

8. Atomphysik

8.1. Atome als Grundbestandteile der Materie

8.1.1. Der Atombegriff in der Antike

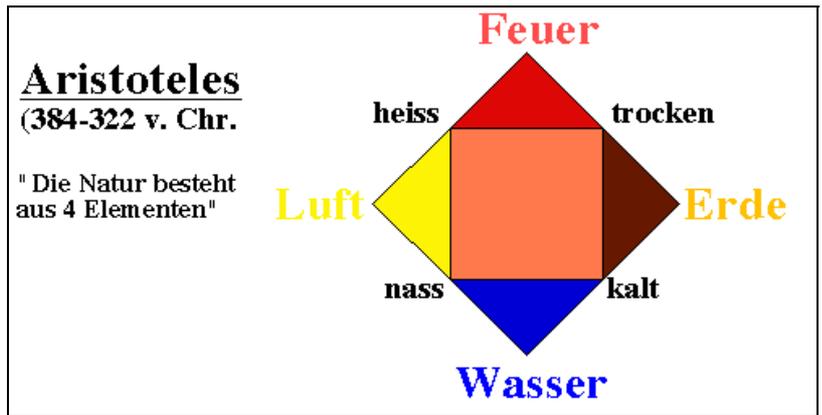
Wir gehen heute als selbstverständliche Grundlage davon aus, dass Atome die Bausteine der Materie sind, die uns umgibt und aus der auch wir selber bestehen. Obwohl wir diese Tatsache heutzutage in der Schule unterrichten, und Tageszeitungen sie als bekannt voraussetzen, ist es noch keine hundert Jahre her, dass ihre Existenz auch wissenschaftlich nicht gesichert war. Einzelheiten über ihre Verhalten, ja sogar ihre Größe waren nur in sehr groben Umrissen bekannt.

Der Begriff "Atom" stammt aus dem Griechischen, und ich möchte hier kurz darauf eingehen, wie er entstanden ist. Zu den dringendsten Fragen der griechischen Philosophen gehörte die Suche nach Unvergänglichem, nach einem ewigen Sein. Wenn aber es ein ewiges Sein gab, so schien dies nicht vereinbar mit Veränderungen. Insbesondere Parmenides forderte, dass alles Seiende unwandelbar sein müsse. Veränderungen waren deshalb nicht möglich, respektive nur Schein.

Natürlich konnten nicht alle Philosophen diese These akzeptieren. Insbesondere Demokrit suchte nach einer Lösung dafür. In heutiger Ausdrucksweise kann man seine Lösung etwa so beschreiben: Die Welt besteht nach Demokrit aus leerem Raum und unteilbaren, unwandelbaren Grundbestandteilen der Materie, den Atomen. Wir kennen heute Demokrit hauptsächlich als den "Entdecker" der Atome, aber genau so wichtig wie seine Forderung nach der Existenz von Atomen war, dass er dem leeren Raum eine eigenständige Existenz zubilligte. Dadurch wurde die Existenz von Atomen in seinem Sinn erst möglich. Diese bilden die Grundbausteine der Materie, sie und der leere Raum sind unwandelbar. Damit besteht eine sichere Basis für das Sein, und Veränderung ist trotzdem möglich, da die Atome sich im leeren Raum bewegen und neu gruppieren können. Demokrit forderte bereits die Existenz unterschiedlicher Atome, welche sich durch Form, Lage und Geschwindigkeit unterschieden. Auch unsere Sinneseindrücke werden gemäß Demokrit von Atomen übertragen; in heutiger Lesart würden wir sagen, dass auch Licht aus Atomen besteht. Ja sogar die Seele besteht gemäß Demokrit aus Atomen - aus einer besonders glatten, feuerartigen Atomen, welche von Körperatomen umgeben sind.

Demokrit war keineswegs der einzige, der eine solche These vertrat; es gab auch schon frühere Versuche, z.B. durch Leukipp (~450 v.C.), von dem Demokrit wesentlich beeinflusst wurde.

Aber es gab auch Kritiker, welche sich mit diesem Konzept nicht anfreunden konnten, insbesondere Aristoteles, der lehrte, dass die Materie aus den vier Elementen Erde, Luft, Feuer und Wasser aufgebaut sei. Die Eigenschaften der Stoffe sollten dann von der anteilmäßigen Zusammensetzung bestimmt werden. Der große Einfluss von Aristoteles war wohl auch der Hauptgrund dafür, dass die Atomtheorie lange Zeit nicht akzeptiert wurde.



Literatur: A.G.M.v. Melsen, *Atom gestern und heute.*, Karl Alber, München (1957).
K. Simonyi, *Kulturgeschichte der Physik.*, Verlag Harri Deutsch, Thun (1990).

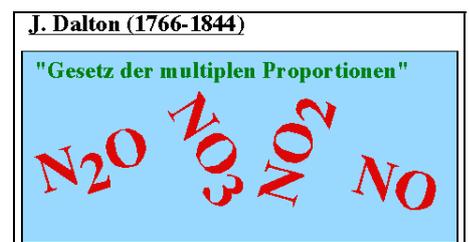
8.1.2. Die moderne Atomtheorie

Erst gegen Ende des achtzehnten Jahrhunderts wurde die Atomhypothese auf wissenschaftlicher Grundlage wieder entdeckt.

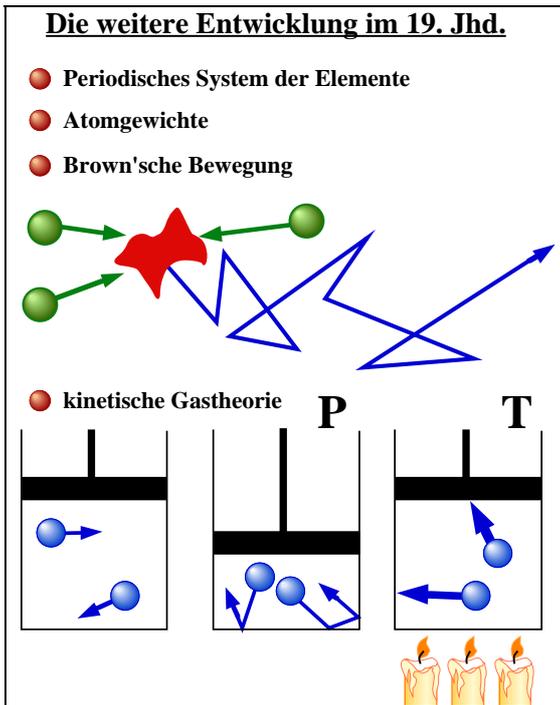
Den Anstoß dazu gab die Chemie, wo insbesondere Lavoisier empirisch gefunden hatte, dass chemische Elemente in bestimmten Verhältnissen miteinander reagieren. So entstehen z.B. aus zwei Teilen Wasserstoff und einem Teil Sauerstoff Wasser. Dies war ein völlig unerwartetes Resultat. Wenn die Materie aus den vier aristotelischen Elementen aufgebaut wäre, würde man erwarten, dass diese in beliebigen Verhältnissen reagieren könnten.



John Dalton führte diese Experimente weiter. Er fand insbesondere, dass die möglichen Verhältnisse, in denen die gleichen Elemente reagieren konnten, durch kleine ganze Zahlen beschrieben werden konnten. Diese experimentellen Resultate konnte Dalton so erklären, dass die Atome, sich unterschiedlich zusammenfügen und so die beobachtete Vielfalt der Substanzen erzeugen.



8.1.3. Experimentelle Hinweise für die Existenz von Atomen



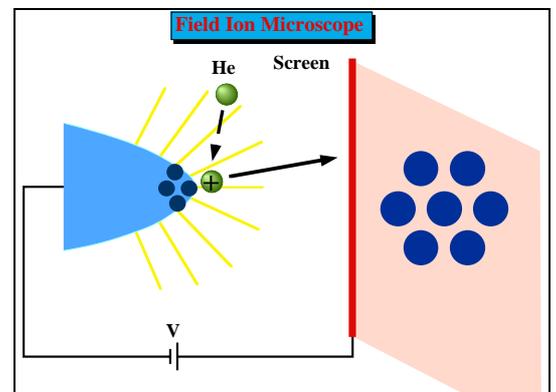
Im Verlauf des 19. JH. wurden die wichtigsten Arten von Atomen entdeckt und im periodischen System der Elemente aufgelistet - zunächst entsprechend dem relativen Gewicht, dann aufgrund der Ordnungszahl. Die Entdeckung der Brown'schen Bewegung, einer scheinbar zufälligen Bewegung von kleinen Rauch- und Pollenteilchen, wurde als Hinweis auf die Existenz von Atomen gedeutet, welche zwar selber nicht sichtbar sind, aber durch Stöße die Bewegung des Teilchens beeinflussen. Die Annahme, dass Gase aus Atomen aufgebaut seien, erlaubte auch, die Thermodynamik auf ein mechanisches Modell, nämlich die kinetische Gastheorie zurückzuführen und insbesondere den Druck als eine große Zahl von Stößen der Atome mit den Gefäßwänden zu interpretieren. Wenn das Volumen verkleinert oder die Temperatur erhöht wurde, wurden die Stöße zahlreicher und heftiger und der Druck damit größer.

