
5.2.8 Schalenaufbau der Atomhülle und Periodensystem der Elemente; Röntgenspektren

Der Schalenaufbau der Atomhülle

Für die Beschreibung eines Elektrons im dreidimensionalen Raum braucht man auch drei voneinander unabhängige Quantenzahlen. Sie werden im folgenden nicht vom dreidimensionalen Potentialtopf übernommen, sondern experimentell zugänglichen Eigenschaften des Atoms angepasst, nämlich der Energie, dem Drehimpuls und dem magnetischen Verhalten. Diese Größen sind wesentlich zur Beschreibung des Bohr-Sommerfeld-Modells; ihre möglichen Werte werden ohne Beweis beschrieben:

1. Die Hauptquantenzahl n bestimmt im wesentlichen die Energie des Elektrons im betreffenden Zustand.
2. Die Drehimpulsquantenzahl l gibt an, welcher Bahndrehimpuls im Bohrschen Modell einem um einen Kern kreisenden Elektrons zukommt. Für l gilt:
 $l \leq n - 1$.
3. Die magnetische Quantenzahl m erklärt das Aufspalten von Spektrallinien in starken magnetischen Feldern (Zeeman-Effekt). Liegt die Bahnquantenzahl l vor, dann kann m folgende Werte annehmen:
 $-l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$
4. Die Spinquantenzahl s verhilft zu einer Erklärung der noch größeren Vielfalt der Spektren als man sie mit den drei Quantenzahlen n , l und m beschreiben kann. Beispielsweise kann der Stern-Gerlach-Versuch nur mit der Kenntnis von s verstanden werden. s nimmt nur diese beiden Werte an:
 $s = \pm \frac{1}{2}$.

Der österreichische Physiker Wolfgang Pauli (1900 - 1958, NP 1945) erkannte 1924 einen wichtigen Zusammenhang zwischen den Quantenzahlen, der für das Verständnis des Atomaufbaus äußerst wichtig ist, das sog. Pauli-Prinzip.

Pauli-Prinzip:

In einem Atom oder Molekül können nie zwei Elektronen in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen. Die vorhandenen Elektronen besetzen vielmehr die durch die Quantenzahlen festgelegten Energiestufen von unten her, falls sie nicht durch Energiezufuhr vorübergehend in höhere Niveaus gehoben werden.

Mit Hilfe des Pauli-Prinzips ergibt sich ein einfaches Bauprinzip für das sog. Periodensystem der Elemente. In der nachfolgenden Tabelle sind die Kombinationen von n , l , m und s , bei denen nie alle vier Quantenzahlen übereinstimmen, für $n = 1$ bis $n = 4$ zusammengestellt.

Tabelle:

Schalenaufbau der Atomhülle; Röntgenspektren

Verteilung der Elektronen auf die Haupt- und Unterschalen der Atomhüllen						
	Hauptquantenzahl n	Nebenquantenzahl l	Magnetische Quantenzahl m	Spin-Quantenzahl s	Zahl der möglichen Zustände	Gesamtzahl der möglichen Zustände
K-Schale	1	0 (s-Elektronen)	0	$\pm 1/2$	2	2
L-Schale	2	0 (s-Elektronen)	0	$\pm 1/2$	2	8
		1 (p-Elektronen)	-1 0 +1	$\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$	6	
M-Schale	3	0 (s-Elektronen)	0	$\pm 1/2$	2	18
		1 (p-Elektronen)	-1 0 +1	$\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$	6	
		2 (d-Elektronen)	-2 -1 0 +1 +2	$\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$ $\pm 1/2$	10	
N-Schale

Man erkennt, dass zur Hauptquantenzahl n unter Berücksichtigung des Spins insgesamt $2 \cdot n^2$ verschiedene Zustände existieren.

Sowohl beim Bohr-Sommerfeldschen als auch beim wellenmechanischen Atommodell nimmt der mittlere Abstand des Elektrons vom Kern mit der Hauptquantenzahl n zu. Es liegt daher nahe, sich vorzustellen, dass die Atomhülle aus Schalen besteht, in denen sich die Elektronen mit der gleichen Hauptquantenzahl n befinden. Die Schalen, die zu den Hauptquantenzahlen $n = 1$ bis $n = 7$ gehören, werden mit den großen Buchstaben K, L, M, N, O und P bezeichnet. Ein Zustand mit $l = 0$ heißt s-Zustand, mit $l = 1$ p-Zustand usw. Ein 4f-Elektron hat z. B. $n = 4$ und $l = 3$.

