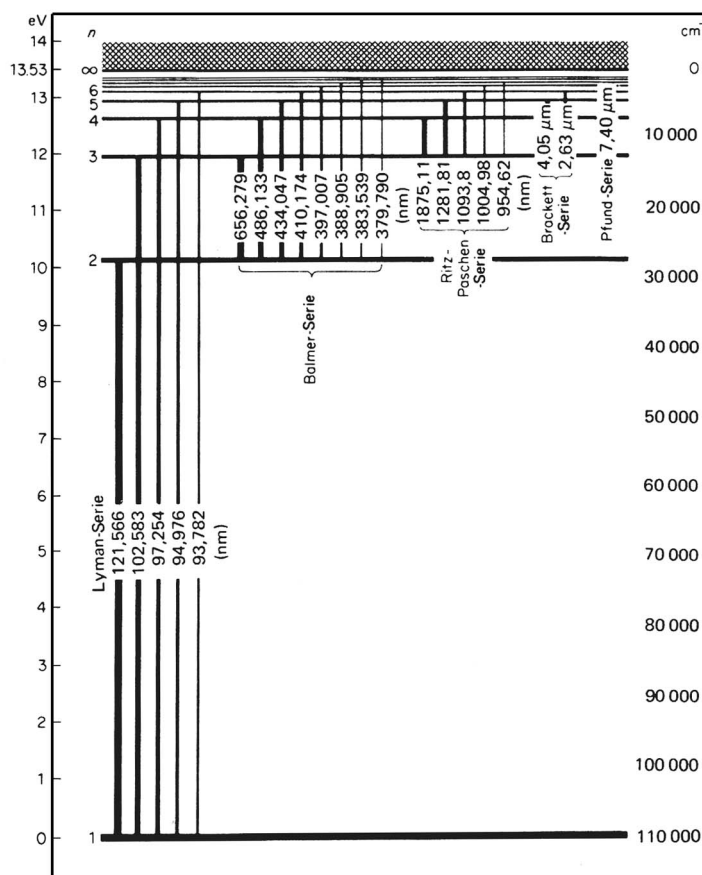


# Atomspektroskopie und Zeeman-Effekt

## Grundlagen

Freie Atome können bei Zufuhr thermischer Energie zur Emission von Licht angeregt werden. Dabei zeigt sich, dass je nach Atomsorte nur Licht mit ganz bestimmten Wellenlängen emittiert werden kann, weshalb man von Linienspektren spricht. Im Gegensatz dazu geben feste oder glühendflüssige Körper bei starkem Erhitzen, wie auch Gase unter bestimmten Anregungsbedingungen, ein kontinuierliches Spektrum. Neben der Emission kann gleichzeitig auch Absorption von Licht gleicher Wellenlänge stattfinden.



Das einfachste Spektrum, das sich schon mit dem Bohrschen Atommodell deuten lässt, ist das des Wasserstoffatoms. Bei der Untersuchung dieses Spektrums stellte sich heraus, dass die Wellenlängen aller Linien der folgenden Formel gehorchen (Serien-Formel):

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$R_H$ : Rydberg-Konstante

$n_1 = 1, 2, 3, \dots$

$n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$

Für die Betrachtung von wasserstoffähnlichen Teilchen (z.B.  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ) ist die rechte Seite der Serien-Formel mit dem Quadrat

der Kernladungszahl  $Z$  zu multiplizieren. Die Rydberg-Konstante berücksichtigt die Bewegungen der Elektronen um den Atomkern und ist abhängig von der Kernmasse und daher von Atom zu Atom verschieden.

