

Vorlesung 9:

Roter Faden:

Franck-Hertz Versuch

**Emissions- und Absorptionsspektren
der Atome**

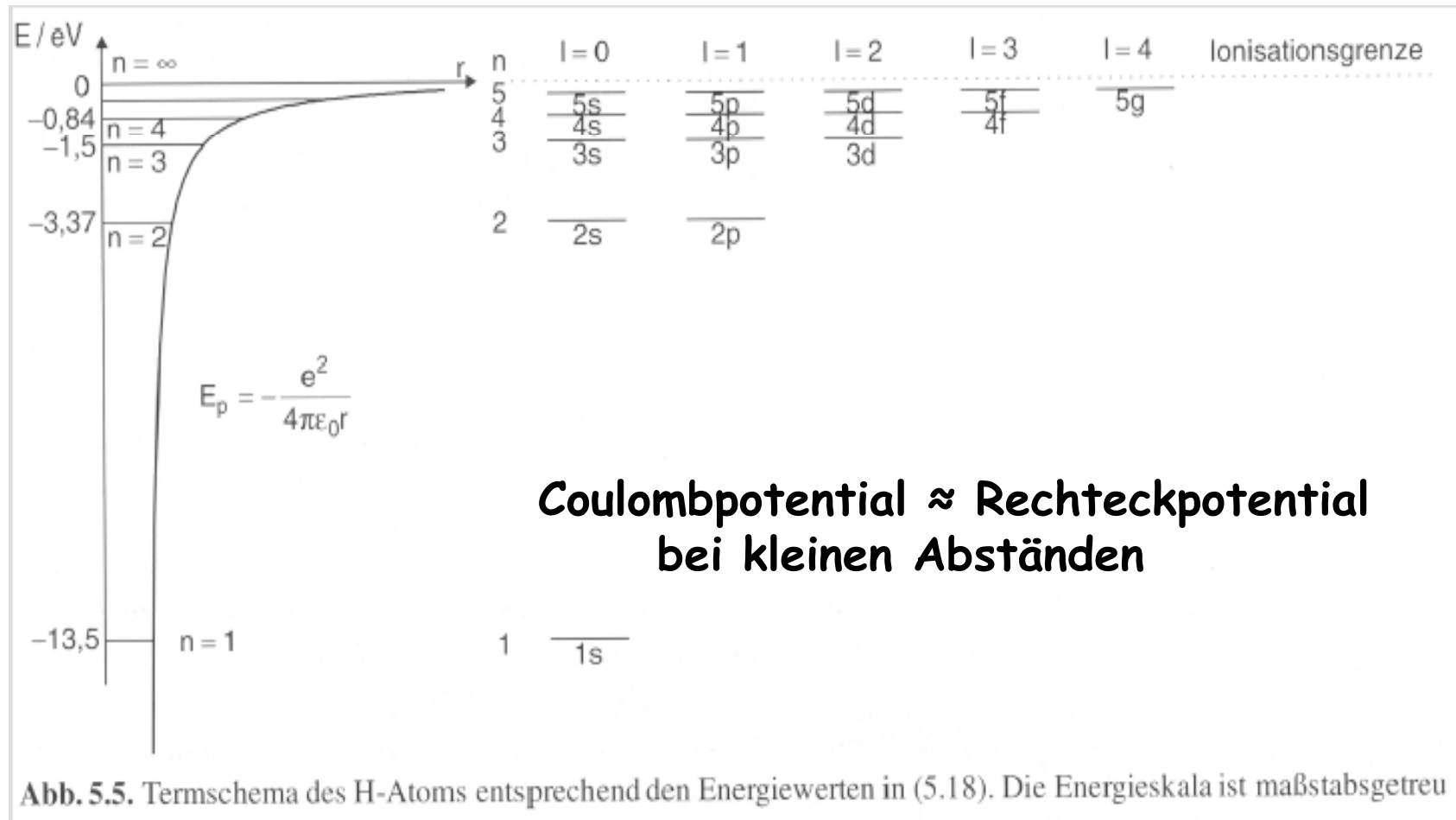
Spektren des Wasserstoffatoms

Bohrsche Atommodell

Folien auf dem Web:

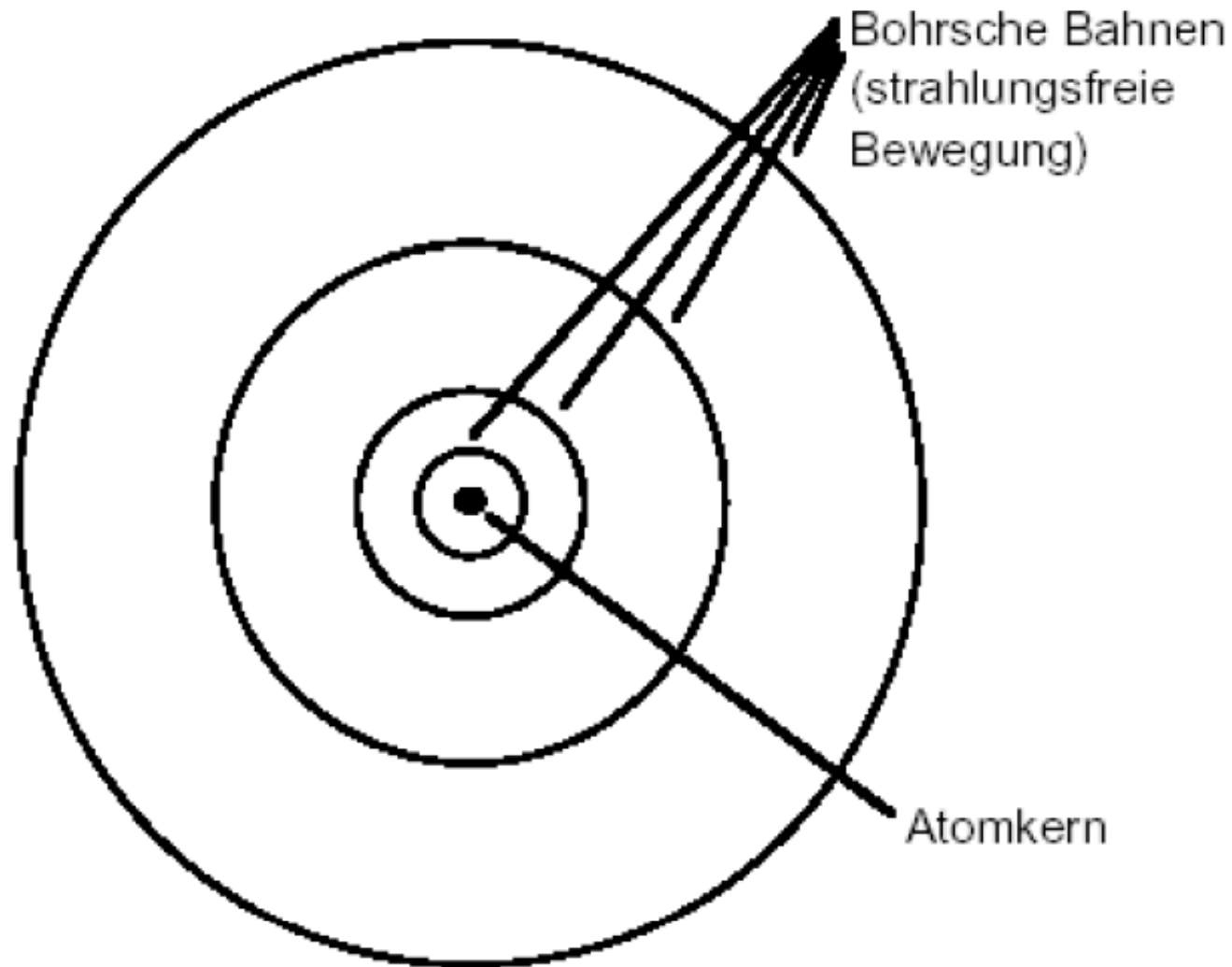
<http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/>

