

## Energiequantisierung in Atomen und bohrsches Atommodell

Um die Quantisierung der Energie in Atomen nachvollziehen zu können, macht sich eine historische Betrachtungsweise notwendig.

Im Jahre 1913 stellte Niels Bohr ein Modell des Wasserstoffatoms vor. Es beruhte auf der Idee der Energiequantisierung und hatte einen aufsehenerregenden Erfolg in der Berechnung der Wellenlängen der bekannten Wasserstofflinien.

Gegen Ende des vorletzten Jahrhunderts gab es eine Fülle spektroskopischer Daten, die man in Experimenten mit Gasatomen gewonnen hatte, die durch elektrische Entladungen zur Lichtemission angeregt worden waren. Zerlegt man das von den Atomen emittierte Licht mit Hilfe eines Spektrometers (Doppelspalt), so beobachtet man einen Satz von diskreten Linien unterschiedlicher Farbe, d.h. verschiedener Wellenlänge.

Die Abstände und Intensitäten der Linien sind für das jeweilige Element charakteristisch.

Es war möglich, die Wellenlängen genau zu messen, und man unternahm große Anstrengungen, um **Regelmäßigkeiten** in den **Spektren** zu finden.

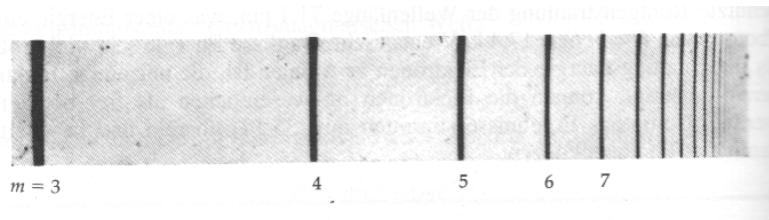
Im Jahr **1884** zeigte der **Schweizer Lehrer Johann Balmer**, dass die Wellenlängen einiger Linien des Spektrums von Wasserstoff durch die Formel:

$$\lambda = (364,6nm) \frac{m^2}{m^2 - 4}$$

beschrieben werden können, wobei  $m$  die Werte 3, 4, 5, ... annimmt.

Die nachfolgende Abbildung zeigt die durch die o.g. Formel beschriebenen Linien des Wasserstoffs, die heute **Balmer-Serie** genannt werden.

**35.10** Die vom Wasserstoff emittierte Balmer-Serie. Die Wellenlängen der Linien sind für die verschiedenen Werte von  $m$  durch (35.14) gegeben. (Aus G. Herzberg, *Annalen der Physik* **84** (1927) 565)



Balmer vermutete, dass seine Formel ein Spezialfall einer allgemeinen Gleichung ist, die auch für andere Elemente gilt.

Janne Rydberg und Walter Ritz fanden die nach Ihnen benannte **Rydberg-Ritz-Formel**, die die reziproke Wellenlänge angibt:

$$\frac{1}{\lambda} = RZ^2 \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad \text{für } n_1 > n_2 .$$

Diese Formel gilt nicht nur für Wasserstoff (Kernladungszahl  $Z=1$ ), sondern auch für schwere Atome mit Kernladungszahl  $Z_e$ , bei denen alle Elektronen aus der Atomhülle bis auf eines entfernt wurden.

Die Größe  $R$  heißt Rydberg-Konstante – sie ist für alle Serien eines Elements gleich und ändert sich von Element zu Element nur wenig und in systematischer Weise. Für sehr schwere Elemente strebt  $R$  gegen den Wert:

$$R = 10,97373 \frac{1}{\mu m} .$$

Bilden wir den Kehrwert der Gleichung  $\lambda = (364,6nm) \frac{m^2}{m^2 - 4}$ , so erhalten wir:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{364,6nm} \left( \frac{m^2 - 4}{m^2} \right) = \frac{1}{364,6nm} \left( \frac{1}{1} - \frac{4}{m^2} \right) = 10,97 \frac{1}{\mu m} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right).$$

Die **Balmer-Formel** ist somit tatsächlich ein Spezialfall der **Rydberg-Formel** für Wasserstoff mit  $n_2 = 2$  und  $n_1 = m$ .

Diese Formeln waren bei der Vorhersage anderer Spektren sehr erfolgreich.

Setzt man  $n_2 = 1$ , so erhält man die **Lyman-Serie des Wasserstoffs** im ultravioletten Bereich; für den Fall  $n_2 = 3$  ergibt sich die sogenannte **Paschen-Serie** im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums.

Es gab viele Modelle, mit denen man diese Formeln des Strahlungsspektrums hätte ableiten können.