Die zu einem Wert für  $n$  zugehörigen Linien im Wasserstoff-Spektrum bezeichnet man als Serie ( $n_1 = 1$ : Lyman-Serie,  $n_1 = 2$ : Balmer-Serie, ...). Die reziproke Wellenlänge kann also als Differenz zweier Terme beschrieben werden:

$$\tilde{\nu} = T_1 - T_2$$

Als Terme werden in der Spektroskopie Zustände mit identischer Energie bezeichnet. Die Linien der Spektren entstehen also durch Übergänge zwischen verschiedenen Termen. Atomterme werden durch Termsymbole beschrieben:

$$^{2S+1}L_J$$

L: Gesamtbahndrehimpuls  
 2S+1: Multiplizität = Anzahl der Spinzustände  
 S: Gesamtspin  
 J: Gesamtdrehimpuls

Zur quantenmechanischen Deutung der Serien-Formel ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom notwendig. Nach Separation der Relativbewegung von Elektron und Kern von der Translationsbewegung des Atoms erhält man:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi + V(r) = E \Psi \quad m_e: \text{Elektron-Ruhemasse}$$

$V(r)$  ist die potentielle Energie nach dem Coulombschen Gesetz für ein Elektron mit der Ladung  $-e$  im Abstand  $r$  vom Kern mit der Ladung  $Ze$ . Mit  $Z = 1$  und dem Atomkern im Ursprung des Koordinatensystems ergibt sich:

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad \epsilon_0: \text{elektrische Feldkonstante}$$

Als Lösung für die Schrödinger-Gleichung erhält man:

$$E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{2a_0} \cdot \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$a_0$ : Bohrscher Radius

Die Energie des Wasserstoffatoms, wie auch die der wasserstoffähnlichen Atome, hängt nur von der Hauptquantenzahl  $n$  ab, nicht von der Drehimpuls- oder Magnetquantenzahl. Die Gleichung besagt, dass zu jeder Energie  $n^2$  verschiedene Wellenfunktionen existieren. Dies sind die Funktionen für die s-, p-, d- und f-Orbitale.

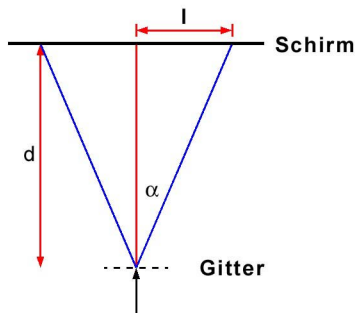
Für die Balmer-Serie gilt also beispielsweise:

$$\Delta E = E_n - E_2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{2 \cdot a_0} \cdot \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5$$

Termübergänge lassen sich nun folgendermaßen beschreiben:

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \cdot \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

Die den Termübergängen zugehörigen Wellenlängen lassen sich mit Hilfe eines Gitters bestimmen, wenn die Gitterkonstante  $g$  (Abstand der Mitten zweier Spalte) bekannt ist, umgekehrt lässt sich  $g$  aus einer bekannten Wellenlänge berechnen. Für den Winkel  $\alpha$  unter dem Interferenzmaxima aufgrund der Beugung am Gitter auftreten gilt:



$$\sin \alpha = m \cdot \frac{\lambda}{g}$$

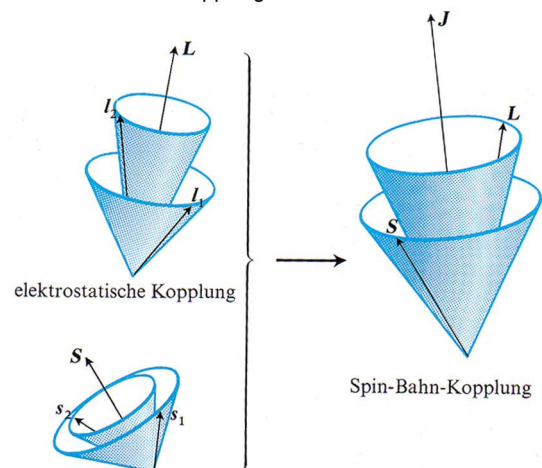
$m = 1, 2, 3, \dots$  = Ordnung des Maximums

Durch entsprechendes Umstellen der Formel lassen sich entweder  $g$  oder  $\lambda$  berechnen.

