Kapitel 8

Atomare Spektren - Bohrsches Atommodell

In Kapitel 7 haben wir bereits die Struktur des Atoms kennengelernt. Ein Atom besteht im Wesentlichen aus einem positiv geladenen Atomkern und den Atomkern umkreisenden Elektronen. In diesem Kapitel wollen wir nun daran anknüpfen. Wir werden uns mit den Spektren der von Atomen ausgesandten elektromagnetischen Strahlung auseinandersetzen. Die beobachteten diskreten Linienspektren deuten darauf hin, dass Elektronen in einem Atom mit bestimmten diskreten Energiewerten an den Atomkern gebunden sind. Dieses Phänomen konnte nicht mit den Mitteln der klassischen Physik erklärt werden. Erst die Einführung der Quantenmechanik erlaubte es ein tieferes Verständnis der elektronischen Eigenschaften von Atomen zu gewinnen.

Als einfaches aber instruktives Beispiel zur Anwendung der Wellenmechanik von Teilchen und einer ersten Nutzung der Quantenmechanik werden wir das Bohrsche Atommodell zur Berechnung der grundlegenden Eigenschaften des Spektrums des Wasserstoffatoms kennenlernen. Trotz seiner Einfachheit erlaubt dieses Modell nicht nur die grundlegenden Eigenschaften von Wasserstoffatomen zu beschreiben, sondern auch die von anderen Systemen, in denen eine positive Ladung von einer negativen umkreist wird. Beispiele sind Rydbergatome oder Exzitonen in Halbleitern. Desweiteren diskutieren wir das Franck-Hertz-Experiment, in welchem die diskrete Struktur der Bindungen von Elektronen im Atom in Stossexperimenten, im Einklang mit dem Bohrschen Modell, beobachtbar ist. Wir betrachten ebenfalls eine Erweiterung des Bohrschen Modells nach Sommerfeld und zeigen gleichzeitig die Grenzen des Bohr-Sommerfeld-Modells auf. Anschliessend wollen wir uns mit Rydberg-Atomen auseinandersetzen, die durch das Bohrsche Modell gut beschrieben werden und auch ein Thema in der aktuellen Forschung sind. Zum Abschluss des Kapitels folgt ein Exkurs zu den Einstein-Koeffizienten, die es erlauben die Absorption und Emission von elektromagnetischer Strahlung in Atomen zu beschreiben.

8.1 Atomare Spektren - Diskrete Energiewerte

Wir beginnen mit ein paar allgemeinen Überlegungen zu atomaren Spektren. Im Allgemeinen beschreiben die in Messungen aufgenommenen Spektren von atomaren oder molekularen Gasen die Frequenzabhängigkeit der Emission oder Absorption von elektromagnetischer Strahlung in Atomen oder Molekülen. Diese Spektren sind charakteristisch für die innere Struktur der Atome oder Moleküle. Spektren können auch zur Untersuchung der Eigenschaften von Festkörpern aufgenommen werden. Optische Spektren sind eine wichtige Quelle für Informationen über die elektronische Struktur und den Aufbau von Atomen und daher ein wichtiges Hilfsmittel in der Atomphysik.

Zur Beobachtung von Emissionsspektren muss das zu untersuchende Objekt, bzw. die zu untersuchende Substanz, zuvor angeregt worden sein. Dann kann die Frequenzabhängigkeit der emittierten Strahlung untersucht werden. Absorptionsspektren können aufgenommen werden, indem ein Objekt mit einem kontinuierlichen Spektrum (z.B. dem eines schwarzen Strahlers) bestrahlt wird und seine Absorption bei charakteristischen Frequenzen beobachtet wird.

Häufig unterscheidet man drei verschiedene Typen von Spektren:

a) Kontinuierliche Spektren

Heisse und dichte Objekte, z.B. leuchtende Festkörper oder Gase mit hoher Dichte, zeigen ein kontinuierliches Spektrum. Solche Spektren, wie z.B. das Spektrum der Sonne, lassen sich oft durch die Schwarzkörperstrahlung annähern (vgl. Kapitel 5).

b) Linienspektren

Linienspektren sind typisch für Objekte bei niedrigen Temperaturen und geringer Dichte, wie z.B. bei atomaren oder molekularen Gasen. Ein solches Spektrum besteht aus einzelnen gut experimentell auflösbaren diskreten Linien.

c) Bandspektren

Bandenspektren können als eine teilweise kontinuierliche Überlagerung von einer grossen Zahl von Linienspektren aufgefasst werden. Sie werden vorwiegend in molekularen Gasen beobachtet.

In experimentell aufgenommenen Spektren wird die von einer Substanz emittierte oder absorbierte Strahlungsleistung oder Intensität häufig gegen verschiedene für die Frequenz der Strahlung charakteristische Messgrössen aufgetragen. Welche dieser Grössen verwendet wird, hängt von den Gepflogenheiten der spezifischen Fachrichtung ab.

a) Wellenlänge λ

Die Wellenlänge wird in der Einheit m gemessen. Wellenlängenangaben beziehen sich im allgemeinen auf das Vakuum

$$\lambda_{\text{vac}} = \lambda_{\text{med}} \cdot n, \tag{8.1}$$

wobei der Brechungsindex n ebenfalls eine Funktion der Wellenlänge ist (Dispersion). Gemessen werden solche Spektren mit Hilfe von Beugungs-Gittern.

b) Frequenz ν

Die Frequenz, welche im Gegensatz zur Wellenlänge nicht vom betrachteten Medium abhängt, wird in der Einheit Hz gemessen. Der Zusammenhang zur Wellenlänge ist gegeben durch

$$\nu = \frac{c}{\lambda_{\text{vac}}} = \frac{c}{\lambda_{\text{med}} \cdot n}. \tag{8.2}$$

c) Wellenzahl $\bar{\nu}$

Die Wellenzahl wird in der Einheit 1/m gemessen und es gilt

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda_{\text{vac}}} = \frac{1}{n \cdot \lambda_{\text{med}}}. \tag{8.3}$$

d) Energie E

Die Energie $E = h\nu/c$ wird in der Einheit eV (Elektronenvolt) angegeben.

Spektren geben im gesamten Frequenzbereich elektromagnetischer Strahlung, von Radiowellen bis Gammastrahlung, Auskunft über die Eigenschaften von Substanzen. Abb. 8.1 gibt eine Übersicht über die verschiedenen Spektralbereiche und ihre Benennung.

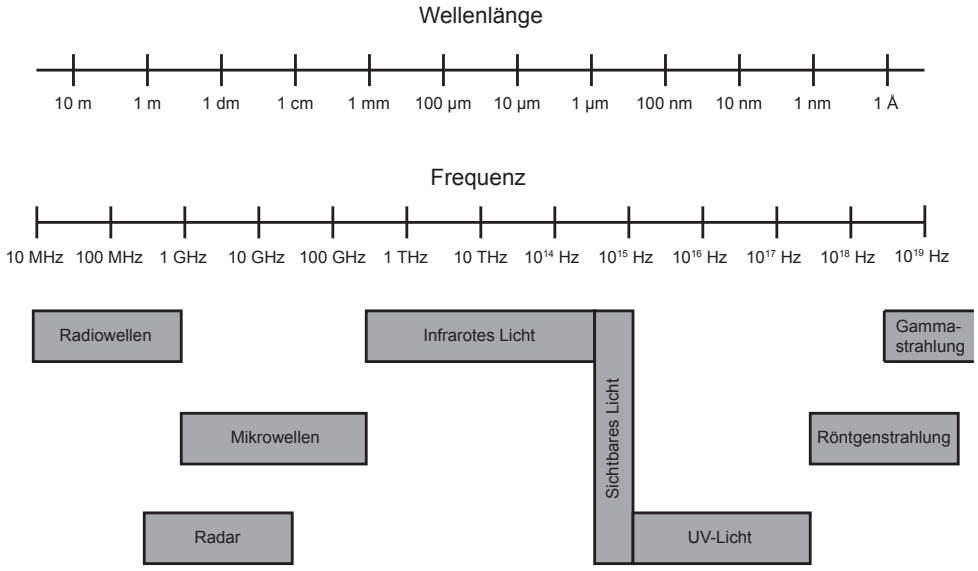

Abb. 8.1: Die Unterteilung des Spektrums in verschiedene Spektralbereiche.

8.1.1 Typische Spektren

Nach den allgemeinen Bemerkungen zu den Spektren wollen wir uns als nächstes ein paar Beispiele von Spektren anschauen (vgl. Abb. 8.2). Die Sonne als beinahe schwarzer Strahler (vgl. Abschnitt 5.4.7) zeigt ein kontinuierliches Spektrum. Atome, wie z.B. Wasserstoff, Helium, Quecksilber oder Uran, zeigen wie für Atome typisch Linienspektren, die sowohl in Absorption oder in Emission beobachtet werden können.

8.1.2 Klassische Betrachtungen und die Stabilität von Atomen

Diskrete Emissions- und Absorptionsspektren von Atomen können nicht mit Methoden der klassischen Physik erklärt werden. Klassische Theorien würden beliebige Elektronenenergien und somit kontinuierliche Spektren vorhersagen.

