

Spektroskopische Bestimmung der Rydbergkonstanten

Aus der Balmerreihe des Wasserstoffatoms ist mit einem Spektroskop die Rydbergkonstante R_H für Wasserstoff zu bestimmen.

Vorkenntnisse

Historische Atommodelle – Bohrsches Atommodell – Bohrsche Postulate – Drehbewegung – Materiewellen – Serienformel – Quantenzahlen und Atomaufbau – Orbitalmodell – Ionisierung und Anregung – Spektren technischer Lichtquellen – Thermischer Strahler - selektiver Strahler – Prismenspektrometer – Dispersion – Gitterspektrometer – Beugung und Interferenz

Theoretische Grundlagen

Einatomige Gase emittieren und absorbieren nur Licht bestimmter Wellenlänge. Sie besitzen also linienhafte Emissions- und Absorptionsspektren. Für die Spektrallinien des atomaren Wasserstoffs, die im Spektrum gesetzmäßig aufeinander folgen, läßt sich eine experimentell gefundene *Serienformel* (Balmer, Rydberg) angeben:

$$h\nu = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1)$$

R_H ist dabei die Rydbergkonstante und ν die Frequenz des Lichtes. In dieser Schreibweise der Serienformel steht links die Lichtquantenenergie und R_H muß somit auch die Dimension einer Energie haben. Sie ist identisch mit der Ionisierungsenergie des Wasserstoffs.

Die Zahlen m und n sind die Hauptquantenzahlen. Die *Balmer-Serie*, die im sichtbaren Spektralbereich liegt, und die im Versuch ausgemessen werden soll, ergibt sich für $m = 2$. Die einzelnen Linien werden mit H_α ($n = 3$), H_β ($n = 4$), H_γ ($n = 5$) usw. bezeichnet. Die Begründung der Formel (1) wurde von Bohr durch sein Atommodell gegeben. Dieses Modell ist heute durch ein quantenmechanisches ersetzt (siehe Lehrbücher über Atomphysik). Zur Erklärung der Serienformel des Wasserstoffs ist es jedoch geeignet, so daß es für die weiteren Betrachtungen herangezogen wird.

Das Atom des Wasserstoffs besteht aus einem positiv geladenen Kern (Ladung $+e$) und einem Elektron (Ladung $-e$), das sich (in klassischer Betrachtungsweise) auf annähernd kreisförmigen Bahnen um den Kern bewegt. Für die Rechnung werden kreisförmige Bahnen angenommen, das Resultat gilt jedoch prinzipiell auch für Kepler-Ellipsen.

Die elektrostatische Anziehungskraft von Kern und Elektron (Coulomb-Kraft) wird durch die Zentrifugalkraft kompensiert. Mit dem Bahnradius r , der Elektronenmasse m_e und der Bahnge-

schwindigkeit v gilt also:

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (2)$$

Das *erste Bohrsche Postulat* verlangt, daß nur Bahnen stabil sind, auf denen der Drehimpuls ein ganzzahliges Vielfaches von $\hbar = h/(2\pi)$ ist.

$$m_e v r = n \hbar \quad (3)$$

n ist die Hauptquantenzahl, die neben anderen Quantenzahlen den Zustand des Atoms beschreibt. Aus den Gleichungen (2) und (3) folgt für den Bahnradius und die Bahngeschwindigkeit:

$$r = \frac{\epsilon_0 \hbar^2 n^2}{\pi e^2 m_e} = a_0 n^2 \quad (4)$$

$$v = \frac{n \hbar}{2\pi r m_e} = \frac{h}{2\pi m_e a_0 n} \quad (5)$$

Hier ist a_0 der *1. Bohrsche Radius*, welcher den Radius der kernnächsten Bahn angibt. Die kinetische Energie der Elektronen ist:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (6)$$

Nimmt man den Nullpunkt der potentiellen Energie für ein unendlich weit entferntes Elektron (freies Elektron) an, dann erhält man für die potentielle Energie des Elektrons im Feld des Kerns:

$$E_{pot} = - \int_r^\infty \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r'^2} dr' = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (7)$$

Für die Gesamtenergie $E_n = E_{kin} + E_{pot}$ eines Elektrons auf der n -ten Bahn ergibt sich aus den Gleichungen (4), (6) und (7):

$$E_n = - \frac{e^4 m_e}{8 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad (8)$$

