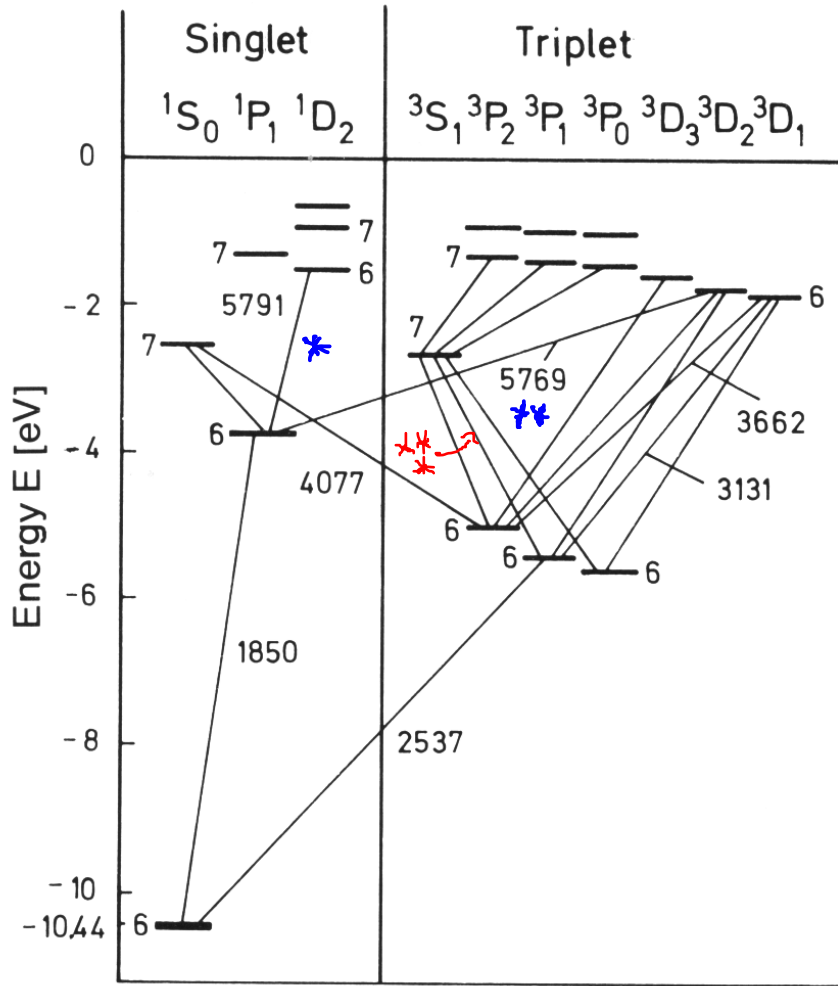
- Verletzung der $\Delta S = 0$ Auswahl-Regel, z.B. bei $6^3P_1 \rightarrow 6^1S_0$ Übergängen

- Bei dem $3^3P_2 \rightarrow 1^1S_0$ Übergang sind sowohl die $\Delta S = 0$ als auch die $\Delta J = 0, \pm 1$ Auswahlregeln verletzt. Bei $3^3P_0 \rightarrow 1^1S_0$ ist ebenfalls die Regel, dass kein Übergang zwischen zwei Zuständen mit $J=0$ existieren kann, verletzt. Daher sind diese Übergänge unwahrscheinlich und die zugehörigen Zustände metastabil.

- Dies sind Anzeichen dafür, dass die LS -Kopplung nicht mehr überwiegt. In Atomen mit hoher Kernladungszahl Z überwiegt die JJ -Kopplung.



Experimentelle Beobachtung des Spektrums des Quecksilber (Hg):



◀ **Fig. 17.7.** Simplified energy diagram of the mercury atom as an example of a heavy atom. The wavelengths [\AA] of a few of the more important lines are given. The strongest line in the spectrum of a mercury lamp is the line at 2537 \AA which results from the intercombination of the 6^1S_0 and the 6^3P_1 states. Intercombination between terms of different multiplicity is strictly forbidden in light atoms. In heavy atoms it is possible

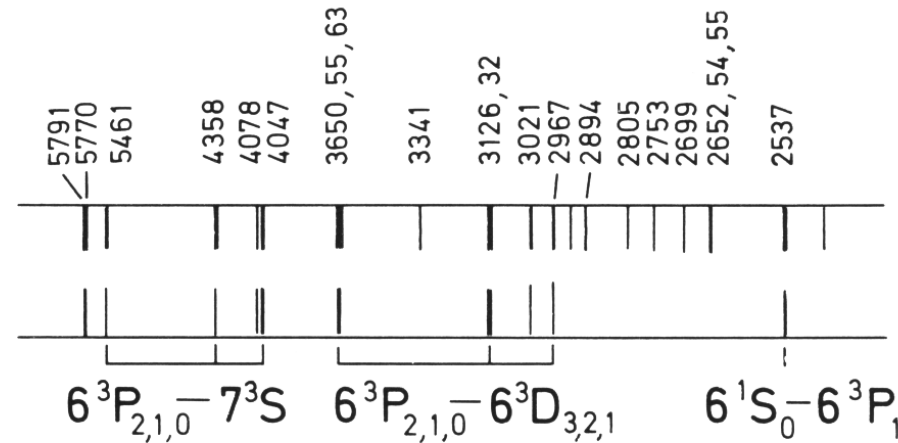


Fig. 17.8. Photographically recorded spectrum of a low-pressure mercury lamp: segment between 2500 and 5800 \AA . Due to the superposition of the different series in the spectrum, which are shown in the energy diagram Fig. 17.7, a series structure cannot be *immediately* recognised in the spectrum of a heavy, several-electron atom, as might be inferred from the energy diagram

- * gelbe Linie (579.1 nm) im sichtbaren: $6^1D_2 \rightarrow 6^1P_1$
- ** grüne Linie (546.1 nm) im sichtbaren: $7^3S_1 \rightarrow 6^3P_0$
- *** blaue Linie (435.8 nm) im sichtbaren: $7^3S_1 \rightarrow 6^3P_1$
- **** UV Linie (253.7 nm): $6^3P_1 \rightarrow 6^1S_0$