

# Praktikum Physikalische Chemie I

## Elektronische Übergänge in Atomen



UNIVERSITÄT REGENSBURG

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

Prof. Dr. B. Dick

WS 2012/13



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Atomspektren</b>	<b>2</b>
2.1	Einelektronensysteme . . . . .	2
2.2	Mehrelektronensysteme . . . . .	3
2.3	Russell-Saunders-Symbolik und Termschemata . . . . .	6
2.3.1	Russell-Saunders-Symbolik . . . . .	6
2.3.2	Termschemata von Neon und Quecksilber . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Zustandsänderungen atomarer Elektronensysteme</b>	<b>10</b>
3.1	Anregung durch Stoß . . . . .	10
3.2	Absorption und Emission von Photonen . . . . .	11
<b>4</b>	<b>Elektronenstoß-Versuch nach Franck und Hertz</b>	<b>13</b>
4.1	Historisches . . . . .	13
4.2	Das Franck-Hertz Experiment . . . . .	14
<b>5</b>	<b>Versuchsordnung zur Messung der Balmer-Serie</b>	<b>18</b>
<b>6</b>	<b>Aufgabenstellungen und Auswertung</b>	<b>20</b>
6.1	Franck-Hertz-Versuch . . . . .	20
6.1.1	Durchführung . . . . .	20
6.1.2	Auswertung . . . . .	21
6.2	Balmer-Serie . . . . .	22
6.2.1	Durchführung . . . . .	22
6.2.2	Auswertungen . . . . .	22
6.3	Hinweise zum Protokoll . . . . .	23
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>24</b>



# 1

## Einleitung

Das Verständnis elektronischer Übergänge in atomaren Systemen trägt in großem Maße zu einem tieferen Verständnis des Aufbaus der Materie bei und bietet einen guten Einstieg in die Grundlagen der Quantentheorie.

1885 beobachtete Johann Jakob Balmer zum ersten Mal, dass sich das von Wasserstoffatomen nach Anregung emittierte Licht in verschiedene Linien aufspalten lässt [1]. Aus den daraus resultierenden Ergebnissen entwickelte er eine empirische Formel (die heute als Balmer-Formel bezeichnet wird), die eine Verknüpfung zwischen der Wellenzahl des emittierten Lichtes (auch über den sichtbaren Spektralbereich hinaus) mittels ganzzahliger Verhältnisse erlaubt. In diesem Zusammenhang fand er eine wichtige Naturkonstante, die später als Rydberg-Konstante in die Fachwelt Einzug hielt und mit der Ionisierungsenergie von Wasserstoffatomen gleichzusetzen ist. Erst die Entwicklung der Quantentheorie zu Beginn des 20. Jahrhunderts lieferte den theoretischen Hintergrund zur exakten Berechnung der Energieniveaus des Wasserstoffatoms. Die Genauigkeit und die Richtigkeit der Balmer-Formel, mit der sich Absorptions- bzw. Emissionswellenlängen von atomarem Wasserstoff berechnen lassen, konnte so auch theoretisch belegt werden.

Mit Hilfe des von James Franck und Gustav Ludwig Hertz 1914 durchgeführten Elektronenstoßversuches [2] konnte zum ersten Mal durch ein nicht-optisches, quantenphysikalisches Experiment nachgewiesen werden, dass die Energieaufnahme bzw. -abgabe in Atomen nur in Form diskreter Energiepakete (Quanten) erfolgen kann. Damit bestätigte sich dieser Aspekt des Bohrschen Atommodells. Man findet beim Franck-Hertz-Versuch dieselben Anregungsenergien, wie sie sich auch bei Beobachtung der Emissionsspektren oder der Resonanzabsorption ergeben. Für diesen Versuch und dessen enormen Beitrag zum Verständnis der Materie wurde ihnen 1925 der Nobelpreis für Physik zugesprochen [3].

# 2

## Atomspektren

### 2.1 Einelektronensysteme

In wasserstoffähnlichen Atomen bzw. Ionen (H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>, Be<sup>3+</sup>, usw.) erfährt das Elektron im Abstand  $r$  vom Kern eine anziehende, allein von  $r$  abhängige elektrostatische Kraft (Coulomb-Kraft),

$$K = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (2.1)$$

die aus der Wechselwirkung zweier Punktladungen  $-e$  (Elektron) und  $+Z \cdot e$  (Kern) resultiert. Die quantenmechanische Behandlung dieser Situation stammt von **Schrödinger**. Über die Bewegung dieses **einen** Elektrons um den Atomkern macht die Theorie folgende Aussagen [4, 5]:

- Es sind nur diskrete Bewegungszustände des Elektrons möglich. Diese werden durch Zustandsfunktionen  $\Psi(x, y, z)$  beschrieben.  $|\Psi(x, y, z)|^2 dV$  ist die Wahrscheinlichkeit das Elektron in einem Volumen  $dV$  am Ort  $\{x, y, z\}$  anzutreffen. Jeder der erlaubten Bewegungszustände ist durch die vier Quantenzahlen  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  und  $m_s$  charakterisiert.

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, (n-1) \\ m_l &= -l, (-l+1), \dots, (l-1), l \\ m_s &= -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \end{aligned}$$

- Die Gesamtenergie eines Elektrons in einem bestimmten Zustand ist für

wasserstoffähnliche Atome allein durch den Wert der Hauptquantenzahl  $n$  bestimmt.

$$E_n = -W_H \frac{Z^2}{n^2} \quad * \quad (2.2)$$

- Der Bahndrehimpuls  $\vec{l}$  des Elektrons wird durch die Quantenzahlen  $l$  und  $m_l$  beschrieben. Dabei charakterisiert  $l$  den Betrag des Bahndrehimpulses gemäß  $|\vec{l}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$  und  $m_l$  dessen Orientierung bezüglich einer ausgezeichneten Richtung.
- Der Spin  $\vec{s}$  eines Elektrons hat stets den Betrag  $|\vec{s}| = \hbar\sqrt{s(s+1)}$  mit  $s = \frac{1}{2}$ . Die Spinquantenzahl  $m_s$  kennzeichnet die Orientierung des Spins bezüglich einer ausgezeichneten Richtung.

Zu einer gegebenen Hauptquantenzahl  $n$  existieren insgesamt  $2n^2$  verschiedene Zustände, die bei einem wasserstoffähnlichen Atom alle die gleiche Energie  $E_n$  haben, d. h. die Zustände zur gleichen Hauptquantenzahl sind alle energetisch entartet. Es handelt sich hierbei um eine Besonderheit die nur bei wasserstoffähnlichen Atomen auftritt, die aus der speziellen Coulomb-Form der Kern-Elektron-Wechselwirkung resultiert.

Die Gesamtheit der Zustände zu einer gegebenen Hauptquantenzahl bildet eine Schale. So gehören zu  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  die K-, L-, M-, N-Schale, usw. Einelektronenzustände zu  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  bezeichnet man mit den Buchstaben s (**s**harp), p (**p**ure), d (**d**iffuse), f (**f**undamental), usw.