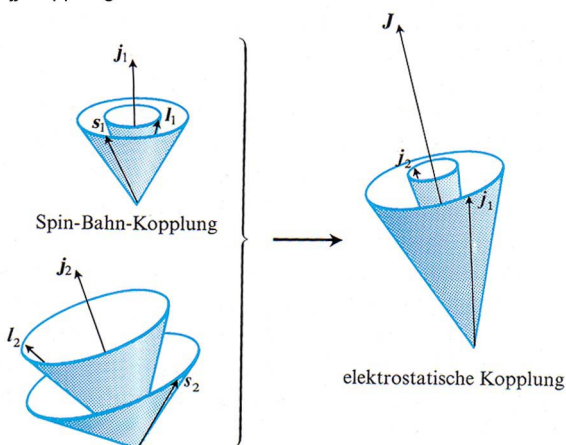
Die Größe der Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten des Spins und des Bahndrehimpulses der Elektronen hängt von der Kernladungszahl ab (Spin-Bahn-Kopplung  $\sim Z^4$ ).

Ist die Spin-Bahn-Kopplung klein, wie bei leichten Atomen, kann man das Schema der **Russel-Saunders-Kopplung** verwenden. Nach diesem Schema kann eine schwache Spin-Bahn-Kopplung nur dann wirksam sein, wenn alle Bahndrehimpulse in der gleichen Richtung wirken. Sämtliche Einzelbahndrehimpulse  $l_i$  koppeln zu einem Gesamtbahndrehimpuls  $L$ , alle Spins  $s_i$  zu einem Gesamtspin  $S$  und erst jetzt koppeln diese beiden zu einem Gesamtdrehimpuls  $J$ , wie im nebenstehenden Bild deutlich wird.

Russel-Saunders-Kopplung



jj-Kopplung



Im Falle einer großen Spin-Bahn-Kopplung versagt dieses Schema jedoch und man spricht von der jj-Kopplung. Hier koppeln Spin und Bahndrehimpuls zunächst für jedes Elektron einzeln zu einem Gesamtdrehimpuls  $j_i$ . Dann erst koppeln sämtliche Gesamtdrehimpulse  $j_i$  zu einem Gesamtdrehimpuls  $J$ .

## Zeeman-Effekt

Die Elementarteilchen, aus denen ein Kern aufgebaut ist, besitzen wie Elektronen einen Spin und Bahndrehimpuls, die sich zum Gesamtdrehimpuls  $J$  addieren. Der Kernspin kann nur Werte annehmen, die ein Vielfaches von  $\hbar$  sind. Kerne mit gerader Anzahl an Protonen und Neutronen besitzen einen ganzzahligen Gesamtdrehimpuls, Kerne mit einer ungeraden Zahl an Nukleonen einen halbzahligen.

Bringt man Atome in ein äußeres Magnetfeld, werden einzelne Spektrallinien aufgespalten.

Für Atome mit  $S = 0$  spalten entartete Energiezustände mit der Quantenzahl  $J$  in  $(2J+1)$  Zustände auf. Deren Energie ist gegeben durch:

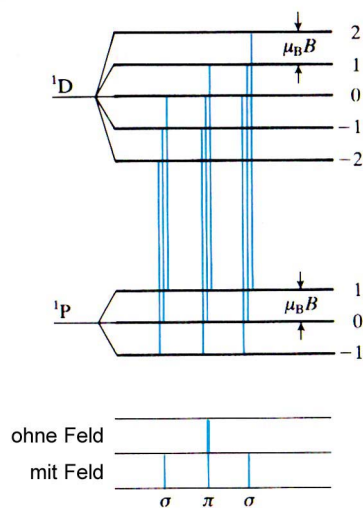
$$E = E_0 + g \cdot \mu_B \cdot B \cdot M_J$$

$E_0$ : Energie ohne Magnetfeld

$g$ : Landé-Faktor ( $= 1$ )

$\mu_B$ : Bohrsches Magneton

$B$ : äußeres Magnetfeld



Aufgrund der Auswahlregel für einen elektrischen Dipolübergang  $\Delta M_L = 0, \pm 1$  zerfällt jeder Übergang in drei Komponenten und ergibt drei Linien im Spektrum. Dieses Phänomen wird als **normaler Zeeman-Effekt** bezeichnet.

