

Experimentalphysik Modul PH-EP4 / PH-DP-EP4

Script für Vorlesung 2 (09. April 2009)

1 Entwicklung der Atomvorstellung

Demtröder Exp. Phys. 3, Kap. 3

- Atom kommt vom Griechischen *ατομος* - unteilbar nach Leukipp und Demokrit etwa 449 v. Chr.

1.1 Experimentelle und theoretische Hinweise auf die Existenz von Atomen

1.1.1 Daltons Gesetz der konstanten Proportionen

- Dalton entwickelte 1803 die Atomhypothese aus der Wägung der Massenverhältnisse von Reaktanden und Reaktionsprodukten bei chemischen Verbindungen:
 - Alle elementeren Stoffe (chemische Elemente) bestehen aus kleinsten Teilchen, die man chemisch nicht weiter zerlegen kann.
 - Alle Atome desselben Elements sind in Qualität, Größe und Masse gleich. Sie unterscheiden sich aber in diesen Eigenschaften von den Atomen anderer Elemente: d.h. die Eigenschaften chemischer Elemente werden durch diejenigen seiner Atome bestimmt.
 - Wenn chemische Elemente eine Verbindung eingehen, so vereinigen sich immer Atome der beteiligten Elemente, die zueinander in einem ganzzahligen Mengenverhältnis stehen.
- Da es bei den Experimenten vor allem auf Massenverhältnisse ankam bezog Dalton alle Atommassen auf die Masse des leichtesten, des H-Atoms. Er nannte die relative Atommasse m_x/m_H Atomgewicht (Beachte: Atomgewicht ist Einheitenlos!)
- Heute wird statt des H-Atoms ein 1/12 der Masse des Kohlenstoffisotop ^{12}C verwendet und **atomare Masseneinheit (AME)** genannt.

$$1\text{AME} = 1/12 m(^{12}\text{C}) = 1,66055 \cdot 10^{-27}\text{kg} = 1\text{Dalton} \quad (1)$$

1.1.2 Gesetze von Gay-Lussac und der Begriff des Mols

- Alexander von Humbold und Joseph Louis Gay-Lussac entdeckten 1805 folgende Gesetzmäßigkeit:
 - Vereinigen sich zwei oder mehr Gase restlos zu einer Chemischen Verbindung, so stehen ihre Volumina bei gleichem Druck und gleicher Temperatur im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen

- Amadeo Avogadro führte 1811 zur Erklärung den Molekülbegriff ein und stellte die Hypothese auf:
Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthalten gleiche Volumina verschiedener Gase jeweils die gleiche Anzahl von Molekülen.

- Die Gesamtmasse M eines Gasvolumens V mit n Molekülen der Masse m ist dann:

$$M = N \cdot m \quad (2)$$

- Diese experimentellen Befunde führten zur Einführung des **Molvolumens**:
Das Molvolumen ist das Volumen von 1 Mol eines Gases bei Normalbedingungen ($p = 1012 \text{ hPa}$, $T = 0 \text{ °C}$)
Die moderne, auf nicht-gasförmige Stoffe veralgemeinerte Definition lautet:
1 mol ist die Stoffmenge, die ebensoviele Teilchen (Atome oder Moleküle) enthält wie 0.012 kg Kohlenstoff ^{12}C .

- Die Zahl der Moleküle der Stoffmenge 1 mol heißt **Avogadrokonstante**:

$$N_A = 6,0221367(36) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (3)$$

- Die umfassende und quantitative Bestimmung makroskopischer Größen wie Druck, Temperatur und spezifischer Wärme aus der sich entwickelnden kinetischen Gastheorie hat sehr zur Akzeptanz der Atomvorstellung beigetragen.

1.1.3 Brownsche Molekularbewegung

- Der Botaniker Robert Braun entdeckte 1827, dass in Flüssigkeit suspendierte Teilchen unregelmäßige Zitterbewegungen durchführen, die sich unter dem Mikroskop beobachten lassen.
- Der Effekt konnte 1905 gleichzeitig von Albert Einstein und Marian Smoluchowski erklärt und mathematisch beschrieben werden:
Die Bewegung der suspendierten Teilchen entsteht durch Stoßprozesse mit den durch termische Energie bewegte Teilchen des umgebenden Mediums. Die mittlere quadratische Auslenkung der Teilchen ist proportional zum Diffusionskoeffizienten D und zur Länge der Beobachtungszeit:

$$\langle \xi^2 \rangle = 2D \cdot \Delta t. \quad (4)$$

Für ein kugelförmiges Teilchen erhält man:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (5)$$

