

Atome und Moleküle

Markus Lippitz

19. September 2024

Inhaltsverzeichnis

1	Aufbau und Eigenschaften von Atomen	5
2	Quantisierung	13
3	Wellenfunktionen	21
4	Beispiele aus der (1d) Quantenmechanik	23
5	Quantentheorie des H-Atoms	25
6	Die restlichen Atome des Periodensystems	27
7	Atome in externen Feldern	29
8	Licht-Materie-Wechselwirkung	31
9	Chemische Bindung	33
10	Elementare Anregungen in Molekülen	35



Kapitel 1

Aufbau und Eigenschaften von Atomen

Markus Lippitz

10. September 2024

Ich kann erklären, wie experimentell zwischen den Atom-Modellen von Thomson und Rutherford unterschieden werden kann. xxx

Überblick

xxx

Dieses Kapitel folgt Kapitel 37 von Knight. Gute andere Darstellungen finden sich in XXX Demtröder und XXX Haken/Wolf.

Was bislang geschah

Die Vorstellung, dass Materie aus nicht weiter teilbaren Teilchen, den Atomen, besteht, geht auf die griechischen Philosophen Leukipp und Demokrit im 5. Jahrhundert vor Christus. 'Atomos' ist griechisch und bedeutet 'unteilbar'. Das war aber nur eine Vorstellung, die durch keine Beobachtung gestützt wurde.

In der Chemie konnte John Dalton um 1808 zeigen, dass chemische Reaktionen gut verstanden werden können, wenn man von ganzzahligen Verhältnissen der beteiligten Elemente ausgeht ('Gesetz der multiplen Proportionen'). Abweichungen vom idealen Gasgesetz lassen Rückschlüsse auf die Größe der Atome zu.

Licht wurde seit dem Doppelspaltexperiment von Thomas Young als Welle verstanden und schließlich von James Clerk Maxwell als elektromagnetische Welle beschrieben.

Als Max Planck sich um 1874 für ein Physikstudium interessierte, sagte ihm der Münchner Physikprofessor Philipp von Jolly, dass eigentlich schon alles erforscht sei und es keine wesentlichen Fragen mehr gäbe.

Eine Reihe von Experimenten zeigte Ende des 19. Jahrhunderts Widersprüche zu den bis dahin gültigen Modellen auf. Diese Experimente zum Aufbau der Atome und zur Natur des Lichts begründeten die 'Moderne Physik'. Auch wenn wir Atome nicht direkt sehen können, so können wir doch aus verschiedenen Experimenten Rückschlüsse auf ihren Aufbau ziehen.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

Schwarzkörperstrahlung

Wichtige Erkenntnisse über die Natur des Lichts stammen aus einer einfachen Beobachtung: Viele leuchtende Objekte ändern ihre Farbe in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Glühfaden einer Glühbirne ändert seine Farbe von grau zu gelb, wenn er durch den fließenden Strom nur heiß genug wird. Stahl ändert seine Farbe im Kohlefeuer der Schmiede. Lava ist im kalten Zustand schwarz, am Vulkan aber rot bis gelb.

In der Wärmelehre haben Sie gesehen, dass die Wärmestrahlung eines Körpers mit der vierten Potenz seiner Temperatur T zunimmt

$$\dot{Q} = e \sigma A T^4 \quad (1.1)$$

mit der Emissivität e , der Stefan-Boltzmann-Konstanten σ und der Objektoberfläche A . Die Emissivität e , auch Emissionsgrad genannt, ist eins für einen idealen Wärmestrahler. Dieser wird als Schwarzkörper und das von ihm abgestrahlte Licht als Schwarzkörperstrahlung bezeichnet.

Ende des 19. Jahrhunderts versuchte man, möglichst ideale Schwarzkörper zu konstruieren und deren Emissionsspektren möglichst genau zu messen. Abbildung XXX zeigt Schwarzkörperspektren für verschiedene Temperaturen. Mit steigender Temperatur nimmt die spektrale Intensität bei jeder Wellenlänge zu. Gleichzeitig verschiebt sich das Maximum zu kurzen Wellenlängen, entsprechend dem *Wien'schen Verschiebungsgesetz*

$$\lambda_{peak} = \frac{b}{T} \quad (1.2)$$

mit der Wien'schen Verschiebungskonstanten $b \approx 2898 \mu\text{m K}$.

