

Spektrum DER WISSENSCHAFT

SCIENTIFIC AMERICAN

*Internationale
Ausgabe
in deutscher Sprache*

Dezember
12/1980

Aus dem Inhalt:

Wie Pferde
erkennen

Wie salzt die
Grünlilie aus?

SS 433, ein
bizarres Stern

Antikörper
als Wachsmitt
entfernen

Tomographie
drum schwebt
der Nautilus?

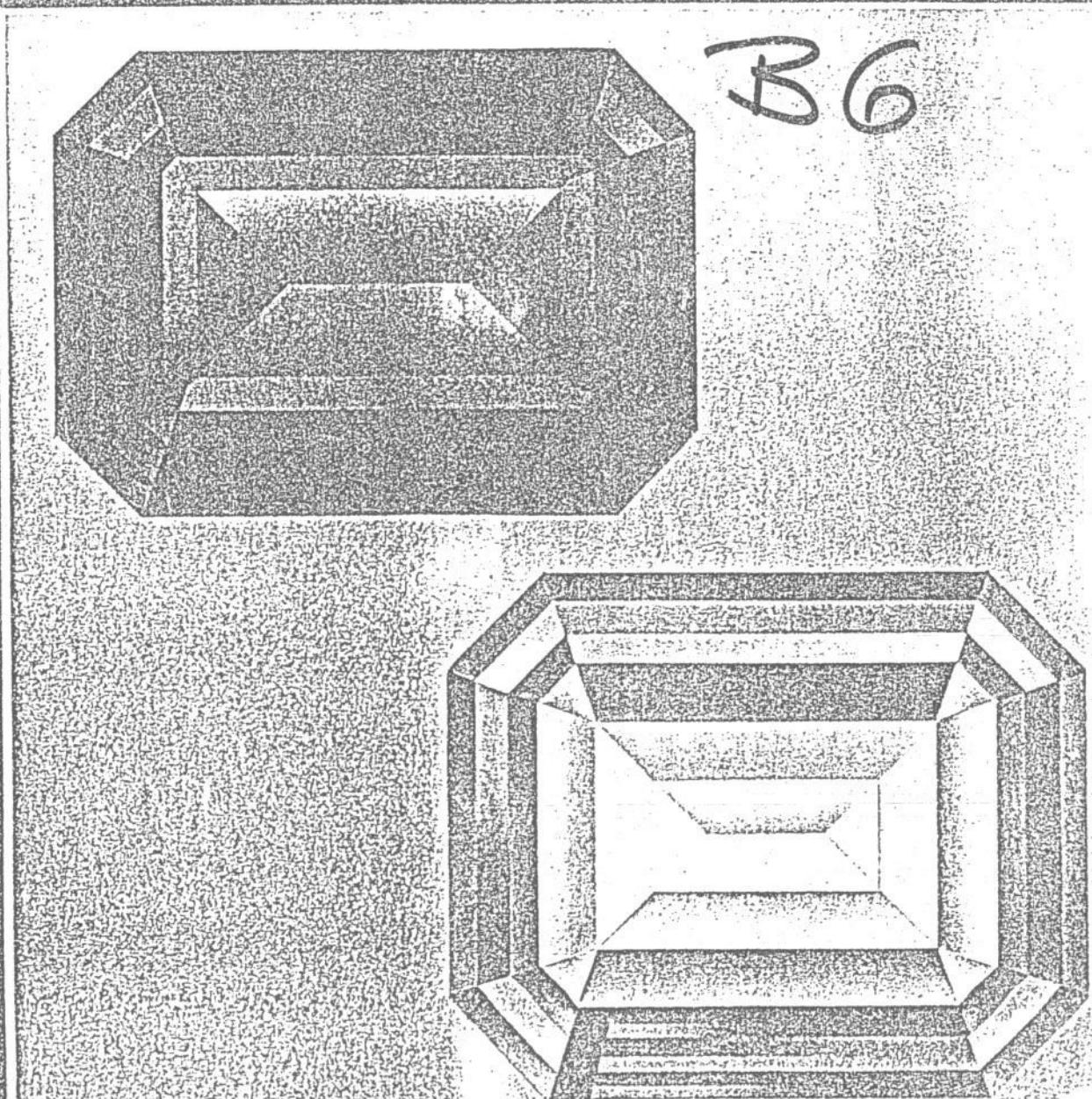
Erdöl-
gewinnung

7,80 DM

80 Seiten / 140 Ill.

3,60 DM / 17,60 AL

SSE 10170-2971



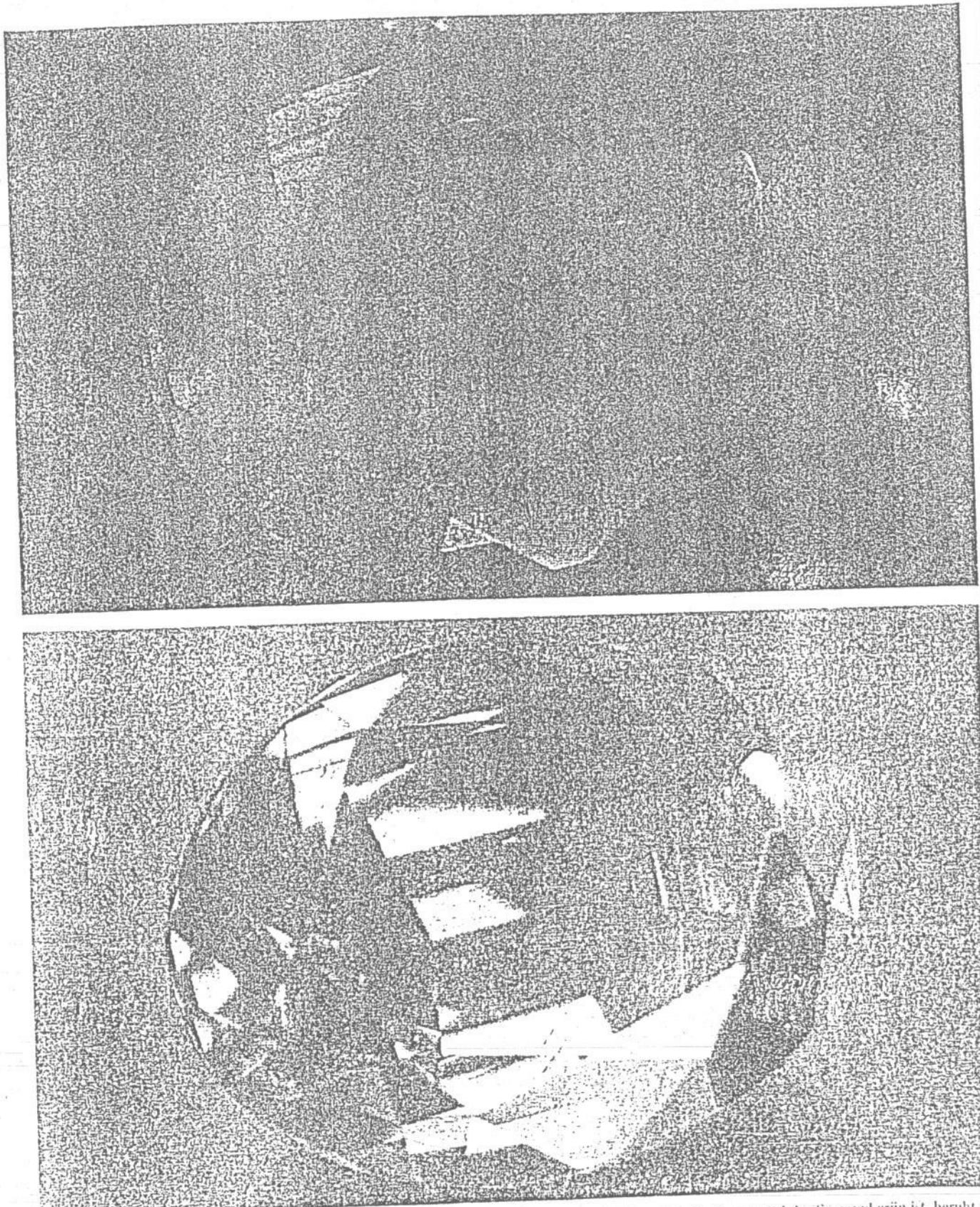


Bild 1: Der Alexandrit, ein äußerst seltener und kostbarer Edelstein, scheint wie ein Chamäleon die Farbe seiner Umgebung anzunehmen: Im rötlich-gelben Licht einer Kerze erscheint er rot (oben), im Licht der Sonne oder einer Leuchttstofflampe, die beide einen hohen Anteil an blau-grüner Strahlung aufweisen, wirkt er grün-blau (unten). Der Alexandrit ist ein Beryllium-aluminat der Zusammensetzung BeAl_2O_4 (Be = Beryllium, Al = Aluminium, O = Sauerstoff), dessen Farbe von einer Spur Chrom herrührt, die er als Verunreinigung enthält. Chrom besitzt ungepaarte Elektronen, die sich durch Licht in angeregte Zustände überführen lassen. Bei diesem Vorgang wird ein Teil des Lichtes „verschluckt“ (absorbiert): Der übrigbleibende Teil bestimmt die Farbe. Welcher Teil des Lichtes absorbiert wird und welche Farbe übrigbleibt, hängt auch von der Umgebung des Chroms im Kristallgitter ab. Daß der

Rubin rot und der Smaragd grün ist, beruht allein auf der unterschiedlichen Umgebung des Chroms in beiden Materialien. Der Alexandrit steht hinsichtlich der chemischen Umgebung des Chroms zwischen Rubin und Smaragd – daher die schillernde Farbe. Der abgebildete Alexandrit wurde synthetisch hergestellt. Die Bilder geben seine Farbe nicht völlig naturgetreu wieder, da die Empfindlichkeit des Films nicht genau mit der des Auges übereinstimmt.

Wie entstehen Farben?

Von Kurt Nassau

Die Welt verdankt ihre Farbenpracht mehr als einem Dutzend verschiedener Prozesse. Den meisten Vorgängen, die Farben verursachen, ist jedoch eines gemeinsam: Sie beruhen auf der Wechselwirkung zwischen sichtbarem Licht und Elektronen.

Was verleiht dem Rubin seine rote Farbe? Warum ist der Smaragd grün? Begnügt man sich mit einer oberflächlichen Erklärung, dann lassen sich diese Fragen leicht beantworten. Weißes Licht setzt sich zu gleichen Teilen aus sämtlichen Farben des Spektrums zusammen. Durchdringt es einen Rubin, so verschiebt sich das ausgewogene Verhältnis der Spektralfarben zugunsten des langwelligeren Anteils, der dem Auge als rot erscheint. Nicht anders ist es beim Smaragd. Er ändert die spektrale Verteilung von weißem Licht so, daß ein grüner Farbeindruck entsteht. Wie aber – so kann man sich weiter fragen – beeinflussen Stoffe die spektrale Zusammensetzung des Lichtes, das durch sie hindurchgeht oder von ihrer Oberfläche zurückgeworfen (reflektiert) wird? Rubin und Smaragd verdanken ihre Farbe dem glei-

chend nur in Spuren vorhandenen Eisen. Warum besitzen sie dennoch so grundverschiedene Farben? Was erzeugt die feinen Abstufungen im Mischungsverhältnis der Spektralfarben, durch die unsere Welt so bunt erscheint?

Farben haben vielerlei Ursachen. Nach einer zwanglosen Einteilung, die ich hier übernehmen möchte, lassen sie sich in vierzehn Klassen gliedern. Aber im Grunde beruhen sie fast alle auf einer und demselben Vorgang: der Wechselwirkung von Lichtwellen mit Elektronen (Bild 2). Solche Wechselwirkungen sind eines der zentralen Themen, mit denen sich die Physik in diesem Jahrhundert beschäftigt hat. So nimmt es nicht wunder, daß zahlreiche grundlegende physikalische Theorien etwas zur Erklärung des Phänomens Farbe beizutragen haben. Mehr noch: In den Farben manifestieren sich einige jener verborgenen Gesetzmäßigkeiten, die der Struktur der Materie zugrundeliegen.

Die Energieleiter

Wir wollen uns hier nicht mit der Frage befassen, wie Farbe wahrgenommen wird, das heißt welche physiologischen Vorgänge in einem Menschen ablaufen, der einen farbigen Gegenstand sieht. Wir wollen uns mit der vereinfachenden Annahme begnügen, daß jeder Farbeindruck dadurch entsteht, daß das Auge die Wellenlänge der intensivsten Komponente des wahrgenommenen Lichtes mißt und das Gehirn diesen Meßwert als Farbe deutet.

