

Atome, Fortsetzung

9) Nachträgliche Rechtfertigung des Bohrschen Atommodells durch deBroglies Materiewelle.

Im Jahre 1911 hatte Ernest Rutherford den Atomkern experimentell entdeckt. Es entstand die drängende Frage, wie sich die Elektronen um die winzigen Kerne konfigurieren? Besonders problematisch war die Situation für das Elektron im Wasserstoffatom, denn dieses müsste unweigerlich in den Kern stürzen. Nils Bohr entwickelte ein, für seine Zeit, überzeugendes Modell:

Er folgte dem Konzept von Max Planck und berücksichtigte die Emissionsfrequenzen von Lyman.

- Beim atomaren Oszillator schwingen *geladene* Teilchen. Sie müssten EM-Wellen *abstrahlen*. Um das zu vermeiden forderte Planck: (1) Die Oszillatoren dürfen nur mit einer Serie erlaubter Amplituden schwingen, die *Zwischenamplituden* sind *verboten*. (2) Die Amplituden bestimmen sich so, dass die zugehörigen Schwingungsenergien ganzzahlige Vielfache der Oszillatorfrequenz $f_{Osz} = (2\pi)^{-1} \cdot \sqrt{D/m}$ sind, multipliziert mit h . Alle Energieabstände $\Delta W_{Osz} = h \cdot f_{Osz}$ sind daher gleich groß. (3) Die erlaubten Schwingungszustände sind *strahlungsfrei*. (4) Die Abstrahlung erfolgt nur beim *Amplitudensprung*. Die Frequenzen f_{EM} und f_{Osz} stimmen hier überein. (Das gilt *nur* für harmonische Schwingungen, z.B. auch für Licht, sonst nicht)
- Das Elektron im Wasserstoff umkreist den Kern und sollte deshalb EM-Wellen *abstrahlen*. Bohr postulierte: (1) Das Elektron darf den Kern nur mit einer Serie von erlaubten Radien umlaufen. Die *Zwischenradien* sind *verboten*. (2) Wie im Planetensystem gehört zu einem Umlaufradius ein Energiewert. Die erlaubten Radien bestimmen sich so, dass die Differenzen der zugehörigen Energiewerte geteilt durch h die Lymansche Emissionsfrequenzen ergeben. Hier besteht ein Unterschied zu Planck. (3) Die erlaubten Radien sind *strahlungsfrei*. (4) Die Abstrahlung erfolgt nur beim *Radiensprung*. Die Frequenzen f_{EM} und f_{Umlauf} stimmen nicht überein.

Außer dem Erfolg, die UV-Katastrophe bzw. den Absturz des Elektrons zu vermeiden, konnten weder Planck noch Bohr eine weitere Begründung für ihr Vorgehen angeben.

Deshalb war es wichtig, dass das Bohrsche Atommodell im Jahre 1924 durch die deBroglie'sche Materiewelle eine *nachträgliche* Rechtfertigung erfuhr.

DeBroglie hatte die Einsteingleichungen $W = hf$ und $W = m \cdot c^2$ gleichgesetzt, $f = c/\lambda$ eingefügt und nach λ umgestellt. So ergab sich der Zusammenhang zwischen der Masse des Photons und der Wellenlänge λ der EM-Welle welcher das Photon entspringt, nämlich $\lambda = h/m \cdot c$. Diese Gleichung übertrug de Broglie u.a. auf das Elektron. Dafür ersetzte er die Lichtgeschwindigkeit c durch die Teilchengeschwindigkeit v . Er erhielt die berühmte Gleichung $\lambda = h/m \cdot v$.

