1.2. Quanteneffekte mit Materie

1.2.1. Das Bohrsche Atommodell

Die Streuexperimente von E. Rutherford (1911) mit α -Teilchen an Au-Folie brachten das Thomson'sche Rosinenkuchenmodell zu Fall und sprachen für ein "Planetenmodell" des Atoms. Rutherford konnte eine Streuformel für den Wirkungsquerschnitt σ in Abhängigkeit von dem Streuwinkel θ ableiten: Raumwinkel d Ω



Tafel

Target

Atome haben einen schweren positiv geladenen Kern mit einem Radius von etwa 10⁻¹⁵ m = 1 Femtometer [fm]. Negativ geladene Elektronen umkreisen diesen Kern.

	Elektron	Proton
Masse	9,1 x 10 ⁻³¹ kg	1,67 x 10 ⁻²⁷ kg
Radius (klassischer)	3 x 10 ⁻¹⁵ m	1,6 x 10 ⁻¹⁸ m
Ladung	- 1,6 x 10 ⁻¹⁹ C	1,6 x 10 ⁻¹⁹ C
Magn. Moment	-9,3 x 10 ⁻²⁴ J/T	1,4 x 10 ⁻²⁶ J/T





Rutherford über die experimentellen Ergebnisse der Weitwinkelstreuung

"Es war bestimmt das unglaublichste Ergebnis, das mir je in meinem Leben widerfuhr. Es war fast so unglaublich, als wenn einer eine 15-Zoll-Granate auf ein Stück Seidenpapier abgefeuert hätte und diese zurückgekommen wäre und ihn getroffen hätte." Für ein Klassisches Modell des Wasserstoffatoms erwartet man:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m_0 r \omega^2$$
Coulombkraft Zentripetalkraft
$$Gesamtenergie: E_{ges} = \frac{1}{2}m_0 r^2 \omega^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$= -\frac{1}{2(4\pi\epsilon_0)^{2/3}} \left(e^4 m_0 \omega^2\right)^{1/3}$$

Probleme:

Es gibt keine bevorzugte minimale Energie, d.h. stabile Konfiguration.

Die Elektronen sind <u>beschleunigte</u> Ladungen \rightarrow Abstrahlung von Energie \rightarrow Instabilität Das Spektrum sollte <u>kontinuierlich</u> sein mit $\omega/2\pi = \nu$ Dies trifft jedoch <u>nicht</u> zu! Bekannter experimenteller Befund: Atomspektren bestehen aus charakteristischen diskreten Linien.

Für Wasserstoff gilt im Sichtbaren für die Position der Linien die empirische Balmer-Formel

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad n > 2$$

Definition: $ar{
u}=1/\lambda$ ist die Wellenzahl $[ar{
u}]=cm^{-1}$

 $R_H = 109677, 5810 \, cm^{-1}$

Rydbergkonstante

Andere Zusammenhänge wurden empirisch im Infraroten (Paschen, Bracket-Serie) und im Ultravioletten (Lyman-Serie) gefunden.

Die Serien folgen den Formeln:

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$n_1 = 1, 2, \dots$$

 $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$

Bohrsche Postulate (1913)

- 1. Elektronen bewegen sich klassisch auf Kreisbahnen, aber nur bestimmte Bahnen mit Energien E_n sind erlaubt.
- 2. Die Bewegung erfolgt strahlungslos.
- 3. Energieabstrahlung erfolgt durch <u>Sprünge</u> zwischen Bahnen gemäß:

$$E_n - E_{n\prime} = h\nu$$
$$E_n = -R\frac{hc}{n^2}$$

n = Hauptquantenzahl

Kern

 e^{-}

Bohrsches Korrespondenzprinzip: Die Gesetzte der "quantisierten Atomphysik" müssen für große Bahnen in die Gesetze der klassischen Physik übergehen.

Frequenz des emittierten Lichtes bei einem Sprung zwischen benachbarten Bahnen:

$$\nu = Rc\left(\frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{n^2}\right) \approx Rc\,\frac{2}{n^3}$$

Vergleich mit klassischer Gesamtenergie und Umlauffrequenz o:

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2} = -\frac{1}{2} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^{2/3}} \left(e^4 m_0 \omega^2\right)^{1/3}$$

Es folgt:

$$R_{\infty} = \frac{m_0 e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$$

Rydbergkonstante

$$R_{\infty} = 109737, 31568525(84) \, cm^{-1}$$

Die Rydbergkonstante ist eine der am genauesten gemessenen Naturkonstanten!