Außer durch die Wellenlänge läßt sich eine Lichtwelle auch durch ihre Frequenz oder ihre Energie beschreiben. Dabei ist die Energie der Frequenz direkt und der Wellenlänge umgekehrt proportional: Eine hohe Energie entspricht einer hohen Frequenz, aber einer kleinen Wellenlänge. Die Wellenlänge von sichtbarem Licht mißt man üblicherweise in Nanometern, wobei ein Nanometer gleich einem Millionstel Millimeter ist. Als Einheit für die Energie dient im allgemeinen das Elektronenvolt: Es bezeichnet die Energie, die ein Elektron aufnimmt, wenn es in einem Spannungsgefälle von einem Volt beschleunigt wird. Die Wellenlänge des für Menschen sichtbaren Lichtes umfaßt den Bereich von etwa 700 Nanometern, der Grenze zwischen rotem Licht und Infrarotsstrahlung, und 400 Nanometern, wo das violette Licht in die ultraviolette Strahlung übergeht. In Energieeinheiten ausgedrückt handelt es sich um den Bereich zwischen 1,77 und 3,1 Elektronenvolt.

Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung (zu ihr gehören sichtbares, infrarotes und ultraviolettes Licht, aber auch Radiowellen und Röntgenstrahlen) und Materie ist dadurch eingeschränkt, daß Atome nach

den Regeln der Quantenmechanik nur in diskreten Zuständen mit jeweils genau definierter Energie vorliegen können. Jedes Atom besitzt einen Zustand niedrigster Energie, den Grundzustand, sowie eine Reihe angeregter Zustände mit höheren Energien. Die Energiezustände lassen sich mit den Sprossen einer Leiter vergleichen, wobei die Abstände zwischen den Sprossen allerdings sehr ungleichmäßig sind. Licht wird nur absorbiert, wenn es genau die Energie besitzt, die nötig ist, um das Atom von einer Sprosse auf eine höhere anzuheben. Entsprechend sendet ein Atom, das von einem höheren auf einen tieferen Zustand fällt, Strahlung aus, deren Energie genau der Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen entspricht. Das geschieht in Form eines „Lichtteilchens“, das man als Photon oder Lichtquant bezeichnet.

Atome, Ionen und Moleküle bestehen aus Kernen und Elektronen. Die Elektronen besetzen Orbitale – „Aufenthaltsräume“, die jeweils durch eine ganz bestimmte räumliche Verteilung der Ladung des Elektrons um den Kern gekennzeichnet sind. Die Orbitale sind zu Schalen geordnet. Jede Schale kann nur eine begrenzte Zahl von Elektronen aufnehmen: die innerste Schale beispielsweise nur zwei, die nächste Schale acht. In einer ganz gefüllten oder „abgeschlossenen“ Schale besetzen je zwei Elektronen – ein Elektronenpaar – ein Orbital.

Eine abgeschlossene Schale ist ein bemerkenswert stabiles Gebilde. Um ein Elektron aus einer gefüllten Schale in eine leere höhere Schale anzuheben, muß man gewöhnlich einen Energiebetrag zuführen, der so groß ist, daß nur ultraviolettes Licht oder Röntgenstrahlen energiereich genug sind, um einen solchen Übergang zu bewirken. Folglich beein-

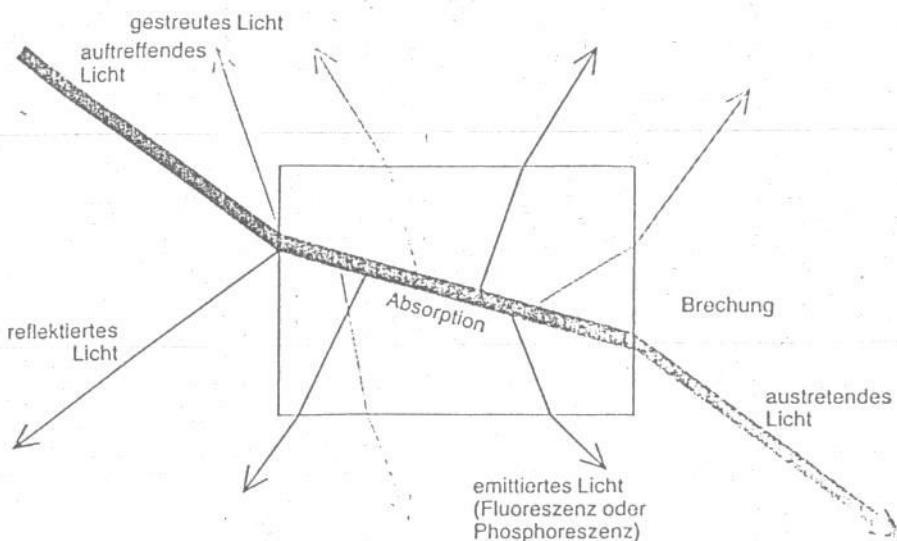


Bild 2: Licht kann auf verschiedene Weise mit Materie in Wechselwirkung treten. Einige solche Vorgänge, nämlich die Reflexion, Streuung und Absorption, sind hier gezeigt. Auf die Absorption kann eine erneute Aussendung (Emission) des absorbierten Lichtes (gewöhnlich bei einer größeren Wellenlänge) folgen. Wenn dies unmittelbar nach der Absorption geschieht, spricht man von Fluoreszenz. Tritt der Prozeß mit einer gewissen Verzögerung (bis zu mehreren Sekunden) auf, so handelt es sich um Phosphoreszenz. Wie stark die einzelnen Effekte ausgeprägt sind, hängt in jedem Fall auch von der Wellenlänge des Lichtes ab. Daher können alle diese Vorgänge Farben hervorrufen. So erscheint ein Gegenstand, der kurzwelliges Licht absorbiert, für langwelliges Licht jedoch durchlässig ist, gelb bis rot.

flussen die Elektronen in abgeschlossenen Schalen die Farbe eines Materials höchstens indirekt. Die entscheidende Rolle spielen stattdessen Übergänge, an denen ungepaarte Elektronen in nicht abgeschlossenen äußeren Schalen beteiligt sind. Es handelt sich dabei um die sogenannten Valenzelektronen, von denen auch die chemischen Bindungen ausgehen.

Elektronenübergänge in Atomen

Betrachten wir ein Gas aus verdampften Natriumatom. Seine Dichte soll so klein sein, daß sich die einzelnen Atome praktisch nicht gegenseitig beeinflussen. Jedes Natriumatom besitzt elf Elektronen. Zehn davon befinden sich in gefüllten Schalen. Nur das elfte ist ein Valenzelektron, das mit sichtbarem Licht in Wechselwirkung treten kann. Im Grundzustand besetzt dieses Elektron ein Orbital, das die Bezeichnung $3S_{1/2}$ trägt (Bild 3). Die nächsthöheren Energieniveaus (die nächsten Sprossen auf der Leiter) mit den Bezeichnungen $3P_{1/2}$ und $3P_{3/2}$ liegen $2,103$ beziehungsweise $2,105$ Elektronenvolt über dem Grundzustand. Dies sind die kleinsten Energiemengen, die ein Natriumatom im Grundzustand aufnehmen (absorbieren) kann. Sie entsprechen Licht mit einer Wellenlänge von $589,6$ beziehungsweise $589,1$ Nanometern. Licht dieser Wellenlänge ist gelb.

Über den $3P$ -Orbitalen liegen noch unendlich viele andere Niveaus, in denen die Elektronen im Mittel weiter vom Kern entfernt sind und eine höhere Energie haben. Je mehr die Energie zunimmt, um so dichter liegen benachbarte Niveaus beieinander: Trotz ihrer unendlichen Zahl strebt die Energie dieser Niveaus daher einem endlichen Grenzwert zu. Beim Natrium beträgt er $5,12$ Elektronenvolt. Führt man diese Energie zu,

dann entfernt man das äußerste Elektron aus der Umgebung des Atomkerns: Das Atom wird ionisiert.

Angenommen ein Natriumatom, das beispielsweise durch ein Quant ultravioletter Strahlung ionisiert wurde, fängt wieder ein freies Elektron ein. (Man bezeichnet diesen Vorgang als Rekombination.) Wenn das Elektron in *einem* Schritt aus dem ungebundenen Zustand in das niedrigste freie Orbital gelangt, verliert es eine Energie von $5,12$ Elektronenvolt, die in Form eines ultravioletten Photons ausgesandt (emittiert) wird. Sehr wahrscheinlich fällt das Elektron jedoch nicht sofort auf das tiefste unbesetzte Niveau, sondern „klettert“ in mehreren Sprüngen die Energieleiter hinab, wobei mehrere Photonen mit kleinerer Energie abgestrahlt werden.

Dabei kann es nicht auf jeder Stufe halten. „Auswahlregeln“ schränken die Zahl der „erlaubten“ Sprungfolgen ein. In den meisten Fällen macht das Elektron jedoch auf einem der $3P$ -Orbitale halt, bevor es im letzten Schritt den Grundzustand erreicht. Daher wird in jedem Fall auch gelbes Licht mit Wellenlängen von $589,6$ und $589,1$ Nanometern abgestrahlt. In der Tat sind diese Linien bei weitem die hellsten im Spektrum von atomarem Natrium, so daß ein Dampf, der aus angeregtem oder ionisiertem Natrium besteht, hellgelb leuchtet.

Das charakteristische gelbe Leuchten der Natriumatome läßt sich auch beobachten, wenn man eine Natriumverbindung in einer Flamme soweit erhitzt, daß einige Atome verdampfen. In der analytischen Chemie dient die gelbe Flammenfärbung als Nachweismethode für Natrium. Auch das Spektrum einer Natriumdampflampe, bei der die Atome durch eine elektrische Entladung ionisiert werden, ist durch die beiden gelben Emissionslinien des Natriums gekennzeichnet.

Viele Atome zeigen charakteristische Emissionslinien, wenn man sie anregt oder ionisiert und dann in den Grundzustand zurückkehren läßt. Jedes Element hat andere Abstände zwischen den Energieniveaus und strahlt folglich andersfarbiges Licht ab. Neonröhren sind rot, weil beim Neon die stärksten Emissionslinien im roten Teil des Spektrums liegen. Das Quecksilberatom besitzt dagegen besonders starke Linien im grünen und violetten Spektralbereich; das von Quecksilberdampflampen ausgesandte Licht erscheint daher blaustrichig. Emissionslinien der geschilderten Art macht man sich auch bei Lasern zunutze, deren Arbeitsmedium ein einatomiges Gas ist. Blitze und elektrische Lichtbögen schließlich sind Leuchterscheinungen, die ebenfalls darauf beruhen, daß Atome aus angeregten Zuständen in den Grundzustand zurückfallen.

Die Strahlung eines schwarzen Körpers

Scharfe Emissions- und Absorptionslinien sind typisch für Gase. Feststoffe oder Flüssigkeiten haben gewöhnlich ein ganz anderes Spektrum: Es erstreckt sich kontinuierlich über einen breiten Wellenlängenbereich.

Alle Feststoffe senden ein als Strahlung eines schwarzen Körpers bekanntes Licht aus, dessen Spektrum kontinuierlich ist und eine charakteristische Form besitzt (Bild 4). Mit „schwarzer Körper“ ist ein idealisiertes Material gemeint, das Licht jeder Wellenlänge gleich gut absorbiert und vollständig emittiert. (Wirkliche Materialien haben alle ein geringeres Strahlungsvermögen, mit zunehmender Temperatur nähert sich ihr Emissionsspektrum jedoch demjenigen eines schwarzen Körpers an.) In der Geschichte der Physik hat die Strahlung schwarzer Körper eine bedeutende Rolle gespielt. Max Planck konnte im

1900 die Intensitätsverteilung dieser Strahlung erklären, indem er annahm, daß die Lichtenergie gequantelt ist: Das war die Geburtsstunde der Quantentheorie.