Diskrete Energieniveaus der Atome -> Spektrallinien

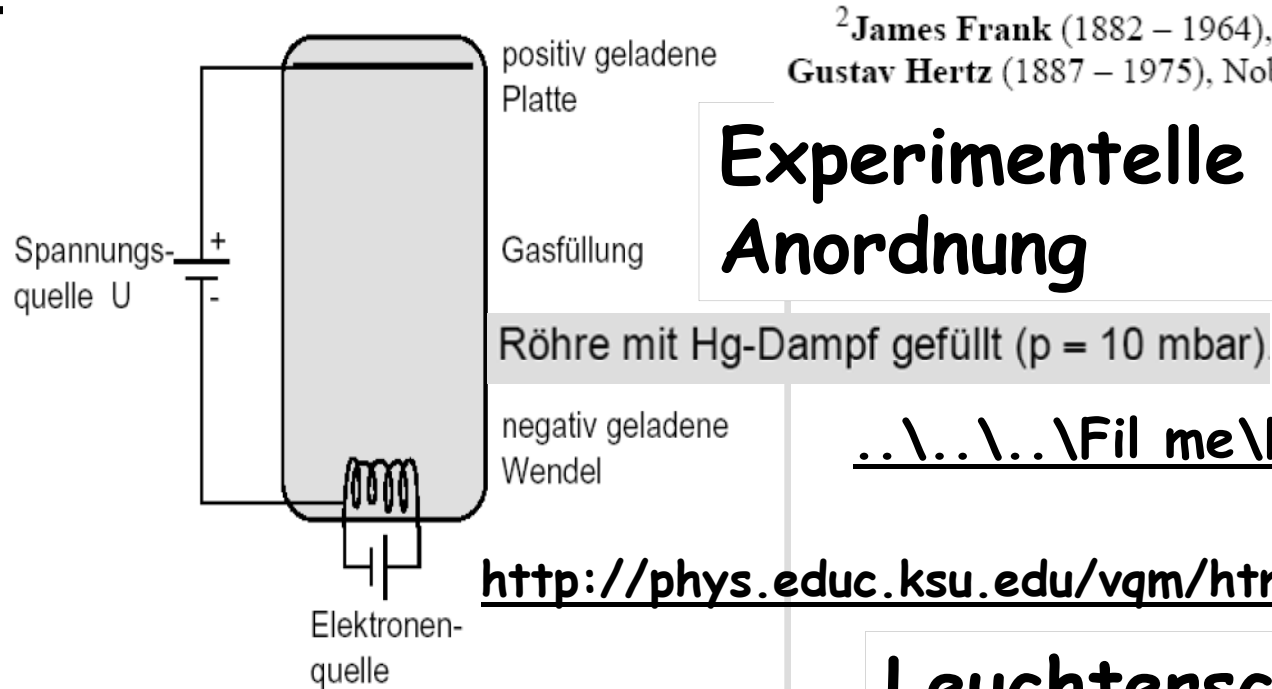


Freie Atome in einer Leuchtstoffröhre liefern Spektrallinien mit scharfen Frequenzen.

Anregung durch Stöße, Emission durch Übergänge zum Grundzustand



Frank-Hertz Versuch beweist Energie Quantelung der Energieniveaus



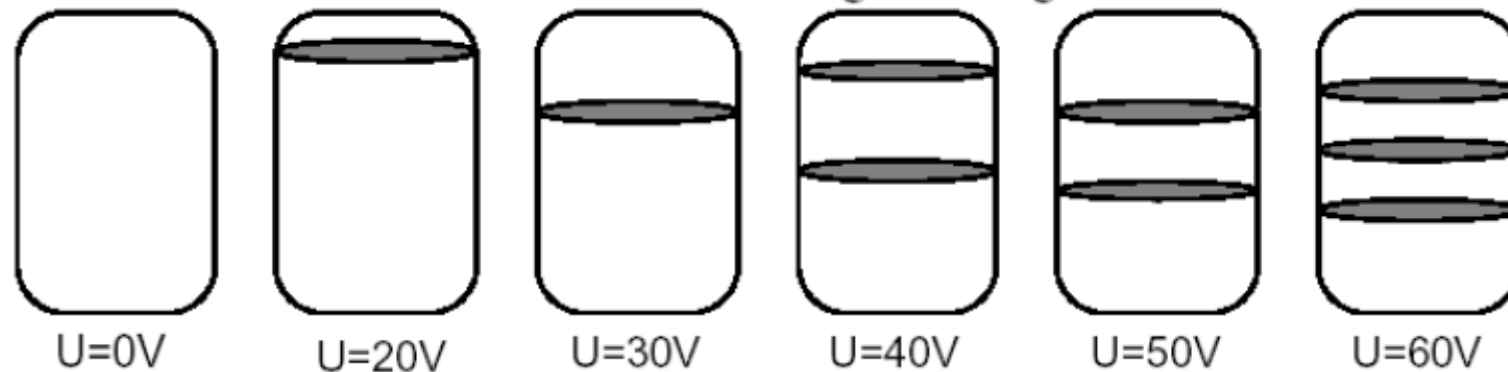
²James Frank (1882 – 1964), Nobelpreis für Physik 1925.
Gustav Hertz (1887 – 1975), Nobelpreis für Physik 1925.

Experimentelle Anordnung

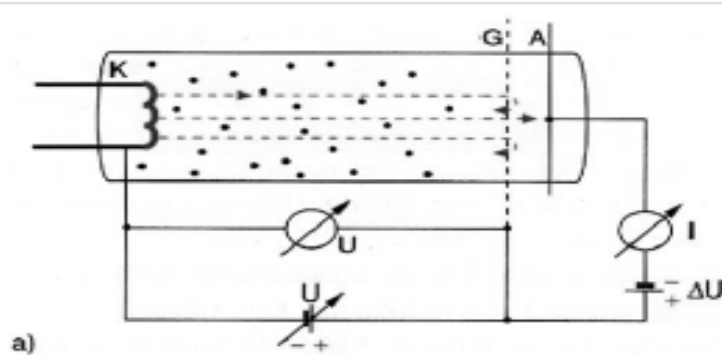
..\..\..\Fil me\FranckHertz.dcr

<http://phys.educ.ksu.edu/vqm/html/FranckHertz.html>

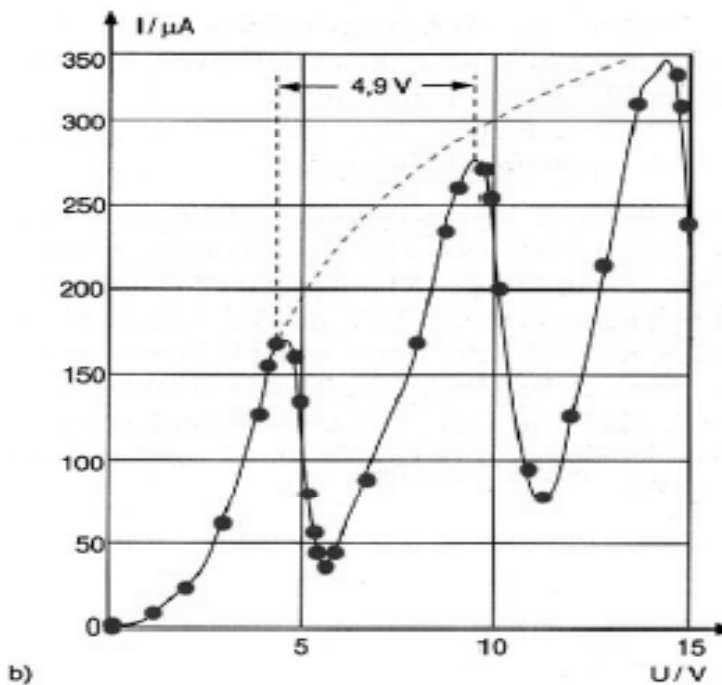
Leuchterscheinungen



Frank-Hertz Versuch beweist Energie Quantelung der Energieniveaus



Franck-Hertz-Versuch. (a) Experimentelle Anordnung. (b) Verlauf des Elektronenstroms $I_e(U)$ als Funktion der Beschleunigungsspannung in einer Röhre mit Quecksilberdampf.



Ursache: inelastische Stöße d. Elektronen mit Hg-Atomen - führen zu Anregung der Atome gemäß: $e^- + \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^*(E_a) + e^- - \Delta E_{kin}$

mit $\Delta E_{kin} \approx E_a$ Elektronen geben $\Delta E_{kin} \approx E_a$ als E_a an Hg-Atom ab - Energieverlust des Elektrons - El. kann $-\Delta U$ nicht überwinden.

Elastische Stöße: Elektron kann max. $m_e/m_{\text{Hg}} \approx 10^{-5}$ abgeben.

Nur elastische Stöße $I(U)$ - gestrichelte Verlauf.