1.2 Bestimmung der Atomgröße

Abschätzungen der Atomgröße kann man mit Hilfe verschiedener Experimenteller Verfahren erhalten:

- Nimmt man an, dass eine Flüssigkeit dicht gepackt sei, ergibt sich aus de Volumen V_m eines Mols der Flüssigkeit mit der Molmasse M_M und der messbaren Dichte ρ_{fl} das Atomvolumen V_a :

$$V_a \lesssim V_m/N_A = M_M/(\rho_{fl} \cdot N_A) \quad (6)$$

Damit wird bei einem Kugelmodell der Atomradius zu

$$r_0 \lesssim (3V_a/4\pi)^{1/3} \quad (7)$$

- Die tatsächliche Verteilung der Masse stimmt jedoch bei genauerer Betrachtung nicht mit der Ladungsverteilung überein, Atomradien hängen daher immer von der Art der Wechselwirkungen mit der Umgebung ab.

1.2.1 Abschätzung der Atomgröße aus Transportkoeffizienten in Gasen

Gibt es in einem Fluid einen Dichtegradienten so tritt **Diffusion** auf.

- Die mittlere freie Weglänge Λ (Demtröder Bd. 1, Kap. 7.3.6) wird bestimmt durch den Stoßquerschnitt $\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2$. Mit der Teilchenzahldichte n erhält man für die freie Weglänge:

$$\Lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \cdot p \cdot \sigma} \quad (8)$$

Man kann also bei Annahme gleicher Teilchen mit $\sigma = \pi d_0^2$ durch die Bestimmung der freien Weglänge Informationen über den Atomradius erhalten.

1.2.2 Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen

Mit Hilfe der Röntgenbeugung (**Bragg-Bedingung**)

$$2d \cdot \sin \theta = m \cdot \lambda \quad , \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (9)$$

lassen sich die Atomvolumina aufgrund der Netzebenenabstände in Kristallstrukturen bestimmen.

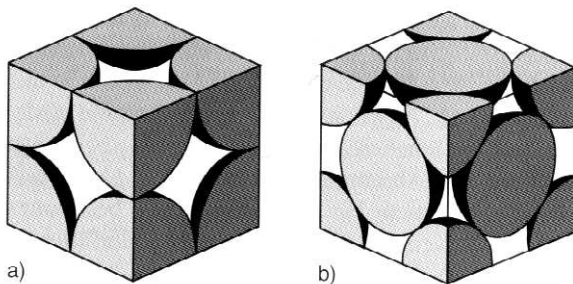


Abb. 2.30a,b. Zur Bestimmung des Rauffüllungs-faktors (a) in einem kubisch-primitiven Kristall, (b) in einem kubisch flächenzentrierten Kristall

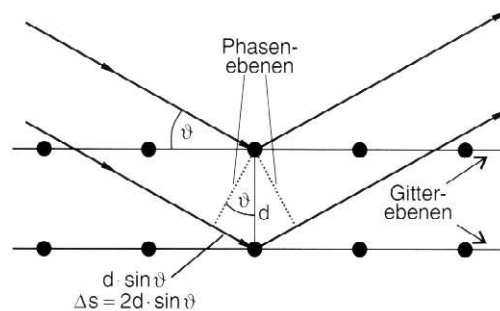


Abb. 2.10. Bragg-Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen eines Kristalls zur Bestimmung der Atomabstände

1.2.3 Lennard-Jones-Potentialmodell

Die Unterschiedlichen Methoden zur Abschätzung der Atomgrößen geben zwar die gleiche Größenordnung, die Ergebnisse hängen aber sichtbar von der Art der Messung ab. Der Grund ist die Schwierigkeit der Definition eines starren Atomradius. Die Wechselwirkungen zweier