Tabelle:

Schalenaufbau der Atomhülle; Röntgenspektren

	Haupt-schalen		K	L			M			N				O	
	Energie stufen		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	...	
Vorpe-riode	1	H	1												
	2	He	2												
Erste Kurzpe-riode	3	Li	2	1											
	4	Be	2	2											
	5	B	2	2	1										
	6	C	2	2	2										
	7	N	2	2	3										
	8	O	2	2	4										
	9	F	2	2	5										
	10	Ne	2	2	6										
Zweite Kurzpe-riode	11	Na	2	2	6	1									
	12	Mg	2	2	6	2									
	13	Al	2	2	6	2	1								
	14	Si	2	2	6	2	2								
	15	P	2	2	6	2	3								
	16	S	2	2	6	2	4								
	17	Cl	2	2	6	2	5								
	18	Ag	2	2	6	2	6								
Erste Langpe-riode ...	19	K	2	2	6	2	6		1						
	20	Ca	2	2	6	2	6		2						
	21	Sc	2	2	6	2	6	1	2						
...						
...						

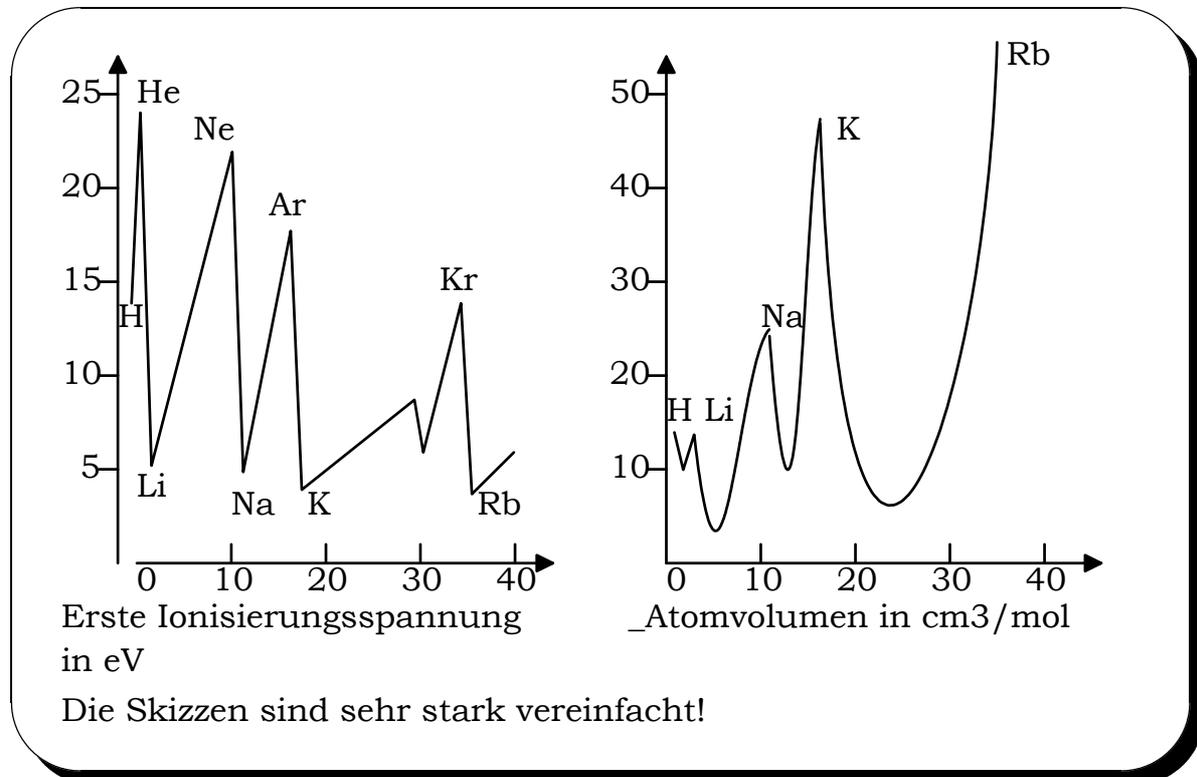
Periodizität der Ionisierungsenergie und des Atomvolumens