Man könnte aus der Tatsache, dass ein Atom bestimmte Frequenzen (Spektrallinien) aussendet, schliessen, dass ein Atom als klassisches lineares Schwingsystem mit vielen Freiheitsgraden aufgefasst werden kann. Doch selbst einfache Atome mit wenigen Freiheitsgraden, wie z.B. das Wasserstoffatom, hat sehr viele Spektrallinien, die im Oszillatormodell schwer zu verstehen wären. Selbst die Annahme, dass das Atom durch ein anharmonisches Schwingsystem beschrieben sei löst dieses Problem nicht. Denn bei solchen Systemen hängen

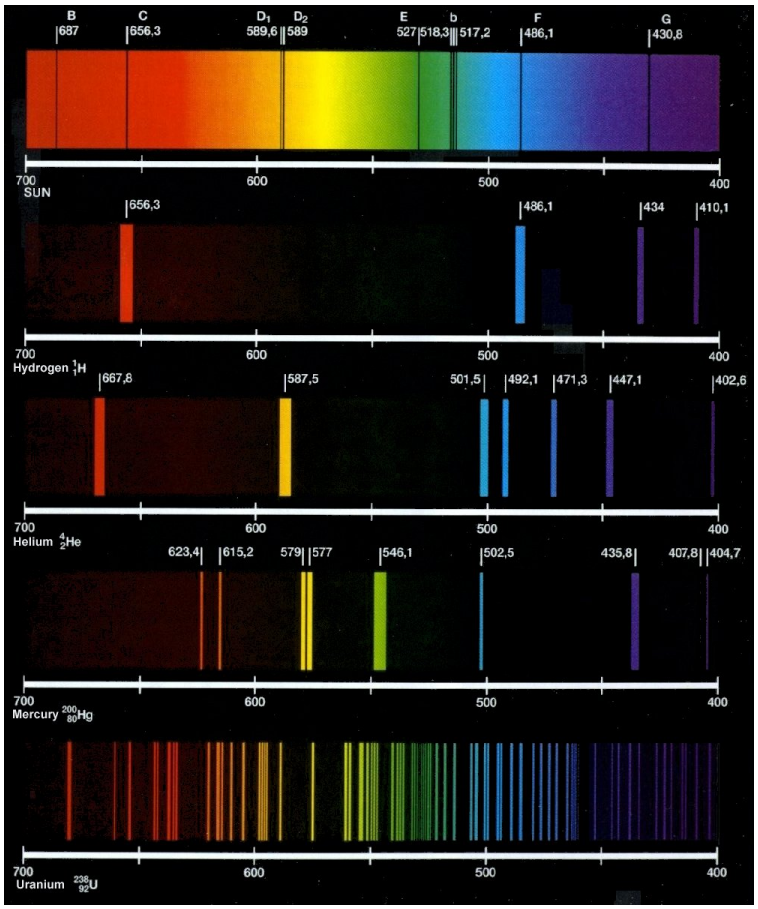

Abb. 8.2: Beispiele von atomaren Spektren: Sonne, Wasserstoff, Helium, Quecksilber und Uran. Auf den Achsen ist die Wellenlänge in nm aufgetragen. [9]

die Schwingungsperioden von den Amplituden ab, so dass man keine scharfen Spektrallinien, sondern eher kontinuierliche Spektren erwarten würde.

Nicht einmal die Stabilität des Elektrons auf seiner Bahn um den Atomkern, und somit die Stabilität des Atoms selber, kann mit klassischen Methoden erklärt werden.

Wir betrachten hier als Beispiel das einfachste Atom, das Wasserstoffatom. Es besteht aus einem Proton, das von einem einzigen Elektron umkreist wird. Wir nehmen an, dass sich das Elektron auf einer Kreisbahn mit zunächst konstanter Winkelgeschwindigkeit bewegt. Für die zum Kern (Proton) gerichtete Zentralbeschleunigung ist die Coulombkraft verantwortlich. Der Kern ist einige Tausend Mal schwerer als das Elektron und kann daher als raumfest betrachtet werden. Dieses System aus Proton und Elektron lässt sich somit als ein rotierender elektrischer Dipol beschreiben. Die Kreisbewegung kann als Superposition einer harmonischen Schwingung längs der x-Achse mit einer harmonischen Schwingung längs der y-Achse aufgefasst werden (vgl. Abb. 8.3). Ein oszillierender Dipol strahlt elektromagnetische Wellen ab. Demzufolge verliert das Elektron auf seiner Bahn und somit das Atom dauernd an Energie. Mit anderen Worten das Elektron verliert auf seiner Bahn kinetische Energie und würde somit auf einer Spiralbahn mit zunehmender Umlaufsfrequenz unaufhaltsam in den Kern stürzen. Wenn wir von einem Bahnradius ausgehen, der etwa einem Atomradius entspricht, d.h. 1 Å, dann wäre die Lebensdauer des Atoms von der Grössenordnung von 10^{-8} s. Dies steht jedoch klar im Widerspruch mit der Tatsache, dass Atome (in ihrem Grundzustand) stabil sind und dass Atome Licht bei diskreten Frequenzen abstrahlen und kein kontinuierliches Spektrum haben (vgl. Abschnitt 8.1.1).

Hier bemerken wir, dass das von einem heissen Körper emittierte kontinuierliche Spektrum auch von Atomen herrührt, die jedoch sehr stark miteinander gekoppelt sind. Einzelne Atome haben jedoch diskrete Spektren.

8.1.3 Spektrallinien und das Ritzsche Kombinationsprinzip

Im Jahre 1908 fand W. Ritz bei der Betrachtung von Atomspektren eine Gesetzmässigkeit, die einen ersten Ansatzpunkt zur Erklärung der Spektren von Atomen liefert. Diese wird auch als *Ritzsches Kombinationsprinzip* bezeichnet:

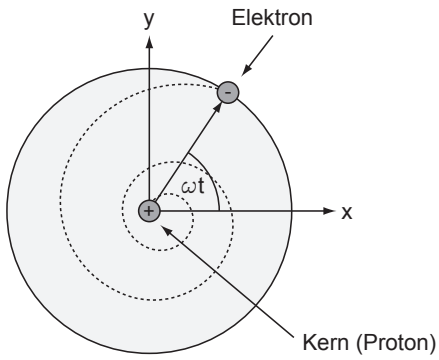

Abb. 8.3: Skizze eines Wasserstoffatoms: Ein Elektron umkreist den Kern (Proton) auf einer Kreisbahn mit Winkelgeschwindigkeit ω.

Die Frequenz ν jeder Spektrallinie eines Atoms lässt sich darstellen als die Differenz zwischen zwei sogenannten *Spektraltermen* T_i und T_f

$$\nu_\mathrm{if} = T_\mathrm{i} - T_\mathrm{f}. \tag{8.4}$$

Jede Atomsorte hat einen für sie charakteristischen Satz von Spektraltermen T_j.

Als formales Beispiel betrachten wir ein System mit drei Spektraltermen T_1, T_2 und T_3. Demzufolgen lässt es folgende drei Frequenzen zu

$$\nu_{21} = T_2 - T_1, \tag{8.5}$$
$$\nu_{31} = T_3 - T_1, \tag{8.6}$$
$$\nu_{32} = T_3 - T_2. \tag{8.7}$$

Aus $T_2 - T_1 = (T_3 - T_1) - (T_3 - T_2)$ folgt, dass zwischen den drei Frequenzen die folgende Beziehung gelten muss

$$\nu_{21} = \nu_{31} - \nu_{32}. \tag{8.8}$$

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich folgende Interpretation für das Kombinationsprinzip: Das System in unserem Beispiel hat drei diskrete Energieniveaus $E_1 = hT_1$, $E_2 = hT_2$ und $E_3 = hT_3$ und kann unter Emission eines Photons von einem Niveau in ein anderes übergehen, wobei die Energie $h\nu$ des Photons der Differenz zwischen den beiden Energieniveaus entspricht (vgl. Abb. 8.4).

8.2 Das Wasserstoffatom

Bevor wir uns dem Bohrschen Atommodell zuwenden, welches die ersten Erklärungsansätze zum Verständnis des Spektrums des Wasserstoffatoms lieferte, wollen wir uns noch etwas genauer mit dem Wasserstoffatom auseinandersetzen. Das Wasserstoffatom bestehend aus einem Proton und einem Elektron ist das einfachste Atom. Es nahm daher während dem letzten Jahrhundert immer wieder eine zentrale Rolle bei der Entwicklung von Atommodellen ein.

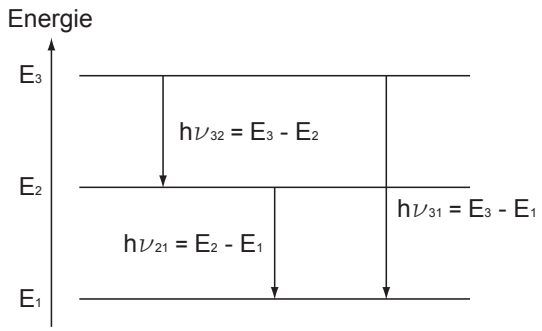

Abb. 8.4: Ritzsches Kombinationsprinzip: Energieschema eines Systems mit drei Spektraltermen.

