

5.2.3 Emissions- und Absorptionsspektren, Resonanzfluoreszenz

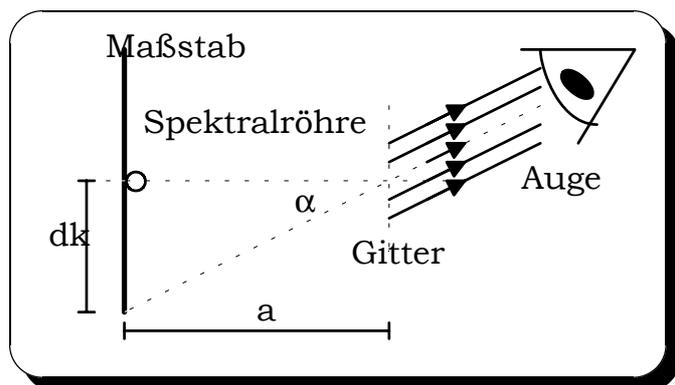
Das Wasserstoffspektrum

Bunsen und Kirchhoff haben bereits 1859 die so genannte Spektralanalyse begründet, bei der das von chemischen Elementen unter bestimmten Bedingungen (z. B. beim Zünden einer Gasentladung) emittierte Licht durch Prismen oder Gitter spektral zerlegt wird. Aus dem dabei entstehenden Spektrum können Rückschlüsse auf den Bau der Atomhülle gezogen werden.

Das Licht von Spektrallampen besteht i. a. aus Anteilen bestimmter Wellenlängen, d. h. nach der Zerlegung durch ein Gitter erhält man ein Linienspektrum, dessen Zusammensetzung von der verwendeten Atomart abhängt.

Am Beispiel des Wasserstoffatoms soll untersucht werden, inwieweit sich mit Hilfe seiner Spektrallinien Aussagen über den Atombau machen lassen.

Versuch:



Eine gasgefüllte Spektralröhre wird so aufgestellt, dass ihre dünne hell leuchtende Kapillare senkrecht vor einem Maßstab angebracht ist.

Ergebnis: Blickt man durch ein optisches Gitter zur Röhre hin, so sieht man vor dem Maßstab das Linienspektrum des Füllgases.

Erklärung: Das unter dem Winkel α gebeugte Licht einer bestimmten Wellenlänge gelangt praktisch parallel ins Auge und wird auf der Netzhaut als farbiges Bild der Spektralröhre gesammelt. Das Auge verlängert die zu ihm gelangenden Strahlen nach rückwärts, so dass die Spektrallinien auf dem Maßstab zu liegen scheinen (subjektive Betrachtung des Linienspektrums).

Aus den Gleichungen

$$\tan \alpha = \frac{d}{a} \text{ und } k \cdot \lambda = b \cdot \sin \alpha \quad (\alpha: \text{Gitterkonstante})$$

lässt sich die zu einer bestimmten Spektrallinie gehörige Wellenlänge λ berechnen:

$$\lambda = \frac{b}{k} \cdot \sin(\arctan \frac{d}{a}).$$

Für die verschiedenen Farben der einzelnen Linien erhält man so folgende Wellenlängen:

Farbe	Wellenlänge
violett	410 nm
indigo	434 nm
grün	486 nm
rot	656 nm

Der Basler Gymnasiallehrer Balmer (1825 - 1898) fand 1885 nach vielem Probieren und ohne dass eine Theorie dazu existierte, dass für die Frequenzen der sichtbaren und einiger ihnen im UV benachbart liegender Frequenzen dieser nach ihm so genannten "Balmer-Serie" gilt:

$$f = f_R \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ mit } n_2 \in \{3, 4, 5, \dots\},$$

wobei die Konstante f_R (Rydbergfrequenz) den Wert

$$f_R = 3,288 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

hat. In dieser Serienformal treten die Frequenzen als Differenzen zweier gleich gebauter Terme

$$\frac{f_R}{2^2} \text{ und } \frac{f_R}{n_2^2}$$

auf. Erst 1913 konnte Niels Bohr (1885 - 1962, Nobelpreis 1922) dieses physikalisch unverständliche Ergebnis zufrieden stellend deuten, indem er auf es die Quantengleichung

$$\Delta W = h \cdot f$$

anwandte. Dann erhält man nämlich $h \cdot f = h \cdot f_R \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ bzw.

$$\Delta W = W_{n_2} - W_2 \text{ mit } W_{n_2} = -h \cdot f_R \cdot \frac{1}{n_2^2} \text{ und } W_2 = -h \cdot f_R \cdot \frac{1}{2^2}.$$

Anmerkungen:

1. Die Gleichung für die Frequenzen kann auf Wellenlängen bzw. deren Kehrwerte umgeschrieben werden:

$$f = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c} = \frac{f_R}{c} \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_H \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

mit R_H (Rydbergkonstante für Wasserstoff) = $1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.

