

Versuch Nr.54

Messung von Lichtintensitäten (Spektroskopische Eigenschaften von Lichtquellen)

Stichworte:

Atom- und Molekülspektren, Emissionsspektren, schwarzer Körper (Strahler), grauer Strahler, Planck'sches Strahlungsgesetz, Stefan-Boltzmann'sches Gesetz, Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Chemilumineszenz, photoelektrischer Effekt, Photomultiplier (Sekundärelektronenvervielfacher, SEV), Monochromator

Literatur:

Lehrbücher der physikalischen Chemie:

Atkins, „Physikalische Chemie“

Gerthsen, Kneser, Vogel: Physik

Lehrbücher der Experimentalphysik, z.B.:

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 Analysen 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 Festkörper) 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. Die 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:

Hier wird die Licht abstrahlende Quelle direkt charakterisiert.

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.

Spektren lassen sich auch nach der Art ihres Aussehens in verschiedene Typen klassifizieren: Man unterscheidet *kontinuierliche Spektren* von *diskontinuierlichen Spektren*. Letztere lassen sich wiederum in *Linienpektren* und *Bandenspektren* 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*, die man Wärmestrahlung nennt, durch das *Planck`sche Strahlungsgesetz* be-

schreiben, welches streng genommen nur für das Modell der *schwarzen Hohlraumstrahlung* gilt. Für die Strahlungsdichte ρ dieser Strahlung gilt:

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

$\rho(\nu, T) d\nu$ = Strahlungenergie 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 J von der Temperatur wird durch das *Stefan-Boltzmann-Gesetz* wiedergegeben:

$$(3) \quad J(T) = \sigma \cdot T^4$$

σ = 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. (1), 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.

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 aus drei Energieformen zusammen:

$$4) \quad E_{\text{ges}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

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

Lichtquellen in der Spektroskopie:

Für die Herstellung mehr oder weniger starker Emissionen bei einzelnen Wellenlängen oder über größere Wellenlängenbereiche stehen eine Vielzahl von Lampen zur Verfügung: Wolframfadenlampen, Metaldampflampen (Quecksilber, Natrium), Leuchtstoffröhren.

Wolframlampen haben über einen weiten Wellenlängenbereich ein kontinuierliches Emissionsspektrum.

Quecksilberdampflampen emittieren ein Viellinienspektrum, das sich bei hohen Drucken zu einem Quasikontinuum verbreitert.

Leuchtstoffröhren sind Gasentladungslampen, deren Innenbelag aus fluoreszierenden Leuchtstoffen besteht, das entstehendes, vorwiegend ultraviolettes Licht in sichtbares Licht umsetzt.

In der physikalischen Chemie spielen intensive Lichtquellen eine große Rolle zur Untersuchung von Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern (Spektroskopie) und zur Erzeugung energiereicher Teilchen, deren Reaktionen untersucht, bzw. genutzt werden sollen (Photochemie).

Aufgabe:

Von verschiedenen Lichtquellen (Wolframlampe, Quecksilberdampf-Niederdrucklampe, Erdgasflamme und Leuchtstofflampe („Neonröhre“) wird ein Spektrum aufgenommen.

Die Emissionsintensität wird als Funktion der Wellenlänge im Bereich von 200 nm bis 700 nm aufgezeichnet und die verschiedenen Erscheinungsformen diskutiert.

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.