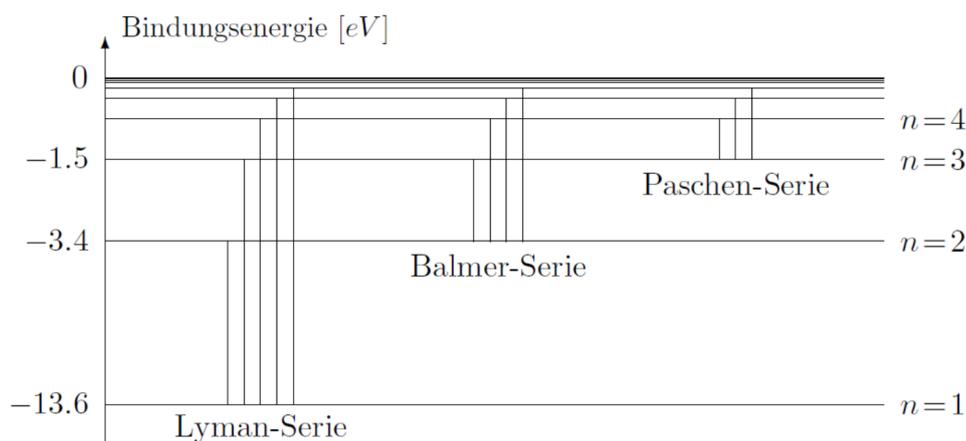


Abb. 1: Termschema des Wasserstoff

Die Gleichung (8) kann in einem Energieniveauschema dargestellt werden. Die Energie steigt mit wachsender Hauptquantenzahl. Beim Übergang eines Elektrons von der n -ten auf die m -te Bahn

($n > m$) wird Energie frei, die in Form von elektromagnetischer Strahlung abgegeben wird. Die Frequenz der Strahlung (Licht) ist gegeben durch:

$$h\nu = \Delta E = E_n - E_m \quad (9)$$

Da der Brechungsindex von Luft nicht wesentlich von dem des Vakuums abweicht, können Frequenz und Wellenlänge folgendermaßen über die Vakuumlichtgeschwindigkeit c in Beziehung gesetzt werden:

$$c = \lambda\nu \quad (10)$$

Aus Gleichung (1) und Gleichung (9) erhält man für die Frequenz des emittierten Lichtes:

$$\nu = \frac{e^4 m_e}{8 \epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R_\infty \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (11)$$

R_∞ ist die Rydbergkonstante für einen unbewegten (unendlich schweren) Kern. Unter Berücksichtigung der Mitbewegung des Wasserstoffkernes (Proton) ergibt sich:

$$R = R_\infty \frac{m_p}{m_p + m_e} \quad (12)$$

Die Zahlenwerte für die verwendeten Naturkonstanten sind der Literatur zu entnehmen.

Übungsaufgabe

Der Unterschied der Formeln (8.11) und (8.12) besteht in der Verwendung der reduzierten Masse des Elektrons im Elektron-Proton-System an Stelle der Elektronen-Ruhemasse. Leiten Sie den Ausdruck

$$M_{red} = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e}$$

für die reduzierte Masse her.

Beachten Sie dabei, daß die Masse nur eine Rolle für die kinetische Energie spielt. Berechnen Sie zunächst die Gesamtenergie für zwei unabhängige Teilchen und führen dann einen Abstandsvektor zwischen diesen ein. Die reduzierte Masse folgt dann aus der Forderung, daß die Energie in dem Koordinatensystem mit dem Schwerpunkt der beiden Teilchen als Ursprung die gleiche sei. Das Ergebnis hat formal die Form der kinetischen Energie eines einzelnen Teilchens.

