

# 1 Struktur der Atome

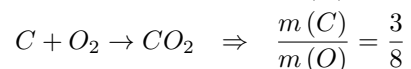
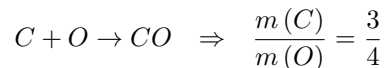
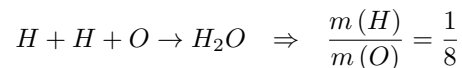
## 1.1 Historie

≈ 440 v. Christus: Leukipp und Demokrit: Die Materie besteht aus unendlich kleinen, gänzlich unteilbaren, raumfüllenden Partikeln: „Atomos“  $\alpha\tau\omega\mu\omega\varsigma$  („unteilbar“)

Leider damals nicht direkt überprüfbar, da Atome zu klein sind, um mit dem Auge sichtbar zu sein.

Auch nach Entdeckung des Mikroskops des Mikroskops nicht, da optische Auflösung durch Beugung begrenzt ist  $d \approx \lambda$

- 1803/08 Dalton: quantitative Analysen und Synthesen chemischer Verbindungen
  - alle elementaren Stoffe (chemische Elemente) bestehen aus kleinsten Teilchen, die man nicht mehr weiter zerlegen kann
  - Alle Atome des selben Elementes sind in Qualität, Größe und Masse gleich.  
Sie unterscheiden sich aber von den Atomen anderer Elemente  
⇒ Eigenschaften eines chemischen Elementes zurückgeführt auf Eigenschaften der Atome
  - Chemische Verbindung:  
ganzahlige Mengenverhältnisse der Elemente (Gesetz der konstanten Proportionen)



- 1811 Avogadro: (basierend auf Arbeiten von Gay-Lussac): Bei gleichem Druck und gleichen Temperaturen enthalten gleiche Volumen verschiedener Gase jeweils die gleiche Anzahl von Molekülen bzw. Atomen (Avogadro Gesetz)  
⇒ Definition des Mols („Stoffmenge“) bzw. des Molvolumens  $V_\mu$   
Normalbedingungen  $V_\mu (p = 1013 \text{ mBar}, T = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}) = 22,414 \text{ L}$   
In dem Molvolumen befinden sich genau  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$  Atome/Moleküle  
heute: 1 mol entspricht der Stoffmenge, die genauso viel Atome/Moleküle wie 12 g Kohlenstoff (Isotop  $^{12}\text{C}$ ) enthält

Molmasse eines Atomes  $M_A = \underbrace{A}_{\text{Massenzahl}} \cdot 1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

Bsp:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol Helium} &\triangleq 4 \text{ g Helium} \\ 1 \text{ mol Sauerstoff } O_2 &\triangleq 32 \text{ g Sauerstoff} \end{aligned}$$

- 2. Hälfte des 19. Jhds Clausius, Maxwell, Boltzmann: Kinetische Gastheorie liefert Verständnis für mikroskopische Eigenschaften wie Druck, Temperatur, spezifische Wärme (Vorarbeiten: Bernoulli 1738)
- 1869 Mendelejew: Periodensystem der Elemente auf Grund Masse und chemischer Eigenschaften
- *Einschub: [http://jpsi.uni-muenster.de/~weinheim/lehre/ss11/atomphysik/pdf/physik4\\_ch1.pdf](http://jpsi.uni-muenster.de/~weinheim/lehre/ss11/atomphysik/pdf/physik4_ch1.pdf) (Seite 1 und 2) Empfehlung von <http://pdg.lbl.gov> für Teilcheninformationen*
- *Einschub: [http://jpsi.uni-muenster.de/~weinheim/lehre/ss11/atomphysik/pdf/physik4\\_ch1.pdf](http://jpsi.uni-muenster.de/~weinheim/lehre/ss11/atomphysik/pdf/physik4_ch1.pdf) (Seite 3: Vorbereitung des Experiments, dann Projektion des Mikroskop-Bildes)*
- 1905 Einstein interpretiert die Brownsche Molekularbewegung (Brown entdeckt 1828, das kleine Küglechen in Lösung, z.B. Fetteulsion, statistische Bewegung ausführen) als Stöße von Atomen bzw. Molekülen der Flüssigkeit mit den Kügelchen  $\Rightarrow k_B$  bzw.  $N_A$   
 $N_A = \frac{R}{k_B}$ 
  1.  $R$  aus spezifischer Wärme eines Gases, z.B.  $R = c_{p-C_V}$  oder aus Schallgeschwindigkeit
  2.  $k_B$  aus Brownscher Molekülbewegung
    - Allgemein:  $j_{Dif} = -D \frac{\partial n}{\partial x}$ ,  $D = \frac{k_B T}{6\pi \underbrace{\eta}_{\text{Viskosität}} \underbrace{r}_{\text{Kugelradius}}}$
    - Einstein  $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ , dadurch  $k_B$  bestimmbar

