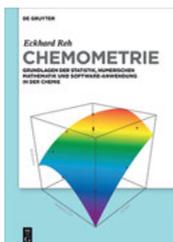


Joosten, Golloch und Flock  
**Atom-Emissions-Spektrometrie**

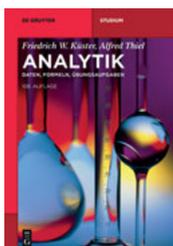
## Weitere empfehlenswerte Titel



*Maßanalyse.*  
*Titrationen mit chemischen und physikalischen Indikationen;*  
*19. Auflage*  
Jander, Jahr, 2017  
ISBN 978-3-11-041578-0, e-ISBN 978-3-11-041579-7



*Chemometrie.*  
*Grundlagen der Statistik, Numerischen Mathematik und Software*  
*Anwendungen in der Chemie*  
Reh, 2017  
ISBN 978-3-11-045100-9, e-ISBN 978-3-11-045103-0



*Analytik.*  
*Daten, Formeln, Übungsaufgaben; 108. Auflage*  
Küster, Thiel, 2016  
ISBN 978-3-11-041495-0, e-ISBN 978-3-11-041496-7



*Molekülsymmetrie und Spektroskopie.*  
Lorenz, Kuhn, Berger, Christen, 2015  
ISBN 978-3-11-036492-7, e-ISBN 978-3-11-036493-4



*Reviews in Analytical Chemistry.*  
e-ISSN 2191-0189

Heinz-Gerd Joosten,  
Alfred Golloch und Jörg Flock

# Atom-Emissions- Spektrometrie

---

mit Funken- und Bogenanregung

DE GRUYTER

## Autoren

Dr. Heinz-Gerd Joosten  
Nissingstr. 16  
47559 Kranenburg

Prof. Dr. Alfred Golloch  
Schönauer Bach 21  
52072 Aachen

Dr. Jörg Flock  
Hengstenbergstr. 10a  
58239 Schwerte

ISBN 978-3-11-052397-3  
e-ISBN (PDF) 978-3-11-052487-1  
e-ISBN (EPUB) 978-3-11-052400-0

### **Library of Congress Cataloging-in-Publication Data**

A CIP catalog record for this book has been applied for at the Library of Congress.

### **Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

© 2018 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston  
Satz: Konvertus, Haarlem  
Druck und Bindung: CPI books GmbH, Leck  
Coverabbildung: Phil Degginger/Science Photo Library  
☺ Gedruckt auf säurefreiem Papier  
Printed in Germany

[www.degruyter.com](http://www.degruyter.com)

## Vorwort

Vor fast einhundertzwanzig Jahren postulierte Heinrich Kayser in seinem Handbuch der Spektroskopie: „So komme ich zum Schlusse, dass die quantitative spektroskopische Analyse sich als undurchführbar erwiesen hat“. Zwar gelang bereits zwanzig Jahre später der Gegenbeweis, dennoch fand die Atomspektrometrie mit Funken- und Bogenanregung erst in den fünfziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts Einzug in die Laboratorien der metallherzeugenden und –verarbeitenden Industrien. Diese neue Analysentechnik ermöglichte aufgrund der hohen Analysengeschwindigkeit einen Innovationsschub in der metallurgischen Produktion, der sich bis in die Gegenwart fortsetzt. Heute finden weltweit tausende Spektrometer, insbesondere bei der Produktion und Verarbeitung metallischer Werkstoffe, Anwendung. Während in der Anfangszeit der Entwicklung dieser neuen Analysentechnik zahlreiche Publikationen und Bücher erschienen, wurde sie trotz ihrer ökonomischen Bedeutung in den vergangenen Jahrzehnten in der Fachliteratur stiefmütterlich behandelt. Das ist bedauerlich, da die rasante technische Entwicklung in den Bereichen Elektronik, Informationstechnik und Optik gerade in den letzten Jahren die Leistungsfähigkeit der Spektrometer stetig verbesserte.

So reifte bei den Autoren die Idee, den Anwendern der Atom-Emissions-Spektrometrie mit Bogen-, Funken- oder Laseranregung eine aktuelle, zusammenfassende Darstellung der Technik zur Verfügung zu stellen. Dabei sollte neben dem theoretischen Hintergrund die praktische Anwendung dieser Methode im Fokus stehen.

Das vorliegende Buch wurde so konzipiert, dass es einerseits Lernenden und Studierenden einen ersten Einstieg in die Theorie der Methode ermöglicht. Andererseits soll es den praktisch arbeitenden Nutzer dabei unterstützen, den Aufbau und die Funktionen des Gerätes zu verstehen, um einen störungsfreien Betrieb zu gewährleisten. Das Kapitel zur Geschichte der Atom-Emissions-Spektrometrie mit Bogen-, Funken- oder Laseranregung soll dem Leser einen Eindruck vermitteln, welchen langen Entwicklungsweg die Methode genommen hat, bis sie zur heutigen Hochleistungstechnik wurde. Diese wurde entscheidend beeinflusst durch die Theorien, mit deren Hilfe die Entstehung der Spektren erklärt werden konnte. Die theoretischen Grundlagen der Spektrenbildung wurden nur soweit erläutert, dass die Prinzipien der Vorgänge zu verstehen sind und die Parameter bewertet werden können, deren Variation sich auf die Spektrenentstehung und somit auf die Qualität der Analysenergebnisse auswirkt. Den Schwerpunkt des Buches bilden die Kapitel 3 und 6, in denen der Aufbau und die Funktionsweise der Spektrometer beschrieben werden. Die detaillierte Beschreibung stationärer und mobiler Spektrometer und ihrer Funktionsweise spiegelt den aktuellen Stand der Technik wieder. Die genaue Kenntnis der Hardware trägt dazu bei, die Prüfverfahren in Kontext mit Probennahme und Probenvorbereitung zu optimieren und damit Präzision und Richtigkeit der Messergebnisse zu verbessern. Zur Anwendung der Methode werden daher die wichtigsten Techniken

der Probennahme und der Probenvorbereitung metallischer Proben beschrieben. Durch die Erläuterung analytischer Kennzahlen sollen dem Nutzer Kriterien an die Hand geben werden, mit deren Hilfe die Einsatzmöglichkeiten der Methode und der Geräte beurteilt werden können.

Ohne die vielen anregenden Diskussionen und Projekte mit zahlreichen Kolleginnen und Kollegen, deren Ergebnisse auch in dieses Buch eingeflossen sind, wäre es nicht realisierbar gewesen. Frau Karin Dietze, Herr Dr. Jörg Niederstrasser, Herr PD Dr. Rainer Joosten und Herr Gerd Fischer ragen hier besonders heraus. Von Kollegen und verschiedenen Geräteherstellern wurden auch zahlreiche Abbildungen zu den verschiedensten Themen zur Verfügung gestellt. Für die gewährte Unterstützung gilt allen unser besonderer Dank.

Schließlich danken die Autoren dem Team des Verlages De Gruyter, vor allem Lena Stoll, für die fachliche Betreuung und die problemlose Umsetzung des Projektes.

März 2018

Die Autoren

# Inhalt

## 1 Einleitung — 1

- 1.1 Zur Definition — 1
- 1.1.1 Die Spektrometrie zur Werkstoffanalytik für Forschung und Produktion — 2
- 1.2 Zur Geschichte der Atom-Emissions-Spektrometrie — 3
- 1.2.1 Erste Beobachtungen von Atom-Emissions-Spektren — 3
- 1.2.2 Grundlegende Arbeiten zur Atom-Emissions-Spektrometrie durch Bunsen und Kirchhoff — 4
- 1.2.3 Entwicklung der Atom-Emissions-Spektrometrie zur quantitativen Analytik — 4
- 1.2.4 Entwicklung der Atom-Emissions-Spektrometrie mit Anregung durch elektrische Bögen — 7
- 1.2.5 Atom-Emissions-Spektrometrie mit Funkenanregung — 8
- Literatur — 9

## 2 Grundlagen der Atom-Emissions-Spektrometrie — 11

- 2.1 Erforschung des Wasserstoffspektrums im neunzehnten Jahrhundert — 11
- 2.2 Wasserstoffspektrum und Bohrsches Atommodell — 12
- 2.3 Schrödingergleichung und Quantenzahlen — 13
- 2.4 Quantenmechanisch begründetes Wasserstoff-Großspektrum — 15
- 2.5 Die Feinstruktur des Wasserstoffatomspektrums — 20
- 2.5.1 Aufspaltung der Energieniveaus — 20
- 2.5.2 Entstehung des spektralen Untergrundes — 22
- 2.6 Das Spektrum von Mehrelektronen-Atomen — 22
- 2.6.1 Wasserstoffähnliche Atome und Ionen — 24
- 2.6.2 Atome mit mehreren Außenelektronen — 25
- 2.6.3 Auswahlregeln und metastabile Zustände — 28
- 2.7 Russell-Saunders Termsymbole — 29
- 2.8 Charakteristik emittierter spektraler Signale — 30
- Literatur — 33

## 3 Hardware von Funken- und Bogenspektrometern — 34

- 3.1 Aufbau von Emissions-Spektrometern zur Analyse fester Stoffe — 36
- 3.2 Anregungsgeneratoren — 43
- 3.2.1 Bogenanregung und Bogengeneratoren — 43
- 3.2.2 Funkenanregung und Funkenerzeuger — 61
- 3.2.3 Der Laser als Anregungsquelle — 79