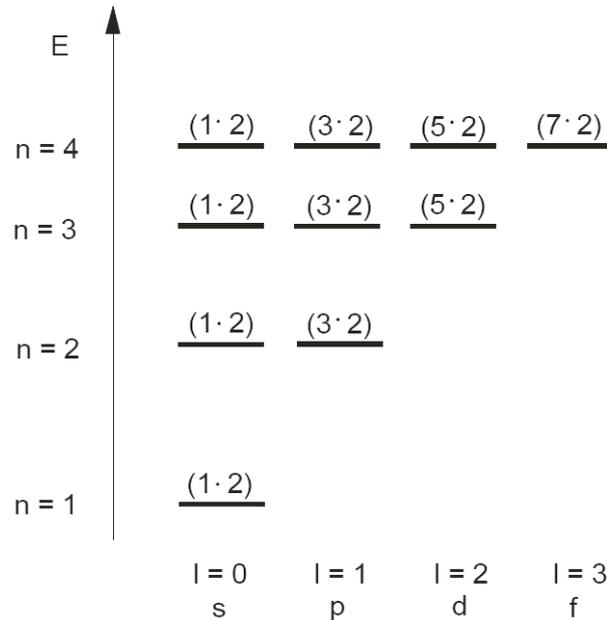
Die Energieniveaus zu den Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2, 3$  und 4 sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

## 2.2 Mehrelektronensysteme

In Systemen, die aus einem Atomkern und mehreren Elektronen bestehen, wirken anziehende Kräfte zwischen dem Atomkern und den Elektronen sowie abstoßende Kräfte zwischen den Elektronen untereinander. Um die typischen Eigenschaften derart komplexer Systeme verstehen zu lernen, berücksichtigen wir zunächst in einem primitiven Modell nur die Kräfte zwischen dem Atomkern und den Elektronen. Nach diesem Modell bewegen sich die Elektronen völlig unabhängig voneinander im

---

\* $W_H$  = Ionisierungsenergie des Wasserstoffs,  $W_H = h \cdot c \cdot R$ ,  $R$  = Rydbergkonstante



**Abbildung 2.1:** Energieniveauschema eines wasserstoffähnlichen Atoms (schematisch). Die in Klammern gesetzten Zahlen geben den  $m_l$ ,  $m_s$ -Entartungsgrad  $(2l + 1) \cdot (2s + 1)$  an.

Coulomb-Potential des Kerns. Den Elektronen stehen dann die durch die Quantenzahlen  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$  gekennzeichneten Bewegungszustände mit den entsprechenden, nur von der Hauptquantenzahl  $n$  abhängenden Energien zur Verfügung (s. Kap. 2.1). Es gilt das **Pauli-Prinzip**, wonach ein durch einen bestimmten Satz von Quantenzahlen  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$  gekennzeichneteter Zustand nur von maximal einem Elektron besetzt werden kann.

Eine notwendige Verbesserung dieses Modells lässt sich z. B. dadurch erreichen, dass der Elektron-Elektron-Wechselwirkung in grober Näherung Rechnung getragen wird. Dazu betrachten wir ein beliebiges Elektron. Dieses steht unter der Kraftwirkung aller übrigen Elektronen und des Kerns mit der Ladungszahl  $Z$ . Der Kern erzeugt eine anziehende Coulomb-Kraft, während die übrigen Elektronen auf das betrachtete Elektron im Zeitmittel wie eine negative, den Kern umschließende Ladungswolke wirken. Dies hat für das betrachtete Elektron folgende Konsequenzen:

- Die elektrisch negative Ladungswolke reduziert die Kraftwirkung des positiv geladenen Kerns, sie „schirmt“ den Kern ab. Das heißt, das betrachtete Elektron „sieht“ einen Kern mit scheinbar verringerter Ladungszahl  $Z' < Z$ , wodurch die Abstände der Energieniveaus verkleinert werden. Das Modell

wird deswegen als **Abschirmfeldnäherung** bezeichnet.

- Da die Ladungswolke nicht punktförmig ist, hat die von ihr ausgeübte Kraft nicht die spezielle Form des Coulomb-Gesetzes. Dadurch wird die  $l$ -Entartung aufgehoben, d. h. die Energien hängen außer von  $n$  auch von  $l$  ab. Damit spalten die Hauptschalen energetisch in Unterschalen auf.

Diese Überlegungen gelten für jedes Elektron im Hinblick auf die jeweils übrigen Elektronen. Das Pauli-Prinzip gilt natürlich auch in diesem Modell. Will man angeben, dass die Einelektronenzustände mit der Energie  $E_{n,l}$  mit  $a$  Elektronen, die mit der Energie  $E_{n',l'}$  mit  $b$  Elektronen usw. besetzt sind, so schreibt man dafür das Symbol

$$(nl)^a(n'l')^b \dots$$

wobei aus historischen Gründen häufig für  $l = 0, 1, 2, 3$  die Buchstaben s, p, d, f benutzt werden. Auf diese Weise lässt sich die Besetzung der Einelektronenzustände eines Atoms oder Ions, die sog. Elektronenkonfiguration in knapper Form darstellen. Beispielsweise lautet sie für den Grundzustand des Ne bzw. Hg-Atoms

$$\text{Ne} : 1s^2 2s^2 2p^6 \quad (2.3)$$

$$\text{Hg} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 \quad (2.4)$$

Die voll besetzten Schalen bilden zusammen mit dem Atomkern den **Rumpf** des Atoms oder Ions; die Elektronen in nicht abgeschlossenen Schalen oder Unterschalen werden **Valenzelektronen** genannt. Die Valenzelektronen bestimmen vorwiegend das chemische und optische Verhalten der Atome oder Ionen.

Ist eine Unterschale nur unvollständig mit Elektronen besetzt, so gibt es mehrere Möglichkeiten, diese auf die Einelektronenzustände zu verteilen. Die unterschiedlichen Verteilungsmöglichkeiten werden durch die **Russell-Saunders-Symbolik** gekennzeichnet. Diese Symbolik, die zur Charakterisierung von angeregten Atomzuständen verwendet wird, soll im folgenden Abschnitt kurz erläutert werden.

## 2.3 Russell-Saunders-Symbolik und Termschemata

### 2.3.1 Russell-Saunders-Symbolik

Es wird davon ausgegangen, dass die Spins und Bahndrehimpulse der Elektronen zu einem Gesamtspin bzw. zu einem Gesamtbahndrehimpuls koppeln. Dem Gesamtbahndrehimpuls wird die Quantenzahl  $L$  zugeordnet. (Verwendung von Großbuchstaben bei Mehrelektronenzuständen.) Im Falle eines Systems von zwei Elektronen mit den Bahndrehimpulsquantenzahlen  $l_1$  und  $l_2$  kann  $L$  alle ganzzahligen Werte annehmen, die im folgenden Bereich liegen:

$$l_1 + l_2 \geq L \geq |l_1 - l_2| \quad (2.5)$$

Statt  $L = 0, 1, 2, 3$  verwendet man wieder die Buchstaben S, P, D und F. Analoges gilt für die Zusammensetzung der Spins zum Gesamtspin  $S$ . So liegt  $S$  im Falle eines Zweielektronensystems im Bereich

$$s_1 + s_2 \geq S \geq |s_1 - s_2| \quad (2.6)$$

Zur Charakterisierung der Zustände wird im Allgemeinen nicht  $S$  selbst, sondern die **Multiplizität** ( $2S + 1$ ) angegeben. Dadurch entstehen die Symbole  $^{2S+1}L$ , z. B.  $^1S$ ,  $^3S$ ,  $^3P$ , usw. Schließlich setzen sich noch Gesamtbahndrehimpuls und Gesamtspin vektoriell zum Gesamtdrehimpuls  $J$  zusammen. Der Bereich der zugehörigen Quantenzahlen ist:

$$L + S \geq J \geq |L - S| \quad (2.7)$$

Für  $L \geq S$  resultieren  $(2S + 1)$   $J$ -Werte und für  $L \leq S$  ergeben sich  $(2L + 1)$   $J$ -Werte (siehe [4, 5]). Üblicherweise fügt man den jeweiligen  $J$ -Wert als Index an das Termsymbol an:

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

Im Rumpfelektronen-System (gefüllte Schalen) kompensieren sich Spin- und Bahndrehimpulse zu Null. Somit lässt sich der Zustand des Gesamtatoms durch den Zustand der Außenschale (Valenzelektronen) beschreiben, und zwar durch  $L$ ,  $S$  und  $J$  der Valenzelektronen.