Experimentelle Anordnung

Die im sichtbaren Spektralbereich liegenden Balmer-Linien werden mit einem Spektroskop beobachtet. Dabei wird zunächst ein Prisma zur spektralen Zerlegung des Lichtes benutzt. Das Spektroskop ist wie in Abbildung ?? gezeigt aufgebaut. Der Spalt soll von der Lichtquelle gut ausgeleuchtet sein, was im allgemeinen nur erreicht wird, indem die Lichtquelle mittels einer Linse (Kondensorlinse) auf den Spalt abgebildet wird. Der Spalt wirkt dann als sekundäre Lichtquelle. Der Abstand des Spaltes zur Kollimatorlinse ist gleich deren Brennweite, so daß das Prisma von parallelem Licht durchsetzt wird. Der Ablenkwinkel nach Durchlaufen des Prisma ist von der Wellenlänge des Lichtes abhängig (Brechungsgesetz mit wellenlängenabhängigem Brechungsindex). So entsteht für jede Wellenlänge ein eigenes Bild des Spaltes in der Brennebene der Fernrohrlinse. Diese Spaltbilder werden durch das Okular des Fernrohres beobachtet, das zu diesem Zweck auf unendlich eingestellt werden muß. Für eine quantitative Messung wird das Fernrohr entsprechend der nachfolgenden Anleitung derart verschoben, dass das Fadenkreuz zentriert auf der jeweils zu vermessenden Spektrallinie liegt, und die (Winkel-)Position des Fernrohres

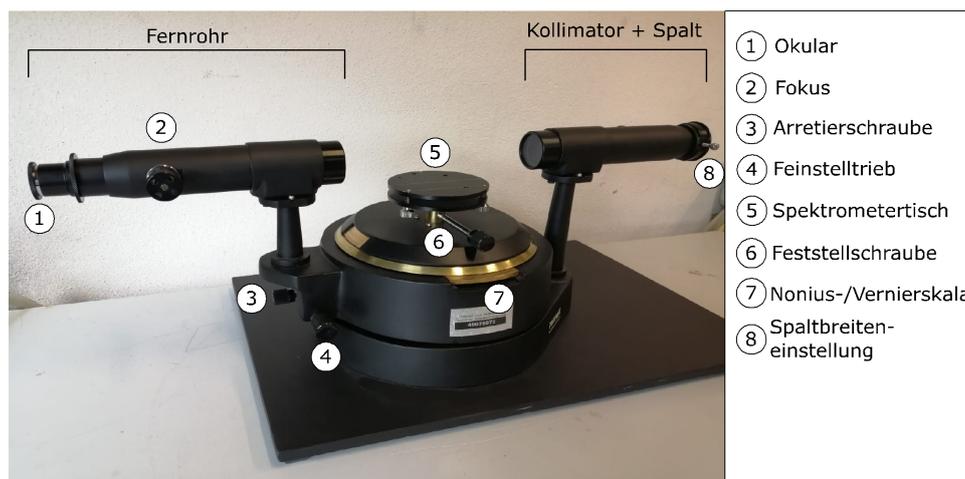


Abb. 2: Experimentelle Anordnung mit Beschriftung der wichtigsten Komponenten

auf der Noniusskala abgelesen. Für Hinweise zum korrekten Ablesen der Noniusskala sei auf den entsprechenden Abschnitt am Ende des Skriptes verwiesen. Das zur Kalibrierung verwendete Helium- und das Wasserstoffspektralrohr werden mit einem Hochspannungsnetzgerät betrieben. Die Hochspannung wird durch eine Zündspule erzeugt. Eine Berührung der hochspannungsführenden Teile der Apparatur ist ungefährlich, aber schmerzhaft. Daher Vorsicht beim Wechseln der Spektralröhren. Die Hochspannungsquelle ist dabei **unbedingt** auszuschalten.

Versuchsaufgaben

Vor Beginn der Versuchsdurchführung ist unbedingt darauf hinzuweisen, dass die dispersiven Bauteile stets mit Vorsicht behandelt werden soll. Gerade im Zuge des Wechsels zwischen Prisma und Gitter sind dieser mit größter Vorsicht und Sorgfalt zu behandeln. Die direkte Berührung der brechenden Seiten des Prismas ist zu minimieren. Das Gitter sollte möglichst nur an den Randbereichen berührt werden. Vor allem bei der Handhabung und Befestigung des Prismas ist zu bedenken, dass dieses sehr leicht aus der Halterung rutschen kann und bei Kollision mit Tisch oder Boden zerspringen kann. Nach Gebrauch des jeweiligen dispersiven Elements ist dieses in die dafür vorgesehene Box bzw. Kiste zurückzulegen.