- 3.3 Stative für Bogen- und Funkenspektrometer — **86**
- 3.3.1 Funkenstände — **87**
- 3.3.2 Stative für Bogengeräte — **91**
- 3.3.3 Rotroden-Stative — **92**
- 3.4 Betriebsgas-Systeme — **94**
- 3.4.1 Handelsübliche Betriebsgase — **94**
- 3.4.2 Argon-Lieferformen und Transport des Gases zum Spektrometer — **95**
- 3.4.3 Systeme zur Argon-Reinigung — **97**
- 3.4.4 Das interne Argonsystem des Spektrometers — **98**
- 3.4.5 Abgas-System — **100**
- 3.5 Spektrometer-Optiken — **101**
- 3.5.1 Rowlandkreis-Konkavgitteroptiken mit Photomultipliern (PMT) als Strahlungsempfänger — **104**
- 3.5.2 Optiken mit Rowlandkreis-Gittern und Registrierung über Sensorarrays — **111**
- 3.5.3 Optiken mit korrigierten Konkavgittern — **114**
- 3.5.4 Echelle-Optiken mit zweidimensionalen Sensor-Arrays — **116**
- 3.5.5 Optische Komponenten — **118**
- 3.5.6 Die Bedeutungen absoluter Intensitäts-Niveaus — **130**
- 3.6 Optoelektronische Detektoren für Atom-Emissions-Spektrometer — **131**
- 3.6.1 Photomultiplier-Röhren — **131**
- 3.6.2 Sensorarrays auf Halbleiterbasis — **137**
- 3.7 Messelektronik — **151**
- 3.7.1 Messelektronik für Photomultiplier-Röhren — **152**
- 3.7.2 Messelektronik für Multikanal-Halbleitersensoren — **157**
- 3.8 Übergeordneter Rechner — **159**
- 3.9 Spektrometer-Software — **159**
- 3.9.1 Berechnung der Linienintensitäten aus den Spektren — **160**
- 3.9.2 Wellenlängenkalibration und Profilierung — **162**
- 3.9.3 Untergrundkorrektur — **163**
- 3.9.4 Bildung von Intensitätsverhältnissen — **164**
- 3.9.5 Berechnung der Kalibrierfunktionen — **164**
- 3.9.6 Rekalibration — **170**
- 3.9.7 Linienumschaltung — **182**
- 3.9.8 100 %-Rechnung — **183**
- 3.9.9 Errechnung der Konzentrationen aus Spektren bzw. PMT-Rohintensitäten — **183**
- Literatur — **184**
  
- 4 Probenahme und Probenvorbereitung — 188**
- 4.1 Grundsätzliche Anforderungen an Spektrometer-Proben — **188**
- 4.2 Probenahme aus flüssigen Schmelzen — **189**

- 4.2.1 Probenahme aus Roheisen — **190**
- 4.2.2 Probenahme aus flüssigem Stahl — **191**
- 4.2.3 Probenahme aus flüssigem Gusseisen — **192**
- 4.2.4 Probenahme aus Aluminiumschmelzen und anderen Metallbasen — **195**
- 4.3 Probenvorbereitung — **196**  
Literatur — **198**

## **5 Analytische Leistungsfähigkeit für die wichtigsten Metalle — 199**

- Bemerkungen zu den Messbereichs-Obergrenzen — **199**
- Bemerkungen zu den Messbereichs-Untergrenzen — **200**
- 5.1 Analyse von Eisenbasis-Materialien — **202**
  - 5.1.1 Besonderheiten bei der Analyse von Stählen — **204**
  - 5.1.2 Besonderheiten bei der Analyse von Gusseisen — **205**
- 5.2 Analyse von Aluminiumbasis-Materialien — **207**
- 5.3 Analyse von Kupferbasis-Metallen — **209**
- 5.4 Analyse von Nickel und Nickellegierungen — **211**
- 5.5 Analyse von Zink und Zinklegierungen — **212**
- 5.6 Analyse von Blei und Bleibasis-Legierungen — **214**
- 5.7 Analyse von Zinn und Zinnbasis-Legierungen — **215**
- 5.8 Analyse von Titanbasis-Legierungen — **216**
- 5.9 Analyse von Magnesiumbasis-Legierungen — **217**
- 5.10 Analyse von Kobaltbasis-Legierungen — **219**
- 5.11 Analyse von Edelmetallen — **219**
- 5.12 Sonstige Metalle — **220**
  - Refraktärmetalle — **220**
  - Niedrigschmelzende Schwermetalle — **221**
  - Literatur — **221**

## **6 Mobile Spektrometer — 224**

- 6.1 Anregungsgeneratoren in Mobilspektrometern — **227**
  - 6.1.1 Besonderheiten der Zündung — **228**
  - 6.1.2 Bogengeneratoren für Mobilspektrometer — **229**
  - 6.1.3 Funkengeneratoren für Mobilspektrometer — **230**
  - 6.1.4 Laserquellen für Handgeräte — **232**
- 6.2 Abfunksonden — **235**
- 6.3 Sondenschlauch — **239**
- 6.4 Optiksysteeme für Mobilspektrometer — **242**
  - 6.4.1 Über Lichtleiter angekoppelte Optiken — **243**
  - 6.4.2 Optiksysteeme für Handgeräte — **244**
  - 6.4.3 Sondenoptiken für den VUV-Spektralbereich — **248**
- 6.5 Gehäuse, Transportwagen und Akkumulatoren — **249**

- 6.6 Schutzgas-Systeme in Mobilspektrometern — 252
- 6.7 Software für Mobilspektrometer — 254
- 6.7.1 Der Analysenmodus — 254
- 6.7.2 Gehaltsberechnung mit Hilfe von Fingerprint-Algorithmen — 256
- 6.7.3 Kontrolle der Analyse auf Übereinstimmung mit Soll-Werkstoff — 258
- 6.7.4 Werkstoff-Identifikation — 259
- 6.7.5 Verwechslungsprüfung — 264
- 6.8 Kalibration, Probenvorbereitung und Beprobung — 268
- 6.8.1 Probenvorbereitung und Auswahl der Messposition — 268
- 6.8.2 Messungen im Funkenmodus — 272
- 6.8.3 Messungen im Bogenmodus — 274
- Literatur — 281

## 7 Statistik und Qualitätssicherung — 283

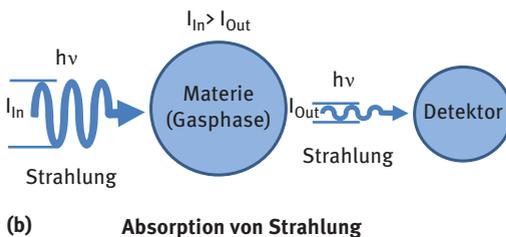
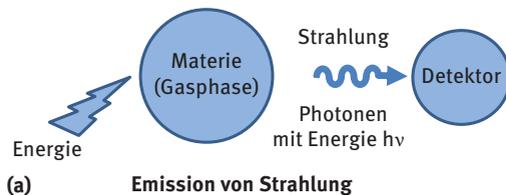
- 7.1 Statistische Kenngrößen und deren Ermittlung — 284
- 7.1.1 Arbeitsbereich — 284
- 7.1.2 Nachweisgrenze eines Verfahrens — 284
- 7.1.3 Bestimmungsgrenze — 286
- 7.1.4 Genauigkeit — 286
- 7.1.5 Präzision — 287
- 7.1.6 Richtigkeit — 291
- 7.1.7 Wiederfindungsrate — 292
- 7.1.8 Selektivität / Spezifität — 292
- 7.1.9 Robustheit — 293
- 7.1.10 Linearität — 293
- 7.1.11 Messunsicherheit — 294
- 7.2 Referenzmaterialien — 296
- 7.3 Qualitätsregelkarten — 298
- 7.4 Validierung — 300
- 7.5 Qualitätsmanagementsysteme — 303
- 7.6 Akkreditierung — 306
- Literatur — 308

# 1 Einleitung

## 1.1 Zur Definition

Die Beobachtung der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Materie wird unter dem Begriff *Spektroskopie* zusammengefasst. Als Materie bezeichnet man in diesem Kontext Atome, Ionen, Moleküle oder Zusammenschlüsse solcher Teilchen, wie z. B. Metalle oder Flüssigkeiten. Bei vielen Wechselwirkungen kommt es zu Übergängen zwischen definierten Energiezuständen, die mit der Emission von Strahlung verbunden sind. Solche Wechselwirkungen treten nur dann auf, wenn sie in der Gasphase erfolgen und an freien Atomen oder Ionen ablaufen, was namensgebend für die Bezeichnung *Atom-Emissions-Spektroskopie*, abgekürzt AES, war. Die emittierten Linienspektren liefern Informationen über die chemischen Elemente, deren Atome oder Ionen in der Gasphase vorliegen. Die Spektroskopie eignet sich deshalb als Werkzeug des Analytikers. *Spektrometrie* ist eine Einengung des Begriffs *Spektroskopie*. Er wird benutzt, wenn die elektromagnetische Strahlung quantitativ vermessen wird.

Außer den beobachtbaren spektroskopischen Effekten gibt es noch Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Materie, die nicht mit Energieübergängen verknüpft sind. Zu diesen Wechselwirkungen zählen Brechung, Beugung, Reflexion und Streuung. Sie bewirken eine Änderung von Richtung, Phase oder Polarisierung der Strahlung [1].



**Abb. 1.1:** Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

Die Energie emittierter elektromagnetischer Strahlung kann über einen großen Frequenzbereich verteilt sein (siehe Tab. 1.1). Die Wahl des spektroskopischen Verfahrens bestimmt die zu nutzenden Frequenzen.

Tab. 1.1: Das elektromagnetische Spektrum

	Wellenlängenbereich $\lambda$	Übergänge
Gammastrahlung	< 0,005 nm	Kern
Röntgenstrahlung	0,005–1 nm	K- und L-Schalen Elektronen
Extrem ultraviolette Strahlung (Weiche Röntgenstrahlung)	1–100 nm	K- / L- / M- Schalen Elektronen
Vakuum UV	100–180 nm	Valenzelektronen
Nahes UV	180–390 nm	Valenzelektronen
Sichtbarer Bereich	390–770 nm	Valenzelektronen
Nahes Infrarot	770–2500 nm	Valenzelektronen und Molekülschwingungen
Mittleres Infrarot	2,5–50 $\mu\text{m}$	Molekülschwingungen
Fernes Infrarot	50–1.000 $\mu\text{m}$	Molekülrotation
Mikrowellenbereich	1–1000 mm	Molekülrotation
Radiowellenbereich	> 1000 mm	Elektronen- und Kernspin

In der Atom-Emissions-Spektrometrie, die Thema dieses Buches ist, werden die Linienspektren im Bereich von 115 nm (Vakuum-UV) über den sichtbaren Bereich (390–770 nm) bis zu etwa 1000 nm (nahes Infrarot) zur Auswertung herangezogen.

Die in der Gasphase vorhandenen Atome oder Ionen können auf verschiedene Art angeregt werden. Im Rahmen dieses Buches soll nur die Anregung mit Hilfe von elektrischen Funken und Bögen näher diskutiert werden. Auf die Anregung durch Laserquellen wird nur am Rande eingegangen.

### 1.1.1 Die Spektrometrie zur Werkstoffanalytik für Forschung und Produktion

Die Bedeutung der Atom-Emissions-Spektrometrie wird als moderne Methode der instrumentellen Analytik häufig unterschätzt. Das ist schwer nachzuvollziehen, wenn man sich bewusst macht, dass jährlich 3000–4000 mobile und stationäre Spektrometer ausgeliefert werden. Es wird geschätzt, dass derzeit (2017) etwa 50.000 Geräte weltweit im Einsatz sind. Diese Zahlen belegen die wirtschaftliche Bedeutung der Bogen-/Funken-AES als analytisches Werkzeug.

