

1s

2s

2p_x

2p_y

2p_z

Nachtrag
Beyond Bohr



Periodensystem

Aufbauprinzip der Elemente

Anzahl möglicher elektronischer Zustände

$$2 \binom{2\ell + 1}{\text{Spin}}$$

	Anzahl Elektronen	$\ell=0$ 1s	$\ell=0$ 2s	$\ell=1$ 2p	$\ell=0$ 3s	$\ell=1$ 3p	$\ell=0$ 4s
H	1	1s ¹					
He	2	1s ²					
Li	3	1s ²	2s ¹				
Be	4	1s ²	2s ²				
B	5	1s ²	2s ²	2p ¹			
C	6	1s ²	2s ²	2p ²			
Ne	10	1s ²	2s ²	2p ⁶			
Na	11	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ¹		
Mg	12	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²		
Al	13	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ¹	
Ar	18	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	
K	19	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ¹
Ca	20	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²

maximal 2 Elektronen ($\uparrow\downarrow$)

maximal 2 Elektronen

maximal 6 Elektronen ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$)

maximal 2 Elektronen

maximal 6 Elektronen

Periodensystem

Besetzung des 2p Orbitals

Anzahl möglicher elektronischer Zustände

$$2 \binom{2l+1}{\text{magnetische Quantenzahl}}$$

mögliche Quantenzahlen für
Elektronen in p -Orbital

$$n_{QM} = 1,$$

$$l_{QM} = 0,$$

$$m_{l_{QM}} = 0$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

ZWEI Elektronenzustände

mögliche Quantenzahlen für
Elektronen in p -Orbital

$$n_{QM} = 1,$$

$$l_{QM} = 1,$$

$$m_{l_{QM}} = 0, \pm 1$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

SECHS Elektronenzustände

$$l_{QM} = \begin{cases} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & \dots \\ s & p & d & f & g & \dots \end{cases}$$

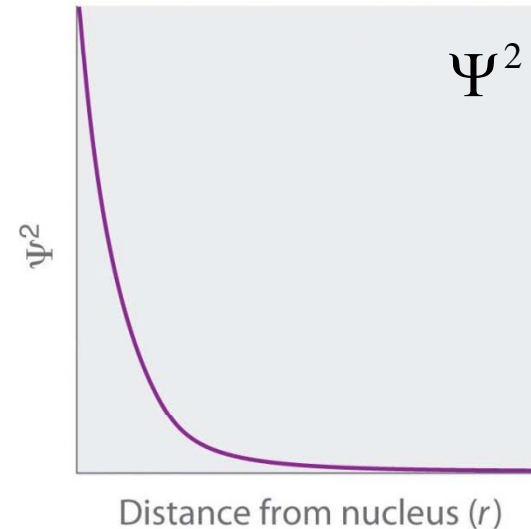
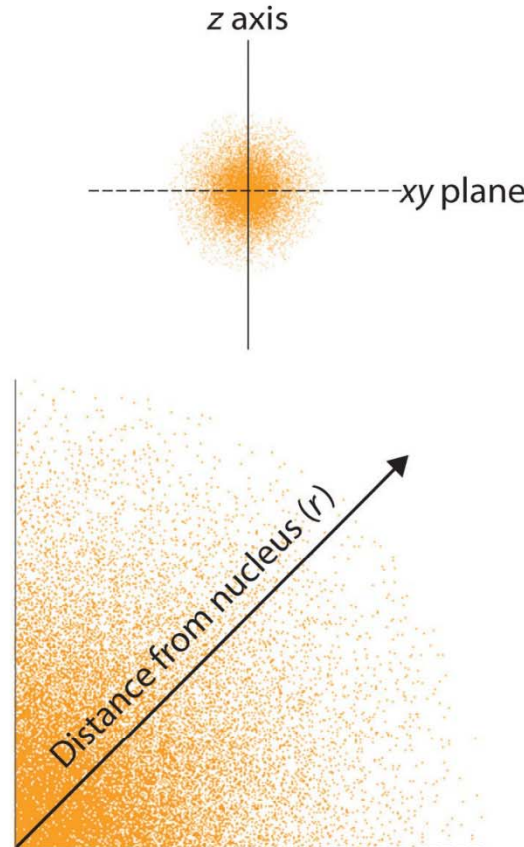


s-Orbital Wahrscheinlichkeitsdichte

Symptome

Dichte der Punkte gibt Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Orbital an

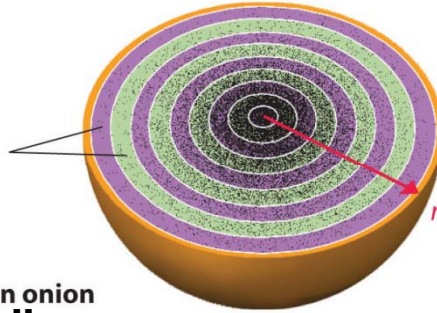
s-Orbital
 $l = 0$



Diagnose

- für Grundzustand (1s) im Wasserstoff ist Wahrscheinlichkeitsdichte am höchsten in Kernnähe
- Wahrscheinlichkeitsdichte fällt mit steigendem Radius stark ab
- Wahrscheinlichkeit Elektron in großem Abstand zu finden ist gering aber NICHT NULL

Concentric spherical shells



Symptome
Analyse über Zwiebelschalenmodell

(a) 1s orbital imagined as an onion

Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\Psi^2$$

(b) Probability density

Oberfläche

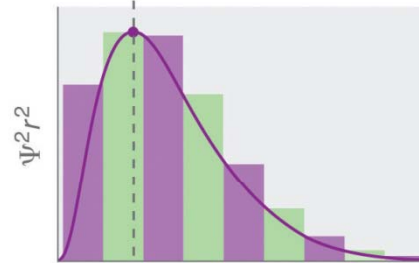
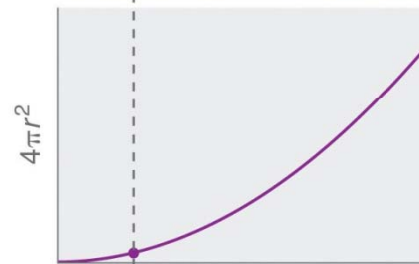
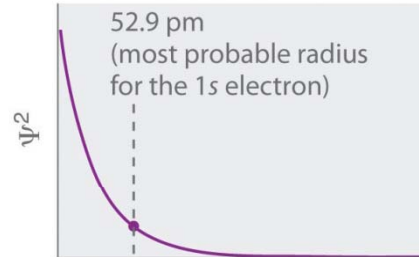
$$A_0$$

(c) Spherical surface area

radiale
Wahrscheinlichkeitsdichte

$$r^2\Psi^2$$

(d) Radial probability



Distance from nucleus (r)

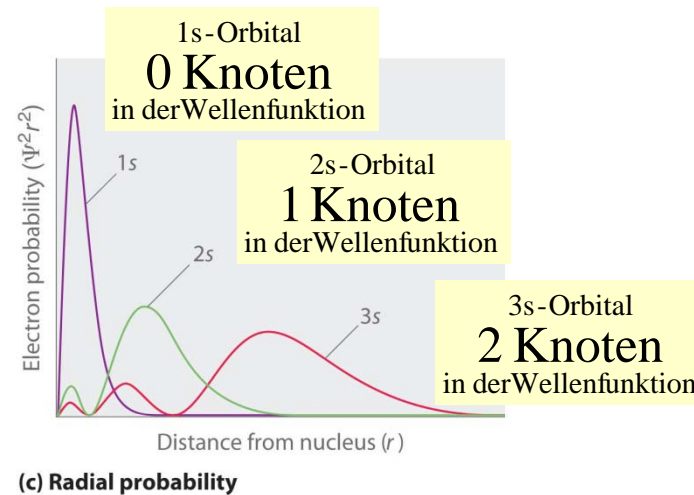
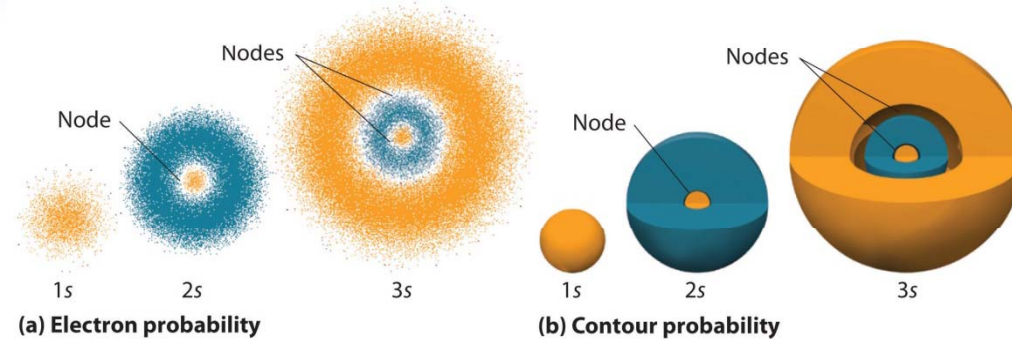
Diagnose

- tatsächliche Wahrscheinlichkeit Elektron in einem gewissen Abstand zu finden
- maximaler Wert wird bei 0.0529 nm erreicht
- Ergebnis stimmt mit dem Bohrradius des Wasserstoffatoms überein

Wahrscheinlichkeitsdichte s-Orbitale

Symptome

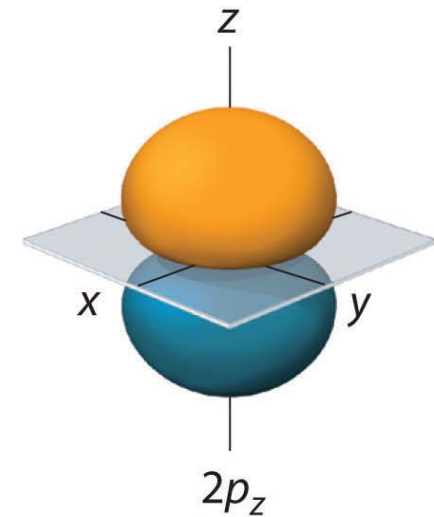
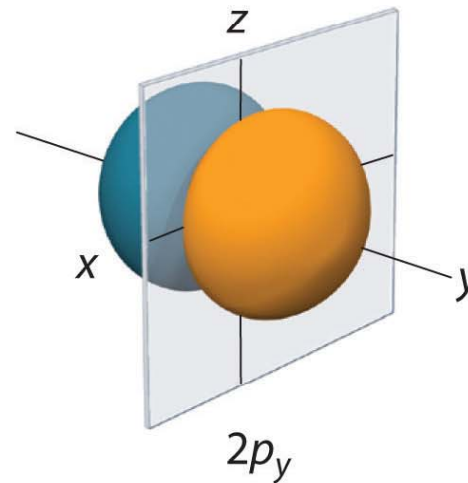
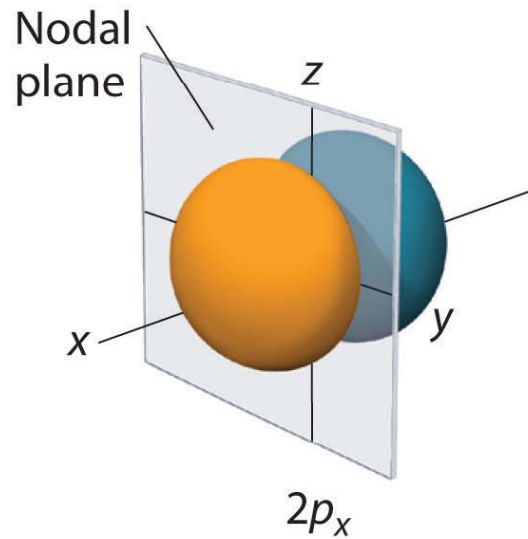
Wahrscheinlichkeitsdichte für s-Orbitale bei höherer Hauptquantenzahl



Diagnose

- bei höherer Hauptquantenzahl verschiebt sich Maximum zu größeren Kernabständen
- es gibt Bereiche in denen sich das Elektron nicht aufhält (Knoten der Wellenfunktion)
- alle s-orbitale haben erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe
- Farbe gibt das Vorzeichen der Wellenfunktion in dem betrachteten Bereich an

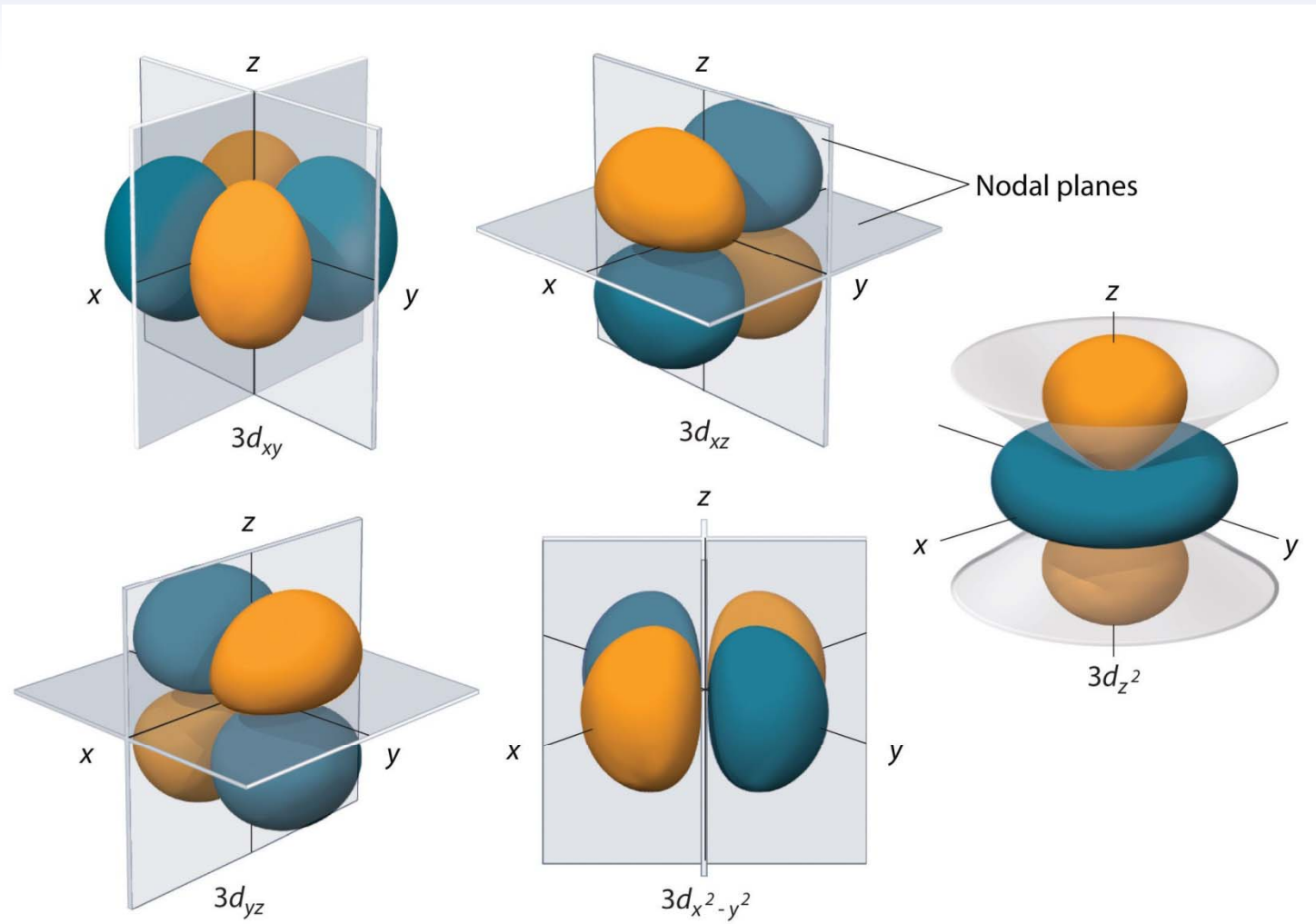
Wahrscheinlichkeitsdichte p-Orbital



Diagnose

- bei höherer Hauptquantenzahl verschiebt sich Maximum zu größeren Kernabständen
- es gibt Bereiche in denen sich das Elektron nicht aufhält (Knoten der Wellenfunktion)
- alle s-orbitale haben erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe
- in die drei unterschiedlichen p-Orbitale passen nach Aufbauprinzip 6 Elektronen

Wahrscheinlichkeitsdichte d-Orbital



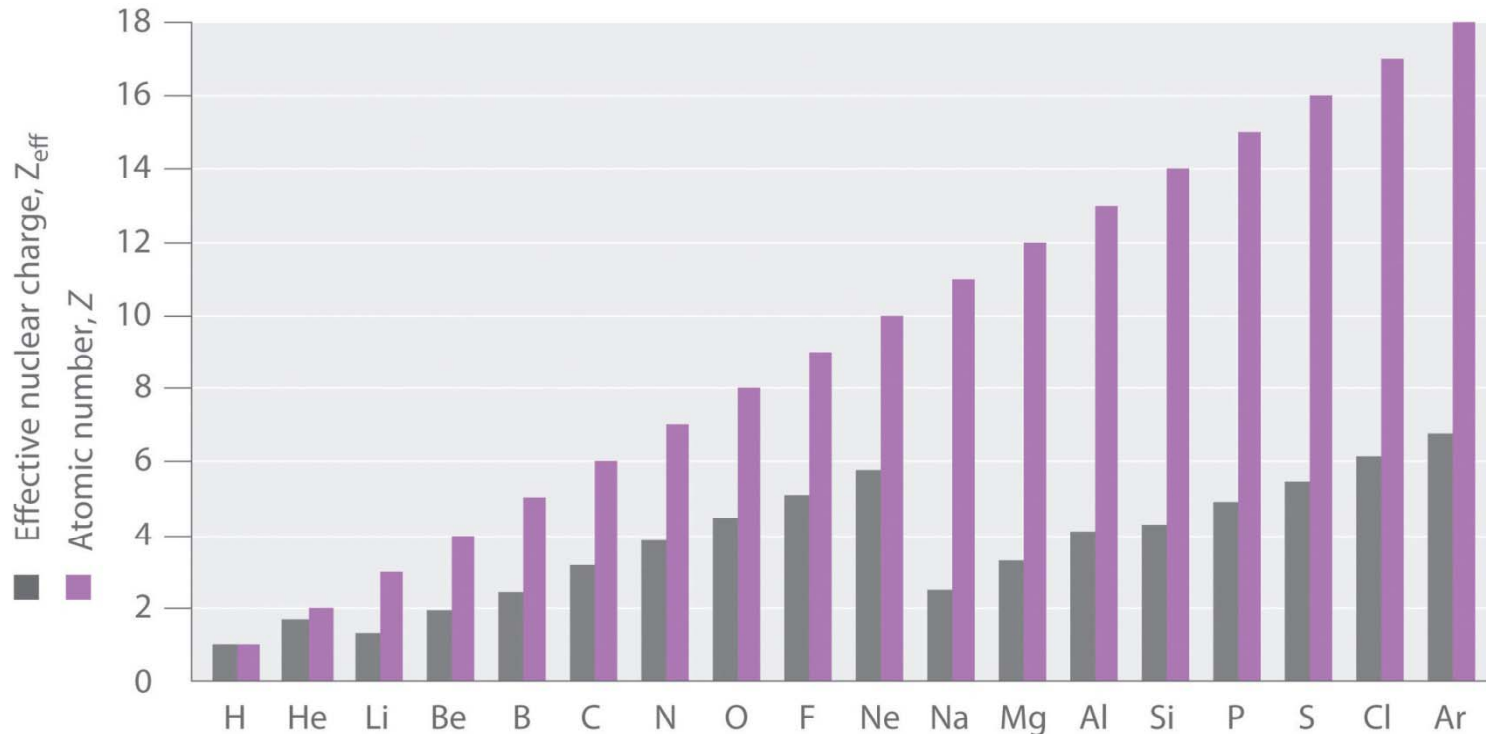
Diagnose
In die FÜNF unterschiedlichen d-Orbitale passen nach Aufbauprinzip 10 Elektronen

Effektive Kernladung

Z vs Z_{eff}

Symptome

- effektive Kernladung für das äußerste Elektronen als Funktion der Stellung im Periodensystem
- je weiter Elektron entfernt ist, desto besser können innere Elektronen den Kern abschirmen