## 1.2 Größe und Masse von Atomen

Naiv: Volumen eines Atoms  $V_a = d_a^3$

Bsp: Silizium:  $\varrho_{Si} = 2,33 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ,  $A_{Si} = 28$ ,  $M_M 28,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

$$V_a = \frac{V_M}{N_A} = \frac{M_M / \varrho_{Si}}{N_A} = \frac{28,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} / 2,33 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}} = 2 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 = (2,7 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3 = \left( 2,7 \cdot \underbrace{\text{\AA}}_{\text{\AA ngström}} \right)^3$$

### 1.3 Röntgenbeugung am Kristall

Hier eindimensionale Betrachtung, dreidimensional in Festkörperphysik

(Abb A1)

Gangunterschied  $\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 = 2d \sin \alpha = n\lambda$  konstruktive Interferenz

(Abb A2)

charakteristische Röntgenlinien

(Abb A3)

Experiment:

$$n = 1 \quad d = \frac{\lambda}{2 \sin \alpha} = \frac{7,1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}}{2 \sin 11^\circ} = \frac{7,1 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 0,19} \text{ \AA} = \frac{0,71}{0,38} \text{ \AA} = 1,95 \text{ \AA} = 2,0 \text{ \AA}$$

$$n = 2 \quad d = \frac{2\lambda}{2 \sin \alpha} = \frac{7,1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}}{\sin 21^\circ} = \frac{7,1 \cdot 10^{-2}}{0,34} \text{ \AA} = \frac{0,71}{0,34} \text{ \AA} = 2,09 \text{ \AA} = 2,1 \text{ \AA}$$

Literaturwert für LiF:  $d = 2,014 \text{ \AA}$

Radius [Å]	He	Xe	
Van-der-Waals-Gleichung (siehe Übungsaufgabe)	1,33	1,72	verschiedene Methoden führen zu unterschiedlichen Ergebnissen  ⇒ Atome sind keine starren Kugeln
Streuung	0,91	1,77	
Röntgenbeugung (bei tiefen Temperaturen)	1,76	2,20	

(Folie „Approximate diameters of atoms in condensed matter as a function of the atomic mass number“)

Sehr unterschiedlich schwere Atome  $\frac{m(\text{Xe})}{m(\text{He})} \approx 33$  haben alle etwa den gleichen Radius von etwa  $2 \text{ \AA}$

### 1.4 Quantelung der Ladung - das Elektron

In der 2. Hälfte des 19. Jhd entdecken Plücker (Prof U. Bonn) und Hittorf (Prof in Münster 1952-1889) Kathodenstrahlen und, dass

- Kathodenstrahlung unabhängig von der Gasfüllung sind (Abb A4)
- Kathodenstrahlung breitet sich gradlinig aus
- Gegenstände werfen Schatten
- werden in Magnetfeldern abgelenkt

1897 zeigt Thomson, dass die Kathodenstrahlen Elektronen sind und er misst  $\frac{q}{m}$  (Ladungs-zu-Massenverhältnis; Übungsaufgabe)

Generell: Atome bestehen aus geladenen Teilchen

- Gasentladung: Erscheinungen lassen sich durch elektrische und magnetische Felder ablenken
- Radioaktivität: negative Strahlung ( $\beta^-$ ) und positive ( $\alpha$ )
- elektrolytische Flüssigkeiten und Batterien
- Halleffekt

Da Atome neutral sind bestehen sie aus einer Kombination von negativen und positiven Teilchen.

