

O2 Spektroskopie

Stoffgebiet: Emissionsspektren, Methoden der spektralen Zerlegung von Licht, Wellenoptik, Spektralapparate, qualitative Spektralanalyse

Versuchsziel: Durch Untersuchung der Beugung am Gitter (Messung der Gitterkonstanten) und Durchführung einer qualitativen Spektralanalyse soll eine Einführung in die Wellenoptik und die Spektroskopie gegeben werden. Gleichzeitig soll der Umgang mit Spektralapparaten geübt werden.

- Literatur:
- a) Wellenoptik, Beugung, Interferenz
Hering, Martin, Stohrer S. 444 ff
Zeller-Franke S.289 ff, S. 455 ff
Lindner, S 329 ff, S.346 ff
Francon, S. 52 ff, S. 70 ff, S. 93 ff, S. 126
Frauenfelder-Huber, S.280 ff, S. 289 ff, S. 395 ff
 - b) Spektralapparate
Kohlrausch, Bd.1 Kap. 5.413 2, 5.413 3
Pohl, Bd. 3 § 60 - 63
 - c) Atom- und Molekülspektren
Kohlrausch, Bd.1 Kap. 5.42
Pohl, Bd. 3 § 150 - 160, 199, 200
Finkelnburg, Kap.3 §1,2

1. Grundlagen

Abgesehen vom Laser emittieren alle Lichtquellen eine Strahlung, die aus verschiedenen Wellenlängen zusammengesetzt ist. So geht von thermisch zum Leuchten gebrachten Festkörpern (Temperaturstrahlern) Strahlung eines kontinuierlichen Wellenlängenbereichs aus. Im Gegensatz dazu erhält man von freien Atomen oder Molekülen im Dampf- bzw. Gaszustand bei geeigneter Anregung eine "charakteristische Strahlung", die aus einzelnen diskreten Wellenlängen (Linienspektrum der Atome) oder sog. Wellenlängenbanden (Bandenspektrum der Moleküle) besteht.

Die Untersuchung dieser charakteristischen Strahlung durch Messung der Wellenlänge und ihrer Intensität wird zur qualitativen und quantitativen Analyse unbekannter Stoffe benutzt (Spektralanalyse). Die Gesamtheit der Wellenlängen, die im Licht einer Strahlungsquelle enthalten ist, nennt man Spektrum. Die Lichtwellenlänge wird meist in Nanometer (nm) gemessen (früher in Ångström , $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Die Wellenlängen des sichtbaren Lichts liegen etwa zwischen **400nm (violett)** und **800 nm (rot)**. Die Wellenlänge der orangefarbenen Krypton-86-Spektrallinie diente früher als Längennormal:

$$1\text{m} = 1650763,73 \cdot \lambda_{\text{Kr Orange}}$$

1.1 Spektrale Zerlegungsmethode

Um Licht in seine spektralen Bestandteile zu zerlegen, bedient man sich zweier Methoden:
Spektrale Zerlegung durch Brechungsdispersion:

Der Brechungsindex brechender Materialien ist abhängig von der Wellenlänge des Lichts. Strahlen verschiedener Wellenlängen werden deshalb um verschiedene Winkel aus der Einfallrichtung abgelenkt (Prismenspektroskop).

Spektrale Zerlegung durch Beugungsdispersion:

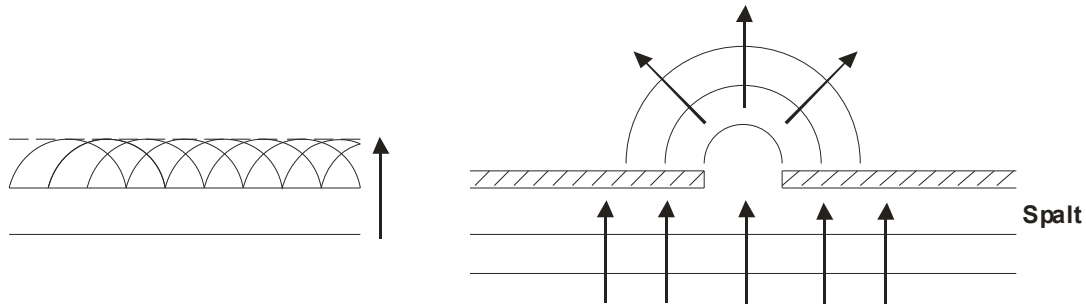
Durch Beugung bzw. Interferenz erfolgt ebenfalls eine spektrale Zerlegung des Lichts, da die zur Interferenz führenden Gangunterschiede wellenlängenabhängig sind (Gitterspektroskop).