Beim idealen schwarzen Körper hängt das beobachtete Spektrum nicht von der chemischen Zusammensetzung des Körpers, sondern nur von der Temperatur ab. Am absoluten Temperaturnullpunkt (bei -273 Grad Celsius) liegen alle Atome im Grundzustand vor und senden keine Strahlung aus. Mit steigender Temperatur werden einige Atome wahllos thermisch angeregt; Trägt man die Zahl der Atome mit einer bestimmten Energie gegen ihre Energie auf, so ergibt sich eine statistische Verteilung (Bild 4). Mit steigender Energie nimmt die Zahl der Atome, die diese Energie besitzen, zunächst allmählich zu, erreicht ein Maximum und fällt dann rasch ab. Die Verteilung ähnelt dem Profil einer asymmetrischen Welle, kurz bevor sie sich am Strand bricht. Wie steil die Verteilung ist und an welcher Stelle sie ihr Maximum hat, hängt von der Temperatur des Körpers ab.

Bei Zimmertemperatur ist die thermische Energie noch so klein, daß der schwarze Körper nur infrarote Strahlung aussendet. Auch bei 700 Grad Celsius liegt der größte Teil der Strahlung noch im Infraroten, aber ein kleiner Ausläufer erstreckt sich schon ins Sichtbare: Der Körper beginnt, dunkelrot zu glühen. Dieses Glühen nimmt zu, wenn die Temperatur weiter steigt, und gleichzeitig verschiebt sich der Farnton von Rot über Orange und Gelb zu Weiß und schließlich Blauweiß. Das Material geht also vom Stadium der Rotglut in das der Weißglut über. Wohl jeder hat diese Erscheinung selbst schon einmal beobachtet.

Bild 3: Dieses Diagramm zeigt die verschiedenen möglichen Energieniveaus, in denen sich das Natriumatom befinden kann. Sie bilden gewissermaßen die Sprossen einer Leiter, auf der das Atom auf- und absteigen kann. Dabei muß es jeweils ein Photon (ein „Lichtteilchen“) absorbieren oder aussenden (emittieren), dessen Energie genau der Differenz zwischen den Sprossen entspricht, zwischen denen es wechselt. Für Natriumatome, die aus einem angeregten in den als $3S_{1/2}$ bezeichneten Grundzustand zurückfallen, sind einige mögliche Wege durch farbige Pfeile eingezeichnet. Sie führen meist über die als $3P_{1/2}$ und $3P_{3/2}$ bezeichneten Niveaus. Beim Übergang von diesen Niveaus in den Grundzustand werden Photonen mit einer Energie von 2,103 und 2,105 eV ausgesandt, die gelbes Licht entsprechen (Bild 4). Daher leuchtet ein Dampf, der aus angeregten Natrium-Atomen besteht, hellgelb. Führt man einem Natriumatom eine Energie von 5,12 Elektronenvolt zu, so erreicht es die Ionisationsgrenze (unterer Rand des grauen Bandes): Es verliert ein Elektron (wird ionisiert).

In einem Holzfeuer oder einer Kerzenflamme senden glühende Kohleteilchen ein rötlich-gelbes Licht aus, das der Strahlung eines bis zu 1500 Grad Celsius heißen schwarzen Körpers entspricht. Der Glühfaden einer Wolframlampe ist etwa 2200 Grad Celsius heiß und erzeugt ein angenehm gelblich-weißes Licht. Ein Blitzlicht kann Temperaturen um 4000 Grad Celsius erreichen: Es strahlt fast weißes Licht ab.

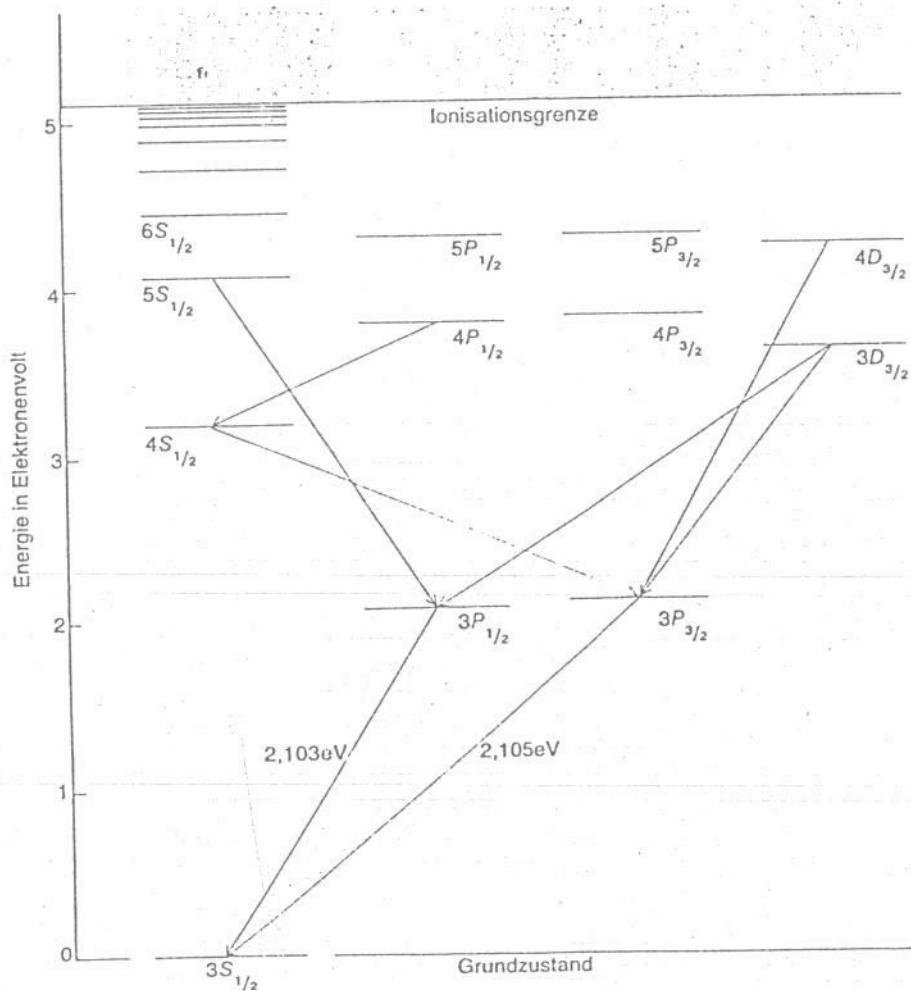
Das Sonnenlicht entspricht nahezu der Strahlung eines schwarzen Körpers bei 5700 Grad Celsius: Diese Temperatur herrscht auf der Sonnenoberfläche. Das Sonnenspektrum besitzt ein breites Maximum um 2,2 Elektronenvolt oder 560 Nanometer, das heißt im gelb-grünen Bereich. Das Auge reagiert gerade auf Licht dieser Wellenlänge am empfindlichsten (Bild 4). Tageslicht, das ja hauptsächlich aus Sonnenlicht besteht, empfindet der Mensch als weiß. Licht anderer Zusammensetzung nimmt er als farbig wahr.

Kristallfelder und Farben

Wenn sich Atome zu Molekülen verbinden, treten neue mögliche Energiezu-

stände auf, die mit Schwingungen und Rotationen zusammenhängen. So können die Atome in einem zweiatomigen Molekül gegeneinander schwingen, als ob sie durch eine Feder verbunden seien. Außerdem kann ein zweiatomiges Molekül um seinen Schwerpunkt rotieren. Gelegentlich kommen durch die Anregung von Schwingungen Farben zustande. So sind (die Oberlöne von) Schwingungen des Wassermoleküls dafür verantwortlich, daß Wasser und Eis am roten Ende des Spektrums ein klein wenig Licht absorbieren und daher bläulich erscheinen. Freilich ist die Energie der angeregten Schwingungs- und Rotationszustände meist so klein, daß sie in Form von Infrarot-, das heißt Wärmestrahlung, aufgenommen und abgegeben wird.

Wenn sich ein Atom mit anderen zu einem Molekül verbindet, vereinigen sich seine Valenzelektronen mit denen seiner Bindungspartner zu Paaren. Infolge dieser Paarbildung verschieben sich die Absorptionsbanden der Valenzelektronen aus dem sichtbaren in den ultravioletten Spektralbereich und leisten keinen Beitrag mehr zur Farbe des Moleküls. Daß Verbindungen dennoch far-



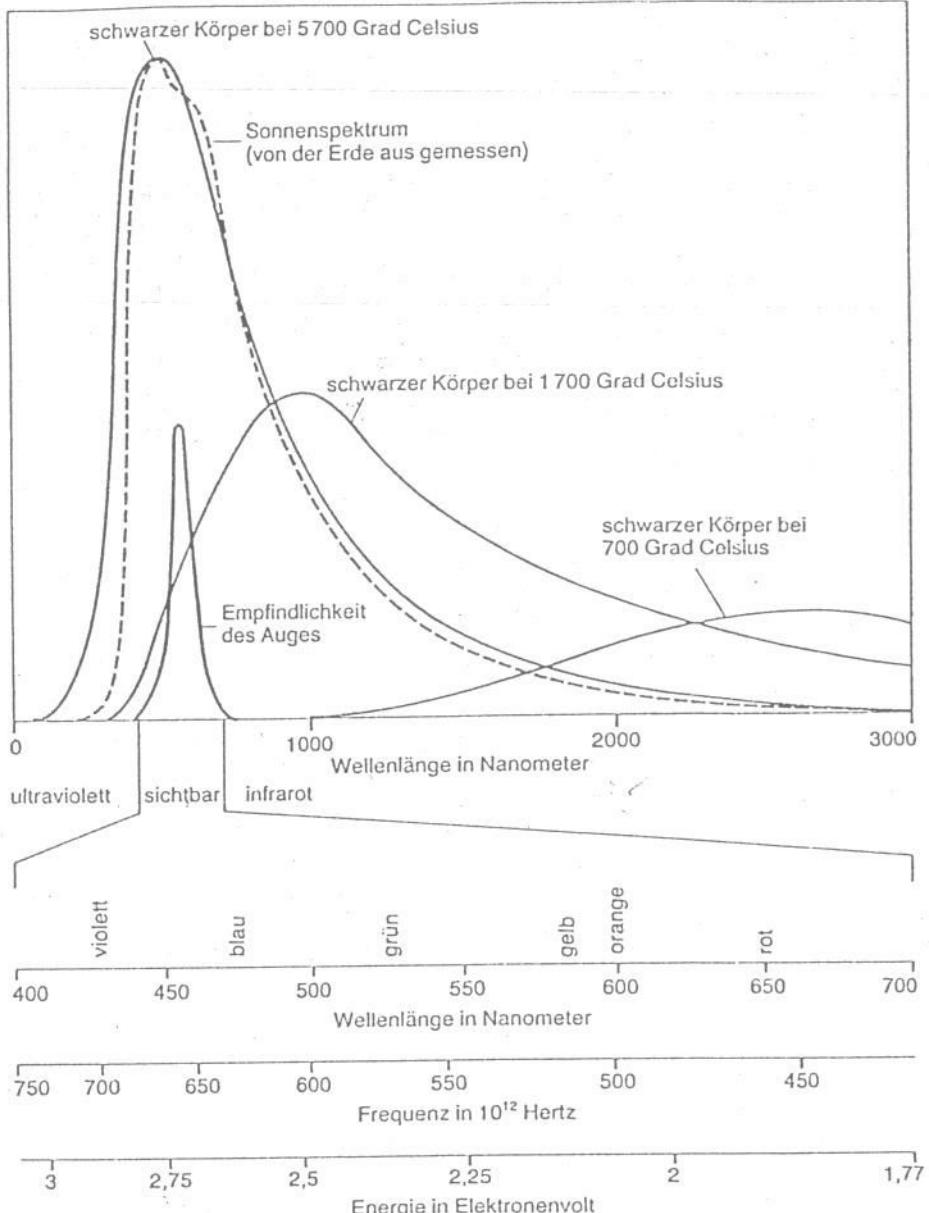


Bild 4: Die Empfindlichkeit des Auges (schwarze Kurve) ist genau auf das Spektrum des Sonnenlichtes (gestrichelte farbige Kurve) abgestimmt. Licht, das wie das Sonnenlicht zusammengesetzt ist, empfindet der Mensch als weiß; Licht, das eine andere spektrale Verteilung aufweist, erscheint ihm dagegen als farbig. Die Sonnenstrahlung entspricht nahezu der Strahlung eines schwarzen Körpers, der so heiß wie die Sonnenoberfläche ist: 5700 Grad Celsius. Ideale schwarze Körper, die Strahlung aller Wellenlängen gleich gut absorbieren und emittieren, senden eine Strahlung aus, deren Intensitätsverteilung nur von der Temperatur abhängt: Sie ist bei tiefen Temperaturen flach und hat ihr Maximum bei großen Wellenlängen. Mit zunehmender Temperatur wird sie steiler, und ihr Maximum verschiebt sich zu kürzeren Wellenlängen. Erhitzt man daher einen schwarzen Körper, so beginnt er zunächst rot zu glühen. Mit steigender Temperatur verschiebt sich seine Farbe allmählich nach Gelb und Weiß bis hin zu einem fahlen Blau. Unten sind die Spektralfarben, aus denen das sichtbare Licht besteht, mit der zugehörigen Wellenlänge, Frequenz und Energie angegeben. Diese drei Größen entsprechen sich und lassen sich ineinander umrechnen.

trägt 0,19 Nanometer. Die Bindung ist zu etwa 63 Prozent ionisch; das heißt die Elektronenpaare, die die Bindung bilden, halten sich die meiste Zeit näher an den Sauerstoffatomen als an den Chrom- oder Aluminiumatomen auf. Diese Ladungsverteilung erzeugt ein verhältnismäßig starkes elektrisches Feld. Da dieses Feld von der Anordnung der Ionen im Kristallgitter abhängt, bezeichnet man es als Kristallfeld. Das Kristallfeld beeinflusst die Energien, bei denen die angeregten Zustände der ungepaarten Elektronen im Chrom-Ion liegen (Bild 5, links). Es bewirkt, daß drei der angeregten Zustände Energien haben, die der Energie von sichtbarem Licht entsprechen (Bild 5, Mitte).

