

Versuch D 5: Spektralanalyse

1. Literatur: Bergmann-Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 3: Optik
 Pohl, Optik und Atomphysik
 Walcher, Praktikum der Physik

Stichworte: Prismenspektrometer, Gitterspektrometer, Emissionsvermögen von Gasen, Beugung, Dispersion, Brechungsgesetz

2. Grundlagen

2.1 Linienspektrum

Das einfachste und bekannteste Modell, das Aufschluss über den mikroskopischen Bau der Atome gibt, ist das *Bohrsche Atommodell*. Dieses Modell, von Bohr zunächst für das Wasserstoffatom aufgestellt, verbindet die Gesetze der klassischen mit denen der Quantenmechanik. Ähnlich wie in einem mikroskopischen Planetensystem kreisen im Atom die Elektronen auf festen Bahnen um den Atomkern, d.h. es sind für die Elektronen energetisch nur bestimmte, feste Bahnen erlaubt (Quantenzustände). Die Energie dieser Zustände nimmt mit zunehmender Entfernung von Atomkern zu, der energetische Abstand jeweils benachbarter Bahnen jedoch ab.

Will man ein Elektron z.B. von der innersten Bahn, auf der es die Energie E_1 besitzt, auf die (energetisch) nächst höhere Bahn mit der Energie E_2 bringen, so ist dazu ein definierter Energieaufwand $\Delta E = E_2 - E_1$ notwendig. Umgekehrt wird diese Energiedifferenz frei, wenn das Elektron von der zweiten auf die erste Bahn zurückfällt. Die freigesetzte Energie wird dabei als Lichtwelle nach außen abgestrahlt, wobei das Licht eine bestimmte Frequenz ν hat, die durch die Beziehung $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$ gegeben ist; h ist das Plancksche Wirkungsquantum ($h = 6,625 \times 10^{-34} \text{ W s}^2$). Mit der Beziehung $\lambda = c/\nu$ ist damit auch die Wellenlänge λ des Lichts festgelegt, da die Lichtgeschwindigkeit c eine Konstante ist. (Wie groß ist c ?).

Atome, die schwerer als das H-Atom sind, d.h. deren Kerne mehr positive Ladung (Protonen) (und auch Neutronen) aufweisen, besitzen (aus Neutralitätsgründen) auch mehr Elektronen. Diese verteilen sich im Atom nach bestimmten Gesetzen auf feste Bahnen, welche in Schalen um den Atomkern angeordnet sind. Die energetische Lage der Bahnen ändert sich dabei von Element zu Element. Dies bedeutet, dass bei Übergängen der Elektronen zwischen den Bahnen von Element zu Element ganz verschiedene und damit für ein Element jeweils charakteristische

Lichtwellen (Linien auf der Spektralskala) ausgesandt werden. Erfolgen Übergänge zwischen mehreren Niveaus gleichzeitig, so wird ein elementtypisches sog. *Linienspektrum* ausgestrahlt. Man beachte noch, dass Übergänge zwischen Energieniveaus, die mit Elektronen voll besetzt sind, nicht erfolgen können. Bei den optischen Linienspektren hat man es mit Übergängen von Elektronen in den äußersten (unbesetzten oder nur teilweise besetzten) Schalen der Atome zu tun. Die Wellenlängen des ausgestrahlten Lichts liegen dabei im sichtbaren Spektralbereich (400-800 nm) oder im angrenzenden Gebiet (infrarot, ultraviolett).

Wie man experimentell Gase (oder Dämpfe) zum Leuchten, d.h. Aussenden der charakteristischen Linien bringt, ist z.B. von den Neonreklameröhren her bekannt. Man bringt das Gas (Dämpfe von Flüssigkeiten oder verdampften Feststoffen) in eine evakuierte Röhre unter nicht zu hohem Druck ein und legt eine Hochspannung an. Durch Stöße mit Ionen und Elektronen werden die Gasatome *angeregt*, d.h. ihre Elektronen auf energetisch höhere Niveaus angehoben. Beim Zurückfallen auf die ursprünglichen Niveaus werden dann die charakteristischen Linien ausgesandt.