Eine größere Bedeutung als der normale hat der **anomale Zeeman-Effekt**. Er tritt bei Atomen mit elektronischem Gesamtspin ( $S \neq 0$ ) auf und wird durch den Eigenspin der Elektronen hervorgerufen. Damit sind die Landé-Faktoren für die einzelnen Terme unterschiedlich. Im Spektrum ergeben sich daher Linienmultipletts.

Die Größe der Aufspaltung ist proportional der Magnetfeldstärke und der Magnetquantenzahl  $M_J$ .

Bei einem sehr starken äußeren Magnetfeld wird die Spin-Bahn-Kopplung aufgehoben. Weil bei einem Übergang jedoch nur der Drehimpuls verändert wird, geht der anomale Zeeman-Effekt wieder in den normalen über. Diese Erscheinung nennt man Paschen-Back-Effekt.

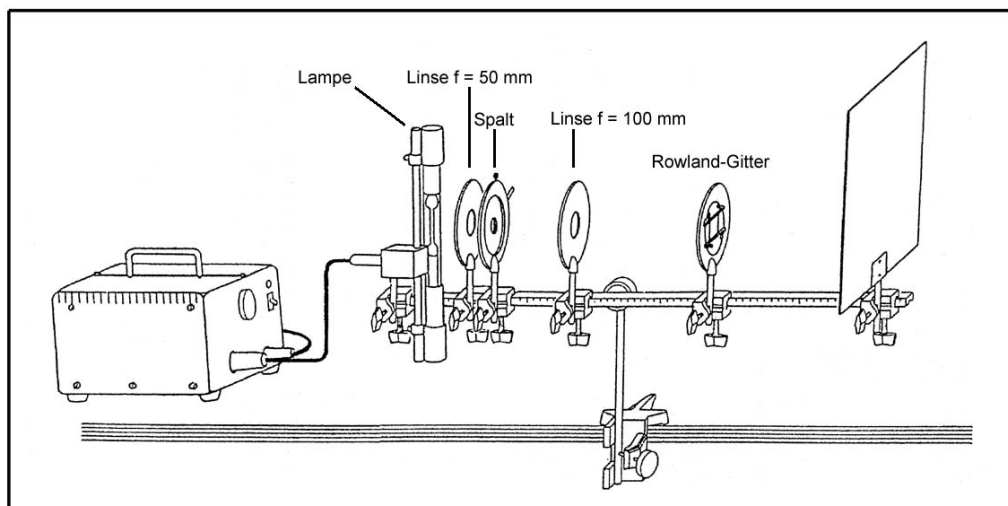
**Sicherheit**

|             |         |  |
|-------------|---------|--|
| Quecksilber | Hg      |  |
|             | R 23    | Giftig beim Einatmen   |
|             | R 33    | Gefahr kumulativer Wirkungen   |
|             | R 50/53 | Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben             |
|             | S 7     | Behälter dicht geschlossen halten  |
|             | S 45    | Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich Etikett vorzeigen)                      |
|             | S 60    | Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen                                 |
|             | S 61    | Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen |
|             | T       | Giftig   |
|             | N       | Umweltgefährlich   |

**Durchführung**

Die Lampen werden zunächst durch vertikale Verschiebung auf die optische Achse ausgerichtet. Danach wird das Licht der Lampe mit der Linse  $f = 50 \text{ mm}$  scharf auf den Spalt abgebildet und das Spaltbild durch Verschieben der Linse  $f = 100 \text{ mm}$  scharf auf den durchscheinenden Schirm abgebildet. Nach dem Einsetzen des Rowland-Gitters in den Halter wird der Spalt soweit geschlossen, bis getrennte Linien auf dem durchscheinenden Schirm scharf sichtbar werden.