Mit einem Spektroskop - gleich welcher Art - können unbekannte Wellenlängen nur durch Vergleich mit bekannten Spektren ermittelt werden. Die direkte Messung einer Wellenlänge erfolgt mit einem Interferometer. Auf diese Weise werden einige besonders lichtstarke und "scharfe" Spektrallinien als Normallinien oder Standards festgelegt.

1.2 Huygens-Fresnelsches Prinzip, Beugung am optischen Gitter

Wenn Licht auf Körper oder Öffnungen von der Größenordnung der Lichtwellenlänge trifft, kann die geometrische Optik (Prinzip der geradlinigen Lichtausbreitung) nicht mehr zur Diskussion der dabei auftretenden Phänomene benutzt werden. Es tritt die Wellennatur des Lichts in den Vordergrund, die zu Beugungs- und Interferenzerscheinungen führt.

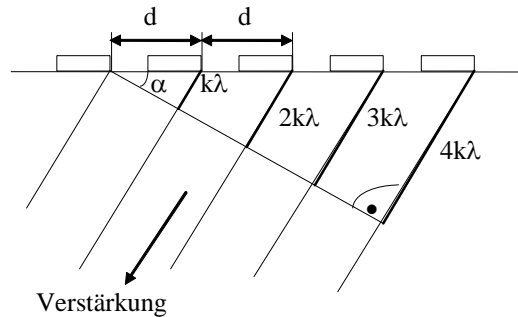
Die geometrische Optik kann als Grenzfall der Wellenoptik für $\lambda \rightarrow 0$ aufgefaßt werden, d.h. die Wellenlänge des Lichts darf im Verhältnis zu den in Frage kommenden Größen (z.B. Linsen-, Blendendurchmesser) als vernachlässigbar klein angenommen werden. Das Huygens-Fresnelsche Prinzip besagt, daß jeder Punkt einer Wellenfläche Ausgangspunkt neuer "Elementarwellen" (Kugelwellen) ist, die miteinander interferieren; die entstehende neue Wellenfläche ist die Einhüllende dieser Elementarwellen.



Während nun z.B. bei einer ebenen Welle die Einhüllende durch ungestörte Überlagerung wieder eine ebene Wellenfront ergibt, wird beim Auftreffen auf ein Hindernis diese Überlagerung gestört. Das Licht wird aus seiner ursprünglichen Ausbreitungsrichtung abgelenkt (gebeugt). Betrachtet man die Punkte einer Spaltöffnung als Ausgangspunkte neuer Elementarwellen, so führt ihre Überlagerung zur Interferenz und ergibt Auslöschung oder Verstärkung des Lichts in verschiedenen Richtungen. Diese Beugungserscheinungen sind ein Beweis für die Wellennatur des Lichts und können ganz allgemein als Kriterium für den Nachweis der Wellennatur einer beliebigen Strahlung herangezogen werden z.B. Elektronenbeugung, Neutronenbeugung.

Beugung am Gitter

Im folgenden soll das Licht parallel auf das Gitter treffen. Das Licht wird an den einzelnen Spalten des Gitters gebeugt, und man beobachtet infolge der Interferenz in verschiedenen Richtungen Helligkeit oder Dunkelheit. Um diese Richtungen zu berechnen, betrachtet man zunächst Strahlen, die durch den linken Rand der einzelnen Gitterspalte treten und unter sich parallel sind. Es werden sich zwei von benachbarten Gitterspalten kommende Strahlen dann maximal verstärken, wenn ihr Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches von λ ist.



