

Mitschrift der Vorlesung "Experimentalphysik 4:
Atom- und Molekularphysik" im SS14 an der
FAU-Erlangen

Benjamin Lotter

Contents

1	Einführung	2
1.1	Bedeutung der Atom- und Molekülphysik	2
2	Entwicklung der Atomvorstellung	4
2.1	Historische Überblick	4
2.2	Hinweise auf die Existenz der Atome	5
2.2.1	Gay-Lussac's Gesetz	6
2.2.2	kinetische Gastheorie	7
2.2.3	Brownsche Molekularbewegung	8
3	Masse, Größe und Struktur der Atome	9
3.1	Bestimmung der Atomgröße	9
3.1.1	Bestimmung aus dem Kovulemen der v.d. Waals Gleichung	9
3.1.2	Abschätzung aus dem Transportkoeffizienten in Gasen . .	9
3.1.3	Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen	10
3.1.4	Lenard-Jones Potenzial	10
3.2	Bestimmung der Atommasse	11
3.2.1	einfache Verfahren	11

Chapter 1

Einführung

1.1 Bedeutung der Atom- und Molekülphysik

Atomphysik mikroskopischer Aufbau der Materie, d.h der Struktur der Atome und ihrer gegenseitigen Wechselwirkung.

Ziel Eigenschaften der makroskopischen Materie aus ihrem mikroskopischen Aufbau zu verstehen

Atom- und Molekülphysik bildet die Grundlage der

- Thermodynamik (für statistische Beobachtungen)
- Atmosphärenphysik, Meteorologie (Wetter)
- Festkörperphysik
- Astrophysik (Absorption und Emission von Strahlung)
- Licht-Materie Wechselwirkung
- Laserlicht

Atom- und Molekülphysik bildet darüber hinaus die Grundlage der Chemie und zunehmend der Biologie und Medizin:

- Einordnung der Atome im Periodensystem
- Molekülbildung, -bindungen, -struktur
- chemische Reaktionen (Dynamit)
- biologische Prozesse (Photosynthese, Energieproduktion in Zellen, Ionen-transport durch Zellmembran, Nervenleitung)

→ Molekularbiologie + Molekularmedizin

Atomphysik spielt eine wichtige Rolle in der modernen Technik

- Entwicklung des Lasers (Messtechnik, Nachrichtentechnik, Produktionstechnik Medizin)
- Messtechnik (Oszillograph, Spektrographen, Tomographen)
- Halbleitertechnik (integrierte Schaltung)
- Medizintechnik (Spurenelemente ???)
- Umwelttechnik
- Energietechnik (Solarzelle, alternative Antriebstechniken wie z.B Brennstoffzelle)

Atomphysik Ausgangspunkt für die Entwicklung der Quantenmechanik und damit für unser heutiges physikalisches Weltbild (probabilistische Beschreibung der Physik, Heisenbergsche Unschärferelation, Welle-Teilchen-Dualismus, nicht-lokal verschränkte Zustände)

Chapter 2

Entwicklung der Atomvorstellung

2.1 Historische Überblick

- vor 500 v.Chr: Elementehypothese: Alle Dinge bestehen aus 4 Elementen (Feuer, Wasser, Luft, Erde)
- Demokrit (460 - 370 v.Chr): alle Naturkörper bestehen aus unendlich kleinen "unteilbaren" raumfüllenden Teilchen (atomos, Atom); makroskopische Körper entstehen durch verschiedene Anordnungen von unterschiedlichen Atomen
- Platon (427 - 347 v.Chr) Welt besteht aus vier geometrischen Bausteinen
- Aristoteles (384 - 322 v.Chr) Raum ist kontinuierlich mit Materie erfüllt (lehnte Atomismus ab)

Atomlehre gerät für viele Jahrhunderte in Vergangenheit. Durchbruch der modernen Atomlehre erst im 18. Jahrhundert durch Chemiker

- D. Bernoulli (1700-1782):
- J. Dalton (1766 - 1844)

Starke Untermauerung der Atomhypothese durch kinetische Gastheorie:

- Rudolf Clausius (1822 -1888)
- J.C Maxwell (1831 -1879)
- L. Boltzmann (1844 -1906)

Durchbruch der Atomhypothese durch Erklärung der Brownschen Bewegung (1905)

→ Entwicklung der Quantenmechanik ab 1925.