1910: Bestimmung der Elementarladungsträger durch Milikan:  $-q_e = e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Experiment: Kathodenstrahlung und Beugung der Elektronen durch homogenes Magnetfeld (Helmholtz-Spule)

## 1.5 Messung von Atomen

Bis jetzt indirekt:  $M_a = \frac{M_M}{N_A}$

Jetzt direkte Messung über Ablenkung in elektrischen und magnetischen Feldern (Abb A5)

$\Rightarrow$  Kreisbahn und Radius  $r$

$$\frac{mv^2}{r} = qvB$$

$$m = \frac{qrB}{v}$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = qU$$

$$v = \sqrt{\frac{2qU}{m}}$$

$$m = \frac{qrB}{\sqrt{2qU}} \sqrt{m} : \sqrt{m}^2$$

$$m = \frac{q^2 r^2 B^2}{2qU}$$

$$= \frac{qr^2 B^2}{2U}$$

Problem: verschiedene Anfangsgeschwindigkeiten und Austrittswinkel aus der Quelle

Lösung „doppelfokussierendes Spektrometer“, z.B. Herzog-Mattauch, s. Übungsaufgabe

(Folie „Mattauch-Spektrometer“)

## 1.6 Aufbau der Atome

Thomsonsche Atommodell

$Z$  negative Ladungsträger (Elektronen) und  $Z$  schwere positive Ladungsträger füllen das Atomvolumen gleichmäßig aus („Rosinenkuchen“)

(Abb A6)

1911 Überprüfung durch Streuversuche

Idee: Benutze geladene Teilchen als Sonde, um mit Hilfe der Coulombwechselwirkung das Modell zu testen

$\alpha$ -Teilchen (aus radioaktivem Zerfall) 2fach positiv geladener Helium-Kern; im allgemeinen feste Energie beim  $\alpha$ -Zerfall

(Abb A7)

beweglicher Schirm mit Mikroskop zum Zählen der Lichtblitze ( $\alpha$ -Teilchen) in Abhängigkeit des Winkels

Erwartung:

(Abb A8)

kleine Ablenkung, da die vielen positiven und negativen Ablenkungen sich weitgehend kompensieren

Rutherford:

(Abb A9)

Sehr kleiner positiv geladener Atomkern in der Mitte  $\Rightarrow$  große Ablenkung, falls  $\alpha$  in Kernnähe vorbeifliegt

(Folie „Vergleich zwischen den experimentellen Ergebnissen Rutherfords (Kreise), dem W.Q. für Coulombstreuung und dem Streuquerschnitt des Thomson-Modells“)

Experiment: große Streuwinkel treten auf; Winkelverteilung folgt  $\frac{dN}{d\Theta} \sim \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\Theta}{2}\right)}$  wie man es für punktförmigen Kern und Coulomb-Wechselwirkung erwarten würde (Vgl. mit Kometenbahnen und Gravitationswechselwirkung)

## 2 Quantelung der Strahlung und atomarer Anregung

### 2.1 Hohlraumstrahlung

(Abb. A10)

Hohlraumstrahlung, Schwarzkörperstrahlung (100% Absorptionsvermögen)

einfallendes Licht wird vollständig geschluckt, emittiertes Licht hängt von der Temperatur ab, z.B. rotglühendes Eisen (1000°C), Sonnenoberfläche (5700K), Universum (2,73K)

Ende des 19. Jhds lieferten die Experimente Spektren

1. kleine Frequenzen (langweilig):

Rayleigh-Jeans-Gesetz:

$$\text{Spektrale Strahlungsdichte } \varrho(\nu) = \frac{d^2 E}{dV d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T$$

Problem: Energiedichte  $\rightarrow \infty$  für große Frequenzen

2. große Frequenzen  $\nu$  (kleine Wellenlängen)

$$\text{Wiensches Strahlungsgesetz } \varrho(\nu) \sim e^{-\alpha \frac{\nu}{T}}, \alpha = 4,8 \cdot 10^{-11} \frac{\text{K}}{\text{Hz}}$$

(Abb. A11)

1900 mißt Rubens komplettes Spektrum und zeigt es Plank

Herleitung des Rayleigh-Jeans-Gesetz

Bestimme die Anzahl der Eigenschwingungen (stehende Wellen) in einem Resonator der Größe  $a$

1. Eindimensional: Resonator der Länge  $a \Rightarrow n \frac{\lambda}{2} = a$ , mit  $\nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \nu = \frac{c}{2a} n$