Die Herstellung und Verarbeitung moderner Werkstoffe ist angewiesen auf eine leistungsfähige Analytik. Bereits der Produktionsprozess für metallische Rohstoffe ist ohne die schnelle Kontrolle der stofflichen Zusammensetzung der Schmelze nicht zu steuern. Die präzise Herstellung hochwertiger Legierungen mit definierten Anteilen an Legierungselementen erfordert eine schnelle und richtige Analyse.

Die Verarbeitung der Werkstoffe zu Produkten führt zu guten Ergebnissen, wenn mit Hilfe der AES eine kontinuierliche Qualitätskontrolle gesichert ist. Leistungsfähige Maschinen und Bauteile für Luftfahrt- und Automobilindustrie sind nur unter dieser Voraussetzung herstellbar.

Es gibt die folgenden weiteren wichtigen Einsatzgebiete der Bogen-/ Funken-AES:

- Metallverwechslungen lassen sich durch eine 100 %-Prüfung der Materialzusammensetzung von Komponenten vermeiden.
- Bei Recycling-Material kann ermittelt werden, welcher Werkstoff vorliegt. Die getrennten Fraktionen können sortenrein wiederverwertet werden.
- Die Grundlagenforschung zu neuen metallischen Werkstoffen ist mit hohem analytischen Aufwand verbunden. Versuche zur Legierungszusammensetzung lassen sich durch die schnelle und nachweisstarke Bogen-/Funken-Spektrometrie begleiten.

Die Atom-Emissions-Spektrometrie mit Bogen und Funken bietet eine Reihe von Vorteilen, die sie vor allem in der Materialanalytik und speziell in der Qualitäts- und Prozesskontrolle zur Methode der Wahl macht [2]:

- Eine direkte Analyse fester Proben ohne Lösungsprozess ist möglich.
- Fast alle relevanten Elemente lassen sich simultan bestimmen.
- Die Messung läuft automatisiert ab und liefert das Ergebnis nach wenigen Sekunden.
- Nachweisempfindlichkeit und Reproduzierbarkeit sind gut.
- Ein weiter Konzentrationsbereich, der von Spuren bis zu 100 % reicht, kann abgedeckt werden.

## 1.2 Zur Geschichte der Atom-Emissions-Spektrometrie

### 1.2.1 Erste Beobachtungen von Atom-Emissions-Spektren

Die ersten Schritte der Atom-Emissions-Spektrometrie, häufig auch unter der Bezeichnung „Spektralanalyse“ behandelt, liegen weit zurück [3].

Wegbereitend war die Beobachtung des Sonnenspektrums durch Newton im Jahr 1672. Die Darstellung dieses Spektrums erfolgte, indem ein Teil des Sonnenlichts durch ein rundes Loch ausgeblendet und durch ein Prisma zerlegt wurde. Auf einer weißen Fläche hinter dem Prisma wurde das Spektrum dann sichtbar. Das so erhaltene Spektrum bot allerdings nur eine ungenügende Auflösung. Erst durch die Verwendung eines engen Eintrittspaltes durch Wollaston im Jahre 1802 wurden wichtige Details sichtbar. Innerhalb des kontinuierlichen Farbverlaufs waren schmale schwarze Linien zu erkennen. Das Sonnenlicht lieferte also überall im sichtbaren Bereich Licht, wobei aber für einige eng begrenzte Spektralbereiche diese Strahlung fehlte. Eine Erklärung für dieses Phänomen gab es zunächst nicht. Auch Fraunhofer [4], der etwas später diese rätselhaften schwarzen Linien untersuchte, konnte lediglich ihre Position vermessen.

Erst nach den Entdeckungen von Bunsen und Kirchhoff wurde 1859 erkannt, dass die Linien chemischen Elementen zuzuordnen sind. Zuvor war ab 1820 die Entstehung von Emissionsspektren in Flammen von mehreren Forschern untersucht worden,

indem verschiedene chemische Verbindungen in die Flamme gebracht wurden [5–8]. Man stellte damals schon fest, dass diese Methode zum Nachweis geringster Probenmengen genutzt werden kann.

Außer der Flamme wurde zu dieser Zeit auch bereits der elektrische Funke zur Spektrenerzeugung verwendet [9–12]. Sowohl die Spektren von Metallen als auch die von Verbindungen wurden analysiert.

### 1.2.2 Grundlegende Arbeiten zur Atom-Emissions-Spektrometrie durch Bunsen und Kirchhoff

Nach den zahlreichen Vorarbeiten zur Entstehung von Spektren, wurde im Jahr 1859 von Bunsen und Kirchhoff die Grundlage der Spektralanalyse in einer Veröffentlichung formuliert [13]. Sie fanden heraus, dass die hellen Linien im Spektrum eines glühenden Gases ausschließlich durch seine chemischen Bestandteile verursacht werden. Sie stellten weiterhin fest, dass die Art und Verbindung eines Körpers keinen Einfluss auf das Spektrum ausübt. Bunsen und Kirchhoff beschrieben die Spektren der Alkali- und Erdalkalielemente und belegten die Nachweisempfindlichkeit der Spektralanalyse. Sie entdeckten mit Hilfe der Spektralanalyse auch die neuen Elemente Cäsium und Rubidium. Durch die intensive Beschäftigung mit der Spektralanalyse wurden die ultravioletten und infraroten Bereiche der Spektren gefunden und die Methoden zum Fotografieren von Spektren in diesen Bereichen [14–17] entwickelt. Durch die Ergebnisse von Bunsen und Kirchhoff wurde die Entstehung der Fraunhoferschen Linien erklärt und die Zusammensetzung der Sonne und ihrer Atmosphäre ermittelt. Auch die Anzahl der Studien zur Absorptionsspektralanalyse stieg stark an.

Um die Jahrhundertwende war die chemische Spektralanalyse mit Flammen, Lichtbögen und Funken eine etablierte Methode der chemischen Analyse geworden. Es gab Vorarbeiten zur quantitativen Bestimmung von Elementen durch Hartley u. a. Ein Durchbruch zu einer akzeptierten Methode konnte aber nicht erzielt werden. Etwa 30 Jahre lang stand ein Verfahren zur Verfügung, dessen Leistungsfähigkeit offensichtlich war, das man aber nicht ausschöpfen konnte, da der theoretische Unterbau fehlte. Dieser unbefriedigende Zustand hielt bis zu einer bahnbrechenden Veröffentlichung von Gerlach und Schweitzer [18] an.

### 1.2.3 Entwicklung der Atom-Emissions-Spektrometrie zur quantitativen Analytik

Wie zuvor angedeutet, ist dieser Zeitabschnitt geprägt durch die Untersuchungen von Gerlach und Schweitzer, die in einem Buch über die Grundlagen der chemischen Spektralanalyse zusammengestellt wurden [18]. Im vierten Kapitel dieses Buches werden die Begriffe „Analytische Empfindlichkeit“ und „Nachweisbarkeit“ einer Spektrallinie ausführlich diskutiert. Aufbauend auf den Erkenntnissen dieser Diskussion wird

im fünften Kapitel die Möglichkeit einer absoluten Intensitätsanalyse besprochen und einige wichtige Methoden zur quantitativen Analyse, wie z. B. die Methode der Vergleichsspektren und die Methode der homologen Linienpaare entwickelt.

Diese Untersuchungen wurden durch Versuche anderer Forscher ergänzt, die sich mit der Verfeinerung der quantitativen Analyse durch photometrische Intensitätsmessungen befassten. Die Aufnahme der Spektren nach Scheibe [19] erwies sich als eine wesentliche Verbesserung der photometrischen Detektion.

In den 1930er Jahren unterstützten auch Entwicklungen der damals noch jungen Funktechnik die Spektrometrie. So wurde der Funkenerzeuger nach Feussner [33–35] eingesetzt, der auf den zur Nachrichtenübertragung benutzten Löschfunkensendern beruhte. Die Anwender der Spektroskopie konnten auf erprobte, zuverlässige Technik zurückgreifen und mussten sich nicht mehr um elektrotechnische Details kümmern.

Nach den Ergebnissen und Veröffentlichungen von Gerlach und Schweitzer, die zu brauchbaren Methoden der quantitativen Auswertung von Emissionsspektren führten, muss man die Entwicklung der Atom-Emissions-Spektrometrie unter verschiedenen Gesichtspunkten verfolgen. Von diesem Zeitpunkt an wurde das Potential der AES wesentlich besser genutzt.

Da das Verfahren nun eine größere Verbreitung fand, wurde es in vielerlei Hinsicht verbessert:

- Vermessung der Spektrallinien und Verfahren zur quantitativen Auswertung
- Aufteilung der AES in mehrere technische Ausführungen auf der Basis verschiedener Anregungseinheiten
- Gerätetechnische Entwicklungen innerhalb dieser Ausführungsklassen

Die neuen rechnerischen Verfahren zur quantitativen Auswertung von Spektren führten häufig nicht zu den erwarteten präzisen Ergebnissen. Der Grund für die erhöhten Abweichungen ließ sich in den photometrischen Auswertungen der Linienspektren finden. Obwohl auch bei dieser Technik bemerkenswerte Fortschritte gemacht wurden, waren die Messwerte mit erheblichen Fehlern behaftet. Außerdem war die Aufnahme der Spektren, die Entwicklung der Photoplatten und die Schwärzungsmessung mit Hilfe von Densitometern ein sehr zeitraubender Prozess, der schnelle Analysen unmöglich machte.

Eine entscheidende Verbesserung zur Messung der Linienintensität hatte ihren Ursprung in der photoelektrischen Strahlungsregistrierung. Die Vakuum-Photozelle wurde bereits 1890 von Julius Elster und Hans Geitel erfunden und erforscht [20–23].

Albert Einstein lieferte 1905 eine Theorie, die den photoelektrischen Effekt erklärte, wofür er 1921 den Nobelpreis erhielt. Im Jahre 1929 entwickelten Koller und Campbell das bis heute benutzte S-1 Photokathodenmaterial und steigerten dadurch die Strahlungsempfindlichkeit von Vakuum-Photozellen beträchtlich [24]. Laut Ohls [25] hat Lundegardh bereits 1930 Photozellen zur Spektrenaufnahme eingesetzt.

Untersuchungen von Thanheiser und Heyes, die sich auch mit der Einschlussanalytik beschäftigten, berichteten im Jahre 1939 über Versuche zur direkten Messung

der Linienintensitäten [26]. Die Technik dieser Auswertungsmethode war zu Beginn noch verbesserungsbedürftig.