Zum Ausmessen der Spektrallinien im abgedunkelten Raum wird der Schirm mit weißem Papier bespannt und die einzelnen Linien mit einem Stift markiert.



**Messergebnisse**

Die Fotos des Schirms können nur der Anschaulichkeit dienen, durch die Belichtungszeit von 6 Sekunden, die nötig war um in der Dunkelheit die Linien erkennen zu können, sind die hellen Bereiche schlechter aufgelöst, als es tatsächlich am Schirm der Fall war.

Abstand Gitter – Schirm: 8.8 cm

**Eichmessung mit Quecksilber-Hochdrucklampe**

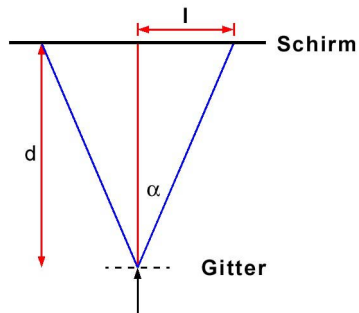
| Linienfarbe | Abstand vom Maximum 0. Ordnung in cm |        |            |
|-------------|--------------------------------------|--------|------------|
|             | links                                | rechts | Mittelwert |
| Gelb        | 3.28                                 | 3.15   | 3.22       |
| Grün        | 3.05                                 | 2.91   | 2.98       |
| Blau        | 2.37                                 | 2.31   | 2.34       |

**Messung mit Balmer-Lampe**

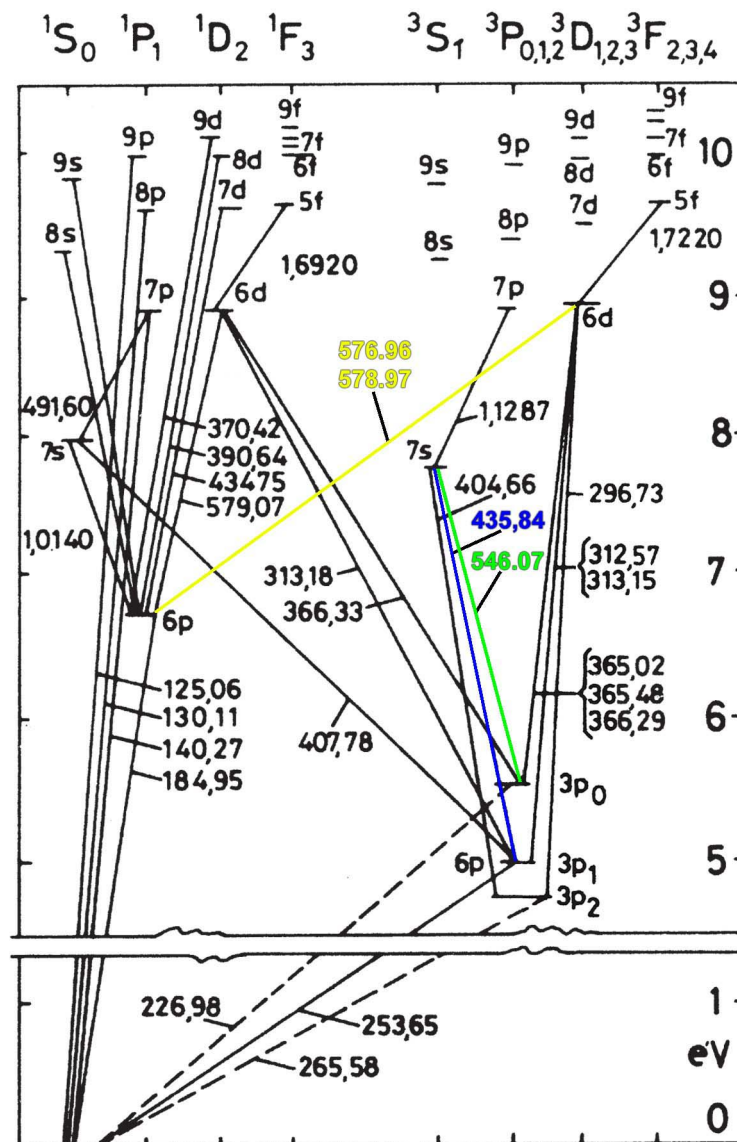
| Linienfarbe         | Abstand vom Maximum 0. Ordnung in cm |        |            |
|---------------------|--------------------------------------|--------|------------|
|                     | links                                | rechts | Mittelwert |
| Gelb ( $H_\alpha$ ) | 3.82                                 | 3.80   | 3.81       |
| Grün ( $H_\beta$ )  | 2.95                                 | 2.95   | 2.95       |
| Blau ( $H_\gamma$ ) | 2.55                                 | 2.51   | 2.53       |