Damit war eine der wichtigsten Grundlagen für die Physik, wie auch für die Chemie geschaffen - obwohl bisher noch niemand ein Atom gesehen hatte. Obwohl man an ihre Existenz glaubte, wußte niemand, wie denn die Atome aussehen, ja nicht einmal wie groß sie denn eigentlich waren.

Literatur: A.G.M.v. Melsen, *Atom gestern und heute.*, Karl Alber, München (1957).
F. Hund, *Geschichte der physikalischen Begriffe.*, BI Wissenschaftsverlag, Mannheim.

8.1.4. Feld-Ionen Mikroskopie

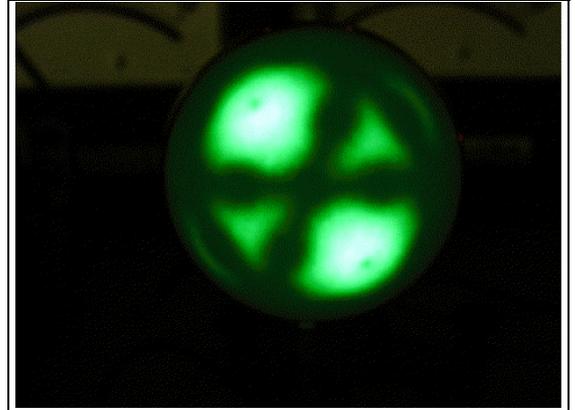
Die erste Methode, welche Atome direkt sichtbar machte, war die Feld-Ionen Mikroskopie. Es handelt sich dabei um ein relativ einfaches Gerät: im wesentlichen benötigt man eine sehr scharfe Spitze, an die man eine positive elektrische Spannung anlegt. Dadurch erhält man an der Spitze ein sehr hohes elektrisches Feld. Außerhalb der Spitze befindet sich mit niedrigem Druck ein Gas, typischerweise Helium. Wenn ein Heliumatom in die Nähe der Spitze gelangt, wird es durch dieses enorme elektrische Feld ionisiert, das heißt diese Metallspitze zieht eines der Elektronen des Heliumatoms weg. Dadurch wird das Heliumatom zu einem positiv geladenen Heliumion und wird nun durch das starke elektrische Feld sehr rasch von der Spitze weg beschleunigt. Nach einer Distanz von etwa 10 cm trifft es auf einen



Schirm, wo es sichtbar gemacht wird. Da sich die Atome auf dem direktesten Weg von der Spitze entfernen, entsteht dadurch auf dem Schirm ein direktes Bild der Spitze. Die Vergrößerung kommt direkt durch das Verhältnis des Radius der Spitze zur Distanz vom Schirm zustande und benötigt keine weiteren abbildenden Elemente.

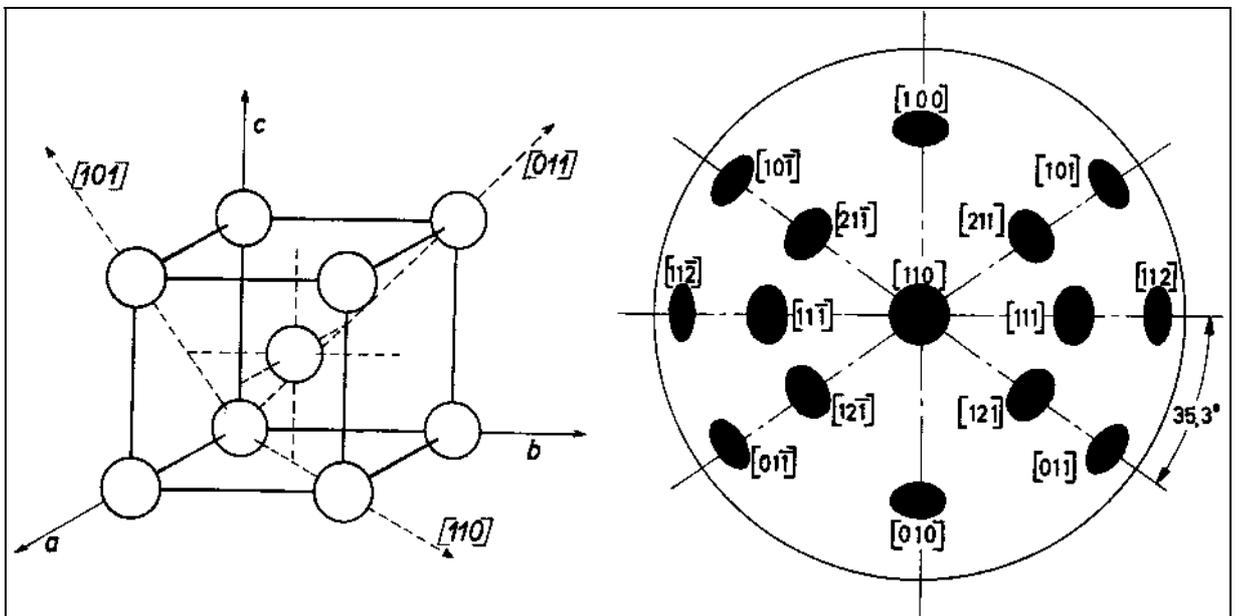
Man erhält also auf diese Weise auf dem Schirm ein Bild dieser Spitze mit sehr hoher Auflösung. Allerdings ist das Bild ziemlich stark verzerrt.

Literatur T.T. Tsong, *Atom-probe field ion microscopy.*, Cambridge University Press, Cambridge (1990).



Exp. 89: Feldemissionsmikroskop

Diese Art von Mikroskopie ist inzwischen mehr als 40 Jahre alt, sorgt aber immer noch für spektakuläre Bilder.



Der Kontrast kommt dadurch zustande dass in bestimmte Richtungen der Einheitszelle nur wenig Elektronen emittiert werden.

Diese Serie von Bildern zeigt, dass man damit nicht nur atomare Auflösung erhält, also einzelne Atome sehen kann,

F: Atomare Bewegung

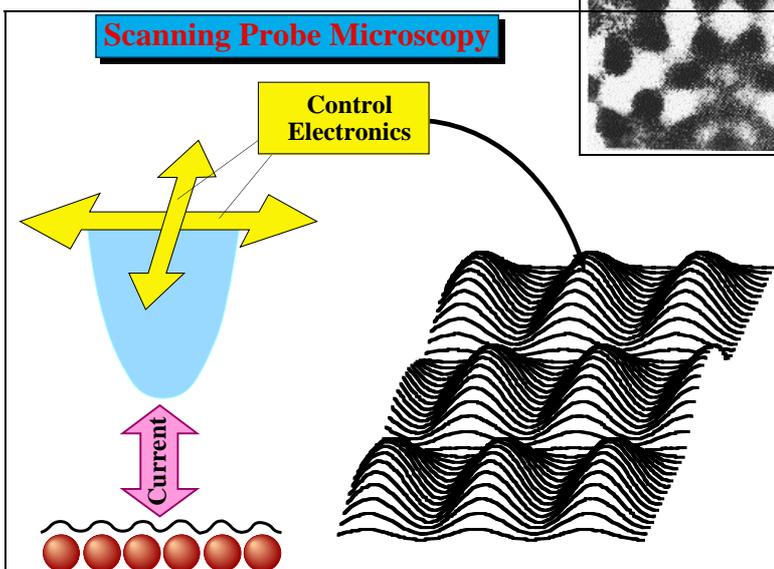
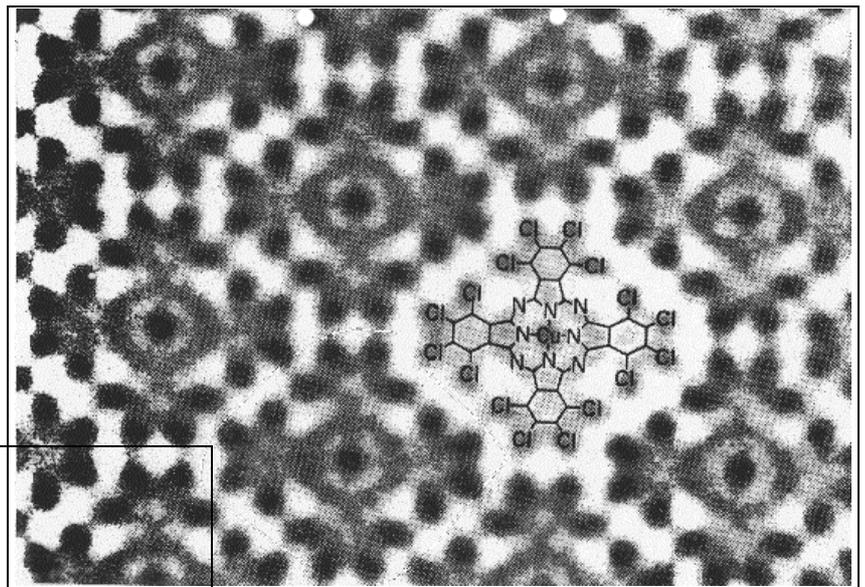
sondern diesen sogar bei ihrer Bewegung über die Oberfläche zuschauen. Was Sie hier sehen ist die Oberfläche einer Wolfram Spitze.