Für den Grundzustand des im Rahmen dieses Versuches wichtigen Hg-Atoms ergibt sich aus der oben gegebenen Konfiguration der Zustand  $^1S_0$  (Begründung: Für die

beiden  $6s$ -Valenzelektronen ist  $l_1 = l_2 = 0 \Rightarrow L = 0$  und wegen des Pauli-Prinzips folgt  $S = 0 \Rightarrow 2S + 1 = 1$ ). Bei der  $6s^2 \rightarrow 6s6p$  Anregung ist  $\Delta l = 1$ . D.h.  $l_1 = 0$ ,  $l_2 = 1$ ;  $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ .

$$\Rightarrow L = 1$$

$$S = 0 \text{ oder } 1 \Rightarrow 2S + 1 = 1 \text{ oder } 3$$

Daraus ergeben sich folgende Russell-Saunders-Terme:

$${}^1P_1, {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$$

### 2.3.2 Termschemata von Neon und Quecksilber

In den Abbildungen 2.2 und 2.3 sind die Russell-Saunders-Terme für Neon und Quecksilber schematisch skizziert. Die Energien der Zustände sind nach oben links in eV und im Falle von Quecksilber rechts zusätzlich in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Es sind (fast) nur Übergänge zwischen Termen mit gleicher Multiplizität und sich um eins unterscheidender Gesamtdrehimpulsquantenzahl möglich. Daraus lassen sich allgemeine Auswahlregeln für elektronische Übergänge in Ein- bzw. Mehrelektronensystemen ableiten (siehe Kap. 3.2). Man sieht allerdings, dass diese Regel beim Quecksilber (Atom mit hoher Ordnungszahl  $Z$ ) im Gegensatz zum Neon nicht mehr streng gilt. In Abbildung 2.2 sind Russell-Saunders-Terme für Neon, die aus den Anregungen  $2p^6 \rightarrow 2p^53s^1$  und  $2p^6 \rightarrow 2p^53p^1$  resultieren angegeben. Die im vorangegangenen Abschnitt für Quecksilber ermittelten Russell-Saunders-Terme aus der Anregung  $6s^2 \rightarrow 6s^16p^1$  sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Sie repräsentieren die untersten angeregten Energieterme. Zusätzlich sind weitere Anregungen (z. B.  $6s^2 \rightarrow 6s^16d^1$ ) angegeben, die zu weiteren Termen führen. Bemerkenswert ist, dass die für uns wichtige Resonanzlinie von  $2536.5 \text{ \AA}$  ( $4.887 \text{ eV}$ ) eigentlich einem **verbotenen** Übergang entspricht. Dieser Effekt, der „Aufweichung“ der Auswahlregeln, ist auf den mit der Kernmasse steigenden Einfluss der **Spin-Bahn-Kopplung** zurückzuführen.

# Neon

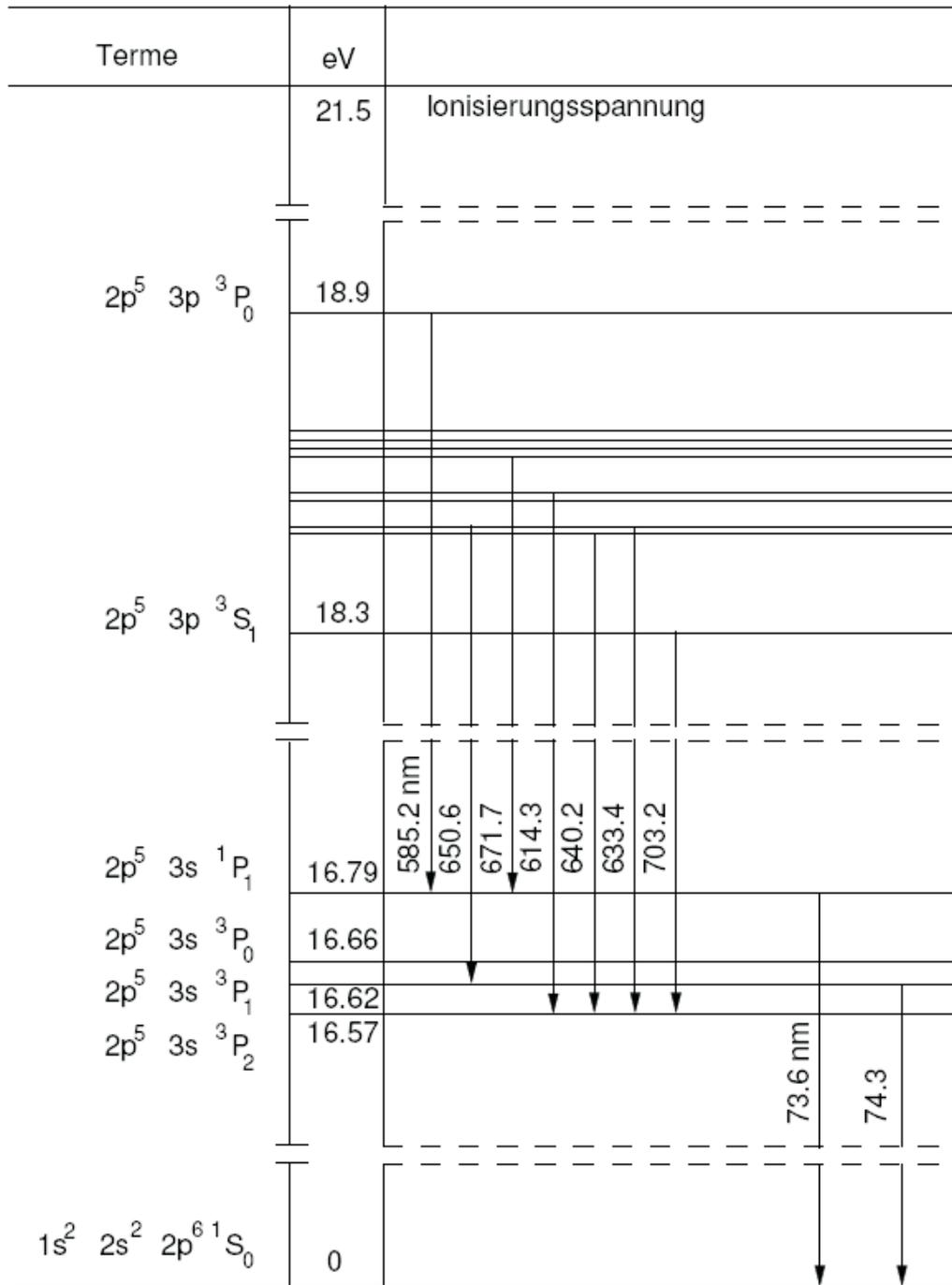


Abbildung 2.2: Termschema des Ne-Atoms.

