1 Einführung in die atomare Welt

1.1 Hinweise auf Atome

Die ältesten Vorstellungen über kleinste unteilbare Bausteine der Materie, *Atome*, geht auf den griechischen Philosophen Demokrit (400 v.Chr.) und weitere Philosophen zurück, siehe Abbildung 1.3. Als konkurierende Vorstellung zur vorherrschenden Lehre eines mit kontinuierlicher Materie gefüllten Raumes (Aristoteles) wurden Bestandteile der Materie auf Atome als unveränderliche Dinge des Seins zurückgeführt. Die wechselnde Zusammensetzung führt zur Vielfalt aller Naturbeobachtungen.

Demokrit, ca. 400 v.Chr.

Alle Naturkörper bestehen aus unendlich kleinen, unteilbaren Teilchen, die von leerem Raum umgeben sind. Die wechselnde Zusammensetzung führt zur Vielfalt der Dinge

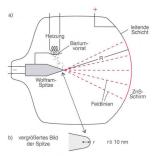
ατομοζ = unteilbar



Abbildung 1.3: Die Atomtheorie von Demokrit

Als Einstieg in die atomare Vorstellung der Materie betrachten wir zunächst das Feldemissionsmikroskop (Abbildung 1.4), das eine direkte optische Beobachtung der atomaren Struktur von Materie ermöglicht , und somit die Existenz von Atomen unmittelbar sogar für die menschlichen Sinne bestätigt.

Feldemissionsmikroskop





Ein Feldemissionsmikroskop besteht aus einer sehr feinen (~nm) Wolfram-Spitze, die gegenüber einem Leuchtschirm (~10cm) auf einer negativen Hochspannung von einigen kV gehalten wird. Durch die hohen Feldstärken in der Nähe der Spitze werden Elektronen aus der Spitze herausgezogen, und zwar bevorzugt an Orten minimaler Austrittsarbeit. Man sieht das im Maßstab vergrößerte Bild der Wolfram-Spitze. Bringt man einzelne Barium-Atome auf die Spitze, die eine kleine Austrittsarbeit (für die Elektronen) haben, so kann man diese sehen

Experiment: Feldemissionsmikroskop Qu-02





Bei diesem Feldemissionsmikroskop handelt es sich um eine auf 10^{-7} mbar evakuierte Glasröhre, deren Kathode als Wolframspitze ausgebildet ist. Die Spitze ist ein Einkristall mit einem Krümmungsradius von ca. 0.1 Mikrometer. Beim Anlegen einer Hochspannung werden in der Nähe der Spitze Feldstärken von bis zu 10^9 V/m erreicht. Hierdurch kommt es zur Feldemission von Elektronen aus der Spitze, wobei sich die Elektronen im elektrischen Feld auf den Leuchtschirm zubewegen und dort ein stark vergrössertes Bild des Kristalls erzeugen. Die Vergrösserungsfaktor beträgt ca. 500 000, das Auflösungsvermögen 2-3 nm.

Abbildung 1.4: Feldemissionsmikroskop

Die Erkenntnis der atomaren Struktur der Materie wurde erschwert durch das Fehlen experimenteller Belege und dass diese Vorstellung von der Kirche unterdrückt wurde. Daher wurde die Idee erst wieder ernsthaft im 19ten Jahrhundert aufgegriffen als sich erste Hinweise aus der Chemie ergaben. Dies spiegelt ein grundsätzliches Problem wider, dass sich der (sub-)atomare Bereich nicht der direkten menschlichen Beobachtung

erschließt. Vielmehr werden Erkenntnisse über einen iterativen Prozess der Modellbildung und den Vergleich mit experimentellen Befunden schrittweise gewonnen.