## Auswertung

### Berechnung der Gitterkonstanten



Um die Gitterkonstante des Rowland-Gitters zu ermitteln, wurde das Spektrum einer Balmer-Lampe vermessen. Aus dem Grotrian-Diagramm des Quecksilbers und den gegebenen Übergängen der einzelnen Linienfarben, konnten die Wellenlängen der Interferenzmaxima ermittelt und somit die Gitterkonstante errechnet werden. Um Ablesefehler zu minimieren wurde der Mittelwert der drei Übergänge ermittelt.





## a) Berechnung des Winkels

$$\alpha = \arctan \frac{1}{d}$$

| Linienfarbe         | Mittelwert des Abstands vom Maximum 0. Ordnung in cm | $\alpha$ |
|---------------------|--|----------|
| Gelb ( $H_\alpha$ ) | 3.22   | 20.098°  |
| Grün ( $H_\beta$ )  | 2.98   | 18.708°  |
| Blau ( $H_\gamma$ ) | 2.34   | 14.891°  |

## b) Berechnung der Gitterkonstanten

$$g = \frac{\lambda}{\sin \alpha}$$

| Linienfarbe         | Übergang   | Wellenlänge [nm]      | $\alpha$   | Gitterkonstante [ $\mu\text{m}$ ] |
|---------------------|--|-----------------------|------------|-----------------------------------|
| Gelb ( $H_\alpha$ ) | $6^3D_1 \rightarrow 6^1P_1$<br>$6^3D_2 \rightarrow 6^1P_1$ | 577.97<br>(gemittelt) | 20.098°    | 1.682                             |
| Grün ( $H_\beta$ )  | $7^3S_1 \rightarrow 6^3P_0$                                | 546.07                | 18.708°    | 1.703                             |
| Blau ( $H_\gamma$ ) | $7^3S_1 \rightarrow 6^3P_1$                                | 435.84                | 14.891°    | 1.696                             |
|                     |  |                       | Mittelwert | <b>1.694</b>                      |

## Berechnung der Balmer-Serie

$$\lambda = g \cdot \sin \alpha$$

| Linienfarbe         | Abstand vom Maximum 0. Ordnung in cm | $\alpha$ | $\lambda$ [nm] |
|---------------------|--------------------------------------|----------|----------------|
| Gelb ( $H_\alpha$ ) | 3.81                                 | 23.410°  | 672.907        |
| Grün ( $H_\beta$ )  | 2.95                                 | 18.533°  | 538.333        |
| Blau ( $H_\gamma$ ) | 2.53                                 | 16.040°  | 467.974        |