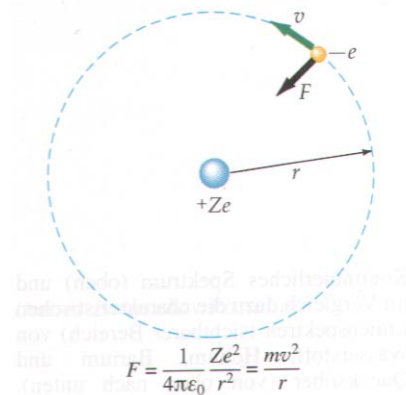
Diese wurden jedoch durch die **rutherfordischen Streuversuche** widerlegt.

Rutherford konnte an sehr dünnen Goldfolien nachweisen, dass zwischen den Atomen sehr viel Platz vorherrschend ist und sich das gesamte Volumen eines Teilchens auf eine Größe von  $0,1nm$  konzentriert.

**Niels Bohr**, der zu dieser Zeit im Labor von Rutherford arbeitete, schlug ein Modell des Wasserstoffatoms vor, das die Arbeiten von **Planck, Einstein und Rutherford** einbezog und das Wasserstoffspektrum erklären konnte.

Danach bewegt sich das Elektron auf einer Kreis- bzw. Ellipsenbahn um den positiv geladenen Kern – vergleichbar mit der Planetenbewegung um die Sonne.

Zwischen Kern und Elektron ist die **Coulombkraft** wirksam.



**35.12** Ein Elektron der Ladung  $-e$ , das sich auf einer Kreisbahn mit Radius  $r$  um einen Kern der Ladung  $+Ze$  bewegt. Die Coulomb-Kraft  $Ze^2/4\pi\epsilon_0 r^2$  ist die Zentripetalkraft, die das Elektron auf seiner Kreisbahn hält.

Die Bahn ist aus rein mechanischer Sicht stabil, denn die Coulomb-Anziehung des Kerns wirkt als Radialkraft und hält das Elektron in seiner Kreisbahn.

Bei dieser beschleunigten Bewegung sollte es aber nach der klassischen Elektrodynamik Energie in Form von elektromagnetischen Wellen abstrahlen, deren Frequenz durch die Rotationsbewegung bestimmt ist. Das Atom würde also schnell durch die Energieabstrahlung kollabieren, da sich das Elektron auf einer Spiralbahn nähert.

Bohr löste dieses Problem, indem er einfach die Gesetze der Elektrodynamik abänderte. Er formulierte die entscheidenden **drei Postulate**.

In seinem ersten Postulat fordert er die Gültigkeit der klassischen Mechanik für die Bewegung des Elektrons im Atom, wobei jedoch nur ganz bestimmte Kreisbahnen zu diskreten Energiewerten erlaubt sind:

*Erstes bohrsches Postulat: In einem Atom bewegt sich ein Elektron nach den Gesetzen der klassischen Mechanik auf diskreten Kreisbahnen mit den Energien  $E_n$ .*

In seinem zweiten Postulat verbietet er die Energieabstrahlung bei der Bewegung des Elektrons um den Atomkern. Die Kreisbahnen nach dem ersten Postulat sind also stabile Bahnen. Bohr bezeichnet sie als stationäre Zustände. Ein Atom strahlt nur dann Energie ab, wenn ein Elektron von einem stationären Zustand höherer Energie in einen stationären Zustand niedriger Energie übergeht.

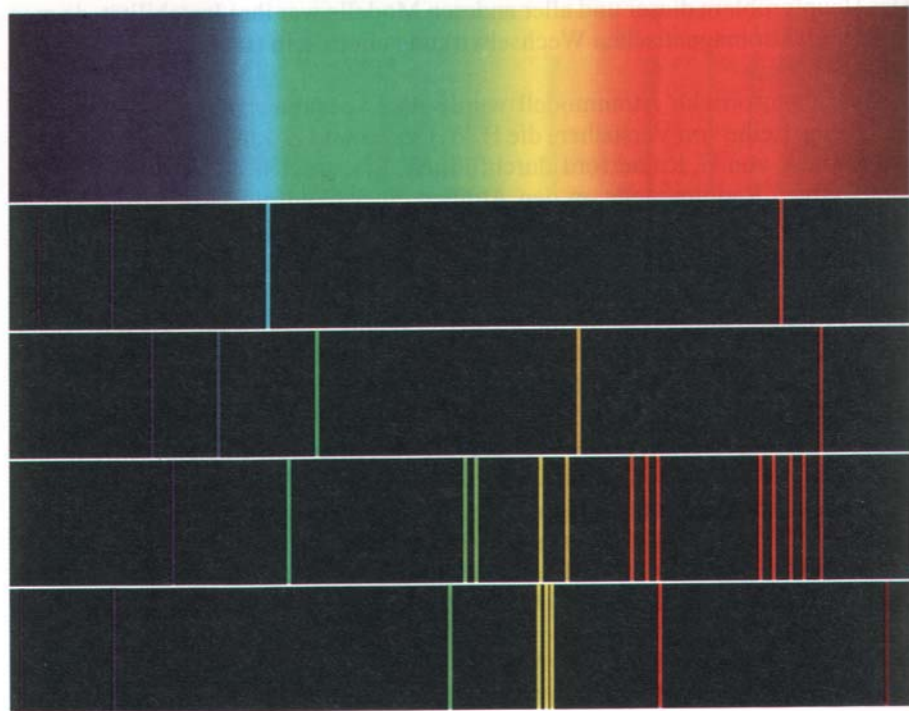
*Zweites bohrsches Postulat: Die Bewegung des Elektrons erfolgt strahlungslos. Beim Übergang des Elektrons von einem stationären Zustand mit Energie  $E_a$  in einen stationären Zustand niedriger Energie  $E_e$  wird ein Photon der Frequenz*