Die drei Zustände tragen die Bezeichnungen 2E , 4T_2 und 4T_1 . Auswahlregeln verbieten einen direkten Übergang vom Grundzustand zum 2E -Niveau. Dagegen sind die Übergänge zu den beiden 4T -Niveaus erlaubt. Die zugehörigen Energien entsprechen gelb-grünem beziehungsweise violettem Licht. Da es sich bei den 4T -Zuständen nicht um scharfe, linienartige, sondern um breite, bandförmige Niveaus handelt, wird beim Übergang in diese Niveaus auch Licht aus dem jeweils benachbarten Wellenlängenbereich absorbiert. Weißes Licht, das einen Rubin durchdringt, verliert daher fast seine gesamte gelbgrüne und violette Farbkomponente. Während die blaue Farbkomponente zum Teil absorbiert wird, kann der rote Anteil praktisch ungehindert passieren (Bild 5, rechts oben). Daraus resultiert die tiefrote Farbe des Rubins mit ihrem leichten Stich ins Purpur.

big sein können, hat seinen Grund darin, daß sich einige ungepaarte Elektronen in bestimmten Fällen nicht an der Bindung beteiligen. Es sind Elektronen in „ungewöhnlichen“ Zuständen.

Solche ungewöhnlichen Elektronenzustände sind keineswegs selten. Sie treten beispielsweise bei den Übergangsmetallen, zu denen so vertraute Elemente wie Eisen, Chrom und Kupfer zählen, sowie bei den Seltenen Erden auf. Alle diese Elemente verfügen über „innere“ Schalen, die nur teilweise mit Elektronen gefüllt sind. Auch wenn solche Elemente Verbindungen eingehen, bleiben die Elektronen in den inneren Schalen meist ungepaart und können weiterhin durch sichtbares Licht in angeregte Zustände überführt werden. Elemente mit unvollständig gefüllten inneren Elektronenschalen sind daher für die Farbigkeit einer Reihe von Stoffen verantwortlich.

Zu diesen Stoffen zählen auch die Edelsteine Rubin und Smaragd.

Das Grundmaterial des Rubins ist der Korund, ein Aluminiumoxid der Zusammensetzung Al_2O_3 (Al = Aluminium, O = Sauerstoff). Reiner Korund ist farblos. Im Rubin sind jedoch einige Prozent der Aluminium-Ionen durch dreifach positiv geladene Chrom-Ionen (Cr^{3+}) ersetzt. Jedes dieser Chrom-Ionen besitzt drei ungepaarte Elektronen, die normalerweise in dem als A_2 bezeichneten Grundzustand vorliegen. Daneben existieren zahlreiche angeregte Zustände, die durch überlagerte Schwingungen und Rotationen zu sogenannten Bändern verbreitert sind.

Im Rubin befindet sich jedes Chrom-Ion im Zentrum eines leicht verzerrten Oktaeders, das aus sechs Sauerstoff-Ionen gebildet wird. Der Abstand zwischen den Chrom- und Sauerstoff-Ionen be-

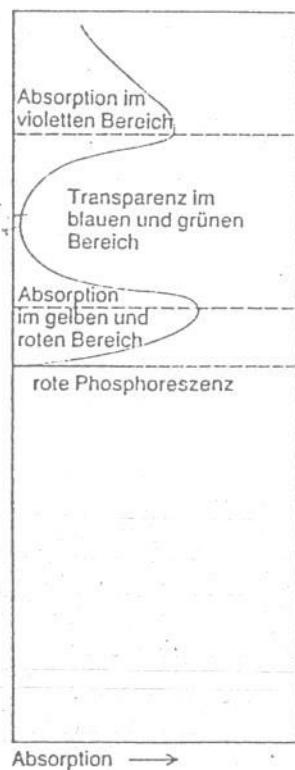
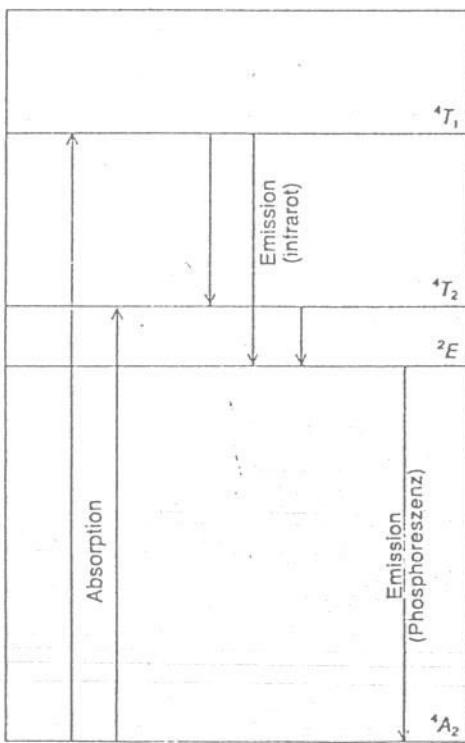
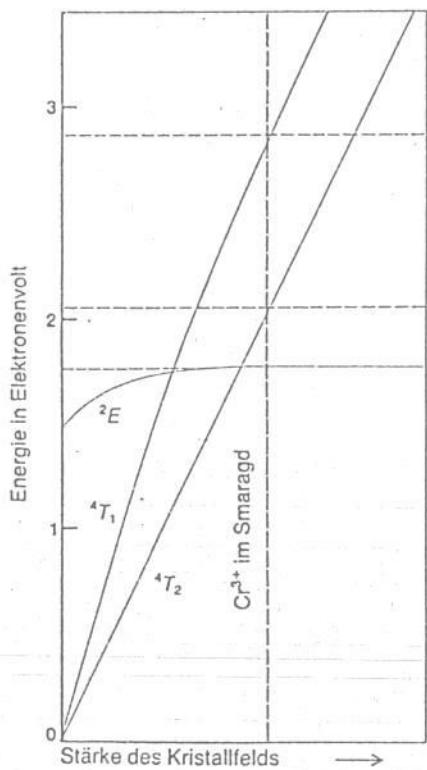
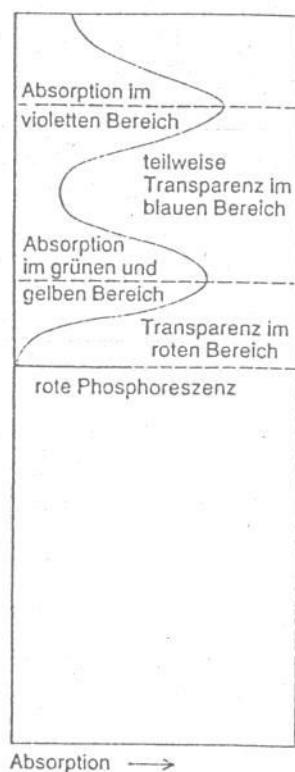
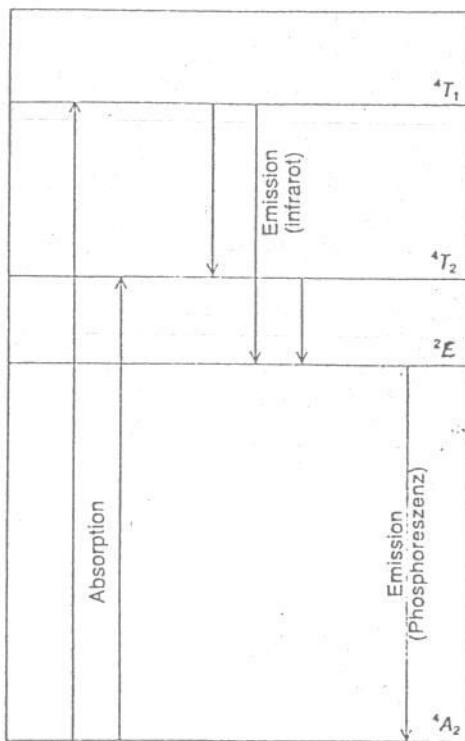
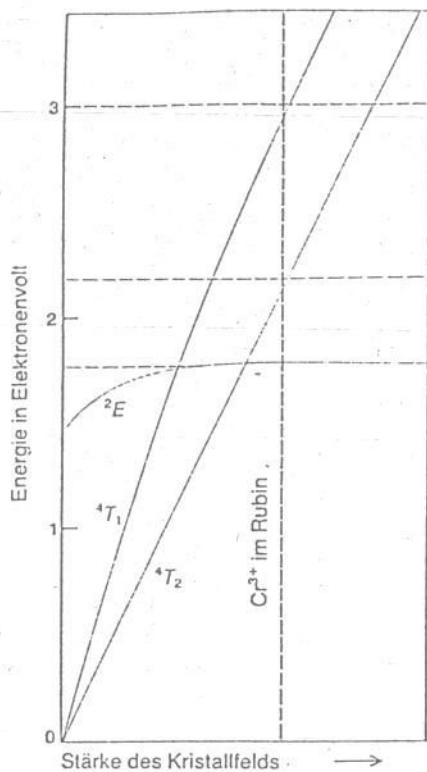


Bild 5: Das in einem Kristall herrschende elektrische Feld, Kristallfeld genannt, kann die Farbe des Kristalls beeinflussen, indem es die Energieniveaus für einzelne Atome oder Ionen im Kristall verschiebt. Sowohl im Rubin (oben) als auch im Smaragd (unten) kommt die Farbe dadurch zustande, daß Chrom-Ionen (Cr^{3+}), die ungepaarte Elektronen enthalten, Licht bestimmter Wellenlängen absorbieren. Für diese Absorption sind jeweils die gleichen Prozesse verantwortlich (Mitte): Die Chrom-Ionen werden aus ihrem Grundzustand (4A_2) in die beiden angeregten Zustände (4T_2 und 4T_1) über-

führt, wobei diese Zustände — wie in Festkörpern üblich — zu Bändern verbreitert sind (nicht gezeigt). Die farbigen Linien in den beiden linken Diagrammen machen deutlich, wie die Energien der unangeregten Zustände von der Stärke des Kristallfelds abhängen. Da der Rubin violettes sowie grünes und gelbes Licht vollständig absorbiert, während er für rotes Licht ganz und für blaues Licht teilweise transparent ist, erscheint er rot mit einem leichten Stich ins Purpur. Das Kristallfeld im Smaragd ist schwächer als im Rubin. Daher rutschen die beiden Absorptionsbänder zu tieferen Energien. Da

Rot nun absorbiert, Grün dagegen durchgelassen wird, erscheint der Smaragd grün. In beiden Materialien kehrt das angeregte Chrom-Ion über ein als 2E bezeichnetes Energieniveau in den Grundzustand zurück. Während der Übergang in den 2E -Zustand von der Emission langwelliger, infraroter Photonen begleitet ist, wird beim Übergang aus dem 2E -Niveau in den Grundzustand rotes Licht ausgesandt. Diese rote Phosphoreszenz tritt in beiden Materialien nahezu bei der gleichen Wellenlänge auf, da die Energie des 2E -Zustandes kaum vom Kristallfeld abhängt.