Das Periodensystem der Elemente wurde im Jahr 1869 durch Mendelejew und unabhängig davon durch L. Meyer entdeckt. Es zeigte sich dabei, dass man die chemischen Elemente in Spalten und Zeilen so anordnen kann, dass in jeder Spalte chemisch verwandte Elemente stehen und dass die "Atomgewichte", von wenigen Ausnahmen abgesehen, zeilenweise von links nach rechts ansteigen. Die Ordnungszahl wurde 1913 durch verschiedene Forscher als die Kernladungszahl der Elemente erkannt.

Da die Kernladungszahl im Periodensystem monoton ansteigt, muss die Periodizität im chemischen Verhalten auf Besonderheiten im Aufbau der

Elektronenhülle zurückzuführen sein. Dies zeigt sich auch bei einer Reihe von physikalischen Eigenschaften der Atome, zum Beispiel der Ionisierungsenergie für das am leichtesten ablösbare Elektron und dem Atomvolumen.

Abbildungen:



Man erkennt eine auffallende Periodizität. In der ersten Hauptgruppe z. B. nehmen die Atomvolumina jeweils ein Maximum, die Ionisierungsenergien dagegen ein Minimum gegenüber den Nachbar-elementen ein.

Aus der geringen Ionisationsenergie lässt sich folgern, dass die positive Kernladung weitgehend durch die übrigen Elektronen der Hülle abgeschirmt ist. Sie umschließen den Kern offensichtlich wie "Schalen". Die relativ großen Atomvolumina bei denselben Atomen weisen dagegen darauf hin, dass das abzutrennende Elektron einem neuen, ausgedehnten Aufenthaltsraum zuzurechnen ist. Es befindet sich in einer neuen "Schale".

Röntgenemissionsspektren, Moseley-Gesetz

Röntgenstrahlen entstehen, wenn Elektronen mit genügend hoher Energie auf Materie treffen. Eine genauere Untersuchung zeigt, dass diese nicht einheitlich ist, sondern aus zwei Bestandteilen besteht, die sich in Bezug auf ihre Entstehung und ihre Zusammensetzung erheblich voneinander unterscheiden.

a) Die Röntgenbremsstrahlung:

Die Bremsstrahlung entsteht bei der Abbremsung hochenergetischer Elektronen im Anodenmaterial einer Röntgenröhre. Die Bremsung (Beschleunigung) der Elektronen auf einem sehr kurzen Weg ist mit der Aussendung elektromagnetischer Wellen verbunden. Da die abgebremsten Elektronen beliebige Restenergien haben, erhält man ein kontinuierliches Spektrum, das an seinem kurzwellen Ende scharf abbricht. Diese Grenzwellenlänge λ_g bzw. Grenzfrequenz f_g ist aus dem Energiesatz leicht verständlich: Wird ein Elektron der kinetischen Energie $W = e \cdot U$ gänzlich abgebremst und seine kinetische Energie vollständig in Strahlungsenergie umgesetzt, erhält man den Zusammenhang $W = e \cdot U = h \cdot f_g$ bzw. $f_g = \frac{e \cdot U}{h}$ (Duane-Hunt-Gesetz).