Zur Analyse ist es notwendig, das von den Gasatomen ausgesandte Licht nach seinen Spektralfarben zu selektieren. Dieses kann mit Hilfe eines optischen Gitters erfolgen, an dem das Licht gebeugt und durch konstruktive Interferenz in verschiedenen Richtungen, nach Farben sortiert, abgestrahlt wird. Häufiger

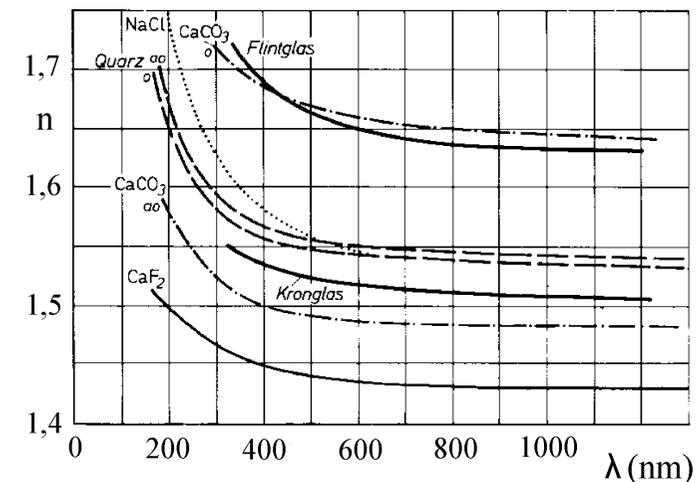


Abb.1: Dispersionskurven $n(\lambda)$ für verschiedene Prismenmaterialien

verwendet man jedoch für spektralanalytische Untersuchungen *Prismenspektrometer*, die zur Selektion der Spektralfarben die *Dispersion* des Lichtes durch das Prisma nutzen. Hierbei wird Licht unterschiedlicher Farbe (Frequenz) vom Prisma verschieden stark gebrochen. Die Abhängigkeit der Brechzahl n von der Frequenz ν bzw. Wellenlänge λ des Lichtes ist für das jeweilige Prisma charakteristisch (siehe Dispersionskurven, Abb.1). Nimmt man für ein bestimmtes Prisma den Verlauf $n(\lambda)$ mit einem bekannten Spektrum einmal auf (Eichkurve), lassen sich aus dieser Kurve die Frequenzen (das Linienspektrum) einer nicht bekannten Lichtquelle ablesen, wenn man ihre jeweiligen Brechzahlen bestimmt hat.

Die Brechzahl $n(\lambda)$ zeigt für viele Prismengläser im sichtbaren Bereich des Spektrums (400-800 nm) die sog. *normale* Dispersion. In diesem Fall nimmt n mit wachsender Wellenlänge λ ab (s. Abb. 1). Dieser Zusammenhang ergibt sich aus der frequenzabhängigen elektronischen Polarisierbarkeit der Atomhüllen des Prismenglases, welche durch das eindringende Licht zu erzwungenen Schwingungen angeregt werden.

2.2 Prismenspektrometer

Den prinzipiellen Aufbau eines Prismenspektrometers zeigt Abb.2. Das zu untersuchende Licht der Lichtquelle beleuchtet einen Spalt. Das von dort ausgehende divergente Lichtbündel durchläuft das Spaltrohr, fällt als Parallelstrahl in ein Prisma und tritt nach der Dispersion in ein auf unendlich eingestelltes Fernrohr. In der Brennebene des Fernrohrobjektivs entstehen so nebeneinander angeordnete Spaltbilder (Spektrallinien), die für die Lichtquelle charakteristisch sind. Ihre Lagen s auf einer horizontalen Skala sind ein Maß für den Brechungswinkel im Prisma und über die Dispersion $n(\lambda)$ von der Wellenlänge des Lichts abhängig. Anstatt in der Brennebene eine Skala direkt anzubringen, wird mittels des Skalenrohres das reelle Bild einer Skala in den Strahlengang projiziert.

Das Prismenspektrometer ist für eine absolute Wellenlängenmessung nicht geeignet. Die Skala muss deshalb mit Spektrallinien bekannter Wellenlänge geeicht werden. Dazu dient z.B. eine Heliumlampe. Durch die Auftragung der ermittelten Skalenteile s_i über einer geeigneten Funktion der bekannten Wellenlängen λ_i des Heliumlichtes erhält man eine Eichkurve (Winkeldispersionskurve). Mit deren Hilfe können die Wellenlängen der Spektren unbekannter Stoffe ermittelt und damit diese Stoffe analysiert werden. Die Winkeldispersion $s(\lambda)$ ist sowohl von der Dispersion $n(\lambda)$ als auch der Form des Prismas und der Justierung des Spektrometers abhängig. Die genaue Kenntnis dieses Zusammenhangs ist für die im vorliegenden Versuch durchzuführenden Analysen nicht notwendig.