## Berechnung der Wasserstoffserien

Mit der Gleichung

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

können die Wellenzahlen der einzelnen Übergänge bestimmt werden. Sollen die Seriengrenzen errechnet werden, wenn also  $n_1 = 1$  ist (untere Grenze, längste Wellenlänge), bzw.  $n_2$  gegen unendlich geht (obere Grenze, kürzeste Wellenlänge), vereinfacht sich der Term zu

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{(n_1 + 1)^2} \right)$$

für den Serienbeginn und für das Serienende zu

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \frac{1}{n_1^2} \qquad R_H = 10967700 \frac{1}{\text{m}}$$

| Serie    | Serienbeginn<br>[nm] | Serienende<br>[nm] |
|----------|----------------------|--------------------|
| Lyman    | 121.57               | 91.18              |
| Balmer   | 656.47               | 364.71             |
| Paschen  | 1875.63              | 820.59             |
| Brackett | 4052.28              | 1458.82            |
| Pfund    | 7459.88              | 2279.41            |

## Erlaubte und verbotene Übergänge

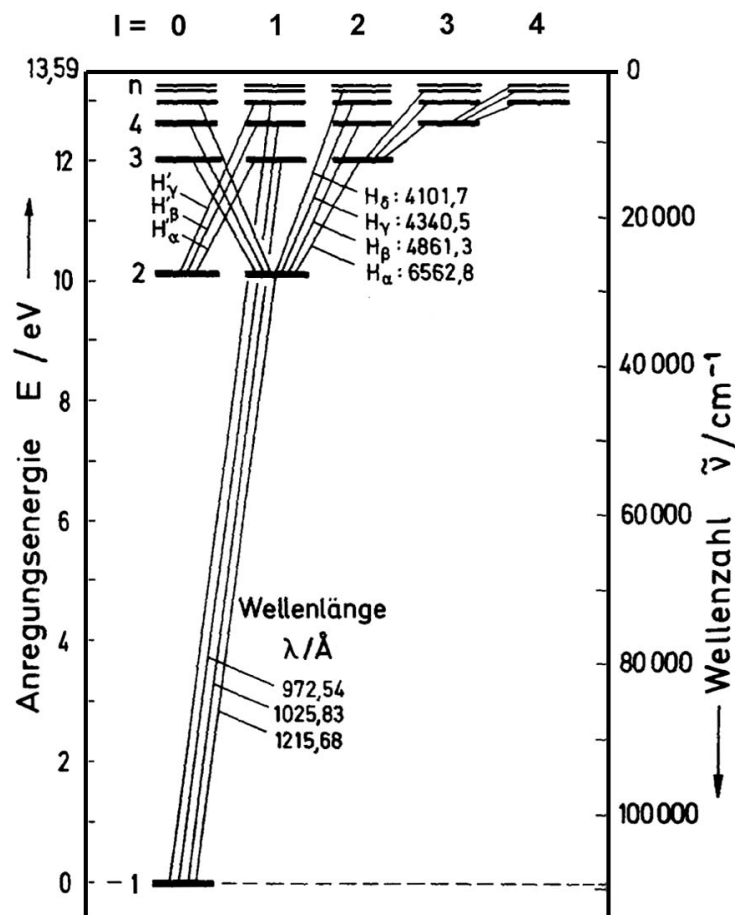
Im untenstehenden Grotrian-Diagramm des Wasserstoffs ist erkennbar, dass nur bestimmte Übergänge auftreten. Dies ist eine Folge der Auswahlregel für spektroskopische Übergänge, die manche Übergänge verbietet.

Die Auswahlregel für den Drehimpuls  $l$  des Elektrons ergibt sich aus dem Drehimpulserhaltungssatz:

$$l_1 = l_2 \pm 1$$

Der Drehimpuls des Elektrons muss sich also während des Überganges ändern. Dies folgt aus der Tatsache, dass der Spin eines emittierten Photons 1 ist und der Drehimpuls des Atoms erhalten bleiben muss. Daher sind s-s-, p-p- und d-d-Übergänge verboten, da hierbei keine Änderung des Drehimpulses erfolgt, also  $\Delta l = 0$ .