$$f = \frac{E_a - E_e}{h}$$

*emittiert.*

Die Frequenz des emittierten Photons ist also **nicht** durch die Rotationsfrequenz des Elektrons bestimmt, sondern durch die Forderung nach Energieerhaltung bei der Emission.

Kontinuierliches Spektrum (oben) und im Vergleich dazu die charakteristischen Linienspektren (sichtbarer Bereich) von Wasserstoff, Helium, Barium und Quecksilber (von oben nach unten). (Foto: Eastman Kodak und Wabash Instrument Corp.)



Wir betrachten ein Atom mit der Kernladung  $+Ze$  und einem einzigen Elektron der Ladung  $-e$ . Ist der Abstand zwischen Kern und Elektron gleich  $r$ , so gilt nach Abschnitt 20.2 für die potentielle Energie:

Wir betrachten ein Atom mit der Kernladungszahl  $+Z_e$  und einem einzigen Elektron der Ladung  $-e$ . Ist der Abstand zwischen Kern und Elektron gleich  $r$ , so gilt für die potentielle Energie:

$$W = E_{pot} = \int F dr = \int \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r^2} dr = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r}.$$

Für Wasserstoff gilt zwar  $Z=1$ , wir behandeln jedoch nicht gleich diesen Spezialfall, sondern wir wollen unsere Ergebnisse auch auf wasserstoffähnliche Atome anwenden. Die Gesamtenergie eines sich mit der Geschwindigkeit  $v$  auf einer Kreisbahn bewegten Elektrons ist:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + E_{pot} = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r}.$$

Die kinetische Energie lässt sich über das zweite newtonsche Axiom berechnen. Dazu setzen wir die Coulombkraft gleich dem Produkt aus der Masse des Elektrons und dessen Radialbeschleunigung:

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r},$$

woraus

$$\frac{1}{2}mv^2 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r}$$

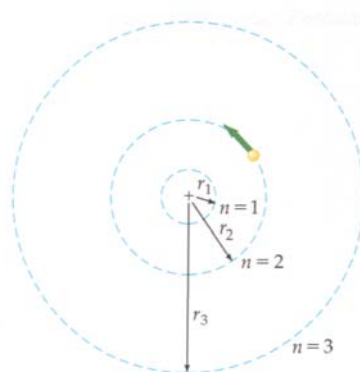
folgt. Für Kreisbahnen ist die kinetische Energie also gerade halb so groß wie der Betrag der potentiellen Energie, ein Resultat, das für alle  $\frac{1}{r}$ -Potentiale gilt.

Die Gesamtenergie ist daher:

$$E_{Ges} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r}.$$

Benutzen wir die Gleichung  $f = \frac{E_a - E_e}{h}$  für die Berechnung der Frequenz des abgestrahlten Photons bei einem Übergang eines Elektrons von einer Kreisbahn mit dem Radius  $r_1$  auf eine Kreisbahn mit  $r_2$ , so bekommen wir:

Bohrscher Radius



35.13 Stationäre Bahnen des Bohr'schen Modells für das Wasserstoffatom. Die Radien der Bahnen sind durch  $r_n = n^2 a_0$  gegeben, wobei  $n$  eine natürliche Zahl und  $a_0$  der kleinste Bahnradius ist.

$$f = \frac{E_a - E_e}{h} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{h} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right).$$

Damit diese Formel die Rydberg-Ritz-Formel ergibt, müssen die Radien proportional zu  $n_1$  bzw.  $n_2$  sein. Nach längerem Suchen fand Bohr eine Möglichkeit, diese Bedingung zu erfüllen. Er postulierte, dass der Bahndrehimpuls  $mvr$  des Elektrons ein natürliches Vielfaches des durch  $2\pi$  dividierten planckschen Wirkungsquantums ist:

**Drittes bohrsches Postulat:** *Der Drehimpuls eines Elektrons in einem stationären Zustand nimmt nur die diskreten Werte*

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar$$

an, wobei  $n$  eine natürliche Zahl ist.