Entscheidende Fortschritte wurden durch den Einsatz von Photomultipliern (PMTs) als Ersatz für einfache Photozellen erzielt. Bereits in den 1930er Jahren wurde intensiv an dem Prinzip der Sekundärelektronen-Vervielfachung geforscht [27]. Die Röhrentechnik stand in dieser Dekade, in der ja auch das Radio breiteren Bevölkerungsschichten zugänglich gemacht wurde, im Fokus der technischen Entwicklung. Fortgeschrittene Röhrentechnologie führte zu in Serie gefertigten, routinetauglichen PMTs [28, 29].

Die Verwendung der Photomultiplier führte zur Entwicklung der ersten „*direct reading instruments*“. Aus den Anfängen entstanden dann die kommerziell erfolgreichen Multielementspektrometer (Quantometer), die die Automatisierung der Analytik ermöglichten. Ab 1970 versuchte man, die großen und teuren Photoröhren, die nur die Messung weniger Spektrallinien pro Optiksystem erlaubten, durch Halbleiter-Chips zu ergänzen oder zu ersetzen. Auch diese Sensoren wurden erst durch Entwicklungen für die Massenmärkte für die Spektrometrie tauglich. Mit sogenannten CCD-Chips „*charge coupled devices*“ war ein verlustfreier und rauscharmer Transport gemessener Signale zu den Ausgangsverstärkern möglich. Die Technik wurde perfektioniert, um Bilderfassungssysteme, Scanner und Barcodeleser auf Halbleiterbasis zu ermöglichen. Der Einsatz der CCDs in der Spektrometrie ermöglichte neben einer Reduktion der Herstellkosten eine Aufnahme zusammenhängender Spektralbereiche. Dadurch konnte der Hauptvorteil der PMT-Technik, nämlich schnelle Signalerfassung, mit dem der photographischen Erfassung, der Aufnahme vollständiger Spektren, kombiniert werden.

Die Entwicklung der Halbleitertechnik führte dazu, dass ab Mitte der 1960er Jahre integrierte Operationsverstärker auf Halbleiterbasis zur Verfügung standen. Ein Meilenstein auf diesem Gebiet war die Vorstellung des Operationsverstärkers  $\mu\text{A} 709$  durch die Firma Fairchild Semiconductor im Jahre 1965. Nun konnten die Berechnungsschritte von den Linienintensitäten zu den Konzentrationen durch Analogrechen-schaltungen automatisiert, so die Auswertung weiter beschleunigt und die Gefahr von Rechenfehlern durch den Bediener ausgeschlossen werden. Außerdem wurde dadurch eine einfachere Gerätebedienung ermöglicht. Die Bedienung der Systeme erforderte erstmalig nicht mehr hochspezialisierte Experten.

Die Möglichkeiten der Analogrechentechnik sind aber beschränkt. Jede Funktion erfordert Hardware-Schaltkreise, die sich nach dem Bau nur durch Umverdrahten ändern lassen. Deshalb setzte man bald Minicomputer ein, die mehr Flexibilität boten. Solche Systeme waren zwar leistungsfähig und konnten schnell durch Änderungen der Software modifiziert werden, sie waren aber auch mit Preisen im fünfstelligen DM-Bereich recht teuer.

Eine weitere Entwicklung auf den Massenmärkten brachte Abhilfe. Im Jahre 1971 stellte die Firma Intel den Chip 4004 vor, der als erster voll integrierter Mikroprozessor angesehen wird. Nun wurde es möglich, mikroprozessorbasierte Rechner in die Spektrometersysteme einzubauen, und zwar zu Kosten, die bei nicht einmal einem

Zehntel des Preises eines Minicomputers lagen. Mikrocomputerbestückte Spektrometer waren klein und leistungsfähig, konnten durch Softwareänderungen den Anforderungen der Kunden angepasst werden und hatten akzeptable Herstellkosten. All diese Faktoren, zusammen mit den erhöhten Qualitätsanforderungen an metallische Werkstoffe, führten dazu, dass der Markt sich auf die oben genannten Stückzahlen von mehreren tausend Geräten pro Jahr ausweitete.

Durch die Optimierung der vorhandenen Anregungseinheiten und die Entwicklung neuer Systeme bildeten sich verschiedene Methoden der Atom-Emissions-Spektrometrie heraus.

Anregungsquellen sind:

- Flammen
- Elektrischer Bogen
- Elektrischer Funke
- Glimmentladung
- Plasmen
- Laser

Da im Rahmen dieses Buches vor allem die Atom-Emissions-Spektrometrie mit Funken- und Bogenanregung behandelt wird, soll im Folgenden etwas ausführlicher die Entwicklung dieser Methoden beschrieben werden.

#### 1.2.4 Entwicklung der Atom-Emissions-Spektrometrie mit Anregung durch elektrische Bögen

In der Zeit nach 1970 wurde die Bogenentladung in verschiedener Ausführung als Anregungsquelle entwickelt [2]. Lichtbögen wurden vor allem zur Spurenanalytik eingesetzt, da man mit ihnen nachweisstarke Verfahren realisieren konnte. Brennen sie frei, sind sie allerdings keine stabilen Anregungsquellen, da sich die Verhältnisse an den Elektroden und im Plasma stark ändern können, wie in Kapitel 3.2.1.1 näher erläutert werden wird.

Neben frei brennenden Gleichstrombögen wurden stabilisierte Gleichstrombögen und Wechselstrombögen entwickelt.

- Frei brennende Gleichstrombögen wurden bevorzugt zur Analytik elektrisch nichtleitender Proben eingesetzt. Der Bogen brennt im üblichen Betrieb zwischen zwei Kohleelektroden. Eine der Elektroden wird als Trägerelektrode benutzt, d. h. die nichtleitende Analysensubstanz wird in die Elektrode gefüllt und verdampft beim Betrieb des Bogens, gelangt so in das Plasma und wird zur Aussendung von Spektren angeregt. Auch für die Verwechslungsprüfung von Metallen und die Orientierungsanalyse einiger niedriglegierter Materialien wurde und wird der frei brennende Gleichstrombogen eingesetzt.

- Stabilisierte Gleichstrombögen eignen sich besser zur Analyse von Flüssigkeiten. Die Flüssigkeit kann als Aerosol eingetragen werden oder nach Auftropfen auf einen Träger.
- Wechselstrombögen haben den Vorteil, dass die Elektroden durch die Unterbrechungen des Bogens weniger stark aufgeheizt werden.

Obwohl die verschiedenen Arten von Lichtbögen zur Lösung vieler analytischer Probleme geeignet waren, werden heute keine Laborspektrometer mit Bogenanregung in größeren Stückzahlen gebaut. Ein Grund dafür ist in der Konkurrenz durch Systeme mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP) als Anregungsquelle zu sehen, die ab den 1980er Jahren auf den Markt kamen.

Allerdings wird der frei brennende Gleichstrombogen weiterhin in Mobilspektrometern zur Verwechslungsprüfung, zur Anhaltsanalyse und zur Materialidentifikation genutzt. Solche Systeme werden in Kapitel 6 beschrieben.

Eine umfassende Zusammenstellung zur Bogenanregung findet sich bei Ohls [25].

### 1.2.5 Atom-Emissions-Spektrometrie mit Funkenanregung

Die Einsatzmöglichkeit des elektrischen Funkens als Anregungsquelle in der Spektralanalyse wurde bereits sehr früh nach der Anwendung der Flamme erkannt. Es wurde bereits erwähnt, dass der elektrische Funke bereits früh als Anregungsquelle genutzt wurde. Laut Görlich wurden bereits 1859 von Emil Du Bois-Reymond Funkenpektren beobachtet [30]. 1901 veröffentlichte Charles C. Schenk eine Arbeit, die den elektrischen Funken beschrieb und auch Spektren wiedergab [31]. Im Jahre 1969 präsentierte und kommentierte Walters die wichtigsten damals bekannten Fakten zum Verständnis von Physik und Chemie der Funkenentladung unter Normaldruck in einem zusammenfassenden Artikel [32].

Er behandelt folgende Phänomene:

- Funkenkanalbildung
- Probenverdampfung
- Vorgänge an den Elektroden
- Bildung angeregter Zustände

Auf den Einfluss, den technische Entwicklungen für die Massenmärkte auf die Spektrometer-Konstruktion hatten, wurde bereits oben eingegangen. In den letzten Jahrzehnten flossen weitere Verbesserungen in die Systeme ein:

- Optimierung der Funkengeneratoren
- Spülung des Funkenstandes mit Argon
- Evakuierung der Optik oder Spülung mit Schutzgas
- Erarbeitung komplexer Algorithmen für die Messwerterfassung und -verarbeitung

Als Ergebnis der technischen Entwicklung der Funken-Spektrometer steht heute ein weitgefächertes Geräteangebot zur Verfügung. An der Spitze des Angebotes stehen Präzisionsgeräte, die zur Prozesskontrolle vor allem in modernen Stahlwerken eingesetzt werden. Sie müssen nicht nur präzise Ergebnisse liefern, sondern auch robust und zuverlässig sein. Im mittleren Segment des Angebotes sind Kompaktgeräte auf dem Markt, die in Gießereien und metallverarbeitenden Betrieben eingesetzt werden. Klein und mobil einsetzbar sind tragbare Systeme, sogenannte hand-held Geräte. Bogen-/Funkenpektrometer dieser Art werden bevorzugt zur Verwechslungsprüfung und Materialsortierung verwendet.