Für den Radius der n-ten Bohrschen Bahn folgt:

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2 4\pi\epsilon_0}{e^2 m_0}$$

Und für den Bahndrehimpuls:

$$|\vec{l}|_n = m_0 r_n^2 \omega_n = n\hbar$$

Der Bahndrehimpuls ist ein Vielfaches von \hbar

Das Bohrsche Atommodell macht Aussagen über Zustände und nicht über Vorgänge!

Korrekturen und Erweiterungen des Bohrschen Atommodells

1) Mitbewegung des Kerns:

Um die Massen von Kern und Elektron korrekt zu berücksichtigen kann zur reduzierten Masse μ übergegangen werden:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$
Somit: $R_H = R_{\infty} \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_p}}$ Masse des Elektrons = 9,1 x 10⁻³¹ kg
Rydbergkonstante
für Wasserstoff
Die Spektren von Wasserstoff (1 Proton) und
Deuterium (1 Proton und 1 Neutron) unterscheiden
sich!
Folgerung: Die genaue Messung des
einfachsten Atoms, des Wasserstoffs,
liefert(e) immer wieder neue Erkenntnisse!

486.4

 λ/nm

2) Sommerfeld-Erweiterung:

Sommerfeld: Elektronen laufen nicht nur auf Kreisbahnen, sondern wie Planeten auch auf Ellipsen.

Bei stark elliptischen Bahnen (kleiner Drehimpuls) muss die Masse relativistisch korrigiert werden:

grössere Masse \implies kleinerer Bohrradius \implies grössere Bindungsenergie

Die Energien der Bahnen im Bohr-Sommerfeld'schen Atommodell hängen von einer <u>zweiten</u> <u>Quantenzahl</u> *k* ab, die den Drehimpuls berücksichtigt.

Es ist:

$$E_{n,k} = -Rhc\frac{Z^2}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) + O(\alpha^3) \right]$$

Z = Kernladungszahl k+1 = Drehimpulsquantenzahl

$$\alpha = \frac{Geschw. aufder 1. Bohrschen Bahn}{Lichtgeschwindigkeit} = \frac{e^2}{2\epsilon_0 hc} = \frac{1}{137}$$

 α = Sommerfeld'sche Feinstrukturkonstante

Die Sommerfeld'schen Korrekturen ergeben sich automatisch aus einer korrekten Beschreibung des Wasserstoffatoms in der Quantenmechanik.

Der Franck-Hertz Versuch

Der Franck-Hertz-Versuch (1914) ist ein grundlegender Versuch zum Nachweis der quantisierten Energieniveaus (Nobelpreis 1925). Er misst die Ionisation durch Elektronenstoß.

Versuchsaufbau:

Versuchsablauf: Ab einer gewissen Spannung (U> Δ U) treten Elektronen aus der Kathode und können die Anode erreichen. Ist die Beschleunigungsspannung U jedoch gross genug, so ionisieren die Elektronen die Atome. Die Elektronen verlieren Energie (U- δ E/e) und können nicht mehr zur Anode gelangen. Der Anodenstrom nimmt dann sprunghaft ab.

Experimentelles Resultat des Franck-Hertz-Versuchs mit Raumladungszonen der positiven Ladung (Atomrümpfe):

Bei den charakteristischen Ionisationsspannungen von Vielfachen von 4.9 eV (bei Hg) kann gleichzeitig eine Emissionslinie im UV bei 4.9 eV = 253,7 nm beobachtet werden.

Verbesserte Versionen des Franck-Hertz-Versuchs können weitere Details der Energiestruktur auflösen.

1.2.2. Welleneigenschaften von Materie (a)

Röntgenbeugung: Laue- und Bragg-Beugung

Bergmann/Schaefer, "Optik"

Beugung ist als Effekt der Vielstrahlinterferenz in der Optik untersucht worden. Bei Röntgenstrahlen war man zunächst der Meinung, einen Teilchenstrom vor sich zu haben.