# Quecksilber

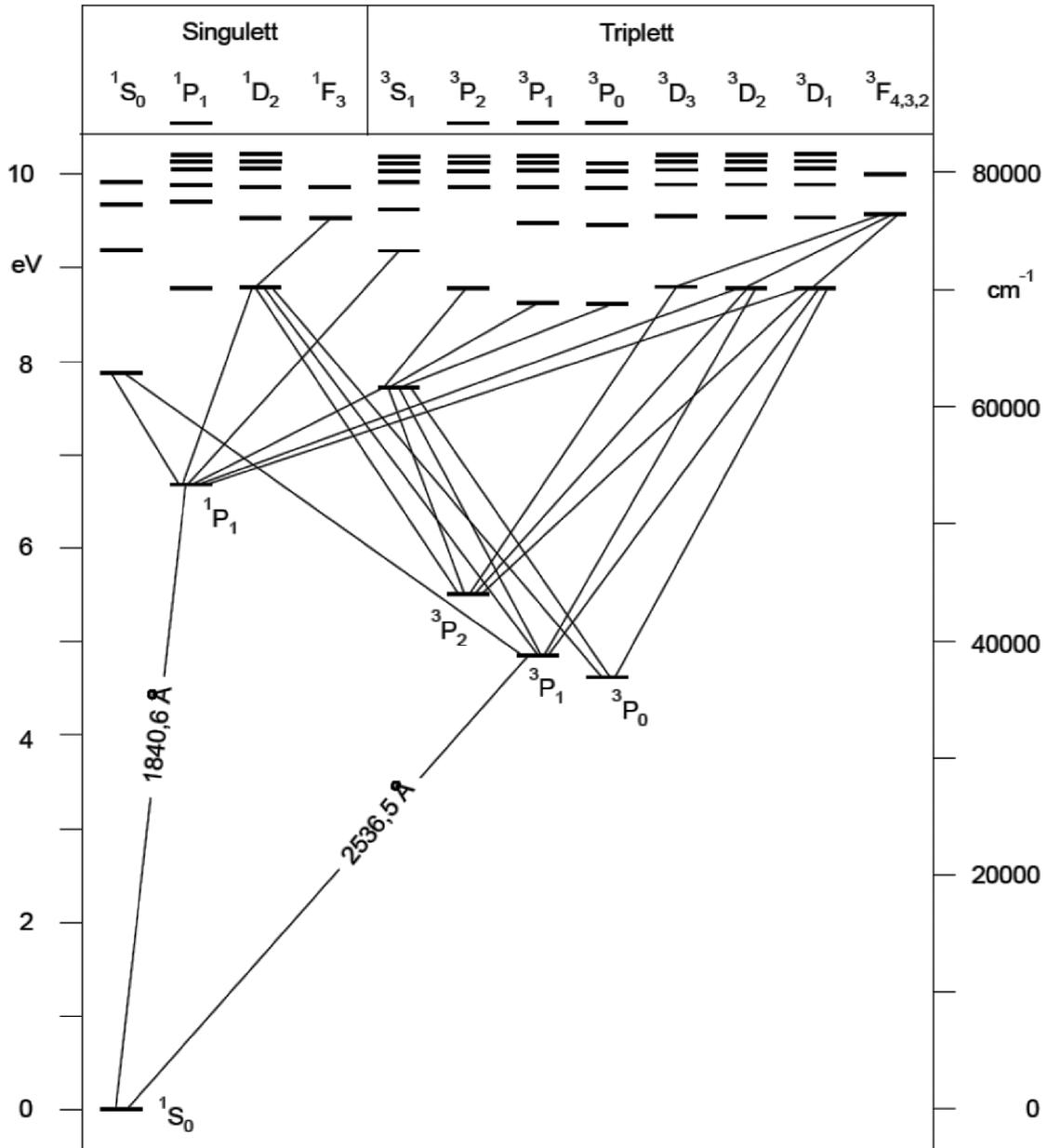


Abbildung 2.3: Termschema des Hg-Atoms.

# 3 Zustandsänderungen atomarer Elektronensysteme

## 3.1 Anregung durch Stoß

Gemäß dem Impulssatz der klassischen Mechanik, der in der Quantenmechanik weiter gilt, bleibt beim zentralen Stoß zweier kugelförmiger Teilchen mit den Massen  $m_1$  und  $m_2$  der Gesamtimpuls erhalten:

$$m_1 v_1 + m_2 v_2 = m_1 v'_1 + m_2 v'_2 \quad (3.1)$$

Dabei sind  $v_1, v_2, v'_1, v'_2$  die zugehörigen Geschwindigkeiten vor bzw. nach dem Stoß. Im Weiteren werden zwei Grenzfälle unterschieden:

1. Beim **elastischen Stoß** bleibt neben dem Impuls auch die kinetische Energie erhalten:

$$\frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} = \frac{m_1 v'^2_1}{2} + \frac{m_2 v'^2_2}{2} \quad (3.2)$$

Für  $m_1 \ll m_2$  und  $v_1 \gg v_2$  folgt aus den Gleichungen 3.1 und 3.2:

$$v'_1 = -v_1 + 2v_2 \approx -v_1 \quad (3.3)$$

Daraus folgt, dass das Teilchen 1 unter dieser Bedingung beim Stoß seine kinetische Energie kaum ändert.

2. Beim **unelastischen Stoß** bewegen sich beide Teilchen nach dem Stoß mit gleicher Geschwindigkeit:

$$v'_1 = v'_2 = v' \quad (3.4)$$

Für  $m_1 \ll m_2$  und  $v_1 \gg v_2$  wird daraus:

$$v' = v_2 \quad (3.5)$$

D. h., das Teilchen 1 verliert seine kinetische Energie fast vollständig, während das Teilchen 2 kaum kinetische Energie gewinnt. Die stoßenden Teilchen 1 und 2 können z. B. mit einem schnellen Elektron bzw. einem ruhenden Atom identifiziert werden. Dabei gilt je nach der Masse des Atoms  $m_1 : m_2 \approx 10^{-3} \dots 10^{-5}$ . Beim unelastischen Stoß muss die „vernichtete“ kinetische Energie aufgrund des Energieerhaltungssatzes in eine andere Energieform umgesetzt werden. Zum Beispiel kann beim Stoß eines Elektrons mit einem Atom die Energiedifferenz dadurch ausgeglichen werden, dass das Atom vom Grundzustand in einen energiereicheren (angeregten) Zustand übergeht. Da die Energien dieser Zustände gequantelt sind, können bei einem solchen Stoß von einem Atom nur diskrete Energiebeträge aufgenommen werden.

## 3.2 Absorption und Emission von Photonen

Übergänge zwischen den Energietermen der Atome lassen sich auch durch Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung (Photonen) auslösen. Solche Übergänge sind nur möglich, wenn die Energiedifferenz zwischen den Termen gerade der Energie der Strahlung entspricht. Einen Übergang z. B. vom Grundzustand zu einem energetisch höheren Zustand des Elektronensystems nennt man Absorption. Das angeregte Atom kann seinen Energieüberschuss (bezogen auf die Grundzustandsenergie) strahlungslos (z. B. durch Stöße) abgeben, wobei ein niedrigerer angeregter elektronischer Zustand oder der elektronische Grundzustand erreicht wird. Eine andere Möglichkeit der Energieabgabe besteht in der Emission elektromagnetischer Strahlung (Photonen), deren Energie wiederum der Energiedifferenz zwischen den beteiligten Energietermen entspricht.

Sowohl für die Absorption als auch für die Emission von Photonen müssen bestimmte Bedingungen eingehalten werden. Diese nennt man **Auswahlregeln**. (Eine Herleitung ist im Rahmen der Quantentheorie möglich.) Für Absorptions- und Emissionsprozesse gelten die in Tabelle 3.1 aufgelisteten Auswahlregeln [5].

