



Ausgangspunkt für die Atomspektroskopie ist die Spektralanalyse, die hauptsächlich von den Forschern Bunsen und Kirchoff entwickelt wurde. Über die Beobachtung der Wasserstoffspektrallinien durch Balmer führte dies schließlich 1913 in der Berechnung dieser Linien durch Niels Bohr zur Begründung der Quantentheorie und dem nach ihm benannten Atommodell.

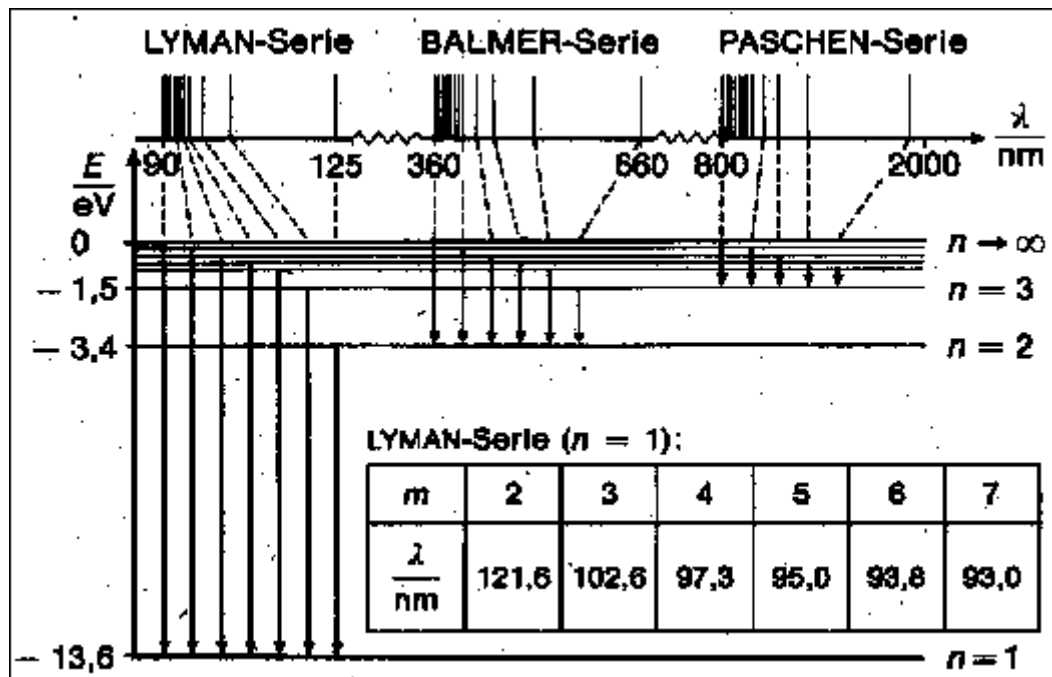
Das Bohr-Modell gilt nur für den "Glücksfall" Wasserstoff, jedoch lassen sich an ihm die Grundprinzipien der Atomspektroskopie "einleuchtend" darstellen.

Spektrallinienserien des Wasserstoffs

Versuch: Eine mit Wasserstoff gefüllte Spektralröhre wird an den Hochspannungstransformator angeschlossen. Das emittierte Licht wird durch ein Handspektroskop beobachtet. Siehe evtl. Übung 3 im Schülerversuch AS-01

Ergebnis: Statt des erwarteten "Regenbogenspektrums" sieht man nur eine rote, eine blaue und eine (eigentlich: zwei) violette Linien.

Nimmt man die Spektrallinien aus dem UV- und IR-Bereich hinzu und ordnet sie nach der Energie, so kommt



man zu folgender Korrelation von Energie und Wellenlänge, dem sogenannten Termschema. Hierzu haben die Physiker Balmer bzw. Rydberg eine empirische Gleichung gefunden:

$$\frac{1}{\lambda} = R \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge und n bzw. m ganze Zahlen (1,2,3...) , wobei die Zahl m größer ist als n. R ist die sogenannte Rydberg-Konstante: $1.097 \cdot 10^{-7} \text{ m}^{-1}$.

Eine Erklärung dieser Phänomene (besonders der auftauchenden ganzen Zahlen) gelang Niels Bohr nur durch einen Bruch mit den klassischen Gesetzen der Physik und Anwendung der Quantengleichung.