Laue untersuchte 1912 die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen (Nobelpreis 1914):

1. Laue-Bedingung

Diese Gleichung definiert geometrisch eine Schar von Kreiskegeln mit halbem Öffnungswinkel α um die x-Achse. Helle Punkte auf einer Photoplatte senkrecht zur z-Achse liegen dann auf Hyperbeln (Kegelschnitten).

2) Übergang zu zwei Dimensionen (Flächengitter) :

Bedingung für konstruktive Interferenz ist nun zusätzlich:

$$\cos \alpha = \frac{n_1 \lambda}{b_1}$$

1. Laue-Bedingung

2. Laue-Bedingung

$n_{1,2} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Helle Punkte auf einer Photoplatte senkrecht zur z-Achse sind nun durch Schnittpunkte der Hyperbeln bestimmt.

3) Übergang zu drei Dimensionen (Raumgitter):

Als eine Bedingung für konstruktive Interferenz tritt nun die dritte Laue-Bedingung hinzu:

$$\cos \gamma - 1 = \frac{n_3 \lambda}{b_3} n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

3. Laue-Bedingung

Die 3. Laue-Bedingung definiert Kegel um die z-Achse, deren Schnitte mit der Detektorebene (Photoplatte) Kreise sind. Die Schnittpunkte der beiden Hyperbeln (1. und 2. Laue-Bedingung) liegen <u>nicht</u> mehr notwendig auf diesen Kreisen!

Mit:
$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$
 folgt:

$$\lambda = \frac{2n_3/b_3}{\frac{n_1^2}{b_1^2} + \frac{n_2^2}{b_2^2} + \frac{n_3^2}{b_3^2}}$$

Bei einfallendem monochromatischem Licht ist diese Bedingung i.A. nicht erfüllt. Bei einfallendem weißen Licht werden Punkte mit entsprechendem λ ausgewählt. Die Bedingung für konstruktive Interferenz hängt von dem jeweiligen Raumgitter des spezifischen Kristalls ab.

Zum Beispiel ist bei einem kubischen Gitter:

$$b_1 = b_2 = b_3 = b \implies \lambda = \frac{2n_3b}{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}$$

Laue führte Versuche mit einem kontinuierlichen Röntgenspektrum durch.

Typische Form eines Röntgenspektrums mit Kontinuum und charakteristischen Linien

Versuchsapparatur von Laue 1912 (Nobelpreis 1914) Beugungsbilder von Zinkblende (ZnS) für Zwei verschiedene Orientierungen.

Max von Laue

- Nachweis der Wellennatur von Röntgenstrahlen
- Nachweis der Raumgitterstruktur von Kristallen
- Nachweis der Wärme als Gitterschwingung der Atome (Unschärfe des Beugungsbildes bei Erwärmung)

Eine andere (äquivalente) Interpretation der Beugung von Röntgenstrahlen wurde von W. H. Bragg und W. L. Bragg (1913) gegeben:

Interpretation der Beugung als Reflexion an Netzebenen.

Für konstruktive Interferenz muss gelten:

$$\Delta s = b\cos\theta - b\cos\theta'$$

Gangunterschied

Beugung an einer Netzebene

Beugung an zwei Netzebenen

Bedingung für konstruktive Interferenz <u>aller</u> Netzebenen:

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad n = 1, 2, 3...$$

Bragg-Bedingung

In der folgenden Abbildung sind Netzebenen in die Kristallstruktur (hier kubisches Gitter) eingezeichnet:

Offensichtlich ist der Netzebenenabstand:

$$d = b\cos\theta$$

Damit folgt mit der Bragg-Bedingung:

$$(2b\cos\theta)\sin\theta = n\lambda$$

und mit $\theta = \phi/2$ $2b\cos(\phi/2)\sin(\phi/2) = n\lambda$ $= b\sin\phi$

Dies ist äquivalent mit der 1. Laue-Bedingung. Analog kann man die Äquivalenz mit den anderen Laue-Bedingungen zeigen und damit die Äquivalenz der Beschreibungen von Laue und Bragg.