Damals erwartete man, dass die Form des Schwarzkörperspektrums aus einer gut verstandenen Thermodynamik und der Maxwell'schen Theorie der elektromagnetischen Strahlung abgeleitet werden könnte. Man fand zwei Modelle¹, die aber jeweils nur einen Teil des Spektrums richtig beschrieben: Das Wiensche Gesetz den langwelligen Teil, das von Rayleigh und Jeans den kurzwelligen. Schlimmer noch: Das Rayleigh-Jeans-Gesetz liefert ein divergierendes Spektrum, so dass auch die abgestrahlte Leistung divergiert. Das ist die *UV-Katastrophe*.

Trotz des einfachen Experiments 'Spektrum eines schwarzen Körpers' und eigentlich gut verstandener Theorien zur Elektrodynamik und Thermodynamik funktioniert hier also etwas nicht.

Spektren über der Wellenlänge und über der Frequenz Ich zeige hier nur Spektren über der Wellenlänge λ . Mit $\nu = c/\lambda$ kann man auch zur Frequenz ν übergehen. Dabei ändert sich aber nicht nur die x-Achse, sondern auch der y-Wert des Spektrums, da eigentlich $I(\lambda)d\lambda$ bzw. $I(\nu)d\nu$ aufgetragen wird und somit auch $d\lambda$ in $d\nu$ umgerechnet werden muss. Dies wird besonders deutlich, wenn man bedenkt, dass das Integral über das Spektrum unabhängig von der Skalierung der x-Achse immer die gleiche Leistung ergeben muss. Bei dieser Umrechnung ändert sich die Form des Spektrums und damit die Lage des Maximums, also

$$\nu_{peak} \neq \frac{c}{\lambda_{peak}} \quad (1.3)$$

XXX Bsp: Treibhaus über Wien Gesetz

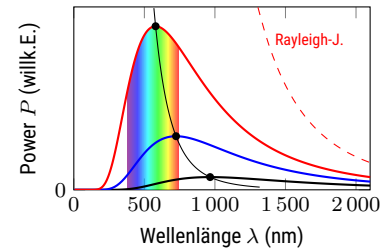


Abbildung 1.1: Schwarzkörperspektren

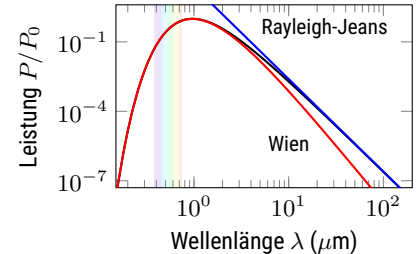


Abbildung 1.2: Schwarzkörperspektren

¹ Wir diskutieren im nächsten Kapitel die heute akzeptierte Form und finden dann diese beiden alten Modelle als Grenzfälle

Spektren von atomaren Gasen

In einer Gasentladungsröhre fließt ein elektrischer Strom durch ein Gas, das in einer Glasröhre eingeschlossen ist. Die bunten Lichter der Leuchtreklame oder 'Neonröhren' basieren auf diesem Prinzip, haben aber manchmal noch einen leuchtenden Phosphor als Beschichtung auf der Röhre selbst. Das Emissionsspektrum unterscheidet sich deutlich von dem eines schwarzen Strahlers. Es besteht aus diskreten, sehr scharfen Linien, die sich für jedes Element wie ein Fingerabdruck unterscheiden. Neon zum Beispiel hat viele Linien im roten Spektralbereich. Sie erzeugen das rote Licht der Leuchtreklame.

Man kann auch das Absorptionsspektrum der Atome eines Gases messen, indem man beispielsweise ein kontinuierliches Schwarzkörperspektrum durch ein Gas schickt und dann spektroskopiert. Man findet diskrete, schmale, dunkle Linien, die das Gas aus dem breiten Spektrum des Schwarzkörpers herauschneidet. Diese Absorptionslinien sind jedoch nur eine Teilmenge der Emissionslinien. Für jede Absorptionslinie gibt es eine Emissionslinie bei der gleichen Wellenlänge, aber nicht umgekehrt.

Mit der klassischen Physik war das alles nicht zu erklären. Warum diskrete Linien, warum für jedes Element anders, warum mehr in der Emission als in der Absorption?