Beispiele für das Gesetz der konstanten Proportionen

- 1. 100g Wasser: 11.1g Wasserstoff + 88.9g Sauerstoff

 ⇒ Massenverhältnis 1:8
- 2. 100g Kupferoxid: 79.8g Kupfer + 20.10 g Sauerstoff

 ⇒ Massenverhältnis 4:1
- 3. Verschiedene Manganoxide
 - 1. 100g Mangan + 29.13 g Sauerstoff
 - 2. 100g Mangan + 43.69 g Sauerstoff
 - 3. 100g Mangan + 58.38 g Sauerstoff
 - 4. 100g Mangan + 87.38 g Sauerstoff
 - 5. 100g Mangan + 101.95 g Sauerstoff
 - ⇒ Verhältnisse der Sauerstoff Massen 2:3:4:6:7

Abbildung 1.5: Beispiele für das Gesetz der konstanten Proportionen

Ein wichtiger Schritt war die Beobachtung des Gesetz der konstanten Proportionen (1808). Hierbei wurde gefunden, dass die Massenverhältnisse von Elementen in chemischen Verbindungen konstant, eindeutig bestimmt und häufig ganzzahlig sind. Beispiele sind in Abbildung 1.5 gezeigt.

Daltonsche Postulate

- Alle chemischen Elemente bestehen aus kleinsten Teilchen (Atomen), die chemisch nicht weiter zerlegbar sind.
- 2. Alle Atome eines Elementes sind gleich, d.h. sie haben die gleiche Masse, Größe und verhalten sich chemisch identisch.
 - Eigenschaften von Atome verschiedener Elemente unterscheiden sich.
- 3. In einer chemischen Verbindung vereinigen sich Atome der beteiligten Elemente in einem festgelegten Mengenverhältnis.
 - Die beteiligten Atome legen die Eigenschaften von Stoffen dieser Elemente fest .

Die ganzzahligen Massenverhältnisse sind also einfach eine Folge der beteiligten Atomanzahlen, falls die Massen der Atome selbst in ganzzahligem Verhältnis stehen.



John Dalton 1766-1844

Abbildung 1.6: Die Daltonschen Postulate

Dies führt zu den *Daltonschen Postulaten*, siehe Abbildung 1.6, die bemerkenswert nah der mehr als 2000 Jahre älteren Demokritschen Vorstellung kommt.

Ähnliche Hinweise ergaben sich auch aus dem Gesetz konstanter Volumina für Messungen mit Gasen. Bei gleicher Temperatur und Druck reagieren Gase in konstanten Volumenverhältnissen.

Beispiel: Das Wasserdampf Molekül H_2O bildet¹ sich aus den Molekülen H_2 und O_2 .

Für das Verhältnis der Volumina gilt bei konstantem Druck

$$V_{H_2}: V_{O_2}: V_{H_2O} = 2:1:2 (1.1)$$

Das initiale Gas Volumen verhält sich zum finalen 3:2 (da jeweils 2 Wassermoleküle gebildet werden).

Über das ideale Gasgesetz $V = \frac{NkT}{p}$ wird offensichtlich, dass diese Beobachtung einem festen Verhältnis der Teilchenzahl entspricht.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_1}{N_2} \tag{1.2}$$

Mit dem Ansatz, dass die Masse der Gase der Teilchenzahl mal der atomaren Masse entspricht

$$M_x = N \cdot m_x \tag{1.3}$$

lassen sich auch die Verhältnisse der "Atom"-Massen bestimmen

$$\frac{m_x}{m_y} = \frac{M_x}{M_y} \cdot \frac{V_y}{V_x} \tag{1.4}$$

Die Beobachtung ergibt, dass die atomaren Massen ungefähr ganzzahligen Vielfachen der Wasserstoffmasse entsprechen.