Zwei Anwendungsmöglichkeiten:

 Untersuchung der Kristallstruktur mit monchromatischer Röntgenstrahlung und Analyse der Winkelabhängigkeit (Röntgenstrukturanalyse) Nobelpreis 1988 für J. Deisenhofer, R. Huber, H. Michel "for the determination of the three-dimensional structure of a photosynthetic reaction center"

Bsp.: Beugungsbild und rekonstruiertes Bild von ecoli [Miao et al, PNAS 700, 110 (2002)]

2) Mit bestimmtem Netzebenenabstand (bestimmter Kristall) und Winkel Anwendung als Monochromator in Analogie zum Prismen- oder Gitterspektrographen in der Optik.

Eine andere Methode ist das <u>Kristallpulververfahren von Debye-Scherrer</u>, bei dem ein Pulver des Kristalls (und damit alle möglichen Orientierungen vom Kristall auf einmal) mit <u>monochromatischer</u> Röntgenstrahlung bestrahlt wird.

Dabei wird das Pulver zu einem Zylinderstäbchen gepresst und konzentrisch von einem Schirm umgeben. Man erkennt dann konzentrische Kreissegmente.

Beugungsbild von Ni-Pulver

1.2.2. Welleneigenschaften von Materie (b) Elektronenbeugung

Licht zeigt korpuskulare Eigenschaften.

Zeigt Materie Welleneigenschaften? Antwort von de Broglie: Ja!

Postulat von de Broglie (1924): "Materiewellen"

Licht
$$\implies p = h/\lambda$$

Materie $\implies \lambda = h/p$

$$\lambda = h/\sqrt{2mE_{kin}}$$

De Broglie-Wellenlänge

Zum Beispiel für die Beschleunigung von elektrische geladenen Teilchen in Spannung *U*:

$$\lambda = h/\sqrt{2meU}$$

U in V	Flahtnanan			
	v/c	λ in nm	v/c	λ in nm**
0,01	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{1}$	$4.6 \cdot 10^{-6}$	$2.9 \cdot 10^{-1}$
0,1	$6,3 \cdot 10^{-4}$	3,9	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$9.1 \cdot 10^{-2}$
1	$2,0\cdot 10^{-3}$	1,2	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$
10	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$9.1 \cdot 10^{-3}$
100	$2,0\cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$
1 000	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$3.9 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$9.1 \cdot 10^{-4}$
10 000	0,19*	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$
100 000	0,55*	$3.7 \cdot 10^{-3*}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$9.1 \cdot 10^{-5}$
1 000 000	0,94*	$8,7 \cdot 10^{-4*}$	$4.6 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$
10 000 000	0,999*	$1,2 \cdot 10^{-4*}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-6*}$

* relativistisch korrigiert

De-Broglie-Wellenlängen.

Folgerung für das Bohrsche Atommodell:

Das Elektron ist eine stationäre Elektronenwelle (nichts bewegt sich, daher keine Energieabstrahlung!).

Damit sich die umlaufende Welle nicht selbst auslöscht, muss konstruktive Interferenz nach einem Umlauf vorherrschen, d.h.:

$$2\pi r_B = n\lambda \qquad n = 1, 2, 3, \dots$$

Bohrradius

$$pr_B = l = n\hbar$$

Quantisierung des Drehimpuls

Motivation für eine Wellentheorie der Quantenmechanik 🗪 Schrödingergleichung

Die Welleneigenschaften der Materie können ebenso wie die der Röntgenstrahlung durch Beugung an Kristallen nachgewiesen werden (Da die Wellenlänge der de Broglie-Wellenlänge sehr klein ist, muss man kleine "Beugungsspalte" benutzten!)

Ein sehr wichtiger Versuch ist der Versuch von Davisson und Germer (1926) zum Nachweis der Elektronenbeugung.

Wellenlängenabhängigkeit der Beugung

- "Einstellung" der de Broglie-Wellenlänge durch die Beschleunigungsspannung
- Nachweis der dreizähligen Symmetrie
- Nachweis der Ablenkbarkeit des Beugungsbildes durch Magnetfelder!

Abhängigkeit vom Beugungswinkel

Es besteht eine vollständige Analogie der Beugung von Licht und der Materiewellenbeugung, siehe zum Beispiel das Beugungsbild von Röntgenstrahlen (links) oder von Elektronenstrahlen (rechts) durch Aluminium-Folie.

Somit können optische Experimente mit Materiewellen durchgeführt werden. Das Experiment von Möllenstedt (links) realisiert z.B. ein Biprisma.