Für das **Wasserstoffatom** und **wasserstoffähnliche** Ionen lassen sich die erlaub-

**Tabelle 3.1:** Auswahlregeln für Einphotonenabsorptions- und Emissionsprozesse

Einelektronensysteme	Mehrelektronensysteme
$\Delta n = \text{beliebig}$	$\Delta n = \text{beliebig}$
$\Delta l = \pm 1$	$\Delta L = \pm 1$
$\Delta m_l = 0, \pm 1$	$\Delta S = 0$
$\Delta m_s = 0$	$\Delta J = 0$ (außer $0 \rightarrow 0, \pm 1$ )

ten Übergangsenergien besonders einfach angeben, da die Energien der Zustände einerseits nur von der Hauptquantenzahl  $n$  abhängen und andererseits die sehr einfache Auswahlregel gilt:  $\Delta n = n_2 - n_1 = \text{beliebig}$ . Damit ergeben sich die (erlaubten) Übergangsenergien zu

$$h \cdot \nu = E_{n_2} - E_{n_1} = Z^2 \cdot h \cdot c \cdot R \cdot \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3.6)$$

Hieraus folgen die sog. Wasserstoff-Serien (Rydbergkonstante  $R = 109737 \text{ cm}^{-1}$ )

LYMAN-Serie (1916), kurzwelliges UV <sup>†</sup>	$\bar{\nu} = R \cdot \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$	$n_2 = 2, 3, 4, \dots$
BALMER-Serie (1885), sichtbares Gebiet	$\bar{\nu} = R \cdot \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$	$n_2 = 3, 4, 5, \dots$
PASCHEN-Serie (1909), nahes IR	$\bar{\nu} = R \cdot \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$	$n_2 = 4, 5, 6, \dots$
BRACKETT-Serie (1922), mittleres IR	$\bar{\nu} = R \cdot \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$	$n_2 = 5, 6, 7, \dots$
PFUND-Serie (1924), fernes IR	$\bar{\nu} = R \cdot \left( \frac{1}{5^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$	$n_2 = 6, 7, 8, \dots$

<sup>†</sup>Wie man durch Bildung von  $n_2 \rightarrow \infty$  erkennen kann, entspricht die Proportionalitätskonstante  $R$  der Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms ( $W_H = h \cdot c \cdot R = 13,606 \text{ eV}$ ).

# 4

## Elektronenstoß-Versuch nach Franck und Hertz

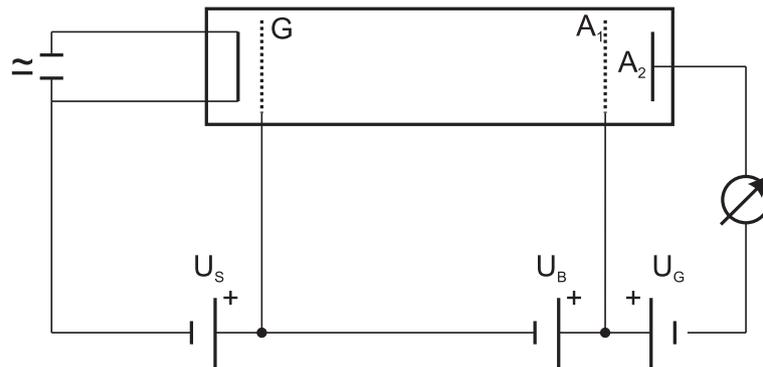
### 4.1 Historisches

Im Jahre 1911, nachdem bei Streuexperimenten der Atomkern entdeckt worden war (die Existenz der Elektronen, ihre Masse und Ladung waren schon bekannt), stellte Rutherford das nach ihm benannte Atommodell auf [6]. Danach kreisen die negativ geladenen Elektronen, auf Kreisbahnen um den schweren, positiv geladenen Atomkern. Nach der klassischen Elektrodynamik müsste das Elektron als (zentripetal) beschleunigte Ladung elektromagnetische Strahlung aussenden, deshalb ständig Energie verlieren und schließlich in den Atomkern stürzen. Dieser Widerspruch zur klassischen Physik wurde durch die Quantenphysik gelöst. Bereits 1900 hatte Planck die erste Quantenhypothese aufgestellt [7, 8]. Mit deren Hilfe war es ihm möglich, das Gesetz der elektromagnetischen Wärmestrahlung aufzustellen. Er postulierte, dass elektromagnetische Wellen der Frequenz  $\nu$  nur in Quanten, also in ganzzahligen Vielfachen der Energie

$$E = h \cdot \nu \quad (4.1)$$

von Materie emittiert werden können. 1905 zeigte Einstein, dass Licht tatsächlich aus Energiequanten, den sogenannten Photonen, besteht [9]. Dadurch inspiriert ergänzte Bohr 1913 das Rutherfordsche Atommodell durch die beiden folgenden Forderungen [10–12]:

1. Es sind nur Elektronenbahnen erlaubt, bei denen der Betrag des Bahndrehimpulses  $l$  ein ganzzahliges Vielfaches des Drehimpulses  $h/2\pi = \hbar$  beträgt.
2. Übergänge sind nur zwischen Elektronenzuständen, deren Energien  $E_1$  und  $E_2$  zwei erlaubten Bahnen entsprechen, möglich. Die Photonenenergie  $E_{Ph}$  ist also gegeben durch  $E_{Ph} = h \cdot \nu = E_2 - E_1$ .



**Abbildung 4.1:** Schaltung des FRANCK-HERTZ-Versuches. K = Kathode, G = Steuergitter (nur bei Neon, mit Spannung  $U_S$ ),  $U_G$  ist eine kleine konstante Gegenspannung,  $A_1$  = Anode,  $A_2$  = Auffängerelektrode.

Eine direkte experimentelle Bestätigung der Bohrschen Postulate gab es vor dem Franck-Hertz-Versuch nicht. Die diskreten optischen Spektren der Atome weisen zwar auf wohldefinierte Abstände zwischen den Elektronenzuständen eines Atoms hin, aber es könnte theoretisch in den Spektren nicht sichtbare, kontinuierlich verteilte Zustände geben. Ist dies der Fall, so sollte man beliebige Energien auf die Atome übertragen können.

## 4.2 Das Franck-Hertz Experiment

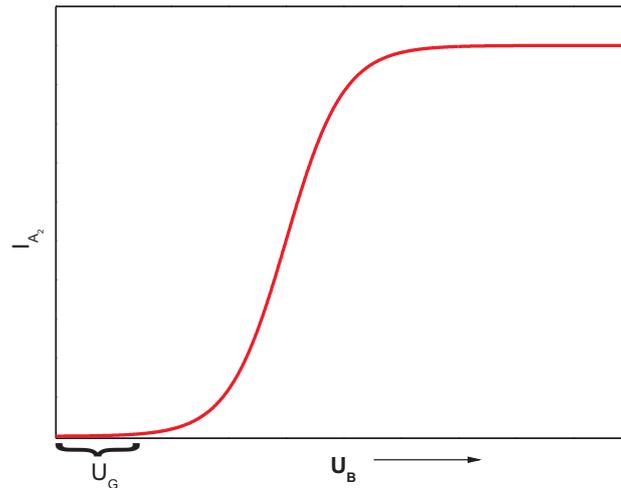
Die Grundidee des Franck-Hertz-Versuches [2, 13] besteht darin, dass Zusammenstöße von Elektronen mit Atomen im Allgemeinen elastisch verlaufen, da andernfalls der Energieerhaltungssatz nicht aufrecht zu erhalten wäre. Hat aber ein stoßendes Elektron gerade eine kinetische Energie, die z. B. gleich dem energetischen Abstand der beiden Energie-Zustände  $^1S_0$ , und  $^3P_1$  im Quecksilberatom ist, so kann diese Energie vom Atom aufgenommen werden und der Vorgang entspricht klassisch einem unelastischen Stoß. Da sich die Atome aufgrund ihrer großen Masse ungleich langsamer bewegen als die Elektronen, kommen letztere durch einen solchen Stoß praktisch zum „Stillstand“.