Atome können recht gut durch das Lennard-Jones-Potential beschrieben werden, das aus einem abstoßenden und einem anziehenden Teil besteht:

$$V(r) = \left(\frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6} \right) \quad (10)$$

wobei a und b von der Atomart abhängige Konstanten sind. Definiert man den Atomradius als das Minimum des Potentials ergibt sich

$$r_m = \left(\frac{2a}{b} \right)^{1/6} \quad (11)$$

Nimmt man den ersten Nulldurchgang, also bevor der abstoßende Teil beginnt, so ergibt sich:

$$r_0 = \left(\frac{a}{b} \right)^{1/6} \quad (12)$$

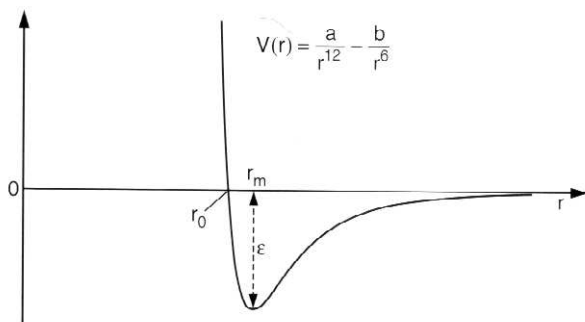


Abb. 2.31. Lennard-Jones-Potential für die Wechselwirkung zwischen zwei neutralen Atomen

1.3 Der elektrische Aufbau von Atomen

Bis zum Ende des 19. Jhd. setzte sich die Vorstellung durch, dass Materie aus geladenen Teilchen aufgebaut ist, experimentell wurde das nahegelegt durch:

- Elektrolytische Stromleitung in Flüssigkeiten zeigte, dass Moleküle in positive und negative Ladungsträger (Ionen) dissoziieren können.
- Gasentladungsexperimente lassen sich durch elektrische Felder drastisch beeinflussen, d.h. es müssen sich in den Entladungen elektr. geladene Teilchen bewegen.
- Magnetfeldeffekte bei der elektr. Leitung in Halbleitern und Metallen.
- Die 1900 entdeckte α und β Strahlung wird im Magnetfeld unterschiedlich abgelenkt.

1.3.1 Kathoden- und Kanalstrahlen

- Johannes Wilhelm Hittdorf konnte aus einer evakuierten Gasentladungsröhre Strahlen beobachten, die durch Magnetfelder abgelenkt und durch durch positive Spannung beschleunigt wurden.
- Die Ladung von **Katodenstrahlen** konnte erstmals näherungsweise von Jean B. Perrin 1895 bestimmt werden, eine verbesserte Aparatur von J.J. Thomson (Kathodenstrahloszillograph) lieferte einen Wert für e/m , der 10^4 mal zu groß war, wie der sog. **Kanalstrahlen** (Goldstein 1886), die bei einer Gasentladung durch eine Bohrung in der Katode austraten, sich also in die entgegengesetzte Richtung bewegten.
- Wilhelm Wien konnte 1897 zeigen, dass es sich bei den Kanalstrahlen um positiv geladene Ionen des Füllgases handelt.
- Die negativ geladenen Teilchen erhielten 1897 von Stoney und Fitzgeald den Namen **Elektronen**.

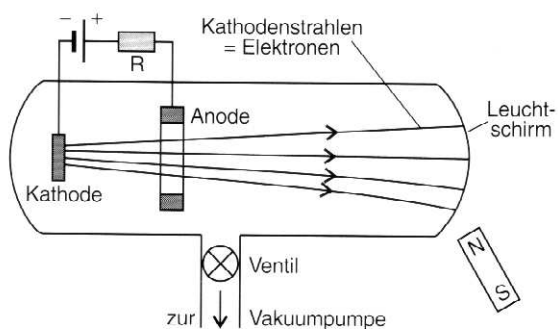


Abb. 2.33. Schematische Darstellung der Anordnung zur Beobachtung der Kathodenstrahlung auf einem Leuchtschirm. Die Anordnung ermöglicht die Ablenkung der Strahlen durch Magnete

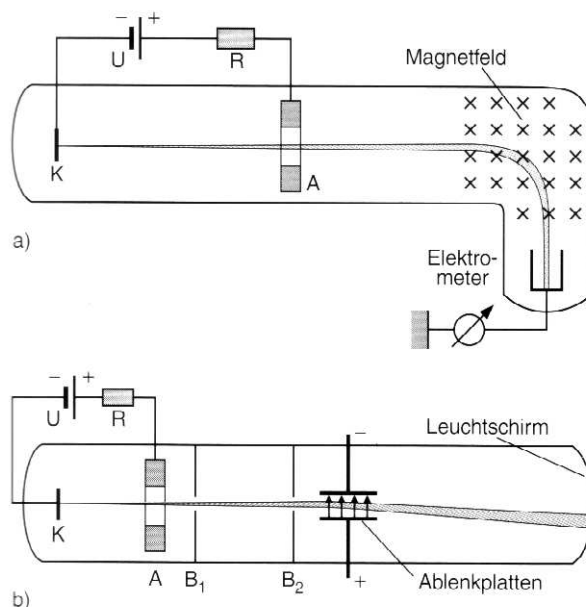


Abb. 2.34a,b. Anordnung von J.J. Thomson zur Bestimmung des Verhältnisses e/m der Kathodenstrahlung durch Ablenkung (a) im Magnetfeld, (b) im elektrischen Feld