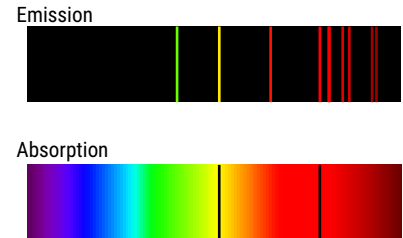


Abbildung 1.3: Spektrallinien von Ne in Emission und Absorption.

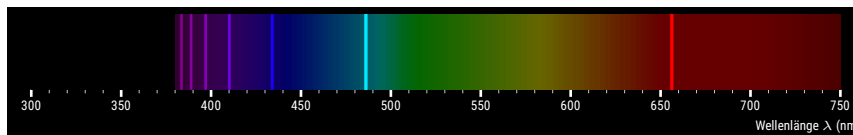


Abbildung 1.4: Die Balmer-Serie von Wasserstoff.

Der einzige Lichtblick war die Entdeckung des Schweizer Lehrers Johann Balmer, dass die Wellenlänge der Emissionslinien des einfachsten Atoms, des Wasserstoffs, durch eine einfache Formel beschrieben werden kann:

$$\lambda = \frac{91.18 \text{ nm}}{\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}} \quad \text{mit} \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad \text{und} \quad n = m + 1, m + 2, \dots \quad (1.4)$$

Diese *Balmer-Formel* beschreibt für $m = 2$ die zuerst beobachtete *Balmer-Serie*, eine Abfolge von Linien im sichtbaren Spektralbereich, die immer enger zusammenrücken und gegen 365 nm konvergieren.

Die Balmerformel ist rein empirisch. Die zufällig gefundene Kombination ganzer Zahlen liefert die Position der Linien. Worauf sie beruht, ist zu diesem Zeitpunkt noch völlig unklar. Eine so einfache Beziehung sollte eigentlich eine einfache Begründung haben.

Kathodenstrahlen

Mit zunehmender Verbesserung der Vakuumtechnik ist aufgefallen, dass in Gasentladungsröhren nicht nur das Gas in einer für das Gas charakteristischen Farbe leuchtet, sondern auch Teile der Glasröhre grünlich leuchten. Von der Kathode scheinen Strahlen auszugehen, die sich geradlinig ausbreiten. Gegenstände im Strahlengang werfen einen Schatten. Diese Strahlen nannte man Kathodenstrahlen.

William Crookes und andere entdeckten Ende des 19. Jahrhunderts, dass Kathodenstrahlen mit einem elektrischen Strom in der Gasentladungsröhre

zusammenhängen. Die Strahlen werden durch ein Magnetfeld abgelenkt, als wären sie negativ geladen. Und die Strahlen sind unabhängig vom Material der Kathode.

Geladene Gasteilchen könnten eine Erklärung sein. Ihre mittlere freie Weglänge ist aber viel kleiner als die Länge der Röhre. Sie müssten sehr oft zusammenstoßen und könnten sich nicht geradlinig ausbreiten.

Maxwells Theorie der elektromagnetischen Strahlung war damals noch sehr jung. Man wusste, dass sich Licht nicht von Magnetfeldern ablenken lässt. Man konnte aber nicht ganz ausschließen, dass Strahlung mit einer ganz anderen Wellenlänge abgelenkt werden könnte.

Wilhelm Röntgen untersuchte diese Kathodenstrahlen. Er entdeckte 1895, dass eine andere Art von Strahlung entsteht, wenn die Kathodenstrahlen auf eine Metallanode treffen. Diese später als Röntgenstrahlung bezeichnete Strahlung verlässt die Entladungsröhre, durchdringt praktisch alle Materialien und belichtet Filme. Erst später wurden Röntgenstrahlen als sehr kurzwellige elektromagnetische Wellen erkannt, die ebenfalls den Maxwell-Gleichungen unterliegen.

Joseph John Thomson schließlich hatte die Idee, die Kathodenstrahlen in einem Magnetfeld so abzulenken, dass sie auf eine Anode treffen. Nur in diesem Fall fließt ein Strom durch die Anode, nicht aber, wenn der Kathodenstrahl auf die daneben liegende Glaswand trifft. Damit war bewiesen, dass der Strahl aus negativ geladenen Teilchen besteht.