Im folgenden soll der Aufbau des Versuches beschrieben werden (siehe Abb. 4.1): Das Franck-Hertz-Rohr stellt das Kernstück des Versuchsaufbaus dar. Es handelt sich um eine Mehrelektrodenröhre mit ebenen, parallel angeordneten Elektroden. Bei der Röhre mit Neon-Füllung (Tetrode) enthält sie eine indirekt beheizte Oxidkathode K, ein Steuergitter G (zur Homogenisierung des elektrischen Feldes, so dass die

bei Neon beobachtbaren Stoßfronten der Elektronen mit den Atomen gut sichtbar werden), eine gelochte Anode  $A_1$  und eine Auffängerelektrode  $A_2$ . Im Falle von Quecksilber (dieses kann durch Erwärmung auf ca.  $200\text{ °C}$  verdampft werden) wird auf des Steuergitter verzichtet (Triode), da die angeregten Quecksilberatome im UV-C emittieren.

Zunächst werden die Eigenschaften des Rohres ohne Quecksilberdampf (kaltes Rohr, d. h. der Dampfdruck von Quecksilber ist bei Raumtemperatur niedrig genug, so dass der Zusammenstoß von gasförmigem Quecksilber mit den Elektronen unwahrscheinlich ist) diskutiert. Durch Erhitzen der Kathode treten Elektronen aus der Kathode aus (Glühemission). Wird eine gegenüber der Kathode (bzw. Steuergitter) positive Spannung  $U_B$  an die Anode angelegt, werden die Elektronen beschleunigt. Ein Teil der Elektronen gelangt durch die gelochte Anode hindurch und trifft auf die Auffängerelektrode. Dadurch lässt sich im Außenstromkreis mittels eines Mikroamperemeters (siehe Abb. 4.1) ein Strom  $I_{A_2}$  nachweisen. Falls die Spannung zwischen Anode und Auffänger Null ist ( $U_G = 0$ ), steigt der Anodenstrom  $I_{A_2}$  mit zunehmender Beschleunigungsspannung  $U_B$  und strebt einem Sättigungswert zu (Abb. 4.2). Dieser Sättigungsstrom ist dann erreicht, wenn alle aus der Glühkathode austretenden Elektronen zum Auffänger gelangen. Diese Überlegungen bleiben auch gültig, wenn eine kleine Gegenspannung  $U_G$  zwischen Anode und Auffängerelektrode angelegt wird und  $|U_B| > |U_G|$  (siehe Abb. 4.1 und 4.2).

Die beschriebenen Eigenschaften der Strom-Spannungs-Charakteristik des Franck-Hertz-Rohres ändern sich drastisch, wenn das Quecksilber im Rohr verdampft wird (Erhitzung des Rohres auf ca.  $200\text{ °C}$ ). Bei niedrigen Beschleunigungsspannungen  $U_B$  wird die Stromstärke  $I_{A_2}$  ebenfalls mit  $U_B$  ansteigen, da zwischen Atomen und Elektronen nur elastische Stöße stattfinden können. Die Elektronen ändern beim Stoß zwar ihre Richtung, behalten aber ihre Energie bzw. ihre Geschwindigkeit bei. Mit wachsender Beschleunigungsspannung ereignen sich bei einer bestimmten Spannung, erstmals bei  $U_B \approx 4.9\text{ V}$  (genauer  $4.887\text{ V}$ , siehe Kap. 3.1), neben den elastischen auch unelastische Stöße der Elektronen mit den Hg-Atomen. Dabei wird die Energie  $E = e \cdot U_B$  abgegeben. Diese entspricht der Anregungsenergie vom Grundzustand  $^1S_0$  zum angeregten Zustand  $^3P_1$  des Hg-Atoms. Da die kinetische Energie der Elektronen nach dem Stoß kleiner ist, als die durch die Gegenspannung  $U_G$  zwischen Anode und Auffänger bestimmte potentielle Energie, können sie die Auffängerelektrode nicht mehr erreichen. Die Folge ist, dass der Auffängerstrom  $I_{A_2}$  trotz steigender Spannung  $U_B$  nicht steigt, sondern nach einem Maximum wieder

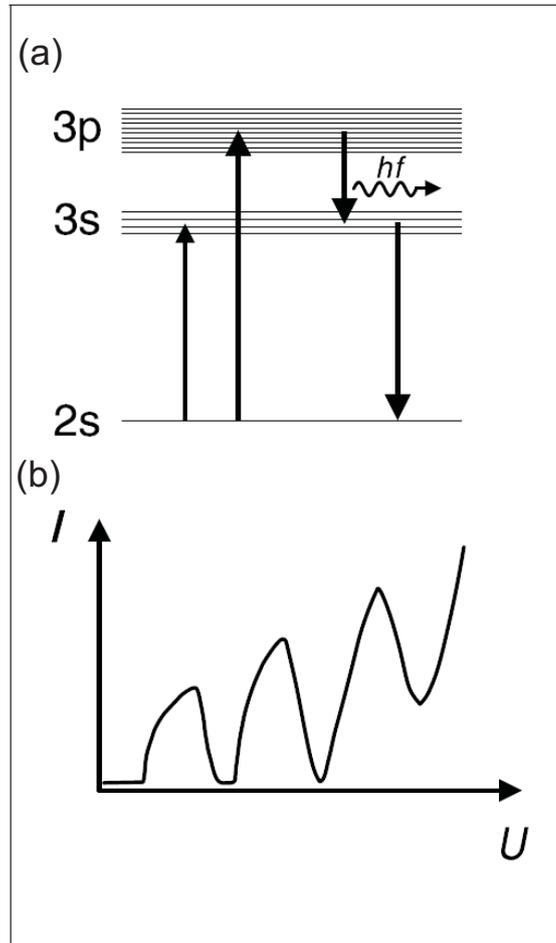


**Abbildung 4.2:** Ideale Charakteristik eines Franck-Hertz-Rohres ohne Quecksilberatome. Der Strom  $I_{A_2}$  strebt einem Sättigungswert zu, wenn alle Glühelktronen von der Kathode K zum Auffänger  $A_2$  gelangen (Verhalten des kalten Rohres).

fällt. Bei weiterer Erhöhung der Beschleunigungsspannung wird der Strom erneut steigen, bis die einmal abgebremsten Elektronen im Feld ein zweites Mal die Resonanzenergie erreicht haben. Es tritt dann wieder ein Minimum auf. Mit weiter steigender Beschleunigungsspannung wiederholt sich dieser Vorgang mehrmals. Die Abstände zwischen den Minima bzw. Maxima sind äquidistant und entsprechen der Anregungsenergie der Quecksilberatome. Dieser Übergang ( $^3P_1 \leftarrow ^1S_0$ ) lässt sich auch optisch nachweisen. Man findet im Hg-Dampf-Spektrum eine Absorptions- bzw. Emissionslinie bei  $2536.5 \text{ \AA}$  (Abb. 2.3) [5].