Das Energieniveauschema des Wasserstoffatoms ist in Abb. 8.5 dargestellt. Jeder Übergang zwischen einem Paar von Energieniveaus entspricht einer Spektrallinie im Spektrum des Wasserstoffatoms. Im sichtbaren Wellenlängenbereich gibt es drei charakteristische Linien (Wellenlängen: 656.3 nm, 486.1 nm und 434.0 nm), welche zusammen mit einer ganzen Schar von Linien im nahen UV-Bereich eine sogenannte Serie von Spektrallinien bilden. Der Abstand der Linien dieser Serie nimmt zu kleineren Wellenlängen ab, bis die Linien schlussendlich gegen einen Grenzwert konvergieren. Diese Serie von Spektrallinien im Wasserstoffatom wird *Balmer-Serie* genannt und wurde historisch, da sie im sichtbaren Frequenzbereich liegt, als erste entdeckt. Der Namensgeber Johann Jakob Balmer (Schweizer Mathematiker und Physiker) fand 1885 eine Formel für die Wellenlängen der Serie

$$\lambda = \frac{n_1^2}{n_1^2 - 4}\, G \text{ mit } n_1 = 3, 4, ..., \tag{8.9}$$

wobei G ein empirisch gefundener Zahlenwert ist.

Weitere Untersuchungen zeigten, dass das Wasserstoffatom aus sehr vielen solchen Serien besteht. Dabei spielte vor allem die Beobachtung von Licht, das von astrophysikalischen Quellen ausgesandt wird, eine entscheidene Rolle, da es zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen schwierig war, auf der Erde reinen Wasserstoff zu isolieren und experimentell zu untersuchen. Die Gesamtheit der beobachteten Serien wird durch die sogenannte *Rydberg-Formel*, welche aus rein empirischen Untersuchungen gefunden wurde, beschrieben

$$\nu_{\mathrm{if}} = R_{\mathrm{H}} c \left(\frac{1}{n_{\mathrm{f}}^2} - \frac{1}{n_{\mathrm{i}}^2} \right), \tag{8.10}$$

wobei die ganzen Zahlen n_{i} und n_{f}, die sogenannten *Hauptquantenzahlen*, den Anfangszustand bzw. den Endzustand bezeichnen und $R_{\mathrm{H}} = 1.09678 \cdot 10^7\ \mathrm{m}^{-1}$

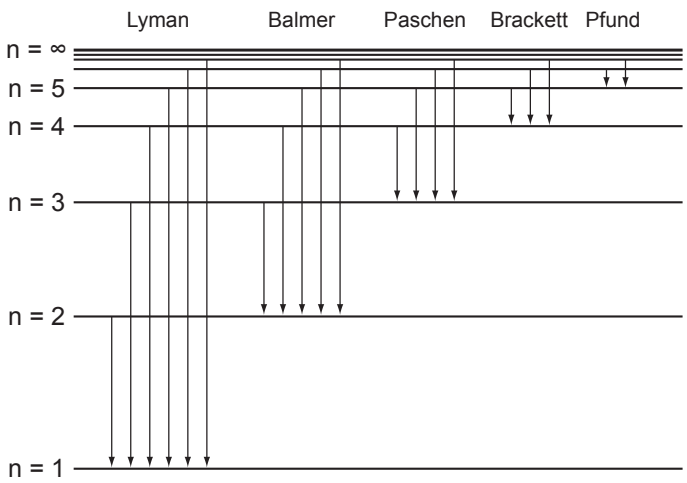

Abb. 8.5: Das Energieschema des Wasserstoffatoms. Eingezeichnet sind die Übergänge zwischen den einzelnen Energieniveaus.

n_f	Name der Serie	Formel	Bereich im Spektrum
1	Lymann-Serie	$\nu_\mathrm{if} = R_\mathrm{H} c \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_\mathrm{i}^2}\right)$	UV
2	Balmer-Serie	$\nu_\mathrm{if} = R_\mathrm{H} c \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_\mathrm{i}^2}\right)$	sichtbar
3	Paschen-Serie	$\nu_\mathrm{if} = R_\mathrm{H} c \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_\mathrm{i}^2}\right)$	infrarot
4	Brackett-Serie	$\nu_\mathrm{if} = R_\mathrm{H} c \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_\mathrm{i}^2}\right)$	infrarot
5	Pfund-Serie	$\nu_\mathrm{if} = R_\mathrm{H} c \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n_\mathrm{i}^2}\right)$	infrarot

Tab. 8.1: Die Serien von Spektrallinien im Wasserstoffatom.

die *Rydberg-Konstante* ist. Den Wert der Rydberg-Konstanten ermittelte Rydberg aus experimentellen Daten des Wasserstoffspektrums. Die Rydberg-Konstante wird auch häufig äquivalent in Einheiten von Energie, Wellenlänge oder Frequenz angegeben.

Die Balmer-Formel (8.9) ist ein Spezialfall der Rydberg-Formel (8.10) für $n_\mathrm{f} = 2$. Tabelle 8.1 gibt eine Übersicht über die Serien von Spektrallinien im Wasserstoffatom.

Der Vergleich der Rydberg-Formel (8.10) mit dem Ritzschen Kombinationsprinzip aus Abschnitt 8.1.3 zeigt, dass der Ausdruck $R_\mathrm{H} c/n_j^2$ gerade den Spektraltermen T_j entspricht. Die Terme hT_j können somit als mögliche Energieniveaus des Elektrons im Atom interpretiert werden für die das Bohrsche Atommodell eine erste Erklärung lieferte.

8.3 Bohrsches Atommodell des Wasserstoffatoms

Das Bohrschen Atommodell war das erste einfache Modell zur Erklärung des Spektrums des Wasserstoffatoms. Es wurde vom dänischen Physiker Nils Bohr um 1913 entwickelt. Einerseits ging er vom (klassischen) Rutherfordschen Atommodell (vgl. Abschnitt 7.5.2) aus, indem er annahm, dass sich im Wasserstoffatom das negativ geladene Elektron auf einer Kreisbahn um den positiv geladenen Kern bewegt. Andererseits formulierte er ausgehend von den experimentellen Erkenntnissen über atomare Spektren drei Postulate. Das Modell wird daher auch oft als semiklassisches Atommodell bezeichnet.

Wir beginnen mit dem klassischen Modell für die Bahnbewegung des Elektrons im Wasserstoffatom. Das Elektron bewegt sich auf einer Kreisbahn um das Proton (vgl. Abb. 8.3). Diese Kreisbahn ergibt sich aus dem Gleichgewicht zwischen der anziehenden Coulombkraft F_C zwischen Elektron und Kern, und der Zentripetalkraft F_Z, die das Elektrons mit Masse m und Geschwindigkeit v auf seiner Bahn mit Radius r wahrnimmt

$$F_\mathrm{C} = F_\mathrm{Z} \Rightarrow \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}. \tag{8.11}$$

Daraus ergibt sich die folgende Bedingung für die Geschwindigkeit v des Elektrons, um bei einem gegebenem Bahnradius r zu einer stabilen Kreisbahn zu

führen

$$v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m r}}. \tag{8.12}$$

Die Gesamtenergie des Elektrons auf einer solchen Bahn setzt sich aus kinetischer und potentieller Energie zusammen. Für die kinetische Energie erhalten wir mit (8.12)

$$E_{\text{kin}} = \frac{m}{2}v^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}. \tag{8.13}$$

Die potentielle Enegie E_{pot} entspricht der Arbeit, die man gewinnt, wenn man das Elektron aus dem Unendlichen unter Einwirkung der Coulombkraft F_{C} zum Abstand r vom Kern bringt

$$E_{\text{pot}} = \int_{\infty}^{r} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r'^2} dr' = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \tag{8.14}$$

Dies entspricht der Bindungsenergie[1] und nimmt dementsprechend einen negativen Wert an. Damit erhalten wir für die Gesamtenergie in diesem klassischen Modell

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}. \tag{8.15}$$

Wie wir in Abschnitt 8.1.2 gesehen haben, ist es mit einem solchen Modell zusammen mit den Gesetzen aus der klassischen Elektrodynamik nicht möglich die Stabilität von Atomen und insbesondere die Charakteristiken von atomaren Spektren zu erklären. Um diese Lücke zwischen der klassischen Physik und den experimentellen Beobachtungen zu schliessen, formulierte Bohr drei Postulate:

1. Elektronen in Atomen erfüllen zwar die klassischen Bewegungsgleichungen, es sind aber nur ganz bestimmte diskrete Bahnen mit den Energien E_n, die Energieterme des Atoms, erlaubt. Wie bei Rydberg wird n Hauptquantenzahl genannt.

2. Die Bewegung der Elektronen auf diesen Bahnen erfolgt strahlungslos. Es ist jedoch für das Elektron möglich unter Emission von Strahlung (d.h. unter Aussendung von Photonen) von einer Bahn mit geringerer Bindungsenergie E_n (also grösserem r) auf eine Bahn mit grösserer Bindungsenergie $E_{n'}$ (kleinerem r) zu gelangen. Für das bei diesem Übergang emittierte Photon gilt der folgende Zusammenhang

$$E_n - E_{n'} = h\nu. \tag{8.16}$$

[1] Bindungsenergie wird freigesetzt, wenn zwei oder mehr Bestandteile durch Anziehungskräfte zusammengebracht werden und miteinander ein gebundenes System bilden.

Bei der Absorption von Photonen erfolgt der umgekehrte Prozess. Aus dem Vergleich mit der Rydberg-Formel (8.10) schrieb Bohr für die Energieterme

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2}, \tag{8.17}$$

$$E_{n'} = -\frac{Rhc}{n'^2}, \tag{8.18}$$

wobei R die Rydberg-Konstante bezeichnet. Das Minuszeichen zeigt an, dass es sich dabei um Bindungsenergien handelt.