Gekreuzte E- und B-Felder

Die Ablenkung einer Ladung q mit der Geschwindigkeit v in einem Magnetfeld B aufgrund der Lorentzkraft

$$F_B = q v B \quad (1.5)$$

führt zu einer Kreisbahn mit dem Radius r

$$r = \frac{mv}{qB} \quad (1.6)$$

mit der Masse m des Teilchens. Die Ablenkung im Magnetfeld hängt also von zu vielen Unbekannten ab, um eine Aussage über das Teilchen machen zu können.

Thomsons Idee war, gleichzeitig ein elektrisches Feld E senkrecht zum B-Feld anzulegen. Die Coulombkraft wirkt dann der Lorentzkraft entgegen und kann die Ablenkung kompensieren. Für den Fall der geradlinigen Ausbreitung gilt daher

$$F_B = qvB = qE = F_E \quad \text{bzw.} \quad v = \frac{E}{B} \quad (1.7)$$

Damit kann die Geschwindigkeit v bestimmt werden. Bleibt dann alles unverändert, wird nur das E-Feld abgeschaltet, so kann mit der nun bekannten Geschwindigkeit v aus der Kreisbahn das Ladungs-Masse-Verhältnis bestimmt werden

$$\frac{q}{m} = \frac{v}{rB} \quad (1.8)$$

Das Elektron

Thomson fand² für die Teilchen im Kathodenstrahl $q/m \approx 1 \cdot 10^{11} \text{C/kg}$, etwa 1000 mal größer als der aus der Elektrolyse bekannte Wert des Wasserstoffions. Aber ob die Masse kleiner oder die Ladung größer war als beim Wasserstoffion oder beides, konnte nicht gesagt werden. Man vermutete aus der Elektrolyse, dass die Ladung quantisiert ist, aber der Zusammenhang zwischen Kathodenstrahl und Elektrolyse war nicht offensichtlich. Thomson argumentierte, dass Kathodenstrahlen dünne Metallfilme durchdringen können, Atome jedoch nicht. Daher müssten die Kathodenstrahlen aus viel kleineren Teilchen bestehen, die wiederum Bestandteil des Atoms sind. Diese Teilchen wurden später als Elektronen bezeichnet.

² heutiger Wert des Elektrons $q/m \approx 1.76 \cdot 10^{11} \text{C/kg}$

Millikans Öltröpfchen-Experiment: die Elementarladung

Thomson hatte das Verhältnis q/m bestimmt, aber nicht die Bestandteile aufgelöst. Dies gelang 1906 Robert Millikan. Er ließ sehr kleine Öltröpfchen in einem Plattenkondensator schweben. Aus dem Gleichgewicht von Gewichtskraft und Coulombkraft ergibt sich

$$F_g = M g = Q E = F_C \quad \text{und} \quad Q = \frac{M g}{E} \quad (1.9)$$

mit der Masse M und der Ladung Q des Tropfens. Millikan bestimmte die Masse des Tropfens, indem er das elektrische Feld abschaltete und den Tropfen fallen ließ. Da der Tropfen sehr klein ist, erreicht er schnell die Geschwindigkeit, bei der die Schwerkraft durch die Auftriebskraft des Tropfens in der Luft, vermindert um die Reibungskraft der Bewegung in der Luft, kompensiert wird, so dass eine konstante Geschwindigkeit v erreicht wird

$$\rho_{\text{oel}} \frac{4}{3} \pi R^3 g = \rho_{\text{luft}} \frac{4}{3} \pi R^3 g - 6 \pi \eta R v \quad (1.10)$$

mit dem Radius R des Tropfens und der Viskosität η von Luft und den Dichten $\rho_{\text{luft, oel}}$. Aus gemessener Geschwindigkeit v ergibt sich der Radius R des Tropfens und so seine Masse M , und daraus schließlich die Ladung Q .