Beispiel: Für das obige Beispiel H₂O ergibt sich

$$\frac{m_{O_2}}{m_{H_2}} = \frac{88.9}{11.1} \cdot \frac{2}{1} = 16.02 \approx \frac{32}{2} \qquad \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2}} = \frac{100}{11.1} \cdot \frac{2}{2} = 8.93 \approx \frac{18}{2}$$
 (1.5)

Dies führte zu einem frühen Atommodell (Proust 1815) in dem angenommen wurde, dass Atome aus Wasserstoffatomen zusammengesetzt sind. Die zuvor empirisch eingeführte Ordnungszahl Z des Atoms kann interpretiert werden als

$$Z \simeq N_H$$
 (1.6)

Dies kommt der heutigen Vorstellung schon sehr nah, jedoch gibt es auch Ausnahmen, die nicht erklärt werden konnten. Ein Beispiel ist Chlor

$$\frac{m_{Cl}}{m_H} = 35.5 (1.7)$$

Ein weiterer wichtiger Hinweis auf den Aufbau der Atome durch einzelne Teilchen war die Beobachtung der Periodizität chemischer Eigenschaften mit der Ordnungszahl Z, siehe Abbildung 1.7. Dies führte zur Entwickung der Periodensystems der Elemente in der Mitte des 19ten Jahrhunderts durch *Dmitri Mendelejew* und *Lothar Meyer* (siehe Abbildung 1.8).

Heutige Vorstellung: Atome bestehen aus *Elektronen* in der *Atomhülle* und *Nukleonen* im viel kleineren *Atomkern*. Nukleonen sind positiv geladene *Protonen* und elektrisch neutrale *Neutronen*. Das leichteste Atom, Wasserstoff H, besteht aus einem Proton und einem Elektron.

Für ein neutrales Atom muss die Zahl der positiv geladenen Protonen gleich der der Elektronen sein

$$N_p = N_e \tag{1.8}$$

Die Masse der Nukleonen ist etwa gleich und fast 2000 mal größer als die des Elektrons

$$m_H \approx m_p \approx m_n \approx 1835 \cdot m_e \tag{1.9}$$

Daher sind die Massen der Atome näherungsweise durch die Zahl der Nukleonen gegeben

$$m_{Atom} \approx m_{Kern} \approx (N_p + N_n) \cdot m_H \approx A \cdot m_H$$
 (1.10)

¹Gase von Elementen, mit Ausnahme von Edelgasen liegen in der Regel zweiatomig vor.

Periodizität chemischer Eigenschaften

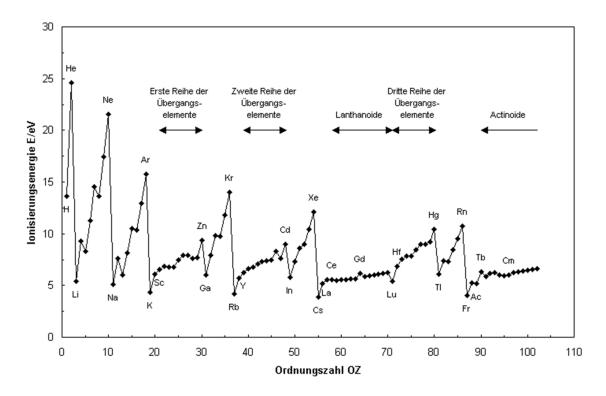


Abbildung 1.7: Periodizität chemischer Eigenschaften.

wobei

$$A \equiv N_p + N_n \tag{1.11}$$

Massenzahl genannt wird. Die Ordnungszahl ist dann

$$Z = N_e = N_p \tag{1.12}$$

und die Neutronenzahl

$$N_n = A - Z \tag{1.13}$$

Bemerkung: Die chemischen Eigenschaften von Atomen basieren im Wesentlichen auf Wechselwirkungen von Elektronen der Atomhülle. Da die Ordnungszahl von Elementen, d.h. die Zahl an Protonen gleich der Elektronenzahl ist, können sich Atome eines Elementes bei gleichen chemischen Eigenschaften durch unterschiedliche N_n und damit A unterscheiden. Dies nennt man Isotope. Sind natürliche Elemente Mischungen mehrerer Isotope, kann es so auch zu ungradzahligen Massenzahlen kommen, wie im obigen Beispiel Chlor.

Beachte: Zusätzlich zum Begriff Isotop für gleiches Z nennt man Atome gleicher Massenzahl A Isobare und Atome mit gleicher Neutronenzahl A-Z Isotone.