1. Zunächst soll das Spektroskop als Prismenspektroskop verwendet werden. Hierzu ist wie folgt vorzugehen:
 - Sofern nicht bereits geschehen, erfolgt zunächst die Demontage der Gitterhalterung vom Spektrometertisch. Hierzu sind die zwei Befestigungsschrauben zu lösen. Anschließend wird der Prismenhalter montiert. Die Befestigung erfolgt hierbei ebenfalls über zwei Schrauben, welche in die vorgesehenen Bohrungen des Spektrometertisches geschraubt werden.
 - Das Prisma wird nun der Holzkiste entnommen und mit der matten Seite (!) gegen die Halterung geschoben. Auf eine symmetrische Anordnung des Prismas relativ zur Halterung ist hierbei zu achten. Die Fixierung des Prismas erfolgt durch die an der Prismenhalterung befindlichen Feststellschraube. Es genügt, die Schraube nur soweit hineinzudrehen, bis leichter Druck auf das Prisma ausgeübt wird, da es bei übermäßiger Drehung zu einer Verbiegung des Halters kommt, welche zu vermeiden ist.

- Der Spektrometertisch ist nun auf das Spektrometer zu setzen. Dieser ist nun derart auszurichten, dass die brechende Kante des Prismas auf einen Winkel von 60° auf der Skala ausgerichtet ist (*Warum?*). Zusätzlich ist sicherzustellen, dass die Höhe des Prismenstisches derart eingestellt ist, dass das Licht des Kollimators vollständig durch dieses hindurchtreten kann. Nach geeigneter Justage ist der Prismenstisch mit der langen Feststellschraube zu fixieren.
 - Zur Vermessung der gewünschten Linien wird die folgende Vorgehensreihenfolge empfohlen: Zunächst sollte die Arretierschraube des Fernrohres gelöst werden und von Hand grob auf die Linie geschwenkt werden. Nachdem die Linie grob im Fokus des Fadenkreuzes liegt, ist die Arretierschraube festzuziehen und eine Feinausrichtung durch Verwendung des Feinstelltriebes durchzuführen.
2. Man kalibriere das Spektroskop mit Hilfe der bekannten He-Linien. Man erhält eine Zuordnung der Skalenteile zu den Lichtwellenlängen. Man stelle diese graphisch als Kalibrierkurve dar. Sie soll so angelegt werden, daß eine geringfügige Extrapolation möglich ist.

He-Linien für die Kalibrierung		
<i>Wellenlänge in nm</i>	<i>Farbe</i>	<i>Intensität</i>
706.5	rot	schwach
667.8	rot	stark
587.5	gelb	stark
504.7	grün	schwach
501.6	grün	stark
492.2	blaugrün	mittel
471.3	blau	mittel
447.1	violett	stark
438.8	violett	schwach

3. Aus dem Wasserstoffspektrum ermittelt man die Lage der H_α , H_β , H_γ -Linien. Aus den abgelesenen Skalenwerten wird über die Kalibrierkurve die zugehörige Wellenlänge bestimmt. Mit den Gleichungen (9),(10) errechnet man die dazugehörige Energie des Überganges und daraus die Rydbergkonstante.
4. Man bestimme die Wellenlängen der Balmer-Serie auch mit Hilfe eines Gitters anstelle des Prismas und berechne wieder die Werte für R_H . Der Aufbau des Spektroskops bleibt grundlegend unverändert, jedoch wird zur Zerlegung des Lichtes ein Gitter verwendet. Es wird ausschließlich die Wasserstofflampe vermessen, da eine Kalibrierung des Gitterspektrometers nicht erforderlich ist (*Warum?*)
- Zunächst ist das Prisma somit durch das Gitter zu ersetzen. Hierzu wird zunächst die lange Feststellschraube des Spektrometertisches gelöst und dieser entnommen. Als nächstes ist die Feststellschraube des Prismenhalters zu lösen, das Prisma vorsichtig zu entnehmen und in die entsprechende Holzkiste zu legen. Der Prismenhalter selbst die durch lösen der Befestigungsschrauben von Spektrometertisch zu demontieren. Nach erfolgreicher Demontage ist der Gitterhalter in die an der vorgesehenen Position auf dem Spektrometertisch zu platzieren und durch die zwei Befestigungsschrauben zu fixieren. Das Gitter ist vorsichtig in die Klemmen des Gitterhalters einzuspannen.
 - Der Spektrometertisch wird nun in das Spektrometer eingesetzt und zwar derart, dass das Gitter orthogonal zum Kollimatorrohr steht.
 - Das Fernrohr ist nun auf das Beugungsmaximum nullter Ordnung zu schwenken.