8.1.5. Elektronenmikroskopie

Eine der heute am weitesten verbreiteten Methoden, mit denen man die atomare Struktur der Materie sichtbar machen kann, ist die Elektronenmikroskopie. Dabei werden anstelle von Licht Elektronenstrahlen verwendet, und anstelle von Linsen aus Glas verwendet man dabei elektromagnetische Linsen, um den Strahl zu fokussieren und abzubilden. Ein wirkliches Elektronenmikroskop sieht natürlich noch sehr viel komplizierter aus.

Wie beim Lichtmikroskop kann man dabei Bilder erzeugen, wobei die Auflösung sehr viel größer sein kann. Anstelle von Linsen aus Glas. Für hochauflösende Elektronenmikroskopie verwendet man Beschleunigungsspannungen von bis zu 100 kV. Bei diesen Energien bewegen sich die Elektronen relativistisch und ihre de Broglie Wellenlänge ist liegt bei weniger als 10^{-12} m. Die Auflösung wird somit nicht mehr durch Beugungseffekte beschränkt, sondern nur noch durch experimentelle Probleme, wie z.B. Linsenfehler.

Sie sehen hier eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Molekülkristalls. Man sieht hier direkt die einzelnen Atome und kann gut schwerere von leichteren Atomen unterscheiden. Außerdem kann man erkennen, wie diese Atome in Molekülen gebunden sind.



8.1.6. Rastersondenmikroskopie

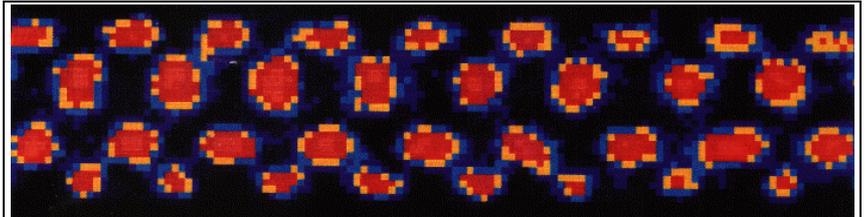
Eine neue Art, Atome abzubilden, wurde vor rund 10 Jahren (1982) in Zürich entwickelt. Ich spreche von der Rastertunnelmikroskopie, welche von Binnig und Rohrer am IBM Forschungslaboratorium in Rüschlikon entwickelt wurde. Dabei wurde eine feine Spitze über eine Oberfläche geführt, wobei der Abstand zwischen der Spitze und der Oberfläche konstant gehalten wurde. Indem man die

Abstand zwischen der Spitze und der Oberfläche konstant gehalten wurde. Indem man die

Position der Spitze aufzeichnete, konnte man ein Bild der Oberfläche erhalten. Man tastet also die Oberfläche mit einer Spitze ab, benutzt also eine Art verfeinerten Tastsinn, um die Oberfläche sichtbar zu machen.

Aber auch unsere Vorstellung vom Aufbau der Materie hat sich dadurch gewandelt. Diese Methoden sind ja in einem Sinn sehr viel direkter als traditionelle Methoden wie Röntgenbeugung oder Elektronenmikroskopie. Die Tatsache, dass man einen Stift der Oberfläche entlang ziehen kann bringt die atomare Struktur der Materie sozusagen in Reichweite.

Auch mit optischen Methoden kann man einzelne Atome sichtbar machen. In diesem Beispiel wurden atomare Ionen in einer elektromagnetischen Falle gespeichert und mit Laserlicht zur Fluoreszenz angeregt.



einzelne Mg⁺ Ionen
Waki et al., PRL 68, 2007 (1992)

8.2. Aufbau der Atome

8.2.1. Grundlagen

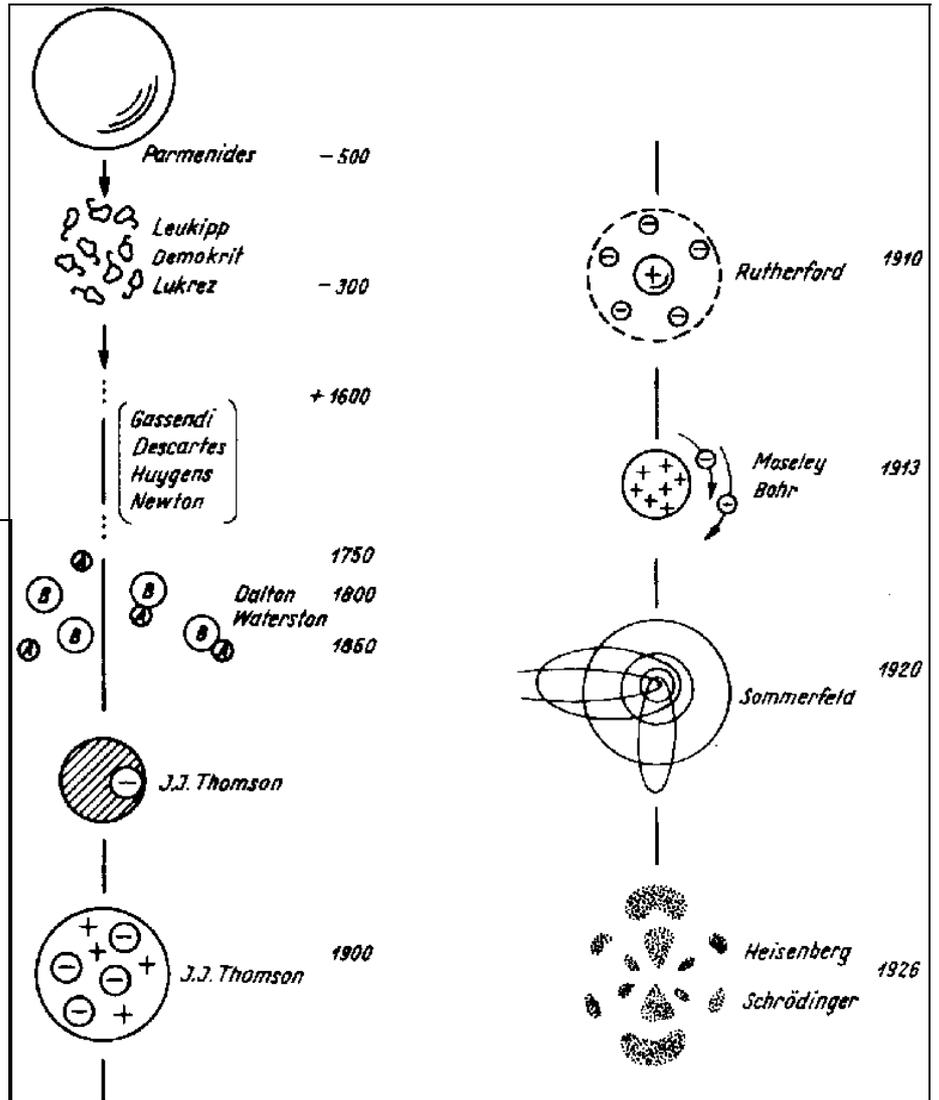
Es gibt heute eine Reihe von Möglichkeiten, die Größe von Atomen zu bestimmen. Bereits erwähnt wurden Rastertunnelmikroskopie, hochauflösende Elektronenmikroskopie, sowie die Feld-Ionen Mikroskopie. Auch die Röntgenbeugung, welche die Abstände von Atomen in einem Kristallgitter bestimmt, kann als Messmethode betrachtet werden. Eine weitere Möglichkeit ist über die Messung der van der Waals Konstanten realer Gase, welche das effektive Volumen bezeichnen, welches ein Atom einnimmt. Das effektive Volumen kann auch über die Dichte eines Festkörpers bestimmt werden, sofern die Loschmidt'sche Zahl bekannt ist:

$$\text{Atomvolumen : } V_0 = \frac{4\pi}{3} r^3 = \frac{m_M}{\rho N_L} .$$

In enger Analogie dazu kann man die Oberfläche eines Öltröpfchens messen, welches z.B. auf eine Wasseroberfläche aufgebracht wird: Der Ölfilm ist eine Monolage dick, d.h. die Fläche ist gleich der Querschnittsfläche eines Atoms, multipliziert mit der Anzahl der Atome im Öltröpfchen.

Tatsächlich hatte man schon im 19. JH. erste Hinweise darauf, dass Atome nicht die ewigen und unteilbaren Grundbestandteile der Materie waren, welche Demokrit postuliert hatte. Ein Hinweis auf die endliche Lebensdauer war die Radioaktivität.

