

Versuch Nr. 62

Spektroskopische Eigenschaften von Lichtquellen

Atomspektren (Bohr'sches Atommodell)

Stichworte:

Spektroskopie, Emission, Absorption, Spektren, schwarzer Körper (Strahler), grauer Strahler, Planck'sches Strahlungsgesetz, Stefan-Boltzmann'sches Gesetz, Atom- und Molekülspektren, Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Chemilumineszenz, photoelektrischer Effekt, Photomultiplier (Sekundärelektronenvervielfacher, SEV), Monochromator, Spektralserien, Balmer-Serie, Bohr'sche Postulate, Wasserstoffatom nach Bohr, Rydberg-Konstante, Termwerte, Quantenzahlen

Literatur:

Lehrbücher der physikalischen Chemie und Experimentalphysik:

Atkins, „Physikalische Chemie“

Gerthsen, Kneser, Vogel: Physik

Demtröder: Experimentalphysik 2

Bergmann, Schäfer: Lehrbuch der Experimentalphysik 3, Optik

Haken, Wolf: Atom- und Quantenphysik

Grundlagen:

Die *Spektroskopie* ist eine wichtige analytische Methode, die in praktisch jedem Bereich der Chemie ihre Anwendung findet. In zahlreichen Varianten (z.B. NMR-, MW-, IR-, UV/VIS-, , Photometrie, AAS, u.v.m.) werden verschiedenste quantitative und qualitative Untersuchungen durchgeführt. Diesen Anwendungen ist gemeinsam, daß es bei spektroskopischen Experimenten zu einer Wechselwirkung von *elektromagnetischer Strahlung* (Licht) mit Materie (Atome oder Moleküle in der Gasphase, Flüssigkeiten oder Festkörpern) kommt.

Das Ergebnis dieser Wechselwirkungen wird in *Spektren* festgehalten, in denen die Intensität der aufgenommenen oder abgegebenen Strahlung in Abhängigkeit von deren Energie (*Wellenlänge*, *Wellenzahl* oder *Frequenz*) aufgezeichnet wird. Entsprechend der beiden Möglichkeiten lassen sich *Absorptions-* oder *Emissionsmethoden* unterscheiden.

Absorptionsspektroskopie:

Hier wird eine konstante, möglichst kontinuierliche Lichtquelle benutzt, deren Strahlung durch eine in den Strahlengang eingebrachte Substanz teilweise geschwächt wird. Diese absorbierte Strahlung erhöht die innere Energie der Moleküle und wandelt sich meist in Wärme um. Die Stärke der Absorption und deren Abhängigkeit von der Wellenlänge ist für jeden Stoff charakteristisch. Die mathematische Formulierung der Absorption geht auf H. Lambert (1760) und A. Beer (1852) zurück und wird durch das „Lambert-Beer'sche Gesetz“ beschrieben.

$$(1) \quad I = I_0 \cdot \exp(-\epsilon \cdot c \cdot l)$$

I_0 = Ausgangsintensität, ϵ = molarer Absorptionskoeffizient,
 c = Konzentration, l = Schichtdicke des Absorbers

Emissionsspektroskopie:

Materie kann auf verschiedenste Weise (inelastische Stöße mit Atomen, Molekülen, Ionen, Elektronen usw., Absorption von Photonen, chemische Reaktionen) Energie aufnehmen. Wird diese ganz oder teilweise durch Emission von Strahlung **direkt** wieder abgeben, spricht man von Fluoreszenz. Erfolgt die Abstrahlung mit **zeitlicher Verzögerung**, so wird dies Phosphoreszenz genannt. Stammt die Energie der auftretenden Emissionen aus einer chemischen Reaktion (z. B. in Flammen), so spricht man von Chemilumineszenz. Durch das Messen des Lichtes als Spektrum kann so Information über die Materie erhalten werden.

Spektren unterteilen sich je nach der Art ihres Aussehens in verschiedene Typen: Man unterscheidet *kontinuierliche Spektren* von *diskontinuierlichen Spektren*. Letztere lassen sich wiederum in *Linienpektren* (bei Atomen) und *Bandenspektren* (bei Molekülen) unterteilen.