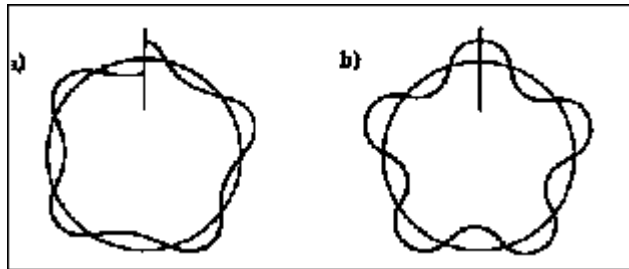
Er entwickelte 1913 ein Modell für das Wasserstoffatom, in dem das Elektron sich in kreisförmigen Bahnen derart um den Kern bewegt, daß die Zentrifugalkraft F(z) des Elektrons in der Umlaufbahn durch die elektrostatische



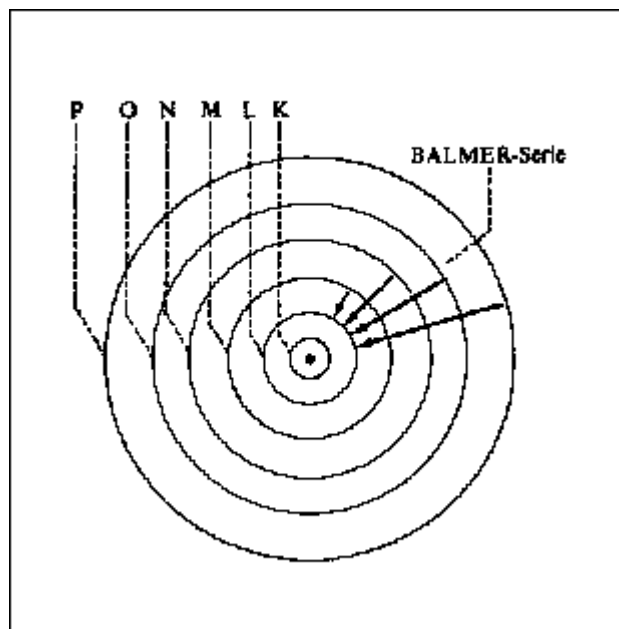
Anziehungskraft $F(e)$ des Kerns gerade ausgeglichen wird. Das Elektron darf jedoch nur solche Bahnen oder Quantenzustände einnehmen, deren Umfang (Bahnlänge) eine ganze Zahl n (Quantenzahl) von Wellenlängen mißt.

$$2 \cdot \pi \cdot r = n \cdot \lambda$$

In einer dazwischenliegenden Umlaufbahn mit z.B. 5,3 Wellen pro Umfang würden diese mit Wellen aufeinanderfolgender Umläufe interferieren (z.B.: auslöschen wie in Fall a).



Absorbiert nun das Atom einen Strahlungsquant (Photon), so springt das Elektron von einem niedrigen zu einem höheren Energiezustand. Es wechselt in eine äußere Umlaufbahn und absorbiert dabei elektro-magnetische Strahlung einer ganz bestimmten Wellenlänge. Andere elektromagnetische Strahlung wird nicht absorbiert. Dabei sind Elektronen in der Lage, schnell nacheinander verschiedene Energiezustände einzunehmen. Bei der Rückkehr in den energetischen Grundzustand erfolgt eine Emission. Diese Energieabgabe kann z.B. als photochemische Reaktion (z.B. der Übergang in eine isomere Form), Phosphoreszenz o.ä. erfolgen. Die von den Elektronen absorbierte Frequenz macht meist nur einen sehr geringen Teil des Farbspektrums aus, es kann jedoch auch das Spektrum einer ganzen Farbe absorbiert werden.