2.2 Hinweise auf die Existenz der Atome

Daltons Gesetz der konstanten Proportionen

Durch genaues Wiegen der Massen von Reaktanden und Reaktionsprodukten vor und nach einer chemischen Reaktion erkannte Dalton:

"Die Massenverhältnisse der Stoffe, aus denen sich eine chemische Verbindung bildet ist für jede Verbindung konstant."

Beispiel: 100g Wasser bilden sich immer aus 11.1g Wasserstoff und 88.9g Sauerstoff \rightarrow Massenverhältnis 1: 8 (H_2O mit 1_1H und ${}^{16}_8O$). \rightarrow Atomhypothese (Dalton 1805):

"Das Wesen chemischer Umwandlungen besteht in der Vereinigung oder Trennung von Atomen".

3 Postulate (1808):

- alle elementaren Stoffe bestehen aus kleinsten Teilchen (Atomen), die man chemisch nicht weiter zerlegen kann
- alle Atome desselben Elements sind in Qualität, Größe und Masse gleich. Die Eigenschaften einer chemischen Substanz werden durch diejenigen seiner Atome bestimmt.
- wenn chemische Substanzen eine Verbindung eingehen, so vereinigen sich die Atome der beteiligten Elementen immer in ganzzahligen Massenverhältnissen

Beispiel: H und O bilden H_2O , aus Masseverhältnis $\frac{m(H)}{m(O)} = \frac{1}{16}$ erhält man das gemessene Massenverhältnis $\frac{m(2H)}{m(O)} = \frac{1}{8} = \frac{11.1g}{88.9g}$ Dalton bezog alle Atommassen auf das H -Atom und nannte die relative Atommasse $\frac{m_x}{m_H}$ eines Elementes x das Atomgewicht (ohne Einheiten).

Heute wird $\frac{1}{12} {}^{12}C$ statt H als Bezugsmasse verwendet, genannt die "atomare Masseneinheit (AME)", bzw englisch " u " (atomic mass unit)

$$1u = 1AME = \frac{m({}^{12}C)}{12} = 1.66055 \cdot 10^{-17}kg$$

Daltons Atomgewicht wird "atomare bzw. molekulare Massenzahl A " genannt.

Beispiel: Sauerstoff hat atomare Massenzahl 16 und ein Gewicht von $16u$.

$$\begin{aligned} m_{\text{Luft}} &= 0.75m_{N_2} + 0.25m_{O_2} \\ &= 0.75 \cdot 28u + 0.25 \cdot 32u \\ &= 29u \\ m_{He} &= 4u \end{aligned}$$

$$\frac{m_{\text{Luft}}}{m_{He}} = \frac{29u}{4u} = 7.25$$

2.2.1 Gay-Lussac's Gesetz

1805 entdeckten J.L Gay-Lussac(1778-1850) und A.v.Humboldt (1769-1859) unabhängig voneinander: gasförmiger Sauerstoff u. Wasserstoff verbinden sich bei gleichem Druck u. Temperatur immer im Verhältnis von 1: 2 Raumteilchen.

Nach weiteren Experimenten formulierte Gay-Lussac:

"Vereinigen sich zwei oder mehr Gase restlos zu einer chemischen Verbindung, so stehen ihre Volumina bei gleichem Druck und Temperatur in Verhältnis ganzer Zahlen"

Beispiel: $2l\ H_2$ und $1l\ O_2$ ergeben $2l\ H_2O$ (und nicht $3l\ H_2O$). A.Avogadro(1776-1856) erklärte diese Resultate durch Einführung des Molekülbegriffs:

"Ein Molekül ist das kleinste Teilchen eines Gases, das noch die chemischen Eigenschaften dieses Gases besitzt. Ein Molekül besteht aus zwei oder mehr Atomen."

Mit Ergebnissen von Gay-Lussac stellte Avogadro die Hypothese auf:

"Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthalten verschiedene Gase bei gleichem Volumina die gleiche Zahl von Molekülen."

→ Definition des *mol*:

$1\ mol$ eines Gases entspricht einer Anzahl von Molekülen deren Masse gleich der molekularen Massenzahl A der Gasmoleküle in Gramm ist."