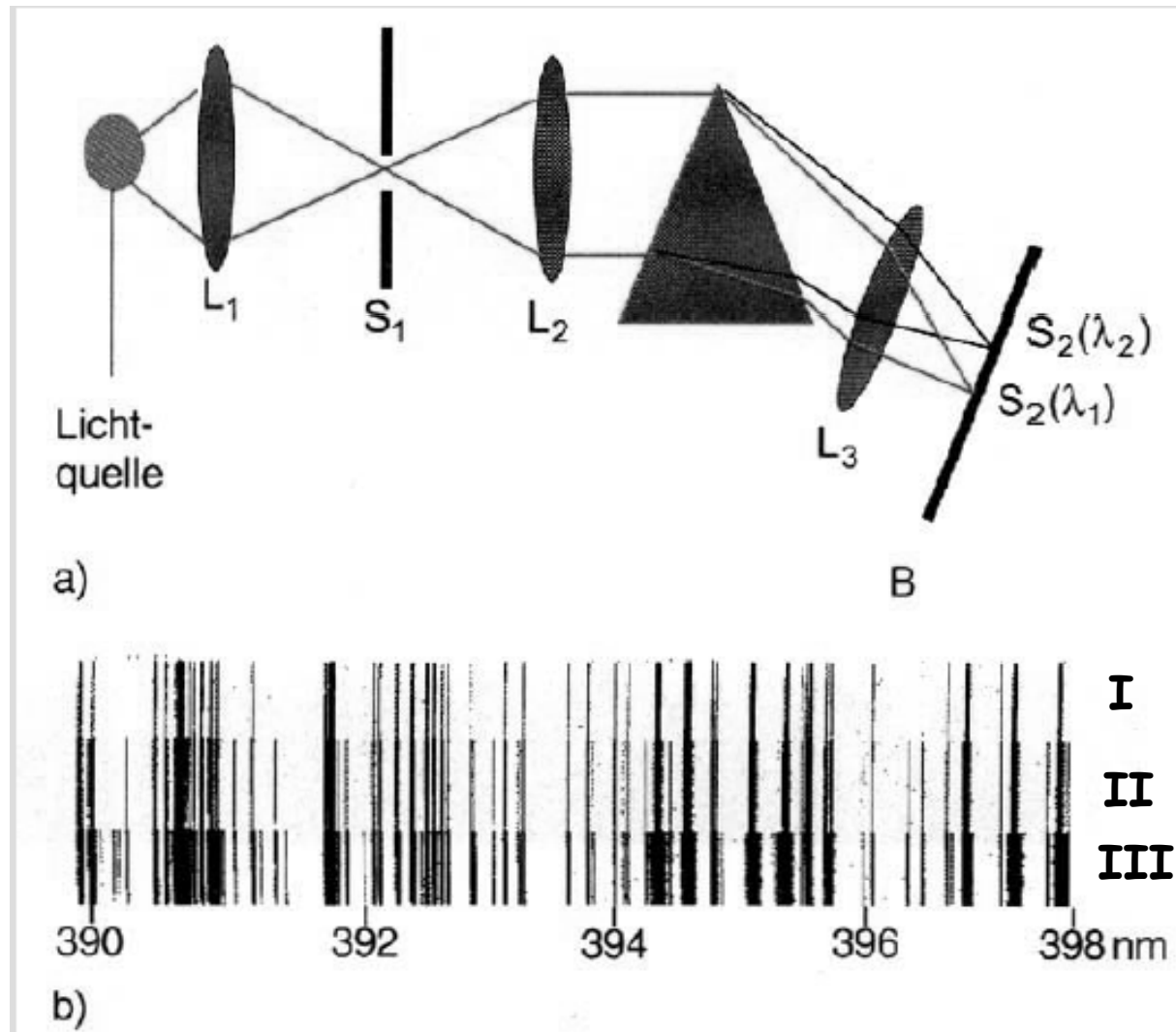
Bei höherer Beschleunigungsspannung - mehrere inelastische Stöße möglich.

Frank-Hertz Versuch beweist Energie Quantelung der Energieniveaus

Die Beobachtungen lassen sich so erklären:

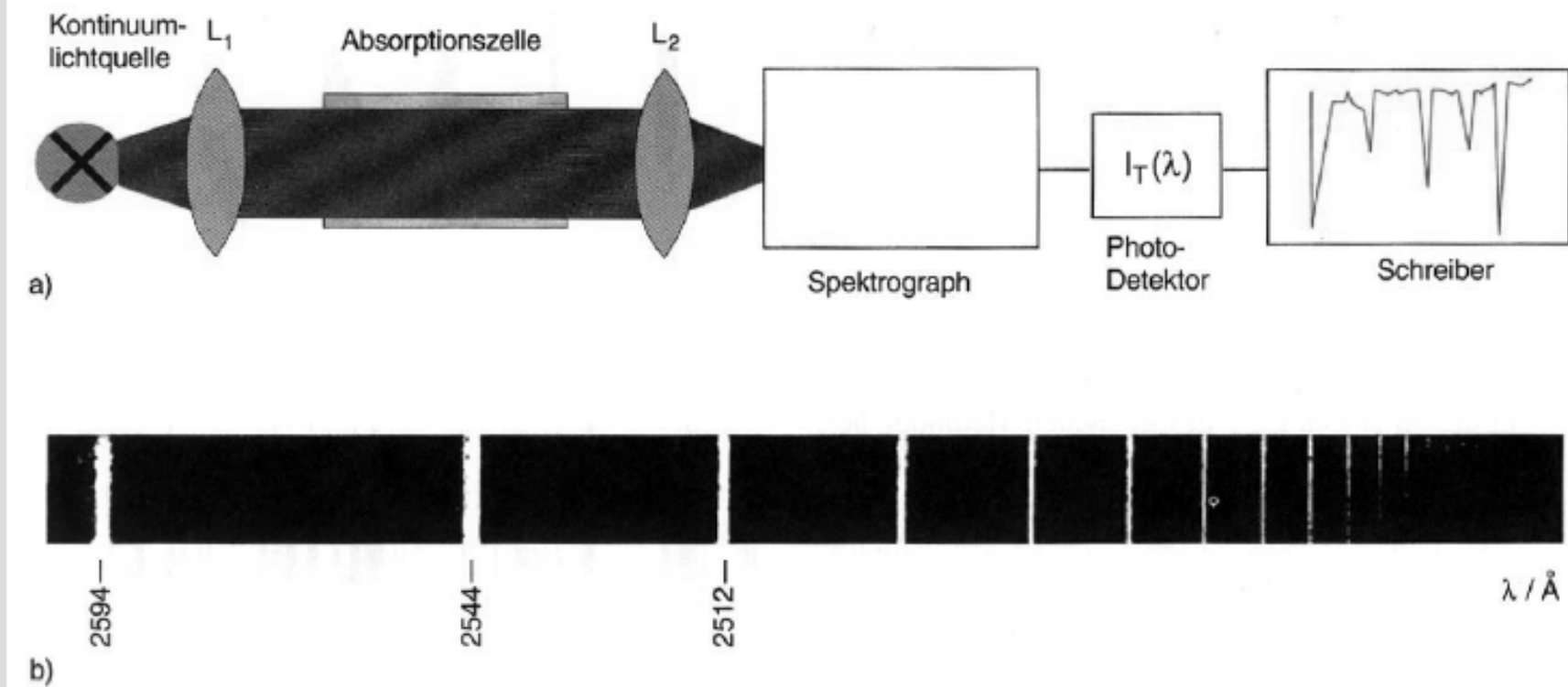
1. Die Elektronen werden beim Durchlaufen des elektrischen Feldes ständig beschleunigt, so daß ihre Energie kontinuierlich zunimmt. Man kann also den Elektronen in jedem Punkt in der Röhre eine Energie zuordnen.
2. Die Gasatome in der Röhre können nur ganz bestimmte Energieportionen aufnehmen, die durch die Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen gegeben ist. Da die Gasatome im Grundzustand vorliegen, handelt es sich um die Energiedifferenz zwischen einem angeregten Zustand und dem Grundzustand.
3. Die Elektronen stoßen beim Durchlaufen des Gases ständig mit den Gasatomen zusammen, können aber nur dann Energie auf ein Atom übertragen, wenn ihre kinetische Energie größer ist als die Energie, die benötigt wird, um ein Atom anzuregen. Ist dies nicht der Fall, wird beim Zusammenstoß keine Energie übertragen, das Elektron also auch nicht abgebremst.
4. An bestimmten Punkten in der Röhre reicht die kinetische Energie der Elektronen aus, um Gasatome anzuregen. An dieser Stelle läßt sich eine Leuchterscheinung beobachten, da das Atom sofort wieder in den Grundzustand zurückfällt und dabei Licht aussendet. Die Elektronen haben nun soviel Energie verloren, daß sie keine weiteren Atome mehr anregen können. Sie werden weiter zur positiven Platte hin beschleunigt, bis die kinetische Energie wiederum ausreicht, um ein Gasatome anzuregen. An diesem Punkt kann man eine weitere Leuchterscheinung beobachten.