## Literatur

- [1] Ingle, Jr. JD, Crouch SR. *Spectrochemical Analysis*. Englewood Cliffs, New Jersey 07632, Prentice Hall Inc., 1988.
- [2] Laqua K. *Emissionsspektroskopie* in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Bd. 5, Herausgeber H. Kelker, „Analysen- und Meßverfahren“. Deerfield Beach, Florida, Basel, Verlag Chemie Weinheim, 1980, S. 441–50.
- [3] Formanek J. *Die Qualitative Spektralanalyse Anorganischer und Organischer Körper*, 2. Vermehrte Auflage. Berlin, Verlag von Rudolf Mückenberger, 1905.
- [4] Fraunhofer J. Denk. d.k. Akad. der Wissensch. zu München 1814, München, 1815.
- [5] Herschel JFW. J. Trans. Soc. Edinb. 1823, 9, Pogg. Ann. 1829, 16.
- [6] Talbot WHF. Brewster's J. Sci. 1825, 5, 77.
- [7] Miller WA. Brit. Assoc. Rep. 1845.
- [8] Swan Transact. Roy. Soc. Edinburgh 1857, 21, 411.
- [9] Wheatstone CH. Phil. Mag. 1835, 7, 299.
- [10] Foucault L. L'Institut. 1849, 44.
- [11] Masson A. Ann. Chim. Phys. 1851, 31, 295.
- [12] Angstrom AJ. Pogg. Ann. 1855, 94, 141.
- [13] Kirchhoff G, Bunsen R. Pogg. Ann. 1860, 110, 161–89.
- [14] Roscoe HE, Clifton R B, Proc. Lit. and Phil. Soc. Manchester 1862.
- [15] Liweing, Dewar. Phil. Trans. of the Roy. Soc. 174, 187; Proc. Roy. Soc. 34, 119.
- [16] Kayser H, Runge C. Berl. Akad. Wissensch. 1892.
- [17] Rydberg JR, Compt. Rend. 1890, 110, 394.
- [18] Gerlach W, Schweitzer E. *Die chemische Emissionsspektralanalyse*, Bd. 1, Leipzig, L. Voss, 1930.
- [19] Scheibe G, Neuhäuser A. Z. angew. Chem. 1928, 41, 1218.
- [20] Elster J, Geitel H. *Über die Verwendung des Natriumamalgams zu lichtelectrischen Versuchen*. Annalen der Physik und Chemie 1890, NF 41, 161–165.
- [21] Elster J, Geitel H. *Notiz über eine neue Form der Apparate zur Demonstration der lichtelectrischen Entladung durch Tageslicht*. Annalen der Physik und Chemie 1891, NF 42, 564–567.
- [22] Elster J, Geitel H. *Lichtelectrische Versuche*. Annalen der Physik und Chemie 1892, NF 46, 281–291.
- [23] Elster J, Geitel H. *Lichtelectrische Versuche*. Annalen der Physik und Chemie 1894, NF 52, 433–454.
- [24] Koller LR. *Photoelectric Emission from Thin Films of Caesium*. Phys. Rev. 1930, 36, 1639.
- [25] Ohls K. *Analytische Chemie-Entwicklung und Zukunft*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

- [26] Thanheiser G, Heyes J. Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. 1939, 21, 327.
- [27] Weiss G, Peter O. *Anlaufstromgesteuerter Vervielfacher als übersteiles Verstärkerrohr*. Zeitschrift für technische Physik 1938, 11, 444–451.
- [28] Hasler MF, Dietert HW. J. opt. Soc. America 1944, 34, 751.
- [29] Sauderson JL, Caldecourt VL, Peterson EW. J. opt. Soc. America 1945, 35, 681.
- [30] Görlich P. *Einhundert Jahre Wissenschaftliche Spektralanalyse*. Berlin, Akademie Verlag, 1960.
- [31] Schenk Charles C. Astrophys. J. 1901, 19, 116.
- [32] Walters JP. Appl. Spectrosc. 1969, 23(4), 317–331.
- [33] Feussner O. *Zur Durchführung der technischen Spektralanalyse*. Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1932/33, 6, S. 551.
- [34] Feussner O. Zeiß Nachrichten 1933, Nr. 4, S. 6 ff.
- [35] Kaiser H, Walraff A. *Gesteuerte Funkenentladungen als Lichtquelle für die Spektralanalyse*. Zeitschrift für technische Physik 1938, Nr. 11, S. 399 ff.

## 2 Grundlagen der Atom-Emissions-Spektrometrie

Grundlegend für die Atom-Emissions-Spektrometrie sind die folgenden Tatsachen:

- Materie kann bei ausreichender Energiezufuhr, die zum Beispiel mit Hilfe eines elektrischen Bogens oder Funkens erfolgen kann, verdampfen, atomisiert und ionisiert werden.
- Die Energiezufuhr bewirkt weiter, dass diese Atome und Ionen Strahlung abgeben.
- Die Strahlung ist nicht gleichmäßig über den gesamten Spektralbereich verteilt, sondern tritt nur in einer endlichen Anzahl eng begrenzter Wellenlängenintervalle auf. Zerlegt ein Spektralapparat das Spektrum in ein Strahlungsband in der Art, dass am linken Rand die kürzesten, am rechten Rand die längsten Wellenlängen erscheinen, dann erscheinen innerhalb dieses Bandes die erwähnten Wellenlängenintervalle als aufrechte Linien unterschiedlicher Position und Intensität.
- Atome und Ionen erzeugen Spektren, die bezüglich ihrer Lage charakteristisch für das betreffende Element sind.
- Aus der Intensität der Strahlung kann auf den Elementgehalt geschlossen werden.

In diesem Kapitel soll grob umrissen werden, wie es zu den Linienspektren kommt, die so grundlegend für das Verfahren der Atom-Emissions-Spektrometrie sind.

### 2.1 Erforschung des Wasserstoffspektrums im neunzehnten Jahrhundert

Im Laufe der Entwicklung der Atom-Emissions-Spektrometrie wurden im neunzehnten Jahrhundert die Emissions-Spektren des Wasserstoffs vermessen. Die Entdeckung verschiedener Serien von Linien im Spektrum führte zu formelmäßigen Zusammenhängen zwischen den Wellenlängen dieser Signale. So wurde von Balmer 1885 eine Serie beschrieben, die der Formel 2.1 folgte:

$$\lambda = A \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad [\text{m}] \quad (2.1)$$

Dabei ist A eine zunächst empirisch ermittelte Längenkonstante von 364,56 nm, n steht für eine ganze Zahl  $n \geq 3$  und  $\lambda$  für die Wellenlänge in m.

In der Molekülspektroskopie ist eine Notation von Wellenzahlen in Schwingungen pro cm üblicher. In diesem Kapitel werden aber Wellenzahlen  $\bar{\nu}$  grundsätzlich in  $\text{m}^{-1}$  ausgedrückt, um Missverständnisse zu vermeiden. Die Wellenzahl  $\bar{\nu}$  ist dann der Kehrwert der Wellenlänge  $\lambda$ , die die in der Funkenspektrometrie übliche Einheit zur Bezeichnung von Spektrallinien ist.

Es gilt also: 
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad [\text{m}^{-1}].$$

Der schwedische Physiker Johannes Rydberg stellte die Formel von Balmer um, indem er statt der Konstanten A eine Konstante R verwendet. Dabei gilt  $R = \frac{4}{A}$ . Die Konstante R, die sogenannte Rydberg-Konstante, hat den Wert  $10973731,5685 \text{ m}^{-1}$ .

Man erhält nun folgende Wellenzahlen für die Balmer-Serie:

$$\bar{\nu} = R * \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad [\text{m}^{-1}] \quad (2.2)$$

Die Umstellung selbst war noch kein Fortschritt, wohl aber Rydbergs in Gleichung 2.3 wiedergegebene Erweiterung:

$$\bar{\nu} = R * \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad [\text{m}^{-1}] \quad (2.3)$$

Dabei steht m für eine natürliche Zahl, die aber stets kleiner als n sein muss. In Formel 2.3 darf n auch den Wert 2 annehmen. Als Rydberg im Jahre 1888 die Formel 2.3 aufstellte, konnten nur Linien im sichtbaren Spektralbereich beobachtet werden. Die Formel 2.3 ermöglichte es, Vorhersagen darüber zu treffen, wo im Spektrum weitere Wasserstofflinien erscheinen. Die von Theodore Lyman 1906 gefundenen Wasserstofflinien im ultravioletten Spektralbereich und die Nahinfrarotlinien, die Friedrich Paschen 1908 aufnahm, befanden sich an den Positionen, an der sich laut 2.3 Wasserstofflinien befinden müssen. Das gleiche galt für die später durch Brackett und Pfund entdeckten Serien von Infrarotlinien.

## 2.2 Wasserstoffspektrum und Bohrsches Atommodell

Die Formel 2.3 sagt zwar zutreffend voraus, wo Wasserstofflinien zu finden sein werden. Sie beantwortet aber in keiner Weise die Frage, warum gerade an diesen Stellen Spektrallinien zu finden sind. Eine solche Antwort ist im Rahmen der klassischen Physik nicht möglich.

Eine Erklärung lieferte als erstes das Bohrsche Atommodell. Bohr baute auf ältere Atommodelle auf, wie dem von Rutherford. In diesem Modell umkreisen die Elektronen den Atomkern wie Planeten die Sonne. Schwachpunkt solcher Modelle ist die Tatsache, dass bei einer Kreisbewegung einer Ladung nach klassischer Elektrodynamik ständig Energie abgegeben wird. Nach klassischer Lesart müssten die Elektronen sich dem Kern immer weiter nähern und schließlich auf ihm landen. Das ist nicht der Fall.

Bohr erkannte, dass auf atomarer Ebene andere Gesetzmäßigkeiten herrschen und traf drei grundlegende Annahmen (Postulate):

- Elektronen umkreisen den Kern auf festen Bahnen. Nur solche Bahnen sind erlaubt, bei denen der Betrag des Drehimpulses des Elektrons ein Vielfaches von  $\frac{h}{2\pi}$  ist, wobei  $h$  das bereits im Jahr 1899 von Max Planck entdeckte und heute nach ihm benannte Wirkungsquantum ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  Js) bezeichnet. Zulässige Drehimpulse haben damit die Form  $n \frac{h}{2\pi}$  mit ganzen Zahlen  $n > 1$ . Wichtig ist festzuhalten, dass damit, anders als in der klassischen Mechanik, nicht jeder Bahndurchmesser zulässig ist.
- Befindet sich ein Elektron auf einer solchen Kreisbahn, wird keine Energie abgestrahlt.
- Energie wird nur abgegeben, wenn ein Elektron von einer erlaubten Bahn mit höherer Energie  $E$  auf eine andere wechselt, die eine niedrigere Energie  $E'$  hat. Dabei wird elektromagnetische Strahlung abgegeben, deren Frequenz mit der Formel  $E - E' = h\nu$  berechnet werden kann. Umgekehrtes gilt für die Aufnahme von Strahlung: Um von einem niedrigen Energieniveau  $E'$  auf ein höheres Niveau  $E$  zu gelangen, muss genau eine Energie von  $E - E' = h\nu$  zugeführt werden.

Die abgegebenen „Strahlungsportionen“ bezeichnet man als Photonen. Ihre Frequenz  $\nu$  kann über die Beziehung  $\lambda = \frac{c}{\nu}$  in die Wellenlängen der Einheit m umgerechnet werden, wobei  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ( $299.792.458$  m/s) bezeichnet. Aus dem skizzierten Bohrschen Modell ergeben sich genau die Wellenlängen, die auch die Beziehung 2.3 liefert. Damit stand eine erste Erklärung für das Linienspektrum des Wasserstoffatoms zur Verfügung.