Das Auftreten von kontinuierlichen Spektren ist z.B. bei metallischen Festkörpern (*Elektronengas-Modell* innerhalb eines Metallgitters) zu beobachten, die man durch starkes Erhitzen erst zum Glühen und schließlich zu hellem Leuchten anregen kann. Theoretisch läßt sich die Intensität dieser *thermischen Emission*, auch Wärmestrahlung genannt, durch das *Planck'sche Strahlungsgesetz* beschreiben, welches streng genommen nur für das Modell der *schwarzen Hohlraumstrahlung* gilt. Für die Strahlungsdichte ρ dieser Strahlung gilt:

$$(2) \quad \rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \nu^3 \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu$$

$\rho(\nu, T) d\nu$ = Strahlungsenergie pro Volumeneinheit im Frequenzbereich von ν bis $\nu + d\nu$ bei der Temperatur T , c = Lichtgeschwindigkeit, h = *Planck'sches Wirkungsquantum*, k = Boltzmann-Konstante

Die starke Abhängigkeit der Gesamtemissionsintensität (Gesamtintensität) J von der Temperatur wird durch das *Stefan-Boltzmann-Gesetz* wiedergegeben:

$$(3) \quad J(T) = \sigma \cdot T^4 \quad \sigma = \text{Proportionalitätskonstante}$$

Körper, die alle auffallende Strahlung absorbieren, werden als schwarze Körper bezeichnet. Manche praktisch wichtigen Lichtquellen entsprechen in der Abhängigkeit ihrer Intensität von der Wellenlänge den schwarzen Strahlern gem. Gl. (2), zeigen jedoch eine um einen annähernd konstanten Faktor kleinere Intensität. Sie werden als graue Strahler bezeichnet (z.B. Wolframlampe).

Diskontinuierlichen Spektren, (Linien- und Bandenspektren) werden synonym auch als *Atomspektren* bzw. *Molekülspektren* bezeichnet.

Die Ursache für das Aussehen dieser Spektrentypen liegt in den verschiedenen Energieformen, die sich in der jeweiligen Materie anregen lassen. Der einfachste Spektrentyp, das Linienspektrum, resultiert aus der Tatsache, daß in Atomen nur eine Energieform angeregt werden kann, nämlich die *elektronische Energie* (E_{el}). Die beobachteten Atomlinien entsprechen in einem Emissionsspektrum somit den Energiedifferenzen, die bei Elektronenübergängen innerhalb eines Atoms frei werden.

Das einfachste Linienspektrum wird von angeregten Wasserstoffatomen emittiert. Das Wasserstoffatom besteht aus einem positiv geladenen Proton als Atomkern (Durchmesser etwa 10^{-14} m) und einem um den Kern kreisenden, negativ geladenen Elektron, das die Atomhülle bildet (Durchmesser etwa 10^{-10} m). Aus seinem, wegen dieses einen Elektrons besonders einfachen Linienspektrums im sichtbaren Wellenlängenbereich (etwa 400 bis 800 nm), erkannte der Baseler Realschullehrer Balmer, daß die Lage der sichtbaren Wasserstofflinien einem einfachen gesetzmäßigen Zusammenhang gehorcht.

Man bezeichnet eine solche gesetzmäßige Folge von Linien als Serie und ordnet die Linien bestimmten Energienstufen der Atomhülle zu. J. Rydberg fand 1889, daß sich nicht nur die Lage der Linien im Spektrum des Wasserstoffatoms durch eine Formel

beschreiben läßt, sondern daß es auch möglich ist, die Linienspektren z.B. der Alkalimetalle durch eine ähnliche Formel zu berechnen. Ihm zu Ehren wurde die in diesen Gleichungen auftretende Konstante Rydberg-Konstante genannt.

Für die Balmer-Serie des Wasserstoffatoms gilt:

$$(4) \quad \tilde{\nu} = R * \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{mit } n_2 = 3, 4, 5, \dots$$

und $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \text{Wellenzahl}$

Die Wellenzahl gibt die Anzahl der im Vakuum auf 1 cm Lichtweg fallenden Wellenlängen an (Einheit: cm^{-1}) und ist ein Maß für die Energie des emittierten Lichtes. Die Rydberg-Konstante hat hier ebenfalls die Dimension cm^{-1} . $R/4$ ist der Grundterm, R/n_2^2 ist der Laufterm der Balmer-Serie. Das Wasserstoffatom hat noch mehr Serien, deren Linien sich entsprechend Gl. (4) aus zwei Termen kombinieren lassen:

$$(5) \quad \tilde{\nu} = R * \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{mit } n_1 = 1, 2, 3, 4, \dots \quad \text{und } n_2 > n_1$$

Eine Serie entsteht, wenn man n_1 festhält und n_2 die ganzen Zahlen von $n_1 + 1$ an aufwärts durchlaufen läßt. Da die $1/n^2$ dabei immer kleiner werden, drängen sich die Linien immer mehr zusammen und konvergieren gegen die Seriengrenze R/n_1^2 . Eine Deutung der in den Gl. (4) und (5) dargestellten Zusammenhänge wird von Niels Bohr in seiner Atomtheorie gegeben.