1.3.2 Messung der Elementarladung

- J.J. Thomson konnte mit Hilfe einer Nebelkammer 1899 erstmals die Ladung des Elektrons bestimmen.
- Einen viel genaueren Wert ergibt der berühmte Versuch von Robert Andrew Millikan im Jahre 1910 (vgl. Demtr. Bd. 2 Kap. 1.8). Der heute akzeptierte Wert (nach einer Korrektur der Viskosität in Millikans Versuchsaufbau) ist

$$e = 1,60217733(39) \cdot 10^{-19} \text{ C} \tag{13}$$

1.3.3 Erzeugung freier Elektronen

- **Thermische Emission an Festkörperoberflächen:** Heizt man ein Metall so stark auf, dass die thermische Energie der Elektronen ausreicht um die Austrittsarbeit zu überwinden gelingt es das Metall zu verlassen (**Glühemission**).
- **Feldemission:** Durch Erzeugung sehr hoher Felder an sehr feinen Spitzen wird der Feldverlauf derart verändert, dass Elektronen durch den Potentialwall hindurch tunneln kann.
- **Photoeffekt an Metalloberflächen:** Durch Bestrahlung einer Metalloberfläche mit UV-Licht können die Elektronen genügend Energie aus den Photonen absorbieren, dass sie die Austrittsarbeit überwinden können.
- **Sekundäremission aus Festkörperoberflächen:** Beim Beschuss von Festkörperoberflächen mit schnellen Elektronen oder Ionen können **Sekundärelektronen** aus dem Festkörper herausgelöst werden. Dieses Prinzip wird beispielsweise bei **Photomultiplier** ausgenutzt.

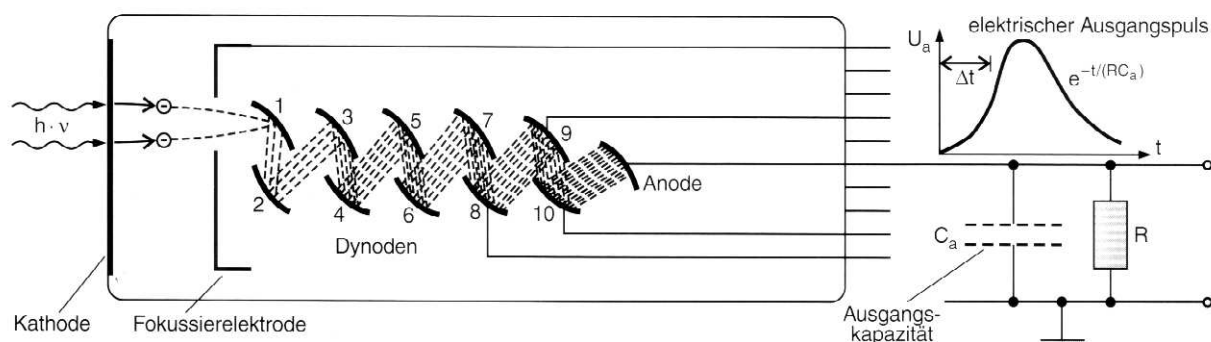


Abb. 2.38. Prinzip des Sekundärelektronenvervielfachers (Photomultiplier). Die Anstiegszeit Δt des Ausgangspulses

pro Photon gibt die Laufzeitverschmierung der Elektronen im Multiplier an. Die Abfallflanke hängt nur von C_a und R ab

1.3.4 Erzeugung freier Ionen

- **Elektronenstoß-Ionisation:**



wobei A z.B. ein Molekül in einem Gasentladungsprozess sein kann. Die Elektronenstoß-Ionisation stellt den wichtigsten Mechanismus zur Erzeugung freier Elektronen-Ionen Päre dar.