Die gleichen Überlegungen gelten in ähnlicher Weise für die mit Neon gefüllte Röhre. Die Anregung mit der höchsten Wahrscheinlichkeit erfolgt aus dem Grundzustand in die zehn  $3p$ -Zustände des Neons (siehe Abb. 4.3 (a) und 2.2), die zwischen  $18.4$  und  $19.0 \text{ eV}$  über dem Grundzustand liegen. Die vier energetisch tiefer liegenden  $3s$ -Zustände ( $16.6$  bis  $16.9 \text{ eV}$  über dem Grundzustand) werden mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit angeregt. Die unter Abgabe eines Photons stattfindende Relaxation der  $3p$ -Zustände in den Grundzustand ist aber nur über die  $3s$ -Zustände möglich. Das dabei emittierte Licht liegt, im Gegensatz zum betrachteten Quecksilber-Übergang, im sichtbaren Bereich zwischen Rot und Grün und kann deshalb mit bloßem Auge

beobachtet werden. Durch die hohe Anzahl energetisch nahe beieinander liegender, erlaubter Übergänge und die unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten ergibt sich eine verbreiterte und an der linken Flanke abgeflachte Kurvenform (siehe Abb. 4.3(b)).



**Abbildung 4.3:** (a) Vereinfachtes Termschema des Neons. (b) Franck-Hertz-Diagramm der Neon-Röhre. Die an den linken Flanken der Stromanstiege zu beobachtende abflachende Kurvenform resultiert aus den weniger wahrscheinlichen Anregungen in die 3s-Zustände, die Breite der Kurve aus der hohen Anzahl energetisch nahe beieinander liegender Übergänge.

# 5

## Versuchsanordnung zur Messung der Balmer-Serie

Im Jahr 1885 entdeckte der Schweizer Johann Jakob Balmer, dass sich im sichtbaren Bereich des Wasserstoffatom-Spektrums verschiedene Linien beobachten lassen [1]. Diese lassen sich mit folgender Gleichung beschreiben:

$$\bar{\nu} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (5.1)$$

Die Grundidee dieses Versuches liegt darin, Wasserstoffatome anzuregen und das resultierende Emissionsspektrum in einer einfachen Spektralapparatur zu vermessen. Die Anregung der Wasserstoffatome erfolgt mittels einer Gasentladung in der sog. Balmerlampe  $B_1$  (siehe Abb. 5.1). Die Balmerlampe  $B$ , die Linsen  $L_1$  und  $L_2$ , der Spalt  $Sp$ , das Gitter  $G$  und der Schirm  $S$  sind auf einer optischen Bank aufgebaut. Die Balmerlampe ist eine Röhre, in der sich Wasserdampf unter geringem Druck (einige Torr) befindet. Durch die zwischen Kathode und Anode liegende Hochspannung wird das Wasser gespalten. Der entstehende atomare Wasserstoff wird vor allem durch Elektronenstoß angeregt. „Verunreinigungen“ (molekularer Wasserstoff, Sauerstoff, Wasserdampf, etc.) tragen nur zu einem geringen Teil ( $< 1\%$ ) zum Leuchten bei. Die optische Abbildung der Balmerlampe (genauer: der Kapillare) erfolgt mit der Linse  $L_1$  ( $f = 50 \text{ mm}$ ) auf den Spalt  $Sp$ . Die Linse  $L_2$  ( $f = 100 \text{ mm}$ ) bildet den Spalt

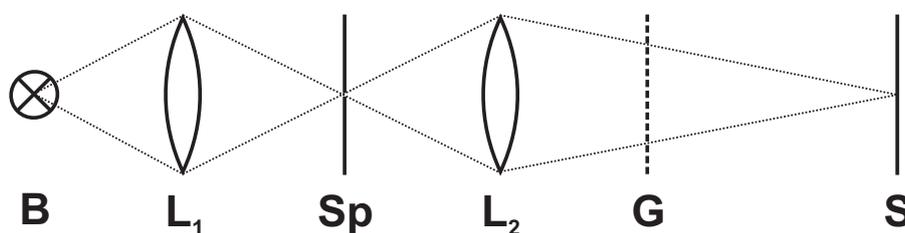


Abbildung 5.1: Spektralapparatur zur Messung der Balmer-Linien.

scharf auf den Schirm S ab. Zur Beobachtung der Spektrallinien der Balmerlampe wird das Gitter G als dispersierendes Element in den Strahlengang gebracht. Für die Beugung am Gitter gilt:

$$\sin \alpha = k \cdot D \cdot \lambda \quad (5.2)$$

Dabei bezeichnet  $k$  die Beugungsordnung,  $D$  die Gitterkonstante,  $\lambda$  die Wellenlänge und  $\alpha$  den Winkel zwischen gebeugtem und ungebeugtem ( $k = 0$ ) Strahl (Vergleichen Sie mit dem Physik-Praktikum für Chemiker).

# 6

## Aufgabenstellungen und Auswertung

### 6.1 Franck-Hertz-Versuch

#### 6.1.1 Durchführung

##### Quecksilber-Röhre

1. Bestimmen Sie die Charakteristik des Franck-Hertz-Rohres im kalten Zustand durch die Messung des Anodenstroms  $I_{A_2}$ , indem Sie  $I_{A_2}$  über  $U_B$  aufnehmen (Blindversuch). (Temperatur der Röhre = Raumtemperatur)
2. Messen Sie den Anodenstrom  $I_{A_2}$  als Funktion der Beschleunigungsspannung  $U_B$  (Franck-Hertz-Kurve).  
Temperatur des Hg-Dampfes: 200 °C  
Bereich der Beschleunigungsspannung: 0-30 V  
Wichtig ist, dass die Maxima und Minima genau festgestellt werden, da deren Lagen für die Auswertung benötigt werden.

##### Hinweise:

- Verdrahtung des Versuchs nicht verändern!
- **Achtung:** Ofen wird heiß – Verbrennungsgefahr!

##### Neon-Röhre

1. Messen Sie den Anodenstrom  $I_{A_2}$  als Funktion der Beschleunigungsspannung  $U_B$  (Franck-Hertz-Kurve).  
Temperatur: Raumtemperatur  
Bereich der Beschleunigungsspannung: 0-80 V

2. Beobachten Sie die in der Röhre auftretenden Leuchterscheinungen und notieren Sie deren Anzahl und Farbe in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung.

## 6.1.2 Auswertung

### Quecksilber-Röhre

1. Strom-Spannungs-Charakteristik:
  - Ermitteln Sie aus dem Blindversuch den Wert für die Gegenspannung  $U_G$ .
  - Welchem Zweck dient die angelegte Gegenspannung  $U_G$ ?
2. Ermitteln Sie die Differenzen der Minima (Tabelle) sowie den Mittelwert dieser Differenzen.
3. Diskutieren Sie die Abweichungen der Übergangsenergie vom Literaturwert (Fehlerbetrachtung, keine Rechnung!).
4. Berechnen Sie die Wellenlänge des Überganges, der der Stoßenergie entspricht. Zwischen welchen Termen erfolgt dieser?
5. Diskutieren Sie das von den Auswahlregeln abweichende Verhalten bei Quecksilber. (Tip: Ref. [14], S. 400f.)