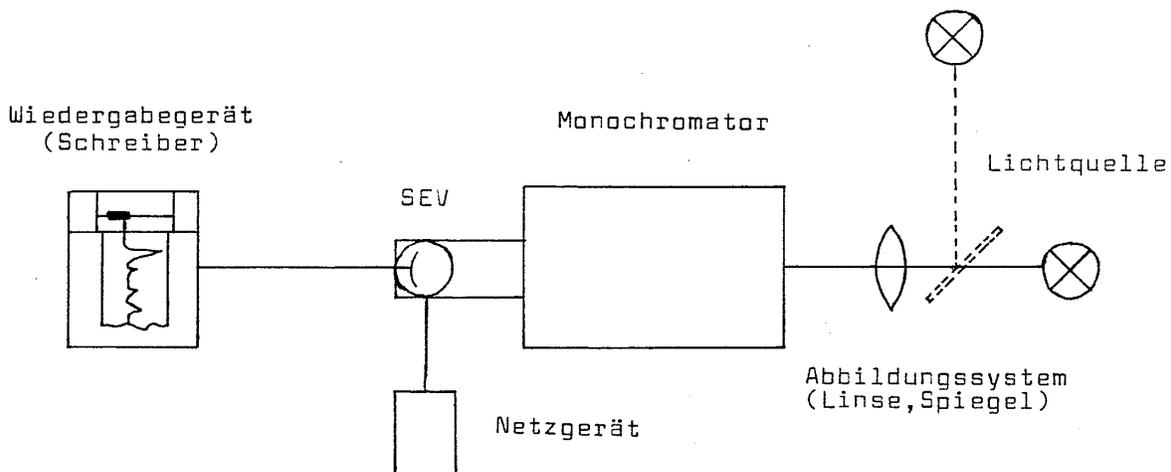


Abb. 1: Schematischer Aufbau der Versuchsanordnung

Als dispersives Element 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 nach dem Prinzip des *photoelektrischen Effektes* (Albert Einstein) ein Primärelektron aus. Dies kann durch anliegende Hochspannung von 780 V (Beschleunigungs-

spannung) 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 (Abb. 2) auf Papier aufgezeichnet werden. Alternativ dazu wird der Photostrom mittels Digitalvoltmeter und Computerprogramm aufgenommen und ausgedruckt.

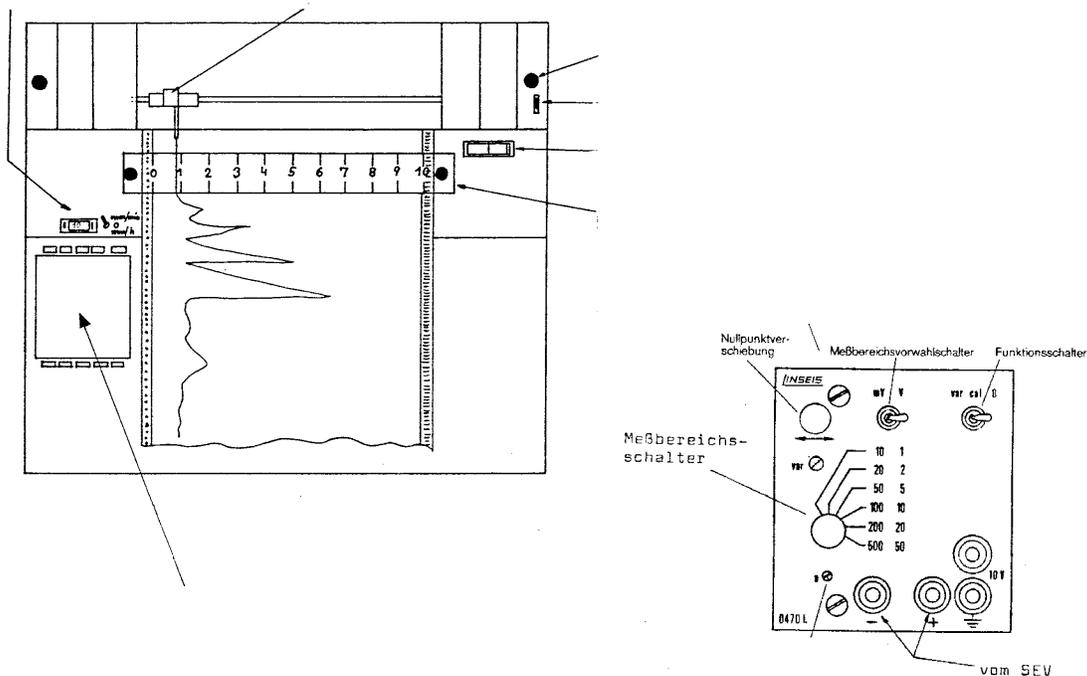


Abb. 2: Bedienelemente des Kompensationsschreibers

Vorbereitende Fragen zur Theorie und Durchführung:

- Warum kann bei einem Atom weder E_{vib} noch E_{rot} angeregt werden?
- Welchen Spektrentyp lassen die in diesem Versuch verwendeten Lichtquellen jeweils erwarten?
- Was besagt das Plancksche Strahlungsgesetz in Worten und wie läßt es sich graphisch darstellen?
- Wo läßt sich die Größe $J(T)$ aus dem Stefan-Boltzmann-Gesetz im Planckschen Strahlungsgesetz wiederfinden?
- Existieren Lichtquellen, die das Emissionsspektrum eines schwarzen Strahlers zeigen?

- Welches Gas wird bei Leuchtstoffröhren eingesetzt?
- Was passiert in einer Bunsenbrennerflamme und welcher Spektrentyp ist hier zu erwarten?
- Wie läßt sich Licht höherer Ordnung in einem Spektrum erkennen?
Welche Gesetzmäßigkeit gilt für die Wellenlängen dieses Lichtes?
- Wie funktionieren Photomultiplier und Monochromator ?
- Wodurch wird die Empfindlichkeit eines Photomultipliers bei Messungen begrenzt?

Durchführung:

- 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, lichtdichter Anschluß des Gehäuses)
- 2) Vergewissern Sie sich, daß bei der Messung kein Licht anderer Lichtquellen stört!
- 3) Schauen Sie sich zunächst die Spektren durch das Handspektroskop an.
- 4) Zur Aufnahme eines Spektrums müssen zuvor verschiedene Parameter optimiert werden, so daß das Spektrum das Schreiberpapier sinnvoll ausfüllt. Hierzu muß im zu messenden Wellenlängenbereich für jede Lichtquelle die Wellenlänge gesucht werden, bei der die stärkste Intensität auftritt. Ist der Monochromator auf diese Wellenlänge eingestellt, so wird durch vorsichtiges Öffnen oder Schließen jeweils **beider** Spalte (**Eintritts- und Austrittsspalt**) die einfallende Lichtmenge so reguliert, daß der Schreiber bei dem eingestellten Meßbereich (500-20 mV) gerade nicht oben anschlägt.
Für die Aufnahme der Spektren wird die Empfindlichkeit des Schreibers so eingestellt, daß für die Aufnahme des gesamten Spektrums kein Umschalten des Meßbereichs mehr notwendig ist.
- 5) Nehmen Sie für die vier Lichtquellen die Emissionsspektren im Bereich von 200 nm bis 700 nm auf, wiederholen Sie die Messung der Hg- Lampe mit Kantenfilter.

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

Hinweise zur Bedienung des Linseis-Schreibers (Abb. 2):

- 1) Meßbereichsvorwahlschalter auf „mV“ einstellen (dem Signal anpassen).
- 2) Papiervorschub mittels Drucktaste einstellen:
 - a) zur Messung auf „50“ und „mm/min“
 - b) zum schnellen Papiertransport auf „1000“
- 3) Schreibfeder durch „pen-lifting“ auf das Papier senken.
- 4) Schreibfeder ist gegen Austrocknen durch ein Kunststoffkämpchen geschützt. Dieses muß nach Beendigung des Versuchs unbedingt wieder angebracht werden.

Wichtig:

- 1) **Nicht mit ungeschütztem Auge auf die Hg-Lampe schauen!**
- 2) Notieren Sie alle Versuchsbedingungen auf den Spektren!
- 3) Achten Sie darauf, daß die beiden Spalte gleich eingestellt sind.