- Zu beiden Seiten des Beugungsmaximums nullter Ordnung sollen die Winkel β (*rechts*) und β' (*links*) der Übergänge H_α , H_β und H_γ bis zur höchsten sichtbarsten Ordnung vermessen werden. Aufgrund der schwachen Intensität der H_γ -Linie wird sich die Messung bei dieser wahrscheinlich nur auf die erste Ordnung beschränken, wohingegen alle anderen Übergänge auch in höheren Ordnungen sichtbar sein sollten.
- Mit der Gitterkonstanten des verwendeten Gitters ($b = \frac{1}{600} \text{mm}$) werden die Wellenlängen über die Beugungsbedingungen berechnet:

$$n\lambda = b \sin \alpha \quad ; \quad \alpha = \frac{\beta - \beta'}{2} \quad (13)$$

5. Man berechne aus den experimentellen Daten und den entsprechenden Hauptquantenzahlen m und n die Rydbergkonstante R_H und stelle einen Vergleich mit dem theoretisch zu erwartenden Wert an. Geben Sie R_H in eV an. Dieser Energiewert ist gleich der Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms.

Erinnerung - Noniusskala

Der Winkel wird bei diesem Spektrometer in Grad ($^{\circ}$) und Bogenminuten ($'$) gemessen. Jedes Grad besteht hierbei aus 60 Bogenminuten. Zur Ablesung werden lediglich die unteren beiden Skalen verwendet, die obere ist fest mit dem Tisch verbunden und ist für den Messprozess nicht von Interesse. Bei Betrachtung der mittleren Skala fällt somit auf, dass jedes Grad durch zwei Teilstriche in insgesamt drei Zwischenbereiche unterteilt wird. Jeweils einer dieser Bereiche umfasst 20 Bogenminuten. Ähnlich zum Prinzip eines Messschiebers wird nun zunächst der Grad-Wert grob abgelesen. Hierzu wird der Winkel auf der mittleren Skala abgelesen, an dem sich die $'0'$ -Markierung der unteren Skala befindet. Hierbei befinden sich, wie bereits erwähnt, die zwei Teilstriche zwischen den Gradwerten, die die Skala somit in $20'$ und $40'$ aufteilen. Entsprechend kann bereits durch die Position der $'0'$ -Markierung abgeschätzt werden, ob der abzulesende Winkel zwischen $0'$ und $20'$, $20'$ und $40'$ oder $40'$ und $60'$ liegt. Um nun den exakten Wert des Winkels zu bestimmen, wird analog zum Ableseprinzips des Messschiebers nach der bestmöglichen Übereinstimmung eines Strichs der unteren Skala mit einem Strich der mittleren gesucht und der Wert der unteren Skala verwendet. Hierzu soll ausschließlich der Skalabereich von 0 bis 20 betrachtet werden. Entsprechend der durch das grobe Ablesen gewonnenen Abschätzung in einer der drei Teilbereiche, kann somit der genaue Wert bestimmt werden. Dies soll an einem Beispiel illustriert werden:



Abb. 3: Beispiel zum korrekten Ablesen des Nonius

Es soll die in 3 dargestellte Position korrekt abgelesen werden. Das grobe Ablesen (hier durch den weißen Pfeil gekennzeichnet) lässt darauf schließen, dass der Wert des Winkels zwischen 247° und 248° liegen muss. Zusätzlich ist zu sehen, dass die $'0'$ -Markierung auf im dritten Teilbereich des Intervall liegt. Daraus folgt, dass der gesuchte Winkel größer als $240^{\circ}40'$ sein muss. Zum feineren Ablesen wird nun die Übereinstimmung eines Strichs der unteren Skala mit einem beliebigen Strich der oberen Skala gesucht. Es ergibt sich, dass diese exakt bei einem Wert 8 auf der unteren Skala erfolgt, welcher durch den schwarzen Pfeil markiert ist. Insgesamt ergibt sich somit ein Wert des Winkels von $247^{\circ}48'$.

Zur Umrechnung von Bogenminuten in Grad ist gilt somit die recht einfache Formel:

$$\alpha = \frac{\alpha'}{60}$$

Mit dieser Formel ergibt sich der Wert des eingestellten Winkels aus Abb. 3 zu $247,80^\circ$