Diese Überlegung gilt auch für Strahlen, die durch andere analoge Stellen der Gitterspalte (z.B. jeweils durch die Mitte) hindurchgehen. Die Richtung eines Hauptmaximums ist also beim Gitter gegeben durch:

$$\sin \alpha = \frac{k \cdot \lambda}{d}$$

$k \in \mathbf{N}$ "Ordnung"
 $d =$ Gitterkonstante
 $\lambda =$ Lichtwellenlänge

Anmerkung: Die Theorie der optischen Beugungsgitter ergibt, dass die durchgehende Lichtintensität um so mehr auf die Maxima beschränkt ist, d.h. dass die Maxima um so schärfer werden, je größer die bei der Interferenz mitwirkende Anzahl der Gitterspalte ist. Diese Tatsache ist wichtig für das sogenannte Auflösungsvermögen des Gitters.

1.3 Auflösungsvermögen des Gitters

Wegen der Wellenabhängigkeit der Beugungsrichtungen eignet sich das Gitter zur Spektralanalyse des Lichts. In einer bestimmten Ordnung k sind unterschiedlichen Wellenlängen unterschiedliche Richtungen zugeordnet (Spektren benachbarter Ordnungen können sich überlagern). Man kann nun zwei benachbarte Wellenlängen λ und $\lambda + \Delta \lambda$ gerade noch als getrennt ("aufgelöst") unterscheiden, wenn das Beugungsminimum der Wellenlänge λ in das Beugungsmaximum der Wellenlänge $\lambda + \Delta \lambda$ fällt. Genau dann kann man diese beiden Wellenlängen noch als verschieden ansprechen.

Das sog. Auflösungsvermögen $U = \frac{\lambda}{\Delta \lambda}$ ergibt sich nach der Theorie für das optische Gitter zu

$$U = \frac{\lambda}{\Delta \lambda} = k \cdot p$$

$k =$ Ordnung

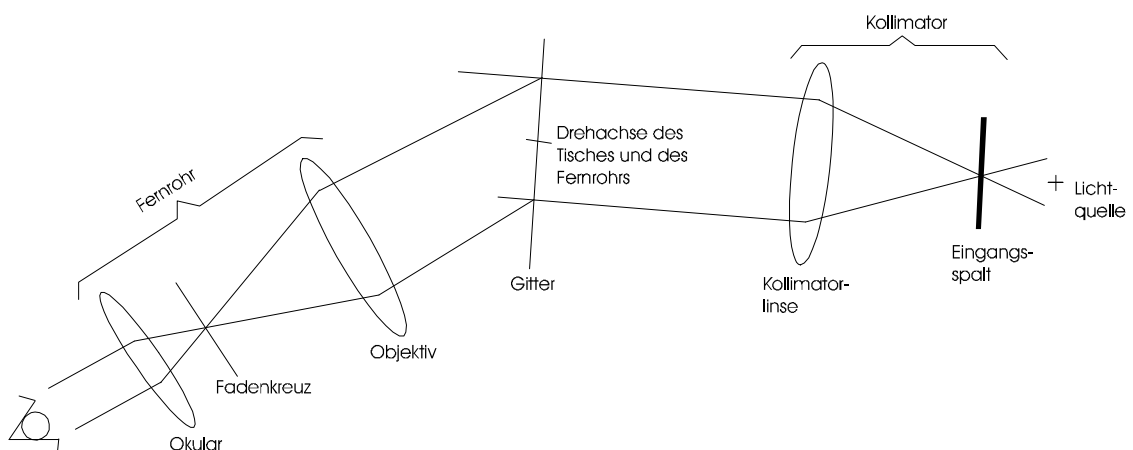
$p =$ Anzahl der an der Interferenz

$$\text{beteiligten Gitterspalte} = \frac{\text{Gitterbreite}}{d}$$

Das Auflösungsvermögen steigt also mit der Ordnung und mit der Anzahl der beteiligten Gitterspalte, also von der Gitterkonstanten d ab.