2. Die zunächst sinnlos erscheinenden Minuszeichen in den Energietermen werden später bei der Behandlung des Bohrschen Atommodells nochmals gerechtfertigt!

Nach Überlegungen von Bohr wird von einem Atom ein Quant der Energie

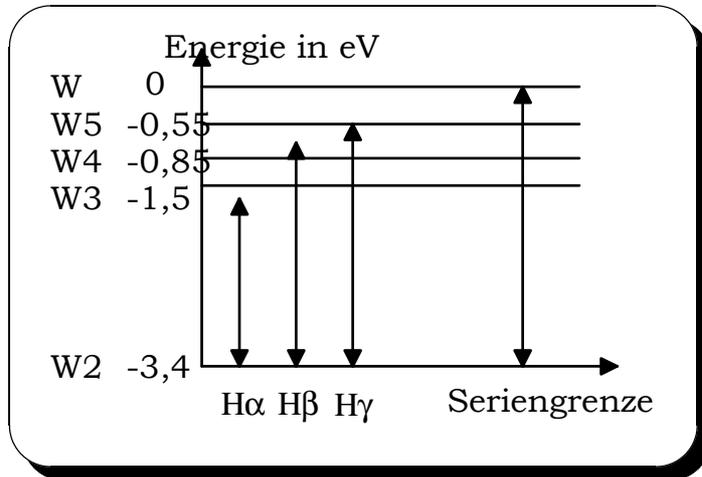
$$\Delta W = h \cdot f$$

in dem Augenblick ausgesandt, in dem ein "Quantensprung" von einem Energieniveau W_{n_2} auf das Niveau W_2 stattfindet. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Energieniveaus zeichnerisch in einem sog. Energieniveauschema darstellt. Dabei ist es üblich, den Nullpunkt der Energieskala durch den Term

$$W_{n_2} = -\frac{h \cdot f_R}{n_2^2} \text{ für } n \rightarrow \infty \text{ zu } W_\infty = 0$$

willkürlich festzulegen. (Dies entspricht der Festlegung des Nullniveaus beim Gravitations- und Coulombpotential.) Die Pfeile geben die Energiesprünge von oberen Niveaus W_{n_2} ($n > 2$) zum tiefsten Niveau W_2 der Balmer-Serie an.

Skizze:



Es dauerte nicht lange, bis die Balmer-Gleichung auf weitere Linien des Wasserstoffs ausgedehnt werden konnte, die sich nicht im sichtbaren Bereich des Spektrums befinden. Sie gehorchen einer modifizierten Balmer-Gleichung:

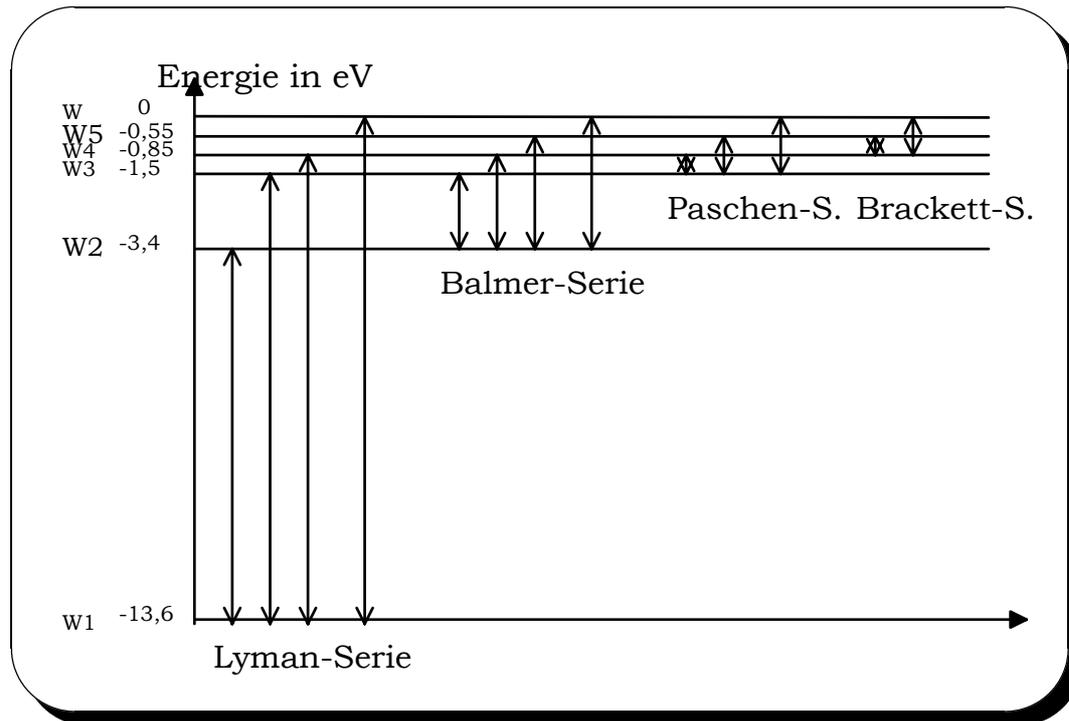
$$h \cdot f = W_2 - W_1 = f_R \cdot h \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (n_1 \in \{1, 2, 3, 4, \dots\}, n_2 > n_1).$$