Die Konstante

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

ist in vielen Fällen gebräuchlicher als  $h$  selbst, sowie die Winkelgeschwindigkeit  $\omega = 2\pi \cdot f$  oft üblicher ist als die Frequenz  $f$ . Wir zeigen nun, dass das dritte Postulat auf die Rydbergformel führt. Dazu lösen wir  $mvr = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar$  nach  $v$  auf, quadrieren die resultierende

Gleichung, multiplizieren  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r}$  mit  $\frac{2}{m}$  und setzen beide Gleichungen gleich:

$$v^2 = n^2 \frac{\hbar^2}{m^2 r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{mr}$$

Lösen wir diese Gleichung nach  $r$  auf, so erhalten wir

$$r = n^2 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{mZe^2} = n^2 \cdot \frac{a_0}{Z},$$

wobei

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 0,0529 \text{ nm}$$

**bohrscher Radius** genannt wird.

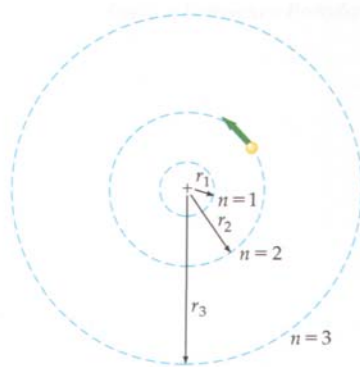
Aus  $r = n^2 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{mZe^2} = n^2 \cdot \frac{a_0}{Z}$  und  $f = \frac{E_a - E_e}{h} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{h} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$  ergibt sich die

Rydbergkonstante

$$R = \frac{me^4}{(4\pi\hbar)^3 c\epsilon_0^2}$$

Bohr benutzte die im Jahre 1913 noch ungenauen Werte um  $R$  zu berechnen, und erzielte dennoch innerhalb der Fehlergrenzen eine Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert für  $R$ .

### Bohrscher Radius



35.13 Stationäre Bahnen des Bohr'schen Modells für das Wasserstoffatom. Die Radien der Bahnen sind durch  $r_n = n^2 a_0$  gegeben, wobei  $n$  eine natürliche Zahl und  $a_0$  der kleinste Bahnradius ist.

Die Abbildung zeigt eine schematische Darstellung des bohrschen Atommodells. Die nach dem Modell möglichen Energiewerte für das Wasserstoffatom ergeben sich aus

$$E_{Ges} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r},$$

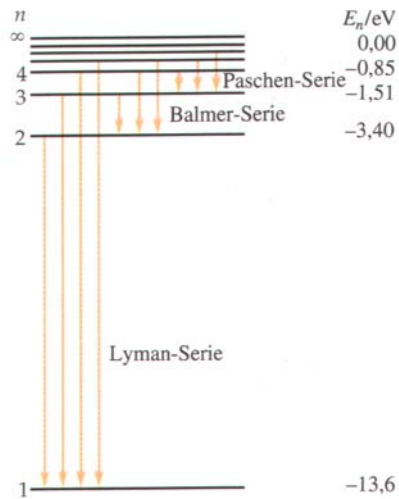
wenn man für den Bahnradius  $r = n^2 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{mZe^2} = n^2 \cdot \frac{a_0}{Z}$  einsetzt:

$$E_n = -\frac{e^4 m}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0^2} \frac{Z^2}{n^2} = -E_0 \frac{Z^2}{n^2}$$

wobei

$$E_0 = -\frac{e^4 m}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0^2} \approx 13,6eV.$$

Die durch  $E_n = -\frac{e^4 m}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0^2} \frac{Z^2}{n^2} = -E_0 \frac{Z^2}{n^2}$  gegebenen möglichen Energieniveaus werden oft in einem Diagramm, dem sog. **Termschema**, dargestellt.



**35.14** Termschema für Wasserstoff mit einigen Übergängen aus den Lyman-, Balmer- und Paschen-Serien. Die Energieniveaus sind durch (35.26) gegeben.

In dieser Abbildung sind die verschiedenen Strahlungsübergänge des Wasserstoffs in Serien zugeordnet. Die Frequenz des bei einem dieser Übergänge emittierten Lichtes ist nach

$$f = \frac{E_a - E_e}{h} \text{ gleich dem Quotienten aus der Energiedifferenz und } h.$$