In moderner Formulierung (bezogen auf ^{12}C), die auch für nicht-gasförmige Stoffe gilt: **Mol** $1\ mol$ ist die Stoffmenge, die ebenso viele Teilchen (Atome oder Moleküle) enthält wie $12g$ Kohlenstoff ^{12}C **Beispiel:** $1\ mol\ H_2$ wiegt $2g$ $1\ mol\ O_2$ wiegt $32g$ $1\ mol\ H_2O$ wiegt $18g$ Die Zahl N_A der Moleküle in der Stoffmenge $1\ mol$ heißt "Avogadro-Konstante". Ihr Wert ist

$$N_A = 6.022141510 \cdot 10^{23} mol^{-1}$$

Aus der Avogadro-Hypothese folgt:

$1\ mol$ eines beliebigen Gases nimmt unter Normalbedingung ($p = 1\ bar$, $T = 0^\circ C$) immer das gleiche Volumen ein. Der experimentell bestimmte Wert für das Molvolumen ist:

$$V_M = 22,41399637 dm^3$$

Das Molgewicht M_x eines Stoffes x ergibt sich daraus zu:

$$M_x = N_A \cdot m_x = N_A \cdot A \cdot u = A(\text{Gram})$$

2.2.2 kinetische Gastheorie

Die von L. Boltzmann, R. Clausius und J.C. Maxwell im 19. Jahrhundert entwickelte kinetische Gastheorie erlaubt viele makroskopische Eigenschaften eines Gases auf die Bewegung von Gasmolekülen und deren Wechselwirkung bei Stößen zurückzuführen. Sie hat wesentlich zur Untermauerung der Atomhypothese beigetragen:

- Clausius leitete 1857 die Zustandsgleichung des idealen Gases $pV = Nk_B T$ unter Annahme sich bewegender Moleküle der mittleren quadratischen Geschwindigkeit \bar{v}^2 ab:

$$pV = \frac{1}{3} m \bar{v}^2 = N k_B T$$

- Die Temperatur eines Gases lässt sich damit auf die mittlere kinetische Energie eines Gasmoleküls zurückführen:

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

- mit der inneren Energie U eines Gases

$$U = N \frac{f}{2} k_B T$$

ergibt sich die Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_V zu:

$$C_V = N \frac{f}{2} k_B$$

mit f der Anzahl der Freiheitsgraden eines einzelnen Gasmoleküls.

- Transportprozesse in Gasen wie Teilchenstrom (Diffusion), Wärmestrom und Impulsstrom können auf die mittlere freie Weglänge $\Lambda = \frac{1}{n \cdot \sigma}$, die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} und f zurückgeführt werden.
- für die Entropie S erhält man

$$S = k_b \ln W$$

mit W der Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten eines thermodynamischen Zustands.

Mit der Erklärung makroskopischer Phänomene von Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern durch die mikroskopische atomare Struktur der Materie wurden die Beweise für die Existenz von Atomen immer überzeugender. Aber noch um 1900 gab es bekannte Chemiker wie z.B. W. Ostwald (1853-1932) und Physiker wie E. Mach (1838-1916) die die reale Existenz von Atomen nicht anerkannten.

Das änderte sich erst durch die Erklärung der brownischen Bewegung durch Einstein 1905 (An. der Physik 17, 549 (1905)).

2.2.3 Brownsche Molekularbewegung

1827 beobachtete R. Brown (1773-1858) dass in Flüssigkeiten suspendierte Teilchen unregelmäßige Zitterbewegungen ausüben.

Die Zitterbewegung lässt sich molekularkinetisch dadurch erklären, dass die suspendierten Teilchen von den Molekülen der Flüssigkeit permanent (ca. $10^{21}/s$) in statistisch verteilte Richtungen gestoßen werden.

Unter dieser Annahme konnte Einstein das Phänomen 1905 quantitativ erklären. Seine Erklärung stellte einen eindeutigen Beweis für die Existenz der Atome dar.

Chapter 3

Masse, Größe und Struktur der Atome

3.1 Bestimmung der Atomgröße

Verschiedene experimentelle Verfahren erlauben es, die Atomgröße abzuschätzen

3.1.1 Bestimmung aus dem Kovolumen der v.d. Waals Gleichung

Ein reales Gas wird in guter Näherung durch die van-der-Waals'sche Zustandsgleichung beschrieben:

$$\left(p + \frac{a}{V_M^2}\right)(V_M - b) = R \cdot T \quad \text{Für Molzahl } n = 1$$

- a : Binnendruck-Konstante
- $b = 4N_A V_a$ gibt das Vierfache des Eigenvolumens aller N_A Atome im Molvolumen V_M an.