Joseph John Thomson (1856-1940)



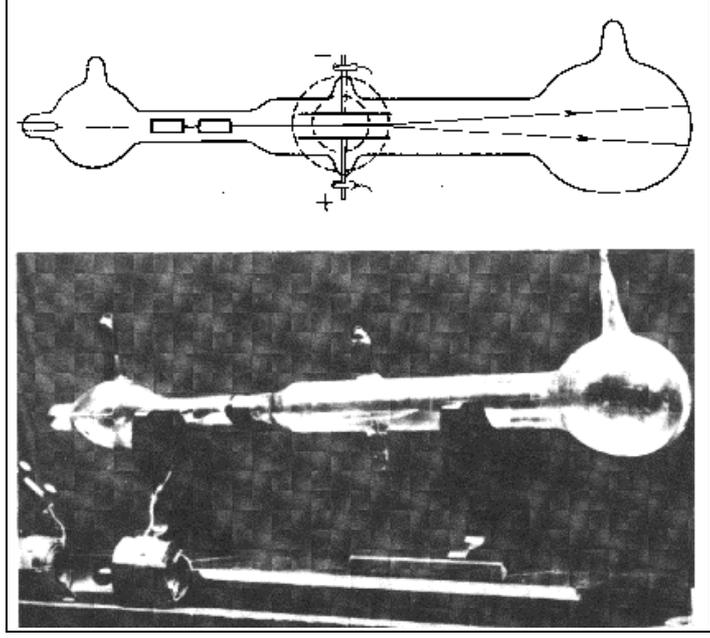
Dass sie nicht unteilbar sind zeigte die Entdeckung des Elektrons: bei der Elektrolyse, wie auch bei der Entdeckung der Kathodenstrahlen schienen die Ladungsträger

aus den Atomen herauszukommen.

Diese Teilchen, welche z.B. auch in einem Funken beobachtet werden können, sind für alle Arten von Atomen identisch. Sie tragen eine negative elektrische Ladung. Da die Atome elektrisch neutral sind, mussten sie also außer den Elektronen auch einen positiv geladenen Teil enthalten.

Lord Thomson stellte sich das in der zweiten Hälfte des 19. JH. so vor, dass der positiv geladene Teil eine Art Teig oder Pudding darstellte, in dem sich die Elektronen wie Rosinen aufhielten. Damit konnte er schon einige Punkte erklären. Allerdings gab es auch Diskrepanzen zum Experiment; so stimmten die berechneten Schwingungsfrequenzen nicht mit den beobachteten überein.

Entdeckung des Elektrons (1907)

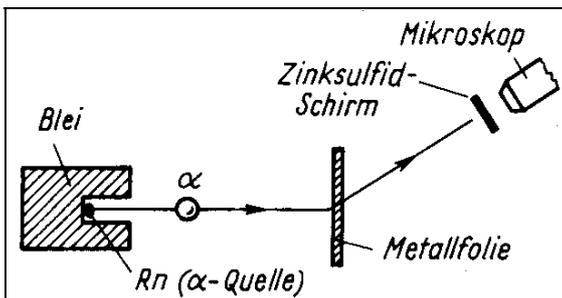
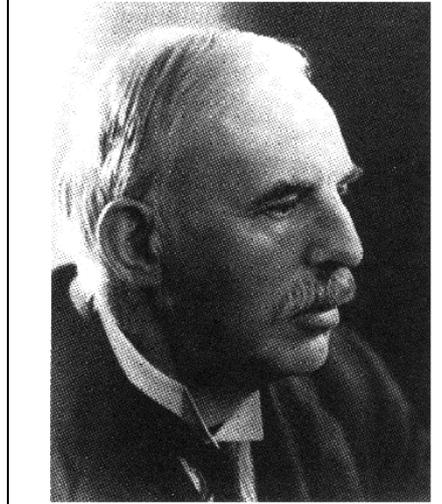


8.2.2. Rutherford's Experiment

Zu Beginn dieses Jahrhunderts wurden dann verschiedene Experimente durchgeführt, welche das Innere des Atoms erkunden sollten. Dünne Metallfolien, wurden mit subatomaren Partikeln, insbesondere Elektronen und α -Teilchen beschossen.

Die bekanntesten Experimente wurden von E. Rutherford (1871-1937) in den Jahren 1911-1913 durchgeführt. Die Resultate zeigten, dass der größte Teil der Teilchen durch die Folien durchflog, ohne wesentlich abgelenkt zu werden.

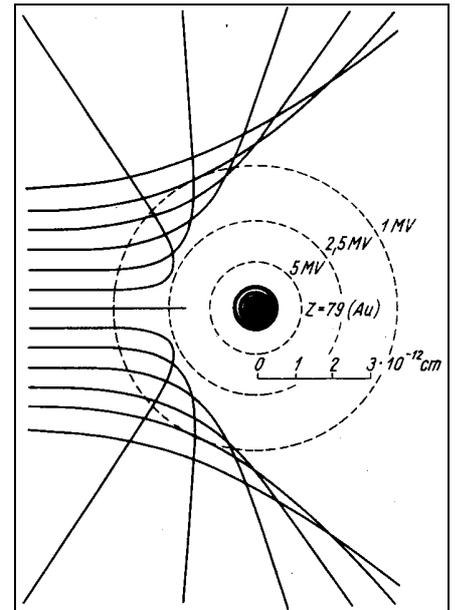
Ernest Rutherford (1871-1937)



Ein kleiner Teil aber wurde praktisch in die Richtung zurück gestreut, aus der sie gekommen waren. Dies war ein völlig unerwartetes Ergebnis, in krassem Gegensatz

zu den Voraussagen aufgrund des Thomson'schen Modells des Atoms.

Rutherford beschrieb den Ausgang seiner Experimente so, dass es aussah als wäre eine Kanonenkugel an einem Blatt Papier abgeprallt. Die Resultate ließen sich nur interpretieren, wenn man annahm, dass der größte Teil der Masse des Atoms in einem sehr kleinen Gebiet konzentriert ist. Der Durchmesser dieses Atomkerns ist von der Größenordnung von $4 \cdot 10^{-15}$ m mehrere 100'000 mal kleiner als das Atom als ganzes. Auf die Erde übertragen, würde dies bedeuten, dass die gesamte Masse der Erde in einer Kugel von wenigen Metern Durchmesser konzentriert wäre.



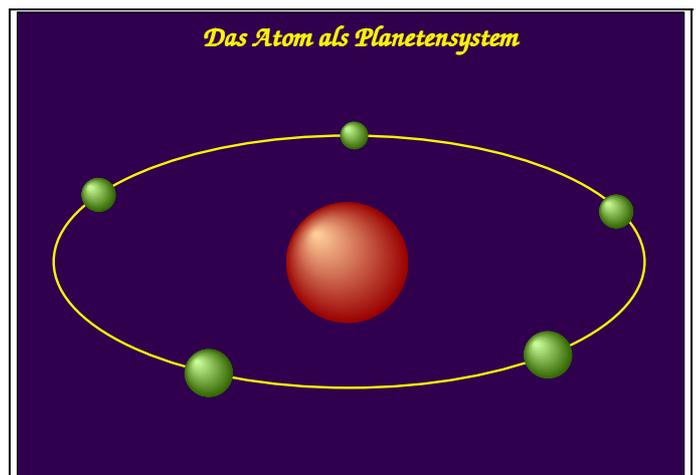
Dieser Kern musste also die positive Ladung des Atoms enthalten, während die negative Ladung in den Elektronen lokalisiert war. Inzwischen wissen wir natürlich, dass auch dieser Kern nicht unteilbar oder ewig ist - die Radioaktivität ist ein natürlicher Beweis dafür, und vor rund 50 Jahren hat die Menschheit auch gelernt, selber Atomkerne zu spalten. Die Struktur des Atomkerns ist jedoch nicht Bestandteil der Atomphysik; dies wird im Rahmen der Kernphysik diskutiert.

8.2.3. Das Atom als Sonnensystem

Man wußte also schon, dass der Kern positiv geladen sein musste. Aufgrund der damals bekannten Naturgesetze konnte man annehmen, dass das Atom durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten wurde, also die Anziehung zwischen entgegengesetzten Ladungen.

Damit erinnerte dieses System natürlich stark an das Sonnensystem:

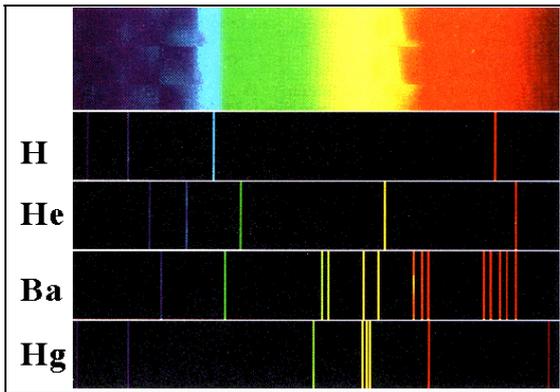
Die Elektronen sollten also auf kreisförmigen oder elliptischen Bahnen um den Atomkern kreisen, wobei sie von der elektrostatischen Anziehung auf der Bahn gehalten wurden. Da die Masse des Kernes sehr viel größer war als die der Elektronen, konnte man davon ausgehen, dass der Kern praktisch in Ruhe bleibt, während sich die Elektronen um ihn bewegen.