Das Konzept der Materiewelle wurde nun auf die Bohrschen Bahnen des Elektrons im Wasserstoffatom übertragen.

a) Wellenlänge auf der n -te Bahn: Aus der kinetischen Energie

$$W_{kin,n} = h \cdot R/n^2 \text{ folgt die Geschwindigkeit } v_n = \sqrt{2 \cdot W_{kin,n} / m}$$

und damit die Wellenlänge $\lambda_n = h/m \cdot v_n$ der Materiewelle.

b) Umfang der n -te Bahn: Für den Radius der n -ten Bahn gilt (siehe A1)

$$r_n = \frac{e^2 \cdot n^2}{8\pi \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot h} \text{ und somit für den Umfang } U_n = 2 \cdot \pi \cdot r_n.$$

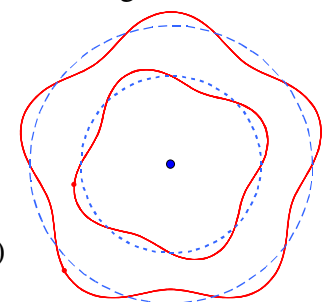
c) Wie passen beide zusammen? Jetzt schaut man, wie viele Wellenlängen auf den Umfang passen und berechnet den Ausdruck U_n / λ_n .

$$\text{Und siehe da: } \boxed{U_n / \lambda_n = n}.$$

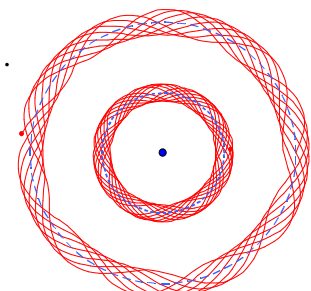
D.h.: Auf die *erste* Bahn passt *eine* Wellenlänge, auf die *zweite* Bahn passen *zwei* Wellenlängen, auf die dritte *drei*, usw.

Außerdem wird jetzt der *qualitativen* Unterschied zwischen *erlaubten* und *verbotenen* Radien klar:

Auf den erlaubten Radien herrscht *konstruktive* „Selbstinterferenz“. Auf den verbotenen Radien herrscht *destruktive* „Selbstinterferenz“.

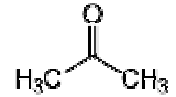
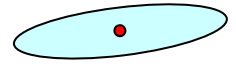


Konstruktive Interferenz auf erlaubten Radien.



Selbstausslöschung durch destruktive Interferenz auf verbotenen Radien.

Gerade weil die Begründung des Bohrschen Atommodells durch de Broglies Materiewelle so erfolgreich war, hat der darin enthaltene Gedanke einen nachhaltigen *Schaden* angerichtet. Es entstand der Mythos von der absoluten Unverstehbarkeit der Quantentheorie. Im Bohrschen Atommodell unterliegt das Elektron nämlich einem „Dualismus“: Einerseits umkreist es wie ein Planet den Kern und andererseits löst es sich in eine Welle auf, die mit sich selbst interferiert. Bis heute wird die Quantentheorie durch den Teilchen-Welle-Dualismus verklärt. So etwas lasen wir kürzlich in einem Zeitungsartikel aus dem Jahre 2005 (siehe Arbeitsblatt Q9). Den Entdeckern der Quantentheorie ist kein Vorwurf zu machen. Doch heute sollte man beim Begriff Dualismus achtsamer sein: Quantenobjekte sind nicht Teilchen und Welle zugleich. Sie sind Quantensprünge des zugehörigen Feldes. Weil der Quantensprung wegen des Energieerhaltungssatzes die Energieänderung des Feldes ausgleicht, kann man ihm wegen $\Delta W = m \cdot c^2$ eine Masse und somit einen Teilchencharakter zuschreiben. Doch das Bild bleibt fragil, denn die Quantensprünge einer Welle sind ununterscheidbar. Um die Ununterscheidbarkeit zu gewährleisten, muss das Auftreten zwangsläufig zufällig sein.



1	H			
2	Li	Be	B	C
3	Na	Mg	Al	Si

Nicht nur der Dualismus, sondern auch konkrete Sachverhalte zeigten, dass das Bohrsche Atommodell nur eine Zwischenstufe zum Verständnis der Atome ist.

(a) Von den Planeten wissen wir, dass ihre Bahnen um die Sonne jeweils in *einer* Ebene verlaufen. Das beruht auf dem Drehimpulserhaltungssatz.

Da das Elektron im Bohrschen Atommodell demselben Erhaltungssatz unterliegt, müsste das Wasserstoffatom scheibenförmig sein, es ist aber kugelförmig.