Millikan untersuchte eine große Anzahl von Tropfen. Er fand heraus, dass sowohl positiv als auch negativ geladene Tropfen immer eine Ladung Q haben, die als ganzzahliges Vielfaches einer Elementarladung e dargestellt werden kann. Für diese Elementarladung fand man heute

$$e = 1.60 \cdot 10^{-19} \text{C} \quad (1.11)$$

Zusammen mit dem Wert für q/m ergibt sich daraus die Masse des Elektrons zu

$$m_{\text{elec}} = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{kg} \quad (1.12)$$

Der Atomkern

Ein Atom ist also nicht unteilbar, wie die Griechen vermuteten, sondern zumindest Elektronen können aus dem Atom entfernt werden. Woraus besteht

der Rest? Er muss positiv geladen sein, um die negative Ladung der Elektronen auszugleichen. Und er muss fast die gesamte Masse des Atoms ausmachen, denn die Elektronen sind ja viel leichter als die Atome.

Thomson schlug ein Modell vor, das 'Rosinenkuchenmodell': Masse und positive Ladung sind wie der Teig eines Kuchens über das ganze Atom verteilt, das eine Kugel von etwa $10^{-10}\text{m} = 1\text{\AA}$ Durchmesser bildet. In diesem Teig sind die viel kleineren Elektronen als Rosinen eingebettet.³

Ernest Rutherford wollte dieses Modell überprüfen, indem er mit seinen Mitarbeitern Marsden und Geiger die kurz zuvor beim radioaktiven Zerfall entdeckten Alphateilchen auf eine dünne Goldfolie schoss. Alphateilchen bestehen aus zwei Protonen und zwei Neutronen, sind also doppelt positiv geladene Heliumkerne. Ihr Verhältnis q/m war schon damals bekannt.

Nach dem Thomson-Modell würde man erwarten, dass die Alphateilchen nur wenig abgelenkt werden. Die Ladungen im Atom kompensieren sich und keine kann einen großen Effekt haben. Das sieht man auch, wenn man den transmittierten Alphastrahl auf einem Schirm beobachtet.

Die Überraschung war jedoch, dass einige Alphateilchen auch in sehr hohen Winkeln abgelenkt wurden, manche fast reflektiert. Das lässt sich mit dem Thomson-Modell nicht erklären. Dazu muss die Masse (und genügend positive Ladung) in einem viel kleineren Volumen als dem des Atoms konzentriert sein. Rutherford hatte den Atomkern entdeckt. Die positive Ladung und fast die gesamte Masse sind in dem sehr kleinen Atomkern mit einem Durchmesser von etwa $10^{-14}\text{m} = 10\text{fm}$ konzentriert. Der Rest des Atoms ist leer. Die Elektronen spielen für dieses Streuexperiment keine Rolle, da ihre Masse viel kleiner ist als die der Alphateilchen.

³ Achtung: Nach heutigem Verständnis würde man den Atomkern als eine einzige Rosine in einer Elektronenwolke als Teig sehen. Das ist genau das Gegenteil des Thomson-Modells!

Rutherfordsche Streuformel

Im Rutherford-Experiment wird die Anzahl $N(\theta)$ der um den Winkel θ abgelenkten Alphateilchen gemessen. Dabei ist die Größe des Detektors zu berücksichtigen, die durch den Raumwinkel $d\Omega$ beschrieben wird. Die Streueffizienz wird durch den integralen Streuquerschnitt σ bzw. durch den differentiellen Streuquerschnitt

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{N(\theta)}{N_0} \quad (1.13)$$

beschrieben, mit der Gesamtzahl N_0 aller Alphateilchen.

Das Rutherford-Modell kann rein klassisch modelliert werden. Man beschreibt die Bahn eines geladenen Teilchens im Coulombpotential einer punktförmigen geladenen Masse unter Berücksichtigung der Energie- und Impulserhaltung. Da das Problem rotationssymmetrisch um die Achse Alpha-Quelle-Atomkern ist, wird nur der sogenannte Stoßparameter b berücksichtigt, der den Abstand der nicht abgelenkten Bahn des Alpha-Teilchens von dieser Symmetrieachse angibt. Man findet⁴ eine charakteristische $\sin^{-4}(\theta/2)$ -Abhängigkeit:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{1}{4} \left(\frac{qQ}{4\pi\epsilon_0 2E_{kin}} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \quad (1.14)$$

wobei Q und q die Ladungen des Kerns und des Alphateilchens und E_{kin} die kinetische Energie des weit vom Kern entfernten Alphateilchens sind.