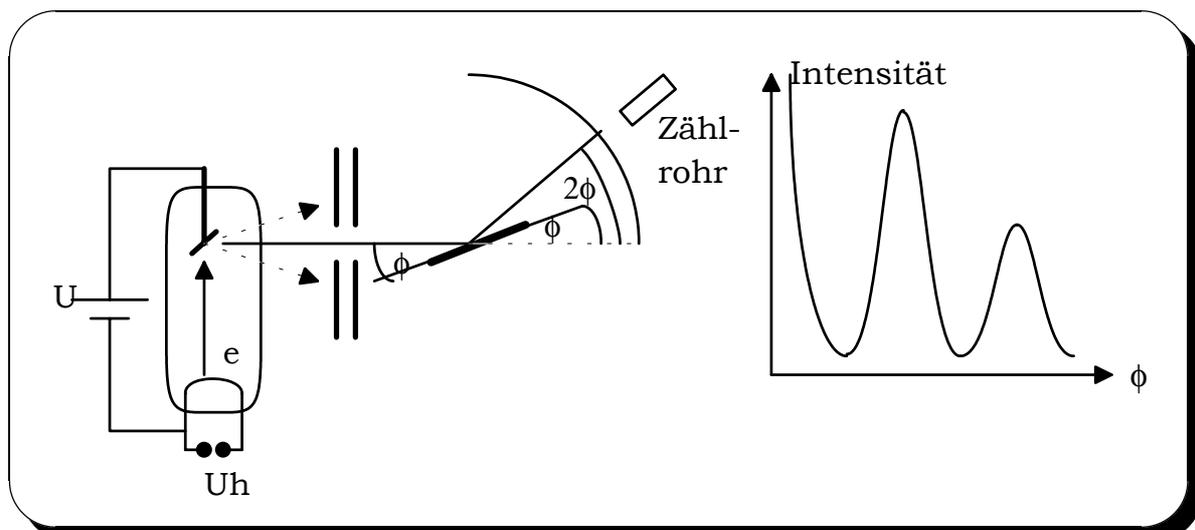
Der Mechanismus der Entstehung der Röntgenbremsstrahlung hat zur Folge, dass die Bremsstrahlung vom Material, auf das die Elektronen treffen, unabhängig ist.

Die Entstehung der Röntgenbremsstrahlung kann als Umkehrung des Photoeffekts angesehen werden.

b) Die charakteristische Röntgenstrahlung:

Versuch: Ein gebündelter Röntgenstrahl aus einer Molybdän-Anode fällt unter dem einstellbaren Winkel ϕ auf einen NaCl-Kristall mit dem wirksamen Netzebenenabstand $d = 282 \text{ pm}$. Ein unter dem Winkel 2ϕ gegen die Einstrahlrichtung eingestelltes Zählrohr kann am Kristall reflektierte Strahlen registrieren. Mit Hilfe der sog. Bragg-Bedingung $k \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \phi$ können den einzelnen Reflexionswinkeln ϕ leicht die Wellenlängen der auftreffenden Röntgenstrahlen zugeordnet werden.

Skizze:



Ergebnis: Dem kontinuierlichen Spektrum sind einige scharfe Linien überlagert (vgl. Skizze!).

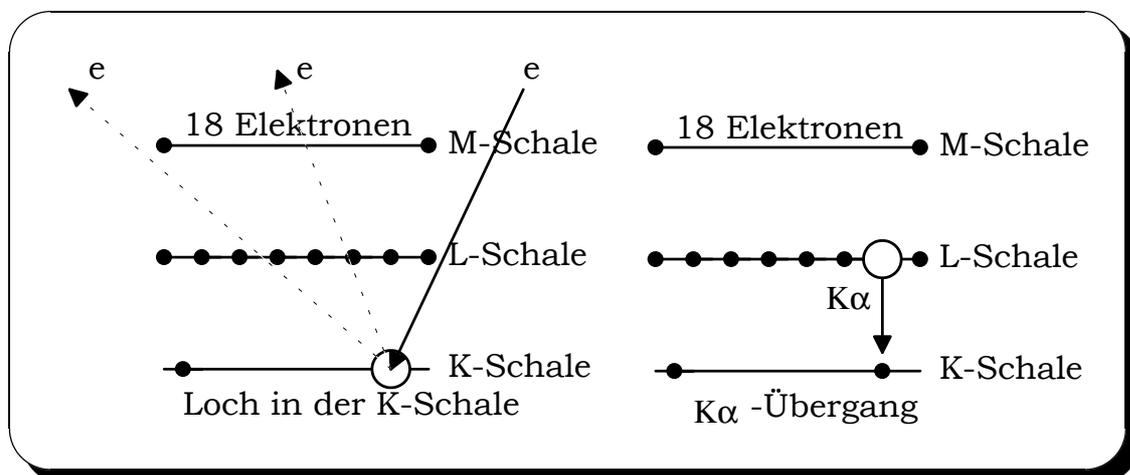
Berechnung: Deutet man versuchsweise die verschiedenen Maxima der Zählrate als Maxima derselben Wellenlänge, aber verschiedener Ordnung, so erhält man für die Wellenlänge $\lambda = 71 \text{ pm}$.