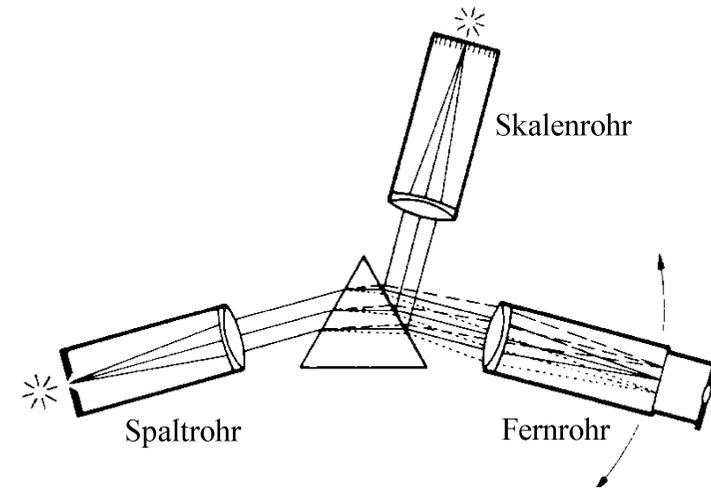


Abb.2: Prismenspektrometer

Eine für den Versuch geeignete Funktion $s(\lambda)$ zur Eichung des Spektrometers stellt die (empirische) linearisierte sog. *Hartmannsche Dispersionsformel*, Gl. (1) dar:

$$s = s_0 + \frac{A}{\lambda - \lambda_0} \quad (1)$$

Die Konstanten s_0 , A und λ_0 sind durch 3 Wertepaare s_i , λ_i aus dem Linienspektrum der Eichsubstanz (Helium) festgelegt. Man erhält s_0 und λ_0 aus den Beziehungen:

$$s_0 = \frac{\sum s_i \lambda_i (s_j - s_k)}{\sum \lambda_i (s_j - s_k)} \quad i, j, k = 1, 2, 3 \text{ u. zyklisch} \quad (2)$$

$$\lambda_0 = \frac{\sum \lambda_i s_i (\lambda_j - \lambda_k)}{\sum s_i (\lambda_j - \lambda_k)} \quad i, j, k = 1, 2, 3 \text{ u. zyklisch} \quad (3)$$

Die Konstante A kann entweder durch Einsetzen von s_0 und λ_0 sowie eines Wertepaares s_i , λ_i in Gl. (1) oder aus der Steigung der Eichgeraden ermittelt werden, die man aus der Auftragung $s - s_0$ über $(\lambda - \lambda_0)^{-1}$ erhält.

3. Aufgabenstellung

- 1. Aufgabe:** Ermitteln Sie mit Hilfe der im Fernrohr des Prismenspektrometers abgebildeten Skala die Lagen s der sichtbaren Spektrallinien des Heliums und ordnen Sie diese mittels der Spektraltafel (Tab. 1) den entsprechenden λ -Werten zu.
- 2. Aufgabe:** Berechnen Sie mit den Ergebnissen der 1. Aufgabe die Konstanten der Hartmannschen Dispersionsformel, Gl. (1), tragen Sie die beobachteten Skalenteile s gegen $(\lambda - \lambda_0)^{-1}$ für die entsprechenden Wellenlängen des Heliums auf und verbinden Sie die Messpunkte durch eine Gerade (Eichgerade).
- 3. Aufgabe:** Nehmen Sie die Emissionsspektren zweier Substanzen unbekannter Zusammensetzung auf und analysieren Sie die Substanzen mit Hilfe der in der 2. Aufgabe ermittelten Winkeldispersion und der Spektraltafel (Tab. 1).

4. Versuchsdurchführung und Auswertung

Nach Einstellen der Skalenbeleuchtung wird das Skalenbild im Fernrohr scharf abgebildet. Der Spalt des justierten Spektrometers wird mit einer Helium-Spektrallampe beleuchtet. Nach kurzer Einbrennzeit sieht man die Spaltbilder (Spektrallinien) im Fernrohr.