Beugungsbild hinter dem Möllenstedt'schen Biprisma

Kleine Historie der Materiewellenoptik:

1921-1926	experimenteller Nachweis der Elektronenbeugung (Davisson & Germer)
1953	erstes Elektronenstrahlinterferometer mit analogem Aufbau zum Mach-
	Zehnder-Interferometer
1960	Elektronenstrahlinterferometer an künstlich erzeugten Spalten (Jönsson)
1974	Interferenz von Neutronen an einem Silizium-Einkristall (Rauch, Treimer,
	Bonse)
1991	Interferenz von ganzen Helium- und Natrium-Atomen (Carnal & Mlynek,
	Keith et al.)
1999	Molekülinterferometer mit C60- und C70-Atomen (Arndt & Zeilinger)

 $h_{\text{L}}^{(1)}$ $h_{\text{L}}^{(2)}$ h_{L

LULSK

Fig. 1. Right: shape and dimensions of the single-crystal block cut as an interferometer for copper K α radiation and the silicon 220 reflection. S beam splitter crystal, M transmission mirrors, A analyzer crystal. Left: schematic diagram showing beam paths. D_{ρ}^{1} incident beam.

Verschiedene Neutroneninterferometer

Es besteht keine prinzipielle Grenze der Beobachtung von Materiewelleninterferenz

Interferenz von C₆₀ Molekülen, M. Arndt et al., NATURE 401, 680 (1999)

Interferenz von Biomolekülen, M. Arndt et al.

1.2.2. Welleneigenschaften von Materie (c) Elektronenoptik

Bei den Experimenten von Davisson und Germer gab es eine systematische Abweichung von den theoretischen Werten. Diese kann auf die zusätzlichen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Kernen zurückgeführt werden.

Man führt eine zusätzliche potentielle Energie ein:

$$eU = \frac{1}{2}m_e v^2 + E_{pot}$$

Beschleunigungs-

spannung

somit:

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{\sqrt{2m_e(eU - E_{pot})}}$$

In Analogie zur Optik kann man eine elektronenoptische Brechzahl n_{ne} einführen

$$n_{ne} = \frac{\lambda_{dB,vac}}{\lambda_{dB,mat}} = \sqrt{1 - \frac{E_{pot}}{eU}}$$

Ein erstes Mikroskop, das die kleine Wellenlänge und damit die potentiell bessere Auflösung von Elektronenwellen nutzt, wurde 1932 von Knoll und Ruska (Nobelpreis 1932) aufgebaut. Elektronenmikroskop

Um Linsen für ein solches Mikroskop zu realisieren kann die Ablenkung in elektrischen (elektrische Linsen) oder in magnetischen (magnetische Linsen) Feldern genutzt werden.

Elektronen mit einer Energie von 100 keV könnten nach dem Rayleigh Kriterium 0,07 Å auflösen.

$$d_{min} = 0.61 rac{\lambda}{sinlpha}$$
 , Numerische Apertur

10⁵-fache Verbesserung gegenüber optischen Mikroskopen im Sichtbaren Spektrum!

aber: Größere Abbildungsfehler der Elektronenoptik 📥 kleinere Apertur

reale Verbesserung der Auflösung besser als 3 Größenordnungen!

Es existieren verschieden Arten von Elektronenmikroskopen:

Transmissionsmikroskope (TEM = transmission electron microscope):

• Erfordern dünne Schichten als Proben und/oder sehr hohe Energieen

Rastersondenmikroskope (SEM = scanning electron microscope):

- Bildgebung durch Abrasterung einer Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl
- Detektion von rückgestreuten und Sekundärelektronen
- Vorteil neben der hohen Auflösung ist die große Tiefenschärfe (Abbildung von rauhen oder zerklüfteten Oberflächen
- Elektronendiffusion beschränkt die Auflösung auf etwa 20 nm
- Serielle Belichtung von Photolacken mit dem SEM-Strahl (Ebeam lithography)

Skizze eines ersten Elektronen Mikroskops [aus E. Ruska, Nobel Lecture] Kommerzielle Elektronenmikroskope (der HU, Prof. Neumann):

SEM-Bild von der Klaue einer Stubenfliege

TEM-Bild eines Si Kristalls