Diagnose

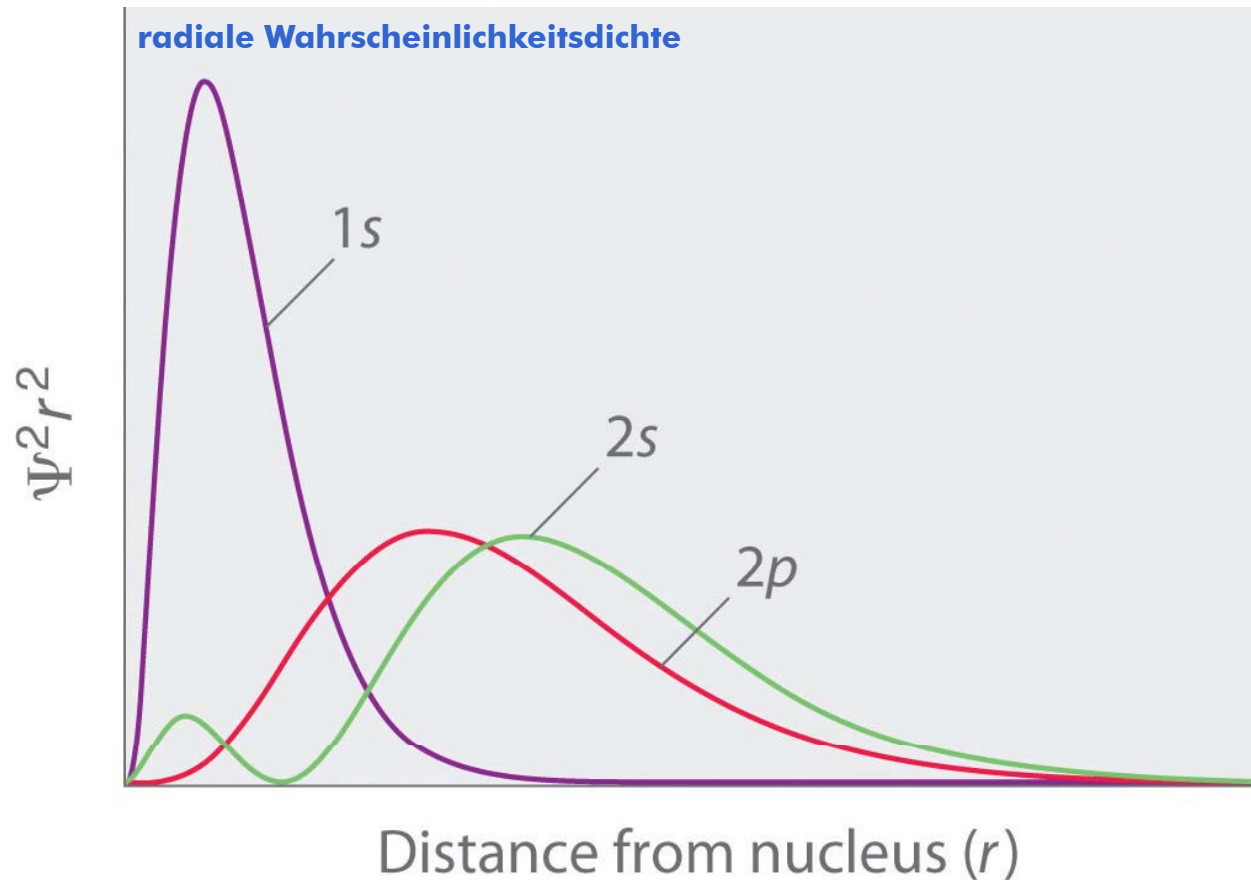
- nur für Wasserstoff ist Kernladung GLEICH effektiver Kernladung
- schon im Heliumatom wird die Kernladung NICHT vollständig abgeschirmt
- als Funktion von Z steigt effektive Kernladung an und ist MAXIMAL für Edelgase
- Valenzelektronen in den Edelgasen sind STARK gebunden
- bei den Alkalis ist effektive Kernladung GERING und Valenzelektron ist nur schwach gebunden

Effektive Kernladung

Z vs Z_{eff}

Symptome

Effektive Kernladung bei gegebener Hauptquantenzahl hängt stark vom Orbital ab



Diagnose

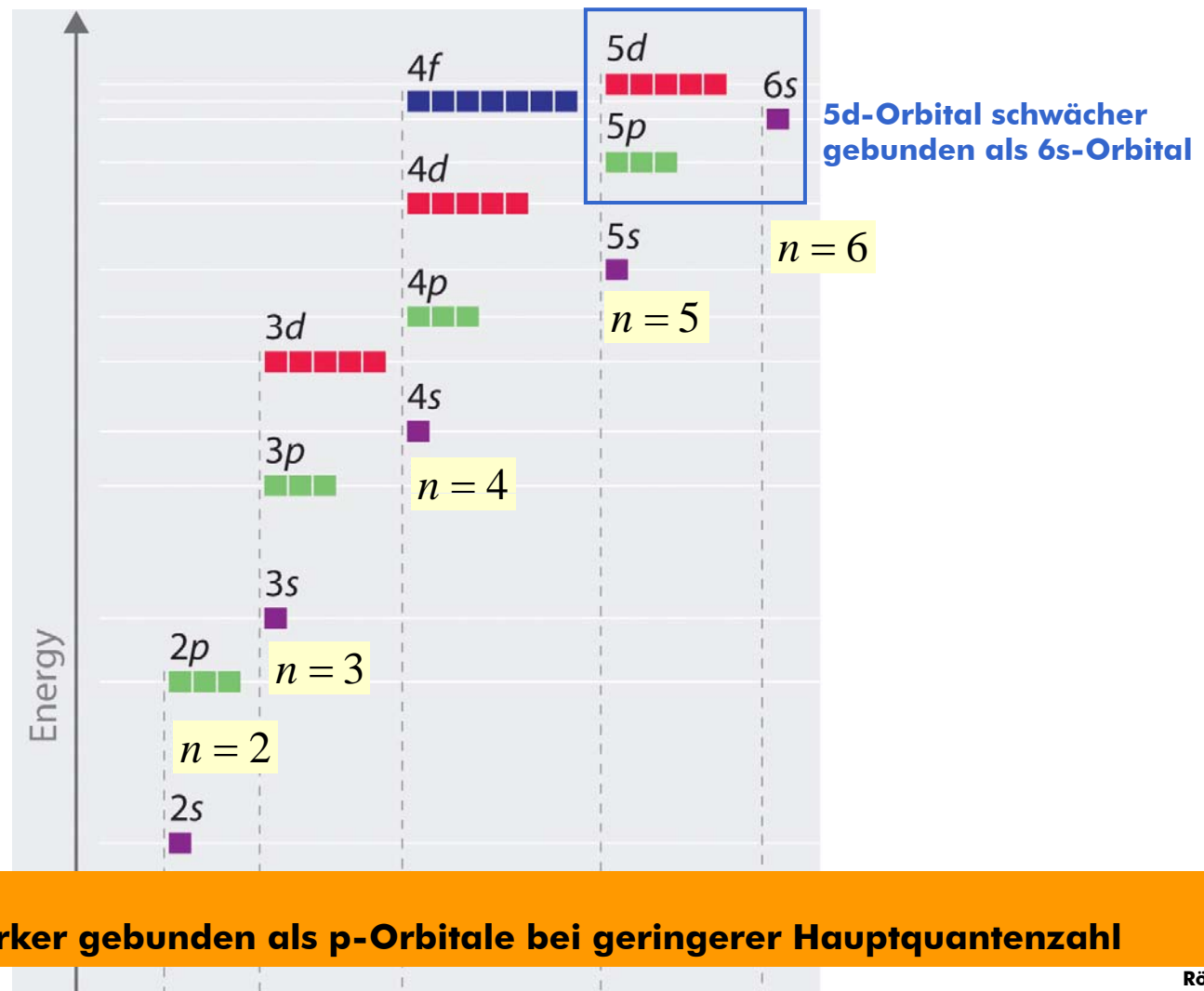
- Elektronen mit geringerer Drehimpulsquantenzahl halten sich auch NAH am Kern auf
- effektive Kernladungszahl ist deshalb höher und Elektron ist stärker gebunden

Effektive Kernladung

Bindungsenergien

Symptome

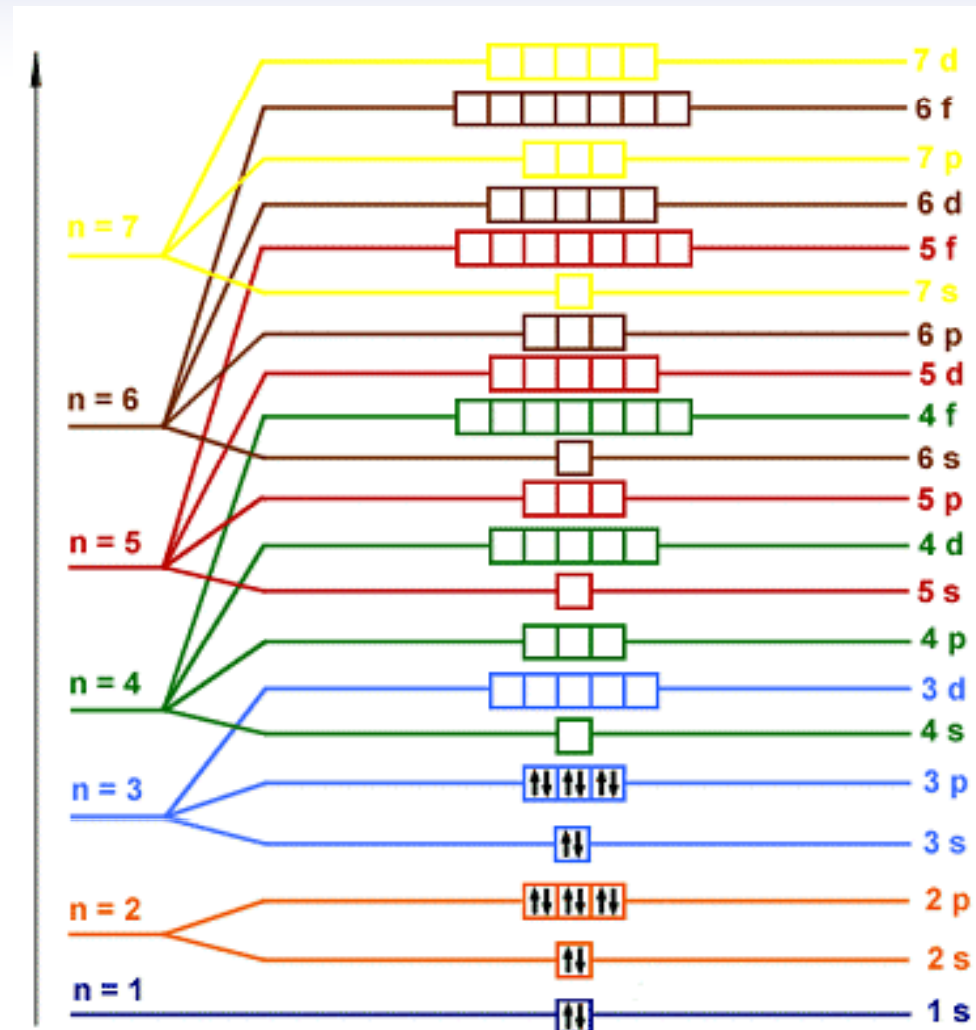
- Elektronen in höheren Drehimpuls-Orbitalen sind schwächer gebunden
- ein np Orbital ist schwächer gebunden als ein ns Orbital (nd geringer als np, etc)



Diagnose

s-Orbitale sind teils stärker gebunden als p-Orbitale bei geringerer Hauptquantenzahl

Abschirmung Niveaualfolge



Diagnose

Verschiebung der Energieniveaus führt zu veränderter Auffüllung der Energieniveaus

Effektive Kernladung Übergangsmetalle

Symptome

- Orbitale mit höherer Hauptquantenzahl werden teils zuerst besetzt
- weitere Schale wird besetzt bevor tieferes Orbital VOLL aufgefüllt ist

I										VIII											
1,01 H 1																					4,00 He 2
6,94 Li 3	9,01 Be 4											10,81 B 5	12,01 C 6	14,01 N 7	16,00 O 8	19,00 F 9	20,18 Ne 10				
22,99 Na 11	24,31 Mg 12											26,98 Al 13	28,09 Si 14	30,97 P 15	32,06 S 16	35,45 Cl 17	39,95 Ar 18				
		III a	IV a	V a	VI a	VII a	VIII a			I a	II a										
39,10 K 19	40,08 Ca 20	44,96 Sc 21	47,87 Ti 22	50,94 V 23	52,00 Cr 24	54,94 Mn 25	55,85 Fe 26	58,93 Co 27	58,69 Ni 28	63,55 Cu 29	65,39 Zn 30	69,72 Ga 31	72,61 Ge 32	74,92 As 33	78,96 Se 34	79,90 Br 35	83,8 Kr 36				
85,47 Rb 37	87,62 Sr 38	88,91 Y 39	91,22 Zr 40	92,91 Nb 41	95,94 Mo 42	97,91 Tc 43	101,0 Ru 44	102,9 Rh 45	106,4 Pd 46	107,9 Ag 47	112,4 Cd 48	114,8 In 49	118,7 Sn 50	121,8 Sb 51	127,6 Te 52	126,9 I 53	131,3 Xe 54				
132,9 Cs 55	137,3 Ba 56	175,0 La 57	178,5 Ce 58	180,9 Pr 59	183,8 Nd 60	186,2 Pm 61	190,2 Sm 62	192,2 Eu 63	195,1 Gd 64	197,0 Tb 65	200,6 Dy 66	204,4 Ho 67	207,2 Er 68	209,0 Tm 69	209,0 Yb 70	210,0 Lu 71	222,0 Rn 86				
223,0 Fr 87	226,0 Ra 88	262,0 Ac 89	261,1 Th 90	262,1 Pa 91	266,1 U 92	264,1 Np 93	269,1 Pu 94	268,1 Am 95	273,1 Cm 96	272,1 Bk 97											

Atommasse in u (molare Masse)

Elementsymbol

Ordnungszahl

Wasserstoff
 radioaktiv
 Erdalkalimetalle
 Metalle
 Halbmetalle
 Edelgase
 Nichtmetalle
 Alkalimetalle

Diagnose

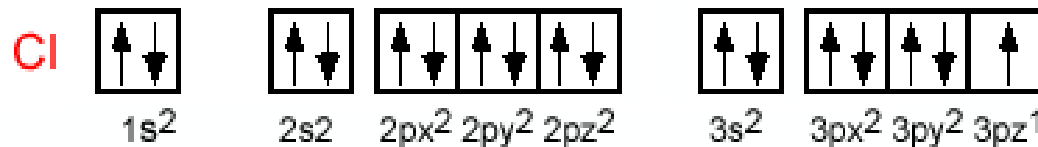
Abweichungen vom Aufbauprinzip führen zur Bildung der Klasse der Übergangsmetalle

Wie werden die Orbitale aufgefüllt

Hundsche Regel

Symptome

- Hundsche Regel bestimmen, welchen Einfluss Elektronenspin auf die Besetzung hat
- Elektronen in unterschiedlichen sub-Orbitalen wechselwirkung schwächer miteinander
- elektrostatische Abstoßung verringert sich wenn Elektronen in unterschiedlichen Sub-Orbitalen
- Effekt verstärkt sich bei schwereren Elementen



Diagnose

- Entartete Orbitale werden mit größtmöglicher Anzahl ungepaarter Elektronen besetzt
- Sub-Orbitale werden zunächst einfach besetzt
- Hundsche Regel erklärt, warum Elemente wie Eisen, Nickel, Kobalt magnetisch sind



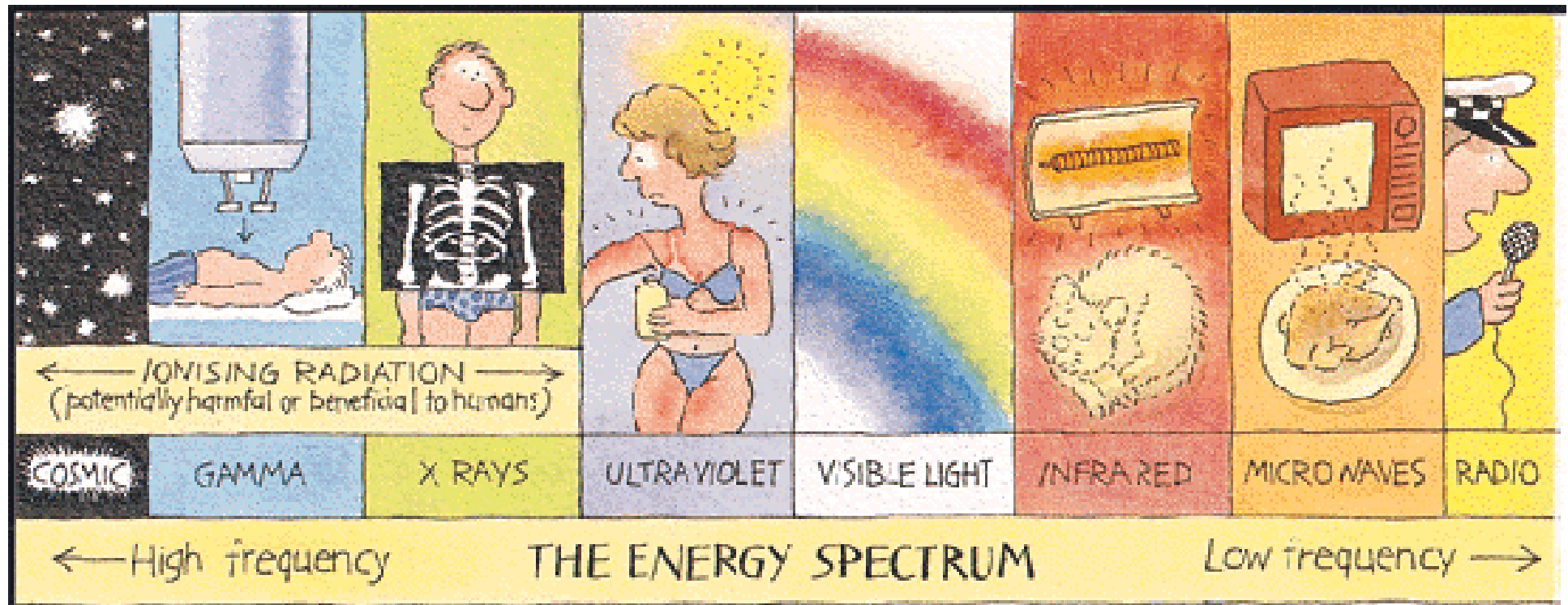
**Charakteristisches Spektrum
Bremspektrum
Duane-Hunt Gesetz
Mosley Gesetz**

**Belichtungszeit damals zwanzig Minuten heute
Sekunden für Röntgen-Computer-Tomographie**

Röntgen

Elektromagnetisches Spektrum

Röntgenstrahlung



Wilhelm Conrad Roentgen

- The discoverer of the 'mysterious' rays



The Nobel Prize in Physics 1901 was awarded to Wilhelm Conrad Röntgen in recognition of the extraordinary services he has rendered by the discovery of the remarkable rays subsequently named after him

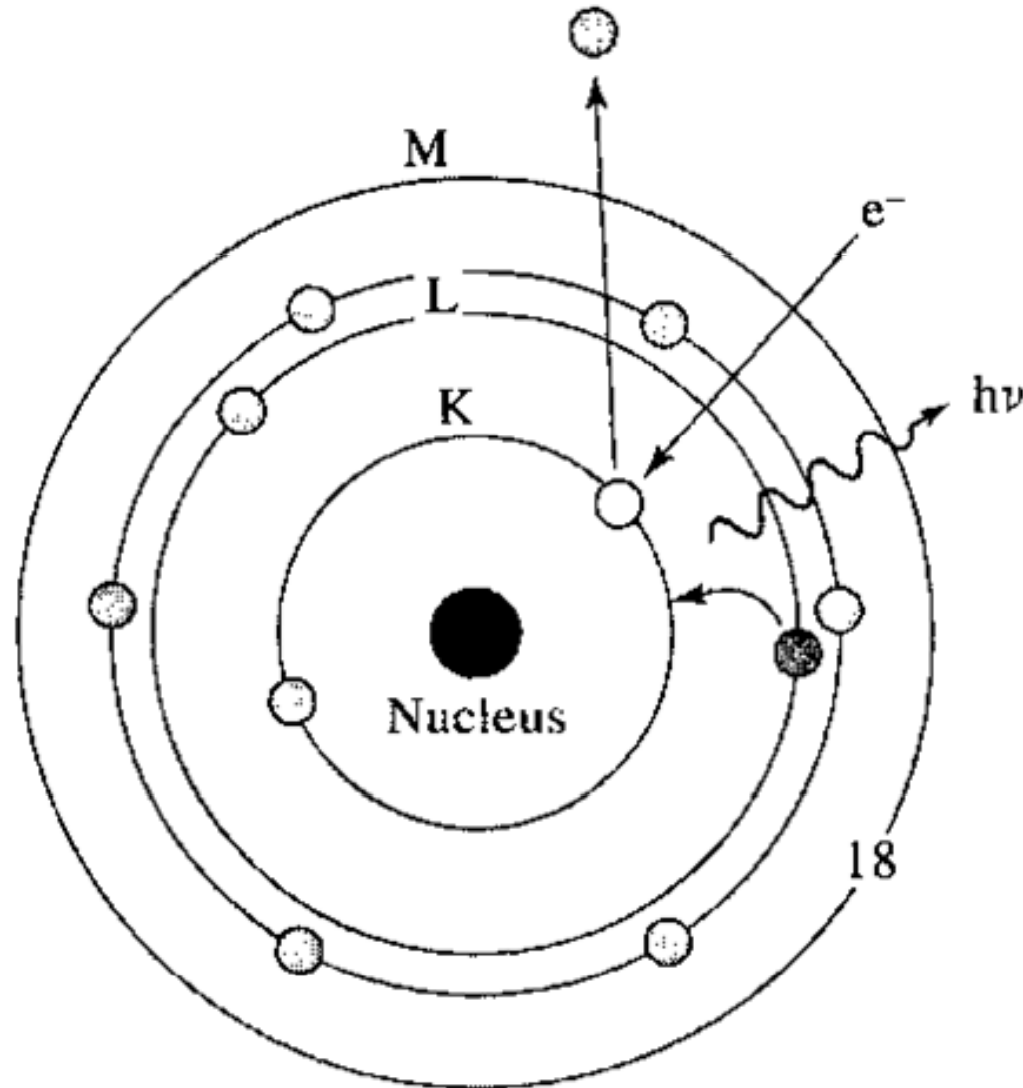
Forschung mit Röntgenstrahlung

Nobelpreise

- 1901** **W.C. Röntgen in Physik für die Entdeckung der Röntgenstrahlen**
- 1914** **M. von Laue in Physik für Röntgenbeugung an Kristallen**
- 1915** **W. H. Bragg und W. L. Bragg in Physik für Bestimmung Kristallstruktur mit Röntgenbeugung**
- 1917** **C. G. Barkla in Physik für die charakteristische Strahlung der Elemente**
- 1924** **K. M. G. Siegbahn in Physik für Röntgenspektroskopie**
- 1927** **A. H. Compton in Physik für Streuung von Röntgenstrahlen durch Elektronen**
- 1936** **P. Debye in Chemie für Beugung von Röntgenstrahlen und Elektronen in Gasen**
- 1946** **H. J. Muller in Medizin für die Entdeckung von Mutationen durch Röntgenstrahlung**
- 1954** **L. Pauling in Chemie für Entwicklungen in der Strukturchemie**
- 1956** **A. F. Cournand, W. Forssmann und D. W. Richards in Medizin für die Entwicklung des Herzkatheters unter Röntgenkontrolle**
- 1962** **J. Watson, M. Wilkins und F. Crick in Medizin für die Strukturaufklärung des DNA-Moleküls**
- 1962** **M. Perutz und J. Kendrew in Chemie für die Strukturaufklärung von Hämoglobin**
- 1964** **D. C. Hodgkin in Chemie für die Röntgenstrukturanalyse von Penicillin und anderen biochemischen Substanzen**
- 1976** **W. N. Lipscomb in Chemie für Röntgenstrukturuntersuchungen an Boranen**
- 1979** **A. M. Cormack und G.N. Hounsfield in Medizin für Computertomographie**
- 1981** **K. M. Siegbahn in Physik für hochaufgelöste Elektronenspektroskopie**
- 1985** **H. A. Hauptmann und J. Karle in Chemie für die Entwicklung direkter Methoden zur Bestimmung von Röntgenstrukturen**
- 1988** **J. Deisenhofer, R. Huber und H. Michel in Chemie für die Bestimmung der dreidimensionalen Struktur von Proteinen für die Photosynthese**
- 1997** **P. D. Boyer, J.E. Walker und J.C. Skou in Chemie für Aufklärung der Funktion des Enzyms ATP**
- 2002** **R. Giacconi in Physik für die Entwicklung der Röntgenastronomie**
- 2003** **R. MacKinnon in Chemie für Röntgenstrukturbestimmung von Ionenkanälen Zellmembranen**