Emissionsspektren



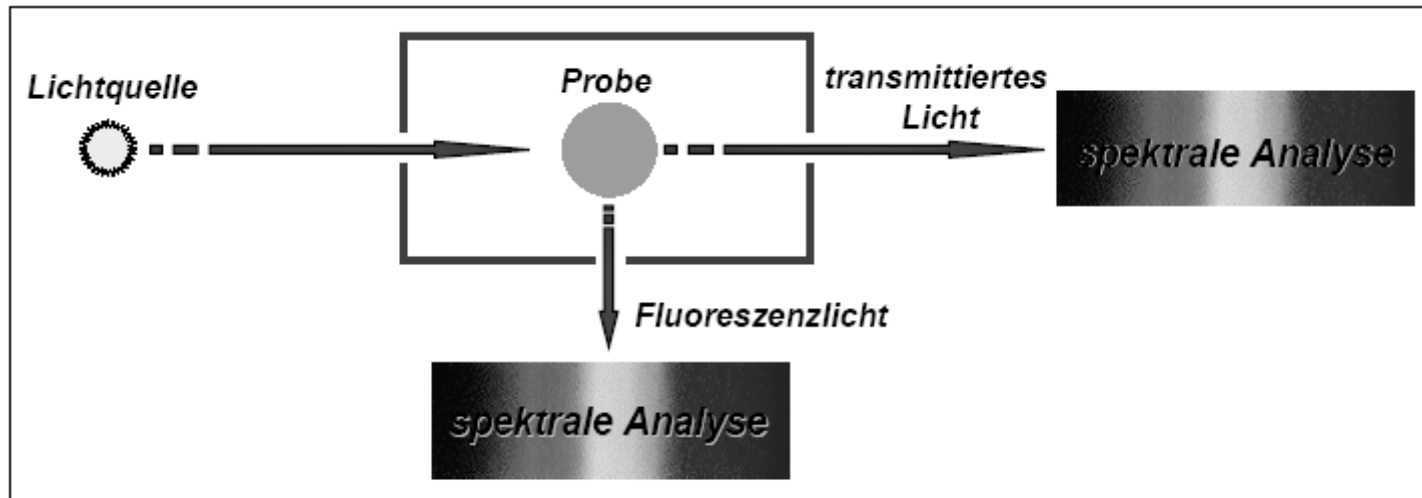
(a) Anordnung zur Aufnahme von Emissionsspektren mit einem Prismenspektrographen; (b) Emissionsspektrum eines Eisenbogens im Spektralbereich von 390 bis 398 nm mit drei verschiedenen Belichtungszeiten.

Absorptionsspektren



Messung von Absorptionsspektren. (a) Experimentelle Anordnung; (b) Absorptionsspektrum von Natriumdampf.

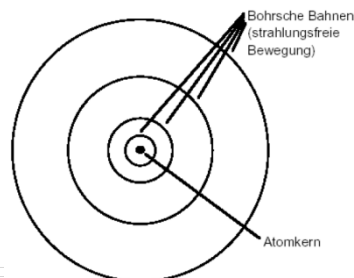
Gleichzeitige Messung von Absorption und Emission



Jeder Absorptionslinie (Wellenlänge) entspricht auch eine Emissionslinie
Emissions- bzw. Absorptionsspektrum ist für jedes Atom charakteristisch
Spektralanalyse

Spektrallinien sind nicht unendlich scharf! - Intensitätsverteilung mit endlicher Breite - Atome senden nicht streng monochromatisches Licht aus

Lösung:



Atome haben diskrete, aber nicht perfekt scharfe Energieniveaus. Übergänge zwischen den Niveaus möglich durch Absorption oder Emission von Lichtquanten mit $h\nu = \Delta E$.

Emissionsspektren von H-Atomen

J.J. Balmer: Emissionsspektrum des Wasserstoffatoms

Wellenlänge λ_k folgt einfachem Gesetz:

$$\nu_k = 1/\lambda_k = Ry \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{mit } n_1 = 2 \text{ und } n_2 = 3, 4, 5, \dots$$

$Ry = 109678 \text{ cm}^{-1}$ (Rydbergkonstante)

Lymanserie $n_1 = 1$

Paschenserie $n_1 = 3$

Erklärung?

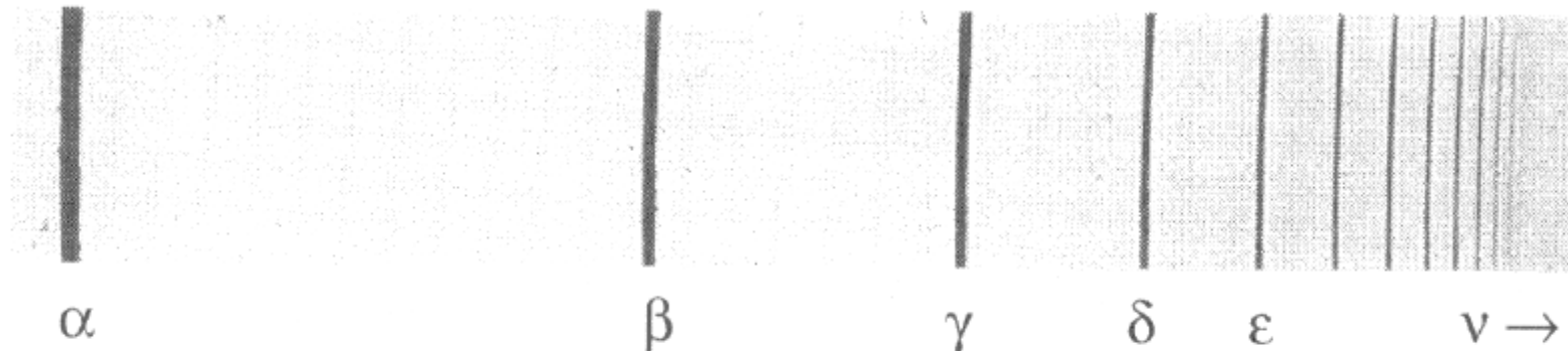
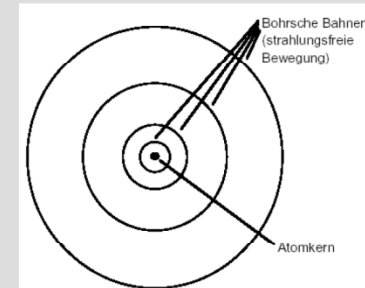
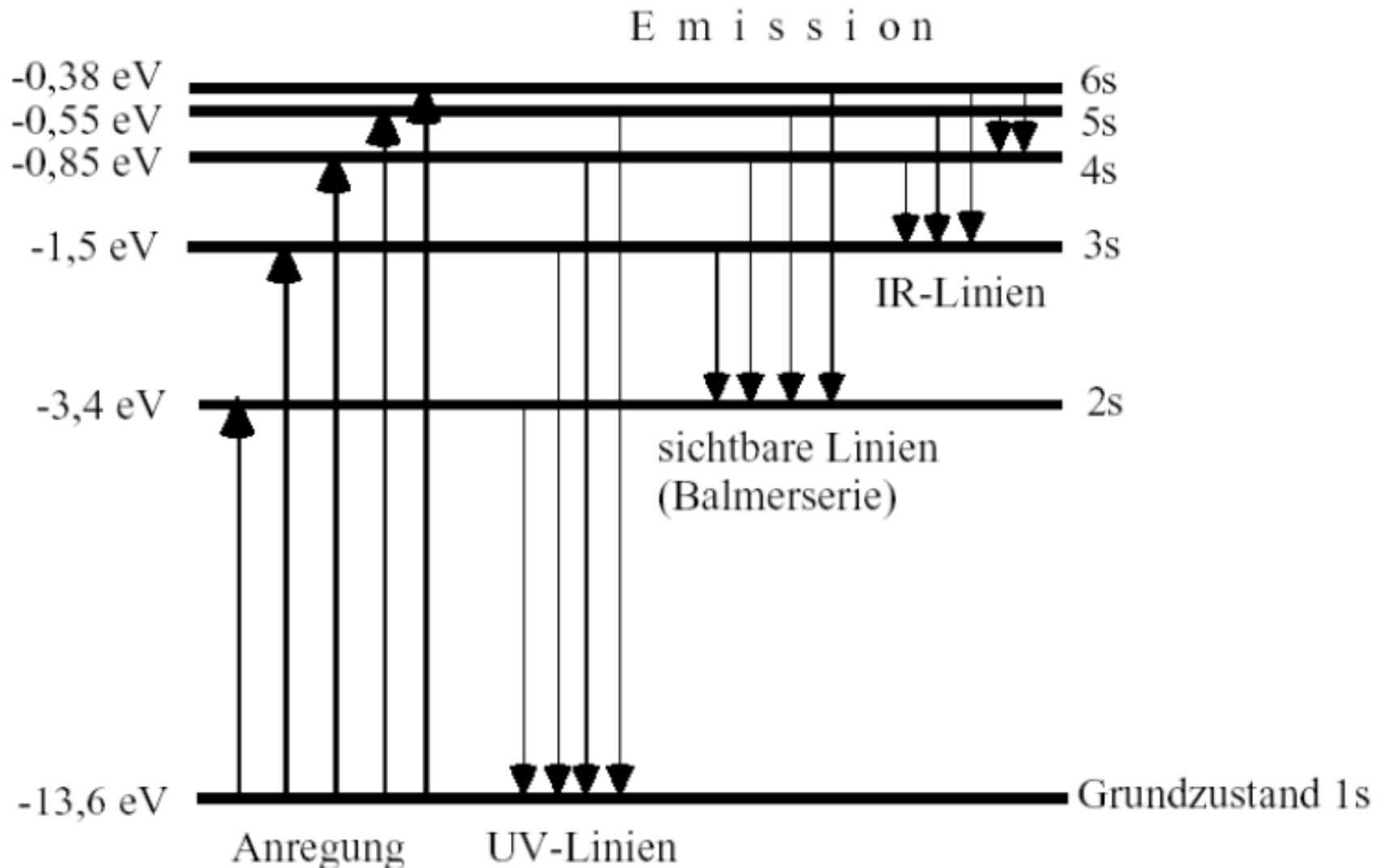
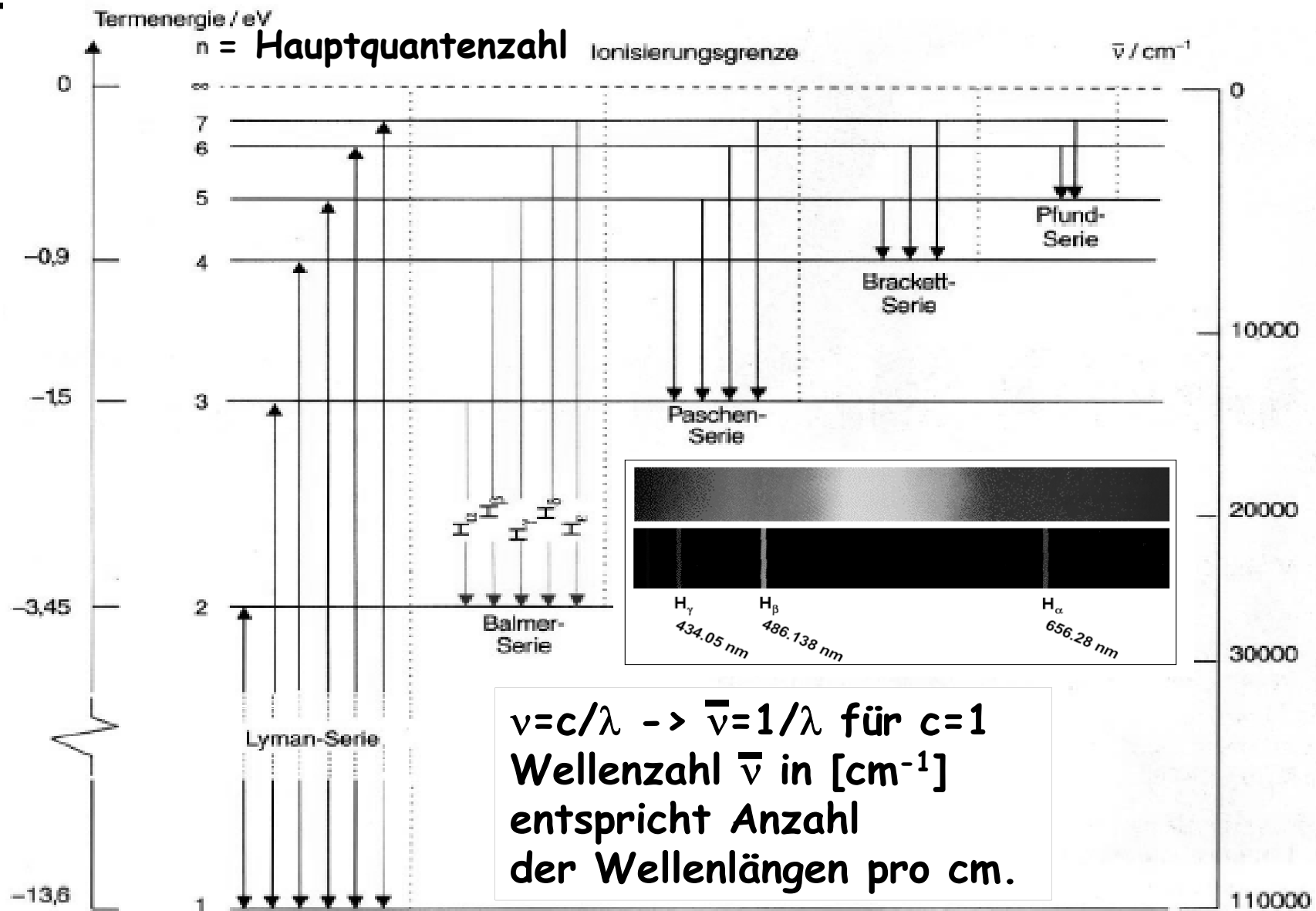