Die zu einem n_1 gehörenden Linien wurden zu einer Serie zusammengefasst (Ein Beispiel: Alle Linien mit $n_1 = 2$ gehören zu Balmer-Serie.). Für die einzelnen Frequenzen und die zugehörigen Serien gilt:

Frequenz	Serienname	Frequenzbereich
$f = f_R \cdot \left(1 - \frac{1}{n^2} \right), n \in \{2, 3, 4, \dots\}$	Lyman-Serie, 1906	UV
$f = f_R \cdot \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right), n \in \{3, 4, 5, \dots\}$	Balmer-Serie, 1885	sichtbar
$f = f_R \cdot \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{n^2} \right), n \in \{4, 5, 6, \dots\}$	Paschen-Serie, 1908	IR
$f = f_R \cdot \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{n^2} \right), n \in \{5, 6, 7, \dots\}$	Brackett-Serie, 1922	IR
$f = f_R \cdot \left(\frac{1}{25} - \frac{1}{n^2} \right), n \in \{6, 7, 8, \dots\}$	Pfund-Serie, 1924	IR

Im Energieniveauschema lassen sich die einzelnen energetischen Übergängen und Serien wiederum recht anschaulich darstellen:

Skizze:



Eine außerordentlich wichtige Eigenschaft der Atome wird aus dem Energieniveauschema offensichtlich: Atome können offenbar nur scharf bestimmte und durch "Quantenzahlen n " charakterisierte Energiewerte annehmen; andere Energiewerte sind nicht erlaubt. Der Zustand W_1 mit $n = 1$ heißt Grundzustand, alle übrigen Zustände heißen angeregte Zustände.

Durch Energiezufuhr kann ein Atom im Grundzustand auf höhere Niveaus gehoben, "angeregt" werden. Es bleibt dann im allgemeinen kurze Zeit (ca. 10^{-8} s) in diesem Zustand und fällt dann wieder in den Grundzustand oder in einen anderen erlaubten Zustand zurück, wobei die der Differenz der beiden Zustände entsprechende Energie abgestrahlt wird.

Zusammenfassung: Nach den Vorstellungen von Bohr und der heutigen Quantentheorie kann das Wasserstoffatom nur diskrete, durch Quantenzahlen gekennzeichnete Energieniveaus besitzen; die Energie des Atoms ist also gequantelt. Durch Energiezufuhr kann das Atom auf höhere Energieniveaus "gehoben", also angeregt werden. Die Abgabe der Energie ΔW bei einem Quantensprung erfolgt durch Emission eines Photons. Für dessen Frequenz gilt $\Delta W = h \cdot f$. Diese Gleichung erklärt zusammen mit der Energiequantelung im Atom die scharfen Spektrallinien.

Anregung von Atomen

Atome strahlen Photonen bestimmter Frequenz nur ab, wenn sie vorher angeregt wurden, d. h. wenn Elektronen auf energiereichere Bahnen gehoben wurden. Nach kurzer Verweilzeit ($t \approx 10^{-8}$ s) fallen sie auf energieärmere Bahnen zurück und geben Strahlung bestimmter Frequenzen ab.

Atome können auf verschiedene Weise angeregt werden:

1. Aufheizen von Gasen,
2. Auftreffen von elektrisch beschleunigten Gasionen und Elektronen auf Gasmoleküle in Gasentladungsröhren (z. B. in den verwendeten Spektrallampen),
3. Auftreffen schneller Elektronen auf Hindernisse (z. B. die Anode einer Röntgenröhre),
4. Wechselwirkung zwischen Photonen und Materie (Fotoeffekt, Comptonneffekt, Umkehrung der Spektrallinien, Fluoreszenz, Phosphoreszenz).