Bemerkung: Die Massen von Atomen ensprechen nicht exakt der Summe an Nukleonenmassen. Zusätzlich zum kleinen Unterschied der Massen von Protonen und Neutronen kommt es zum sogenannten Massendefekt, der zu einer kleinen Reduktion der Masse gebundener Kerne im Prozentbereich führt. Dies wird in Kapitel 11.3 genauer diskutiert werden.

1.1 Hinweise auf Atome 7

Das Periodensystem der Elemente

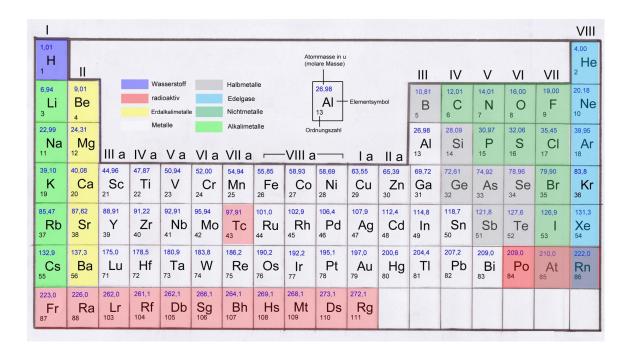
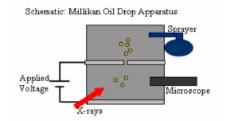


Abbildung 1.8: Das Periodensystem der Elemente.

Quantisierung der Ladung: Millikan Experiment

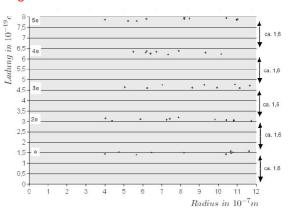
- Feine Öltröpfchen aus Zerstäuber
- Ionisation mit Röntgenstrahlung
- Schwebemethode: Einstellung der Spannung bis Schwebezustand erreicht ist. Nach Ausschalten Messung der Fallgeschwindigkeit
- Gleichfeldmethode Umpolung, Messung der Steig- und Sinkgeschwindigkeit



⇒ Es treten nur Vielfache der Elementarladung auf

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \,\mathrm{C}$$

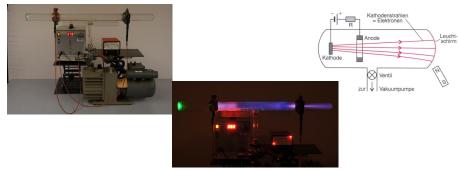
http://sammlung.physik.rwthaachen.de/www/Lehrmaterial Simulationen PhysletQuantumPhysics MillikanVersuch.ht ml



https://de.wikipedia.org/wiki/Millikan-Versuch

Abbildung 1.9: Das Milikan Experiment

Experiment: Kathoden und Kanalstrahlen (Qu-03)



In einem evakuierten Glasrohr werden Kathodenstrahlen (Elektronen) und Kanalstrahlen (Ionen) erzeugt. Das Kathodenstrahlrohr wird an die Vakuumpumpe angeschlossen und evakuiert. Der Druck sollte unter 0.1mbar betragen, da sonst keine Strahlen, sondern scheibenförmige Leuchterscheinungen entstehen (auch sehr schön, hat aber mit Kathoden- und Kanalstrahlen nichts zu tun). Die beiden Elektroden werden über Krokodilklemmen und Hochspannungskabel an das Hochspannungsnetzteil angeschlossen, wobei der Szintillationsschirm für die Elektronen gedacht ist und dementsprechend diese Seite an den Pluspol angeschlossen werden muss. Bei einer Spannung von einigen kV wird das Gas ionisiert und sowohl Elektronen als auch Ionen im Feld beschleunigt. An der Anodenseite sieht man auf dem Szintillationsschirm einen grünen Punkt, der von den Elektronen erzeugt wird. An der Kathodenseite erkennt man einen bläulichen breiten Strahl. Die Ladung der Elektronen kann mit einem Hufeisenmagneten überprüft werden. Bei den Ionen funktioniert es nicht so gut, da diese keinen definierten Strahl bilden.