(b) Das Bohrsche Atommodell kann die Chemische Bindung nicht erklären.

(c) Das Bohrsche Atommodell kann das Periodensystem nicht erklären.

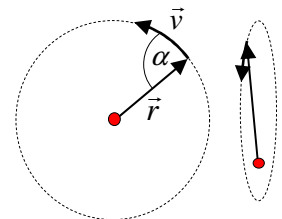
(d) Die Bohrschen Bahnen widersprechen als scharfe Bewegungslinien der Heisenbergschen Unbestimmtheits-Relation.



Werner Heisenberg

10) Erweiterung des Bohrschen Atommodells durch Arnold Sommerfeld.

Für die Planeten ist die Kreisbahn nur ein Sonderfall. I.A. umlaufen sie die Sonne auf elliptischen Bahnen. Die Sonne steht in einem der Brennpunkte der Ellipse. Dies hat Sommerfeld auf das Wasserstoffatom übertragen. Die Elliptizität einer Bahn entspricht dem mittleren Drehimpuls des Elektrons.

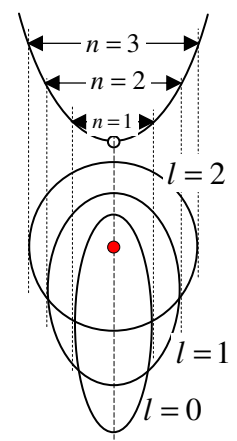


Für den Drehimpuls gilt $L = r \cdot m \cdot v \cdot \sin \alpha$. Dabei ist α der Winkel zwischen dem Radius r und der Geschwindigkeit v . Für die Kreisbahn ist α durchgängig 90° . Im Vergleich zu den Ellipsenbahnen, hat das Elektron auf der Kreisbahn wegen $\sin 90^\circ = 1$ somit den größten mittleren Drehimpuls. Das andere Extrem ist eine Ellipse, deren Breite gegen null tendiert. Der Winkel ist dann beim „Aufstieg“ $\approx 180^\circ$ und beim „Abstieg“ $\approx 0^\circ$.

Beide male ist der Sinus \approx null, so dass der Drehimpuls des Elektrons auf dieser Bahn \approx null ist. Auf der extrem schlanken Ellipse führt das Elektron effektiv eine lineare Schwingung aus. Doch sind die Amplituden einer Schwingung nach Planck gequantelt, die meisten Amplituden sind verboten. Das überträgt sich auf die erlaubten mittleren Drehimpulse, also auf die Anzahl der erlaubten Ellipsenformen. Die erste Bohrsche Bahn, auf deren Umfang nur *eine* Wellenlänge passt, gehört zum Grundzustand $n = 1$ des Oszillators. Hier gibt es *nur* die Kreisform. Doch der Kreis ist gleichzeitig die schlankste mögliche Ellipse. Deshalb wird der Drehimpuls hier mit $l = 0$ bewertet.

Die zweite Bohrsche Bahn mit *zwei* Wellenlängen auf dem Umfang hat *zwei* mögliche Formen, erstens eine schlankte Ellipse, die als „lineare Schwingung“ gewertet wird und deren Drehimpuls deshalb $l = 0$ ist und einen Kreis mit $l = 1$.

Nebenstehend abgebildet sind die *drei* Möglichkeiten der dritten Bohrschen Bahn mit *drei* Wellenlängen auf dem Umfang: Eine sehr schlankte Ellipse mit $l = 0$, eine mittelschlankte Ellipse mit $l = 1$ und Kreis mit $l = 2$.



Die Zahl n , welche die Anzahl der Wellenlängen auf dem Umfang angibt und auch dem max. Schwingungszustand des Oszillators entspricht, heißt Hauptquantenzahl

Die Zahl l , welche den Drehimpuls charakterisiert, heißt Nebenquantenzahl NQZ. Wir haben gesehen, dass die NQZ l in ganzzahligen Schritten von 0 bis $n - 1$ läuft. Es gilt also $0 \leq l \leq n - 1$.