8.2.4. Die Widersprüche des klassischen Modells

Dabei tauchte aber ein großes Problem auf: Eine Kreisbewegung ist eine beschleunigte Bewegung. Die Elektrodynamik, welche im 19. JH. durch Maxwell festgeschrieben worden

war, sagte aber voraus, dass beschleunigte elektrische Ladungen elektromagnetische Strahlung aussenden. Diese Strahlung würde Energie aus dem Atom abführen. Das Elektron müsste demgemäß immer näher zum Kern rücken, dabei schneller werden und mehr Energie abstrahlen und innert sehr kurzer Zeit in den Kern stürzen. Nach diesem Modell wären also Atome nicht stabil, es sollten gar keine Atome und deshalb auch keine Materie existieren. Es gab hier also einen Widerspruch zur experimentell beobachteten Tatsache, dass Materie existiert. Damit war klar, dass dieses Modell die Wirklichkeit nicht korrekt beschrieb.



Schon im letzten Jahrhundert hat man festgestellt, dass freie Atome Licht bei einigen wenigen, scharf bestimmten Wellenlängen absorbieren oder emittieren. Dies war ebenfalls im Widerspruch zu einem Modell der Atome, welche gemäß der klassischen Elektrodynamik den Atomkern umkreisen: die dabei erzeugte Strahlung müßte ein kontinuierliches Spektrum aufweisen.

In diesem Experiment werden E80: Balmerserie des H Wasserstoffatome erzeugt mit einem Elektronenstrahl zum Glühen gebracht. Wenn man das Licht, das insgesamt rosa aussieht, spektral analysiert, findet man eine Reihe von diskreten Emissionslinien. Diejenigen, die im sichtbaren Bereich des Spektrums liegen, werden hier auf dem Bildschirm dargestellt. Weitere Linien finden sich im Ultravioletten und infraroten Bereich des Spektrums. Allgemein kann man die Frequenz der Resonanzlinien schreiben als

$$\nu = c R_y \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad R_y = 109677.581 \text{ cm}^{-1} \quad n' < n .$$

Hier stellt R_y die Rydbergkonstante dar, n' und n sind ganzzahlige "Quantenzahlen". n' legt die "Serie" fest: $n' = 1$ definiert die Lyman Serie, $n' = 2$ die Balmer Serie etc.

Ähnliche Linien findet man im Spektrum einer Quecksilberdampfampe. Ein besser bekanntes Beispiel sind die Natriumdampflampen, welche als Strassenbeleuchtung verwendet werden. Wenn man die Auflösung des Spektrometers hoch genug wählt, sieht man, daß diese Linien sehr schmal sind. E82: Spektrallinien von Hg

Auch bei Molekülen, z.B. N_2 , findet man diskrete Spektrallinien, doch E82a: Spektrallinien von N_2 sind sie in diesem Fall nicht mehr ganz so schmal, und ihre Zahl wird größer.

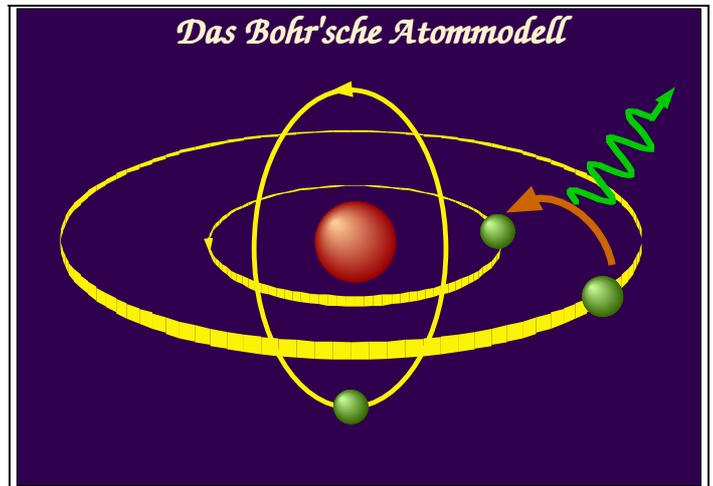
Gemäß der Einstein'schen Beziehung zwischen Energie und Frequenz $E = h\nu$ bedeutet dies, dass Atome Energie nur in bestimmten Paketen aussenden oder absorbieren. Dies, sowie die Tatsache, dass die klassische Elektrodynamik die Existenz von stabilen Atomen nicht befriedigend erklären konnte, war eine der wichtigsten Triebfedern für die Entwicklung der Quantenmechanik.

Eine weitere wichtige Entdeckung war der Faraday Effekt. Faraday, einer der Pioniere der klassischen Elektrodynamik, hatte gezeigt, dass Magnetfelder die Wechselwirkung zwischen Licht und Atomen beeinflussen. Insbesondere können sie die Polarisationssebene des Lichtes drehen.

8.2.5. Das Bohr'sche Atommodell

Aus diesen Tatsachen entwickelte Niels Bohr (1885-1962) im Jahre 1913 ein Atommodell. Er sah sich gezwungen, dafür zusätzlich zu den bekannten physikalischen Gesetzen weitere Annahmen zu machen. Er postulierte insbesondere, dass die Bewegung der Elektronen um den Kern nicht durch die Maxwell Gleichungen beschrieben wurde, sondern dass es stationäre Bahnen geben sollte:

- es sind nur solche Bahnen erlaubt, deren Bahndrehimpuls ein ganzzahliges Vielfaches des Planck'schen Wirkungsquantums \hbar ist :



$$L_n = m_e r^2 \omega = n \hbar .$$

Man kann dies mit Hilfe von $\lambda = 2\pi/k$ so interpretieren dass der Umfang der Kreisbahn gerade einem Vielfachen der Wellenlänge des Elektrons entspricht. Damit sind Radius und Energie des Elektrons festgelegt.

Z: Elektronenwelle

- Bewegung auf diesen Bahnen ist strahlungslos; Absorption und Emission finden beim Übergang zwischen unterschiedlichen Bahnen statt.

Wenn sich das Elektron auf einer dieser Bahnen befand, so sollte es keine Energie abstrahlen. Energie konnte hingegen zwischen Licht und den Atomen ausgetauscht werden, indem ein Elektron von einer dieser stationären Bahnen auf eine andere sprang - auf diese Weise konnte Bohr das Linienspektrum des Wasserstoffs erklären. Mit Hilfe der Einstein'schen Beziehung $E = h\nu$ konnte man damit wiederum die Größe der Atome bestimmen.

Sommerfeld modifizierte die Bohr'schen Postulate: Die Bahn der Elektronen soll elliptisch sein; die große Halbachse ist bestimmt durch die Hauptquantenzahl n , die kleine durch die Nebenquantenzahl k ; für diese gilt: $0 \leq k < n$. Diese Zustände sind im einfachsten Modell entartet; genauere Betrachtungen zeigen, dass relativistische Effekte die Entartung aufheben: Bahnen, die näher beim Kern sind entsprechen höheren Geschwindigkeiten und damit stärker relativistischen Effekten.

Das Bohr'sche Atommodell wurde parallel zu den Anfängen der Quantenmechanik entwickelt. Dadurch war seine Lebensdauer wohl von Anfang an nur kurz. Insbesondere die Zuhilfenahme von adhoc-Annahmen stellte natürlich einen Schönheitsfehler dar. Wenige Jahre später wurde mit der Schrödinger-Gleichung, resp. der Quantenmechanik von Schrödinger und Heisenberg die Grundlage für eine Beschreibung des Atoms ohne zusätzliche ad hoc Annahmen geschaffen.

8.3. Die Quantenmechanik des Wasserstoffatoms

8.3.1. Grundlagen, Hamiltonoperator

Das Wasserstoffatom besteht aus einem Proton (Ladung $+e$) und einem Elektron (Ladung $-e$). Der Kern des leichtesten Wasserstoffatoms besteht aus einem Proton; er besitzt die Masse $m_p = 1.67 \cdot 10^{-27}$ kg und Ladung $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ C.

Die Elektronen wurden 1897 von J.J. Thomson entdeckt. Sie besitzen eine Ladung $-e = -1.602 \cdot 10^{-19}$ C und eine Masse $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg. Das Elektron kann als Punktpartikel betrachtet werden; man kann ihm aber auch einen Radius von $2.8 \cdot 10^{-15}$ m zuordnen.

Der Hamiltonoperator \mathcal{H} des Systems hat dann die Form

$$\mathcal{H} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta .$$

Hier stellt der erste Term die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron dar, der zweite Term die kinetische Energie des Elektrons.

8.3.2. Wasserstofforbitale

Die stationären Zustände des Wasserstoffs ergeben sich laut dem Bohr-Sommerfeld'schen Modell dadurch dass die elektronische Wellenfunktion gerade in ein Kreis-, resp. ellipsenförmige Umlaufbahn passt. In der Heisenberg-Schrödinger'schen Quantenmechanik stellen sie Eigenfunktionen des Hamiltonoperators dar. Diese Zustände sind für den oben dargestellten Hamiltonoperator exakt bestimmbar. Sie werden mit drei Indizes indexiert und haben in Polarkoordinaten die Form

Z: Elektronenwelle

$$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

schreiben. Die Radialfunktion ist

$$R_{n\ell}(r) = \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{((n+\ell)!)^3}} \frac{1}{a_0^{3/2}} e^{-r/na_0} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^\ell L_{n+\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right),$$

wobei $L_{n+\ell}^{2\ell+1}$ das entsprechende Laguerre Polynom darstellt. Die Winkelfunktionen $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ sind die Kugel(flächen)funktionen.