Abb. 3.26. Balmer-Spektrum des Wasserstoffatoms, emittiert von einer Wasserstoff-Gasentladungslampe

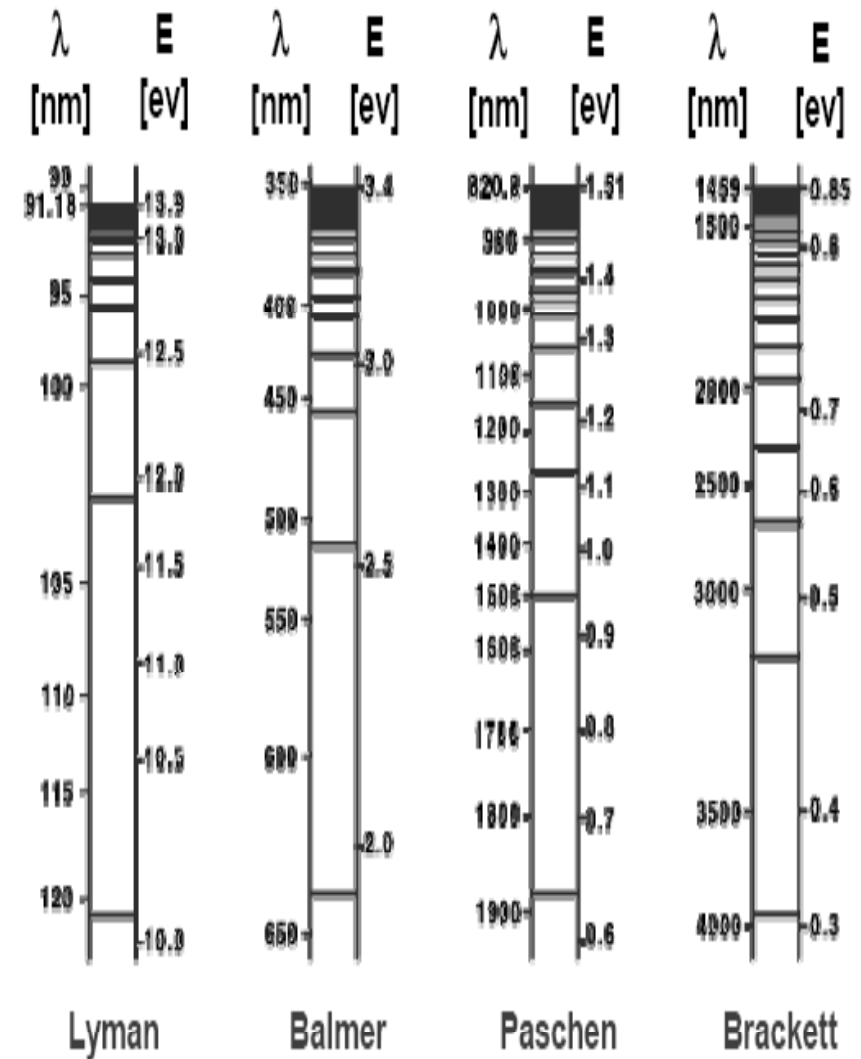
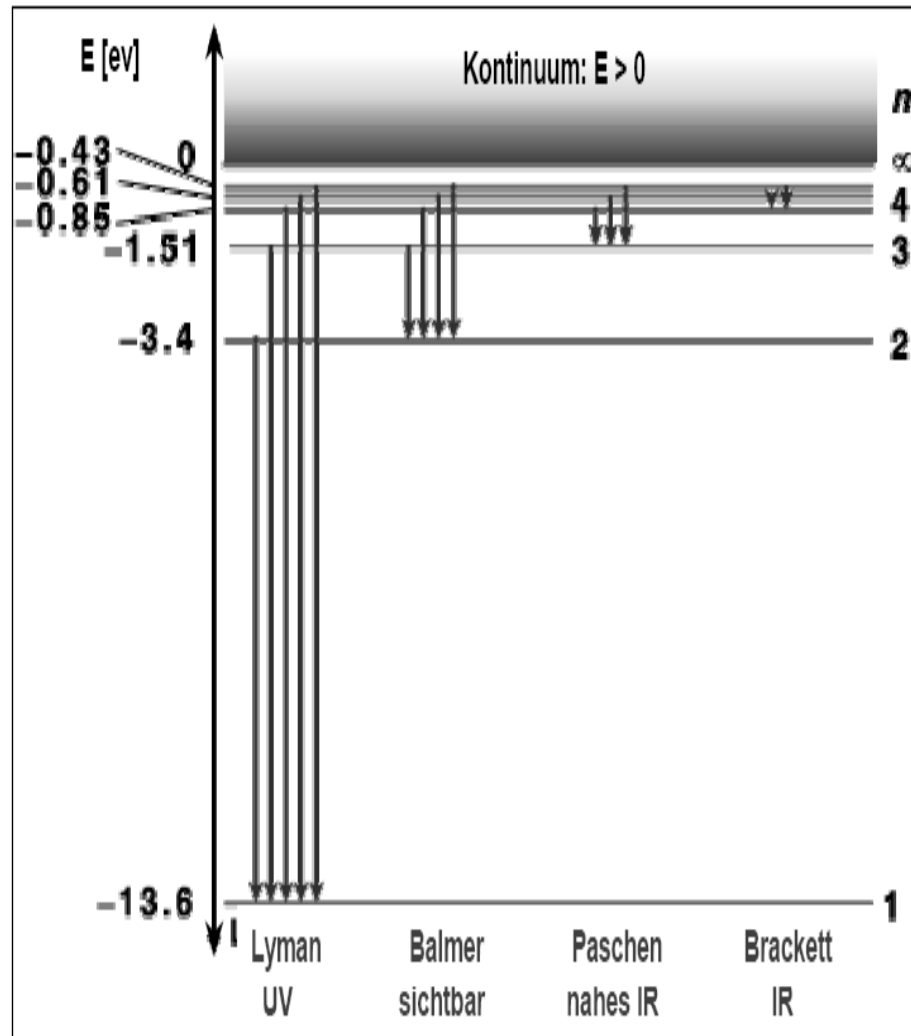
Spektren der H-Atome