11) Das Periodensystem der Elemente der Chemie.

Durch die Sommerfeldsche Weiterentwicklung des Bohrschen Atommodells gelang ein erster Schritt zum Verständnis des Periodischen Systems der Elemente der Chemie.

Das hat letztlich zum Zusammenwachsen der beiden Fächer Physik und Chemie geführt.

Bis heute verwendet man für die NQZ $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ die historischen Bezeichnungen s -, p -, d -, f -... und nennt die Bahnen *Orbitale*. Für Orbitale mit $l > 0$ gibt es *mehrere Orientierungen* im

Raum. Wie alle Bewegungsformen, so ist auch die Raumorientierung quantisiert. Die Zählgröße heißt *magn. Quantenzahl* MQZ m . Es gilt $-l \leq m \leq +l$, sodass m jeweils die $2l+1$ Werte $-l, \dots, +l$ durchläuft. Die Anzahl der *insgesamt* möglichen Kreis- und Ellipsenbahnen ist $2 \cdot n^2$, da jede Bahn zwei Spineinstellungen hat.

$l \backslash n$	s	p	d	f
	0	1	2	3
1	1			
2	1	3		
3	1	3	5	
4	1	3	5	7

Mögl. Orientierungen im Raum

Anz. pro n	Periodensystem
$2 \cdot 1$	1. Periode
$2 \cdot 4$	2. Periode
$2 \cdot 9$	3. Periode + NGr
$2 \cdot 16$	4. Periode + Lanth

Bedeutung der Quantenzahlen von Atomorbitalen nach Bohr-Sommerfeld:

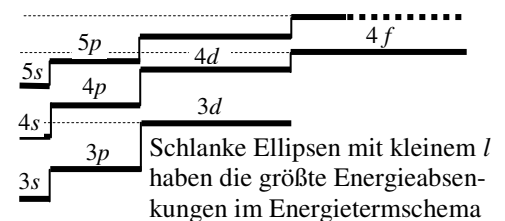
$n = \text{HQZ}$ gibt im wesentlichen den Energiewert des Orbitals an (beim H-Atom fast exakt)

$l = \text{NQZ}$ gibt den Drehimpuls bzw. die Elliptizität der Bahn an. Maximales $l \Rightarrow$ Kreisbahn.

$m =$ magnetische QZ zählt die Orientierungsmöglichkeiten der Bahnen im Raum.

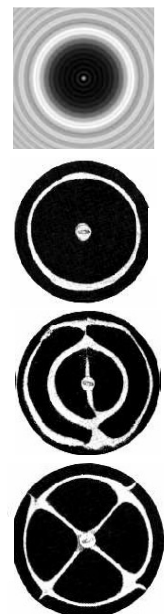
$s = \text{SpinQZ}$. Sie gibt die Eigendrehung des Elektrons an und kann nur $s = \pm 1/2$ sein.

Besonders gut erklären die Sommerfeld'schen Ellipsen die Energieniveaus des äußersten Elektrons (Leuchtelektron) von Alkalimetallen, bei denen ein Atomkern mit der Kernladungszahl Z von $Z-1$ Rumpfelektronen abgeschirmt wird, sodass der Atomrumpf dem äußersten Elektron wie ein einfach geladener Wasserstoffkern erscheint. Dies gilt aber nur für die Kreisbahnen mit maximalem l -Wert. Je größer die Elliptizität, bzw. je kleiner die NQZ l , desto mehr *unterläuft* die Ellipsenbahn die Abschirmung. Durch die starke Kernannäherung *sinkt* die Bahnenergie dann ab. Deshalb gilt die Energiegleichheit der unterschiedlichen l -Werte zu gleichem n jetzt *nicht* mehr und die Nebengruppenelemente, wie auch die seltenen Erden, mit großem l -Wert, werden im Periodensystem nur verzögert aufgefüllt.