## 2.3 Schrödingergleichung und Quantenzahlen

Das Bohrsche Atommodell ist geeignet, die Grobstruktur der Spektren von Wasserstoff und von anderen Elementen vorherzusagen, bei denen sich in der äußeren Schale ein einziges Elektron befindet. Das ist bei den Elementen der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Fall. Bei anderen Elementen, die mehr als ein Elektron in der äußeren Schale haben, versagt das Modell. Auch die Feinstruktur der Spektren, die sich z. B. im Auftreten eng beieinanderliegender Dubletts und Triplets statt einzelner Spektrallinien äußert, ist mit dem Bohrschen Modell nicht zu erklären.

Eine solche Erklärung liefert jedoch die Quantenmechanik. Ihr Herzstück bildet die Schrödingergleichung, die Erwin Schrödinger 1926 aufstellte und die den quantenmechanischen Zustand eines Systems beschreibt. Wenig später ermöglichten es die Erweiterungen von Paul Dirac, auch den Elektronenspin zu berücksichtigen.

Die Schrödingergleichung hat in der zeitunabhängigen Version die folgende Form:

$$H\psi(r) = E\psi(r) \quad (2.4)$$

Die Einfachheit der Formel täuscht allerdings, denn in ihr steckt alles, was die Quantenmechanik ausmacht.

Die Zeichen haben dabei die folgenden Bedeutungen:

- $r$  ist ein Punkt im Raum.
- Die Wellenfunktion  $\psi$  eines Teilchens, in unserem Fall handelt es sich dabei um Elektronen, beschreibt den quantenmechanischen Zustand des Teilchens, wenn sie eine Lösung der Gleichung 2.4 ist.  $\psi$  erlaubt es zu berechnen, wie wahrscheinlich es ist, dass das Elektron sich in einem gegebenen Volumen befindet und legt damit die Form der Orbitale fest.
- $H$  ist der sogenannte Hamilton-Operator. Unter einem Operator versteht man hier eine Funktion, die als Argumente Funktionen hat und deren Funktionswerte wieder Funktionen sind. Der Hamilton-Operator hat Wellenfunktionen als Argumente und liefert als Funktionswerte Wellenfunktionen. Die linke Seite von Gleichung 2.4, also  $H\psi(r)$  beschreibt die Gesamtenergie des quantenmechanischen Systems, also in unserem Fall die des Elektrons.
- Nicht alle auf der linken Seite möglichen Werte sind erlaubt. Das ist typisch für die Quantenwelt. Eine Beschränkung auf diskrete Bahnen um den Atomkern wurde schon bei der Besprechung des Bohrschen Atommodells geschildert. Die rechte Seite der Schrödingergleichung  $E\psi(r)$  bestimmt, welche Energien zulässig sind. Mathematisch gesprochen ist  $E$  ein Energie-Eigenwert des Operators  $H$  bezüglich der Funktion  $\Psi$ . Wichtig ist es festzuhalten, dass, anders als in der makroskopischen Welt, nur bestimmte diskrete Zustände möglich sind.

Um erlaubte energetische Zustände eines Elektrons und damit die Lösungen der Schrödinger-Gleichung vollständig zu beschreiben, wurden von Wolfgang Pauli im Jahre 1924 vier Quantenzahlen eingeführt:

- Die Hauptquantenzahl  $n$  ist eine natürliche Zahl. Je größer  $n$  wird, desto weiter ist das Elektron wahrscheinlich vom Atomkern entfernt und umso geringer ist die Bindungsenergie an den Atomkern.
- Die Bahndrehimpuls-Quantenzahl  $l$  gibt an, welchen Drehimpulszustand das Elektron hat. Erlaubte Zustände liegen zwischen 0 und  $n - 1$ .
- Die Magnetquantenzahl  $m$  ist eine ganze Zahl zwischen  $-l$  und  $+l$ .
- Die Spinquantenzahl  $s$  hat stets einen Betrag von  $1/2$ , ihre Projektion  $s_z$  auf eine Bezugsachse  $z$  kann die Werte  $1/2$  oder  $-1/2$  annehmen, wie in Kapitel 2.5 gezeigt wird. Es vereinfacht die Erklärungen, wenn auch  $s_z$  als Quantenzahl betrachtet wird.

Pauli fand im Jahre 1925 außerdem heraus, dass niemals zwei Elektronen eines Atoms den gleichen Satz von Quantenzahlen haben. Die Wertebereiche für die Quantenzahlen und das Pauli-Prinzip beschränken die möglichen Energiewerte des Elektrons, sie erfüllen damit eine Funktion wie die linke Seite der Gleichung 2.4. Eine recht leicht verständliche Erklärung der Schrödingergleichung und der Quantenzahlen findet sich bei Holzner [17].

## 2.4 Quantenmechanisch begründetes Wasserstoff-Grobspektrum

Für den energetischen Zustand eines Elektrons sind zwei Faktoren maßgeblich:

1. Die Anziehungskräfte zwischen Elektronen und Atomkern
2. Die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen

Da das Wasserstoffatom nur ein Elektron hat, entfällt der zweite Punkt. Als Folge davon hat die Quantenzahl  $m$  keinen und die Quantenzahl  $l$  nur einen sehr kleinen Einfluss auf den energetischen Zustand des Elektrons. Allerdings variiert seine Energie bei unterschiedlichen Hauptquantenzahlen  $n$  stark.

Erlaubte Energiewerte für verschiedene  $n$  gemäß der Schrödinger-Gleichung gibt Gleichung 2.5 wieder.

$$E_n = -\frac{m * e^4}{8 * h^2 * \epsilon_0^2 * n^2} \quad [J] \quad (2.5)$$

Dabei bezeichnet  $\epsilon_0$  die elektrische Feldstärke,  $m$  die Elektronenmasse,  $e$  die Elementarladung,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum. Gleichung 2.6 rechnet diese Energie in eine Wellenzahl um:

$$\bar{\nu}_n = -\frac{m * e^4}{8 * h^3 * c * \epsilon_0^2 * n^2} \quad [m^{-1}] \quad (2.6)$$

Es wurden die folgenden Beziehungen verwendet:

- Die Photonenenergie  $E_{\text{photon}}$  ist das Produkt aus Planckschem Wirkungsquantum und Schwingungsfrequenz des Photons, in Zeichen  $E_{\text{photon}} = h\nu$ .
- Die Wellenzahl ist der Quotient aus Schwingungsfrequenz des Photons und Lichtgeschwindigkeit, in Zeichen  $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$ .

Die Naturkonstanten aus Formel 2.6 lassen sich in der bereits aus Kapitel 2.1 bekannten Rydberg-Konstanten zusammenfassen. Dann erhält man:

$$\bar{\nu}_n = -\frac{R}{n^2} \quad [m^{-1}] \quad (2.7)$$

Wendet man die Gleichung 2.5 auf zwei Energiezustände  $n'$  und  $n$  an, in denen sich ein Elektron vor und nach einer Anregung aufhält ( $n' < n$ , es wird also Energie absorbiert) und ermittelt die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen beiden Zuständen, dann erhält man:

$$\Delta E = \left( -\frac{R * c * h}{n^2} \right) - \left( -\frac{R * c * h}{n'^2} \right) \quad [J]$$

$$\Delta E = \left( \frac{R * c * h}{n'^2} \right) - \left( \frac{R * c * h}{n^2} \right) \quad [J]$$

$$\Delta E = R * c * h * \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad [J]$$

Rechnet man nun (durch Division durch  $h$  und Verwendung von  $c = \lambda * \nu$ )  $\Delta E$  in eine Wellenzahl um, so erhält man

$$\bar{\nu} = R * \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad [m^{-1}] \quad (2.8)$$

Das ist die Rydberg-Formel (Gleichung 2.3), die bereits in Kapitel 2.1 vorgestellt wurde. Durch die Erkenntnisse der Quantenmechanik wurde sie aber durch ein theoretisches Fundament untermauert.

Um das Elektron von einem Zustand  $n'$  auf einen Zustand  $n$  zu heben, wird ein Photon mit Wellenzahl  $\bar{\nu}$  absorbiert. Umgekehrt wird beim Wechsel von  $n$  auf  $n'$  ein Photon mit Wellenzahl  $\bar{\nu}$  emittiert.

Die Lyman-Serie hat für  $n = 1$  bis 6 Energien von

$$\bar{\nu}_{Lyman} = \frac{3}{4}R, \frac{8}{9}R, \frac{15}{16}R, \frac{24}{25}R, R\frac{35}{36}, \dots [m^{-1}] \quad (2.9)$$

Die Balmer-Serie erhält man, wenn in die Formel für  $n'$  der Wert 2 eingesetzt wird. Andere Werte für  $n'$  erzeugen andere Serien von Wasserstoff-Spektrallinien. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick.

Diese Serie von Linien ist in Abb. 2.1 so dargestellt, wie man sie auf der Fokalkurve einer Spektrometeroptik sehen würde.

Durch Übergänge zwischen verschiedenen  $n$  und  $n'$ -Zuständen entstehen die übrigen in Tab. 2.1 genannten Serien (siehe Abb. 2.2).

Die zur Rydbergkonstanten gehörende Energie  $E = h * c * R$  (mit Planckschem Wirkungsquantum  $h$  und Lichtgeschwindigkeit  $c$ ) ist genau der Energiebetrag, der

erforderlich ist, das Elektron vom Wasserstoff-Atomkern zu trennen. Nach Abtrennung des Elektrons erhält man ein positiv geladenes Wasserstoffion  $H^+$ . Deshalb bezeichnet man die Energie  $E = h \cdot c \cdot R$  als Ionisierungsenergie des Wasserstoffs. Sie beträgt 13,6057 eV. Die Einheit eV (Elektronenvolt) ist zur Angabe der oft kleinen Energien auf atomarer Ebene praktisch. 1 eV ist die Energie, die ein Elektron beim Durchfliegen eines Feldes von einem Volt aufnimmt. Ein eV entspricht  $1,60218 \cdot 10^{-19}$  Joule.