3. Aus klassischer Sicht müsste die Umlauffrequenz der Elektronen auf den klassischen Kreisbahnen gleich der Frequenz der emittierten oder absorbierten Strahlung sein, was beim Wasserstoffatom insbesondere bei kleinen Bahnradien nicht zutrifft. Nach Bohr gilt aber: Mit wachsendem Bahnradius (d.h. mit wachsender Hauptquantenzahl n) stimmen diese beiden Frequenzen überein oder allgemein ausgedrückt mit wachsendem Bahnradius (d.h. mit wachsender Hauptquantenzahl n) gehen die Gesetze der Quantenmechanik in diejenige der klassischen Mechanik über. Dieses Prinzip wird *Korrespondenzprinzip* genannt. Insbesondere lässt sich durch das Korrespondenzprinzip mit Hilfe der ersten beiden Postulate die Rydberg-Konstante R in (8.17) und (8.18) und damit auch die Energieniveaus E_n des Wasserstoffatoms durch atomaren Grössen ausdrücken.

Ausgehend von diesen Postulaten berechnen wir nun die Rydberg-Konstante und drücken sie durch atomare Grössen aus. Wir betrachten den Übergang eines Elektrons zwischen benachbarten Bahnen, d.h. $n - n' = 1$, bei grossem n. Aus (8.16), (8.17) und (8.18) erhalten wir für die Frequenz der dabei emitterten Strahlung

$$\begin{aligned} \nu &= Rc\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) \\ &= Rc\left(\frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{n^2}\right) \\ &= \frac{Rc}{n^2}\left(\frac{1}{(1-1/n)^2} - 1\right) \sim \frac{2Rc}{n^3}. \end{aligned} \tag{8.19}$$

Als nächstes drücken wir den (klassischen) Ausdruck für die Energie E in (8.15) in Abhängigkeit der (klassischen) Frequenz ν_{kl} aus. Mit $r = v/2\pi\nu_{\mathrm{kl}}$ und (8.12) erhalten wir

$$r = \frac{v}{2\pi\nu_{\mathrm{kl}}} = \frac{e}{2\pi\nu_{\mathrm{kl}}\sqrt{4\pi\epsilon_0 mr}} \tag{8.20}$$

Auflösen nach dem Bahnradius r ergibt

$$r = \left(\frac{e^2}{16\pi^3\nu_{\mathrm{kl}}^2\epsilon_0 m}\right)^{1/3}. \tag{8.21}$$

Einsetzen in (8.15) liefert schliesslich für die Energie E den Ausdruck

$$\begin{aligned} E &= -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \\ &= -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\left(\frac{16\pi^3\nu_{\mathrm{kl}}^2\epsilon_0 m}{e^2}\right)^{1/3} \\ &= -\frac{1}{2(2\epsilon_0)^{2/3}}(e^4 m\nu_{\mathrm{kl}}^2)^{1/3}. \end{aligned} \tag{8.22}$$

Nach Postulat 3 nehmen wir nun an, dass mit wachsender Hauptquantenzahl n die Gesetze der Quantenmechanik in diejenige der klassischen Mechanik übergehen und können deshalb ν_{kl} in (8.22) durch den Ausdruck in (8.19) ersetzen

$$E = -\frac{1}{2(2\epsilon_0)^{2/3}}\left(e^4 m\left(\frac{2Rc}{n^3}\right)^2\right)^{1/3}. \tag{8.23}$$

Gleichsetzen mit (8.17) ergibt

$$-\frac{Rhc}{n^2} = -\frac{1}{2(2\epsilon_0)^{2/3}}\left(e^4 m\left(\frac{2Rc}{n^3}\right)^2\right)^{1/3}. \tag{8.24}$$

Daraus erhalten wir für die Rydberg-Konstante R den folgenden Ausdruck

$$R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 1.09737 \cdot 10^7\ \mathrm{m}^{-1}. \tag{8.25}$$

Dieser Ausdruck ist in guter Übereinstimmung mit dem empirisch gemessenen Wert aus Abschnitt 8.2.

Ebenfalls erhalten wir einen Ausdruck für den n-ten Bahnradius r_n des Elektrons im Wasserstoffatom. Gleichsetzen von (8.15) und (8.17) ergibt

$$-\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Rhc}{n^2}. \tag{8.26}$$

Einsetzen von (8.25) liefert für den n-ten Bahnradius r_n

$$r_n = \frac{e^2 n^2}{8\pi\epsilon_0 Rhc} = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2}\cdot n^2 \text{ mit } n \in \mathbb{N}, \tag{8.27}$$

wobei der kleinste Bahnradius $r_1 = 5.3 \cdot 10^{-11}$ m *Bohrscher-Radius* genannt wird und üblicherweise mit a_0 bezeichnet wird.

Weiter ergibt sich mit (8.12) und (8.27) für den Betrag des Bahndrehimpulses $\vec{l}$ des Elektrons

$$\begin{aligned}
|\vec{l}| &= |\vec{r} \times \vec{p}| \\
&= r_n m v_n \\
&= r_n m \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m r_n}} \\
&= \frac{me}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m}} \sqrt{r_n} \\
&= \frac{me}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m}} \sqrt{\frac{\epsilon_0 h^2 n^2}{\pi m e^2}} \\
&= \frac{hn}{2\pi}.
\end{aligned} \tag{8.28}$$

Mit $\hbar = h/(2\pi)$ ergibt sich

$$|\vec{l}| = n \cdot \hbar \text{ mit } n \in \mathbb{N}. \tag{8.29}$$

D.h. der Bahndrehimpuls ist ein ganzzahliges Vielfaches von $\hbar$.

8.3.1 Alternative Formulierung des Bohrschen Atommodells

Als nächstes wollen wir uns zur besseren Veranschaulichung noch eine zweite gleichwertige Formulierung des Bohrschen Atommodells anschauen. Wir betrachten die Bahnbewegung des Elektrons wiederum klassisch. Die Coulombkraft ist verantwortlich für eine Kreisbewegung und die Bahngeschwindigkeit ist gegeben durch (8.12)

$$v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m r}}. \tag{8.30}$$

Ebenfalls ist die Gesamtenergie des Elektrons gegeben durch (8.15)

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}. \tag{8.31}$$

Als nächstes kommen wir zu den 3 Postulaten von Bohr. An den ersten beiden Postulaten wird im Wesentlichen festgehalten: Für das Elektron im Wasserstoffatom sind nur ganz bestimmte diskrete Bahnen mit den Energie E_n erlaubt, die Bewegung auf diesen Bahnen erfolgt strahlungslos, jedoch kann Strahlung beim Übergang eines Elektrons von einer Bahn auf eine andere emittiert oder absorbiert werden, für diesen Übergang gilt $E_n - E_{n'} = h\nu$ und die Energieniveaus sind nach Rydberg gegeben durch $E_n = -Rhc/n^2$.

In der vorherigen Betrachtung resultierten nun die charakteristischen Grössen für die Elektronenbahnen (Rydberg-Konstante (Energie), Radius, Drehimpuls) aus der Annahme, dass mit wachsendem Bahnradius (wachsender Hauptquantenzahl n) die Gesetze der Quantenmechanik in diejenige der klassischen

Mechanik übergehen und der daraus resultierenden Grenzbetrachtung: Gleichsetzen der Umlauffrequenz auf den klassischen Kreisbahnen mit der (quantenmechanischen) Frequenz der emittierten oder absorbierten Strahlung für hohe n.

Anstelle dieser Grenzbetrachtung tritt zur Bestimmung der Elektronenbahnen nun folgende gleichwertige Betrachtung: Wir betrachten die de Broglie Wellenlänge λ des Elektrons auf seiner klassischen Bahn um den Atomkern

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}. \tag{8.32}$$

Mit (8.30) erhalten wir

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{m}\frac{\sqrt{4\pi\epsilon_0 rm}}{e}. \tag{8.33}$$

Für das Elektron im Wasserstoffatom sind nun nur die Bahnradien r_n erlaubt für die die Materiewelle des Elektrons mit sich selbst konstruktiv interferiert, d.h. die Länge der Umlaufbahn $2\pi r_n$ muss einem ganzzahligen Vielfachen der de Broglie Wellenlänge λ des Elektrons entsprechen. Oder in anderen Worten ausgedrückt: Die Materiewelle muss nach einer Umdrehung wieder auf sich selber treffen. Demzufolge lautet die Gleichung zur Bestimmung der Bahnradien r_n (Interferenzbedingung)

$$n\lambda = 2\pi r_n. \tag{8.34}$$

Wenn die Länge der Umlaufbahn kein ganzzahliges Vielfaches der de Broglie Wellenlänge ist, tritt destruktive Interferenz auf und die Bahn existiert nicht. Aus (8.34) erhalten wir mit (8.33) in Übereinstimmung mit (8.27) für den n-ten Bahnradius r_n des Elektrons

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \cdot n^2 \text{ mit } n \in \mathbb{N}. \tag{8.35}$$

Der Bahnradius r_n ist also quadratisch in der Hauptquantenzahl n des Elektrons im Wasserstoffatom.

Analog zu (8.28) und (8.29) ergibt sich auch die Quantisierung des Betrags des Bahndrehimpulses $\vec{l}$ zu: $|\vec{l}| = n \cdot \hbar$.