Da die angeregten Elektronen im allgemeinen Stufe für Stufe die Energieleiter hinabfallen und nicht direkt in den Grundzustand zurückspringen, gelangen sie auf ihrem Rückweg zunächst in das 2E -Niveau. Der Übergang aus den 4T -Zuständen in das 2E -Niveau erfordert nur kleine Sprünge, so daß dabei langwelliges, infrarotes Licht ausgesandt wird. Dagegen ist der letzte Schritt, der Übergang aus dem 2E - in den 4A_2 -Zustand, von einer starken Emission im roten Spektralbereich begleitet. Diese rote Komponente stammt nicht aus dem weißen Licht, mit dem der Rubin bestrahlt wurde, sondern wurde erst nachträglich im Verlauf eines Prozesses erzeugt, den man als Phosphoreszenz bezeichnet. Die rote Phosphoreszenz des Rubins läßt sich daher auch – und sogar besonders deutlich – dann beobachten, wenn man den Kristall mit grünem, violettem oder ultraviolettem Licht bestrahlt. Da Spuren von Eisen, wie sie oft in natürlichem Rubin auftreten, diese Phosphoreszenz löschen, benutzt man für Laser synthetischen Rubin, der kein Eisen enthält.

Rubin und Smaragd: ungleiche Zwillinge

Wie empfindlich die Farbe von Verbindungen auf feinste Änderungen im Kristallfeld reagiert, zeigt ein Vergleich zwischen dem Rubin und dem Smaragd. Auch der Smaragd verdankt seine Farbe einer Verunreinigung mit dreifach posi-

tiv geladenem Chrom, das wiederum einen Teil der Aluminium-Ionen ersetzt. Auch im Smaragd ist jedes Chrom-Ion von sechs oktaedrisch angeordneten Sauerstoffatomen umgeben, und die Bindungslänge beträgt ebenfalls ungefähr 0,19 Nanometer. Das Grundmaterial ist jedoch nicht der Korund, sondern ein Beryllium-alumosilikat der Zusammensetzung $Be_3 Al_2 Si_6 O_{18}$ (Be = Beryllium, Si = Silicium). Der Hauptunterschied besteht darin, daß im Smaragd die chemische Bindung zwischen Chrom und Sauerstoff ein paar Prozent weniger ionisch und das auf das Chrom-Ion wirkende elektrische Feld daher ein wenig schwächer ist als im Rubin. Infolgedessen liegen die beiden 4T -Niveaus bei etwas tieferen Energien (Bild 5, links unten), und die Absorptionsbande, die beim Rubin in den grünen und gelben Spektralbereich fällt, ist zu größeren Wellenlängen, das heißt in den gelben und roten Spektralbereich, verschoben (Bild 5, rechts unten). Aus diesem Grund absorbiert der Smaragd gelbes und rotes Licht, während er für grünes und blaues Licht transparent ist.

Interessanterweise phosphoresziert der Smaragd nahezu bei derselben Wellenlänge wie der Rubin. Das liegt daran, daß die Energie des 2E -Zustands kaum von der Stärke des Kristallfeldes abhängt. Es ist also nur ein Zufall, daß der rote Rubin zugleich eine rote Phosphoreszenz zeigt.

Der seltene Edelstein Alexandrit steht in seinen optischen Eigenschaften zwischen Rubin und Smaragd. Seine Farbe stammt gleichfalls von Chrom-Ionen, die Aluminium-Ionen ersetzen. Das Grundmaterial besteht jedoch aus Beryllium-aluminat $BeAl_2O_4$. Das auf das Chrom wirkende Kristallfeld ist in diesem Kristallgitter stärker als im Smaragd, aber schwächer als im Rubin. Der Alexandrit absorbiert gelbes Licht daher besonders stark und ist für rotes und blaues Licht etwa gleich durchlässig. Das verleiht ihm die Eigenschaft eines Chamaleons: Im Sonnenlicht, das einen hohen Anteil an grüner und blauer Strahlung hat, erscheint er blaugrün, im Licht einer Kerze oder einer Wolframlampe mit ihrem höheren Rot-Anteil dagegen rot (Bild 1).

Weitere Stoffe, deren Farben mit Kristallfeldern zusammenhängen, sind Aquamarin, Jade und Zitrin. Sie verdanken ihre Farbe einer Verunreinigung durch Eisen. Farbig sind aber auch viele Verbindungen, in denen Übergangsmetalle nicht bloß als Verunreinigungen, sondern als Hauptbestandteile vorliegen. In diese Kategorie fallen zahlreiche Minerale wie der blaue und grüne Azurit, der Türkis und der Malachit, in denen Kupfer für die Farbe verantwortlich ist, sowie der rote Granat, dem das enthaltene Eisen seine Farbe verleiht. Auch die meisten Pigmente in Anstrichfarben bestehen aus Übergangsmetallverbindungen.

Farbzentren

Damit ungepaarte Elektronen Farben erzeugen können, brauchen sie nicht Bestandteile eines Atoms zu sein. Es genügt, wenn ein ungepaartes Elektron an einen Gitterdefekt, beispielsweise eine Stelle, an der ein Atom fehlt, gebunden ist. Auch ein „Loch“, von dem man spricht, wenn ein Elektronenpaar ein Elektron verloren hat, kann eine Färbung bewirken. Anomalien dieser Art

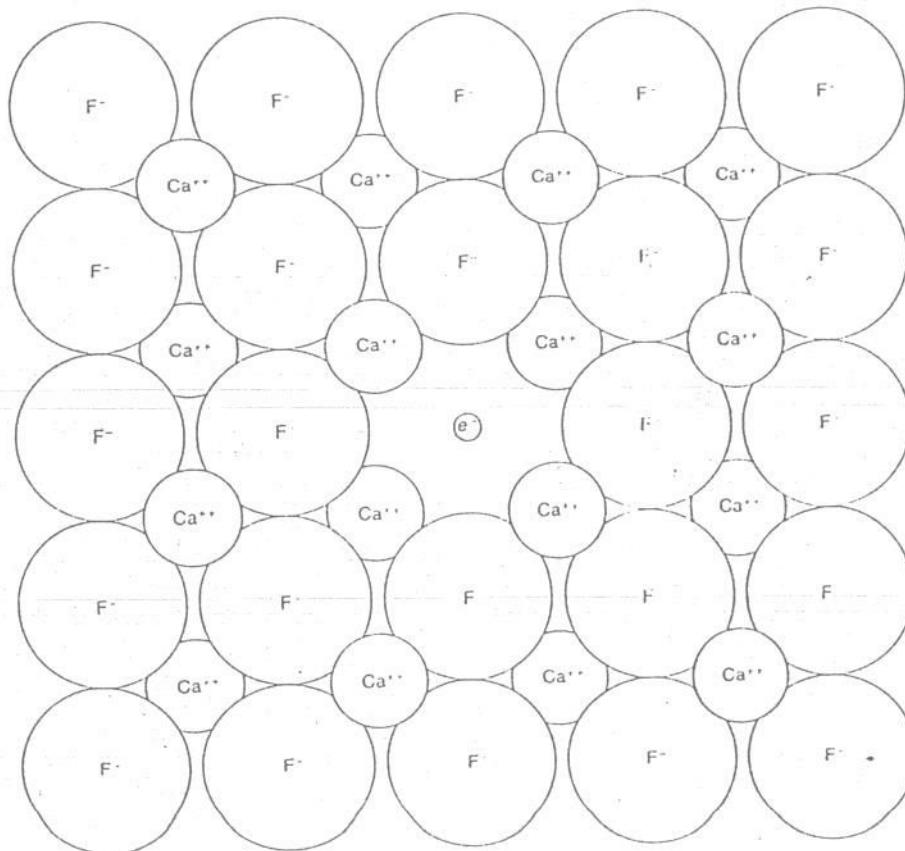


Bild 6: Ein Farb- oder F-Zentrum liegt vor, wenn in einem Kristall ein Elektron den Platz eines negativ geladenen Ions einnimmt. In diesem Ausschnitt aus dem Kristallgitter des Calciumfluorids füllt ein Elektron eine Lücke, die durch die Entfernung eines Fluor-Ions entstanden ist. Das Elektron besitzt eine Reihe von angeregten Zuständen – auch solche, deren Energien sichtbarem Licht entsprechen. Farbzentren wie dieses verleihen Calciumfluorid, das sie enthält, einen purpurroten Farbton. Beim Erhitzen kann sich der Kristall so umordnen, daß die ursprüngliche, perfekte Struktur wiederhergestellt wird und die Farbzentren verschwinden. Es gibt auch „Loch“-Zentren, die entstehen, wenn kein Ion, sondern nur ein einzelnes Elektron aus einem Elektronenpaar entfernt wird.

heißen Farbzentren, oder abgekürzt: F-Zentren.

Man kennt zwar viele Farbzentren, aber nur bei wenigen weiß man genau, wie die Farbe zustandekommt. Eines davon ist das purpurne F-Zentrum des Fluorits (Bild 6). Fluorit besteht aus Calciumfluorid, CaF_2 (Ca = Calcium, F = Fluor). Jedes Calcium-Ion ist normalerweise von acht Fluor-Ionen umgeben. Liegt ein F-Zentrum vor, so ist einer der Gitterplätze für Fluor verwaist. Dazu kann es kommen, wenn man den Kristall in Gegenwart von überschüssigem Calcium wachsen läßt, ihn hochenergetischer Strahlung aussetzt, die ein Ion aus seiner normalen Position herausschlagen kann, oder ein starkes elektrisches Feld anlegt und dem Kristall durch Elektrolyse Fluor-Ionen entzieht. Damit der Kristall elektrisch neutral bleibt, muß ein anderes negativ geladenes Teilchen den Gitterplatz des fehlenden Fluor-Ions einnehmen. Wenn es sich dabei um ein Elektron handelt, liegt ein F-Zentrum vor. Das Elektron wird in diesem Fall nicht wie in einem Atom oder Ion durch einen Kern im Zentrum, sondern durch das Kristallfeld der Ionen, von denen es umgeben ist, auf seinem Platz gehalten. Auch in diesem Feld besitzt es diskrete Energiezustände, die denen von unge-

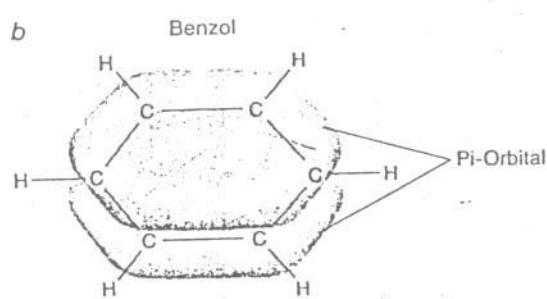
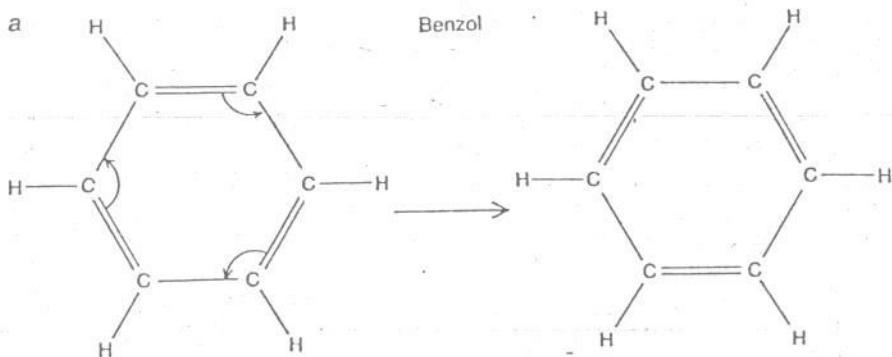
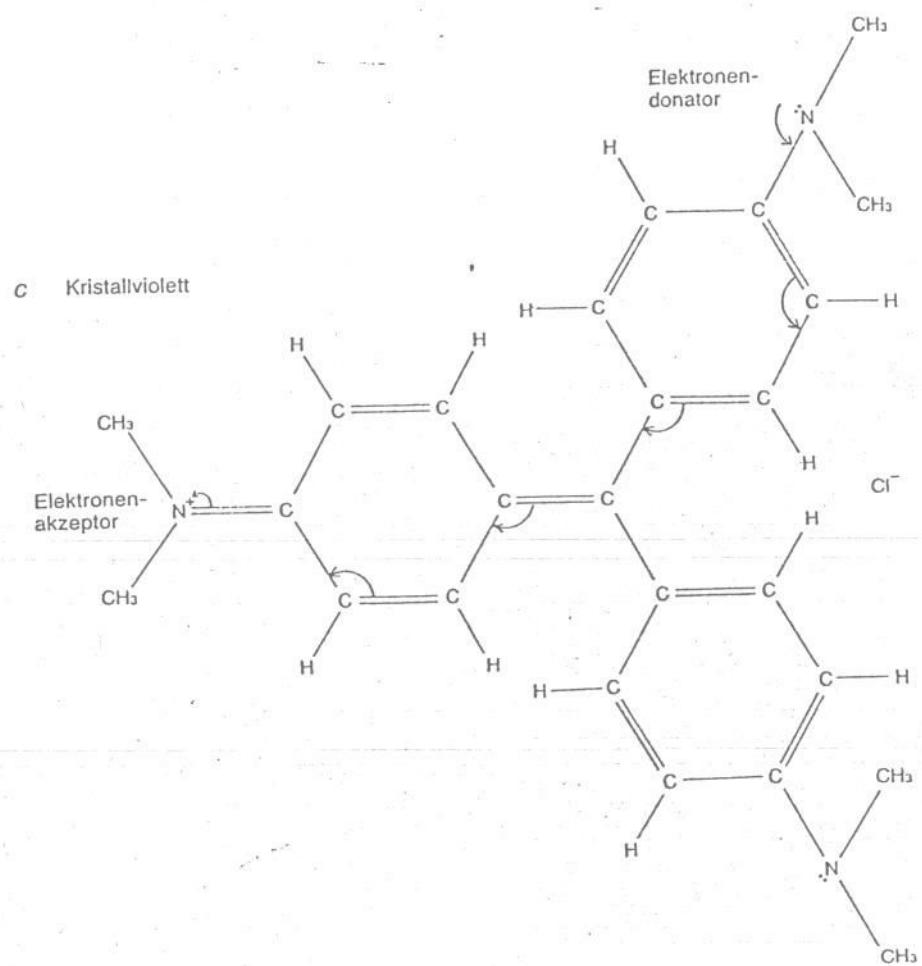