Wellenzahl



Spektren der H-Atome



Umrechnen der Einheiten

- Wellenlänge λ in Einheiten von m.
- Wellenzahl $\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$ in Einheiten von cm^{-1}
- Frequenz ν in Einheiten von Hz.
- Energie $h\nu = \hbar\omega$ in Einheiten von eV.

Dispersionsrelation für Licht: $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$

Daraus folgt:

$$E = 1 \text{ meV} \equiv \nu = 0.24 \text{ THz} \equiv \bar{\nu} = 8.066 \text{ cm}^{-1} \equiv \lambda = 0.125 \text{ cm}$$

z.B Licht von $500 \text{ \AA}$ hat Wellenzahl von $1/500 \cdot 10^{-8} = 20000$
und entspricht eine Energie von $20000/8.066 = 2.5 \text{ eV}$

Bohrsche Atommodell

Niels Bohr (1885 - 1962) "Planetenmodell" der Atome!

Elektron (Masse m_e) läuft mit Geschw. v auf einer Kreisbahn um den Schwerpunkt.

Bedingung: **Zentripetalkraft = Coulombkraft**, d.h.:

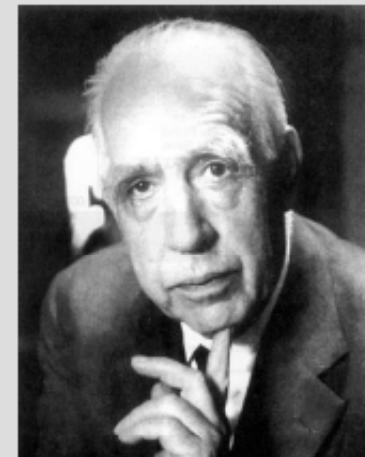
$$\frac{\mu v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_e m_K}{m_e + m_K} \approx m_e \Rightarrow \text{Radius der Kreisbahn:}$$
$$r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \mu v^2}$$

Wenn keine Einschränkung für Energie d. Elektrons $\mu v^2/2$ existiert ist jeder Radius erlaubt.

**ABER in der QM
sind Energien
quantisiert!**

**Aber: Planetenmodell flach, Atome rund.
QM: Aufenthaltswahrscheinlichkeiten NICHT in Planetenbahnen.**

Bohr



Bohrsche Atombahnen aus der QM!

Elektron durch Materiewelle beschreiben - *stationärer Zustand* des Atoms - *stehende Welle* $\Rightarrow$ Kreisumfang $n \cdot \lambda$

Es gilt: $2\pi \cdot r = n \cdot \lambda_D$ ($n = 1, 2, 3, \dots$)

$\lambda_D = h/(\mu v) \Rightarrow$ Geschw. des Elektrons $v = n \cdot \frac{h}{2\pi \mu r}$

Für v in $r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\mu v^2}$ einsetzen:

Mögliche Radien der Elektronenbahn: $r = \frac{n^2 \hbar^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot \mu \cdot Z \cdot e^2} = \frac{n^2}{Z} a_0$

a_0Bohrsche Radius: $a_0 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi \mu e^2} = 5,297 \cdot 10^{-11} \text{m} \approx 0,5 \text{\AA}$

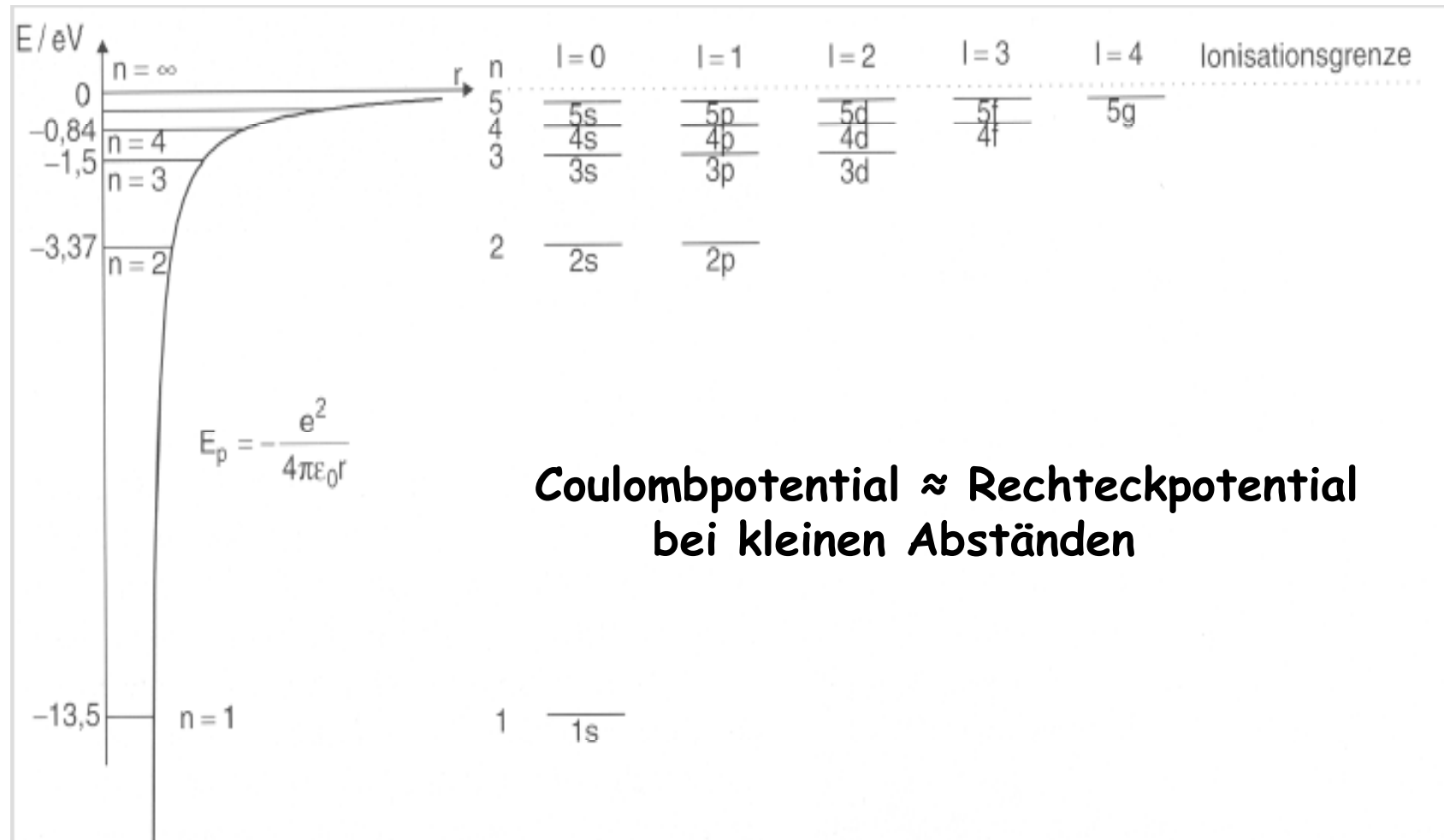
Bedingung $2\pi \cdot r = n \cdot \lambda_D$ führt zu **QUANTELUNG der Elektronenbahnen!**