Abbildung 1.10: Experiment zu Kathoden und Kanalstrahlen

Auch die elektrische Struktur von Atomen ist wichtig. Die Ladung der Elektronen der Hülle kann über das Milikan Experiment², Abbildung 1.9, zu

$$Q_{e^{-}} = -1e = -1.6021766208 \times 10^{-19} \,\mathrm{C} \tag{1.14}$$

bestimmt werden.

Atome sind elektrisch neutral. Daher muss die Ladung der Protonen im Kern bis auf das Vorzeichen exakt gleich sein. Aktuelle Präzisionsmessungen erreichen eine spektakuläre Genauigkeit

$$q_{e^-} + q_{p^+} \le 2 \times 10^{-21} \,\mathrm{e} \le 3.2 \times 10^{-40} \,\mathrm{C}$$
 (1.15)

Atome werden ionisiert, indem Elektronen aus der Hülle ausgelößt werden. Bei erfolgreicher Ionisation können die positiven Atomrümpfe und negativen Elektronen voneinander getrennt werden, siehe Abbildung 1.10. Über die magnetische Ablenkung kann das unterschiedliche Ladungsvorzeichen und das e/m Verhältnis dieser sogenannten Kathodenstrahlen (Elektronen) und Kanalstrahlen (ionisierte Atomrümpfe) bestimmt werden. Dies bestätigt die Vorstellung:

Elektronen sind negativ geladene Teilchen mit einer Masse von

$$m_e \approx 9.109383 \times 10^{-31} \,\mathrm{kg}$$
 (1.16)

Ionisierte Atomrümpfe sind positiv geladene Teilchen mit etwa 10⁴ größeren Massen als Elektronen.

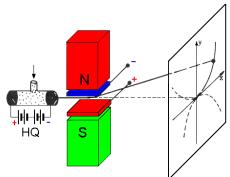
Anwendung: Massenspektroskopie. Die Erzeugung von Kanalstrahlen (d.h. ionisierte Atome) ermöglicht auch die präzise Messung der Massen einzelner Isotope mit einem Massenspektrograph. Als Beispiel zeigt Abbildung 1.11 das Thomsonsche Massenspektrometer, bei dem Kanalstrahlen mit unterschiedlicher Masse in unterschiedliche Parabeln aufgespalten werden. Die Form der Ablenkung kann durch folgende Näherungsrechnung geschätzt werden. Die Kraft durch das elektrische Feld ergibt eine Ablenkung in y-Richtung

$$\ddot{y} = \frac{q}{m} \cdot E \quad \Rightarrow \quad y(t) = \frac{qE}{2m} \cdot t^2 \approx \frac{qE}{2m} \cdot \frac{L^2}{v^2} \tag{1.17}$$

²Dies ist Thema der ersten Präsenzübung

..1 Hinweise auf Atome 9

Massenspektrometer nach Thomson (1912)



$$\ddot{y} = \frac{q}{m} \cdot E \quad \Rightarrow \quad y(t) = \frac{qE}{2m} \cdot t^2 \approx \frac{qE}{2m} \cdot \frac{L^2}{v^2}$$

$$\ddot{x} = \frac{q \cdot v}{m} \cdot B \quad \Rightarrow \quad x(t) = \frac{qBv}{2m} t^2 \approx \frac{qB}{2m} \frac{L^2}{v}$$

$$y(x) = \frac{2mE}{qL^2B^2} \cdot x^2$$

Durch eine elektrische Entladung kann man Atome ionisieren und "Kanalstrahlen" erzeugen. Dies sind positive Ionen (Atomrümpfe), die durch ein Loch in der Kathode der Ionenquelle in das Vakuum gelangen.

Dort treffen Sie in eine Anordnung, bei der ein E-Feld und ein B-Feld (beide homogen) parallel sind.

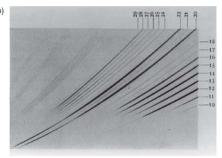


Abb. 2.63a,b.