Die Hauptquantenzahl n bestimmt die Energie des Systems und gibt gleichzeitig an wie groß das entsprechende Orbital ist. Wie in anderen Systemen nimmt die Anzahl der Null-

durchgänge (=Knoten) der Funktion mit der Energie zu. Für Wasserstoff ist die Zahl der Knoten jeweils $n-1$.

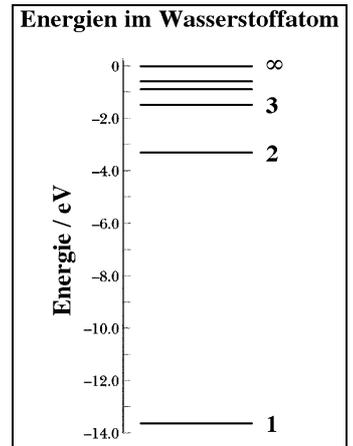
Für den oben angegebenen Hamiltonoperator ist die Energie aller Zustände mit gleichem n identisch. Man spricht von Entartung. Die Energie beträgt

$$E_n = -E_1/n^2 = h R_y/n^2 .$$

Die Konstante

$$R_y = 3.29 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

wird als Rydbergkonstante bezeichnet.



Sie gehört zu den wichtigsten Naturkonstanten und bestimmt u.a. die Energieskala chemischer Bindungen.

Rydberg constant $m_e c \alpha^2 / 2h$	R_∞	10 973 731.534(13)	m^{-1}
in hertz: $R_\infty c$		3.289 841 949 9(39)	10^{15} Hz
in joules: $R_\infty hc$		2.179 874 1(13)	10^{-18} J
in eV: $R_\infty hc / \{e\}$		13.605 698 1(40)	eV

Die Drehimpuls-Quantenzahl ℓ bezeichnet den Bahndrehimpuls des Zustandes:

$$L = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)} \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$$

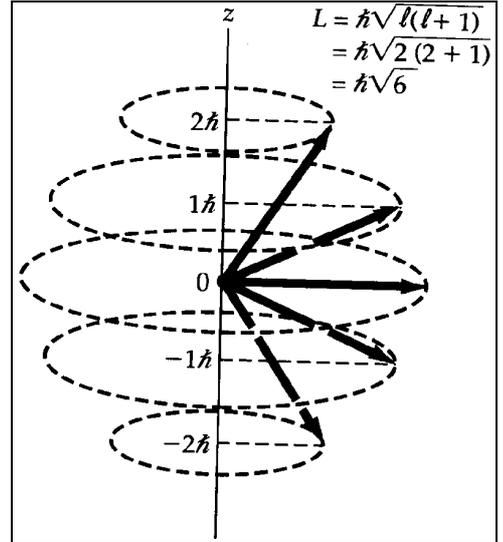
Während die Bahn selber nicht scharf bestimmt ist, ist der Drehimpuls in jedem stationären Zustand eine exakte Größe, d.h. sämtliche Messungen des Bahndrehimpulses an einem Elektron in einem bestimmten Zustand würden den selben Wert ergeben. Für Elektronen in einem Zustand mit $\ell = 0$ (sog. s-Elektronen) verschwindet der Bahndrehimpuls exakt. Dies ist offenbar ein Resultat, welches in einem klassischen Atom nicht möglich wäre.

Die dritte Quantenzahl m bezeichnet die Komponente des Drehimpulses entlang der z -Achse:

$$L_z = m \hbar \quad l = -l, -l+1, \dots -1, 0, 1, 2, \dots l.$$

Die z -Komponente kann somit positiv oder negativ sein, der Betrag kann jedoch nicht größer werden als der gesamte Drehimpuls.

Die Orbitale können auf unterschiedliche Weise graphisch dargestellt werden. Auf diese Weise werden auch die Symmetrieeigenschaften besser sichtbar, welche z.B. für die Interpretation der Spektren eine große Rolle spielen.



Berechnet man den Erwartungswert des Ortsoperators $\langle \vec{r} \rangle$, so findet man dass er für alle Orbitale identisch ist:

$$\langle \vec{r} \rangle_{nlm} = 0,$$

d.h. das Elektron befindet sich im Schnitt beim Kern. Allerdings ist das Quadrat des Abstandes,

$$\langle r^2 \rangle_{nlm} > 0,$$

d.h. die mittlere Entfernung vom Kern ist > 0 ; sie wächst mit der Hauptquantenzahl n .

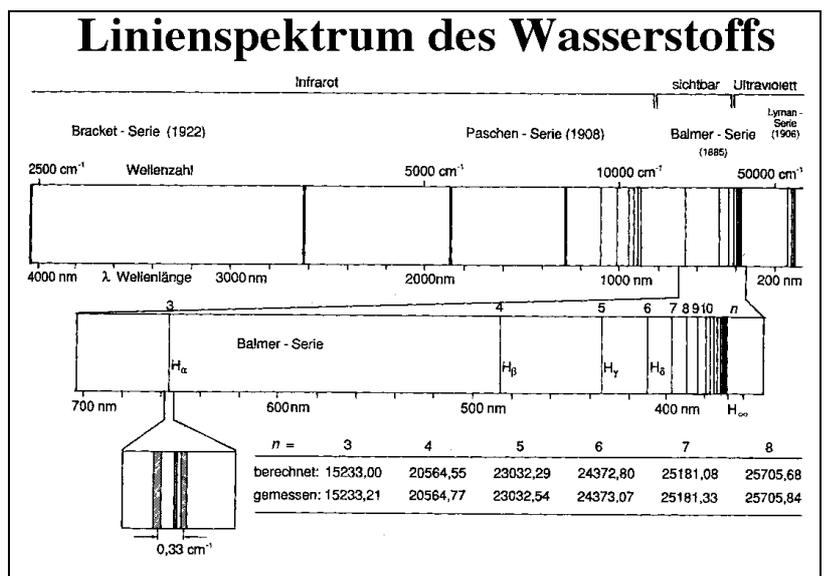
8.3.3. Das Wasserstoffspektrum

Damit kann das Linienspektrum des Wasserstoffs interpretiert werden: Die einzelnen Linien entsprechen Übergängen, welche nach dem Schema

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1, n_2 = 1, 2, \dots$$

zusammengefasst werden können. Die Konstante

$$R = 3.29 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$



wird als Rydbergkonstante bezeichnet. Sie entspricht einer Energie von

$$h R = 2.18 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13.6 \text{ eV} .$$

Die Rydbergenergie kann man auch halbklassische aus dem Bohr'schen Atommodell erhalten: Danach beträgt die Energie des n-ten stationären Zustandes

$$E_n = - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e e^4}{2\hbar^2 n^2} .$$

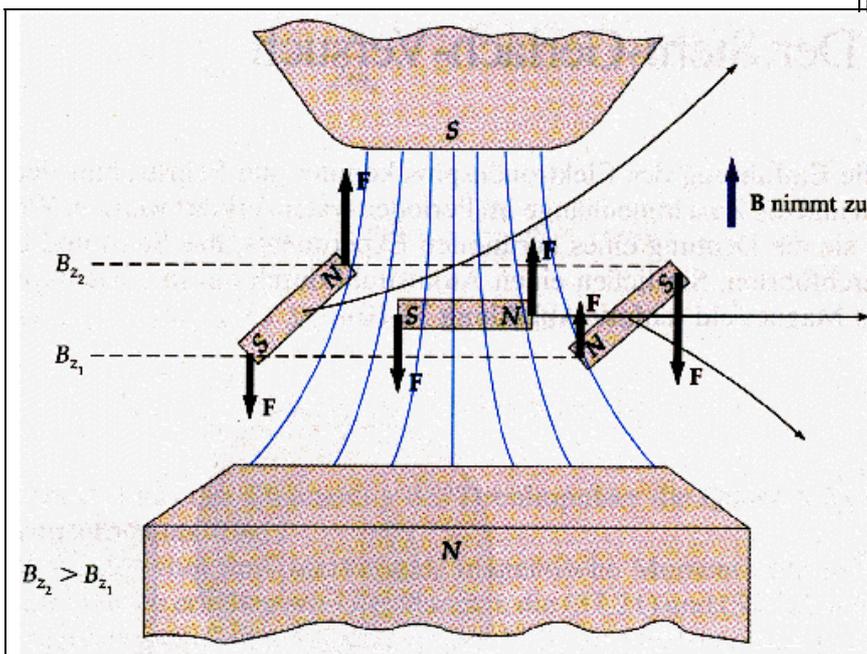
Für $n = 1$ erhält man

$$E_1 = - 13.6 \text{ eV} .$$

8.3.4. Elektronenspin

Dass Elektronen nicht nur eine Ladung und eine Masse besitzen wurde aus der Untersuchung der atomaren Linienspektren sowie des periodischen Systems relativ bald klar.