Für die Gesamtenergie E_n des Elektrons im Wasserstoffatom ergibt sich mit (8.35) aus (8.31)

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2}\frac{1}{n^2}. \tag{8.36}$$

Gleichsetzen mit der Rydberg-Formulierung (8.17) ergibt in Übereinstimmung mit (8.25) für die Rydbergkonstante

$$R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}. \tag{8.37}$$

Dabei beachten wir das die Energie des Elektrons E_n umgekehrt proportional ist zum Quadrat der Hauptquantenzahl n. Dieses Verhalten ist charakteristisch für die $1/r$-Abhängigkeit des Coulomb-Potentials.

8.3.2 Bemerkungen zum Bohrschen Atommodell

Bevor wir das Bohrsche Atommodell im nächsten Abschnitt vom Wasserstoffatom auf andere wasserstoffähnliche Atome (Ionen) erweitern, noch ein paar allgemeine Bemerkungen zu Elektronenübergängen im Wasserstoffatom:

- Strahlung wird von einem Atom emittiert oder absorbiert, wenn Elektronen ihre Bahn bzw. ihr Energieniveau wechseln.
- Bei Absorptionsübergängen gibt ein Photon seine Energie $h\nu$ an ein Elektron weiter, welches dadurch von einem tieferliegen Energieniveau in ein höher liegendes Energieniveau wechselt.
- Bei Emissionsübergängen fällt ein Elektron von einem höherliegenden Energieniveau unter Abgabe eines Photons der Energie $h\nu$ in ein tieferliegendes Energieniveau. Das Elektron muss zuvor durch Energiezufuhr auf dieses höhere Energieniveau gebracht worden sein.
- Die eingezeichneten Elektronenübergänge im Energieschema des Wasserstoffatoms in Abb. 8.5 sind demzufolge ausschliesslich Emissionsübergänge.
- Bei Raumtemperatur (300 K) ist nur der Grundzustand des Wasserstoffatoms ($n = 1$) besetzt. Deshalb kann man bei normalen Temperaturen nur die Lyman-Serie in Absorption beobachten. Bei höheren Temperaturen, wie sie z.B. in der Atmosphäre von Sternen vorkommen, ist auch der erste angeregte Zustand des Wasserstoffs ($n = 2$) besetzt und weitere Spektrallinien können beobachtet werden.

8.4 Verallgemeinerung des Bohrschen Atommodells

8.4.1 Das Bohrsche Atommodel für Ionen

Wie bereits erwähnt lässt sich das Bohrsche Atommodell auch zur Erklärung der Spektren anderer wasserstoffähnlicher Systeme verwenden. Ein Beispiel sind Ionen mit einem einzigen verbleibenden Elektron, das sich mit einer Geschwindigkeit v_n auf einer Kreisbahn mit Radius r_n um einen positiv geladenen Kern mit Kernladungszahl Z bewegt (z.B. He^+ oder Li^{++} (vgl. Abb. 8.6). Aus dem

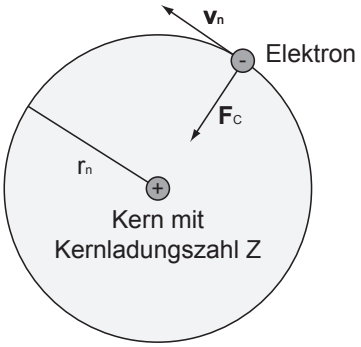

Abb. 8.6: Modell für Ionen mit einem Elektron und beliebiger Kernladungszahl Z.

Kräftegleichgewicht ergibt sich unter Beachtung der Kernladung Z

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} = \frac{mv_n^2}{r_n} \tag{8.38}$$

für die Bahngeschwindigkeit v_n einer stabilen Bahn des Elektrons

$$v_n = \sqrt{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m r_n}}. \tag{8.39}$$

Die analoge Rechnung wie in Abschnitt 8.3 führt zu folgendem Ausdruck für die Bahnradien r_n des Elektrons

$$r_n = \frac{n^2\epsilon_0 h^2}{Z\pi m e^2}. \tag{8.40}$$

Die Gesamtenergie E ist nach (8.13), (8.14) und (8.15) gegeben durch

$$E_n = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{1}{2}mv_n^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}. \tag{8.41}$$

Einsetzen von (8.39) und (8.40) ergibt

$$E_n = -\frac{Z^2e^4m}{8\epsilon_0^2h^2}\cdot\frac{1}{n^2}. \tag{8.42}$$

Zum Abschluss wollen wir noch die Frequenz ν der emittierten oder absorbierten Strahlung bei einem Elektronenübergang angeben. Mit (8.42) ergibt sich aus (8.16)

$$\begin{aligned}\nu &= \frac{1}{h}\left(E_n - E_{n'}\right)\\ &= \frac{Z^2e^4m}{8\epsilon_0^2h^3}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right)\\ &= Z^2Rc\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right),\end{aligned} \tag{8.43}$$

wobei $R = me^4/(8\epsilon_0^2h^3c)$ die Rydberg-Konstante ist. Somit erkennen wir, dass die Bindungsenergie und auch die Energie der emittierten Photonen wie Z^2 mit der Kernladungszahl des ionisierten Atoms skaliert. Daher haben Ionen immer deutlich höhere Übergangsfrequenzen als neutrale Atome.

8.4.2 Berücksichtigung der Kernbewegung

Bisher haben wir idealisiert angenommen, dass der Kern, um den sich das Elektron bewegt in Ruhe ist. Dies ist nur der Fall, wenn der Kern unendlich schwer wäre. In der Realität hat der Kern aber eine endliche Masse und bewegt sich mit dem Elektron um einen gemeinsamen Schwerpunkt. Wir wollen diese Mitbewegung des Kerns im Bohr-Modell berücksichtigen. Die dadurch hervorgerufene Korrektur der Rydbergkonstante kann den Unterschied zwischen dem

gemessenen Wert für die Rydberg-Konstante $R_{\mathrm{H}} = 1.09678 \cdot 10^7\ \mathrm{m}^{-1}$ (vgl. Abschnitt 8.2) und dem theoretischen Wert $R = 1.09737 \cdot 10^7\ \mathrm{m}^{-1}$ aus (8.25) beim Wasserstoffatom erklären. Ausserdem erlaubt diese Betrachtung aus der genauen Vermessung des elektronischen Spektrums eines Atoms, Isotope mit unterschiedlichen Kernmassen experimentell nachzuweisen.

Die Bewegung des Kerns und des Elektrons mit den Massen M und m und Abstand r kann aufgefasst werden als die Bewegung eines fiktiven Teilchens, das den Schwerpunkt im Abstand r umläuft und die reduzierte Masse $\mu = Mm/(m + M)$ besitzt. Die Masse m des Elektrons muss also durch die reduzierte Masse μ ersetzt werden. Damit erhalten wir für die korrigierte Rydberg-Konstante, die wir mit R_{Kern} bezeichnen, folgenden Ausdruck

$$R_{\mathrm{Kern}} = \frac{R}{1 + m/M}. \tag{8.44}$$

Für das Wasserstoffatom ist für M die Protonenmasse einzusetzen. Es ergibt sich der folgende Wert

$$R_{\mathrm{Kern}} = 1.09678 \cdot 10^7\ \mathrm{m}^{-1}, \tag{8.45}$$

was in dieser Genauigkeit mit dem gemessenen Wert R_{H} übereinstimmt.

Nach dieser Betrachtung können wir folgendes Fazit ziehen: Die Spektren aller Einelektronensysteme (Atome oder Ionen mit einem einzigen Elektron) stimmen bis auf den Faktor Z^2 und die Rydberg-Konstante R_{Kern} überein

$$\nu = Z^2 R_{\mathrm{Kern}} c \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right). \tag{8.46}$$

Dies deckt sich mit den experimentellen Resultaten. Insbesondere wurden für He^+ diverse Serien von Spektrallinien gefunden die durch (8.46) beschrieben werden. Wie bereits erwähnt, können solche Bohr-Modelle auch andere Phänomene erklären, z.B. wenn in einem Halbleiter ein einzelnes Elektron mit einem positiv geladenen Kern einen gebundenen Zustand bildet und damit ein sogenanntes *Exziton* formt.

8.5 Erweiterung des Bohrschen Modells

Betrachtet man die optischen Spektren von Atomen mit einer höheren Auflösung, so zeigt sich, dass einzelne Linien eine Substruktur aus mehreren Linien aufweisen, die sogenannte *Feinstruktur*. Aufgrund der Beobachtung solcher Feinstrukturen beim Wasserstoffatom und beim He^+-Ion postulierte Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld um 1915 eine Erweiterung des Bohrschen Atommodells.

Im Bohrschen Atommodell haben wir angenommen, dass sich die Elektronen auf Kreisbahnen um den Kern bewegen. Aus der Betrachtung der mechanischen Gesetze folgerte Sommerfeld, dass neben den Kreisbahnen auch Ellipsenbahnen möglich sind. Zur Beschreibung dieser Bahnen ist neben der Hauptquantenzahl n eine zweite Quantenzahl notwendig. Die Hauptquantenzahl bestimmt

weiterhin die Gesamtenergie E_n nach der Formel

$$E_n = -\frac{RhcZ^2}{n^2}. \tag{8.47}$$

Zugleich bestimmt sie auch die grosse Hauptachse a_n der Ellipse. Zur Festlegung der kleinen Hauptachse $b_{n,k}$ ist nun die neue Quantenzahl k verantwortlich: Der Betrag des Drehimpulses muss ein Vielfaches von $\hbar$ sein

$$|\vec{l}| = k \cdot \hbar \text{ mit } k \leq n, k \in \mathbb{N}. \tag{8.48}$$

Der Vergleich mit (8.29) zeigt, dass wenn $k = n$ ist, die Ellipsenbahn zu einem Kreis wird. Zusammenfassend können wir sagen, dass zu jeder Hauptquantenzahl n (und damit zur Energie E_n) eine grosse Hauptachse a_n gehört, jedoch verschiedene kleine Hauptachsen $b_{n,k}$, welche durch die zweite Quantenzahl k festgelegt werden.