Bild 7: Als Molekülorbitale bezeichnet man Aufenthaltsräume von Elektronen, die sich über mehrere Atome erstrecken. Während sich die Elektronenpaare in normalen Einfach- und Doppelbindungen nur durch ultraviolettes Licht anregen lassen, absorbieren die Elektronen in ausgedehnten Molekülorbitalen oft Licht aus dem sichtbaren Spektralbereich. Molekülorbitale findet man in organischen Verbindungen, in denen sich Einfach- und Doppelbindungen abwechseln, so daß sogenannte konjugierte Doppelbindungen entstehen: Das bekannteste Beispiel ist Benzol. Formal lassen sich zwei Strukturformeln aufschreiben (a), wobei man die zweite aus der ersten erhält, indem man drei Elektronenpaare (jedes Elektronenpaar ist als Strich dargestellt) aus den drei Doppelbindungen jeweils auf die benachbarten Einfachbindungen verschiebt (gebogene Pfeile). In Wirklichkeit sind diese drei Elektronenpaare gleichmäßig über die sechs Kohlenstoffatome (C) verteilt und besetzen gemeinsam Molekülorbitale, die man in diesem Fall als Pi-Orbitale bezeichnet (b). Sie sind noch nicht ausgedehnt genug, als daß Benzol bereits sichtbares Licht absorbieren könnte. Größere konjugierte Systeme, wie sie in dem Farbstoff Kristallviolett (c) vorliegen, führen jedoch zu einer Absorption im sichtbaren Spektralbereich. Die Farbe wird durch Seitengruppen an den Sechsringen verstärkt, die Elektronen abgeben oder aufnehmen können und entsprechend als Elektronendonatoren oder -akzeptoren bezeichnet werden. Allgemein nennt man diese Gruppen Auxochrome, was soviel heißt wie Farbverstärker (von griechisch *chroma* = Farbe und *auxein* = verstärken). Die Elementsymbole bedeuten: C = Kohlenstoff, H = Wasserstoff, N = Stickstoff.



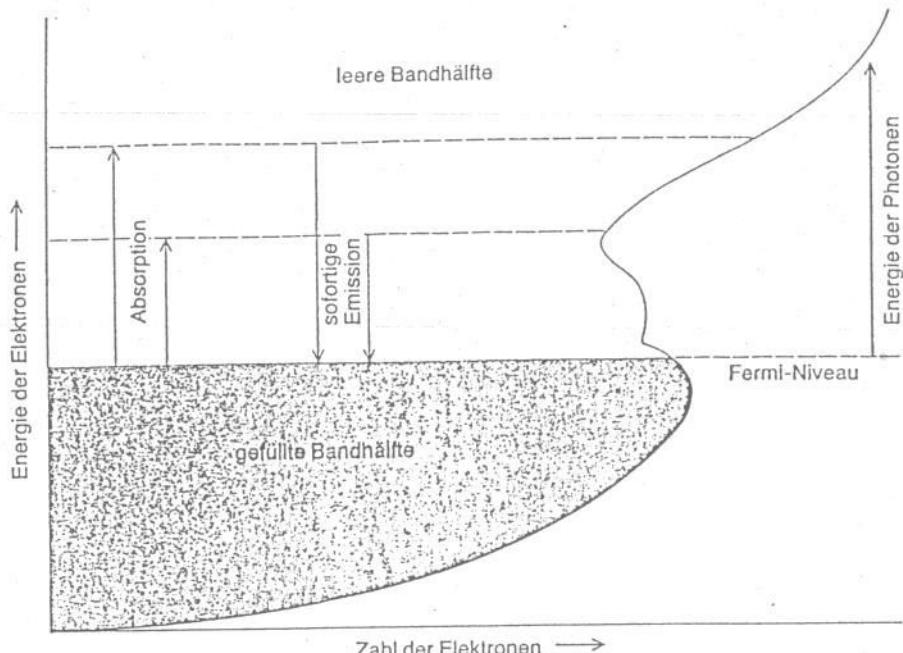


Bild 8: In Metallen liegen die Energieniveaus für die Bindungselektronen so dicht übereinander, daß sie praktisch zu einem kontinuierlichen Energieband verschmolzen sind. Dieses Band ist im Grundzustand bis zu einer bestimmten Höhe, dem sogenannten Fermi-Niveau, mit Elektronen gefüllt (graue Fläche), darüber jedoch leer. Infolgedessen kann ein Metall Strahlung jeder Wellenlänge absorbieren — sichtbares Licht ebenso wie infrarote und ultraviolette Strahlung (farbige Pfeile links). Man könnte daher erwarten, daß Metalle schwarz sind. Sie sind es nicht, weil die angeregten Elektronen meist sofort in den Grundzustand zurückkehren und dabei die aufgenommene Strahlung wieder abgeben. Das auftreffende Licht wird also zum größten Teil reflektiert. Dieser Tatsache verdanken die Metalle ihren typischen Glanz.

paarten Elektronen in Übergangsmetallen gleichen. Es kann zwischen diesen Zuständen wechseln und dabei Licht absorbieren oder emittieren. Durch Absorption entsteht die purpurne Farbe.

Rauchquarz verdankt seine Farbe einem Farbzentrums, bei dem es sich um ein „Loch“ handelt. Quarz besteht aus Siliziumdioxid (SiO_2). Damit ein Farbzentrums entstehen kann, müssen einige Silicium-Ionen durch Aluminium-Ionen ersetzt sein. Da Aluminium im Gegensatz zu dem vierfach positiv geladenen Silicium nur drei positive Ladungen trägt, muß sich in seiner Nähe immer ein positiv geladenes Alkalimetall- oder Wasserstoff-Ion befinden, damit die elektrische Neutralität gewahrt bleibt. Nun ist Quarz zwar fast immer mit Spuren von Aluminium verunreinigt, aber trotzdem nicht farbig. Farbzentren entstehen erst, wenn man Quarz einige Minuten intensiver Röntgen- oder Gammastrahlung aussetzt, oder wenn diese Strahlung zwar in niedrigen Dosen, aber über geologische Zeiträume hinweg auf das Material einwirkt. Sie schlägt aus einem Elektronenpaar in einem Sauerstoffatom, das einem Aluminium-Ion benachbart ist, ein Elektron heraus und erzeugt damit ein „Loch“ in der Elektronenhülle des Sauerstoffs. Das unpaarnte Elektron, das im Orbital zurückbleibt, besitzt eine Folge von angeregten Zuständen, die der eines einzelnen Elektrons auf einem Gitterplatz sehr ähnlich ist. Amethyst unterscheidet sich vom Rauchquarz nur dadurch, daß die Fremdatome, in deren Nachbarschaft die fargebenden „Löcher“ auftreten, Eisen- und nicht Aluminium-Ionen sind.

Die meisten Farbzentren sind stabil, solange das Material nicht übermäßig er-

hitzt wird. Bei hohen Temperaturen erreicht jedoch beispielsweise das Fluoratom, das aus seinem Gitterplatz im Fluorit herausgerückt wurde, eine so hohe Beweglichkeit, daß es dorthin zurückkehren kann: Farbzentrums und Farbe verschwinden. Erhitzt man Amethyst, so ändert er seine Farbe und wird entweder zum Zitrin oder zu einem seltenen, grüngefärbten Quarz. Die neue Farbe wird durch die ungepaarten Elektronen des Eisens im Kristallfeld des Quarzes hervorgerufen. In einigen Fällen bringt auch Sonnenlicht die Farbzentren zum Verschwinden. So färbt sich Topas beim Beschuß mit energiereicher Strahlung tief rotbraun. Im Sonnenlicht verblaßt diese Farbe schon nach wenigen Tagen wieder. Natürlicher Topas mit derselben Farbe ist gegen Sonneneinstrahlung stabil.

Molekülorbitale

In Molekülen und Festkörpern sind die bindenden Elektronenpaare nicht immer ausschließlich in einer bestimmten Bindung zwischen zwei Atomen lokalisiert. Vielfach können sie sich über größere Strecken frei bewegen: manchmal über das ganze Molekül oder sogar den ganzen, makroskopisch sichtbaren Festkörper hinweg. In diesem Fall sind die Elektronen verhältnismäßig locker gebunden und man braucht wenig Energie, um sie anzuregen. Die Orbitale, in denen sie sich aufzuhalten, lassen sich natürlich nicht mehr einzelnen Atomen, sondern nur noch dem gesamten Molekül zuordnen. Man nennt sie deshalb (zur Unterscheidung von den Atomorbitalen) Molekülorbitale. Die Molekülorbitale sind für viele Farben in der Natur verantwortlich.

Molekülorbitale können zur Farbigkeit von Verbindungen beitragen, indem sie Elektronen die Möglichkeit geben, von einem Ion zu einem anderen überzugehen. Ein Beispiel ist der blaue Saphir (Titelbild). Wie beim Rubin ist sein Grundmaterial der Korund. Er enthält diesmal jedoch zwei Verunreinigungen, nämlich Eisen und Titan, die die beiden Gitterplätze einnehmen, die normalerweise von Aluminium-Ionen besetzt sind. Im energieärmsten Zustand ist das Eisen formal zweifach positiv geladen, während das Titan vier positive Ladungen trägt. Es existiert jedoch ein angeregter Zustand, bei dem beide Ionen formal dreifach positiv geladen sind. Damit dieser Zustand erreicht werden kann, muß ein Elektron vom Eisen auf das Titan übergehen. Diese Ladungsübertragung (charge transfer) findet statt, wenn man eine Energie von ungefähr zwei Elektronenvolt zuführt. Aus diesem Grund besitzt der Saphir eine breite Absorptionsbande, die sich vom gelben bis zum roten und infraroten Spektralbereich erstreckt. Das erklärt seine tiefblaue Farbe.

In zahlreichen Substanzen tritt Eisen sowohl als zweifach als auch als dreifach positiv geladenes Ion auf, und die Zufuhr einer kleinen Energiemenge genügt, damit die beiden Ionen ihre Ladungen austauschen können. Dabei entstehen Farben, die von tiefblau bis schwarz reichen. Ein Beispiel für eine Substanz, deren Farbe von einem solchen Ladungsaustausch herröhrt, ist das schwarze Eisen-erz Magnetit (Magneteisenstein).