Für die Eichung des Spektrometers werden die Skalenteile s der im Fernrohr sichtbaren Spektrallinien des Heliums genau ermittelt, wobei die sehr schwach zu erkennenden Linien vernachlässigt werden können. Die ermittelten Skalenteile werden mit der Spektraltafel, Tab. 1, entsprechenden Wellenlängen zugeordnet. Zur Berechnung der Eichgeraden für die Winkeldispersion $s(\lambda)$ mittels Gln. (1) - (3) ist es zweckmäßig, je eine gut sichtbare Linie aus der Mitte und von den Rändern des Helium-Spektrums auszuwählen. Tragen Sie nach der Berechnung der Konstanten alle Skalenteile s über $(\lambda - \lambda_0)^{-1}$ auf Millimeterpapier auf und zeichnen Sie die Eichgerade. Prüfen Sie den linearen Zusammenhang der Messpunkte in der gewählten Auftragung.

Vor dem Spalt werden nun nacheinander die Lampen mit unbekannter Substanz aufgestellt und die Skalenteile der im Fernrohr sichtbaren Spektrallinien genau ermittelt. Aus der Winkeldispersion werden die zugehörigen Wellenlängen bestimmt. Durch Vergleich der Linienanordnungen mit denen der Spektraltafel werden die unbekannt Substanzen identifiziert.

Tab. 1: Spektrallinien einiger Elemente nach Elementen geordnet

Element (Symbol)			Element (Symbol)		
λ (nm)	Farbeindruck	Helligkeitseindruck	λ (nm)	Farbeindruck	Helligkeitseindruck
Wasserstoff (H)			noch Natrium (Na)		
656,28	rot	stark	567,57	gelbgrün	schwach
486,13	blaugrün	mittel	567,02	gelbgrün	schwach
434,05	violett	mittel	Kalium (K)		
410,17	violett	schwach	769,90	dunkelrot	stark
Helium (He)			766,49	dunkelrot	stark
706,54	dunkelrot	schwach	404,72	violett	mittel
667,82	rot	stark	404,41	violett	mittel
587,56	gelb	sehr stark	Cadmium (Cd)		
504,77	grün	schwach	643,85	rot	stark
501,57	grün	mittel	635,99	gelbrot	schwach
492,19	blaugrün	mittel	508,58	grün	stark
471,31	blau	schwach	479,99	blaugrün	stark
447,15	blau	stark	467,82	blau	stark
438,79	violett	schwach	441,46	blau	mittel
Lithium (Li)			Quecksilber (Hg)		
670,78	rot	stark	579,07	gelb	sehr stark
610,36	gelbrot	mittel	576,96	gelb	sehr stark
460,29	blau	schwach	546,07	grün	stark
Natrium (Na)			491,60	blaugrün	mittel
616,08	gelbrot	mittel	435,84	blau	stark
615,42	gelbrot	mittel	407,78	violett	mittel
589,59	gelb	stark	404,66	violett	mittel
589,00	gelb	mittel			

5. Fehlerbetrachtung

Schätzen Sie über die Eichgerade $s(\lambda)$ den Fehler in der Wellenlängenbestimmung der Spektrallinien der analysierten Substanzen ab, welcher aus einem Ablesefehler $\Delta s = \pm 0,01$ Skt. resultiert. Vergleichen Sie diesen Fehler mit dem mittleren Betrag der Abweichung der aus der Eichgeraden ermittelten Wellenlängen von den Werten in der Spektraltafel, Tab.1. Wie kann die Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung verbessert werden?

6. Fragen zur Selbstkontrolle

- 1) Welche Anregungsprozesse liegen der Lichterzeugung zugrunde?
- 2) Welche physikalische Größen charakterisieren die Eigenschaften und die Ausbreitung des Lichts?
- 3) Was bestimmt die Farbe des Lichts: Frequenz oder Wellenlänge?
- 4) Wie lautet das *Brechungsgesetz*?
- 5) Was ist der Unterschied zwischen *Beugung* und *Brechung*?
- 6) Was versteht man unter *Dispersion*?
- 7) Wie funktioniert ein Fernrohr?
- 8) Wovon hängt das *Auflösungsvermögen* eines Prismenspektralapparates ab?