Thema Röntgen

Charakteristische Strahlung





Emission aus Atomhülle

Mehr-Elektronen-Atome

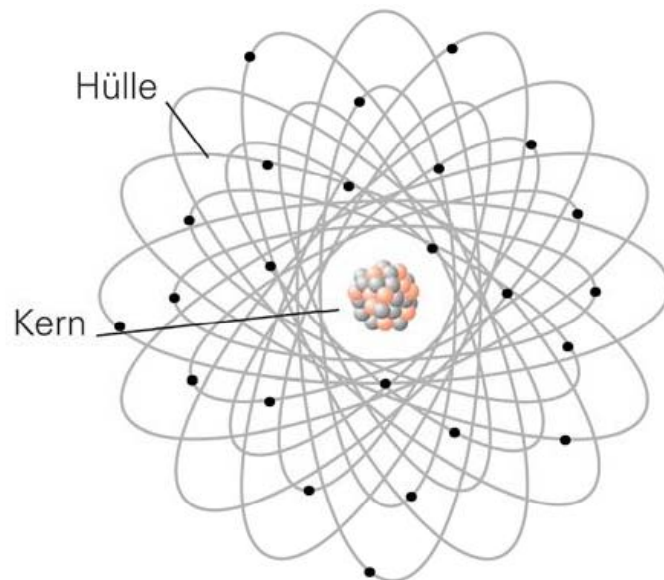
Symptome

Positive Ladung in Quecksilber ist hoch (Ordnungszahl oder Kernladungszahl $Z=80$)

Coulombgesetz für Elektron auf inneren Schalen

$$F_e = k_C \frac{q_{\text{Elektron}}^- q_{\text{Kern}}^{Z+}}{r^2}$$

starke Anziehung der inneren Elektronen durch hohe Kernladung Z



Rydberg Formel

$$h\nu_{xray}^{n,m} \sim \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) Z^2$$

für Emission aus wasserstoffähnlichen Atomen

Faktor Z^2 ist Folge des Coulombgesetzes

- Radien reduzieren sich um Faktor Z
- elektrische Feldstärke erhöht sich um Faktor Z

Diagnose

- Viel-Elektronensysteme zeichnen sich durch reich strukturiertes optisches Spektrum aus
- schwere Elemente haben VIELE Protonen und damit hohen Ladungszustand des Kerns
- hohe Bindungsenergie der Elektronen in Kernnähe durch starke Coulombwechselwirkung
- elektronische Übergänge liefern energiereiche Strahlung aufgrund hoher Bindungsenergie

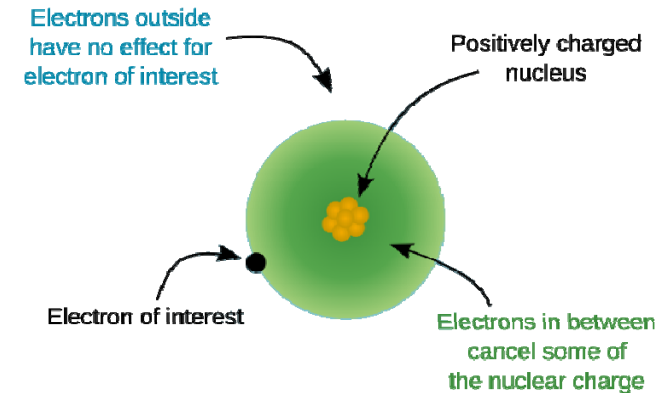


Mehr-Elektronen Systeme

Slater-Regeln

Symptome

- Kernladung wird durch stärker gebundene Elektronen abgeschirmt
- daraus resultiert eine reduzierte effektive Kernladung
- Grad der Abschirmung hängt von Lage der Elektronenschale ab
- effektive Ladung ist Summe aller abschirmenden Elektronen



Energieniveaus im Mehrelektronen-Atom

$$E_{ges} = - \frac{1}{8} \frac{m_e e^4}{\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z_{eff}^2}{n_{QM}^2}$$

Rydbergkonstante R_∞

$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2 4p^0 4d^0 4f^0$	Z
2	8	18	1	Anzahl Protonen 30
$2 \cdot 1.0$	$2 \cdot 1.0 + 6 \cdot 1.0$	$2 \cdot 0.85 + 6 \cdot 0.85 + 10 \cdot 0.85$	$1 \cdot 0.35$	Abgeschirmte Ladung 25.65 für das 4s Elektron

Effektive Ladung beträgt $Z_{eff} = 4.35$

Diagnose

- Abschirmung innerhalb derselben Schale, z.B (ns vs np): Faktor 0.35; 1s-Orbital: Faktor 0.30
- Abschirmung durch darunter liegende Schale (n-1, s,p,d,f): Faktor 0.85
- Abschirmung durch noch tiefere Schale 1.0 (n-m, s,p,d,f und m>2): Faktor 1.0 also vollständig
- Elektronen, die schwächer gebunden sind, schirmen die Kernladung NICHT ab

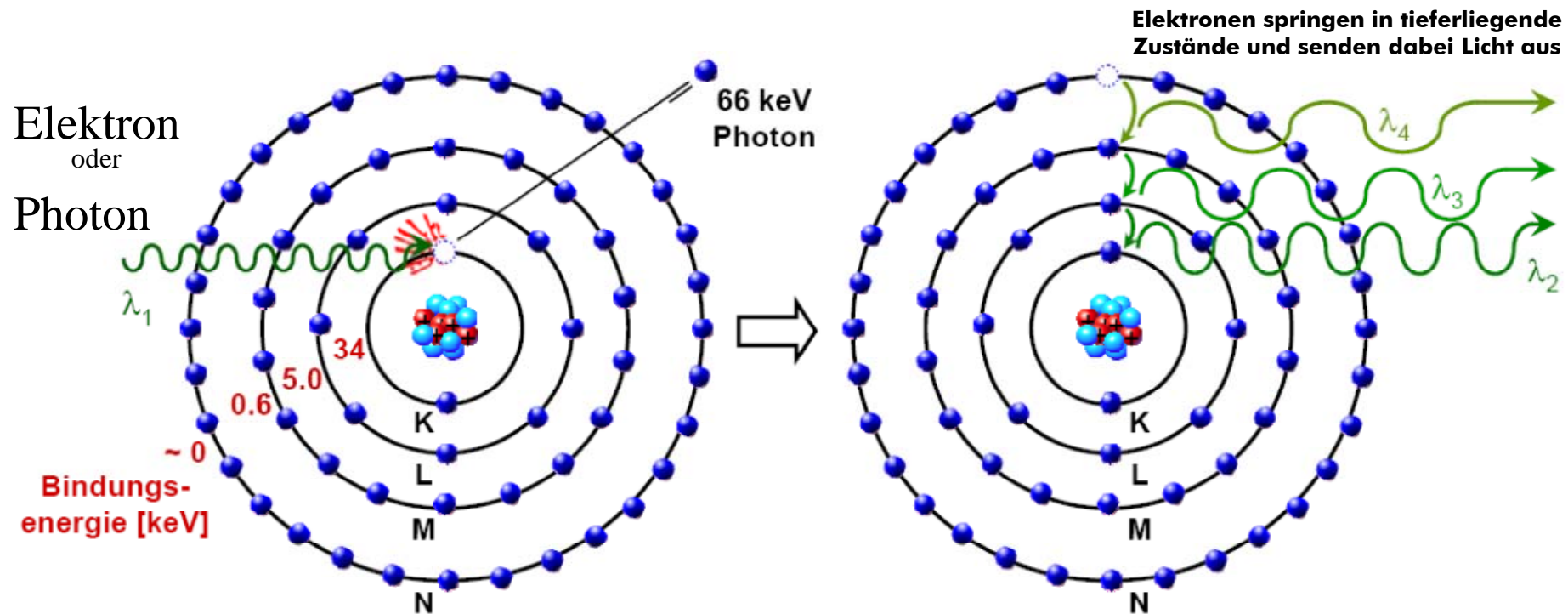


Bohr für schwere Elemente

Wasserstoffähnliche Atome

Symptome

Newtonsche Mechanik bei inelastischem Stoß von Elektronen auf inneren Schalen



Diagnose

- Bezeichnung der Schalen K (innerste), L, M, ... ist Konvention
- Elektronen in inneren Schalen schirmen Kernladung ab
- effektive Kernladung für Elektronen in den Schalen ist reduziert durch innere Elektronen
- erhebliche Energie ist notwendig, um Elektronen aus tiefliegenden Niveaus herauszulösen

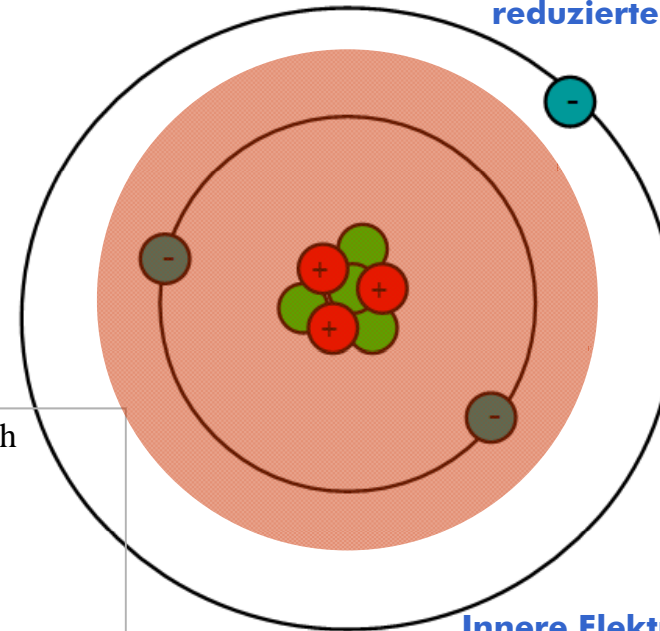
Bohr für schwere Elemente

Wasserstoffähnliche Atome

Symptome

Energie charakteristischer Röntgenstrahlung kann durch Näherungsformel berechnet werden

Valenzelektronen sieht reduzierte Kernladung



Innere Elektronen schirmen Kernladung ab

Lyman, Balmer, Paschen für den optischen Spektralbereich

$$h\nu_{\text{optisch}}^{n \leftarrow m} \sim \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$$h\nu_{\text{xray}}^{n \leftarrow m} \sim \left(Z - K \right)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Lyman, Balmer, Paschen für den Röntgenbereich

Diagnose

- Elektronen in inneren Schalen schirmen die positive Ladung des Kerns ab
- effektive Ladung für Elektronen in den Schalen ist reduziert auf $Z-K$
- elektronische Übergänge in inneren Schalen setzt hochenergetische Strahlung frei

Bohr für schwere Elemente

Wasserstoffähnliche Atome

Symptome

Berechne Wellenlänge beim Übergang von L- (m=2) nach K-Schale (n=1)

$$h\nu_{\text{optisch}}^{n \leftarrow m} = \frac{hc}{\lambda_{\text{optisch}}^{n \leftarrow m}} \sim \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$$\frac{\lambda_{\text{xray}}^{n \leftarrow m}}{\lambda_{\text{optisch}}^{n \leftarrow m}} = \frac{1}{(Z - K)^2}$$

$$h\nu_{\text{xray}}^{n \leftarrow m} = \frac{hc}{\lambda_{\text{xray}}^{n \leftarrow m}} \sim (Z - K)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

example

Lyman- α Emission auf innerste Bahn Wasserstoff (Z=1)

$$\lambda_{\text{H}}^{1 \leftarrow 2} = 122 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{W}}^{1 \leftarrow 2} = \frac{\lambda_{\text{H}(Z=1)}^{n=1, m=2}}{(Z - K)^2} = \frac{122 \text{ nm}}{73^2} = 0.023 \text{ nm}$$

Im Vergleich dazu Emission auf innersten Bahnen Wolfram (Z=74) und K=1

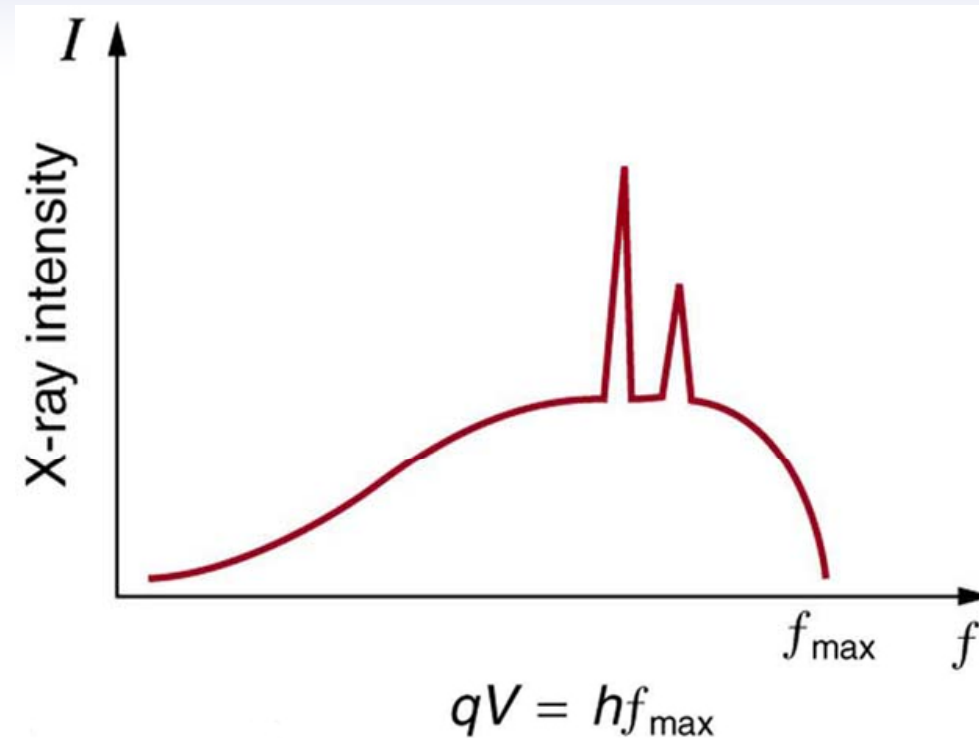
Wolfram
74
W
183,84

Diagnose

Elektronische Übergänge in inneren Schalen führen zur Emission äußerst kurzweiliger Strahlung

Beiträge zum Röntgenspektrum

Charakteristische Strahlung



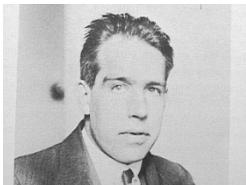
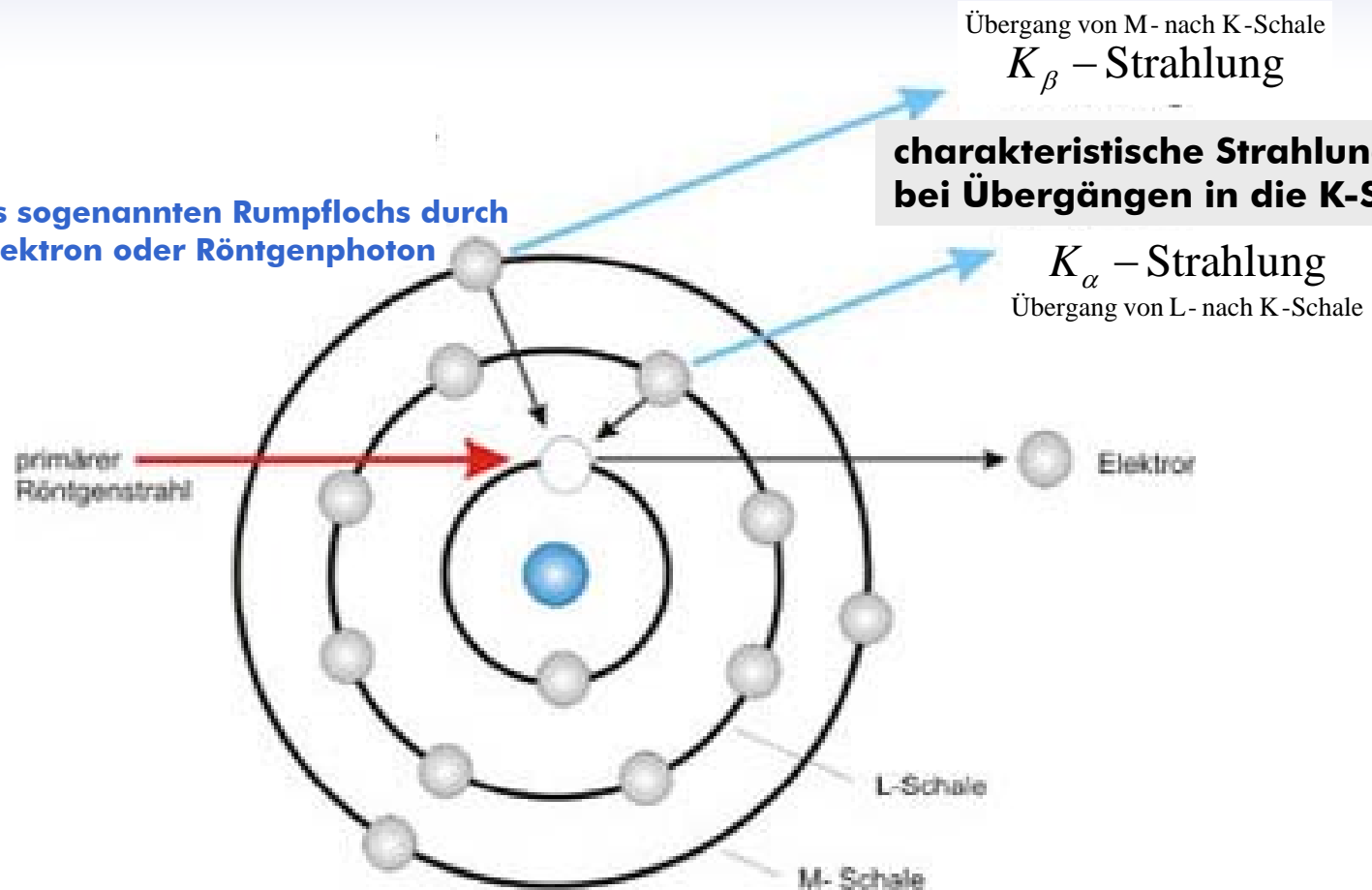
- hochenergetische Elektronen können gebundene Elektronen herausschlagen
- interessant sind dabei stark gebundene Elektronen aus inneren Schalen des Atoms
- Resultat ist ein stark angeregtes Atom (man sagt *Loch* in innerer Schale)
- Elektron aus höherer Schale springt in energetisch tieferliegenden, unbesetzten Zustand
- freiwerdende Energie wird in Form elektromagnetischer Strahlung abgegeben
- Energie der Röntgenquanten entspricht Energiedifferenz der Bindungszustände
- Photonenenergie ist charakteristisch für das Element des Anodenmaterials
- charakteristischen Röntgenstrahlung hängt NICHT von Energie einfallender Elektronen ab



Beitrag EINS zum Röntgenspektrum

Charakteristische Strahlung

Erzeugung eines sogenannten Rumpflochs durch energetisches Elektron oder Röntgenphoton