Sie basiert auf folgenden Postulaten (Bohr'sche Postulate):

- 1) Wegen der Existenz stabiler Atome muß es stabile Elektronenbahnen geben, auf denen Elektronen strahlungslos den Kern umkreisen.
Für diese Bahnen gilt für das Elektron ein Kräftegleichgewicht:
Coulombkraft $K_C = \text{Zentrifugalkraft } K_Z$
- 2) Jede Bahn entspricht einem bestimmten Energiezustand des Atoms (E_n).
Strahlung wird nur beim Übergang zwischen zwei stationären Zuständen emittiert oder absorbiert. Die Frequenz ν der Spektrallinien ergibt sich aus der Energiedifferenz der stationären Zustände:

$$(6) \quad \Delta E = h * \nu = E(n_2) - E(n_1), \quad \text{wo } E(n_2) \rightarrow E(n_1) = \text{Emission}$$

$E(n_1) \rightarrow E(n_2) = \text{Absorption}$

3) Nicht jeder beliebige Bahnradius ist erlaubt, sondern nur solche, auf denen der Drehimpuls des Elektrons ein ganzzahliges Vielfaches von \hbar ist:

$$(7) \quad m * v * r = n * \hbar \quad \text{wobei } \hbar = h/2\pi$$

n heißt Hauptquantenzahl und kann Werte 1,2,3.. annehmen.

Diese "Schalen" werden entsprechend als K-, L-, M-,... Schale benannt.

Aus den Postulaten ergibt sich, daß die Radien der Schalen mit n^2 zunehmen:

$$(8) \quad r_n = n^2 * r_B \quad \text{mit } r_B = 52,9 \text{ pm (Bohr'scher Radius)}$$

Die Gesamtenergie der n -ten Bahn setzt sich aus potentieller und kinetischer Energie des Elektrons zusammen. Sie ist negativ und wird mit $1/n^2$ größer.

$$(9) \quad E_{ges(n)} = E_{pot} + E_{kin} = - \frac{m * e^4}{8 * \epsilon_0^2 * h^2} * \frac{1}{n^2}$$

Die Wellenzahlen der Spektrallinien, die beim Übergang von der Bahn n_2 zur Bahn n_1 emittiert werden, ergeben sich zu (vergl. Gl. (5)):

$$(10) \quad \bar{\nu}_{21} = \frac{E(n_2) - E(n_1)}{h * c} = \frac{m * e^4}{8 * \epsilon_0^2 * c * h^3} * \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R * \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Die Naturkonstanten werden zur Rydberg-Konstante R [cm^{-1}] zusammengefaßt

Bei einem Molekül sind neben (E_{el}) noch zwei weitere Energieformen anregbar: *Schwingungen* entlang chemischer Bindung (E_{vib}), sowie *Rotationen* des gesamten Moleküls (E_{rot}).

Normalerweise setzt sich das Spektrum eines Moleküls im Bereich des sichtbaren Lichts daher additiv aus drei Energieformen zusammen:

$$11) \quad E_{ges} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

Dies führt zu den im Vergleich zu den Linienspektren weit komplexeren Bandenspektren bei Molekülen.

Aufgabe:

Von verschiedenen Lichtquellen (Wolframlampe, Quecksilberdampf-Niederdrucklampe, Erdgasflamme, Leuchtstofflampe („Neonröhre“) und Wasserstoff-Entladungslampe wird ein Spektrum aufgenommen. Die Emissionsintensität wird als Funktion der Wellenlänge aufgezeichnet, die Spektren werden ausgemessen und die verschiedenen Erscheinungsformen diskutiert. Aus der spektralen Lage der Balmerlinien des Wasserstoffatomspektrums wird die Rydberg-Konstante bestimmt und ein Termschema des H-Atoms angefertigt.