Wir wissen nun, dass zu jeder Energie E_n zwar verschiedene Bahnen gehören, jedoch ist die Zahl der beobachtbaren Linien im Spektrum gleich gebliebem, d.h. das bisherige Modell liefert noch keine Erklärung für die anfangs erwähnte Feinstruktur in atomaren Spektren. Sommerfeld postulierte 1916 daher eine weitere Erweiterung: Die Berücksichtigung der bisher vernachlässigten Relativitätstheorie. Dadurch wird die Masse m zu einer Grösse die von der Geschwindigkeit abhängt. Ein qualitatives Verständnis liefert die Anwendung des 2. Keplerschen Gesetzes auf Atome: Zieht man eine Verbindungslinie zwischen Kern und Elektron so überstreicht diese in gleichen Zeiten gleich grosse Flächen. Folglich bewegen sich die Elektronen auf ihren Ellipsenbahnen näher am Kern schneller und sind daher auch schwerer. Dies führt zu einer Änderung der Bahnform und der Energie: Das Elektron führt eine Art Rosettenbewegung durch und für die Energie E_n ergibt sich nach Sommerfeld

$$E_{n,k} = -Rhc\frac{Z^2}{n^2}\left(1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2}\left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4}\right) + \text{höhere Ordnungen}\right). \tag{8.49}$$

Dabei bezeichnet α die *Feinstrukturkonstante*, welche gegeben ist durch

$$\alpha = \frac{e^2}{2\epsilon_0 hc} = \frac{1}{137}. \tag{8.50}$$

Die Grössenordnung dieser relativistischen Korrekutur ist $\alpha^2 = 10^{-5}$ und daher eher klein.

Mit dem Bohrschen Atommodell inkl. den Erweiterungen durch Sommerfeld ist es möglich das Spektrum des Wasserstoffatoms zu beschreiben. Bei der Betrachtung von anderen Atomen kommen jedoch schnell die Grenzen dieses Modells zum Vorschein, auf die wir nun im nächsten Abschnitt eingehen wollen.

8.6 Grenzen des Bohr-Sommerfeld-Modells

Das Bohr-Sommerfeld-Modell beschreibt einige grundlegende Eigenschaften des Wasserstoffatoms in guter Näherung. Das Modell erlaubt es aber nicht korrekte Vorhersagen für Atome mit mehreren Elektronen zu treffen.

Selbst beim Wasserstoffatom macht das Modell nur Aussagen über die Frequenz der emittierten oder absorbierten Strahlung. Angaben über relative Intensitäten der von verschiedenen Übergängen emittierten Strahlung können kaum gemacht werden. Bohr versuchte diese Schwachpunkte durch das Korrespondenzprinzip auszumerzen. Wie in Abschnitt 8.3 werden dazu Grössen wie Frequenz oder auch Strahlungsintensität klassisch berechnet und durch Grenzbetrachtungen in die Quantentheorie übertragen.

Ebenfalls ist die Beschreibung der Eigenschaften des Wasserstoffs in elektrischen oder magnetischen Feldern in diesem Modell nur begrenzt möglich. Abhilfe schafft nur eine Betrachtung eines Modells, das ausschliesslich auf der Quantenmechanik basiert, welche wir in späteren Kapiteln kennen lernen werden (vgl. Kapitel 9).

8.7 Rydberg-Atome

In diesem Abschnitt betrachten wir Atome bei denen sich ein Elektron in einem Zustand mit einer sehr grossen Hauptquantenzahl $n > 20$ befindet. Solche Atome werden *Rydberg-Atome* genannt und sind ein wichtiger Bestandteil der Grundlagenforschung über die Wechselwirkung einzelner Photonen mit einzelnen Atomen. Wir wollen nun auf einige Eigenschaften dieser Atome eingehen:

- Das Elektron mit der grossen Hauptquantenzahl bewegt sich auf einer Bahn mit sehr grossem Radius $r_n \sim n^2 a_0$. In Experimenten wurden bereits Rydberg-Atome mit einem Durchmesser von bis zu 0.1 μm erzeugt. Dadurch sind Rydberg-Atome im Vergleich zu einem Atom im Grundzustand bis 10^5 mal grösser.

- Dieses Elektron auf Bahnen mit grossen Radien befindet sich weit ausserhalb des Atomrumpfs und der anderen Elektronen. Es bewegt sich also im Feld des Kerns, welcher durch alle anderen Elektronen abgeschirmt wird und deshalb effektiv die Ladung e besitzt. Rydberg-Atome verhalten sich also wie Wasserstoffatome mit hoher Hauptquantenzahl n und können durch das Bohr-Sommerfeld-Modell annähernd gut beschrieben werden.

- Rydberg-Atome zeichnen sich durch hohe Dipolmomente $d \sim n^2 e a_0$ aus und zeigen daher eine sehr starke Wechselwirkung mit Licht.

- Ändert das äusserste Elektron seine Bahn und emittiert Licht, so liegen die Übergangsfrequenzen im fernen Infrarot- oder Mikrowellenbereich. Zum Beispiel ergibt sich für ein Elektron mit Hauptquantenzahl $n = 100$ beim wechseln der Bahn (Verringerung der Hauptquantenzahl n um 1) nach (8.19) eine Übergangsfrequenz ν von

$$\nu \sim \frac{2Rc}{n^3} = 6.6 \text{ GHz}. \tag{8.51}$$

- Rydberg-Atome weisen lange Lebensdauern von bis zu einer Sekunde auf. Diese langen Lebensdauern sind auch durch die niedrigen Übergangsfrequenzen der Rydberg-Atome begründet und der daraus resultierenden

geringeren spontanen Emissionsrate. Im Vergleich dazu leben niedrigere Anregungszustände von Atomen etwa 10^{-8} s.

· Rydberg-Atome können leicht ionisiert werden, da die Bindungsenergie $E_n \propto 1/n^2$ bei grossen n sehr klein wird.

In der Realität kann man Rydberg-Atome mit Hauptquantenzahlen n bis zu 350 beobachten. Mit Hilfe von Rydberg-Atome konnte man Grössen wie Energieniveaus oder Lebensdauern für Quantenzahlen experimentell bestimmten, die bis dahin nur theoretisch zugänglich waren.

8.8 Das Franck-Hertz-Experiment

Bisher haben wir in spektroskopischen Experimenten beobachtet, dass die Bindungsenergie von Elektronen in Atomen quantisiert ist. Wir wollen nun ein Elektronenstoss-Versuch betrachten, in welchem James Franck und Gustav Ludwig Hertz 1914 (unabhängig von optischer Spektroskopie) die Existenz von diskreten Energieniveaus im Atom nachwiesen.

8.8.1 Aufbau und Messung

Wir betrachten den Versuchsaufbau in Abb. 8.7. In einer mit Quecksilberdampf (von kleinem Druck) gefüllten Röhre werden von der Glühkathode K Elektronen emittiert und im elektrischen Feld zwischen Kathode K und Gitter G beschleunigt. Weiter aussen befindet sich die Auffängerelektrode A, die gegen das Gitter eine negative Spannung von 0.5 V hat.

Gemessen wird nun der Strom I im Auffängerkreis als Funktion der Beschleunigungsspannung U. Das Ergebnis ist in Abb. 8.8 dargestelllt. Wir erkennen, dass der Auffängerstrom Maxima durchläuft, die von mehr oder weniger scharfen Einbrüchen gefolgt sind. Die Maxima sind gleichmässig verteilt mit einem Abstand von jeweils 4.86 V.

8.8.2 Interpretation

Die Interpretation für das erhaltene Messresultat ist folgende: Die beschleunigten Elektronen stossen mit den Quecksilberatomen zusammen. Wenn die

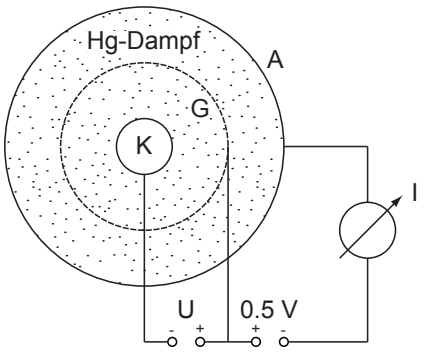

Abb. 8.7: Aufbau des Frank-Hertz-Experiments.