Durch Bestimmung von b aus der Messung $p(T)$ bei konstantem Gasvolumen V_M ergibt sich:

$$V_a = \frac{b}{4 \cdot N_A}$$

3.1.2 Abschätzung aus dem Transportkoeffizienten in Gasen

Wie oben gezeigt, hängen die Transportkoeffizienten in Gasen für den Teilchenstrom j_x (Diffusionskonstante D), Wärmestrom Q (Wärmeleitfähigkeit λ) und Impulsstrom j_p (Viskosität η) von der mittleren freien Weglänge ab. Dabei ist

$$\Lambda = \frac{1}{n \cdot \sigma} = \frac{k_B T}{p \cdot \sigma}$$

mit σ dem Stoßquerschnitt der Atome. Im Modell starrer Kugeln ist

$$\sigma = \pi (2r)^2$$

(allg: $\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2$)

Man kann also durch Messung der Transportkoeffizienten und damit von Λ Information über σ und damit über r erhalten: **Beispiel:**

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \Lambda = \frac{1}{3p} \sqrt{\frac{(2k_B T)^3}{\pi m}} \frac{1}{\sigma}$$

mit $\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} l$ und $n = \frac{p}{k_B T}$

3.1.3 Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen

Interferenz von Röntgenstrahlen an den Netzebenen eines Kristalls kann zur Bestimmung von Atomvolumina verwendet werden. Aus dem Abstand d definierter Netzebenen in einem Kristall lässt sich das Volumen der Einheitszelle V_E des Kristalls bestimmen. Kennt man den Raumfüllungsfaktor $f = \frac{\sum V_a}{V_E}$ der Atome, so ergibt sich bei N_E Atomen pro einheitszelle

$$V_a = f \frac{V_E}{N_E}$$

3.1.4 Lenard-Jones Potenzial

Die Methoden 1 - 3 geben zwar die gleiche Größenordnung, aber dennoch verschiedene Werte für die Atomradien.

Die Unterschiede resultieren aus der unklaren Definition des Atomradius. Bei einer starren Kugel ist Radius r_0 wohldefiniert. Die realen Atome erzeugen einen Stoßquerschnitt jedoch aus einem Wechselwirkungspotenzial, dessen Verlauf recht gut durch das Lennard-Jones-Potenzial beschrieben wird:

$$V(r) = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6}$$

wobei Konstanten a und b von der Atomsorte abhängig sind.

Der Atomradius kann nun durch das Minimum bei

$$r_m = \left(\frac{2a}{b} \right)^{\frac{1}{6}}$$

oder dem Nulldurchgang bei

$$r_0 = \left(\frac{a}{b} \right)^{\frac{1}{6}}$$

definiert werden. Generell haben die Radien von Atomen die Größenordnung $r \sim 10^{-10} \text{ am} = 1 \text{ \AA}$.

Zur genauen Beschreibung der Atomgröße gibt man den Verlauf $V(r)$ an, Diesen erhält man aus Messung der Ablenkung von Atomen bei Stoßprozessen oder aus Spektroskopie von Molekülen.

3.2 Bestimmung der Atommasse

3.2.1 einfache Verfahren

Die einfachsten Verfahren zur Bestimmung der Atommasse verwenden die Avogadro Konstanta N_A und die atomare Massenzahl A oder wiederum Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen.

- Misst man die Masse M_M eines Molvolumens eines atomaren Gases unter Normalbedingungen ($p = 1\text{bar}$, $T = 0^\circ$, $\rightarrow V_M = 22,4\text{l}$), so ist die Masse eines Atoms

$$m_x = \frac{M_M}{N_A}$$

- In einem Kristall kann man die Atomabstände mit Hilfe von Röntgenbeugung messen. Aus den Abmessungen des Gesamtkristalls erhält man die Gesamtzahl N der in dem Kristall befindlichen Atomen. Bei einer Gesamtmasse M_k des Kristalls ergibt sich

$$m_x = \frac{M_k}{N}$$

Die genaueste Methode der Massenbestimmung von Atomen benutzt die Ablenkung von Ionen in elektrischen oder magnetischen Feldern. Aus der gemessenen Masse $m(A^+)$ eines einfach geladenen Ions A^+ erhält man die Atommasse durch:

$$m(A) = m(A^+) + m(e^-) - \frac{1}{c^2} E_B$$

mit E_B der Bindungsenergie des Elektrons im Atom A .