Die Emissionsspektren zeigen, dass angeregte Atome Strahlungsenergie nur in ganz bestimmten "Portionen" der Größe $W = h \cdot f$ abgeben können und dabei von einem höheren zu einem tieferen Energiezustand übergehen. Es ist daher zu vermuten, dass die Atome auch nur bestimmte Energiebeträge "absorbieren", d. h. aufnehmen können.

Beispiele für die Richtigkeit dieser Vermutung werden im folgenden besprochen:

1. Franck-Hertz-Versuch (vgl. letztes Kapitel)
2. Umkehrung der Natriumlinie
3. Röntgenspektren
4. Absorptionsspektren

a) Resonanzfluoreszenz:

V 1.: Ein luftleerer Glaskolben mit einem Tropfen metallischen Natriums wird mit verschiedenen Spektrallampen beleuchtet.

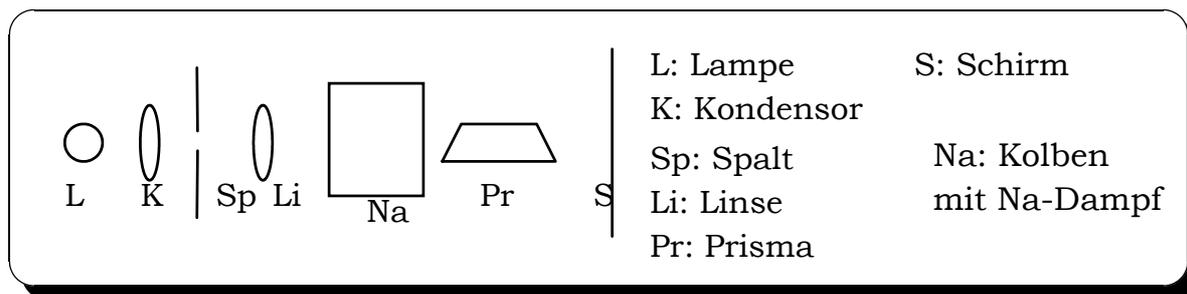
Ergebnisse: Nur bei Bestrahlung mit der Natriumdampfampe leuchtet der kalte Dampf hell auf, während in Strahlrichtung die Intensität des Natriumlichts deutlich abnimmt.

V 2: Mit einer Natriumdampfampe wird eine Bunsenflamme beleuchtet, über die man einen mit Kochsalz gefüllten Löffel hält.

Ergebnis: Beim Verbrennen wirft die Flamme einen kräftigen Schatten.

V 3 (Umkehrung der gelben Natriumlinie):

Das weiße Licht einer Kohlebogenlampe fällt auf einen Kohärenzspalt, der mit einem guten Objektiv auf einen weit entfernten Schirm abgebildet wird. Ein Geradsichtprisma hinter der Linse erzeugt auf dem Schirm ein helles kontinuierliches Spektrum. In den Strahlengang wird dann ein luftleerer Glaskolben mit etwas metallischem Natrium gebracht, der in einem Ofen auf ca. 230 °C erhitzt wurde.



Ergebnis: Vor dem Einbringen des Glaskolbens sticht bereits die gelbe Na-Emissionslinie hervor, die im allgemeinen bereits aufgrund von Na-Verunreinigungen der Kohlen auftritt. Danach tritt an derselben Stelle des Spektrums eine fast schwarze Linie auf.

Deutung aller drei Versuche: Die Na-Atome werden durch Licht bestimmter Frequenz angeregt (Resonanzabsorption). Die angeregten Atome geben dieses absorbierte Licht danach wieder in alle Richtungen ab; daher wird die Intensität des Na-Lichts in der ursprünglichen Richtung stark geschwächt (Resonanzfluoreszenz).

b) Absorptionsspektren, Fraunhofersche Linien:

Wenn man den obigen Versuch mit den atomaren Dämpfen anderer Elemente ausführt, dann erhält man deren sog. Absorptionsspektrum.