Kinetische Energie des Elektrons: $E_{kin} = \frac{\mu}{2} v^2 = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{2} E_{pot}$

Gesamtenergie: $E = E_{kin} + E_{pot} = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ negativ

Es gilt für $r \rightarrow \infty$ und $n \rightarrow \infty$ $E \rightarrow 0$

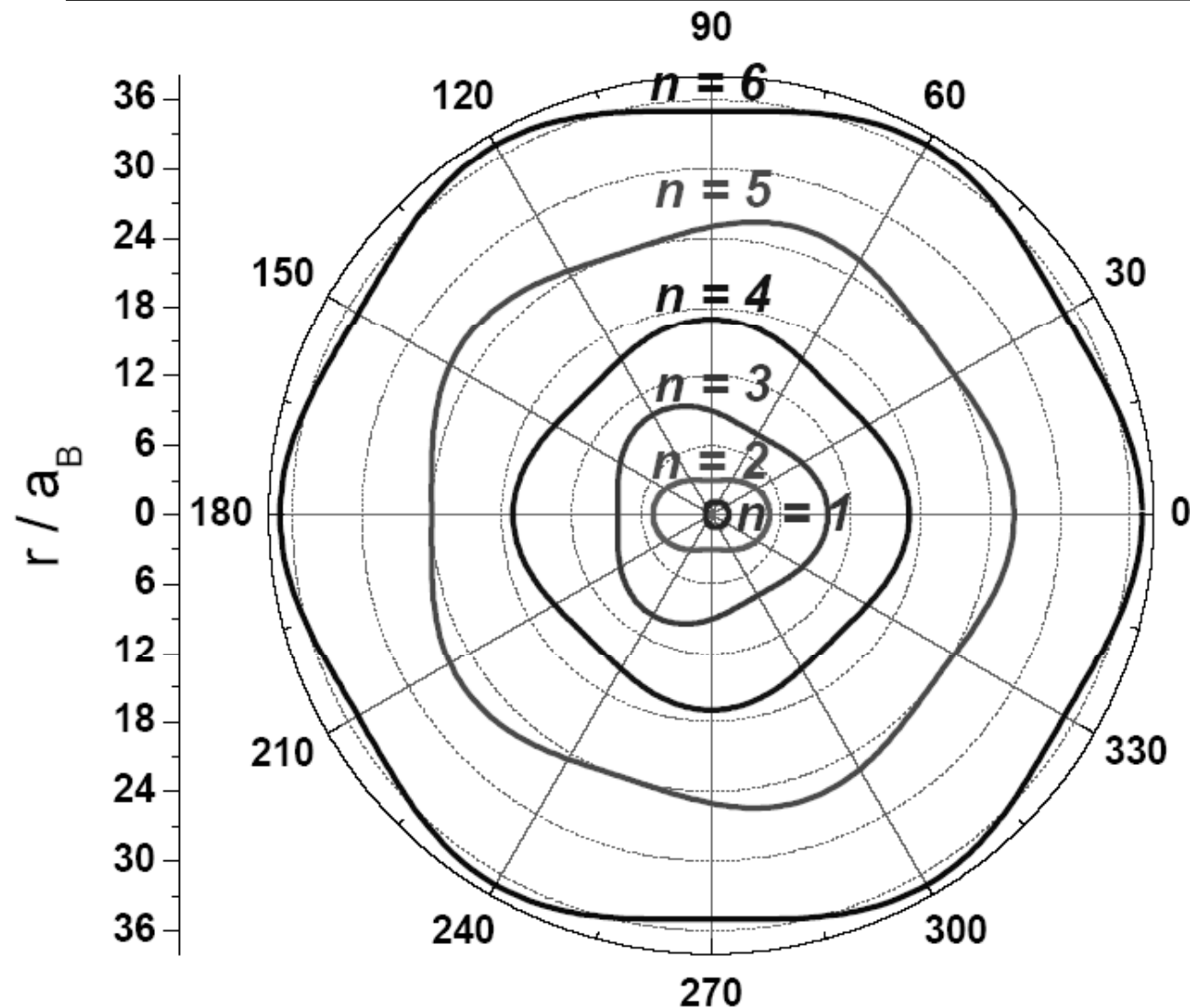
Coulomb-Potentiale der Atome



**Coulombpotential $\approx$ Rechteckpotential
bei kleinen Abständen**

Abb. 5.5. Termschema des H-Atoms entsprechend den Energiewerten in (5.18). Die Energieskala ist maßstabsgetreu

Stehende de Broglie Wellen im Bohrschen Atommodell



Vorsicht:
diese Darstellung
dient nur zur
Illustration.
AW der Elektronen
viel komplizierter
wie wir nachher
sehen werden!

Teilchen auf einem Kreis

The operator $H = -\frac{1}{2} d^2/dx^2$ on the interval $[0, 2\pi]$ with periodic boundary conditions

$$\psi(0) = \psi(2\pi), \quad \psi'(0) = \psi'(2\pi)$$

has the eigenvalues

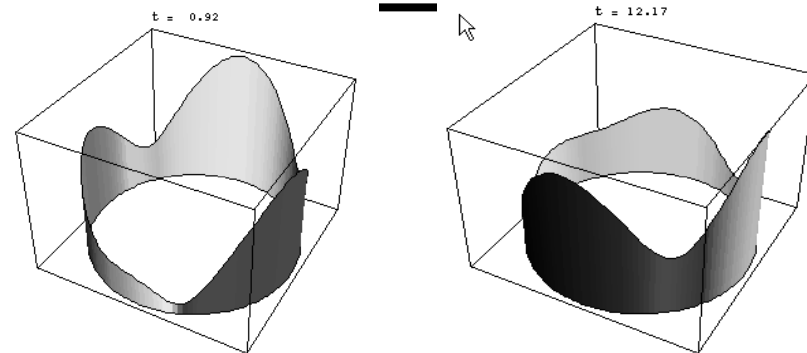
$$E_n = \frac{n^2}{2}$$

and the eigenfunctions

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-in x)$$

for $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

VQM 4.12, 5.1, 5.18



The movie shows the superposition of the eigenstate

$$\phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2(x) + \psi_{-2}(x))$$

which has energy $E_2 = 2$ and of the eigenstate $\psi_1(x)$ with energy $E_1 = 1/2$. The time evolution is given by

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(x) e^{2it} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(x) e^{it/2}$$

This state is periodic in time with period $T = 4\pi$.

Energiequantelung beim Wasserstoffatom

Andere Schreibweise: $E = -\frac{\mu e^4 \cdot Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = -Ry^* \cdot \frac{Z^2}{n^2}$

Mit $Ry^* = Ry \cdot h \cdot c = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}$

n=Hauptquantenzahl

Energie des Elektrons nimmt nur diskrete Werte $E(n)$ an!

Durch Quantenzahlen $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ festgelegt

Stationärer Zustand - Quantenzustand des Atoms!

Quantenzahl gibt Zahl der Perioden der de Broglie Welle auf Kreisumfang an.

Man beachte:

Rydbergkonstante

$$Ry_\infty = 109737,31534 \text{ cm}^{-1} \quad (m_K = \infty; \mu = m_e)$$

Rydbergkonstante

für reale m_K : $Ry = Ry_\infty \cdot \mu / m_e$

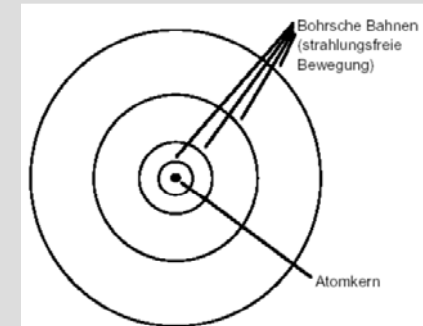
Erklärung der Spektren im Bohrschen Modell

Bohrsches Atommodell nimmt Quantenbedingung für klassische Bewegung des punktförmigen Elektrons im Coulombfeld an.

Quantenbedingung mit Drehimpuls:

$$\text{Aus } (v = n \cdot \frac{h}{2\pi\mu r}) \cdot \mu \cdot r \rightarrow \mu \cdot r \cdot v = |\vec{L}| = n \cdot h$$

Drehimpuls ist quantisiert!



Erklärung des Linienspektrums im Bohrschen Atommodell:

Absorption eines Lichtquants $h\nu \rightarrow$ Atom geht von E_i in E_k

$$h\nu = E_k - E_i$$

bzw.:

$$\nu = \frac{Ry^*}{h} Z^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right)$$

Für $\overline{\nu} = \nu/c$ und $Z = 1$ mit $Ry^* = Ry \cdot h \cdot c$ Balmerformel.

Emission eines Lichtquants geht Atom v. höheren in niederen Energiezustand gemäß $h\nu = E_k - E_i$ über.