Mit der Theorie der Molekülorbitale lassen sich auch die Farben erklären, die man in vielen organischen Substanzen beobachtet, in denen Kohlenstoffato-

me (und manchmal auch Stickstoffatome) abwechselnd durch Einfach- und Doppelbindungen miteinander verknüpft sind. Man spricht in diesem Fall von konjugierten Bindungen. Das bekannteste, aber keineswegs einzige Beispiel eines konjugierten Systems ist der aus sechs Kohlenstoffatomen bestehende Benzolring (Bild 7). In der konventionellen Strukturformel des Benzols stellt jeder Bindungsstrich ein Elektronenpaar dar, an dem zwei Kohlenstoffatome teilhaben. Verschiebt man ein Elektronenpaar aus jeder Doppelbindung zur benachbarten Einfachbindung, so erhält man ein neues System konjugierter Bindungen, das mit dem ersten völlig gleichwertig ist. Die tatsächliche Struktur liegt zwischen den beiden Grenzformen. Sie läßt sich am besten folgendermaßen beschreiben: Alle Atome des Sechsringes sind durch Einfachbindungen miteinander verknüpft, während die verbleibenden Bindungselektronenpaare gleichmäßig über das ganze Molekül verteilt sind. Sie besetzen Molekülorbitale, die man in diesem Fall als Pi-Orbitale bezeichnet.

Zwar lassen sich die Elektronen in ausgedehnten konjugierten Systemen leichter anregen als in lokalisierten Bindungen. Im Benzol liegt jedoch der niedrigste angeregte Zustand immer noch im ultravioletten Spektralbereich. Während Benzol also farblos ist, reicht in größeren konjugierten Systemen, beispielsweise solchen, die aus mehreren Ringen bestehen, die Absorption bis in den sichtbaren

Bereich (Bild 7). Solche farbigen Moleküle oder fargebenden Molekülteile heißen Chromophore (von griechisch: *chroma* = Farbe, *phoros* = Träger). Seitengruppen an diesen Ringen, die Elektronen abgeben oder aufnehmen können, verstärken in vielen Fällen die Farbe. Man nennt sie daher Auxochrome (von griechisch: *auxein* = verstärken).

Zahlreiche Farbstoffe im Pflanzen- und Tierreich verdanken ihre Farbe ausgedehnten Systemen von Pi-Orbitalen – so das Chlorophyll der grünen Pflanzen und der rote Blutfarbstoff, das Hämoglobin. Das Gleiche gilt für die synthetischen organischen Farbstoffe, von denen es heute mindestens achthausend gibt. Einige Verbindungen mit ausgedehnten Molekülorbitalen können auch fluoreszieren oder phosphoreszieren. (Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterscheiden sich durch die Dauer des Nachleuchtens. Fluoreszierende Stoffe leuchten praktisch nicht nach. Dagegen können phosphoreszierende Substanzen nach dem Ende der Bestrahlung noch mehrere Sekunden lang Licht aussenden. Beide Erscheinungen faßt man unter dem Begriff Lumineszenz zusammen.) Wie beim Rubin und Smaragd tritt eine Phosphoreszenz im sichtbaren Bereich auf, wenn ein angeregtes Elektron über einen Zwischenzustand in den Grundzustand zurückkehrt und wenn dieser Zwischenzustand eine Energie hat, die sichtbarem Licht entspricht. Die optischen Aufsteller, die einige Waschmitteln zugesetzt werden, erzielen ihre Wirkung dadurch,

dass sie ultraviolette Strahlung, die im Tageslicht enthalten ist, absorbieren und zum Teil als blaues Licht wieder aussenden. Auch Farbstofflasern arbeiten nach diesem Prinzip, müssen jedoch künstlich mit ultraviolettem Licht bestrahlt werden.

Nicht immer ist es die Absorption von Strahlung, durch die Elektronen in den angeregten Zustand gelangen, aus dem sie unter Aussendung von sichtbarem Licht in den Grundzustand zurückfallen können. So beruht die Biolumineszenz bei den Leuchtkäfern und einigen Tiefseefischen auf einer Kette chemischer Reaktionen, an deren Ende ein Molekül mit ausgedehnten Pi-Orbitalen im angeregten Zustand entsteht. Bei der Erzeugung von „kaltem Licht“ ahmt der Mensch diesen biologischen Prozeß nach.

Metalle und Halbleiter

Die größte Ausdehnung erreichen Orbitale bei Metallen und Halbleitern. Dort sind die Elektronen überhaupt nicht mehr an einzelne Atome oder Ionen gebunden, sondern können sich frei innerhalb eines Volumens bewegen, das durch die Abmessungen des Materials bestimmt ist. Die unvorstellbar große Zahl beweglicher Elektronen (etwa 10^{23} pro Kubikzentimeter) verleiht Metallen und Halbleitern einzigartige optische und elektrische Eigenschaften.

In einem Metall sind alle Valenzelektronen praktisch gleichwertig, da sie

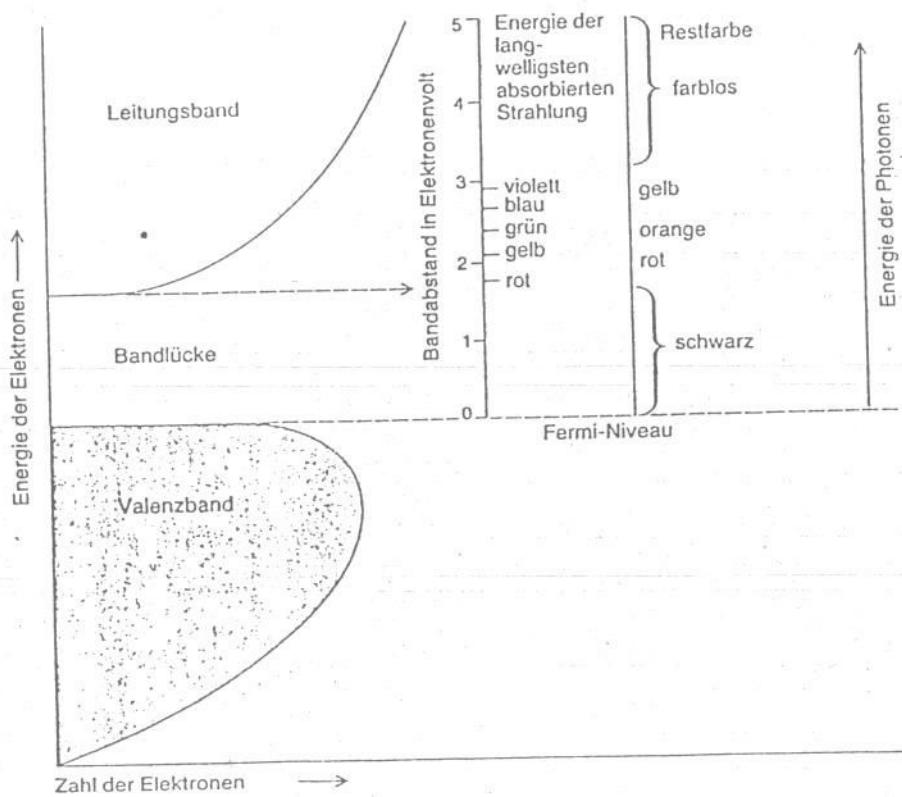


Bild 9: Die Elektronenstruktur eines Halbleiters unterscheidet sich von der eines Metalls dadurch, daß statt eines Bandes zwei Bänder vorliegen, das gefüllte Valenz- und das leere Leitungsband. Sie sind durch eine Lücke voneinander getrennt. Halbleiter absorbieren nur Strahlung, deren Energie mindestens so groß ist wie der Bandabstand; denn eine kleinere Energie würde nicht ausreichen, um ein Elektron aus dem Valenz- in das Leitungsband anzuheben. Daher hängt die Farbe eines Halbleiters, der nicht mit Fremdstoffen versetzt wurde, nur vom Bandabstand ab. Ist er so klein, daß das gesamte sichtbare Licht absorbiert wird, erscheint der Halbleiter schwarz. Mit zunehmendem Bandabstand werden zunächst die langwelligen Komponenten des sichtbaren Lichtes nicht mehr absorbiert, so daß sie dem Halbleiter ihre Farbe verleihen. Ist der Bandabstand schließlich so groß, daß sichtbares Licht überhaupt nicht mehr absorbiert wird, erscheint der Halbleiter weiß. Der Zusammenhang zwischen Bandabstand und Farbe eines Halbleiters ist rechts oben dargestellt und in Bild 11 an einigen Substanzen veranschaulicht.

jederzeit ihre Plätze tauschen können. Man könnte daher annehmen, daß sie alle dieselbe Energie besitzen. Das ist jedoch nach einer quantenmechanischen Regel (dem Pauli-Prinzip) verboten. So wohlb im Festkörper als auch im isolierten Atom kann nur eine begrenzte Zahl von Elektronen dieselbe Sprosse auf der Energieleiter besetzen. Folglich muß es in einem Metall viele Energieniveaus geben, die sehr dicht übereinander liegen. Tatsächlich bilden die Energieniveaus ein kontinuierliches Band, das sich vom Grundzustand zu höheren Energien erstreckt (Bild 8).

Am absoluten Temperaturnullpunkt ist dieses Band von unten bis zu einer Energie gefüllt, die man nach dem italienischen Physiker Enrico Fermi als Fermi-Energie bezeichnet; alle Zustände, die über dem Fermi-Niveau liegen, sind unbesetzt. Schon die Zufuhr eines winzigen Energiebetrages genügt, um ein Elektron auf einen der unbesetzten Zustände anzuheben. Ein Metall kann also Strahlung jeder Wellenlänge absorbie-

ren. Man könnte daher erwarten, daß Metalle schwarz sind. Wie jedermann weiß, besitzen sie jedoch meist einen typischen silbrigen Glanz. Auch das hat mit der Beweglichkeit der Elektronen in Metallen zu tun: Ein Elektron, das ein Photon absorbiert hat und in einen angeregten Zustand übergegangen ist, kann dieses Photon sofort wieder emittieren und auf sein ursprüngliches Niveau zurückkehren. Da dieser Vorgang sehr schnell und mit hoher Wahrscheinlichkeit abläuft, wird Licht an der Oberfläche eines Metalls zum größten Teil reflektiert. Ist die Oberfläche glatt genug, kann sie wie ein Spiegel wirken.

Metalle wie Gold und Silber unterscheiden sich in ihrer Farbe, weil die Zahl der Zustände, die bei den einzelnen Energien über dem Fermi-Niveau liegen (die Zustandsdichte), in den beiden Metallen unterschiedlich ist (Bild 8). Das bewirkt, daß Licht einer bestimmten Wellenlänge vollständiger absorbiert und wieder emittiert wird als Licht einer anderen Wellenlänge. Auch eine Trans-

mission (der Durchgang von Licht) ist bei einigen Metallen möglich. Weil sie jedoch sehr schwach ist, läßt sie sich nur an dünnen Schichten beobachten. Die Stärke der Transmission hängt von der Wellenlänge des Lichtes ab, so daß Transmissions-Effekte auch Farben hervorrufen können. So ist gehämmertes Blattgold, das eine stark gestörte Struktur besitzt, nur für grünes Licht durchlässig – im Gegensatz zu Gold, das im Rubinglas äußerst fein (kolloidal) verteilt vorliegt und nicht unter Spannung steht: Es ist für purpurrotes Licht transparent.