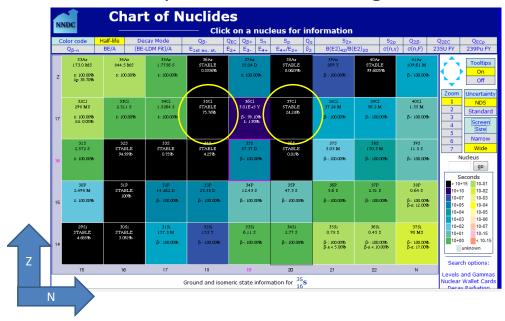
Parabelförmige Spuren auf der Photoplatte des Parabelspektrographen für verschiedene Ionenmassen.

(a) Prinzip; (b) Messung der verschiedenen Neon-Isotope aus einer isotopenangereicherten Neonentladung, der noch Wasserdampf und Benzol beigemischt wurde. Aus J. Mattauch [2.42]

http://www.pk-applets.de/phy/thomson/thomson.html und Demtröder III, S 50ff

Abbildung 1.11: Parabelmethode zur Massenpektroskopie.

http://www.nndc.bnl.gov/



Beispiel: 75,8% 35 Cl +24.2% 37 Cl ergibt $A_{cl} = 0.758 * 35 + 0.242*37 = 35.48$

https://de.wikipedia.org/wiki/Nuklidkarte

Abbildung 1.12: Ausschnitt aus der Nuklidkarte im Bereich des Elements Chlor.

wobei L die Länge des Kondensators und v die Teilchengeschwindigkeit in z-Richtung ist. Entsprechend ergibt sich für die Näherung eines schwachen B-Feldes eine Ablenkung durch die Lorentzkraft in x-Richtung

$$\ddot{x} = \frac{q \cdot v}{m} \cdot B \quad \Rightarrow \quad x(t) = \frac{qBv}{2m} t^2 \approx \frac{qB}{2m} \frac{L^2}{v} \tag{1.18}$$

Da außer v alle Größen messbar sind, kann die zweite Gleichung nach v aufgelöst in die erste eingesetzt werden. Das ergibt

$$y(x) = \frac{2mE}{qL^2B^2} \cdot x^2 \tag{1.19}$$

und damit eine Parabelform.

Durch die Verteilung unterschiedlicher Anfangsgeschwindigkeiten der Kanalstrahlen ergeben sich Linien mit Parabelform aus deren Krümmung die Masse bestimmt werden kann. Zusätzlich kann die relative natürliche Häufigkeit einzelner Isotope aus der Stärke der Schwärzung im Bild eines Massenspektrometers ermittelt werden. So kann die Verteilung natürlich vorkommener Isotope von Elementen bestimmt werden. Dies kann man dann - als Erweiterung des Perodensystems der Elemente in einer sogenannten Nuklidkarte darstellen, siehe Abbildung 1.12. Die schwarzen gemalten Elemente in der sind stabil und kommen natürlich vor.

Am Beispiel Chlor kann man die mittlere natürliche Massenzahl A=35.48 durch die Mischung der Isotope nachvollziehen.

$$75,8\% \ ^{35}Cl + 24.2\% \ ^{37}Cl \Rightarrow A_{Cl} = 0.758 \cdot 35 + 0.242 \cdot 37 = 35.48$$
 (1.20)

Aus diesen Messungen ergibt sich auch das Konzept der atomaren Masseneinheit (atomic mass unit) u.

$$1 \,\mathrm{u} \equiv \frac{1}{12} m_{^{12}C} = 1.66 \times 10^{-27} \,\mathrm{kg} \approx m_H \tag{1.21}$$

und der Stoffmenge mol

$$1 \text{ mol} = #\text{Teilchen für } 12 \text{ g}^{-12} C \tag{1.22}$$

Dies bedeutet für die *Molmasse* eines Stoffes

$$M_{mol} \approx 12 \,\mathrm{g/mol} \cdot \frac{A}{12}$$
 (1.23)

Die Proportionalitätskonstante zwischen Molmasse und Atommasse ist die Avogadro Konstante

$$m_{atom} = \frac{M_{mol}}{N_A}$$
 mit $N_A = 6.022 \times 10^{23} \frac{\text{Teilchen}}{\text{mol}}$ (1.24)

die die Teilchenzahl pro Mol angibt.