Stabilität der Atome

a.....mittlere Radius Wasserstoffatom

Abstand r Elektron von Kern: $\Delta r \leq a \rightarrow$ Elektron innerhalb des Atoms.

Unbestimmtheit des Impulses: $\Delta p_r > h/a$

Mittlere kinetische Energie d. Elektrons: $E_{kin} = \frac{p^2}{2m} \geq \frac{(\Delta p)^2}{2m} \geq \frac{h^2}{2ma^2}$

Potentielle Energie im Abstand a: $E_{pot} = -e^2/(4\pi\epsilon_0 a)$

Gesamtenergie: $E = E_{kin} + E_{pot} \rightarrow E > \frac{h^2}{2ma^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}$

Größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei a_{Min} - dort ist $dE/da=0$

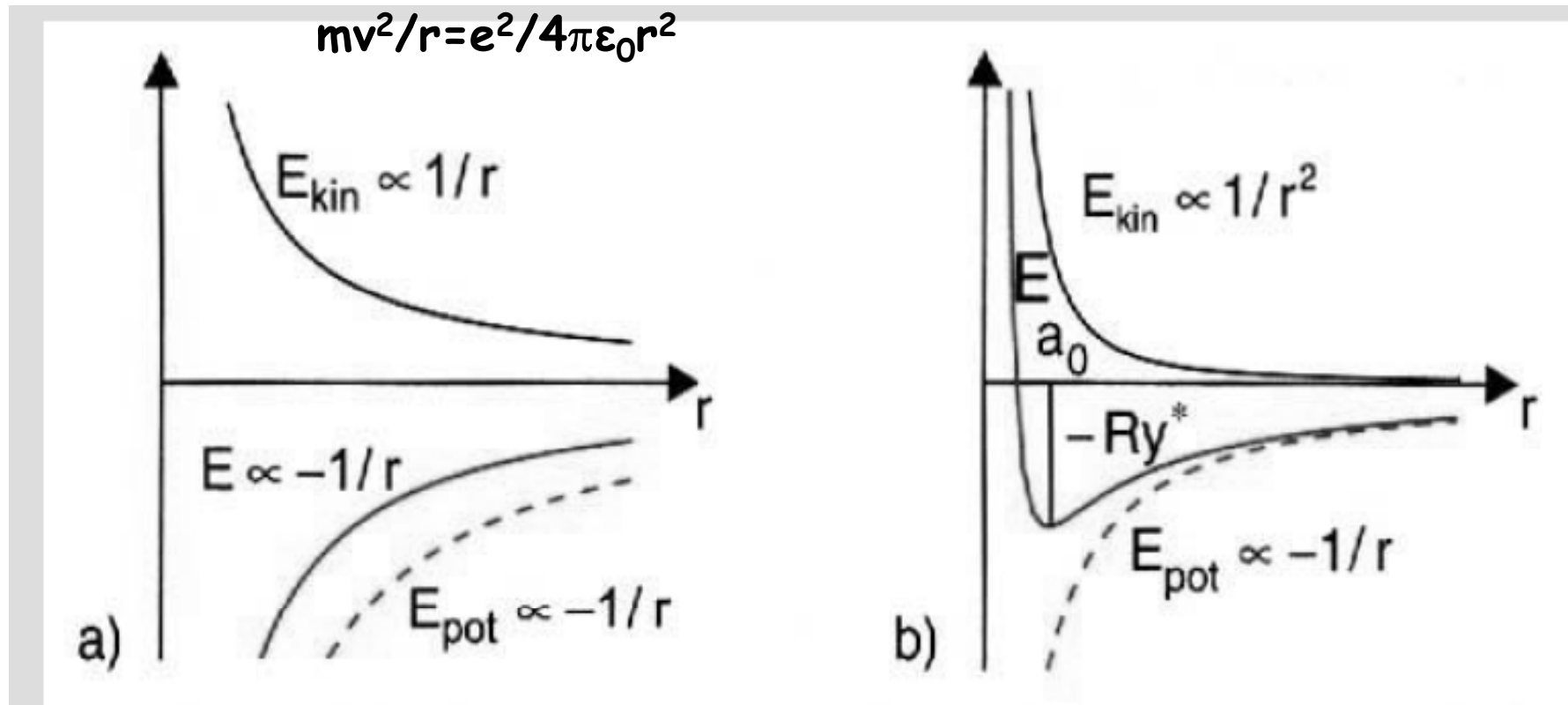
$$a_{Min} = \frac{4\pi\epsilon_0 h^2}{me^2} = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = a_0 \quad \text{"Bohrsche Radius"}$$

Stabiler Zustand (minimale Energie) f. H-Atom (**Heisenberg!**):

$$E_{min} = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0 \cdot h)^2} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -Ry^*$$

Stimmt f. Grundzustand mit Experiment überein.

Stabilität der Atome



Verlauf von kinetischer, potentieller und Gesamtenergie des Elektrons im Coulombfeld des Kerns als Funktion des Abstandes r zwischen Elektron und Kern: (a) klassisch, (b) quantenmechanisches Modell

Zusammenfassung Bohrscher Atommodell

Elektron bew. sich auf Kreisbahnen um Kern.

Radien gequantelt - nehmen quadratisch mit Quantenzahl n zu.

$$r_n = \frac{n^2}{Z} a_0 = \frac{n^2 h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot \mu \cdot Z \cdot e^2}$$

Radien verkehrt prop zu Kernladung $Z \cdot e$

Vorsicht:

**Drehimpuls im Bohrschen Modell
schlicht FALSCH, weil Elektron sich
nicht auf "Bahnen" bewegt, sondern
die AW sich aus SG ergibt**

Zu Quantenbahn charakterisiert durch Quantenzahl n - def. negative Gesamtenergie

$$E = -Ry^* \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad \text{bzw.} \quad E_{pot} = 2E \quad \text{und} \quad E_{kin} = -E$$

Als Energienullpunkt gewählt Ionisierungsgrenze ($n \rightarrow \infty$), ($r \rightarrow \infty$)

Absorbtion vo Licht mit Frequenz ν mit $h\nu = E_k - E_i$ von E_i in E_k bei Emission von E_k in E_i .

Rydberg Atome

Ein Rydberg-Zustand (nach Johannes Rydberg) ist ein quantenmechanischer Zustand eines Atoms, Ions oder Moleküls, bei dem das äußerste Elektron weit vom Zentrum entfernt. d.h. es hat eine hohe Hauptquantenzahl n .

Im Grundzustand (Hauptschale 1) gibt es ein Orbital, in der Hauptschale 2 gibt es vier Orbitale, in Hauptschale 3 neun usw. Im Normalfall sind in einem Atom nur die untersten Hauptschalen mit Elektronen besetzt. Man kann jedoch ein einzelnes Elektron durch Bestrahlung mit einem Lichtblitz in eine hohe Hauptschale (z.B. 50) anregen.

In Übereinstimmung mit dem Korrespondenzprinzip geht bei großen Quantenzahlen die quantenmechanische Beschreibung des Rydberg-Atoms in die klassische Beschreibung über, wie es beim Bohrschen Atommodell zugrundegelegt wird. Daher stimmen bei Rydberg-Atome die klassischen Vorhersagen, wie z.B. die vorhergesagten Radien.

Anregungen der Atome

Es ist allgemein üblich, den energetisch niedrigsten Zustand eines Atoms als *Grundzustand* E_0 zu bezeichnen. Die bei der Anregung aufgenommene Energie nennen wir *Anregungsenergie*. Die Anregungsenergie kann auf verschiedene Arten zugeführt werden:

- *optische Anregung*: Anregung durch Licht im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich.
- *mechanische Anregung*: Anregung durch Stöße mit Elektronen.
- *thermische Anregung*: Anregung durch Stoßprozesse zwischen den Atomen aufgrund ihrer thermischen Bewegung.

Die thermische Anregung von Atomen ist bei Raumtemperatur sehr uneffektiv, da die mittlere thermische Energie der Atome hier nur $\frac{3}{2}k_B T \simeq 38 \text{ meV}$ beträgt, während die typischen Anregungsenergien der Atome im eV-Bereich liegen. Bei sehr hohen Temperaturen, wie sie z.B. in den Atmosphären von Fixsternen wie unserer Sonne vorzufinden sind, können dagegen thermische Anregungsprozesse dominieren.

Zum Mitnehmen

Quantisierung der Energien der Atome
aus Spektrallinien und Franck-Hertz Versuch

Bohrsche Atommodell erklärt Quantisierung der Spektren durch Quantisierung der Drehimpulse. Spektrallinien sind Übergänge zwischen den Energieniveaus.

Erklärt jedoch nicht die Stabilität der Atome, da im „Planetenmodell“ die Bahnen durch Strahlung instabil sind.

QM erklärt Stabilität aus Randbedingung stehender Wellen und Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen kombiniert mit Unschärferelation zwischen Ort und Impuls