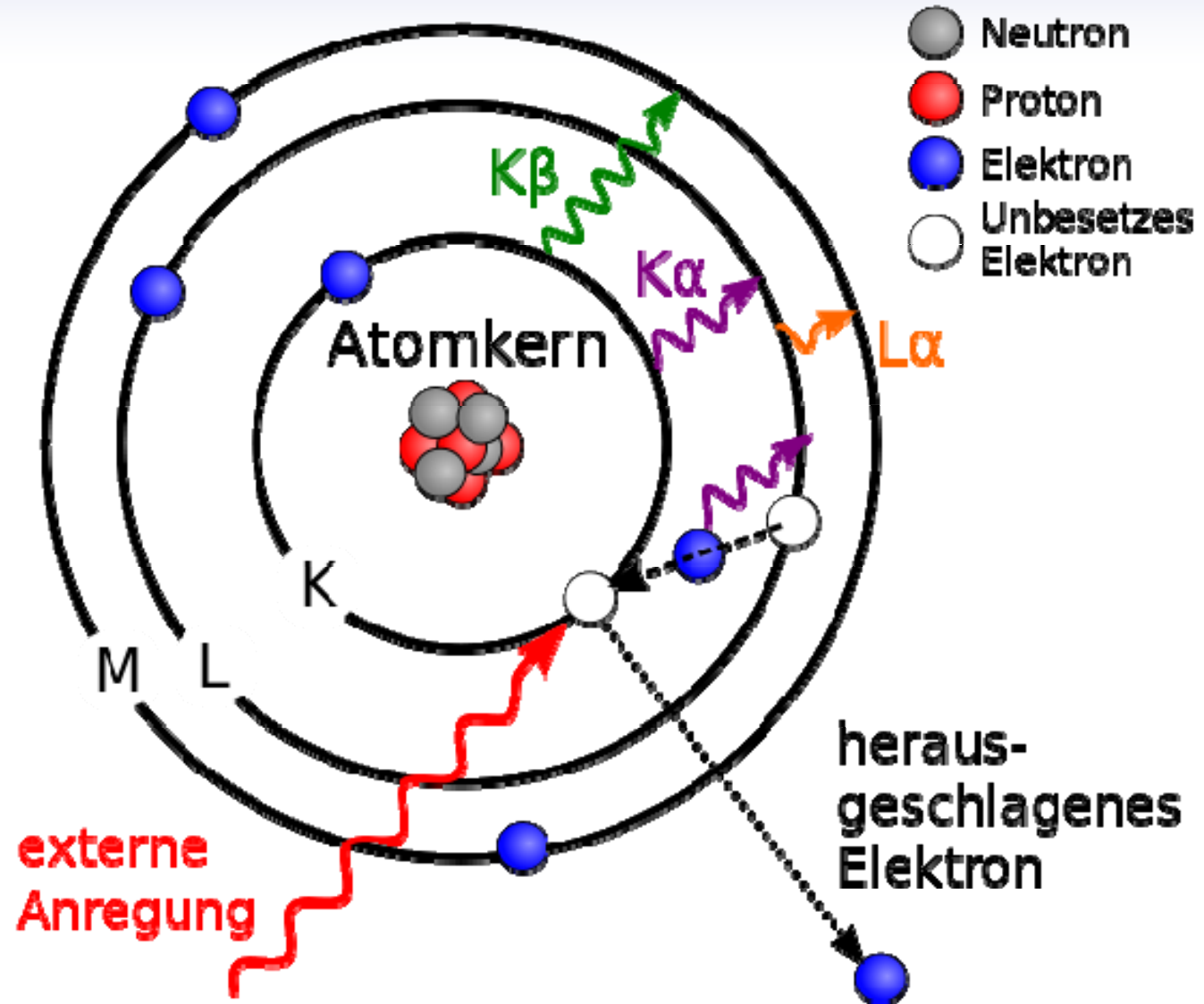


Diagnose

- kinetische Energie der Elektronen muss höher sein als Elektronenbindungsenergie in Schale
- elektronische Übergänge kernnaher Elektronen führen zu Aussendung elementspezifischer Strahlung durch Röntgenfluoreszenz

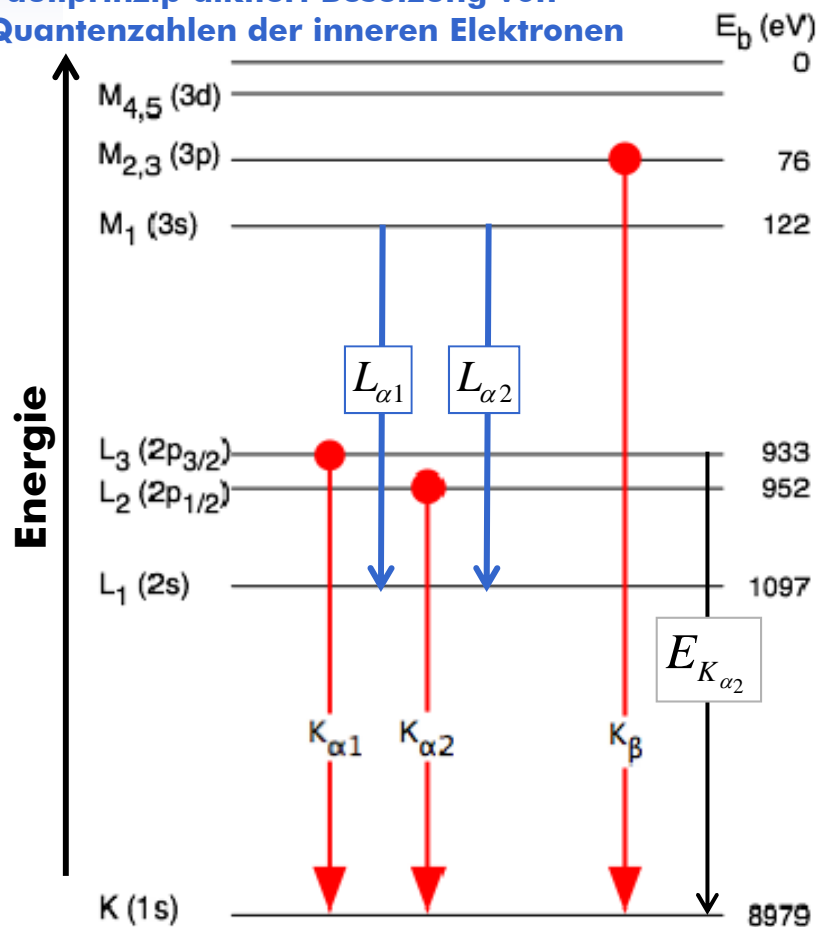
Notation

K_{α} , K_{β} , L_{α} , ...



Loch auf innerster Bahn K-Strahlung

Pauliprinzip diktiert Besetzung von
Quantenzahlen der inneren Elektronen



Faustregel, um Wellenlänge aus Photonenenergie zu berechnen

$$\lambda_{xray}^{min} [\text{nm}] = \frac{1.24}{E_e [\text{keV}]}$$

$$E_e [\text{keV}] = \frac{1.24}{\lambda_{xray}^{min} [\text{nm}]}$$

Faustregel, um Photonenenergie aus Wellenlänge zu berechnen

example

Energie des emittierten Röntgenphotons

$$E_{K_{\alpha 2}} = E(K) - E(L_2)$$

$$E_{K_{\alpha 2}} = 8879 \text{ eV} - 952 \text{ eV}$$

$$E_{K_{\alpha 2}} = 7927 \text{ eV}$$

$$\lambda_{K_{\alpha 2}} = \frac{1.24}{7.927 \text{ eV}} = 0.102 \text{ pm}$$

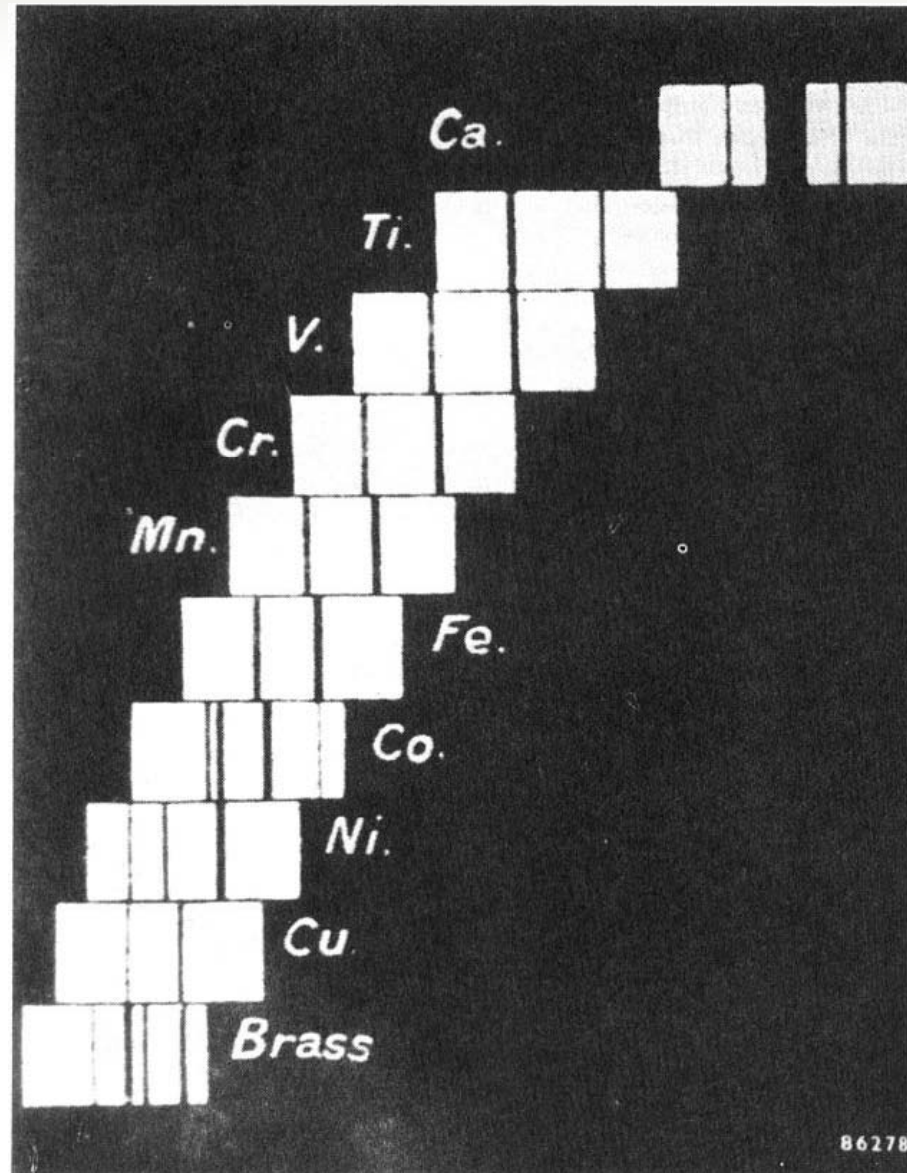
Wellenlänge der Röntgenstrahlung

Diagnose

- Emission Röntgenphoton erfolgt beim Übergang von äußerer (L, M, ...) auf innerste Schale (K)
- je länger der Pfeil, desto höher ist Energie des Röntgenphotons (Energieskala)

Thema Röntgen

Mosley Gesetz



Notation im Periodensystem

Ordnungszahl

Symptome

Ordnungszahl ist maßgebliche Größe für Einordnung chemischer Elemente in Periodensystem

Mass number

Number of protons and neutrons in atom



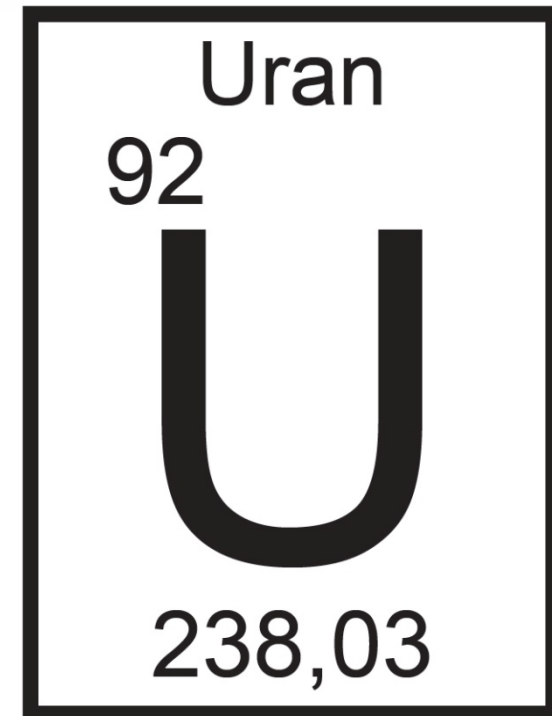
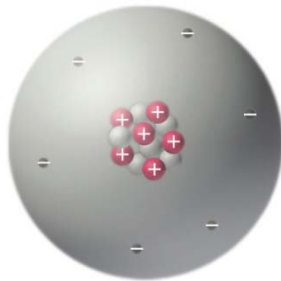
Atomic symbol
Abbreviation used to represent atom in chemical formulas

Atomic number

Number of protons in atom



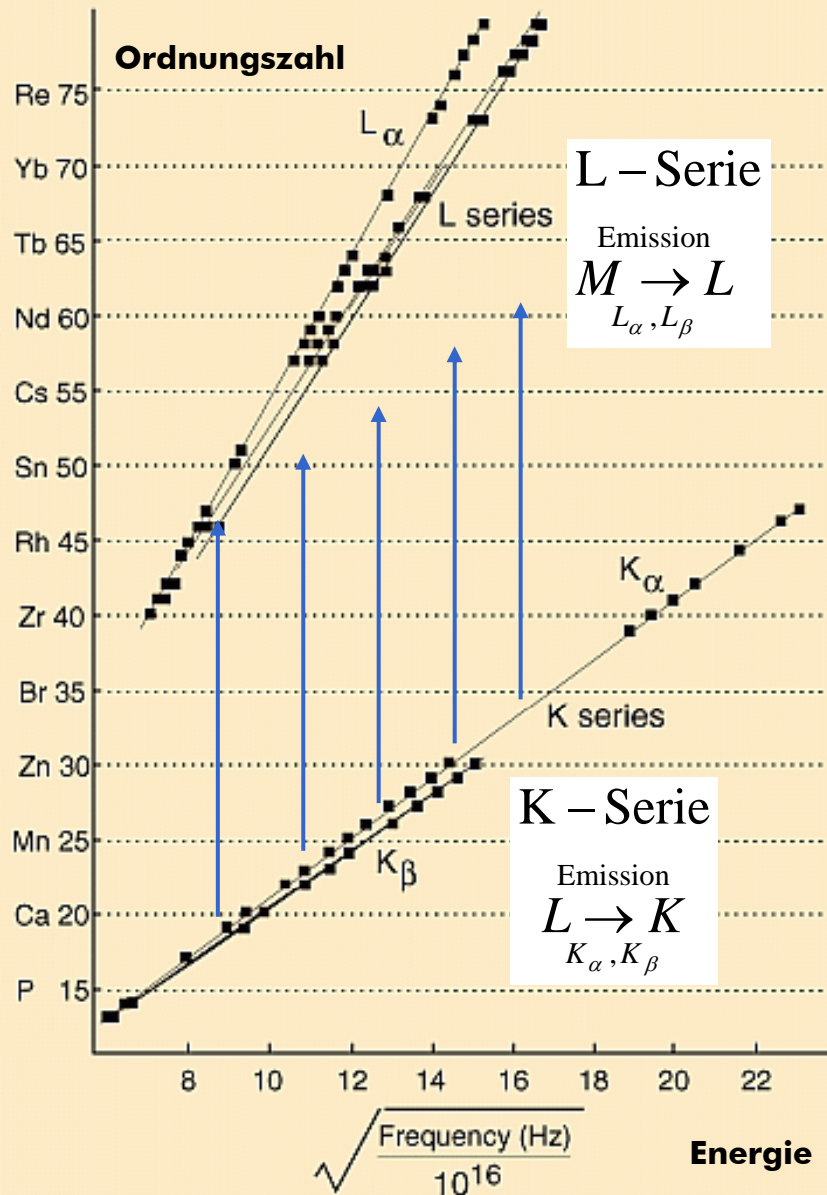
6 protons \oplus
6 neutrons \ominus
6 electrons \ominus



Diagnose

- Ordnungszahl entspricht der Kernladungszahl eines Elementes
- Kernladungszahl ist gleich Anzahl Protonen in Atomkern
- Kernladungszahl ist gleich Anzahl Elektronen in Elektronenhülle
- Ordnungszahl charakterisiert die Elemente des Periodensystems
- Ordnungszahl wird dem Elementsymbol als Subskript vorangestellt
- Ordnungszahl steht unter der Massenzahl des Elements

Röntgenemission Elementspezifisch



Diagnose

- Abstände vergrößern sich mit Ordnungszahl (siehe blaue Pfeile)
- charakteristische Strahlung gibt Hinweis auf Energieabstände auf inneren Bahnen
- charakteristische Strahlung zeigt ähnliches Verhalten für ALLE Elemente

Röntgenemission Elementspezifisch

This suggests that there is a gradual increase of *something* as we move higher up in the periodic table. This number is none other than the number of protons, what we call today as the *atomic number*. So, elements were arranged thereafter not based on the atomic weight but based on the atomic number (Moseley 1913)

Group 0	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
	H 1														
He 2	Li 3		Be 4		B 5		C 6		N 7		O 8		F 9		
Ne 10	Na 11		Mg 12		Al 13		Si 14		P 15		S 16		Cl 17		
Ar 18	K 19		Ca 20		Sc 21		Ti 22		V 23		Cr 24		Mn 25		Fe 26, Co 27, Ni 28
Kr 36	Cu 29		Zn 30		Ga 31		Ge 32		As 33		Se 34		Br 35		Ru 44, Rh 45, Pd 46
	Rb 37		Sr 38		Y 39		Zr 40		Nb 41		Mo 42		-		
Xe 54	Ag 47		Cd 48		In 49		Sn 50		Sb 51		Te 52		I 53		Os 76, Ir 77, Pt 78
	Cs 55		Ba 56		57-71*		Hf 72		Ta 73		W 74		Re 75		
Rn 86	Au 79		Hg 80		Tl 81		Pb 82		Bi 83		Po 84		-		
	-		Ra 88		Ac 89		Th 90		Pa 91		U 92				

Periodensystem der Elemente (Stand 1930)



Henry Moseley
1887-1915

Diagnose

- Ordnungszahl ist KEINE willkürliche gewählte Zahl
- Aufspaltung der K- und L-Linien erst später durch Entdeckung des Elektronenspins erklärt

Bedeutung Mosley Gesetz

Symptome

- mit steigender Ordnungszahl steigt Energiedifferenz zwischen K- und L-Schale an
- K_α -Linie verschiebt sich mit steigender Ordnungszahl zu höheren Frequenzen

Ungefäher Abstand der Energieniveaus im Atom vs Kernladungszahl

$$E_n \sim -13.6 \text{ eV} \frac{(Z-1)^2}{n^2}$$

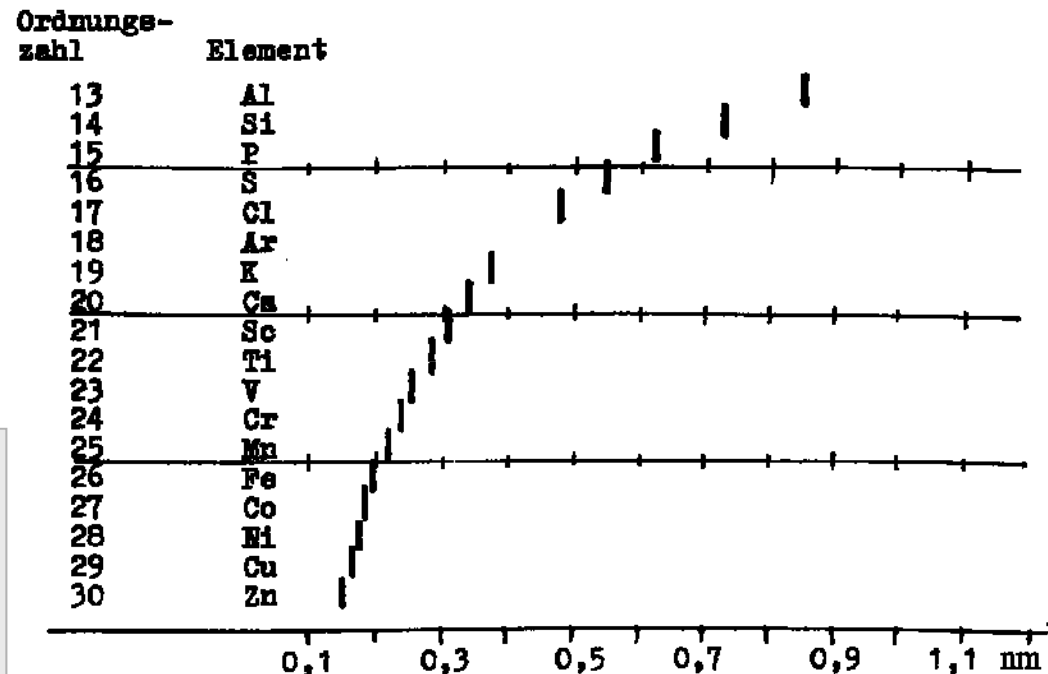
Röntgenemission aus $K \leftarrow L$ Übergang

$$E_2 - E_1 = -13.6 \text{ eV} (Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

$$E_2 - E_1 = 10.2 \text{ eV} (Z-1)^2$$

Mosley Gesetz

$$\frac{1}{\lambda_{K_\alpha}} = \frac{3R_\infty}{4} (Z-1)^2 \Leftrightarrow Z \approx \sqrt{V_{K_\alpha}}$$



Diagnose

- Integerzahl wird von Mosley als Kernladungszahl Z identifiziert
- Periodensystem muss nicht nach atomarer Masse (Mendelejew), sondern nach Z sortiert werden
- Abhängigkeit von Z von Wurzel der Frequenz erlaubt Bohr-Analyse innerer Elektronen
- Lücken im Plot bei 43, 61, 75 führen zu Vorhersage bislang unbekannter Elemente

Rhenium (Ordnungszahl 75) nachgewiesen 1925

Technetium (Ordnungszahl 43) nachgewiesen 1937

Promethium (Ordnungszahl 61) nachgewiesen 1945

Mosley Gesetz Lanthaniden

Symptome

- unentdeckte Elemente zu Beginn des 20. Jahrhundert erhebliches Problem der Chemie
- besonders problematisch waren die Lanthaniden aus der Familie der Seltenen Erden
- Chemiker waren nicht in der Lage, einzelne Elemente aus Proben (z.B. Salze) zu extrahieren

57 La lanthanum 138.905 47(7)	58 Ce cerium 140.116(1)	59 Pr praseodymium 140.907 65(2)	60 Nd neodymium 144.242(3)	61 Pm promethium [145]	62 Sm samarium 150.36(2)	63 Eu europium 151.964(1)
---	---	--	--	--	--	---

64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.925 35(2)	66 Dy dysprosium 162.500(1)	67 Ho holmium 164.930 32(2)	68 Er erbiun 167.259(3)	69 Tm thulium 168.934 21(2)	70 Yb ytterbium 173.04(3)	71 Lu lutetium 174.967(1)
--	---	---	---	---	---	---	---

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСЪ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ

	Tl = 50	Zr = 90	? = 180.		
	V = 51	Nb = 94	Ta = 182		
	Cr = 52	Mo = 96	W = 186.		
	Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4.		
	Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198		
	Ni = 59	Pd = 106,6	Os = 199.		
	Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200		
H = 1	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	U = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35	Br = 80	I = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
	Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207	
	? = 45	Ce = 92			
	?Er = 56	La = 94			
	?Yt = 60	Di = 95			
	?In = 75,6	Th = 118?			