Anmerkungen:

1. Im durchgeführten Versuch wurden weitere Wellenlängen durch Einbringen eines Zirkonfilters in den Strahlengang absorbiert; die in vielen Graphiken erkennbare weitere Wellenlänge kann mit der verwendeten Nachweisapparatur nicht separiert werden.
2. Die Graphik bezieht sich auf eine Cu-Anode; im tatsächlich durchgeführten Experiment mit der Molybdän-Antokathode erscheint das erste Maximum unter dem Ablenkwinkel $\phi = 7,5^\circ$.

Erklärung: Diskrete Spektrallinien konnten bislang durch Übergänge der Leuchtelektronen zwischen diskreten Niveaus zufrieden stellend erklärt werden. Es liegt nahe, diesen Ansatz - wengleich modifiziert - auch für die Erklärung des charakteristischen Röntgenspektrums zu machen. Eine grobe Vorstellung kann so aussehen: Die inneren Schalen der Anodenatome sind alle voll besetzt. Durch Wechselwirkung mit einem "anfliegenden" Elektron wird die Elektronenhülle des Atoms in einen angeregten Zustand gebracht, bei dem ein Zustand in einer inneren Schale frei wird. Es entsteht eine Lücke in der sonst voll besetzten Schale, die in einem Quantensprung durch ein Elektron einer äußeren Schale aufgefüllt wird. Dabei wird die Energiedifferenz als Photon emittiert.

Skizze:



Zur Prüfung dieser Vorstellung muss die Bohrsche Gleichung für die Emissionsfrequenz des Wasserstoffatoms bei einem Quantensprung - wie weiter oben angekündigt - modifiziert werden:

$$f = \frac{m \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^3} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = f_R \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) .$$

Der Term e^4 ist beim Wasserstoff aus dem Quadrat der Elektronenladung $(-e)^2$ und dem Quadrat der Kernladung $(+e)^2$ entstanden. In jedem Fall muss letzterer durch $(Z \cdot e)^2$ ersetzt werden. Zudem wird die Kernladung Z durch

die besetzten tieferliegenden Energiezustände teilweise abgeschirmt, so dass nicht die volle Kernladungszahl Z , sondern eine um eine Abschirmzahl a verminderte Kernladungszahl $(Z - a)$ wirksam wird. Für die Frequenzen von Röntgenstrahlen sollte also gelten:

$$f = (Z - a)^2 \cdot f_R \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

Dieser Zusammenhang wurde von dem englischen Physiker Henry Moseley (1887 - 1915) gefunden und nach ihm Moseleysches Gesetz genannt.

Für den Übergang von der L- ($n_2 = 2$) auf die K-Schale ($n_1 = 1$) hat die Abschirmzahl den Wert $a = 1$, da das verbliebene K-Elektron im wesentlichen eine Kernladung abschirmt. Das Moseley-Gesetz für diese K_α -Strahlung nimmt dann die Form

$$f_{K_\alpha} = (Z - 1)^2 \cdot f_R \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3}{4} \cdot (Z - 1)^2 \cdot f_R$$

an. Für die im Experiment verwendete Mo-Anode ($Z = 42$) folgt daraus die K_α -Emissionsfrequenz

$$f_{K_\alpha} = 0,75 \cdot 41^2 \cdot f_R = 4,14 \cdot 10^{18} \text{ Hz}$$

bzw. die Wellenlänge

$$\lambda_{K_\alpha} = \frac{c}{f_{K_\alpha}} = 72,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

in Übereinstimmung mit der im Experiment erhaltenen Wellenlänge. Bei dieser handelt es sich daher offenbar um die Wellenlänge der K_α -Strahlung der Mo-Anode.