Zum Versuchsaufbau:

Der Aufbau zur Aufnahme von Emissionsspektren besteht aus vier Komponenten

- einer zu untersuchenden Licht-, bzw. Emissionsquelle,
- einem dispersivem Element (z.B. Monochromator),
- einem Detektionssystem (z.B. Photomultiplier (SEV)) und
- einem Datenaufzeichnungsgerät (z.B. Schreiber (analoge Signale), Computer (digitale Signale)) und ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

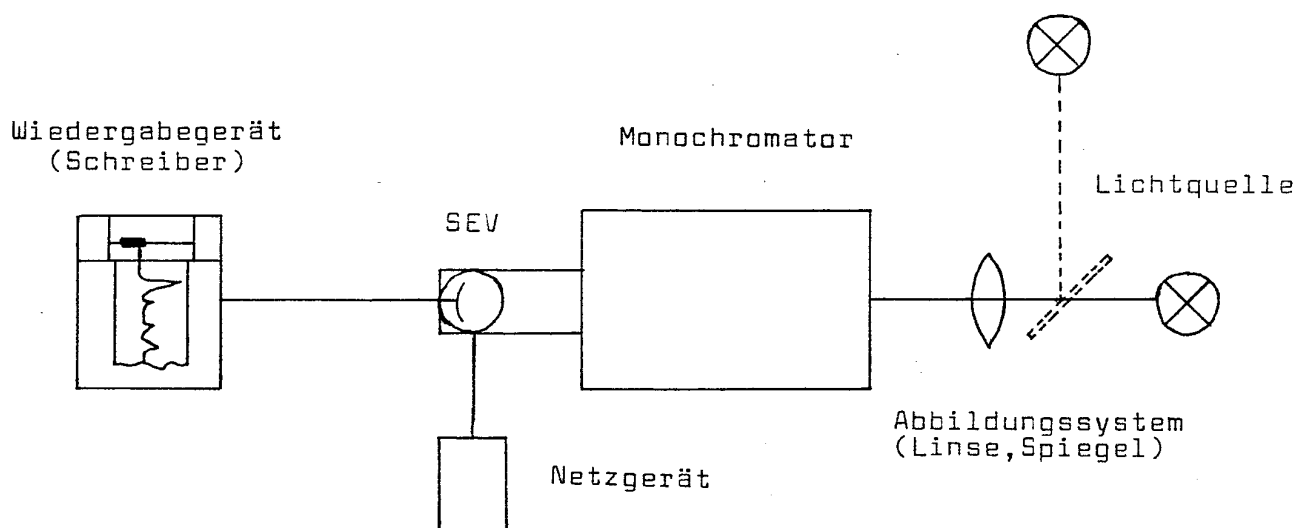


Abb. 1: Schematischer Aufbau der Versuchsanordnung

Als dispersives Element bezeichnet man einen Gegenstand, der einfallendes Licht auf Grund seiner Welleneigenschaft in Abhängigkeit seiner Wellenlänge stufenlos aufspalten kann. Beispiele hierfür sind Prismen oder Gitter.

In unserem Fall wird ein **Gittermonochromator** benutzt:

Er besteht aus 2 Spalten und einem *Beugungsgitter*, wobei aus dem einfallenden polychromatischen Licht in Abhängigkeit vom Einfallswinkel nur noch Licht einer Wellenlänge (monochromatisches Licht) durch den Austrittsspalt gelangt. Durch Drehen des Gitters lassen sich somit nacheinander verschiedene Wellenlängen selektieren und damit ein Spektrum aufzeichnen. Bei der Arbeit mit einem Gittermonochromator ist zu beachten, daß aufgrund der Funktionsweise auch *Licht höherer Ordnung* entstehen kann, welches nicht von der Lichtquelle emittiert wird.

Als Detektionssystem wird ein **Photomultiplier** verwendet:

Trifft ein Photon mit ausreichender Energie auf eine Photokathode, so tritt, auf Grund der Teilcheneigenschaft des Lichtes, nach dem Prinzip des *photoelektrischen Effektes* (Albert Einstein) ein Primärelektron aus. Dies kann durch anliegende Hochspannung von 780 V (Beschleunigungsspannung) so stark beschleunigt werden, daß an der nächsten *Dynode* von einem Elektron mehrere weitere Elektronen herausgeschlagen werden. Wiederholt sich dieser Vorgang an einer Kaskade von Dynoden mehrmals, so erhält man schließlich einen meßbaren Elektronenstrom (Photostrom). Dieser Strom kann durch den an einem Widerstand auftretenden Spannungsabfall mit Hilfe eines Kompensationsschreibers auf Papier aufgezeichnet werden. Alternativ dazu wird der Photostrom mittels Digitalvoltmeter und Computerprogramm aufgenommen und ausgedruckt.