12) Orbitale und Wellenfunktion

Von Anfang an war klar, dass das Bohr-Sommerfeld Modell unzulänglich ist, denn die Materiewelle läuft hier nur auf einer engen Spur. So wie die EM-Welle den *gesamten* verfügbaren Raum erfüllt, so erfüllt auch die Materiewelle des Elektrons den *gesamten* verfügbaren Raum. *Jönsson* zeigte dies 1961 durch Interferenzmuster am Doppelspalt. Doch der Doppelspalt ist einfach. Das Elektronenfeld hat hier nur zwei Raumeinschränkungen, *nur* zwei „Kanäle“. Der übrige Raum ist kräftefrei. Im Wasserstoffatom hingegen wird das Elektronenfeld längs unendlich vieler „Kanäle“ aus allen denkbaren Raumrichtungen per elektrischer Anziehung zum Atomkern geleitet. Dadurch entstehen weitaus kompliziertere Interferenzbilder als am Doppelspalt. Zweidimensionale Veranschaulichungen liefern eine Ahnung davon: Analog zur elektrischen Anziehung werden in einem mittig vertieften runden Wassergefäß die Oberflächenwellen kontinuierlich von außen in die Mitte zurückreflektiert. Die Überlagerung von ein- und auslaufende Wellen lässt Interferenzringe entstehen. Am runden Blech reflektiert der Rand die Wellen zurück und die Interferenz liefert die sog. *Chladnischen* Klangfiguren. Diese sind nicht nur rund, sie zeigen auch Knotenlinien, also Linien ohne Auslenkung. Die dreidimensionalen Interferenzbilder des Elektronenfeldes im Wasserstoffatom sind noch komplizierter. Doch wegen der Kugelsymmetrie der Anziehungskraft des Protons lassen sich diese Interferenzmuster = *Orbitale* in ein einfaches Ordnungsschema bringen. Natürlich kann man das alles ganz genau mit Hilfe der *Schrödingergleichung* berechnen, denn sie beschreibt das Materiefeld des Elektrons.

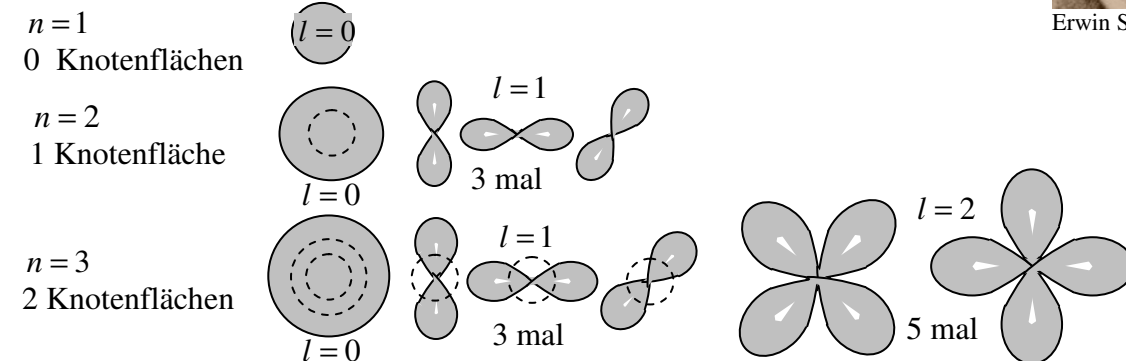


Das Interessante: Die Zählungen und Bezeichnungen der Bohr-Sommerfeld-Bahnen durch die HQZ n , die NQZ l und die MQZ m charakterisiert auch die räumlichen Interferenzbilder, welche das Elektronenfeld um den Atomkern herum ausbildet. Deshalb werden diese räumlichen Schwingungen des Materiefeldes der Elektronen *ebenfalls* Orbitale genannt.