Das Moseley-Gesetz bringt einen einfachen und interessanten Zusammenhang zwischen f und Z : Radiziert man die Moseley-Gleichung auf beiden Seiten, so erhält man für feste n_1 und n_2

$$\sqrt{f} = \text{const.} \cdot (Z - a) \quad \text{bzw.} \quad \sqrt{f} \sim (Z - a).$$

Wird \sqrt{f} über Z aufgetragen, so liegen alle Punkte des Graphen auf einer Geraden.

Mit dieser Geraden konnten Chemiker Lücken und Unklarheiten in der Reihenfolge des Periodensystems der Elemente beseitigen.

Zusammenfassung: Wird ein kernnahes inneres Elektron eines schweren Atoms durch den Stoß schneller Fremdelektronen aus seinem Niveau entfernt, so kann ein Elektron in die frei gewordene Lücke fallen; dabei wird ein Röntgenquant hoher Energie emittiert. Es entstehen die diskreten Linien des charakteristischen Röntgenspektrums.

Die Frequenzen der charakteristischen Linien des Röntgenspektrums gehorchen dem Moseleyschen Gesetz

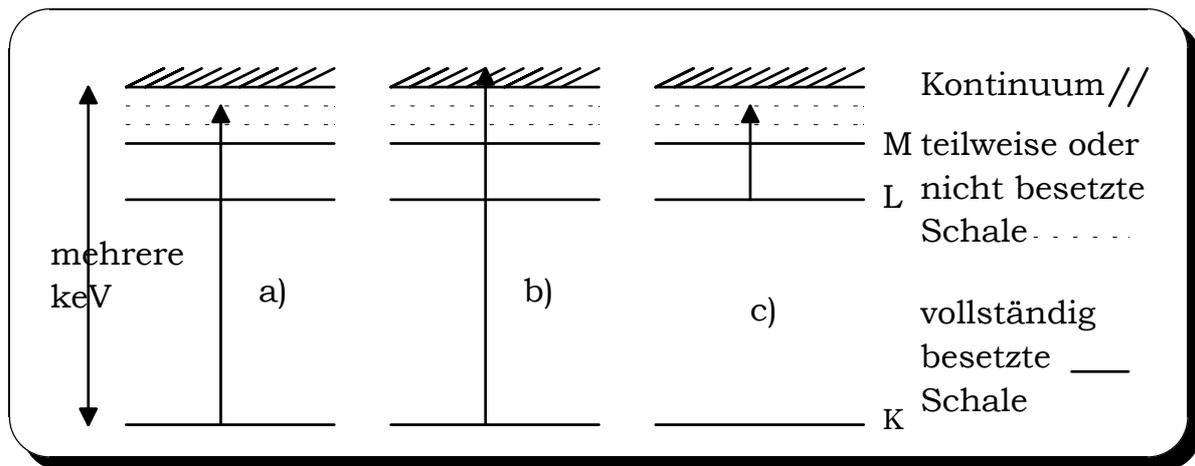
$$f = (Z - a)^2 \cdot f_R \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

Dabei ist Z die Ordnungszahl, a die zu dem Übergang vom n_2 in den n_1 -Zustand gehörende Abschirmzahl und f_R die Rydbergfrequenz. Für die Frequenzen der K_α -Linien gilt $a = 1$. \sqrt{f} ist eine lineare Funktion von $(Z - a)$.

Röntgenabsorption

Es ist zu erwarten, dass Röntgenstrahlen von den Atomen absorbiert werden können. Dabei ist zu beachten, dass wegen des Pauli-Prinzips Absorption nur auftritt, wenn die Elektronen der vollbesetzten Schalen in Niveaus von teilweise besetzten oder unbesetzten Schalen oder in das Grenzkontinuum der freien Elektronen gehoben werden können (vgl. Skizze). Sind also die L- M- und M-Schalen eines Atoms besetzt, so tritt die in Emission gezeigte Röntgenstrahlung der K_{α^-} , K_{β^-} , K_{γ^-} bzw. L_{α^-} -Linie usw. in Absorption nicht auf.