- **Photoionisation von Atomen:** Ionisation eines Atoms durch absorbtion von Licht genügend kleiner Wellenlänge (UV-List).
- **Ladungsaustauschstöße:**



- **Termische Ionisation:** Bei sehr hohen Temperaturen wird die kinetische Energie der Atome so hoch, dass Ionisation auch durch Stöße der Atome untereinander auftreten, diesen Materiezustand nennt man **Plasma**.
- **Ionenquellen:**

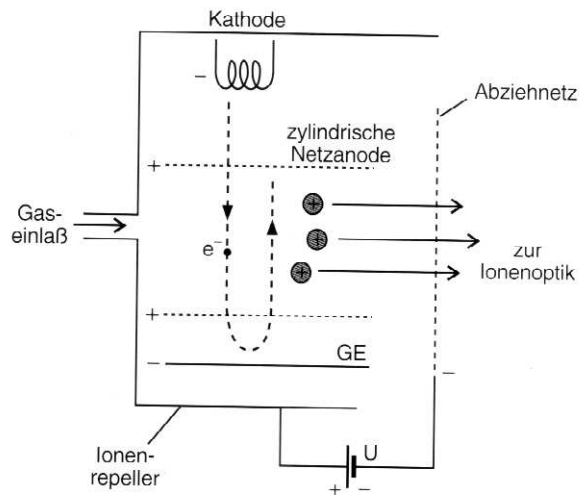


Abb. 2.42. Elektronenstoß-Ionenquelle

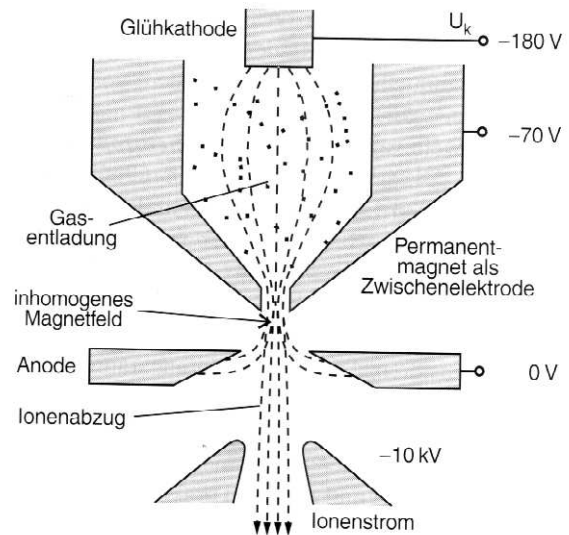


Abb. 2.43. Duoplasmatron-Ionenquelle

1.3.5 Bestimmung der Elektronenmasse

Alle Verfahren zur Bestimmung der Elektronenmasse beruhen auf der Ablenkung von Elektronen in elektrischen oder Magnetischen Feldern.

$$m \cdot \ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F} = e \cdot (\mathbf{E} - \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (16)$$

Jedoch lässt sich mit Hilfe diese Methoden nur das Verhältnis e/m bestimmen. Man braucht also eine zusätzliche unabhängige Messung um e und damit auch m zu bestimmen (z.B. das Millikan-Experiment).

1.3.6 Wie neutral ist ein Atom?

Die Frage, ob es einen Unterschied zwischen Elektronen- und Protonenladung gibt ist von fundamentaler Bedeutung, da schon geringe Unterschiede große Effekte haben kann.

Das Ergebnis von Gasausströmungsversuchen, Atomstrahlexperimenten und Schwebeteilchenversuchen ist, dass die Differenz, falls sie existiert, kleiner sein muss als:

$$\Delta q = |e^+| - |e^-| \leq 2 \cdot 10^{-21} \cdot e = 3,2 \cdot 10^{-40} \text{ C} \quad (17)$$

1.4 Elektronen- und Ionenoptik

Dadurch dass die de-Broglie Wellenlänge von Elektronen und Ionen erheblich kleiner ist als die von Licht lassen sich mit Hilfe von Elektronen- und Ionenoptik erheblich besser Auflösungen erzielen.

1.4.1 Brechungsgesetz für Elektronenstrahlen

Im elektrischen Feld wirkt auf das e^- die Kraft:

$$\mathbf{F} = q \cdot \mathbf{E} = -q \text{grad} \phi_{el} \quad (18)$$

Hat das Teilchen mit der Masse m die Geschwindigkeit v_1 und triffte mit dem Winkel α zur Normalen auf die Ebene $z = \text{const}$ dann ergibt sich aus dem Energiesatz

$$\frac{m}{2}v_2^2 = \frac{m}{2}v_1^2 + q \cdot U \quad (19)$$

Die Tangentialkomponente v_x bleibt beim Durchlauf des Feldes $\mathbf{E} = (0, 0, E_z)$ erhalten. Mit $\sin \alpha = v_{1x}/v_1$ und $\sin \beta = v_{2x}/v_2$ folgt das Brechungsgesetz:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_2}{v_1} \quad (20)$$

Welches fomal dem Snelliusschen Brechungsgesetz entspricht. Ähnlich wie in der Optik lassen sich mit Hilfe axialsymmetrischer Felder Linsensysteme konstruieren, die beiden Abbildung beispielhaft zeigt.