Josef von Fraunhofer erkannte bereits 1814, dass dieser Prozess im Großen auf der Sonne und den Fixsternen abläuft: Aus dem kontinuierlichen Licht, das die Sonnenoberfläche aussendet, werden die Linien ausgefiltert, die zu Gasen gehören, die sich oberhalb der eigentlich leuchtenden Schicht, der Photosphäre der Sonne, befinden. Da man aus Laborversuchen ihre Zuordnung zu den Elementen kennt, kann man aus den Fraunhoferschen Linien auf die Beschaffung der Gashülle der Sonne schließen. Man kann sogar ihre Anteile im Weltall abschätzen.

Anmerkung:

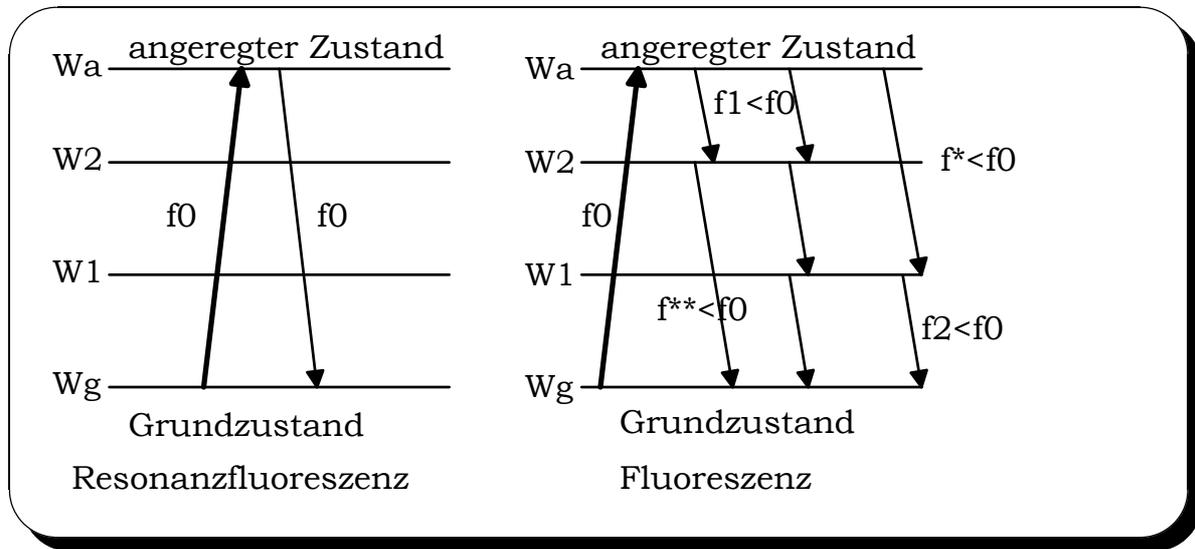
Das Element Helium wurde 1868 durch zunächst noch unbekannte Absorptionslinien auf der Sonne entdeckt und konnte erst 1882 auch in Erdgasquellen nachgewiesen werden.

Moleküle haben aufgrund ihres komplizierteren Aufbaus auch kompliziertere Spektren als Atome. Sie sind durch Banden, d. h. Teile von scheinbar kontinuierlichen Spektren, gekennzeichnet.

c) Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Unter Fluoreszenz versteht man die Lichtemission durch Atome oder Moleküle, die unmittelbar vorher angeregt wurden, z. B. durch Absorption von Licht oder durch Elektronenbeschuss. Anders als bei der Resonanzfluoreszenz springen die angeregten Atome hier nicht unmittelbar aus dem

angeregten Zustand in den Grundzustand zurück, sondern über Zwischenzustände (vgl. Skizze).



Deshalb sind die Quanten des gestreuten Lichts energieärmer, d. h. langwelliger. Damit kann sogar unsichtbares UV in sichtbares Licht umgewandelt werden; dies geschieht im Leuchtstoff von Leuchtstoffröhren, in den optischen Aufhellern in Waschmitteln, Umwandlung unsichtbarer Strahlung in Fernseh-, Oszillographen- und Röntgenschirmen).

Manche Stoffe (z. B. Zinksulfid mit Spuren von Kupfer) leuchten nach der Anregung längere Zeit im Dunkeln nach; sie phosphoreszieren. Dabei werden Elektronen im Kristallgitter aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben und dort einige Zeit wegen der Cu-Atome festgehalten. Durch die Wärmebewegung freigeschüttelt, fallen die Elektronen ins Valenzband dieses Licht-Akkus zurück und liefern - wie eine Leuchtdiode - Lichtquanten. Nicht die Photonen werden gespeichert, sondern ihre Energie. Ziffern und Zeiger von Uhren werden oft mit solchen phosphoreszierenden Stoffen bestrichen. Sie enthalten keinen Phosphor!