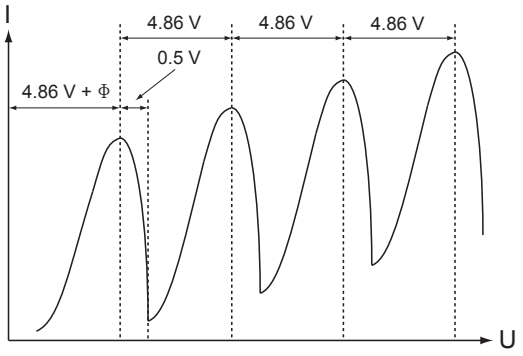

Abb. 8.8: Messkurve des Frank-Hertz-Experiments: Auffängerstrom I als Funktion der Beschleunigungsspannung U.

kinetische Energie $mv^2/2$ des Elektrons 4.86 eV übersteigt, werden inelastische Stösse möglich. Dabei handelt es sich aber um besondere inelastische Stösse: Der Energieverlust des Elektrons beträgt jedes Mal ziemlich genau 4.86 eV. Da das Massenverhältnis der Stosspartner sehr klein ist (Elektronenmasse m / Masse Quecksilberatom $M = 2.6 \cdot 10^{-6}$), wird nach dem Impulserhaltungssatz nur ein sehr kleiner Bruchteil (Grössenordnung 10^{-6}) der kinetischen Energie des Elektrons in Form von kinetischer Energie auf das Quecksilberatom übertragen. Beinahe der gesamte Energieverlust des Stosselektrons wird in der Elektronenhülle des Quecksilberatoms gespeichert. Die kinetische Energie des Elektrons nach dem inelastischen Stoss ist deshalb annähernd gegeben durch

$$\frac{1}{2}mv_1^2 = \frac{1}{2}mv_0^2 - 4.86 \text{ eV}, \tag{8.52}$$

wobei v_0 (v_1) die Geschwindigkeit vor (nach) dem Stoss ist. Dabei haben wir die Approximation $m/M \to 0$ vorgenommen, was nach den oben aufgeführten Betrachtungen gerechtfertigt ist. Ausserdem wird die thermische Geschwindigkeit der Quecksilberatome und die Geschwindigkeitsverteilung der aus der Kathode austretenden Elektronen vernachlässigt.

Wir wollen noch etwas genauer auf die charakteristische Form der Messkurve eingehen. Der erste Abfall des Auffängerstroms wird bei der Beschleunigungsspannung $U = 4.86$ V$+\phi$ beginnen, wobei $e\phi$ die Austrittsarbeit der Elektronen aus der Kathode ist. Das Elektron wird in diesem Fall gerade noch einen inelastischen Stoss machen können und danach still stehen. Wenn die kinetische Energie des Elektrons nach dem Stoss mehr als 0.5 V beträgt, so vermag es noch gegen die Gegenspannung von 0.5 V anzulaufen und trägt zum Auffängerstrom bei. Folglich wird bis zu einer Beschleunigungsspannung von $U = 4.86$ V$+\phi+0.5V$ der Auffängerstrom sinken und beim Überschreiten dieser Spannung wieder ansteigen. Bei weiterer Steigerung der Beschleunigungsspannung vermag das Elektron noch einen zweiten, dritten, vierten ... inelastischen Zusammenstoss ausführen. Da es jedesmal die Energie von 4.86 eV verliert folgen die Maxima bzw. Abfälle der $I(U)$-Kurve in Abständen von 4.86 V aufeinander.

Wir schliessen aus diesen Beobachtungen, dass die Elektronenhülle eines Quecksilberatoms Energie nur in diskreten Quanten von 4.86 eV aufnehmen kann. Dies ist ein weiterer unabhängiger Hinweis auf das Vorhandensein von diskreten Energieniveaus in Atomen. In diesem Experiment wird das Quecksil-

beratom aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand gehoben, dessen Energie um 4.86 eV höher liegt. Tatsächlich findet man auch eine entsprechende Linie im optischen Spektrum des Quecksilberatoms bei $E = 4.86$ eV bzw. $\lambda = 2536$ Å.

Es bleibt jetzt noch die Frage zu klären, was mit dieser Energie geschieht, die in der Elektronenhülle des gestossenen Quecksilberatoms gespeichert ist. Es zeigt sich, dass die Quecksilberatome nicht lange in diesem angeregten Zustand bleiben, sondern innerhalb einer Zeit von ungefähr 10^{-8} s unter Emission eines Photons der Energie $h\nu = 4.86$ eV in den Grundzustand zurückfallen. Die Wellenlänge des emittierten Lichts ist gegeben durch $\lambda = 2536$ Å. Diese Strahlung kann im Franck-Hertz Experiment ebenfalls direkt beobachtet werden.

Bei einer verfeinerten Messanordnung erhält man mehrere Maxima und Minima in der $I(U)$-Messkurve. Es zeigt sich also auch im Stossexperiment die Tatsache, dass das Quecksilberatom viele angeregte Zustände, d.h. viele diskrete Energieniveaus besitzt. Es kann auch vorkommen, dass ein Atom durch einen ersten Elektronenstoss in ein langlebiges, ein sogenanntes *metastabiles* Energieniveau gehoben wird. Bevor es dann in den Grundzustand zurückfällt, kann es durch einen zweiten Stoss in ein noch höhere Energieniveau gehoben werden.

8.9 Einstein-Koeffizienten

Wir behandeln zum Abschluss dieses Kapitels die Absorption und Emission von elektromagnetischer Strahlung durch Atome. Diese Prozesse werden durch die sogenannten Einstein-Koeffizienten beschrieben. Im thermischen Gleichgewicht erlauben sie eine alternative Herleitung der Planckschen Strahlungsformel (5.26), die wir bereits in Kapitel 5 kennengelernt haben.

Zur Herleitung der Planckschen Strahlungsformel betrachten wir N Atome im thermischen Gleichgewicht mit einem elektromagnetischen Strahlungsfeld der spektralen Energiedichte $u(\nu)$ bei einer Temperatur T. Desweiteren betrachten wir Atome mit diskreten Energieniveaus, wie wir sie in diesem Kapitel kennen gelernt haben. Betrachten wir nun vereinfachend nur zwei dieser Energieniveaus E_i und E_j, so gibt es nach Einstein drei verschiedene physikalische Prozesse, die für einen Übergang zwischen diesen Niveaus verantwortlich sind (siehe Abb. 8.9):

1. Durch **Absorption** eines Photons der Energie $h\nu_{ij} = E_j - E_i$ aus dem elektromagnetischen Feld wird das Atom vom tieferen Energieniveau E_i ins höhere Energieniveau E_j angehoben.

2. Es ist möglich, dass ein Atom im Energieniveau E_j nach einer gewissen Zeit (mittlere Lebensdauer des Energieniveaus) spontan unter Emission eines Photons der Energie $h\nu_{ij} = E_j - E_i$ ins tieferliegende Energieniveau E_i fällt. Dementsprechend wird dieser Vorgang **spontane Emission** genannt.[2]

[2] Wir werden in einem späteren Kapitel lernen, dass diese spontane Emission durch die Wechselwirkung des Dipolmoments des Atoms mit den Vakuumfluktuationen des elektromagnetischen Felds hervorgerufen wird.

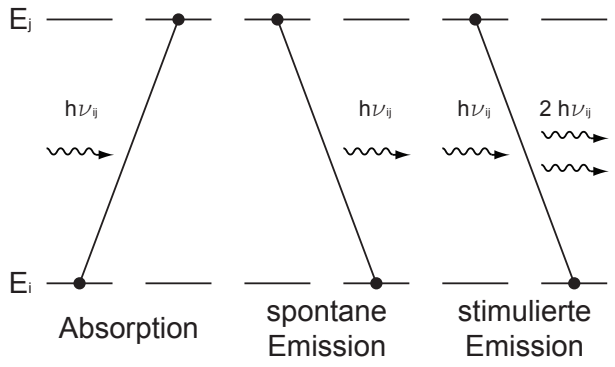

Abb. 8.9: Absorption, spontane und stimulierte Emission illustriert in einem Energiediagramm eines Atoms mit den Energielevels E_i und E_j.

3. Bei der **stimulierten Emission** wird der Übergang des Atoms von E_j nach E_i durch ein Photon der Energie $h\nu_{ij} = E_j - E_i$ aus dem elektromagnetischen Feld eingeleitet oder wie es der Name sagt stimuliert. Dabei wird ein weiteres Photon der Energie $h\nu_{ij} = E_j - E_i$ ausgesendet. Es sei hier bemerkt, dass die stimulierte Emission in Lasern zur Erzeugung von kohärentem Licht eingesetzt wird.

Wir nehmen nun an, dass sich N_i Atome im Zustand E_i und N_j Atome im Zustand N_j befinden, wobei gilt $N = N_i + N_j$. Wir betrachten die Übergänge von E_i nach E_j und E_j nach E_i getrennt:

1. Die Anzahl dN_{ij} der Atome, die durch Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld der spektralen Energiedichte $u(\nu)$ in einem Zeitintervall dt durch Absorption eines Photons von E_i nach E_j übergehen, ist gegeben durch

$$dN_{ij} = N_i B_{ij} u(\nu_{ij}) dt, \tag{8.53}$$

wobei B_{ij} der *Einsteinsche B-Koeffizient* ist und für die Wahrscheinlichkeit steht, dass ein Atom ein Photon der Frequenz ν_{ij} absorbiert.