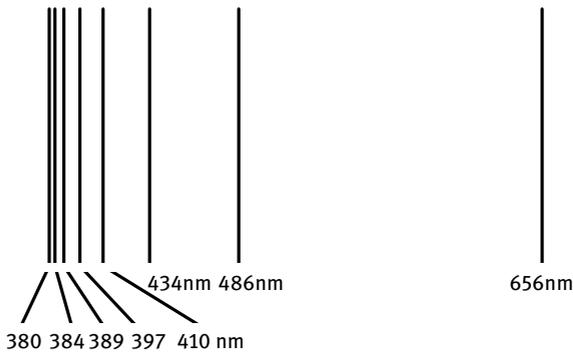


Abb. 2.1: Balmer-Serie auf der Fokalkurve eines Spektrometers

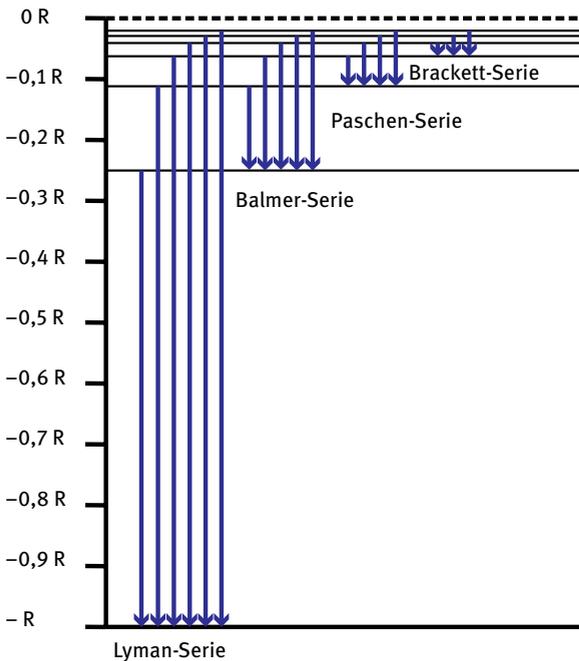


Abb. 2.2: Energieübergänge bei Lyman-, Balmer-, Paschen-, Brackett- und Pfundserie

Tab. 2.1: Spektrallinien-Serien des Wasserstoffs

Name der Serie	n'	n	Spektralbereich
Lyman-Serie	1	2, 3, 4, ...	121 nm–91 nm
Balmer-Serie	2	3, 4, 5, ...	656 nm–365 nm
Paschen-Serie	3	4, 5, 6, ...	1875 nm–820 nm
Brackett-Serie	4	5, 6, 7, ...	4050 nm–1460 nm
Pfund-Serie	5	6, 7, 8, ...	7457 nm–2280 nm

Tabelle 2.2 sind die Quantenzustände des Wasserstoffatoms bis  $n = 4$  zu entnehmen. Diese Quantenzustände erhält man, wenn man die vier Quantenzahlen in Übereinstimmung mit den schon am Ende des Kapitels 2.3 vorgestellten Regeln verknüpft. Die Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $m$  und die zugehörigen Werte sind blau gedruckt. Die möglichen Kombinationen für die vierte Quantenzahl, also für den Spin, sind durch nach oben bzw. unten gerichtete Pfeile angedeutet. Für die Quantenzahlen werden statt der Zahlen 0, 1, 2, 3, 4, 5 ... häufig die Buchstaben s, p, d, f, g, h (Fortsetzung alphabetisch) ... benutzt. Diese Bezeichnungen finden sich in Tab. 2.2 in schwarzer Schrift. Die Zustände einer Tabellenzeile haben beim Wasserstoffatom annähernd das gleiche Energieniveau. Minimale Abweichungen ergeben sich durch die Kopplung des Bahndrehimpulses mit dem Spin zu einem Gesamtdrehimpuls, wodurch es zu einer Aufspaltung der Energieniveaus für  $l > 0$  kommt. Die Ursachen für diese Abweichungen und die dadurch entstehende Feinstruktur des Wasserstoffspektrums wird in Kapitel 2.5 diskutiert werden.

Tab. 2.2: Mögliche energetische Zustände des Wasserstoff-Elektrons

	n	Schale	s	p	d	f
			l = 0	l = 1	l = 2	l = 3
Zunehmende Energie ↓	1	K	↑↓ 1s m = 0			
	2	L	↑↓ 2s m = 0	↑↓ ↑↓ ↑↓ 2p m = -1, 0, 1		
	3	M	↑↓ 3s m = 0	↑↓ ↑↓ ↑↓ 3p m = -1, 0, 1	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ 3d m = -2, -1, 0, 1, 2	
	4	N	↑↓ 4s m = 0	↑↓ ↑↓ ↑↓ 4p m = -1, 0, 1	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ 4d m = -2, -1, 0, 1, 2	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ 4f m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3

Mit Hilfe der Schrödingergleichung kann man zeigen, dass das Wasserstoffatom nicht immer von einem energetischen Zustand, der durch eine Kombination der

Quantenzahlen ( $n, l, m, s_z$ ) beschrieben werden kann, in einen anderen Zustand, beschrieben durch ( $n', l', m', s_z'$ ), wechseln kann. Das gilt auch dann, wenn die Quantenzahl-Sätze beide den in Kapitel 2.3 beschriebenen Regeln entsprechen. Es müssen vielmehr folgende Auswahlregeln beachtet werden:

- Die Hauptquantenzahl  $n$  darf sich beliebig ändern, muss aber natürlich, gemäß der Regel aus 2.3 eine positive ganze Zahl sein.
- Die Bahndrehimpuls-Quantenzahl  $l$  darf sich nur um eins erhöhen oder vermindern, darf dabei aber wiederum den in 2.3 festgelegten Wertebereich von 0 bis  $n-1$  nicht verlassen.

Die erlaubten Übergänge für das Wasserstoffatom sind in Abb. 2.3 als Linien eingezeichnet. Bei einem Übergang von oben nach unten geht der Übergang mit der Ausendung eines Photons einher. Bei einem Wechsel nach oben wird eine gleichgroße Energie aufgenommen. In den Abb. 2.2, 2.3 und 2.5 sind die Y-Achsen in Wellenzahlen beschriftet. Möchte man wissen, welche Energie  $E$  zu einer auf der Y-Achse abgelesenen Wellenzahl  $\bar{\nu}$  gehört, ermittelt man dies durch Multiplikation mit Planckschem Wirkungsquantum und Lichtgeschwindigkeit:  $E = h * c * \bar{\nu}$ .  $E$  gibt dann die Energie bezüglich der Ionisierungsgrenze an. Die Y-Achse kann deshalb auch mit Energieeinheiten beschriftet werden, da  $h$  und  $c$  Konstanten sind. Als Nullpunkt kann die Ionisierungsgrenze oder der Grundzustand gewählt werden. Die Y-Achsen der Termschemata in Abb. 2.6 und 2.8 sind in Energieeinheiten, gerechnet ab Grundzustand, beschriftet.

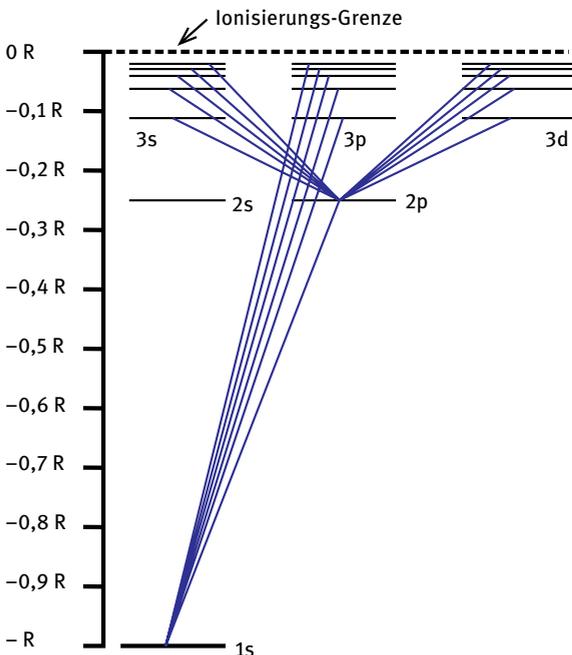


Abb. 2.3: Auswahl erlaubter Energieübergänge im Wasserstoffatom

## 2.5 Die Feinstruktur des Wasserstoffatomspektrums

In Kapitel 2.4 wurde die Grobstruktur des Wasserstoffspektrums geklärt. Es wurde aber bereits angekündigt, dass es kleine Verschiebungen des Energieniveaus bei Drehimpuls-Quantenzahlen  $l > 0$  gibt. Anschaulich bedeutet das in der Abb. 2.3, dass die anscheinend auf gleicher Höhe liegenden Niveaus von  $n = 2, l = 0$  und  $n = 2, l = 1$  in Wahrheit nicht auf gleicher Höhe liegen. Das Gleiche gilt für  $n = 3$  und  $l = 0, 1, 2$ , für  $n = 4$  und  $l = 0, 1, 2, 3$  usw. Die Abweichungen sind sehr gering, jedoch lässt sich mit sehr hoch auflösenden Spektrometern zeigen, dass die Linien, die zu  $l > 0$  gehören, in Wirklichkeit Doppellinien sind.

### 2.5.1 Aufspaltung der Energieniveaus

Die Doppellinien haben ihre Ursache in einer Verschiebung der Energieniveaus, die durch ein Zusammenwirken des Bahndrehimpulses mit dem Spin entstehen.

- Der Bahndrehimpuls  $\mathbf{l}$  ist ein Vektor, der einen Betrag also eine Länge  $|\mathbf{l}|$  und eine Richtung hat. Sein Betrag wird vom Wert der Quantenzahl  $l$  bestimmt:  $|\mathbf{l}| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$ , wobei  $h$  wieder für das Plancksche Wirkungsquantum steht. Der Vektor  $\mathbf{l}$  kann nicht in beliebige Richtungen zeigen. Es sind nur Richtungen erlaubt, bei denen die Projektion auf die Bezugsachse, die in der Regel mit  $z$  bezeichnet wird, Werte ganzzahlige Vielfache von  $\frac{h}{2\pi}$  annimmt. Da die Länge des Vektors  $\sqrt{l(l+1)}$  Einheiten  $\frac{h}{2\pi}$  beträgt und damit mindestens die Länge  $l$  hat, aber stets kürzer als  $l + 1$  ist, entspricht die Anzahl möglicher Richtungen relativ zu einer Bezugsachse genau dem Wertebereich der magnetischen Quantenzahl  $m$ , die ja eine ganze Zahl zwischen  $-l$  und  $+l$  ist. Abbildung 2.4 a verdeutlicht den Sachverhalt.
- Das Elektron hat einen Eigendrehimpuls, den Spin. Seine Quantenzahl  $s$  ist stets  $1/2$ . Der Vektor  $\mathbf{s}$  des Spins hat einen Betrag von  $|\mathbf{s}| = \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)} \frac{h}{2\pi}$  also  $|\mathbf{s}| = \frac{1}{2} \sqrt{3} \frac{h}{2\pi}$ . Beim Spin sind halbe Einheiten  $\frac{h}{2\pi}$  bei der Projektion auf die Bezugsachse zulässig. Die Projektion  $s_z$  von  $\mathbf{s}$  auf die Bezugsachse  $z$  ergibt als mögliche Werte  $+\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$  oder  $-\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ . Andere halbzahlige Vielfache der Einheit  $\frac{h}{2\pi}$  können bei der Vektorlänge von ca. 0,866 Einheiten nicht vorkommen (s. Abb. 2.4 b).