⁴ dies ist eine Übungsaufgabe

Elektronenvolt

Nun ist es an der Zeit, die sehr praktische Einheit 'Elektronenvolt' einzuführen. Die Angabe einer Energie in Joule ist für makroskopische Fragestellungen sinnvoll. Deshalb wurde diese Einheit eingeführt. Für Objekte wie Atome und Kerne ist sie nicht mehr geeignet.

Wir verwenden hier die Einheit 'Elektronenvolt', abgekürzt 'eV'. Sie beschreibt die Energie ΔE , die ein Elektron aufgenommen hat, wenn es eine Potentialdifferenz von $\Delta U = 1 \text{ V}$ durchlaufen hat, also

$$\Delta E = e\Delta U \quad \text{und somit} \quad 1\text{eV} = 1.6010^{-19} \text{ J} \quad (1.15)$$

Hier ist in mehrfacher Hinsicht Vorsicht geboten: Die Einheit besteht aus zwei Zeichen (wie Pa), was insbesondere in Kombination mit Kilo-, Mega-, etc. zunächst ungewohnt sein kann: $1\text{keV} = 1000\text{eV}$. Und das 'V' von Volt taucht auf, ohne dass eine Spannung beschrieben wird. Da $1\text{J} = 1\text{VAs}$ ist $1\text{eV} = 1.6010^{-19}\text{VAs}$, aber die beiden V haben eine unterschiedliche Bedeutung.

Aufbau des Atomkerns

Das Periodensystem der Elemente wurde 1869 von Dmitri Mendelejew vorgeschlagen. Die Position eines Elements ergibt sich aus seiner Ordnungszahl Z , die immer eine ganze Zahl ist. Sie gibt auch an, wie viele Elektronen ein Atom besitzt und, da es insgesamt ladungsneutral sein muss, wie viele positiv geladene Protonen es besitzt.

Aus der Chemie ist jedoch bekannt, dass die Masse von Elementen mit ähnlicher Ordnungszahl sehr unterschiedlich sein kann: Wasserstoff : Helium : Lithium geht in der Ordnungszahl 1:2:3, in der Masse aber wie 1:4:7.

Thomsons Experimente zur Masse geladener Ionen zeigten, dass chemisch identische Elemente mit unterschiedlichen Massen auftreten. Neon z.B. überwiegend mit der 20-fachen Masse des Wasserstoffs, in geringen Anteilen aber auch mit der 22-fachen und noch seltener mit der 21-fachen Masse.

Erst die Entdeckung des Neutrons im Jahr 1932 brachte Klarheit. Neutronen sind ungeladene Teilchen mit einer sehr ähnlichen Masse wie die Protonen. Die chemischen Elemente existieren in verschiedenen *Isotopen*, die den gleichen Platz im Periodensystem einnehmen (gleiche Ordnungszahl Z , d.h. gleiche Elektronen- bzw. Protonenzahl), aber unterschiedliche Massen, d.h. unterschiedliche Neutronenzahlen haben.

Man unterscheidet die Isotope nach ihrer Massenzahl $A = Z + N$ mit der Neutronenzahl N . Die oben genannten Neonisotope sind also ^{20}Ne , ^{22}Ne und ^{21}Ne . Die Ordnungszahl verbirgt sich im chemischen Symbol Ne, da alle Neonatome immer 10 Protonen besitzen. Dieses $Z = 10$ definiert den Namen 'Neon'.

Grenzen der klassischen Physik

Die Ende des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts durchgeführten Experimente waren beeindruckend und zeigten den Aufbau der Atome. Vieles

konnte jedoch nicht erklärt werden. Das Problem der diskreten Atomspektren und des breiten Schwarzkörperspektrums wurde bereits erwähnt. Aber auch das Rutherfordsche Atommodell hat einen Pferdefuß: Nach der Maxwell'schen Theorie der Elektrodynamik müsste eine Ladung, die sich beschleunigt bewegt, eine Quelle elektromagnetischer Strahlung sein. Eine Kreisbewegung ist eine beschleunigte Bewegung, ein kreisendes Elektron müsste also Energie verlieren und in kürzester Zeit in den Atomkern stürzen. Dies scheint nicht der Fall zu sein, aber warum nicht?

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte und die am Anfang genannten Ziele des Kapitels.