Erlaubt sind nur diejenigen Übergänge, bei denen sich die Bahndrehimpulsquantenzahl nur um 1 ändert, also s-p und p-d, hier ist  $\Delta l = 1$ .



Grotrian-Diagramm für Wasserstoff

### Fehlerbetrachtung

Geschätzter Fehler beim Abstand Gitter – Schirm:  $s_d = 0.2 \text{ cm}$

Geschätzter Fehler beim Abstand der Interferenzmaxima:  $s_l = 0.1 \text{ cm}$

$$s_g = \sqrt{\left(\frac{\lambda}{l}\right)^2 \cdot s_d^2 + \left(\frac{\lambda \cdot d}{l^2}\right)^2 \cdot s_l^2}$$

| Linienfarbe         | Hg-Wellenlänge<br>[nm] | l<br>[cm] | $s_g$<br>[nm] |
|---------------------|------------------------|-----------|---------------|
| Gelb ( $H_\alpha$ ) | 577.97                 | 3.22      | 35.97         |
| Grün ( $H_\beta$ )  | 546.07                 | 2.98      | 36.72         |
| Blau ( $H_\gamma$ ) | 435.84                 | 2.34      | 37.35         |
| Mittelwert          |                        |           | 36.68         |

$$s_\lambda = \sqrt{\left(\frac{g}{d}\right)^2 \cdot s_l^2 + \left(\frac{1}{d}\right)^2 \cdot s_g^2 + \left(-\frac{g \cdot l}{d^2}\right)^2 \cdot s_d^2}$$

| Linienfarbe         | l<br>[cm] | $s_\lambda$<br>[nm] |
|---------------------|-----------|---------------------|
| Gelb ( $H_\alpha$ ) | 3.81      | 23.06               |
| Grün ( $H_\beta$ )  | 2.95      | 17.88               |
| Blau ( $H_\gamma$ ) | 2.53      | 15.35               |
| Mittelwert          |           | 18.76               |

### Literaturwerte

| Linienfarbe         | Gemessener Wert<br>[nm] | Literaturwert<br>[nm] | Abweichung |
|---------------------|-------------------------|-----------------------|------------|
| Gelb ( $H_\alpha$ ) | 672.9                   | 656.2                 | 1.2 %      |
| Grün ( $H_\beta$ )  | 538.3                   | 486.1                 | 10.7 %     |
| Blau ( $H_\gamma$ ) | 468.0                   | 434.1                 | 7.8 %      |

### Quelle:

Hermann Haken, Hans Christoph Wolf, Atom- und Quantenphysik – Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen, 7. Auflage, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Singapur, Springer, 2000, Seite 102 f

**Gesamtdiskussion**

Das Experiment zeigt sehr anschaulich die Aufspaltung des emittierten Lichts von angeregten Wasserstoffatomen. Die Balmer-Serie wird mit einer einfachen Versuchsanordnung gut wiedergegeben.

An den Messergebnissen kann man erkennen, dass mit dieser Methode die  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  Linien der Balmer-Serie des Wasserstoff-Atoms näherungsweise bestimmt werden können.

Die sehr kleine Abweichung vom Literaturwert bei der Messung der  $H_\alpha$ -Linie ist auf die Schärfe der Linie zurückzuführen. Auf den auf Seite 6 gezeigten Bildern ist deutlich zu erkennen, dass die grünen und blauen Interferenzmaxima wesentlich breiter als das rote sind, wodurch ein Fehler beim Abschätzen der Mitte des jeweiligen Maximums hinzukam.

Ansonsten kann die geringe mittlere Abweichung von nur 18.76 nm durchaus zufrieden stellen.

---

Dieses Protokoll wurde selbstständig erstellt.

---

Frank Bock

---

Benjamin Bulheller