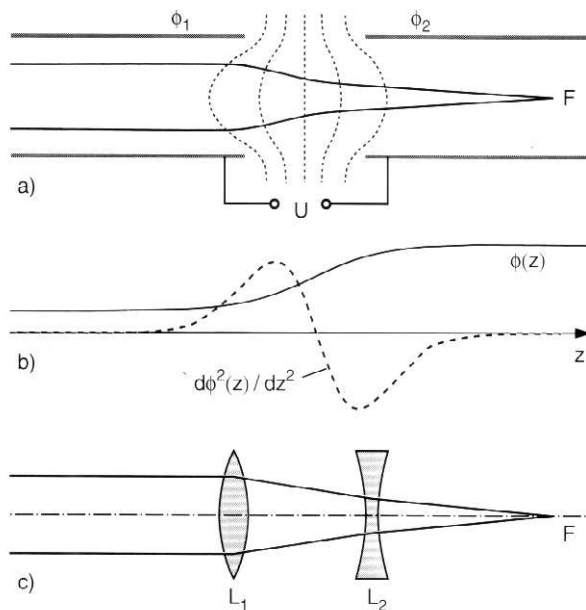


Abb. 2.51a-c. Elektronenoptische Rohrlinse: (a) Schematische Darstellung; (b) Verlauf des Potentials $\phi(z)$ und von $d^2\phi/dz^2$ auf der Symmetrieachse; (c) optisches Analogon

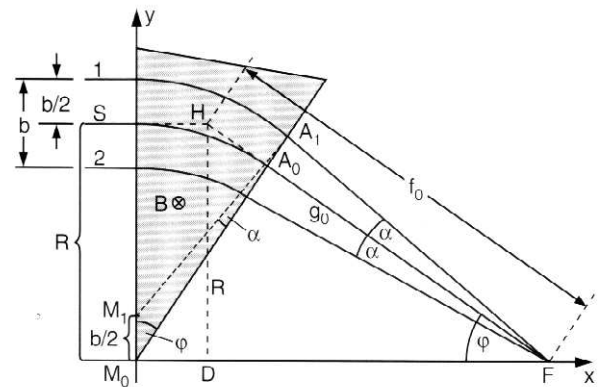


Abb. 2.60. Fokussierung eines parallelen Ionenstrahls durch ein magnetisches Sektorfeld

1.4.2 Magnetische Linsen

Auf Elektronen im magnetischen Feld wirkt die Lorentzkraft:

$$\mathbf{F} = -e \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (21)$$

Auch damit lassen sich Elektronenlinsen und ähnliche Instrumente konstruieren.

1.5 Beispielaufgabe

In 1 m^3 Luft gibt es bei Normalbedingungen ($p = 101\,325 \text{ Pa} = 1 \text{ atm}$ und $T = 273,2 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$) etwa $2,6 \cdot 10^{25}$ Moleküle. Wie groß sind

- der mittlere Abstand zwischen zwei Molekülen,
- der Raumauffüllfaktor, wenn die Moleküle durch Kugeln mit Radius $r = 0,1 \text{ nm}$ beschrieben werden,
- die mittlere freie Weglänge Λ ?

a) Der mittlere Abstand beträgt

$$\bar{d} = \sqrt[3]{\frac{1}{2,6 \cdot 10^{25}}} \text{ m} = 10^{-8} \text{ m} \cdot \sqrt[3]{\frac{1}{26}} \\ \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ m} \approx 10 \text{ Atomdurchmesser.}$$

b) Für den Raumauffüllfaktor η ergibt sich

$$\eta = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot n = \frac{4}{3} \pi \cdot 10^{-30} \cdot 2,6 \cdot 10^{25} \\ = 1,1 \cdot 10^{-4} = 0,01\%.$$

c) Die mittlere freie Weglänge beträgt

$$\Lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n \cdot \sigma} \\ \sigma = \pi \cdot (2r)^2 = 4\pi r^2 = 1,3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \\ n = 2,6 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3} \\ \Rightarrow \Lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3,3 \cdot 10^6} \text{ m} = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ m} \\ = 220 \text{ nm.}$$