Wolfgang Pauli stellte die Vermutung auf, dass die Elektronen durch eine zusätzliche Quantenzahl beschrieben werden müssen, welche nur zwei mögliche Werte annehmen kann. Es stellte sich heraus, dass diese Quantenzahl dem Spin entspricht, einem quantisierten internen Drehimpuls. Dieser Spin ist an ein magnetisches Moment gekoppelt.



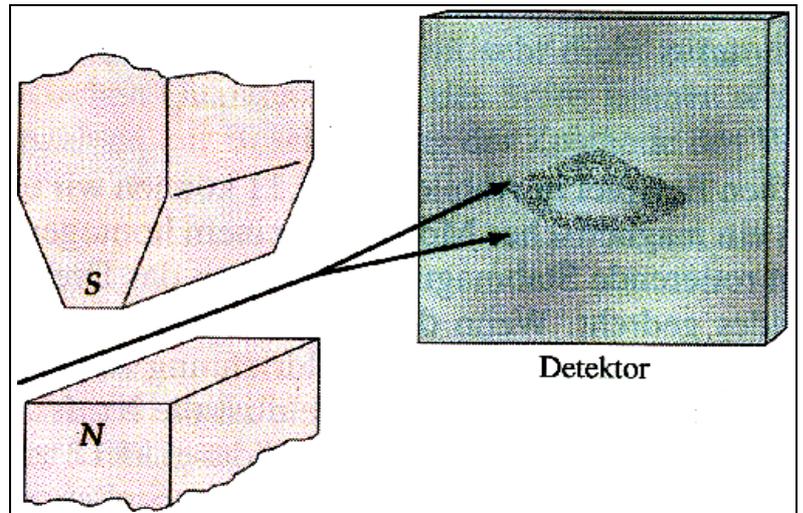
Ein magnetisches Moment, welches durch ein inhomogenes Magnetfeld fliegt, erfährt eine Kraft in Richtung des Magnetfeldes, welches von seiner Orientierung bezüglich dem Magnetfeld abhängt. Ist das Magnetfeld stärker beim magnetischen Südpol

des inhomogenen Magnetens, so wird der fliegende Magnet in die Richtung abgelenkt, in der sich sein magnetischer Nordpol befindet.

Stern und Gerlach konnten als erste zeigen, dass diese magnetischen Momente tatsächlich durch Ablenkung in einem inhomogenen Magnetfeld gemessen werden konnten und dass sie praktisch nur zwei unterschiedliche Werte annehmen konnten.

Ein Elektron besitzt einen internen Drehimpuls, welcher als Spin bezeichnet wird. Er hat die Größe

$$s = \hbar/2 = 5.3 \cdot 10^{-35} \text{ Nms} .$$



Man kann sich dies in einer ersten Annäherung als eine rotierende Kugel vorstellen. Allerdings ist der Drehimpuls fest, d.h. die Rotationsgeschwindigkeit ist fix.

Eine rotierende, elektrisch geladene Kugel bedingt einen Kreisstrom und damit ein magnetisches Moment. Dies trifft auch für das Elektron zu: es besitzt ein magnetisches Moment

$$\mu = g \mu_B = g \frac{e\hbar}{m_2 2} .$$

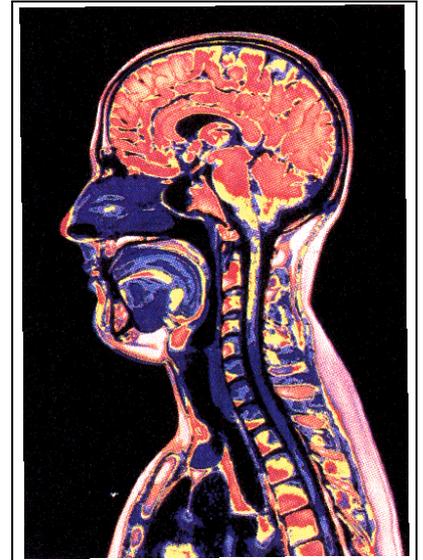
Der Faktor g bezeichnet das Verhältnis zwischen dem magnetischen Moment aufgrund des Spins und demjenigen, welches für einen klassischen Kreisstrom erwartet würde. Dieses wird mit $\mu_B = 9.3 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$ bezeichnet.

Ähnlich wie die Elektronen besitzen auch die Kerne einen Spin mit einem entsprechenden magnetischen Moment. Er kann u.a. für die Untersuchung molekularer Struktur und Dynamik mit Hilfe der NMR (= Nuclear Magnetic Resonance, Kernspinresonanz) Spektroskopie verwendet werden. Damit werden wir uns jedoch in diesem Rahmen nicht mehr befassen.

Es dürfen nicht mehr als zwei Elektronen im gleichen Orbital sein. Diese haben entgegengesetzten Spin. Für vollständig gefüllte Schalen verschwindet deshalb der Drehimpuls:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i = 0 . \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i = 0 .$$

Ähnlich wie Elektronen besitzen auch Atomkerne einen Spin. Diesen kann man u.a. mit Hilfe der magnetischen Resonanz, resp. Kernspinresonanz untersuchen. Eine bildgebende Variante der Kernspinresonanz, die Kernspintomographie oder MRI (=Magnetic Resonance Imaging) wird in der Medizin verwendet.



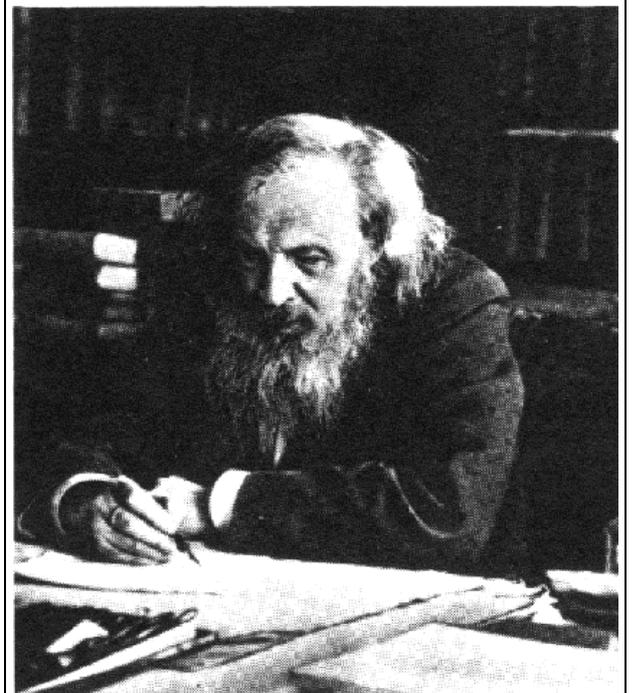
8.3.5. Schwerere Atome

Die Elektronen werden einzeln eingefüllt, wobei immer der niedrigste leere Zustand gefüllt wird. Die Drehimpulszustände sind nicht mehr entartet, d.h. die Energie von Zuständen mit gleicher Hauptquantenzahl aber unterschiedlicher Drehimpulsquantenzahl unterscheidet sich: sie nimmt mit dem Drehimpuls zu. Dies kann so interpretiert werden, dass ein Elektron in einem s-Orbital sich näher beim Kern befindet und deshalb die vollständige Kernladungszahl "spürt" und aufgrund dieser Coulomb-Energie eine niedrigere Gesamtenergie besitzt, während ein Elektron in einem höheren Drehimpulszustand nur die effektive Kernladungszahl der Atomrumpfs (Kern + tiefer liegende Elektronen) "sieht".

8.3.6. Das Periodensystem

Bei der Betrachtung der Elemente als Funktion der Kernladungszahl fallen unterschiedliche Regelmäßigkeiten auf.