Den Gesamtdrehimpuls eines Elektrons  $\mathbf{j}$  erhält man, indem man die Vektoren  $\mathbf{l}$  und  $\mathbf{s}$  addiert. Es ist vernünftig anzunehmen, dass  $|\mathbf{j}|$ , also der Betrag des Vektors  $\mathbf{j}$ , ebenfalls quantisiert ist und der Beziehung  $|\mathbf{j}| = \sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi}$  genügt.

Man kann mit einfachen Mitteln zeigen, dass dann nur folgende Werte für  $j$  möglich sind:

- falls  $l = 0$  ist, ist  $j = 1/2$
- falls  $l > 0$  ist, ist  $j = l - 1/2$  oder  $j = l + 1/2$

Eine leicht verständliche Herleitung dieser Regel findet sich bei Ryder, S. 89 ff [1].

Es ergeben sich also für  $l > 0$  zwei Energieniveaus  $l p_{1/2}$  und  $l p_{3/2}$ , was dazu führt, dass beim Wechsel von  $l p_{1/2}$  zu einem niedrigen Energieniveau eine geringfügig langwelligere Strahlung abgegeben wird als beim Wechsel von  $l p_{3/2}$  auf das gleiche Niveau. Im Spektrum sind zwei eng zusammenliegende Linien, ein sogenanntes Dublett zu beobachten.

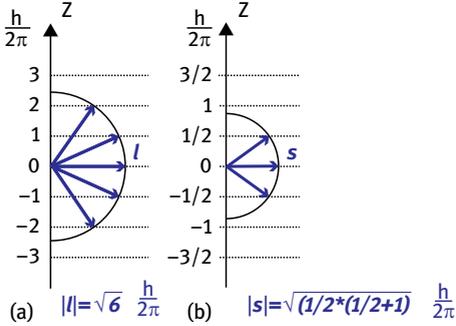


Abb. 2.4: Projektionen der Vektoren  $l$  und  $s$  auf die Bezugsachse  $z$

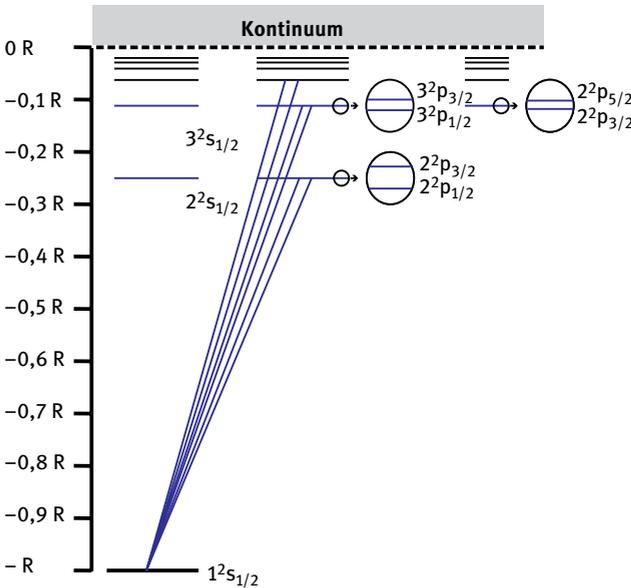


Abb. 2.5: Energieniveaus des Wasserstoffatoms bis  $n = 4$  und  $l = 2$  mit Dublett-aufspaltung

Abbildung 2.5 zeigt die Energieniveaus des Wasserstoffatoms bis  $n = 4$  und  $l = 2$ . Die Aufspaltung in Dubletts ist zu klein, um sie maßstabsgetreu abbilden zu können. Deshalb ist sie bei drei der Dubletts neben den Niveaus vergrößert dargestellt. Der Unterschied der beiden  $2p$  Niveaus, die eine Anregungsenergie von 10,199 eV haben, beträgt nur 0,0001 eV. Bei der Rückkehr von diesen Niveaus auf den Grundzustand wird Strahlung der Wellenlängen um 121,568 nm abgegeben, wobei die Wellenlängen der beiden Dublett-Linien nur 0,00054 nm, also 0,54 pm auseinanderliegen. Bei den anderen Dubletts sind die Energiedifferenzen sogar noch kleiner (siehe Darstellung der Aufspaltung in den Kreisen). Funkenspektrometer sind meist mit Optiken

ausgerüstet, die bestenfalls Spektrallinien dann auflösen können, wenn sie weiter als 5 pm auseinanderliegen. Eine höhere Auflösung macht beim Funken als Anregungsquelle wegen der durch die Anregungsquelle bedingten Doppler- und Lorentzverbreiterung der Spektrallinien keinen Sinn. Die Dublettstruktur im Wasserstoffatom ist deshalb für die Funkenspektrometrie bedeutungslos. Bei schwereren Atomen liegen die Dublett-Linien jedoch weiter auseinander. Sie sind häufig in Bogen- und Funkenpektren zu finden. Bekannt ist das gelbe Natrium-Dublett [s. Abb. 2.6], dessen Linien beim Übergang vom  $3^2p_{3/2}$  bzw.  $3^2p_{1/2}$ -Zustand auf den Zustand  $3s_{1/2}$  entstehen.

Die durch den Wechsel vom Zustand  $3^2p_{3/2}$  auf den Zustand  $3^2s_{1/2}$  erzeugte Linie strahlt Photonen der Wellenlänge 588,995 nm ab, während der Wechsel vom Zustand  $3^2p_{1/2}$  auf den Zustand  $3^2s_{1/2}$  Photonen mit Wellenlänge 589,592 nm erzeugt. Diese Differenz von 400 pm kann selbst mit Optiksyste men niedriger Auflösung problemlos beobachtet werden.

In Abb. 2.5 werden Dublettzustände durch eine hochgestellte 2 gekennzeichnet. Man beachte, dass die Zustände  $1s_{1/2}$ ,  $2s_{1/2}$ ,  $3s_{1/2}$  ebenfalls als Dublettzustände angesehen werden, obwohl hier keine Doppellinien im Spektrum sichtbar werden. Diese Bezeichnungsweise ist aber sinnvoll. Das wird nach Einführung der erweiterten Auswahlregeln in Kapitel 2.6.3 deutlich.

### 2.5.2 Entstehung des spektralen Untergrundes

Freie Elektronen haben Energien, die über der Ionisierungsgrenze liegen, also in dem Bereich, der in Abb. 2.5 mit „Kontinuum“ bezeichnet ist. Rekombiniert ein solches Elektron mit einem Proton, also einem positiv geladenen Wasserstoff-Atomkern, so gehört die dann emittierte Strahlung zu keinem Linienspektrum. Die Wellenlänge der emittierten Strahlung richtet sich nach der Energiedifferenz zwischen der Strahlung, die das Elektron vor der Rekombination hatte und dem Anregungszustand, den es nach der Rekombination einnimmt.

Natürlich greift der geschilderte Mechanismus auch für andere Atome als das des Wasserstoffs.

Die so entstehende spektrale Untergrundstrahlung begrenzt die Nachweisempfindlichkeit in der Bogen- und Funken-Spektrometrie. Im elektrischen Bogen herrschen, verglichen mit dem Funken, niedrigere Temperaturen. Daraus ergibt sich, dass im Bogen weniger Atome ionisiert werden und damit auch weniger Untergrundstrahlung entsteht.

## 2.6 Das Spektrum von Mehrelektronen-Atomen

Die Elektronen von Mehrelektronenatomen können ebenfalls verschiedene energetische Zustände einnehmen, die durch jeweils einen Satz von Quantenzahlen  $n$ ,  $l$ ,  $m$  und  $s_z$  beschrieben werden und strahlen beim Wechsel auf ein energetisch niedrigeres Niveau Energie ab.

Eine einfache Formel zur Berechnung von Wellenlängen abgestrahlter Photonen, wie wir sie in Gleichung 2.8 kennengelernt haben, gibt es hier aber nicht.

Für die Konfiguration der Elektronen gibt es folgende drei Regeln:

- Auch hier gilt das Pauli-Prinzip: Zwei Elektronen können nie in allen vier Quantenzahlen  $n$ ,  $l$ ,  $m$  und  $s_z$  übereinstimmen.
- Die Elektronen versuchen, den Zustand mit der niedrigsten Energie zu besetzen.
- Es gilt die zweite Hundsche Regel: Sind in einem Atom mehrere Zustände gleicher Energie frei, werden sie zuerst mit je einem Elektron mit parallelem Spin besetzt.

Die Anwendung dieser Regeln führt zu einer Abfolge der Energieniveaus, die für die meisten Atome gültig ist:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d$$

Tabelle 2.3 zeigt die Anordnung der Elektronen der ersten 14 Elemente (Atome) unter Beachtung der Aufbaueregeln. Jedes Elektron wird durch einen Pfeil symbolisiert, dessen Richtung den Spin angibt. In der letzten Spalte ist die Elektronenkonfiguration angegeben. Die Ziffern stehen dort für die Hauptquantenzahlen, die Buchstaben  $s$ ,  $p$ ,  $d$  für  $l = 0, 1, 2$ . Der Exponent gibt an, wie viele Elektronen sich in einer Kombination aus den Quantenzahlen  $n$  und  $l$  befinden.

**Tab. 2.3:** Atomaufbau und Elektronenkonfiguration der ersten 14 Elemente des Periodensystems

Z	Element	K		L		M		Konfiguration
		1s	2s	2p	3s	3p		
1	H	↑						$1s^1$
2	He	↑↓						$1s^2$
3	Li	↑↓	↑					$1s^2 2s^1$
4	Be	↑↓	↑↓					$1s^2 2s^2$
5	B	↑↓	↑↓	↑				$1s^2 2s^2 2p^1$
6	C	↑↓	↑↓	↑↑				$1s^2 2s^2 2p^2$
7	N	↑↓	↑↓	↑↑↑				$1s^2 2s^2 2p^3$
8	O	↑↓	↑↓	↑↓↑↑				$1s^2 2s^2 2p^4$
9	F	↑↓	↑↓	↑↓↑↓↑				$1s^2 2s^2 2p^5$
10	Ne	↑↓	↑↓	↑↓↑↓↑↓				$1s^2 2s^2 2p^6$
11	Na	↑↓	↑↓	↑↓↑↓↑↓	↑			$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
12	Mg	↑↓	↑↓	↑↓↑↓↑↓	↑↓			$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
13	Al	↑↓	↑↓	↑↓↑↓↑↓	↑↓	↑		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
14	Si	↑↓	↑↓	↑↓↑↓↑↓	↑↓	↑↑		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$