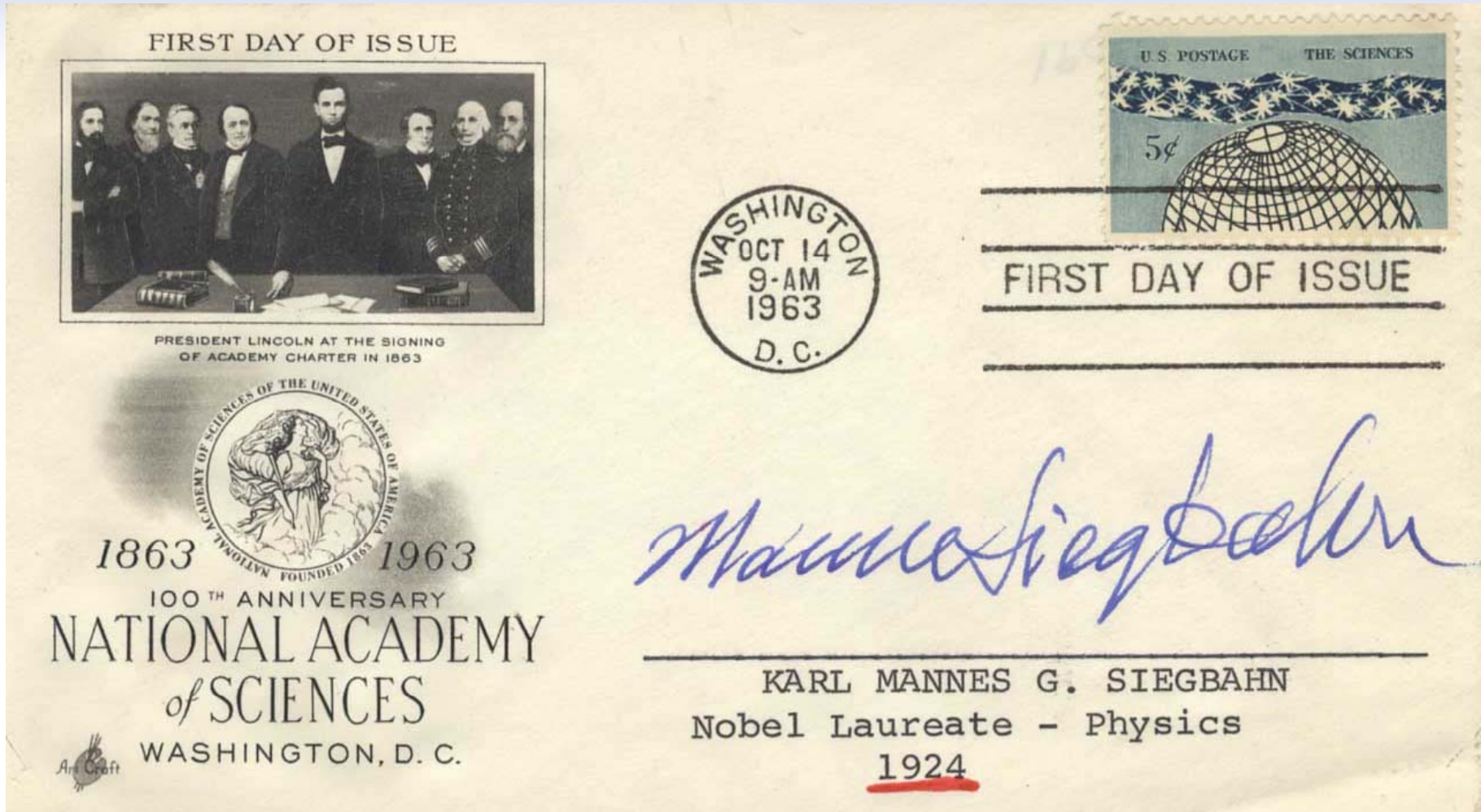
Didymium in Mendeleevs erster
Edition des Periodensystems

Diagnose

- Moseley zeigte, dass es exakt 15 Elemente in der Klasse der Lanthaniden gibt
- dies sind die Elemente Lanthan bis Lutetium
- neues chemisches Element Didymium (Di) stellte sich als Mischung anderer Elemente heraus
- Didymium ist tatsächlich Neodym und Praseodym (new twin oder green twin)



The Nobel Prize in Physics 1917 was awarded to Charles Glover Barkla for his discovery of the characteristic Röntgen radiation of the elements

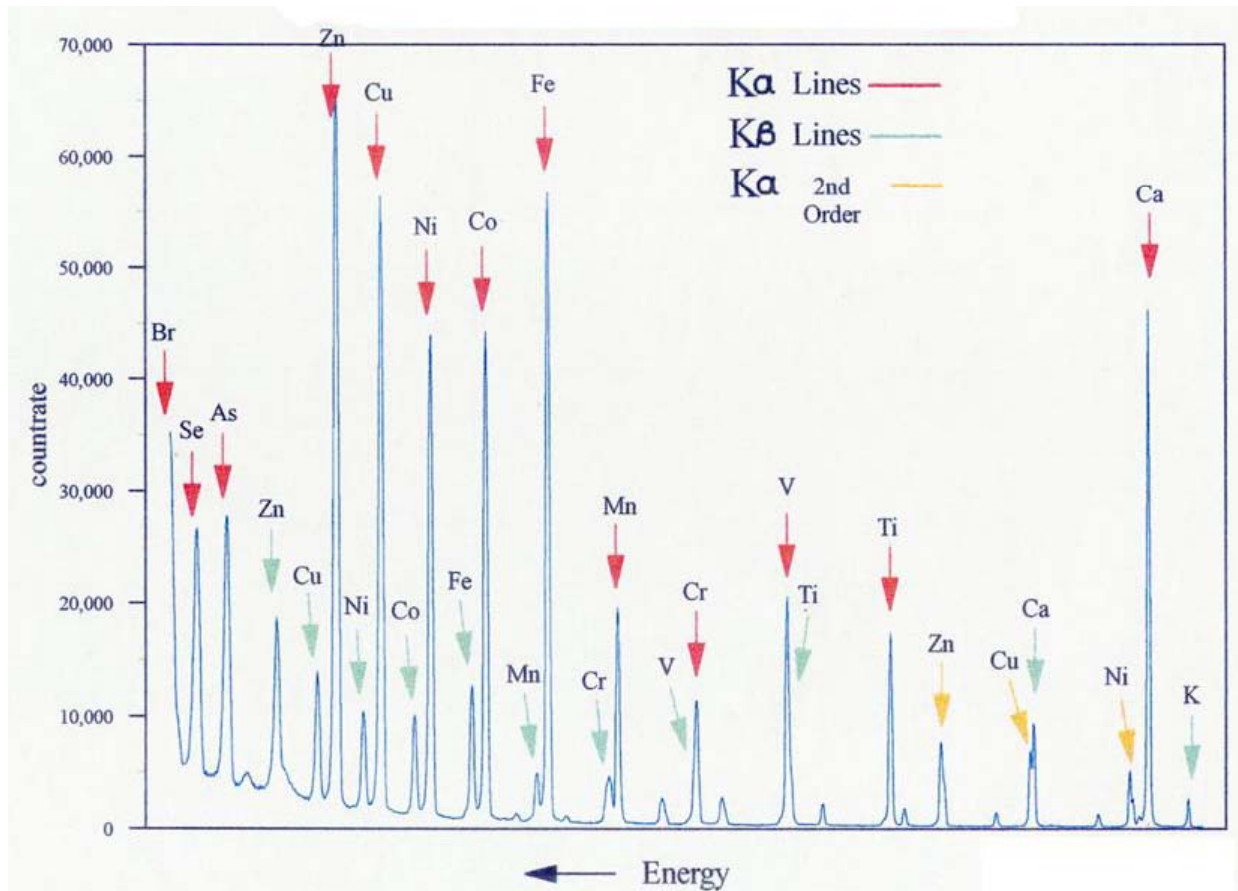


The Nobel Prize in Physics 1924 was awarded to Manne Siegbahn or his discoveries and research in the field of X-ray spectroscopy

Analyse Röntgenfluoreszenz

Symptome

Emission von charakteristischen Röntgenstrahlen einer Probe, die mit hochenergetischer Strahlung angeregt wurde



Diagnose

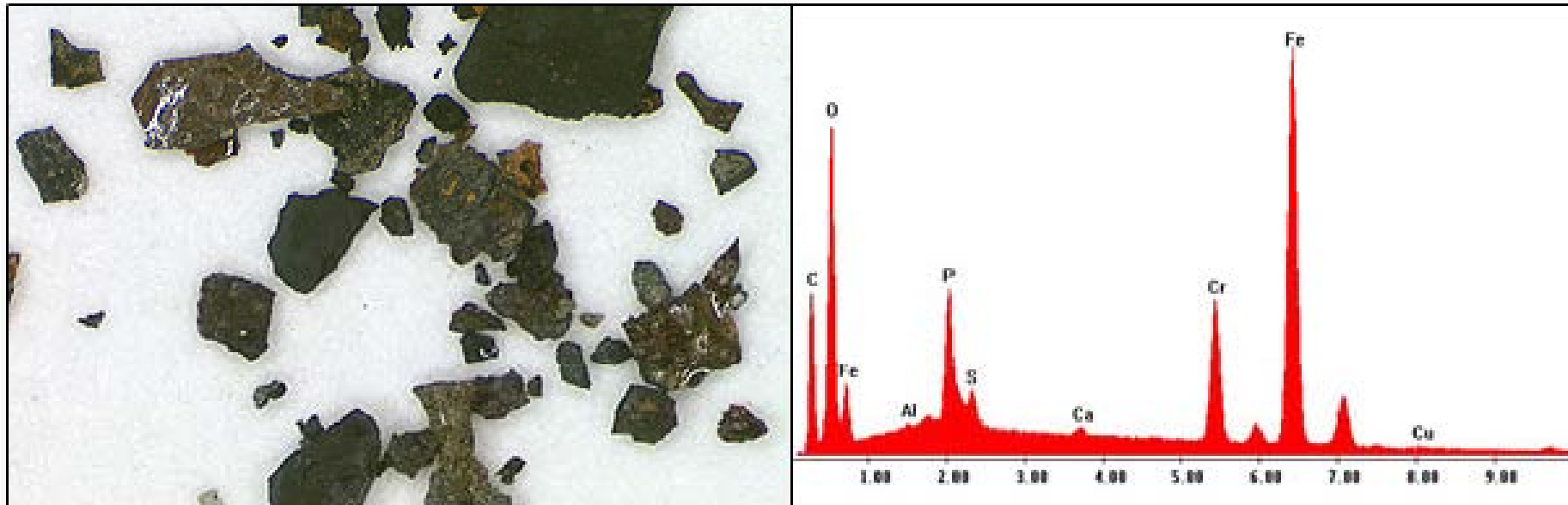
Zerstörungsfreie Bestimmung der elementaren Zusammensetzung von Materialien wie Metalle, Gläser, Keramik

energy-dispersive analysis

EDX

Symptome

- Elektronenmikroskope nutzen ebenfalls Röntgenstrahlung
- etablierte Messmethode der Materialanalytik



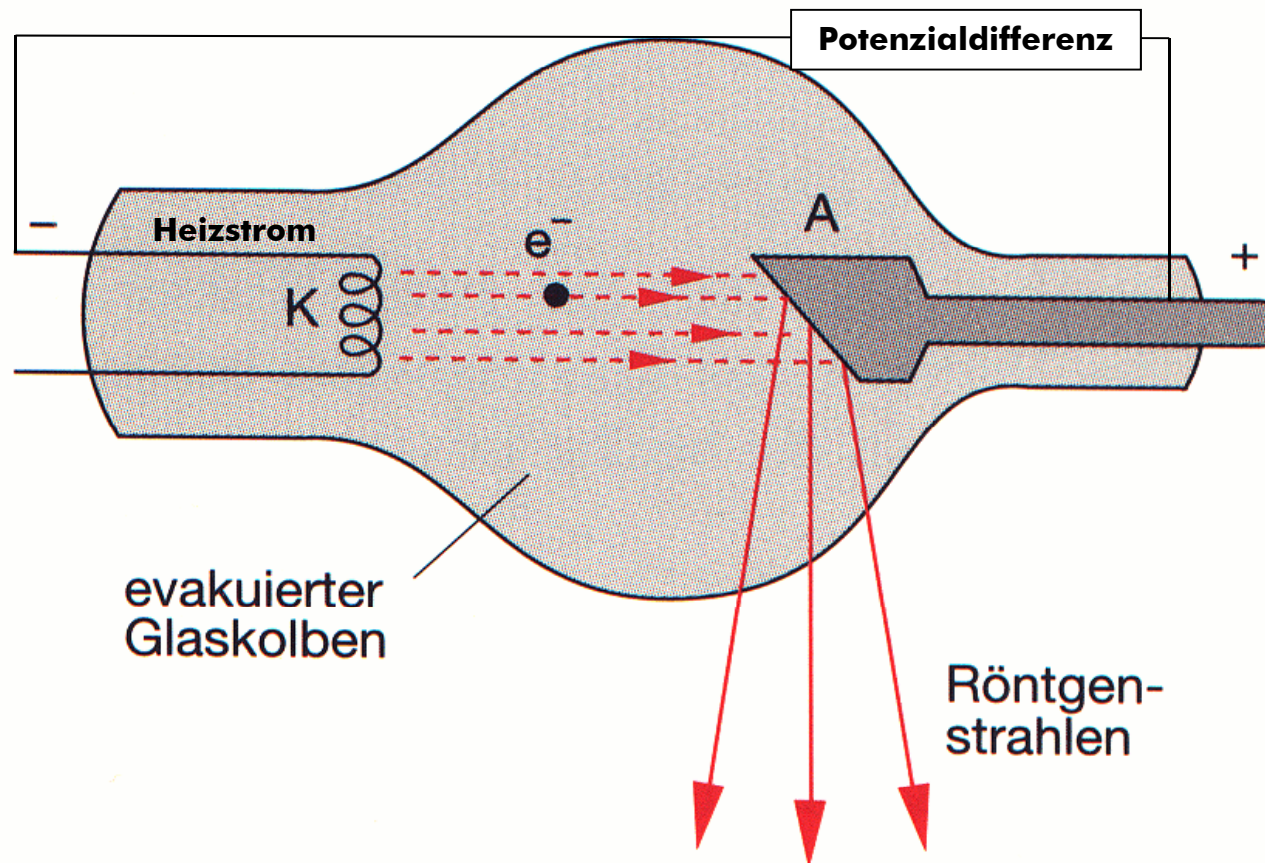
Diagnose

- Atome in Probe werden durch Elektronenstrahl einheitlicher Energie angeregt
- Röntgenstrahlung mit spezifischer Photonenenergie ist charakteristisch für jeweiliges Element
- Strahlung gibt qualitativen Aufschluss über Elementzusammensetzung der Probe

Thema Röntgen Röntgenröhre



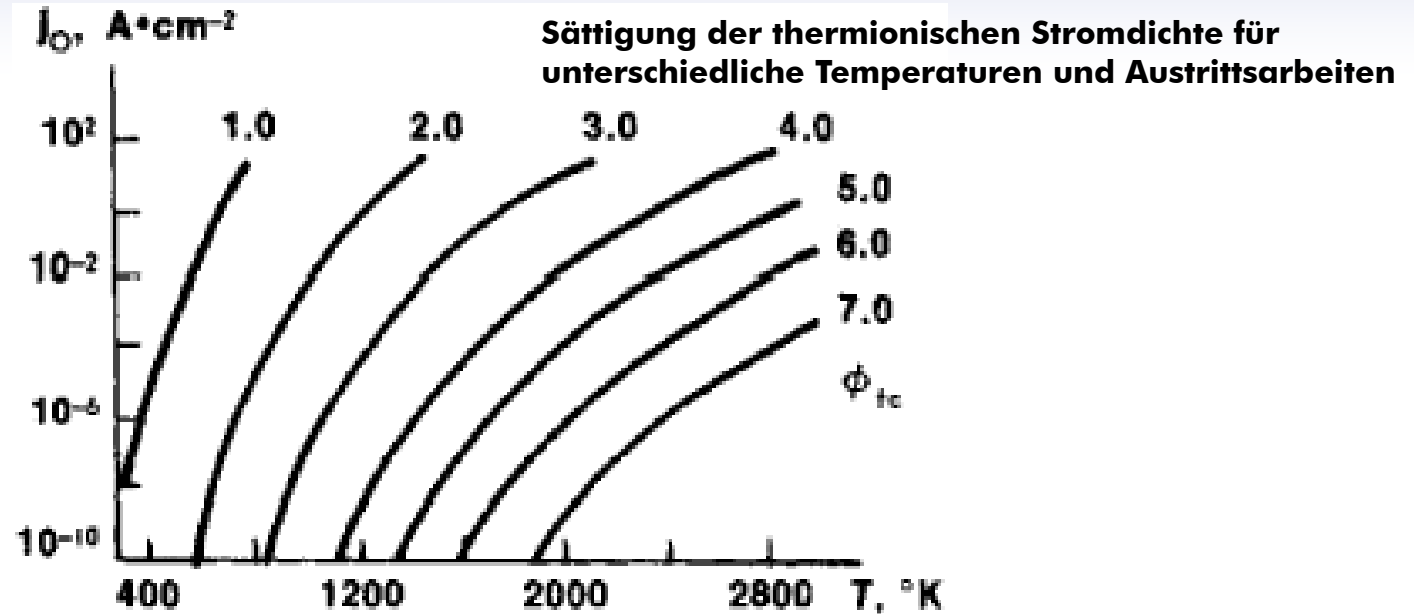
Coolidge tube Röntgenröhre



Diagnose

- Effizienz für Erzeugung von Röntgenstrahlung mit nur etwa 1% gering
- thermische Erhitzung ist Problem bei Betrieb von Röntgenröhren
- technische Lösung sind gekühlte, rotierende Anoden (sogenannte Drehanoden)

Glühemission aus heißen Körpern Richardson-Dushman Gleichung



Glühelktrischer Effekt

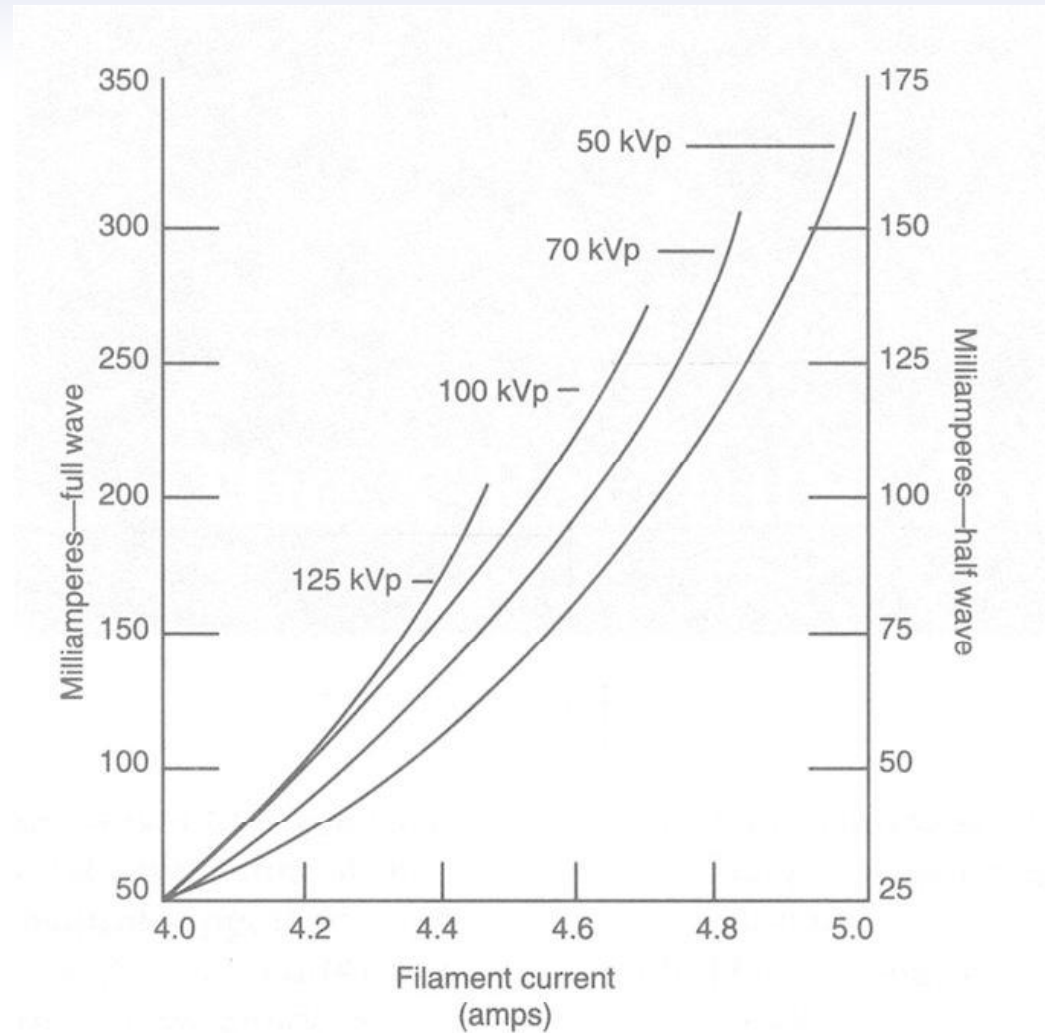
$$J_e = \frac{4\pi m_e \cdot e \cdot k_B^2}{h^3} T_K^2 \exp\left(-\frac{\text{Austrittsarbeit } W_A}{k_B T_K}\right)$$

Richardson-Konstante Temperatur des Körpers

Diagnose

- Aufheizung eines Körpers führt zur Emission von Elektronen
- Temperatur des Körpers und Austrittsarbeit spielen eine Rolle
- Stromdichte wird beschrieben durch Gleichung, die Austrittsarbeit und Temperatur vergleicht