**Dmitrij Iwanowitsch
Mendelejew (1834-1907)**



ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

ОСНОВАНОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

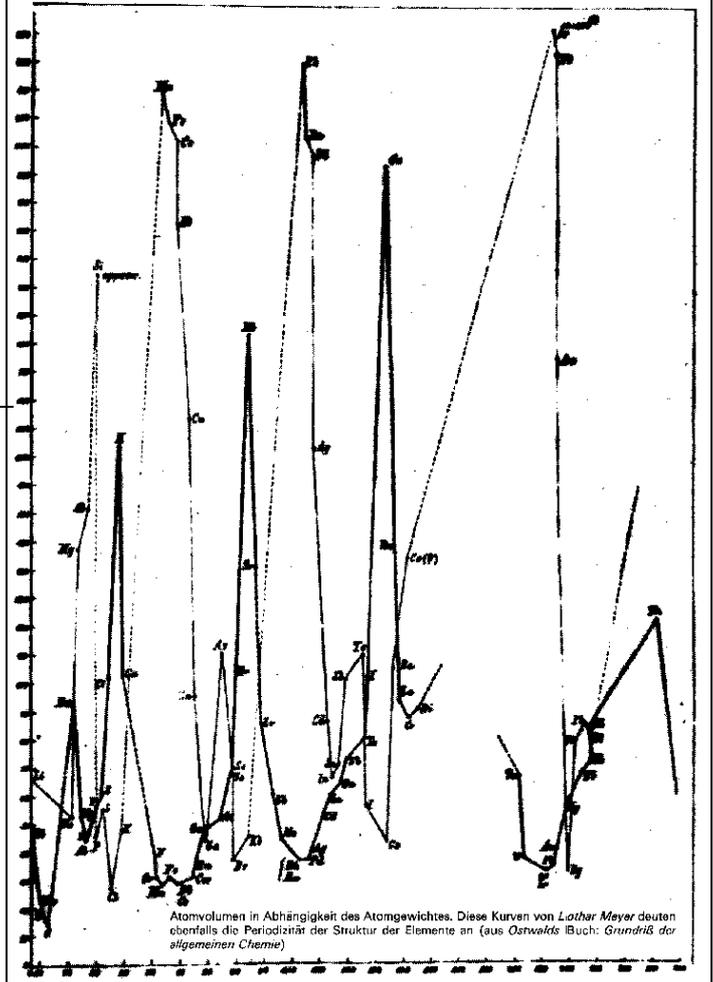
	Ti = 50	Zr = 90	? = 180.		
	V = 51	Nb = 94	Ta = 182.		
	Cr = 52	Mo = 96	W = 186.		
	Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4		
	Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198		
	Ni = 59	Pd = 106,4	Os = 199.		
H = 1	Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200		
Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112		
B = 11	Al = 27,4	? = 68	U = 116	Au = 197?	
C = 12	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 = 35,5	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?		

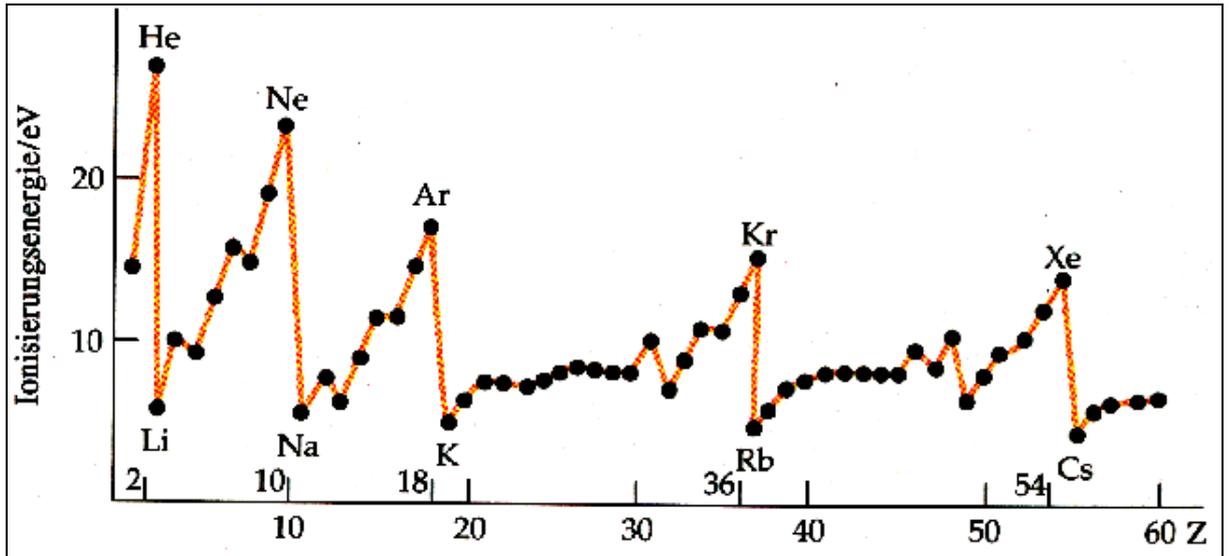
Die älteste Darstellung des Periodensystems

So erreicht der Atomradius jeweils bei den Alkalimetallen ein Maximum. Wenn weitere Elektronen in die gleiche Schale eingefüllt werden nimmt der Atomradius unter dem Einfluss der zunehmenden (effektiven) Kernladungszahl ab. Das Minimum wird kurz nach der Mitte der Periode erreicht, danach nimmt der Atomradius wieder zu.

Sie werden deshalb in ein periodisches System eingeteilt. Am Beginn der Periode steht jeweils ein Alkalimetall (Ausnahme: Wasserstoff), am Ende ein Edelgas. Die Perioden haben unterschiedliche Länge: Sie betragen 2, 8, 8, 18, 18 und 32. Die Zahlen kommen einfach durch die Anzahl der Elektronen zustande, welche in einer vollständig gefüllten Schale untergebracht werden kann. Es ist jeweils die Reihenfolge zu berücksichtigen, in der die Orbitale gefüllt werden.

Atomvolumen





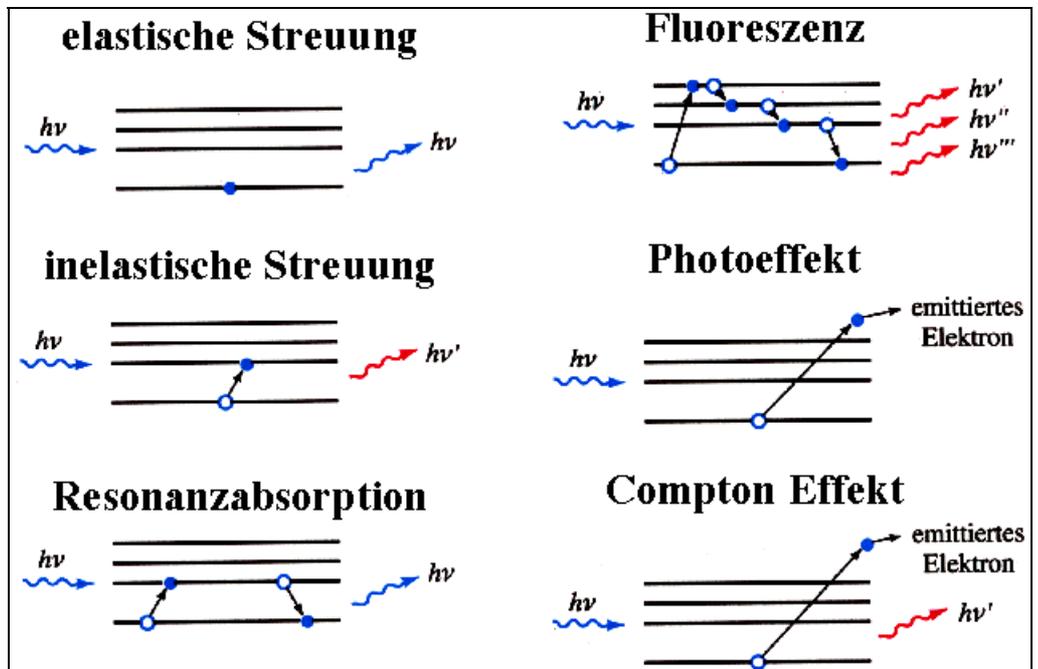
Die Ionisierungsenergie zeigt ebenfalls ein periodisches Verhalten: hier wird das Maximum bei den Edelgasen erreicht: Wenn eine Schale vollständig gefüllt ist wird für die Entfernung eines Elektrons eine besonders hohe Energie benötigt. Bei den Alkaliatomen hingegen ist die Bindungsenergie des äußersten Elektrons relativ gering.

8.3.7. Atomare Linienspektren

Jedes Atom besitzt ein charakteristisches Linienspektrum.

Unterschiedliche Prozesse tragen zu den beobachteten Spektren bei. Man kann jedoch aus praktisch allen Prozessen Differenzen zwischen den Energien atomarer Zustände berechnen.

Man kann diese Spektren zuordnen indem man wie beim Wasserstoffatom die einzelnen Wellenlängen einem Übergang zwischen zwei atomaren Energieniveaus zuordnet.



Da die einzelnen Drehimpulszustände nicht mehr entartet sind muss auch die Quantenzahl l berücksichtigt werden. Übergänge zwischen atomaren Energieniveaus können nur dann stattfinden wenn der Drehimpuls sich um

$$\Delta l = \pm 1$$

unterscheidet. Dies ist die sog. Dipol-Auswahlregel, welche dadurch zustande kommt, dass diese Übergänge durch eine Kopplung zwischen der elektrischen Komponente des Lichtfeldes und dem elektrischen Dipolmoment des Atoms zustande kommen.

Die Frequenz der beobachteten Übergänge entspricht immer dem Unterschied zwischen den Energien zweier

stationärer Zustände. Dieser Befund gilt nicht nur für Atome, sondern ebenso für Festkörper, Moleküle oder Atomkerne. Lediglich die Energiedifferenzen liegen in etwas unterschiedlichen Bereichen: elektronische Übergänge entsprechen Energiedifferenzen im eV Bereich, Übergänge zwischen unterschiedlichen Zuständen in Atomkernen liegen im MeV Bereich.