2. Dreidimensional: Kubus mit Kantenlänge  $a$ :  $\sqrt{n^2 + m^2 + l^2} \cdot \frac{\lambda}{2} = a$ ,  $\nu = \frac{c}{2a} \sqrt{n^2 + m^2 + l^2}$   
 $\Rightarrow$  Jedes Zahlentriplett  $(n, m, l) \in \mathbb{N}_0^3 \setminus \{(0, 0, 0)\}$  entspricht eine Eigenfrequenz

Betrachte Oktanten im  $n, m, l$ -Koordinatensystem

(Abb A12)

Jede Eigenfrequenz entspricht einem Koordinatenpunkt und einem Volumen  $1^3$

$\Rightarrow$  Die Anzahl der Eigenfrequenzen in der Kugelschale zwischen  $r$  und  $r + dr$  ist  $r^2 = n^2 + m^2 + l^2$ ,  $r \frac{\lambda}{2} = a$ ,  $\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{cr}{2a} \Rightarrow r = \frac{2a\nu}{c}$

$$dN = dV = \underbrace{\frac{1}{8}}_{\text{Oktant, da } n, m, l \in \mathbb{N}_0^3} 4\pi r^2 dr = \frac{1}{2} \pi \left(\frac{2a}{c}\right)^3 \nu^2 d\nu = \frac{4\pi V \nu^2 d\nu}{c^3}$$

$$\frac{dN}{V d\nu} = \frac{4\pi \nu^2}{c^3}$$

Muss noch Faktor 2 für die beiden möglichen Polarisationszustände der elektromagnetischen Strahlung berücksichtigen und betrachte auch Differenzial bezüglich Volumen

$$\frac{d^2 N}{dV d\nu} = \frac{8\pi \nu^2}{c^3}$$

Klassisch ist jede dieser Eigenschwingungen im Mittel mit der Energie  $k_B T$  besetzt

$$\varrho_{RJ}(\nu) = \frac{d^2 N}{dV d\nu} k_B T = \frac{d^2 E}{dV d\nu} = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} k_B T$$

Plank beschreibt Rubens' Schwarzkörperspektrum mit Plankschen Strahlungsgesetz

$$\varrho(\nu, T) = \underbrace{\frac{8\pi\nu^2}{c^3}}_{\text{Dichte der Eigenfrequenz}} \underbrace{h\nu}_{\text{Energie eines „Photons“}} \underbrace{\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}}_{\text{Besetzungswahrscheinlichkeit}}$$

(Abb. A13)

$$\nu \rightarrow \infty: \varrho \sim e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \text{ (Wien)}$$

$$\nu \rightarrow 0: e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 = \left(1 + \frac{h\nu}{k_B T} + \dots\right) - 1 = \frac{h\nu}{k_B T}, \varrho \sim \nu^2 \text{ (RJ)}$$

$h$  heißt Planksches Wirkungsquantum:  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{Js}$

Zwei Monate später gelang Plank die Herleitung des Strahlungsgesetzes unter der Annahme, dass die Strahlung im Hohlraum in festen Energiestufen gequantelt ist  $E_n(\nu) = nh\nu$  („Geburt der Quantenphysik“)

Besetzungswahrscheinlichkeit der  $n$ -ten Stufe aus Boltzmann-Faktor:

$$e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}$$

$$\text{Übungsaufgabe } \langle E(\nu) \rangle = h\nu \langle n \rangle = h\nu \underbrace{\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}}_{\text{Bose-Einstein-Statistik}}$$

(Folien zur Leuchtkraft, ... von Leuchtmitteln und der Erklärung durch das Planksche Strahlungsspektrum)

## 2.2 Photoeffekt

1. Versuch von H. Hertz 1887, Hallwachs 1895

(Abb A14)

1. Platte wird positiv aufgeladen  $\Rightarrow$  kein Effekt
2. Platte wird negativ aufgeladen  $\Rightarrow$  Platte entlädt sich in Sekunden
3. Platte wird negativ aufgeladen, aber UV-Anteil des Quecksilberlichts wird durch Glasplatte absorbiert  $\Rightarrow$  kein Effekt

2. Versuch von Lennard 1902

(Abb A15)

Messe  $U$  in Abhängigkeit der Wellenlänge

- $U$  hängt nicht von der Intensität ab
- keine messbare Verzögerung

Farbe	$\lambda$ (nm)	$\nu$ (Hz)	$U$ (V)
gelb	579,1		0,89
grün	546,1		1,02
blau 1	435,8		1,67
blau 2	406		1,89
blau 3	365,5		2,13