Für jede stabile Bahn, die das Elektron einnehmen kann, ist die elektrische Anziehungskraft $F(e)$ (Coulomb-Kraft) gleich der Zentrifugalkraft, bzw. der Zentripetalkraft, $F(z)$:

$$F(e) = F(z)$$

$$\frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^2} = \frac{m \cdot v^2}{r}$$



Hier bei bedeuten v die Bahngeschwindigkeit und r der entsprechende Radius

Die Konstanten:

e = Elementarladung	$1.602 \cdot 10^{-19}$	$A \cdot s$
ϵ_0 = elektrische Feldkonstante im Vakuum	$8.854 \cdot 10^{-12}$	$A^2 \cdot s^4 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-3}$
m = Masse des Elektrons	$9.109 \cdot 10^{-31}$	kg

Nach Umformen und Einsetzen der Quantenbedingung erhält man den Radius nach folgender Formel:

$$r = \frac{\epsilon_0 \cdot h^2}{\pi \cdot m \cdot e^2} \cdot n^2$$

Für $n=1$ ergibt sich somit der Radius der innersten Bahn (Bohr - Radius) zu: $0.53 \cdot 10^{-10}$ m. Weiter lassen sich so die anderen Radien berechnen und entsprechend ähnlich die zugehörigen Energien:

Nummer	Radius	Energie
1	$0.53 \cdot 10^{-10}$ m	$1313 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2	$2.12 \cdot 10^{-10}$ m	$328 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
3	$4.77 \cdot 10^{-10}$ m	$146 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
4	$8.48 \cdot 10^{-10}$ m	$82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Die Wellenlänge der Strahlung, die ausgesand wird, wenn ein Elektron aus der dritten Bahn auf die zweite zurückspringt (rote Linie der Balmer Serie) läßt sich leicht berechnen nach:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta E} \cdot N_A = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{(328-146) \cdot 10^3} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} = 660 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

Atomspektroskopie

Salze, erhitzt in einer Flamme, ergeben für das jeweilige Kation typische Flammenfärbungen. Dadurch sind optische Analysen möglich.


(Flammenphotometrie: siehe Materialensammlung Analytik des AK, Aufgabe B04)

Atom- Emissions- Spektroskopie (AES)

Die Kationen wandeln die Energie einer Flamme in farbiges Licht um, da die zugeführte Energie die Elektronen anregt und zum Wechsel in den nächsthöheren Energiebereich veranlaßt. Die Elektronen kehren schon nach sehr kurzer Zeit in den Grundzustand zurück und emittieren dabei Licht einer ganz bestimmten Frequenz. Dieses ist als Linie im Spektrum sichtbar (Beispiel: Natriumlinie).

Verfahrenstechnik:

Als Anregungsquelle dient induktiv gekoppeltes Plasma, erzeugt durch ein energiereiches hochfrequentiertes Wechselfeld (Temperatur ca. 8000 K). Durch solche hohen Temperaturen ist die Messung auch schwer anregbarer Atome gewährleistet. Da alle anwesenden Atome ihre Spektrallinien aussenden, erhält man Spektren mit einer großen Anzahl von Linien, die sich auf einer photographischen Platte abbilden lassen. Es können so bis zu 34 Elemente gleichzeitig bestimmt werden. Das emittierte Licht der ins Plasma gebrachten Elemente wird nun in seine Elementlinien zerlegt. Photoröhren verstärken die durch Spiegel umgelenkten Elementlinien und wandeln sie

<p style="text-align: center;">AK Kappenberg</p>	<p style="text-align: center;">Atomspektroskopie Grundlagen</p>	 Info	<p style="text-align: center;">AS Y10</p>
-------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------

in elektrische Ströme um, die der Intensität der Linien und somit der Konzentration der Elemente in der Probe entsprechen.

Atom- Absorptions-Spektroskopie (AAS)

Sieht man von Fluoreszenzen etc. ab, so absorbieren die Atome Licht genau der gleichen Frequenz, welches sie auch emittieren. Statt durch die Energie der Flamme können die Elektronen der Atome auch durch die Energie des Lichts angeregt werden.

Verfahrenstechnik:

Da alle in einer Probe befindlichen Atome Licht absorbieren, verwendet man elementspezifische Hohlkathodenlampen, um in einem Gemisch gezielt ein bestimmtes Element nachzuweisen. Die Kathode ist mit dem Element beschichtet, welches man bestimmen will. Die Hohlkathodenlampe strahlt ihr Licht durch die Brennerflamme und regt die Atome an; ein Detektor mißt die Strahlungsintensität. So erlaubt die AAS auch quantitative Analysen, da die Intensität konzentrationsabhängig ist.