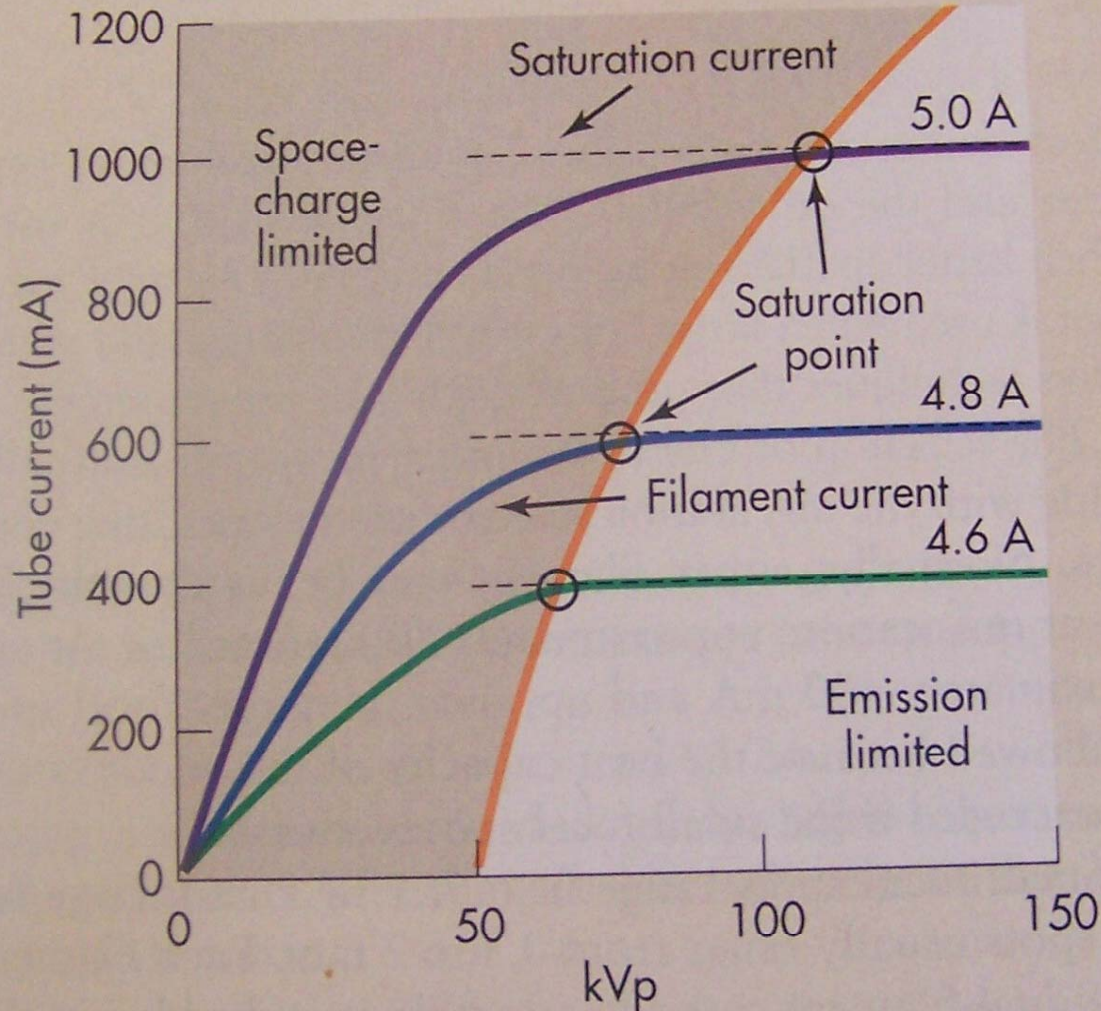
Röntgenröhre Emissionsstrom



Diagnose

Durch den Filamentstrom wird der Elektronenstrom auf die Anode gesteuert

Extrablatt



Coulomb Raumladung

Diagnose

- vor der Kathode ist Dichte der Elektronen hoch (Elektronen bewegen sich noch langsam)
- Coulombabstoßung der Ladungen untereinander limitiert Dichte der Elektronenwolke
- Phänomen Raumladung begrenzt maximalen Strom zur Anode
- Begrenzung der Strahlungsintensität der Röntgenröhre

Extrablatt

1948

Röntgenröhren

NON-SHOCKPROOF TUBES

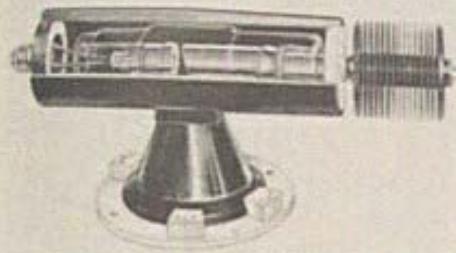


Fig. 22. Westinghouse rayproof x-ray tube, in which the beam of x-rays is limited to the orifice, and stem radiation is held to a minimum due to the close proximity of the target to the opening. Available with 2-1 mm., 3 mm., and 4-2 mm. focal spots, and 2 1/4-2 double focus.



Fig. 23. Maclett, CTS series rayproof diagnostic tube. Available in 1.5 mm., 2.5 mm., 3-2 mm., 4-2 mm., and 5 mm. focal spots and 2.5/3.0, and 2 1/4-2 double focus.



Fig. 24. Philips metalis tube, of similar design, available in 1-7 mm., 2-7 mm., 3-1 mm., and 4-1 mm. focal spots, and 1.7/3-1 and 1.7/4-1 double focus.



Fig. 25. Maclett bulb-type tube, more simple in construction and cheaper in price; available in 1.5 mm., 2-5 mm., 3-2 mm., and 3-8 mm., and in one double focus combination.



Fig. 26. Standard-Eureka tube, less complicated in construction and cheaper in price. Has line focal spot; large radiator aids in rapid dissipation of heat.



Fig. 27. Mixture tube for oil-immersed dental unit.



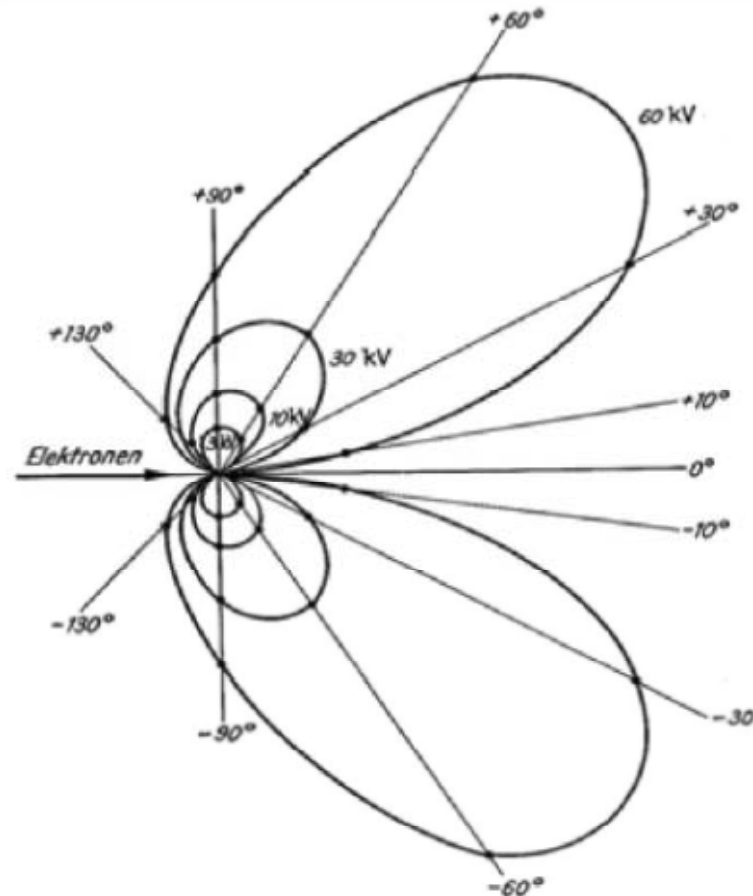
Fig. 28. For dental work a "right-angle" tube has been constructed. The outside side of this tube is grounded and the tube can be placed close to the patient's face.

Röntgenstrahlung und Relativitätstheorie

Winkelabhängigkeit

Symptome

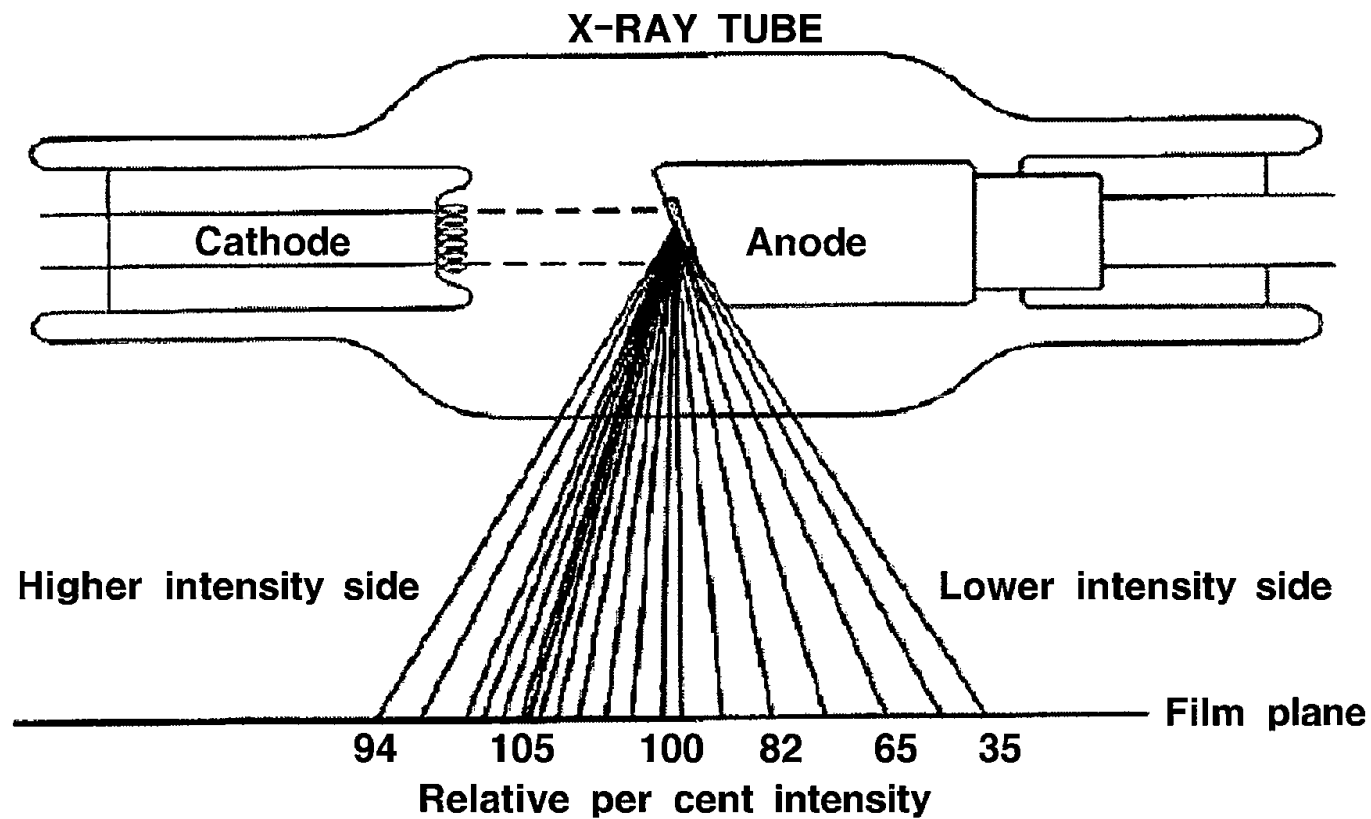
Emissionswinkel Röntgenstrahlung zeigt starke Abhängigkeit von Beschleunigungsspannung



Diagnose

- Dipolabstrahlung bei niedrigen kinetischen Energien der Elektronen
- bei höheren Energien kippt die Dipolkeule nach vorne (vergleiche Synchrotronstrahlung)

Geometrie der Anode

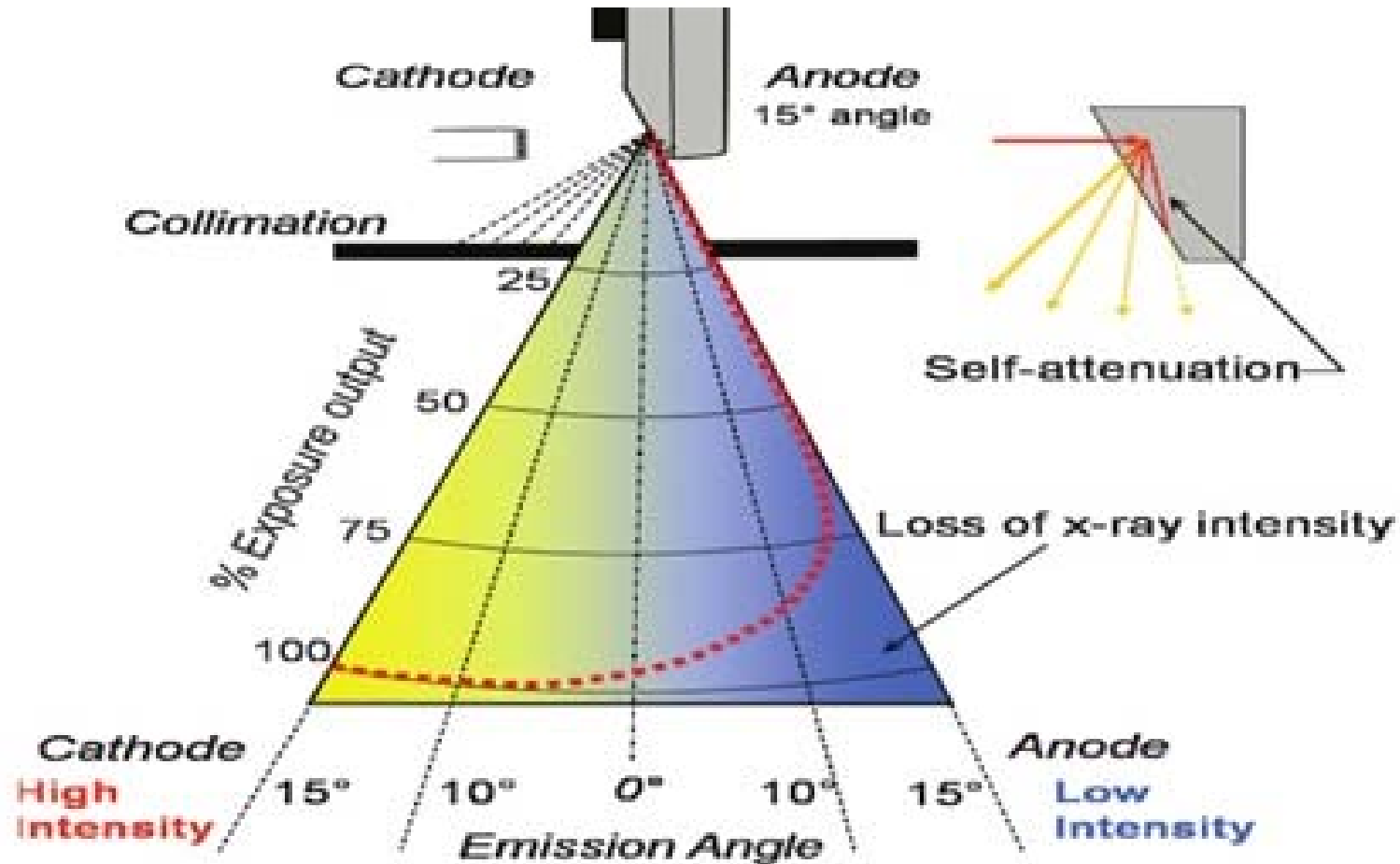


Diagnose

Röntgenemission ist aufgrund hoher Elektronenenergie nicht isotrop, sondern winkelabhängig



Geometrie der Anode Heel-Effekt

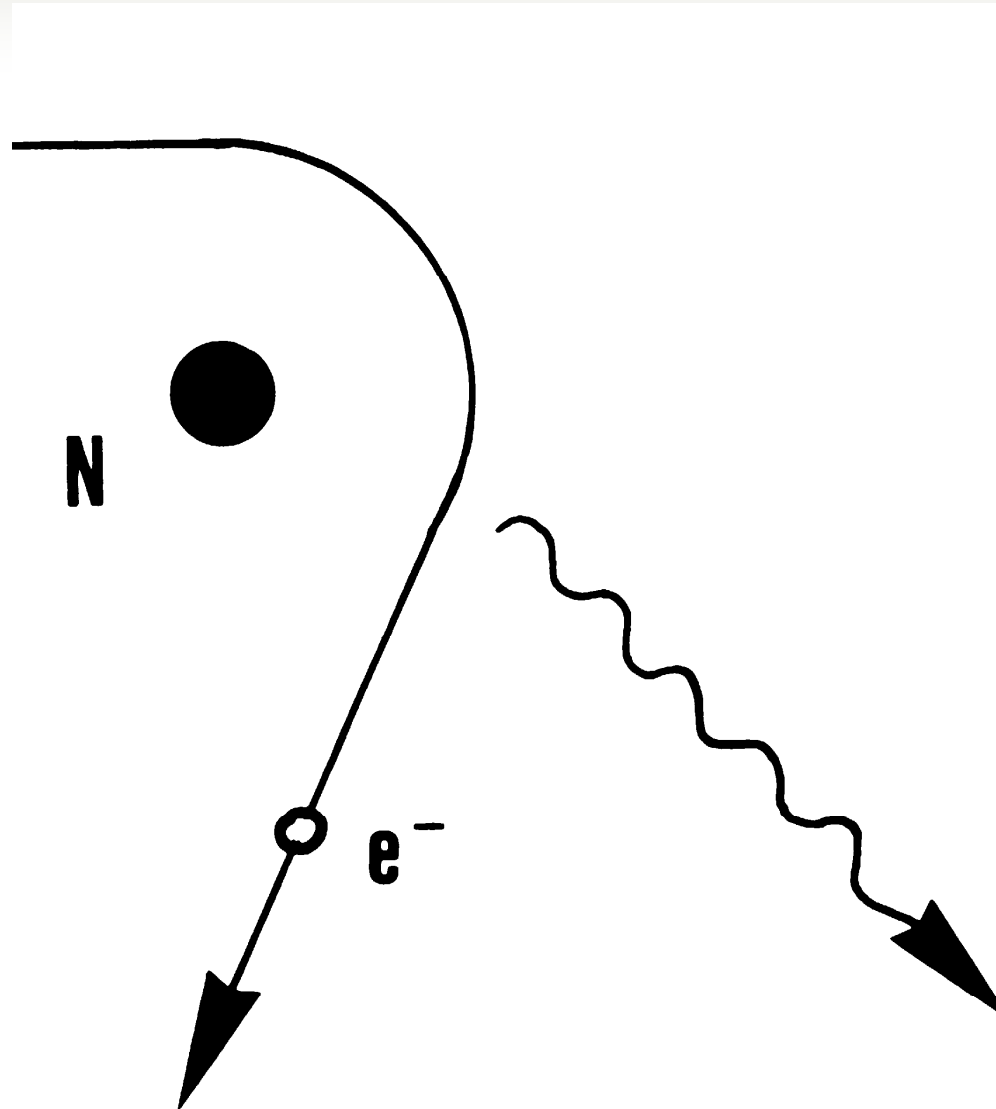


Diagnose

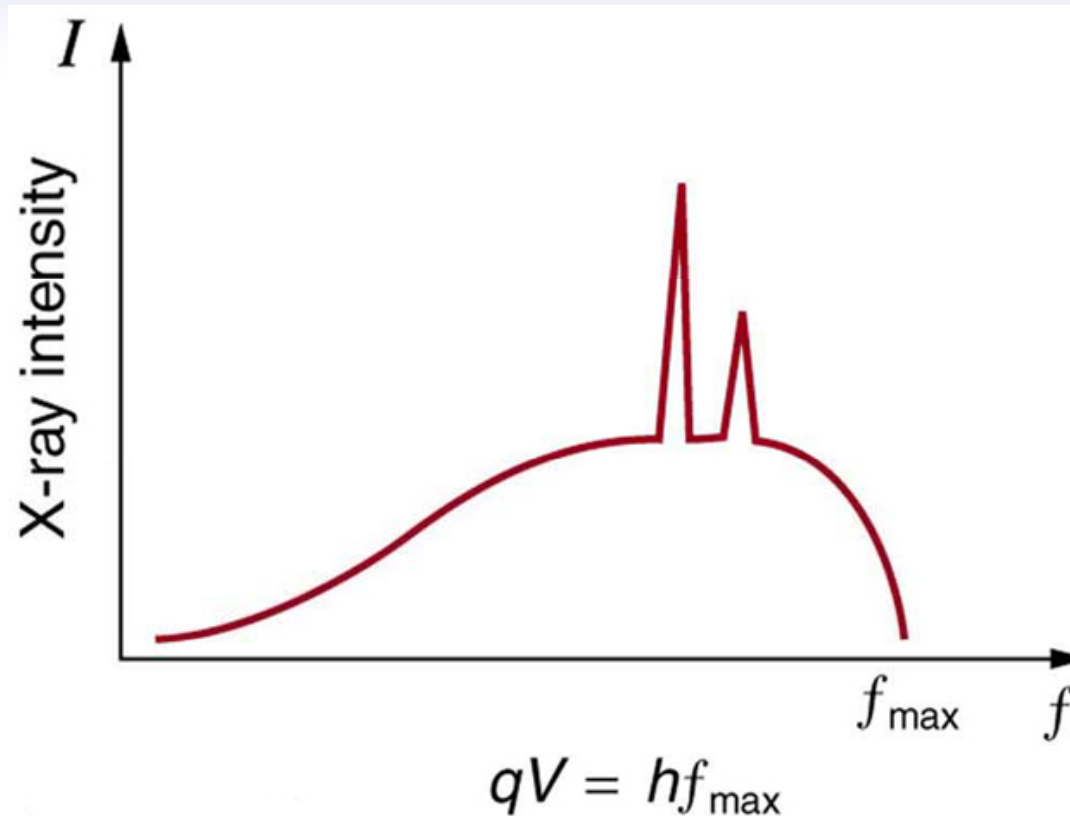
Parallel zur Oberfläche führt Selbstabsorption zu Verringerung der Strahlintensität