Prinzipiskizze:

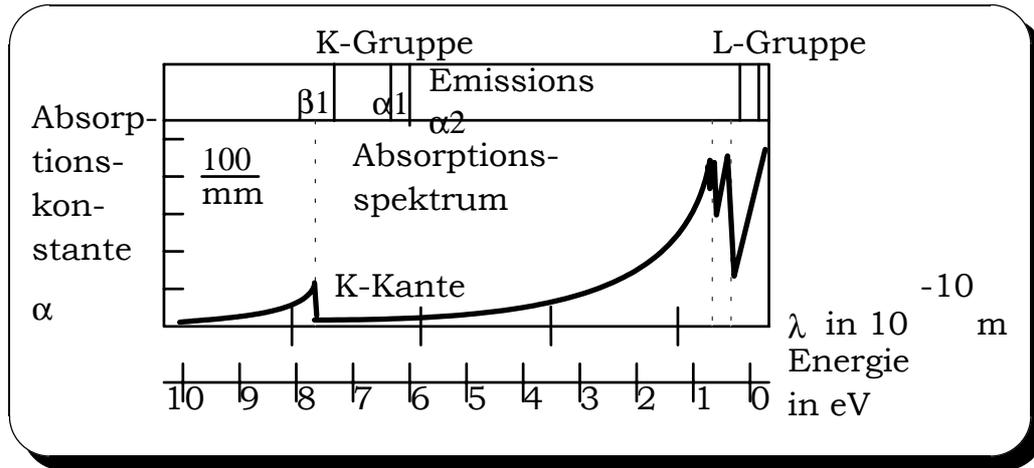


Erläuterung:

- a) Anhebung eines K-Elektrons in ein unbesetztes Niveau wenige eV unterhalb der Ionisationsgrenze: Photonenenergie $h \cdot f \approx E_K$ (K-Kante).
- b) Anhebung eines K-Elektrons in Kontinuum: Photonenenergie $h \cdot f > E_K$.
- c) Anhebung eines L-Elektrons in ein unbesetztes Niveau wenige eV unterhalb der Ionisationsgrenze: Photonenenergie $h \cdot f \approx E_L$ (L-Kante).

Die energetischen Abstände zwischen inneren Niveaus liegen wegen der geringeren Abschirmung der Kernladung durch äußere Elektronen im keV-Bereich; ein äußeres Elektron auf einem ersten unbesetzten oder nur teilweise besetzten Niveau ist dagegen (vgl. Bild zur Ionisierungsenergie!) weniger als 25 eV von der Ionisierungsgrenze entfernt. Die Anregung innerer Elektronen auf ein unbesetztes Niveau kommt daher praktisch einer Ionisierung gleich.

Die Absorption von Röntgenstrahlen kann durch Messung des Absorptionskoeffizienten α (Gleichung: $I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot x)$, $[\alpha] = 1 \text{ m}^{-1}$) als Funktion der Wellenlänge λ bzw. der Frequenz f der Röntgenstrahlung untersucht werden. Man erhält dabei das nachfolgend skizzierte Ergebnis:



Anmerkungen:

1. Röntgenabsorptionsspektren sind keine Linienspektren. Die sog. Absorptionskanten zeigen, dass bei ganz bestimmten Energien die Absorption sprunghaft ansteigt, um dann nach hohen Energien hin kontinuierlich abzunehmen. Die Absorption kommt wie im optischen Bereich dadurch zustande, dass ein Elektron von einem niederen auf ein höheres Energieniveau gehoben wird. Im Unterschied zu optischen Emissions- und Absorptionsspektren fallen aber die Absorptionskanten nicht mit den charakteristischen Linien der Emission zusammen (Begründung siehe oben!).
2. Wird ein Lichtquant aus der K- oder L-Schale herausgeschlagen, so wird es praktisch aus dem Atom entfernt. Die Energie eines freien Elektrons ist aber nicht gequantelt.
3. In dem sprunghaften Ansteigen der Absorption an den einzelnen Kanten zeigt sich, dass für alle Energiequanten, die eine bestimmte Mindestenergie überschreiten, Absorption möglich ist. Wegen der größeren Absorptionsenergien liegen die Absorptionskanten bei kleineren Wellenlängen als die Emissionslinien.