### Neon-Röhre

1. Ermitteln Sie die Differenzen der Minima (Tabelle) sowie deren Mittelwert.
2. Berechnen Sie die Wellenlänge, die der Stoßenergie entspricht?
3. Hauptsächlich das erste Maximum ist breiter als die folgenden und scheint „abgeflacht“. Diskutieren Sie mögliche Ursachen für dieses Verhalten. (Tip: Abb. 4.3).
4. Welchen Zweck erfüllt das „Steurgitter“ und warum kann man bei der Quecksilber-Röhre darauf verzichten?
5. Diskutieren Sie die Ursache der in der Neon-Röhre beobachtbaren Leuchterscheinungen. Warum ändert sich mit steigender Beschleunigungsspannung deren Anzahl und Lage?

6. Passt die berechnete Stoßenergie zur beobachteten Farbe der Leuchterscheinungen? Wenn nicht, diskutieren Sie mögliche Gründe für dieses Verhalten.

## 6.2 Balmer-Serie

### 6.2.1 Durchführung

1. Justieren Sie nach dem Einschalten der Balmerlampe als erstes die optische Abbildung bei gegebenen Positionen der Balmerlampe und des Schirms. Die Kapillare soll dabei scharf auf dem Spalt, und der Spalt scharf auf dem Schirm, erscheinen. Bringen Sie nun das Gitter in den Strahlengang. Optimieren Sie die optische Abbildung nach den beiden Gesichtspunkten: (a) maximale Helligkeit und (b) Schärfe der Spektrallinien.
2. Ermitteln Sie den Abstand des Gitters vom Schirm sowie den Abstand der gebeugten Linien (1. Ordnung) vom ungebeugten (0. Ordnung) Strahl. Führen Sie diese Messungen bei **drei verschiedenen** Stellungen des Gitters durch.

#### Hinweise:

- **Achtung:** Vor dem Einschalten der Balmerlampe muss das Netzgerät eingesteckt und die Sicherung „an“ sein. Niemals das Netzgerät ausstecken, wenn die Balmerlampe brennt!
- **Vorsicht:** Hochspannung! Nicht am Sockel der Balmerlampe manipulieren!
- **Vorsicht:** Die Balmerlampe wird beim Betrieb sehr heiß!
- **Achtung:** Vermeiden Sie es, direkt in die leuchtende Balmerlampe zu blicken! Das Licht der Balmerlampe enthält hohe Anteile an UV, die das Auge schädigen können.

### 6.2.2 Auswertungen

1. Berechnen Sie aus Ihren Messwerten den Beugungswinkel  $\alpha$  und daraus mit Hilfe der Formel für die Beugung am Gitter die Wellenlängen der drei sichtbaren Balmerlinien. Geben Sie die Mittelwerte aus den drei Messungen an (siehe Kap. 5).

2. Schätzen Sie den experimentellen Fehler, der bei der Messung gemacht wurde ab, und berechnen Sie daraus die Fehlergrenzen für die errechneten Wellenlängen (Fehlerfortpflanzung). Beachten Sie dabei:
  - Für kleine Winkel  $\alpha$  gilt näherungsweise:  $\sin \alpha \approx \alpha \approx \tan \alpha$ .
  - Bei Multiplikation und Division von Messwerten gilt: Prozentuale Fehler addieren sich.
3. Vergleichen Sie die gewonnenen Resultate mit Literaturwerten und diskutieren Sie die Ursachen für vorhandene Abweichungen.
4. Errechnen Sie mit Hilfe der Balmerformel aus Ihren Ergebnissen die Ionisierungsenergie von atomarem Wasserstoff (Mittelwert bilden) in den Einheiten [J], [ $\text{cm}^{-1}$ ], [eV], und vergleichen Sie diese mit Literaturwerten.
5. Welche Wellenlänge bzw. Frequenz hat Licht, das abgestrahlt wird, wenn ein  $\text{H}^+$ -Ion ein Elektron in seinen Grundzustand ( $n = 1$ ) einfängt?
6. Welche Wellenlängen hat Licht, das beim jeweils niederenergetischsten Übergang der fünf bekannten Wasserstoffserien emittiert wird? Welchen Spektralbereichen sind diese Wellenlängen zuzuordnen?
7. Die Balmer-Serie wurde 1885 entdeckt. Warum wurden die anderen Serien erst viel später entdeckt (Lyman: 1906, Paschen: 1908, Brackett: 1922, Pfund: 1924)?

## 6.3 Hinweise zum Protokoll

Das Protokoll ist spätestens eine Woche nach dem Versuch beim Assistenten abzugeben. Handgeschriebene Protokolle werden nicht akzeptiert. Von jedem Protokoll muss zudem zusätzlich eine digitale Kopie (pdf oder doc) abgegeben oder dem Assistenten per E-Mail zugesandt werden. Es soll einen kurzen Theorieteil und eine **vollständige** Auswertung der Versuchsergebnisse enthalten. Beachten Sie bei der Angabe von Zahlenwerten, dass die Anzahl der geltenden Ziffern zur Genauigkeit der Messung passen muss. Die in der Anleitung gestellten Fragen sind möglichst knapp zu beantworten. Richtige Rechtschreibung und eine ordentliche äußere Form des Protokolls werden erwartet.

Assistenten: Kathrin Magerl (CH 21.2.04), Christian Greil (CH 22.2.15)

E-Mail: Vorname.Nachname@chemie.uni-regensburg.de

# Literaturverzeichnis

- [1] J. J. Balmer, *Notiz über die Spectrallinien des Wasserstoffs*, Annalen der Physik 261, Nr. 5, S. 80-87. 1885
- [2] J. Franck, G. Hertz, *Über Zusammenstöße zwischen Elektronen und den Molekülen des Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung desselben.*, Verh. Deutsche Phys. Ges. 16, 457-467, 1914
- [3] J. Franck *Transformations of kinetic energy of free electrons into excitation energy of atoms by impacts.*, Nobel Lecture, 1926 (vorgetragen am 11.12.1926)
- [4] W. Finkelberg, *Einführung in die Atomphysik*, Springer Verlag, Berlin 1967
- [5] H. Haken, H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik - Eine Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer Verlag, Berlin 1980
- [6] E. Rutherford, F.R.S., *The Scattering of  $\alpha$  and  $\beta$  Particles by Matter and the Structure of the Atom*, Phil. Mag. 6, vol. 21, 669-688, 1911
- [7] M. Planck, *Über eine Verbesserung der Wienschen Spektralgleichung.*, Verh. Deutsche Phys. Ges., Nr. 13, S. 202-204, Berlin 1900 (vorgetragen am 19.10.1900)
- [8] M. Planck, *Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum.*, Verh. Deutsche Phys. Ges., Nr. 17, S. 237-245, Berlin 1900 (vorgetragen am 14.12.1900)
- [9] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt.*, Annalen der Physik 322, Nr. 6, S. 132-148, 1905
- [10] Niels Bohr, *On the Constitution of Atoms and Molecules Part I*, Philosophical Magazine 26, S. 1-25, 1913
- [11] Niels Bohr, *On the Constitution of Atoms and Molecules Part II*, Philosophical Magazine 26, S. 476-502, 1913

- [12] Niels Bohr, *On the Constitution of Atoms and Molecules Part III*, Philosophical Magazine 26, S. 857-875, 1913
- [13] Gerald Rapior, Klaus Sengstock, and Valery Baev, *New features of the Franck-Hertz experiment*, Am. J. Phys. 74 (5), S.423-428, 2006
- [14] Peter W. Atkins, Julio de Paula, *Physikalische Chemie, Vierte vollständig überarbeitete Auflage*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2006