2. Die Anzahl dN_{ji} der Atome, die durch Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld der spektralen Energiedichte $u(\nu)$ im Zeitintervall dt durch spontane oder stimulierte Emission eines Photons von E_j nach E_i übergehen, ist gegeben durch

$$dN_{ji} = N_j (A_{ji} + B_{ji} u(\nu_{ij})) dt. \tag{8.54}$$

Dabei ist A_{ji} der *Einsteinsche A-Koeffizient* und steht für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom spontan ein Photon der Frequenz ν_{ij} emittiert. B_{ji} ist ein weiterer *Einsteinscher B-Koeffizient* und steht für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom durch Wechselwirkung mit einem Photon der Frequenz ν_{ij} zur Emission eines weiteren Photons der Frequenz ν_{ij} stimuliert wird.

Aus (8.53) und (8.54) ergeben sich leicht die Differentialgleichungen für den zeitlichen Verlauf der Anzahl Atome N_i und N_j in den Zuständen E_i und E_j. Die Änderung dN_i pro Zeitintervall dt der Anzahl Atome im Zustand E_i ergibt sich aus der Differenz zwischen der Anzahl Atome dN_{ji}, die im Zeitintervall dt von E_j nach E_i übergehen und der Anzahl Atome dN_{ij}, die im Zeitintervall dt von E_i nach E_j übergehen

$$dN_i = dN_{ji} - dN_{ij}. \tag{8.55}$$

Analog ergibt sich die Änderung dN_j pro Zeitintervall dt der Anzahl Atome im Zustand E_j aus der Differenz zwischen der Anzahl Atome dN_{ij}, die im Zeitintervall dt von E_i nach E_j übergehen und der Anzahl Atome dN_{ji}, die im Zeitintervall dt von E_j nach E_i übergehen

$$dN_j = dN_{ij} - dN_{ji}. \tag{8.56}$$

Einsetzen von (8.53) und (8.54) liefert die folgenden Differentialgleichungen

$$\frac{dN_i}{dt} = N_j(A_{ji} + B_{ji}u(\nu_{ij})) - N_i B_{ij} u(\nu_{ij}), \tag{8.57}$$

$$\frac{dN_j}{dt} = N_i B_{ij} u(\nu_{ij}) - N_j(A_{ji} + B_{ji}u(\nu_{ij})). \tag{8.58}$$

Der zeitliche Verlauf von N_i und N_j ist für zwei verschiedene Temperaturen in Abb. 8.10 dargestellt.

Im thermischen Gleichgewicht streben die Anzahl Atome N_i und N_j in den Zuständen E_i und E_j gegen einen konstanten Wert, d.h. die Ableitungen dN_i/dt und dN_i/dt verschwinden. Daraus folgt

$$N_j(A_{ji} + B_{ji}u(\nu_{ij})) = N_i B_{ij} u(\nu_{ij}). \tag{8.59}$$

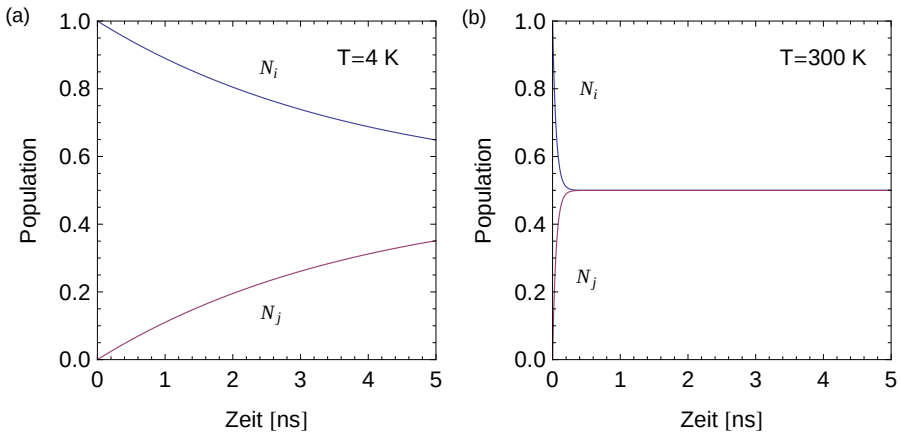

Abb. 8.10: Die Anzahl Atome N_i und N_j in den Zuständen E_i und E_j als Funktion der Zeit für die Temperaturen (a) $T = 4$ K und (b) $T = 300$ K. Als Anfangszustände haben wir jeweils $N_i = 1$ und $N_j = 0$ gewählt.

Diese Gleichung ist gleichbedeutend mit der Aussage, dass im thermischen Gleichgewicht die Anzahl Übergänge von E_i nach E_j im Zeitintervall dt identisch mit den Anzahl Übergängen im Zeitintervall dt von E_j nach E_i ist, d.h. es gilt

$$dN_{ij} = dN_{ji}. \tag{8.60}$$

Aus (8.59) ergibt sich für die spektrale Energiedicht $u(\nu_{ij})$ der folgende Ausdruck

$$\begin{aligned} u(\nu_{ij}) &= \frac{N_j A_{ji}}{N_i B_{ij} - N_j B_{ji}} \\ &= \frac{A_{ji}}{B_{ji}} \frac{1}{\frac{N_i}{N_j}\frac{B_{ij}}{B_{ji}} - 1}. \end{aligned} \tag{8.61}$$

Wir nehmen an, dass die Anzahl der Atome N_i und N_j in den Zuständen E_i und E_j im thermischen Gleichgewicht durch die klassische Maxwell-Boltzmann-Verteilung gegeben ist

$$N_i = Ce^{-E_i/(k_\mathrm{B}T)}, \tag{8.62}$$

$$N_j = Ce^{-E_j/(k_\mathrm{B}T)}, \tag{8.63}$$

wobei C eine Konstante ist. Damit folgt für das Verhältnis der Zahl der Atome N_i im Zustand E_i zur Zahl der Atome N_j im Zustand E_j

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{(E_j - E_i)/(k_\mathrm{B}T)} = e^{h\nu_{ij}/(k_\mathrm{B}T)}. \tag{8.64}$$

Einsetzen in (8.61) ergibt

$$u(\nu_{ij}) = \frac{A_{ji}}{B_{ji}} \frac{1}{\frac{B_{ij}}{B_{ji}} e^{h\nu_{ij}/(k_\mathrm{B}T)} - 1}. \tag{8.65}$$

Für $T \to \infty$ muss gelten $u(\nu) \to \infty$. Daraus folgt, dass die beiden B-Koeffizienten identisch sein müssen

$$B_{ij} = B_{ji}. \tag{8.66}$$

D.h. die Wahrscheinlichkeiten für Absorption und stimulierte Emission sind gleich. Damit ergibt sich für die spektrale Energiedichte $u(\nu_{ij})$

$$u(\nu_{ij}) = \frac{A_{ji}}{B_{ji}} \frac{1}{e^{h\nu_{ij}/(k_\mathrm{B}T)} - 1}. \tag{8.67}$$

Für sehr kleine Frequenzen, d.h. $h\nu_{ij} \ll k_\mathrm{B}T$ gilt das Rayleigh-Jeans Gesetz

$$u(\nu_{ij}) = \frac{8\pi\nu_{ij}^2 k_\mathrm{B}T}{c^3}. \tag{8.68}$$

Entwickeln wir nun (8.67) für kleine Frequenzen ($h\nu_{ij} \ll k_\mathrm{B}T$) dann erhalten wir

$$u(\nu_{ij}) = \frac{A_{ji}}{B_{ji}} \frac{k_\mathrm{B}T}{h\nu_{ij}}. \tag{8.69}$$

Der Vergleich mit dem Rayleigh-Jeans Gesetz (8.68) liefert für das Verhältnis der Einstein-Koeffizienten

$$\frac{A_{ji}}{B_{ji}} = \frac{8\pi h\nu_{ij}^3}{c^3}. \tag{8.70}$$

Mit anderen Worten die Wahrscheinlichkeiten für spontane Emission und Absorption sind proportional zueinander. Einsetzen in (8.67) liefert nun das folgende Resultat

$$u(\nu_{ij}) = \frac{8\pi h\nu_{ij}^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu_{ij}/(k_\mathrm{B}T)} - 1}. \tag{8.71}$$

Dies ist die Plancksche Strahlungsformel (5.26), die wir bereits in Kapitel 5 kennengelernt haben, hergeleitet aus den Prozessen der Absorption und Emission von elektromagnetischer Strahlung in einem Atom der Übergangsfrequenz ν_{ij}.

Literaturverzeichnis

[1] F. Pedrotti, L. Pedrotti, W. Bausch, und H. Schmidt, *Optik für Ingenieure, Grundlagen*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2005.

[2] A.H. Compton, Phys. Rev. **21**, 483 (1923).

[3] http://www.satgeo.de/satgeo/quicklooks/methoden/fe_physik.htm, 27.10.2010.

[4] http://de.wikipedia.org/wiki/Sonne, 27.10.2010.

[5] http://de.wikipedia.org/wiki/Sonnenradius, 27.10.2010.

[6] http://de.wikipedia.org/wiki/Emissionsgrad, 27.10.2010.

[7] http://www.periodensystem.info/download/, 22.02.2011.

[8] H. Haken, und H. Wolf, *Atom- und Quantenphysik, Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2004.

[9] http://www2.selu.edu/Academics/Faculty/delbers/emission-spectra-1.jpg, 14.01.2011.

[10] F. Schwabl, *Quantenmechanik (QM I), Eine Einführung*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2002.

[11] A. Goldberg, H.M. Schey, und J.L. Schwartz, American Journal of Physics **35**, 177 (1967).

[12] J. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, de Gruyter, Berlin, 2006.