Die Durchführung ist verteilt auf 2 aufeinanderfolgende Praktikumstage:

Tag 1: Vertraut machen mit der Versuchsanordnung, Aufnahme der Spektren:

- 1) Der Photomultiplier ist äußerst empfindlich für ultraviolettes und sichtbares Licht: Deshalb nur einschalten, wenn sichergestellt ist, daß keine Überlastung eintreten kann (schmale Spalte am Monochromator).
- 2) Vergewissern Sie sich, daß kein Licht anderer Lichtquellen stört!
- 3) Schauen Sie sich die Spektren durch das Handspektroskop an (außer Hg-Lampe).
- 4) Vor Aufnahme jedes Spektrums müssen zuvor verschiedene Parameter jeweils neu optimiert werden:
 - a) Die Lichtquelle ist so zu positionieren, daß möglichst viel Licht in den Monochromator fällt.
 - b) Das Spektrum muß von Hand im zu messenden Wellenlängenbereich einmal „durchgescannt“ werden um das Maximum der Emission festzustellen.
 - c) Die Spalten des Monochromators sind dabei so einzustellen, daß der maximale Photostrom 300 mV nicht übersteigt.
- 5) Nehmen Sie die Emissionsspektren der Lichtquellen (außer H₂-Lampe) im Bereich von 200 nm bis 700 nm mit Digital-Voltmeter und Computer auf.

Achtung! Der Antrieb des Monochromators ist sehr empfindlich. Verstellen der Geschwindigkeit oder Laufrichtung erst vornehmen, wenn das Gerät angehalten wurde. Den Monochromator nicht wesentlich unter 200 nm oder über 700 nm weiterlaufen lassen!

Wichtig:

- 1) **Nicht mit ungeschütztem Auge auf die Hg-Lampe schauen!**
- 2) Achten Sie darauf, daß die beiden Spalte gleich weit geöffnet sind.

Auswertung:

- 1) Drucken Sie die Spektren aus und erklären Sie auf deren Rückseite die Funktionsweise der Lichtquelle und das Zustandekommen des entsprechenden Spektrentyps. (Namen auf die Spektren)
- 2) Ermitteln Sie beim Hg-Spektrum die Wellenlängen der Linien. (Lineal / Taschenrechner mitbringen)
- 3) Tragen Sie die Hg-Linien in die vorgegebene Tabelle ein und ermitteln Sie die Genauigkeit des Monochromators.

Tag 2: Messen und Auswerten des H-Atomspektrums:

Aus der spektralen Lage der Balmerlinien des Wasserstoffatomspektrums wird die Rydberg-Konstante bestimmt. Rechnen Sie hierzu die Wellenlängen in Wellenzahlen um und ordnen Sie die Linien den entsprechenden Laufzahlen n_1 und n_2 zu.

- 1.) Nehmen Sie das H-Atom-Emissionsspektrum im Bereich von 350 nm bis 700 nm mit dem Analogschreiber auf. (Einstellungen: Schreiber 200mV, Papiervorschub 50 mm/min, Monochromator 2Ångström/s).
- 2.) Wiederholen Sie die Aufnahme im Bereich von 350 – 450 nm mit höherer Empfindlichkeit (Einstellungen: Schreiber 10mV, Papiervorschub 50 mm/min, Monochromator 1Ångström/s).
- 3.) Messen Sie die Linien aus und ordnen Sie diese in der gegebenen Tabelle den entsprechenden Übergängen zu. Korrigieren Sie die Linien gegebenenfalls um die ermittelte Monochromatorungenauigkeit.
- 4.) Rechnen Sie die Wellenlängen in Wellenzahlen um und ermitteln Sie die Rydberg-Konstante im Rahmen Ihrer Fehlergrenzen.
Liegt der Lit.-Wert innerhalb der Fehlergrenzen Ihrer Messung?
- 5.) Zeichnen Sie auf das vorgegebene Millimeterpapier ein **maßstabgetreues Termschema** des Wasserstoffatoms (Energie in cm^{-1}).
- 6.) Beantworten Sie die gegebenen Zusatzfragen.

Anmerkung:

Versehen Sie alle Spektren und Blätter mit Namen und Matr.-Nummer, da sie in einer persönlichen Sammelmappe verbleiben.

Zubehör:

Taschenlampe, Quecksilberdampf-Niederdrucklampe mit Netzgerät und Schutzrohr, Bunsenbrenner, H-Entladungslampe, Gittermonochromator, Photomultiplier mit Netzgerät, Flachsreiber, Computer, Digitalvoltmeter, Handspektroskop