2. Versuchsdurchführung

2.1 Aufbau des Gitterspektrometers



Das Spektrometer besteht aus einem fest montierten Kollimator mit Eingangsspalt und Kollimatorlinse, einem drehbaren und in der Höhe justierbaren Tisch (für die Aufnahme des Gitters) und dem Beobachtungsfernrohr mit Objektiv, Fadenkreuz und Okular. Das Fernrohr kann gegen den Kollimator geschwenkt werden. Der Drehwinkel ist an einem Teilkreis mit zwei Winkelnonien ablesbar. (Die Drehung des Tisches ist ebenfalls ablesbar; diese Ablesung ist aber bei den folgenden Messungen nicht erforderlich). Beim Einblick in das Fernrohr sieht man die Spektrallinien als Bilder des Eingangsspalts in verschiedenen "Farben" oder besser Wellenlängen. Der Ablenkwinkel einer bestimmten Wellenlänge durch das Gitter wird gemessen, indem die Spektrallinie mit dem Fadenkreuz erfaßt und am Teilkreis der Drehwinkel des Fernrohrs abgelesen wird (Ablesung an einer Stelle des Teilkreises genügt).

2.2 Justieren des Spektrometers

Vor der Messung ist eine Justierung des Spektrometers erforderlich. Dabei ist unbedingt in der angegebenen Reihenfolge vorzugehen:

- Fadenkreuz durch Verschieben des Okulars scharfstellen
(dabei Auge entspannen !)
- Fadenkreuzbeleuchtung einschalten
- Fernrohr auf unendlich stellen, indem vor das Objektiv auf den Tisch ein Spiegel anstelle des Gitters gebracht wird und das Spiegelbild des Fadenkreuzes gleichzeitig mit dem Fadenkreuz durch Verschieben des Okularträgers scharfgestellt wird. Diese Einstellung darf in der Folge nicht mehr verändert werden !
(Das hier angewandte Justierverfahren nennt man Autokollimation.)
- Fadenkreuzbeleuchtung ausschalten
- Gitter auf dem Tisch anstelle des Spiegels befestigen und ausrichten
(Das Gitter muss senkrecht zur Beleuchtungsausrichtung stehen.)
- Spektrallampe (**Hg**) einschalten.
(Das Einschalten der Spektrallampe darf nur im kalten Zustand der Lampe erfolgen, da diese sonst zerstört werden kann !)

Nach Öffnen des Spalts kann das Fernrohr in eine Stellung gebracht werden, in der die Spektrallinien sichtbar sind. Durch Verstellen des Kollimators (nicht des Fernrohrs) wird der Eingangsspalt (= Spektrallinie) scharfgestellt. Da diese Einstellung nur für eine Wellenlänge exakt durchgeführt werden kann (Brennweite f der Linse hängt von λ ab), ist es zweckmäßig, dafür eine Spektrallinie aus der Mitte des sichtbaren Spektrums zu wählen (z.B. 546 nm) und genau zu kontrollieren, ob sich bei Bewegung des Kopfes Spektrallinie und Fadenkreuz gegeneinander verschieben. Dadurch und durch Vermeiden von schiefem Einblick in das Fernrohr werden Parallaxenfehler weitgehend ausgeschaltet. Falls erforderlich, kann durch Kippen des Tisches die Lage der Spektrallinien auf die Höhe des Fadenkreuzes angepasst werden.

Während der Messung darf die erfolgte Justierung nicht mehr verändert werden. Es darf nur noch durch Verschieben der Lampe vor dem Eingangsspalt die Helligkeit optimiert und die Spalteinstellung der jeweiligen Linienintensität angepasst werden. (Die Spaltbreite wird so klein gewählt wie es die Intensität der Spektrallinie gerade noch zulässt.)

2.3 Messungen und Auswertung

- (1) Bestimmung des Ablenkungswinkels α für mindestens **6** Spektrallinien der **Hg**-Spektrallampe (Wellenlängenverzeichnis siehe Anhang) in erster Ordnung links und rechts.

Hinweis: Der Nullpunkt des Teilkreises kann nicht auf die nullte Ordnung eingestellt werden. Der gesuchte Ablenkungswinkel α muss deshalb durch Differenzbildung der abgelesenen Winkel am Gerät ermittelt werden.