Thema Röntgen

Bremsstrahlung



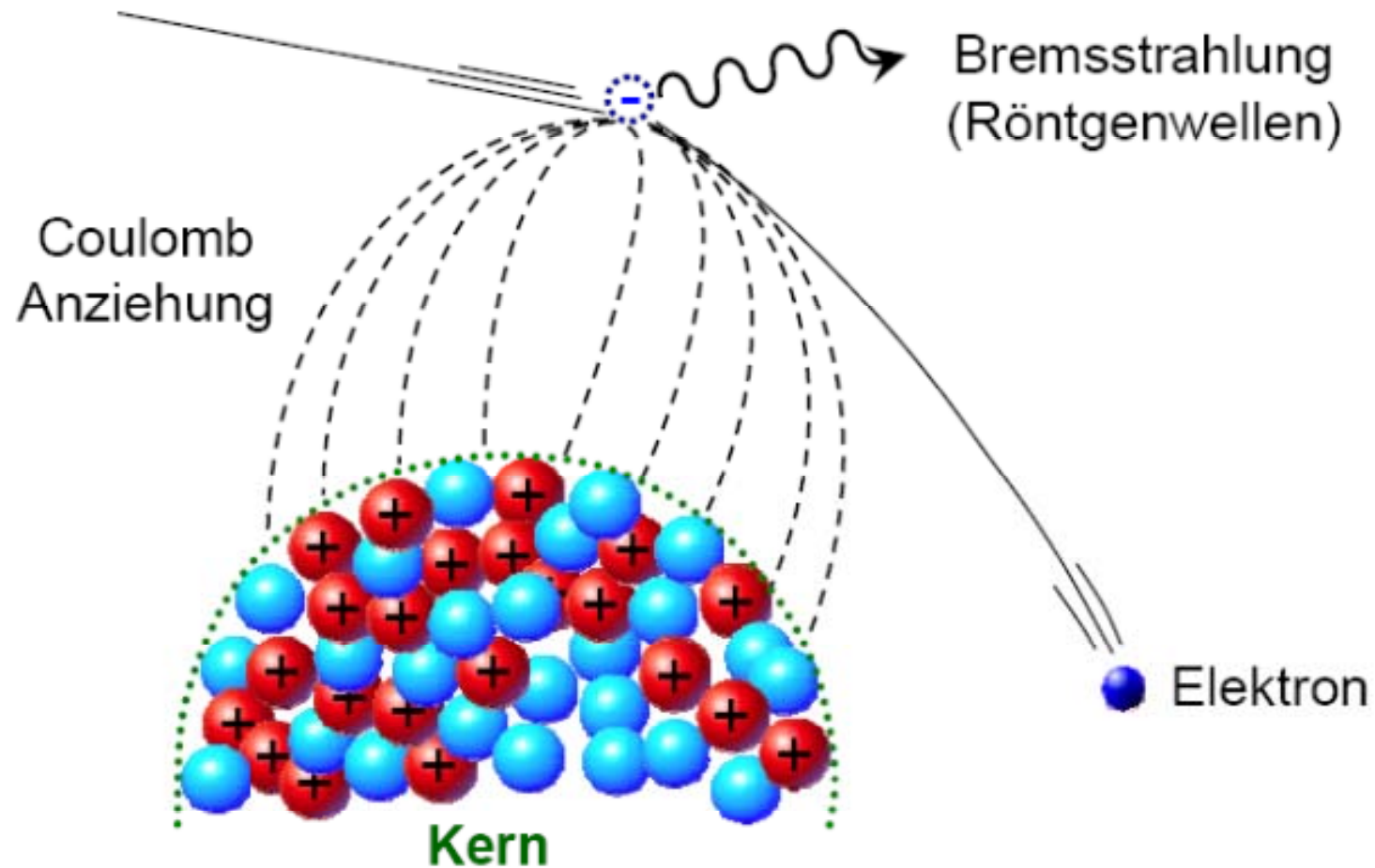
Beiträge zum Röntgenspektrum Bremsstrahlung



- hochenergetische Elektronen werden bei Eintritt in Anode stark abgebremst
- Ursache ist Wechselwirkung mit den stark positiv geladenen Kernen
- beschleunigte Ladungen strahlen, hier speziell im Röntgenbereich
- keine quantisierten Zustände sind bei Prozess beteiligt
- Energieabstrahlung ergibt deshalb kontinuierliches Spektrum
- man nennt diesen Beitrag im Röntgenspektrum den Bremsstrahlungsanteil



Bremsstrahlung



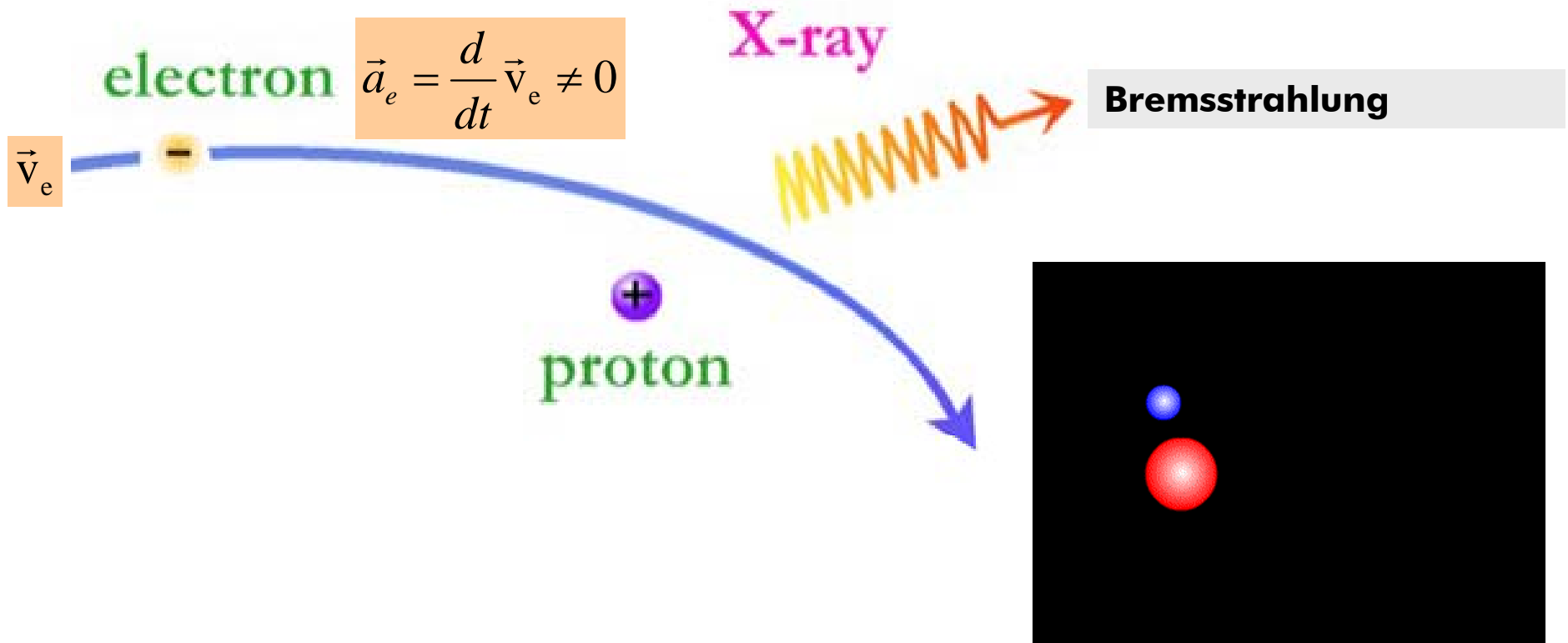
Diagnose

Streuung am Coulombpotential des Kerns

elektromagnetische Strahlung durch Beschleunigung der Elektronen im Kernbereich

Beitrag ZWEI zum Röntgenspektrum

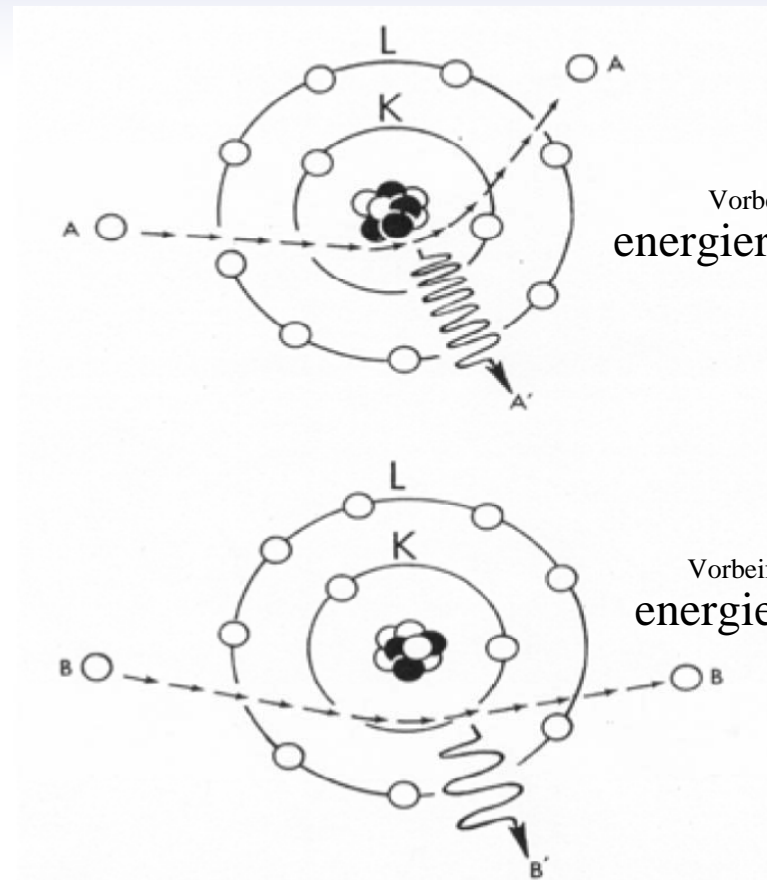
Bremsstrahlung



Diagnose

- Vorbeiflug der Elektronen in Kernnähe ändert Flugrichtung
- Beschleunigung führt zu Aussendung energiereicher elektromagnetischer Strahlung
- Abstrahlung elektromagnetischer Strahlung führt zu reduzierter kinetischer Energie
- Beitrag zum Röntgenspektrum wird deshalb Bremsstrahlung genannt

Bremsstrahlung Röntgenstrahlung



Diagnose

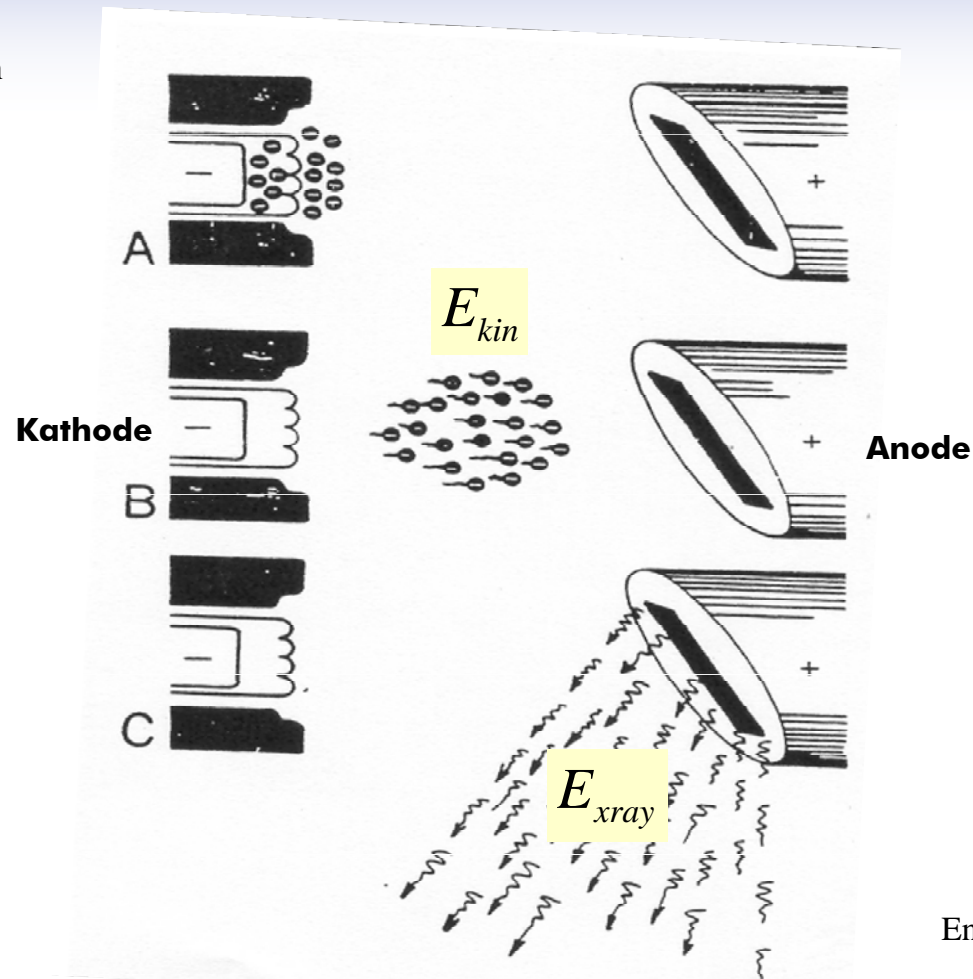
- Wellenlänge der emittierten Strahlung hängt vom Abstand zum Kern ab
- kurzwellige, energiereiche Photonen, wenn Streuung in Kernnähe
- langwellige, energieärmere Photonen, wenn Streuung in Entfernung vom Kern
- Faustregel: höhere Beschleunigung liefert höhere Photonenenergie



kinetische Energie in Photonen umwandeln Röntgenstrahlung

kinetische Energie der Elektronen

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_e v^2$$



Quantenphysik
 $E_{xray} = h\nu_{ph}$
Energie der Röntgenphotonen

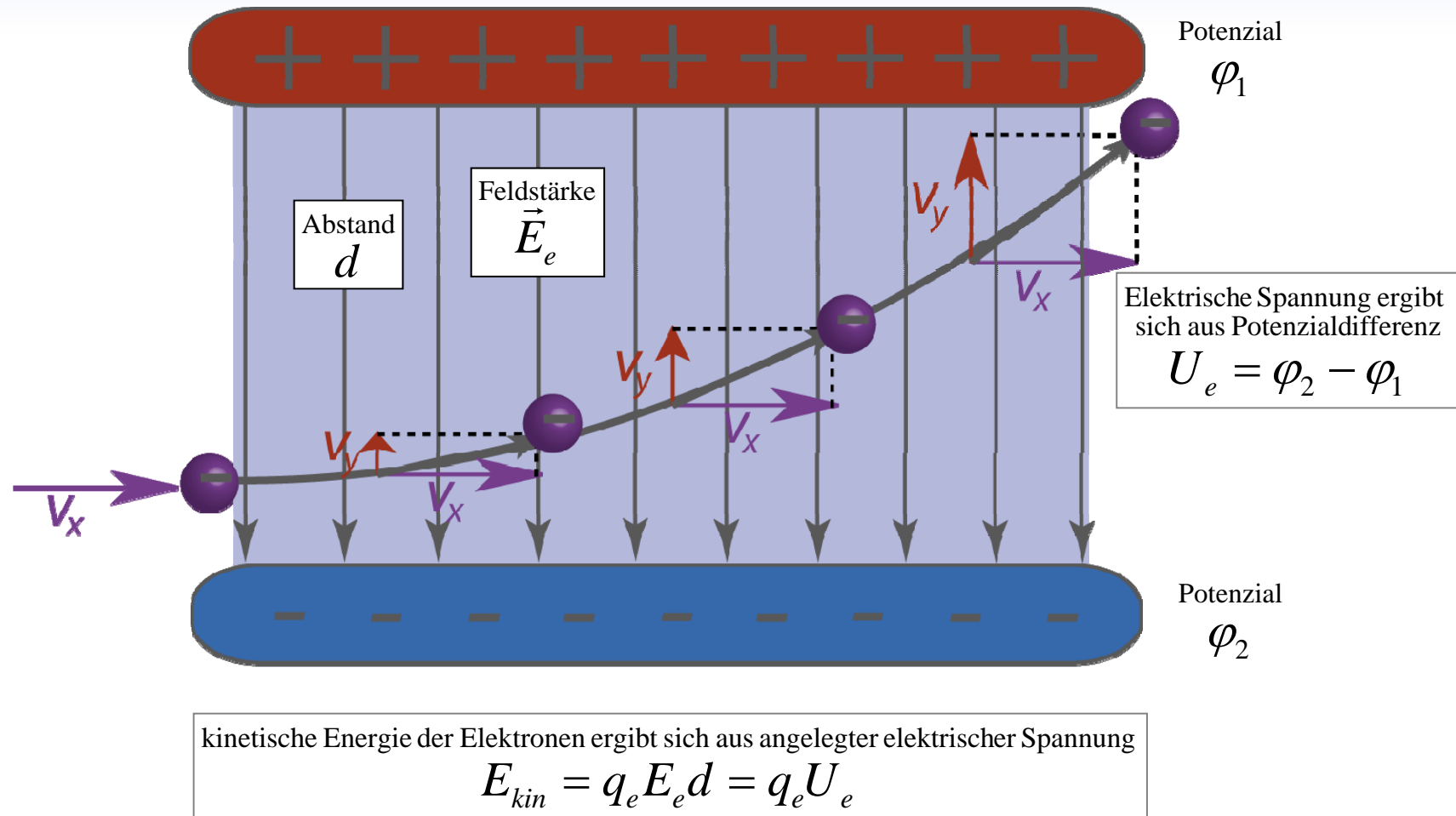
Diagnose

- Elektronen geben bei Abbremsung (beschleunigte Ladungen strahlen) in Anode Strahlung ab
- kinetische Energie des Elektrons kann VOLLSTÄNDIG in Strahlung umgewandelt werden
- Energieerhaltungssatz liefert deshalb einen Zusammenhang zwischen E_{kin} und E_{ph}



Energieerhaltung

Duane-Hunt Gesetz



Diagnose

Im elektrischen Feld werden Elektronen beschleunigt (siehe Änderung in y -Komponente)



Energieerhaltung Duane-Hunt Gesetz

Energieerhaltungssatz
kinetische Energie = Photonenenergie

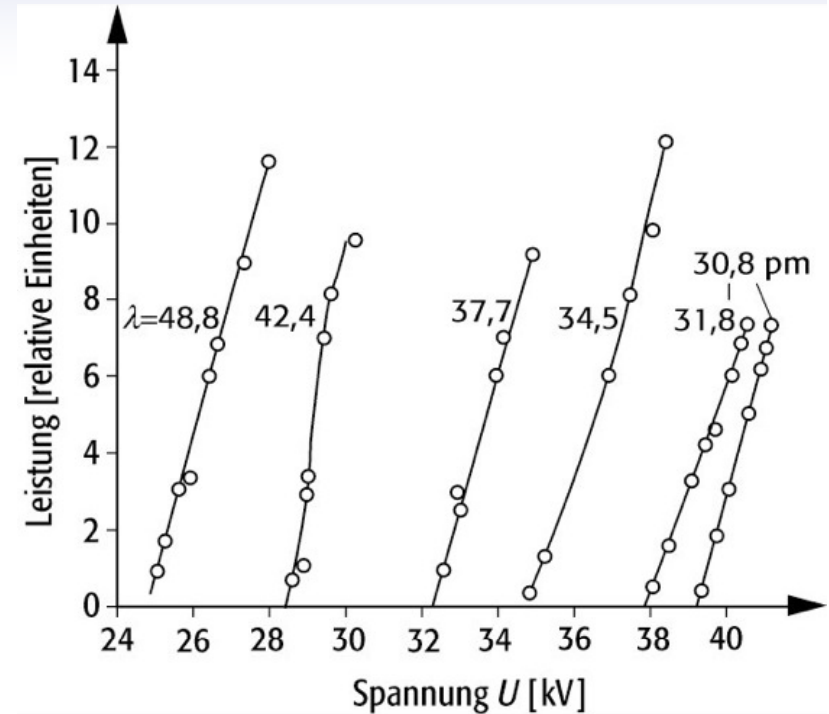
$$E_{kin} = E_{ph}$$

$$\frac{1}{2} m_e v_e^2 = h \frac{c}{\lambda_{xray}^{min}}$$

$$eU_e = h \frac{c}{\lambda_{xray}^{min}}$$

Duane-Hunt Gesetz

$$\lambda_{xray}^{min} = \frac{hc}{e U_e}$$



maximale Energie
Röntgenphoton

$$\frac{1}{E_{xray}^{max} [Hz]}$$

maximale
Röntgenfrequenz

$$\frac{1}{\nu_{xray}^{max} [Hz]}$$

minimale
Röntgenwellenlänge

$$\lambda_{xray}^{min} [nm]$$

$$\frac{1}{U_e [V]}$$

Beschleunigungsspannung

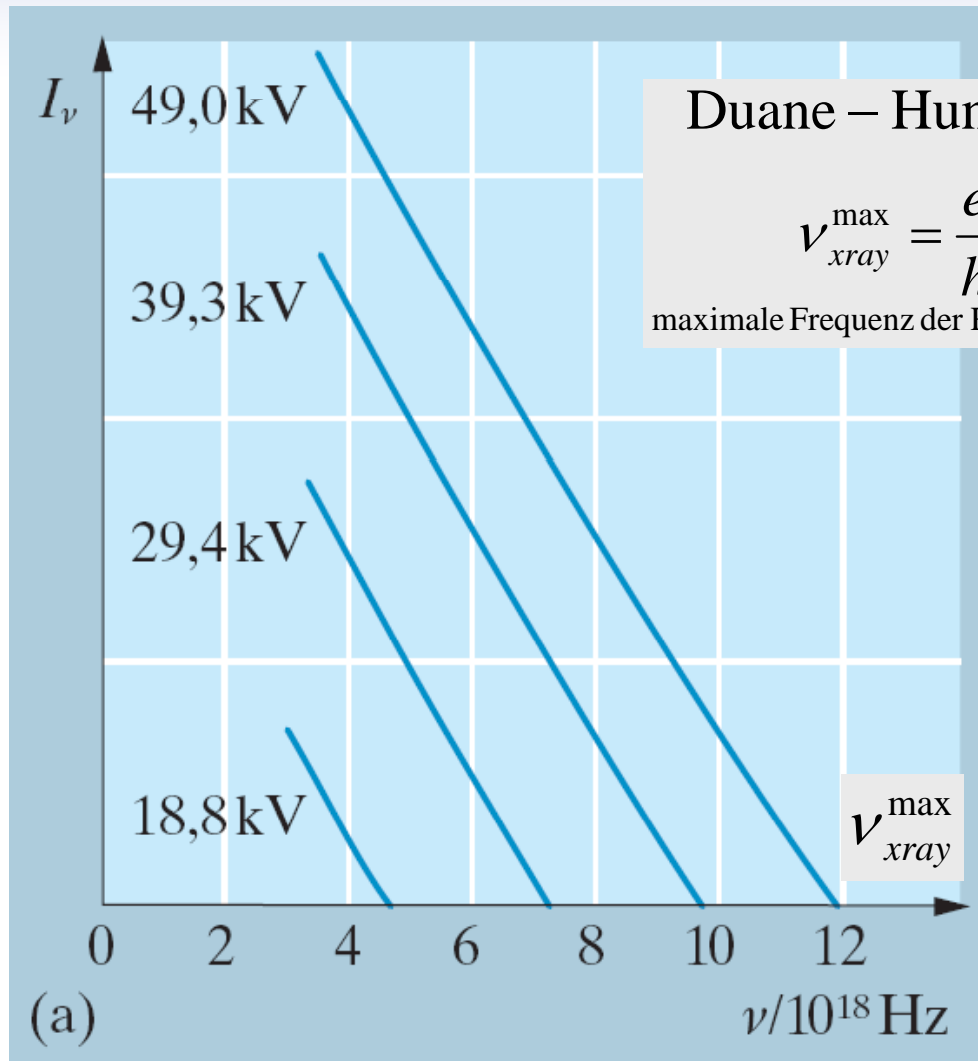
Zusammenhang zwischen minimaler Röntgenwellenlänge und Spannungsabfall zwischen Anode und Kathode

Diagnose

Kinetische Energie des Elektrons kann vollständig in Röntgenstrahlung umgewandelt werden

Röntgenstrahlung

Maximal wieviel?