Auswertung:

- 1) Fertigen Sie entsprechend der Abb. 3 eine übersichtliche Skizze auf Millimeterpapier an, aus der die wesentlichen spektroskopischen Merkmale der einzelnen Lichtquellen hervorgehen (auf 1 Blatt).
- 2) Erklären Sie kurz für jedes Spektrum die Funktionsweise der Lichtquelle und das Zustandekommen des entsprechenden Spektrentyps.
- 3) Stellen Sie für die Quecksilberdampfampe eine Tabelle auf, in der Sie die gefundenen Linienpositionen den entsprechenden Literaturwerten (siehe Versuch 61) gegenüberstellen.
- 4) Was bewirkt der im Versuch bei der Quecksilberlampe verwendete Kantenfilter?
- 5) Welche Banden lassen sich im Spektrum der Bunsenbrennerflamme zuordnen?
- 6) Diskutieren Sie den Funktionsverlauf von Gl. (2)!

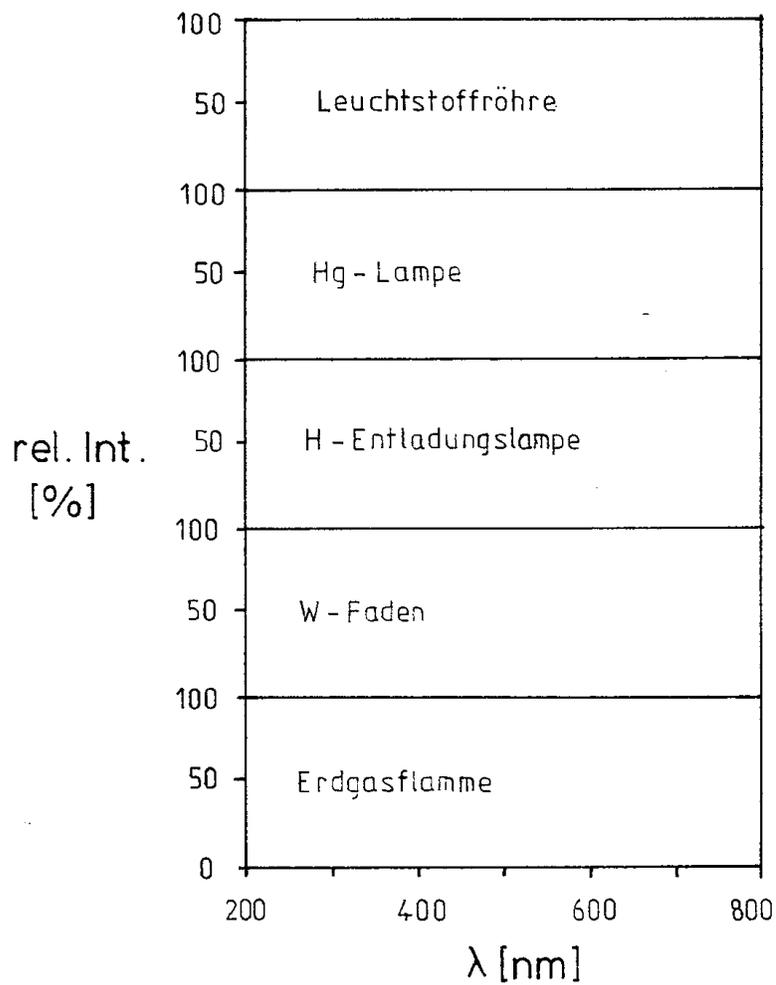


Abb 3: Vergleich der Emissionsspektren der Lichtquellen

Zubehör:

Taschenlampe, Quecksilberdampf-Niederdrucklampe mit Netzgerät und Schutzrohr, Bunsenbrenner, Gittermonochromator, Photomultiplier mit Netzgerät, Flachsreiber, Handspektroskop, Kantenfilter