Erwin Schrödinger

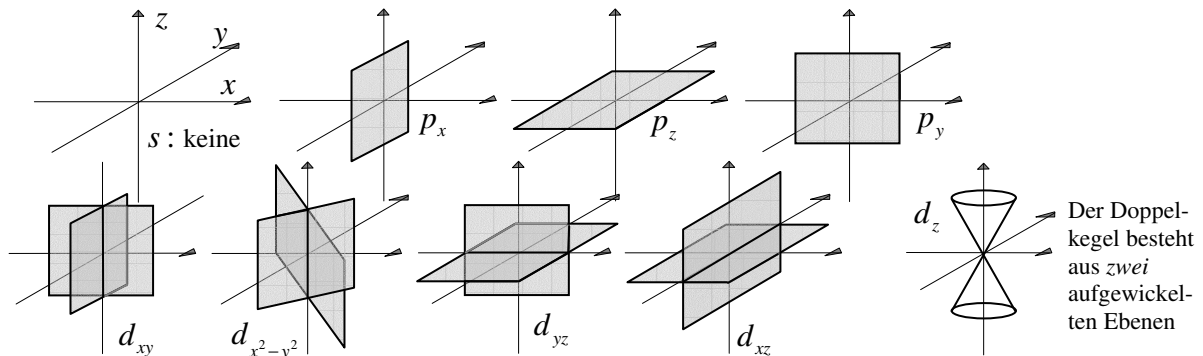
Übersicht:



Einen guten Überblick liefern die *Knotenflächen* der Orbitale, also die Bereiche, wo der Funktionswert null ist. Ein Orbital mit der HQZ n und der NQZ l hat insgesamt $n-1$ Knotenflächen. Davon sind l Stück Knotenebenen KE und der Rest $n-1-l$ sind Knotenkugeln KK.

Gegeben	Knotenflächen	Knotenebenen	Knotenkugeln
n, l	$n-1$	l	$n-1-l$
$n=4, l=2$	3	2	$4-1-2=1$

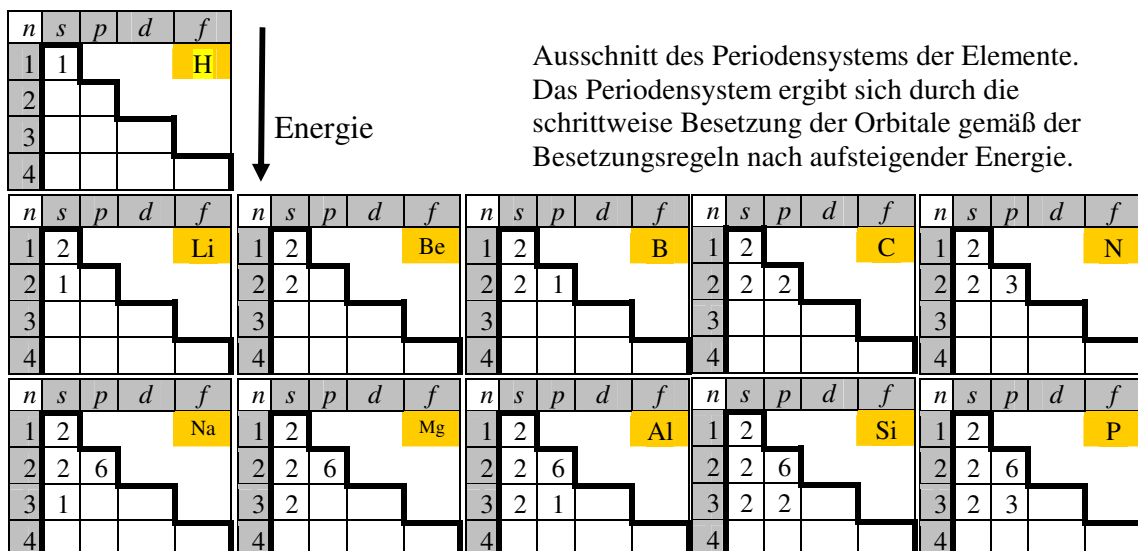
Übersicht: Knotenebenen



Besetzungsregeln:

Pauli-Prinzip: Es dürfen nicht alle Quantenzahlen übereinstimmen.

Hund'sche Regel: Die $2l+1$ Orbitale zu gleichem n und l werden zunächst einfach besetzt.



Ausschnitt des Periodensystems der Elemente. Das Periodensystem ergibt sich durch die schrittweise Besetzung der Orbitale gemäß der Besetzungsregeln nach aufsteigender Energie.