Als Merkformel für die Wasserstoffmasse kann man $m_H \approx \frac{1 \text{g/mol}}{N_A}$ verwenden. Eine weitere wichtige Frage ist die *Größe* von Atomen. Eine erste Schätzung ist über die Van-der-Waals-Gleichung möglich (siehe Abbildung 1.13). Hier wird die Gleichung des idealen Gases, die punktförmige Teilchen beschreibt erweitert

$$p(V) = \frac{NkT}{V} = \frac{nN_AkT}{V} = \frac{nRT}{V} = \frac{RT}{V_m}$$

$$\tag{1.25}$$

Hierbei ist p der Druck, T die Temperatur, N die Anzahl der Teilchen, k die Boltzmann Konstante, N_A die Avogadro Konstante, n die Anzahl der Mole, $R = N_A \cdot k$ die molare Gaskonstante und $V_m = V/n$ das molare Volumen.

Der Ausdruck wird um das inkompressible Eigenvolumen von Atomen erweitert, das sogenannte Kovolumen b (siehe Abbildung 1.13) und den Binnendruck a, der Oberflächeneffekte für kleine Volumina beschreibt:

$$p(V) = \frac{RT}{V_m} \quad \Rightarrow \quad p(V) = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \tag{1.26}$$

Die Ursache des Eigenvolumens von Atomen sind starke abstoßende aber kurzreichweitige Dipolkräfte zwischen Atomhüllen. Besonders für kleine Volumina und hohe Temperaturen ergeben sich für Isothermen Abweichungen von der Hyperbelform p(V) des idealen Gases und b kann bestimmt werden.

Hinweise auf Atome 11

Van-der-Waals Gleichung

$$p \cdot V_m = R \cdot T$$

$$p \cdot V_m = R \cdot T$$
 $\rightarrow p(V) = \frac{R \cdot T}{V_m}$

Hyperbel

Mol Volumen: $V_m = \frac{V}{n}$

Gas-Konstante $R = N_A \cdot k$

Van-der-Waals Gas:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) \cdot (V_m - b) = R \cdot T$$

$$\to \boldsymbol{p}(\boldsymbol{V}) = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

Isothermenkurven: Man zeichnet für T=const die Kurven p(V)_⊤

Starke Effekte nur bei kleiner Temperatur und kleinem Volumen

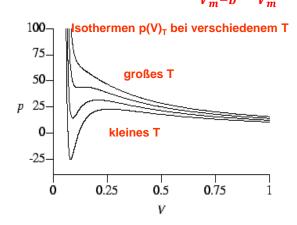


Abbildung 1.13: Die Van-der-Waals Gleichung und Kovolumen.

Kovolumen

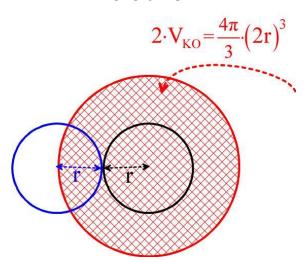


Abbildung 1.14: Kovolumen.

Beispiel: Für Helium wird das Kovolumen $b_{He} = 0.0237 \cdot 10^{-3} \,\mathrm{m}^3/\mathrm{mol}$ bestimmt.

Das Volumen für ein kugelförmiges Atom mit dem Radius r_a ist $V_a = \frac{4\pi}{3}r_a^3$ (siehe Abbildung 1.14). Das Kovolumen V_b ergibt sich, wenn sich zwei kugelförmige Atome gerade berühren. Das Verhältnis vom atomaren Volumen zum Kovolumen V_b ergibt sich daher zu

$$\frac{V_a}{V_b} = \frac{2 \cdot \frac{4\pi}{3} r_a^3}{\frac{4\pi}{3} (2r_a)^3} = \frac{1}{4}$$
 (1.27)

Anschaulich belegen zwei Atome das achtfache des atomaren Volumens.