Duane – Hunt Gesetz

$$\nu_{xray}^{max} = \frac{e}{h} U_e$$

maximale Frequenz der Röntgenstrahlung

example

Beschleunigungsspannung

$$U_e = 39.3 \text{ kV}$$

$$E_{kin} = eU_e = 39.3 \text{ keV}$$

kinetische Energie

minimale Wellenlänge der Röntgenstrahlung

$$\lambda_{xray}^{min} = 0.0316 \text{ nm}$$

$$\nu_{xray}^{max} = 9.5 \cdot 10^{18} \text{ Hz}$$

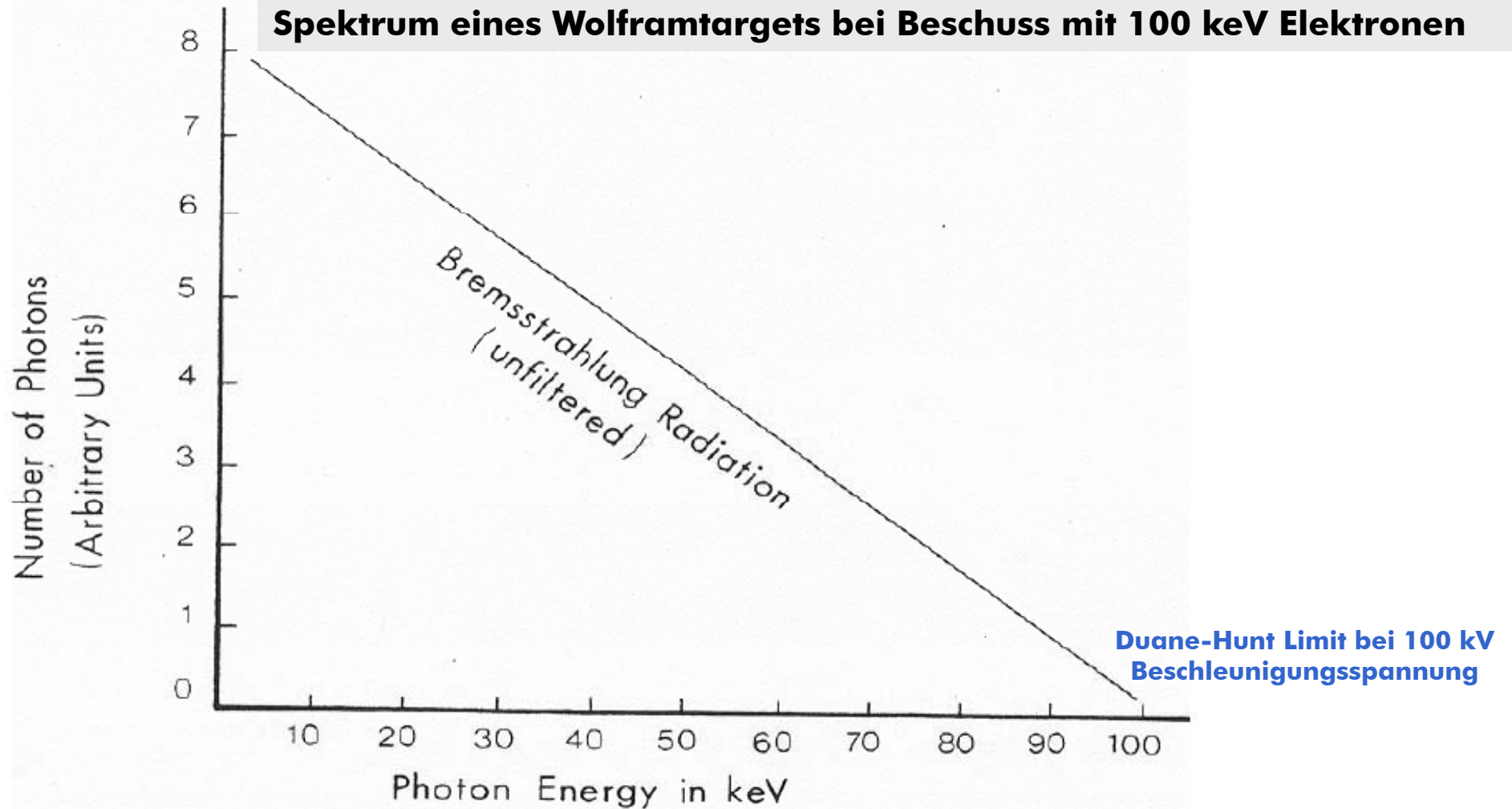
maximale Frequenz der Röntgenstrahlung

Diagnose

Maximale Photonenenergie der Röntgenstrahlung hängt von Beschleunigungsspannung ab

Bremsstrahlung Spektrum

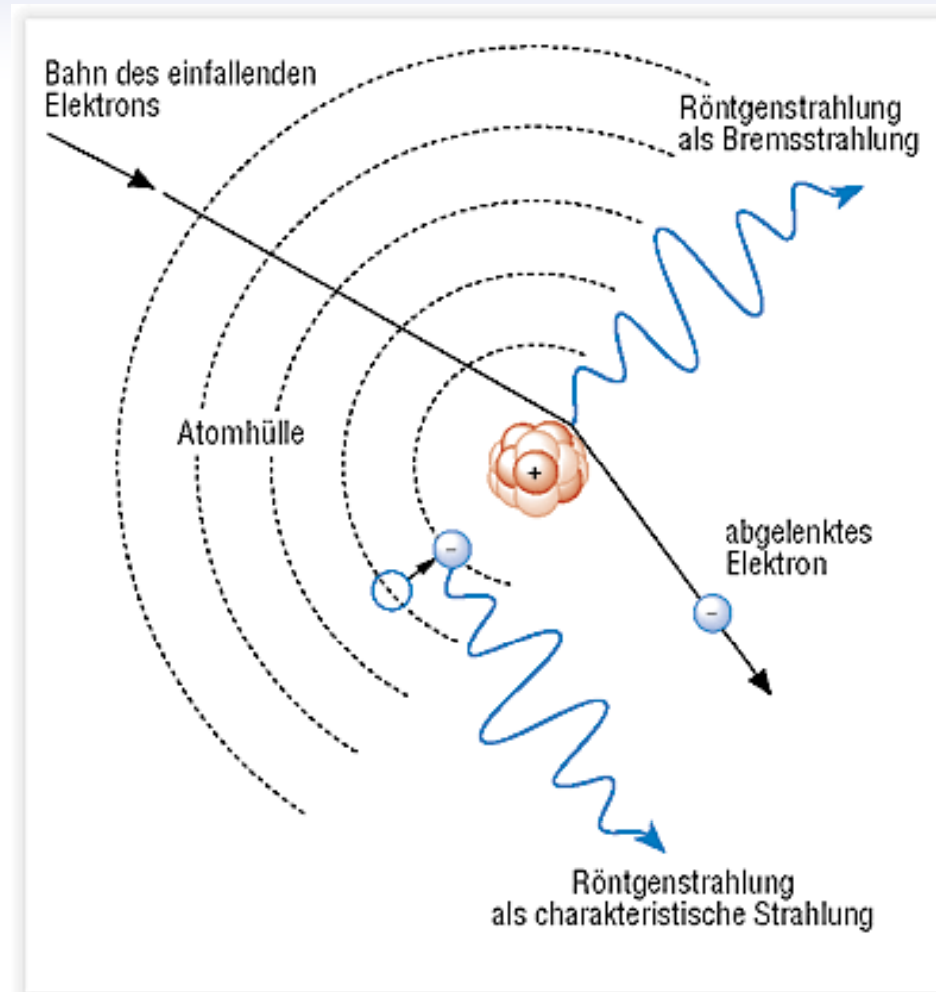
Spektrum eines Wolframtargets bei Beschuss mit 100 keV Elektronen



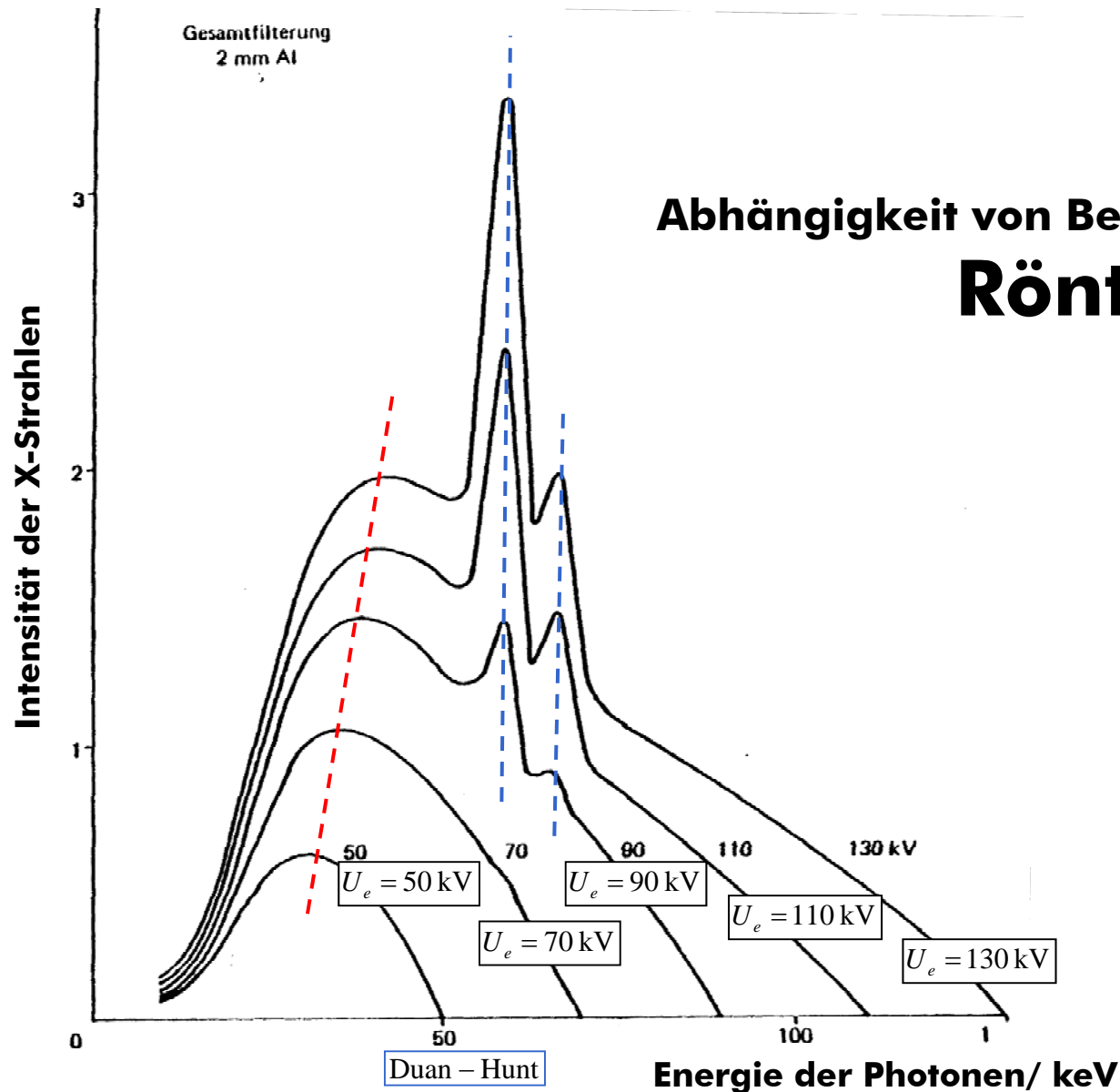
Diagnose

Spektrum der Bremsstrahlung nimmt kontinuierlich ab, bis zur Duane-Hunt Grenze

Zusammenfassung Röntgenlicht



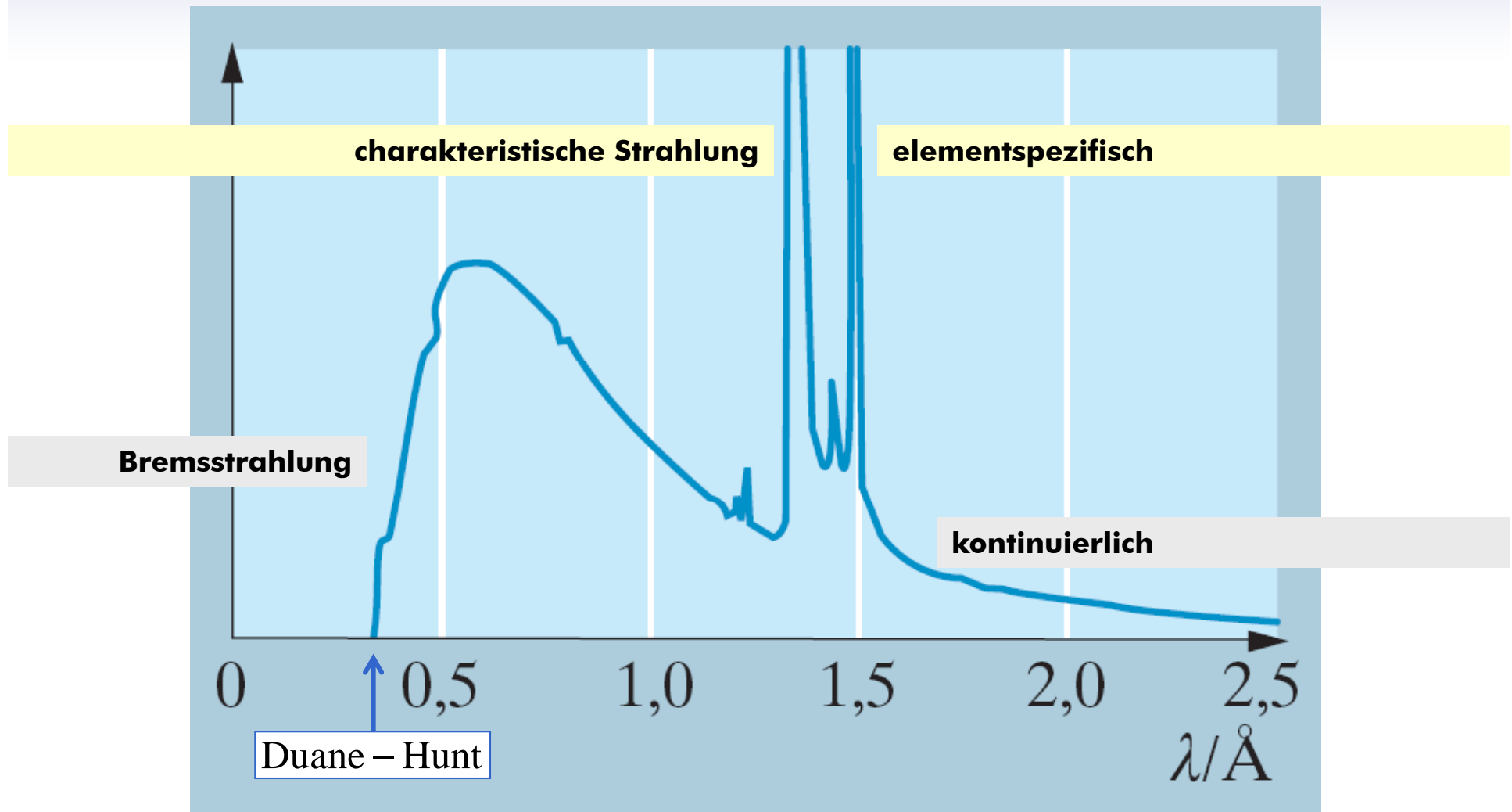
Diagnose
Die beiden Beiträge zum Energiespektrum der Röntgenlichts



Diagnose

- Hochspannung zur Beschleunigung der Elektronen beeinflusst Struktur des Röntgenspektrums
- Bremsstrahlungs-Spektrum ist abhängig von der Höhe der Beschleunigungsspannung
- charakteristisches Spektrum ist unabhängig von Beschleunigungsspannung
- kinetische Energie der Elektronen muss ausreichen, um Elektron aus innerer Schale zu schlagen

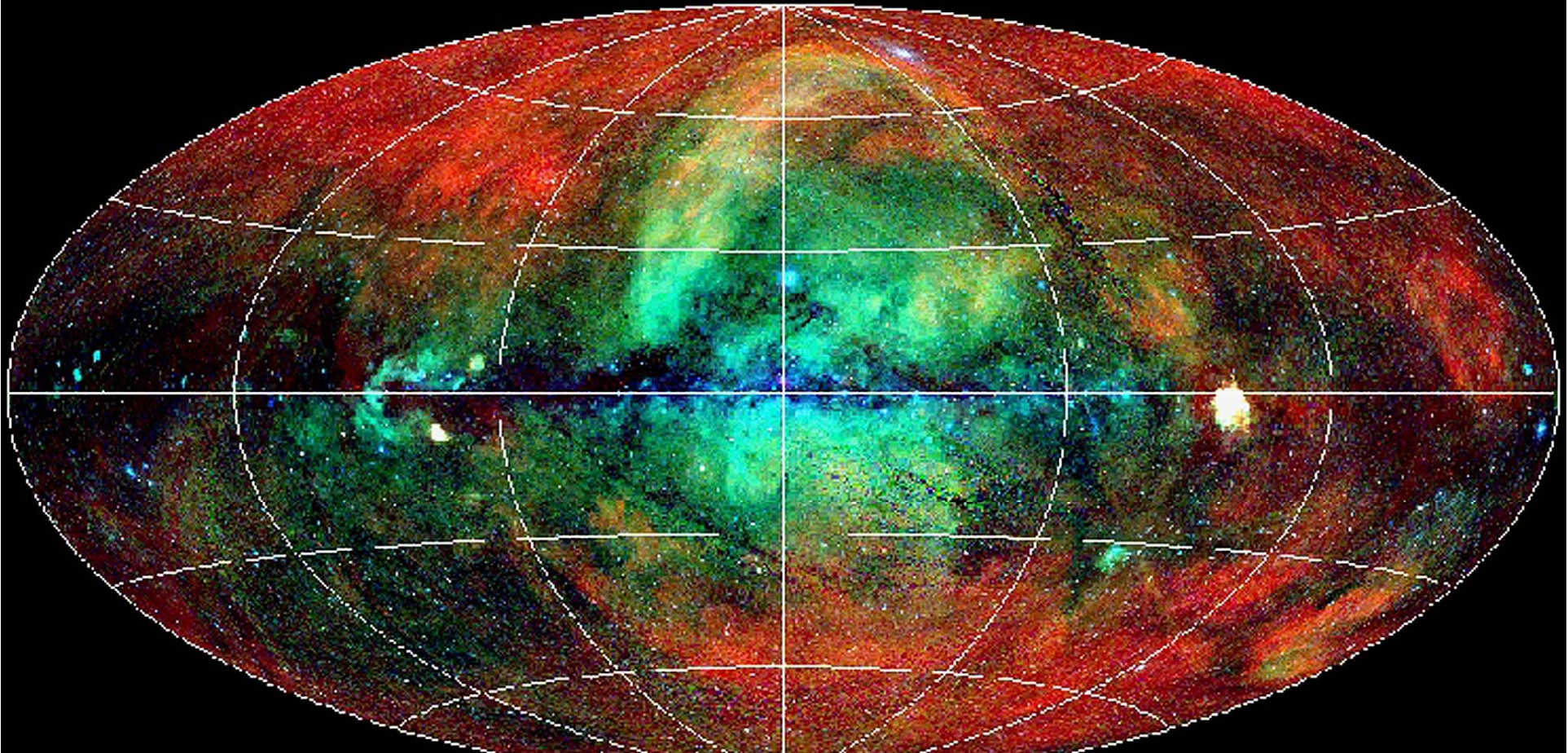
Zusammenfassung Röntgenspektrum



Diagnose

Mittlere Photonenenergie des Röntgenlichts etwa 30% unterhalb Duane-Hunt Gesetz

Das Universum im Röntgenbereich Milchstrasse



Diagnose

- 1962 Raketenexperiment zur Untersuchung Röntgenreflexion Sonne durch Mond
- dabei Entdeckung des ersten Röntgendoppelsterns in unserer Milchstraße (Scorpius-X-1)
- dabei Entdeckung des kosmischen Röntgenhintergrund