- (2) Mit den Meßwerten aus (1) soll die Gitterkonstante d des benutzten Gitters berechnet werden. (Mangelhafte Übereinstimmung in den 6 Ergebnissen lässt oft auf falsche Zuordnung von Wellenlänge und Spektrallinie schließen.)
- (3) Die **Hg**-Lampe wird abgeschaltet (vorher Kontrolle, ob die bisherigen Messungen vollständig und richtig durchgeführt wurden !)
Nun wird die **erste** unbekannte Spektrallampe eingeschaltet und der Ablenkungswinkel in erster Ordnung links und rechts abgelesen (mindestens 2 Linien).
- (4) Mit den Messwerten von (3) und dem Wellenlängenverzeichnis im Anhang ermittelt man das Element der unbekanntes Spektrallampe ! ("**Spektralanalyse**")
- (5) Mit den **weiteren** unbekanntes Spektrallampen wird ebenso verfahren.
- (6) Ebenfalls mit den Messungen aus (1) stehen für insgesamt **6** Spektrallinien die Ablenkungswinkel in 1. Ordnung zur Verfügung. Mit diesen Werten soll die Eichkurve des Gitterspektrometers gezeichnet werden (**sin** α in Abhängigkeit von λ).
- (7) Man führe eine Fehlerabschätzung für den Wert der Gitterkonstanten d durch !

$$d = \frac{k \lambda}{\sin \alpha} \quad \frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \sin \alpha}{\sin \alpha} \approx \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \quad (\lambda, k \text{ ohne Fehler})$$

3. Fragen

- (1) Erklären Sie am Strahlengang des Fernrohrs, warum bei dem im Abschnitt 2.2 beschriebenen Autokollimationsverfahren eine Einstellung des Fernrohrs auf "Unendlich" erfolgt !
- (2) Werden beim Gitter kleine oder große Wellenlängen stärker abgelenkt ?
Wie ist der entsprechende Sachverhalt beim Prisma ?
- (3) Wie beeinflusst die Breite des Eingangsspaltens am Spektrometer das theoretische Auflösungsvermögen ?
- (4) Warum wird als Eichkurve des Spektrometers $\sin \alpha$ in Abhängigkeit von λ aufgetragen und nicht $\alpha(\lambda)$?
- (5) Worin unterscheidet sich die im Versuch durchgeführte Modellspektralanalyse von einer "reellen" Spektralanalyse, d.h. die zu untersuchende Substanz liegt in fester oder flüssiger Form vor ?
- (6) Skizzieren Sie den Strahlengang des Fernrohrs ! Erklären Sie die vergrößernde Wirkung des Fernrohrs !
- (7) Wie groß muss das Auflösungsvermögen U des Gitters eines Spektrometers sein, d.h. wie groß darf die Gitterkonstante d höchstens sein, wenn bei voll ausgeleuchtetem Gitter (Breite 25 mm) das Natriumdublett (siehe Anhang) aufgelöst werden soll ?

4. Anhang

Verzeichnis der Wellenlängen einiger Elemente in nm :

Cd	He	Hg	Na	Ne
643,847 +	706,519	708,190	616,074	703,241
632,516	667,815 +	671,643	615,422	692,946
515,466	587,562 +	623,440 + rot	589,592 ++ dublett	671,704
508,582 +	501,567 +	585,925	588,995 ++	667,827
479,991 +	492,193 +	580,378	568,820	659,895
467,814 +	471,338 +	579,066 ++ gelb dublett	568,263	653,288
441,563 +	447,147 +	576,960 ++ gelb		650,652
		546,074 ++ grün		640,224
		535,405		638,299
		491,607 + türkis		633,442
		435,833 + blau		630,478
		434,749 blau triplett		626,649
		433,922 blau		621,728
		407,783 + violett dublett		616,359
		404,656 + violett		614,306
				609,616
				607,433
				602,999
				597,553
				594,483
				588,189
				585,248

Cs	K	Rb	Tl	Zn
697,330	693,877	629,832	671,369	636,234 +
672,328	691,108 +	620,630	654,984	513,20
658,651	580,175	615,962	535,046 +	481,053 +
459,317 +	578,238	607,075		472,215 +
455,528 +	404,721 +	421,553 +		468,014 +
	404,414 +	420,180 +		462,981

Anmerkung: Bei **Ne** sind fast alle Linien intensiv.

Die angegebenen Spektrallinien weisen oft starke Intensitätsunterschiede auf (stärkere Linien sind mit + gekennzeichnet).