Bandabstände und Farben

Ein Halbleiter unterscheidet sich von einem Metall dadurch, daß die niedrigerenergetischen Zustände durch eine Lücke von den höherenergetischen Zuständen getrennt sind (Bild 9). Statt eines einzigen Bandes liegen also zwei Bänder vor: das Valenzband, das im nicht angeregten Zustand voll besetzt, und das Leitungsbau, das völlig leer ist. Wegen der

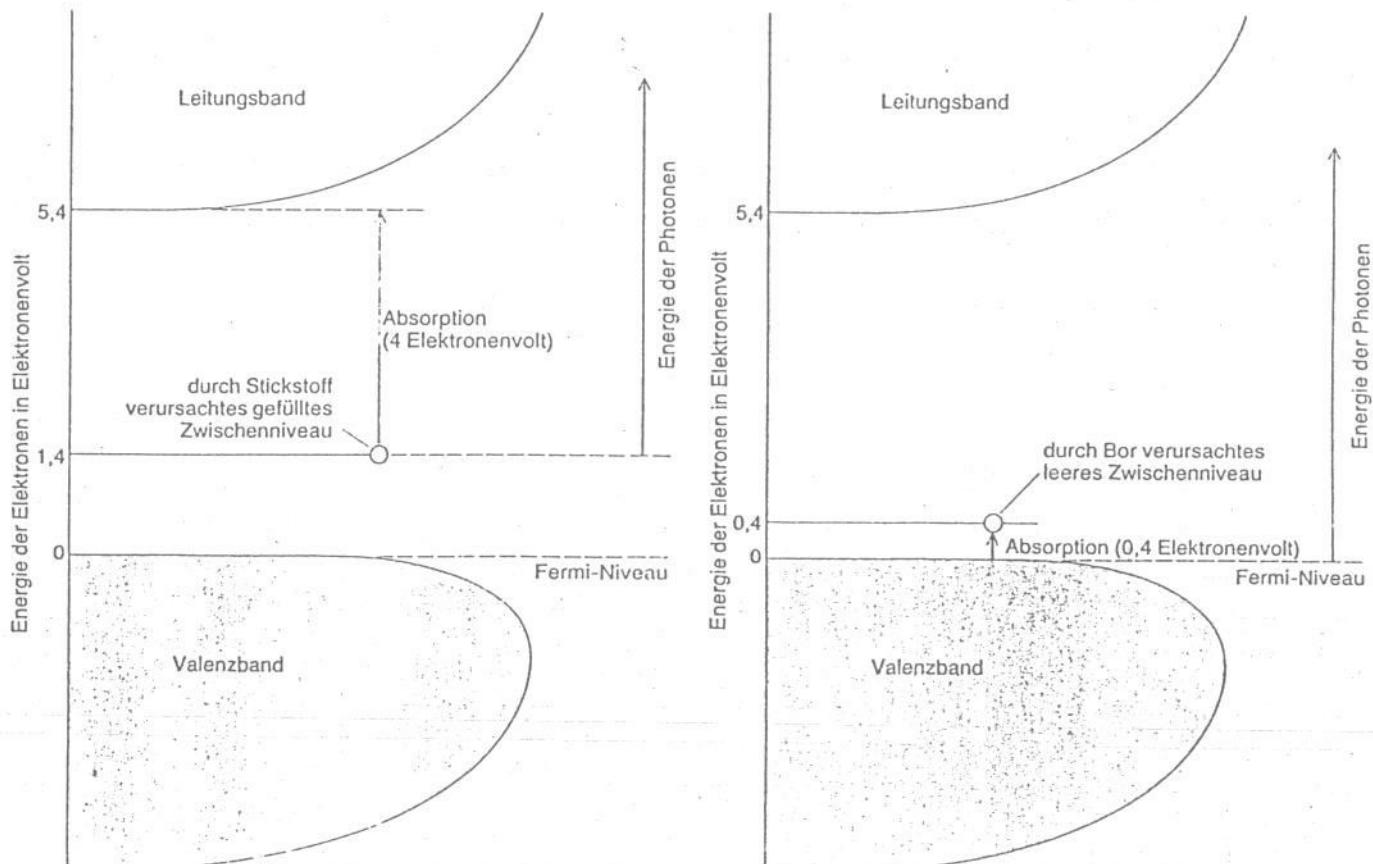
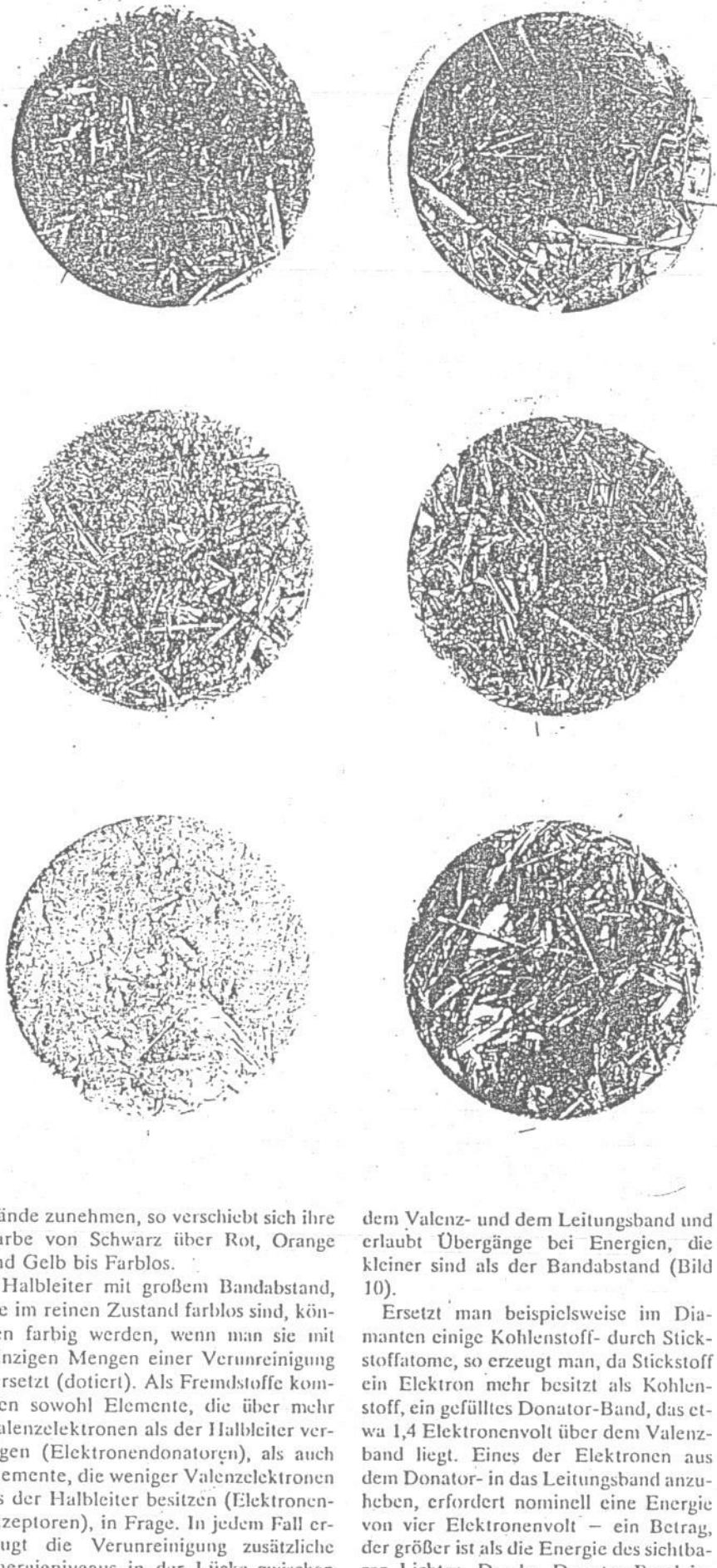


Bild 10: Versetzt (dotiert) man einen Halbleiter mit einem Fremdstoff, so erzeugt man zusätzliche Energieniveaus in der Lücke zwischen Valenz- und Leitungsbau. Der Diamant, eine der beiden Modifikationen des Kohlenstoffs, ist ein Halbleiter mit einem Bandabstand von 5,4 Elektronenvolt. Dotiert man ihn mit Stickstoffatomen, die ein Elektron mehr besitzen als Kohlenstoffatome, so entsteht ein zusätzliches gefülltes Energieniveau, das 1,4 Elektronenvolt

über dem Fermi-Niveau liegt (links). Elektronen in diesem Niveau können, indem sie Strahlung mit einer Energie von vier Elektronenvolt, das heißt ultraviolettes Licht, absorbieren, in das Leitungsbau übergehen. Da das Zwischen niveau nach oben und unten etwas verbreitert ist, reicht diese Absorptionsbande jedoch bis in den violetten und blauen Spektralbereich, so daß mit Stickstoff dotierter Diamant gelb erscheint. Versetzt man Diamant mit Bor-

atomen, die ein Elektron weniger besitzen als Kohlenstoffatome, so erzeugt man ein leeres Energieniveau, dessen Zentrum 0,4 Elektronenvolt über dem Fermi-Niveau liegt. Wahr genügt die Energie von infrarotem Licht, um ein Elektron aus dem Valenzband in das leere Niveau anzuheben. Da dieses Niveau jedoch gleichfalls verbreitert ist, wird auch noch rotes und gelbes Licht teilweise absorbiert, so daß das Material blau erscheint.

Bild 11: Wie der Bandabstand die Farbe eines Halbleiters beeinflusst, zeigen diese sechs Substanzen. Reines Cadmiumsulfid (links unten) hat einen Bandabstand von 2,6 Elektronenvolt, so daß es im sichtbaren Bereich nur violettes Licht absorbiert. Seine Farbe ist daher Gelb, die Komplementärfarbe von Violett. Reines Cadmiumselenid (rechts unten), dessen Bandabstand 1,6 Elektronenvolt beträgt, absorbiert dagegen sämtliche Farben des sichtbaren Lichtes und erscheint schwarz. Die vier anderen gezeigten Substanzen sind Verbindungen aus Cadmiumsulfid und -selenid in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen. Sie zeigen den allmählichen Farbübergang von Gelb nach Schwarz, der mit einem abnehmenden Bandabstand einhergeht. Sowohl Cadmiumsulfid als auch seine Mischverbindungen mit Cadmiumselenid dienen unter dem Namen Cadmiumgelb und Cadmiumrot als Farbpigmente.



Energielücke zwischen den beiden Bändern können die Elektronen nicht mehr beliebig kleine Energiebeträge aufnehmen. Damit Licht absorbiert werden kann, muß es energiereich genug sein, um ein Elektron von der Obergrenze des Valenzbandes auf das unterste Niveau des Leitungsbandes anheben zu können.

Bei Halbleitern, die wie reines Silizium, Germanium oder Kohlenstoff (in Form des Diamants) keine Verunreinigung enthalten, hängt die Farbe davon ab, wie groß der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband ist (Bild 9). Ist er kleiner als die Energie der langwelligen roten Strahlung, so wird das gesamte sichtbare Licht absorbiert. Wird das absorbierte Licht wie im Fall des Siliziums zum größten Teil sofort wieder emittiert, dann zeigt der Halbleiter metallischen Glanz. Im anderen Fall ist er schwarz. Der Bandabstand kann andererseits auch größer sein als die Energie des kurzweligen violetten Lichtes; der Halbleiter ist dann farblos. Ein solcher Fall liegt beim Diamanten vor, dessen Bandabstand 5,4 Elektronenvolt beträgt.

Entspricht die Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband der Energie von sichtbarem Licht, so ist der Halbleiter farbig. Beispielsweise beträgt der Bandabstand im Zinnober, einem als Pigment verwendeten Quecksilberz der chemischen Zusammensetzung HgS (Hg = Quecksilber, S = Schwefel), 2,1 Elektronenvolt. Photonen mit höherer Energie – das sind sämtliche Photonen im sichtbaren Spektralbereich außer den roten – werden absorbiert: übrig bleibt nur der rote Anteil. Dagegen besitzt das Pigment Cadmiumgelb (CdS , Cd = Cadmium) einen Bandabstand von 2,6 Elektronenvolt und absorbiert nur blaues und violettes Licht (Bild 11). Die verbleibenden Farben überlagern sich zu einem leuchtenden Gelb. Betrachtet man eine Serie von Halbleitern, deren Bandab-

stände zunehmen, so verschiebt sich ihre Farbe von Schwarz über Rot, Orange und Gelb bis Farblos.

Halbleiter mit großem Bandabstand, die im reinen Zustand farblos sind, können farbig werden, wenn man sie mit winzigen Mengen einer Verunreinigung versetzt (dotiert). Als Fremdstoffe kommen sowohl Elemente, die über mehr Valenzelektronen als der Halbleiter verfügen (Elektronendonatoren), als auch Elemente, die weniger Valenzelektronen als der Halbleiter besitzen (Elektronenakzeptoren), in Frage. In jedem Fall erzeugt die Verunreinigung zusätzliche Energieniveaus in der Lücke zwischen

dem Valenz- und dem Leitungsband und erlaubt Übergänge bei Energien, die kleiner sind als der Bandabstand (Bild 10).

Ersetzt man beispielsweise im Diamanten einige Kohlenstoff- durch Stickstoffatome, so erzeugt man, da Stickstoff ein Elektron mehr besitzt als Kohlenstoff, ein gefülltes Donator-Band, das etwa 1,4 Elektronenvolt über dem Valenzband liegt. Eines der Elektronen aus dem Donator- in das Leitungsband anzuheben, erfordert nominell eine Energie von vier Elektronenvolt – ein Betrag, der größer ist als die Energie des sichtbaren Lichtes. Da das Donator-Band je-

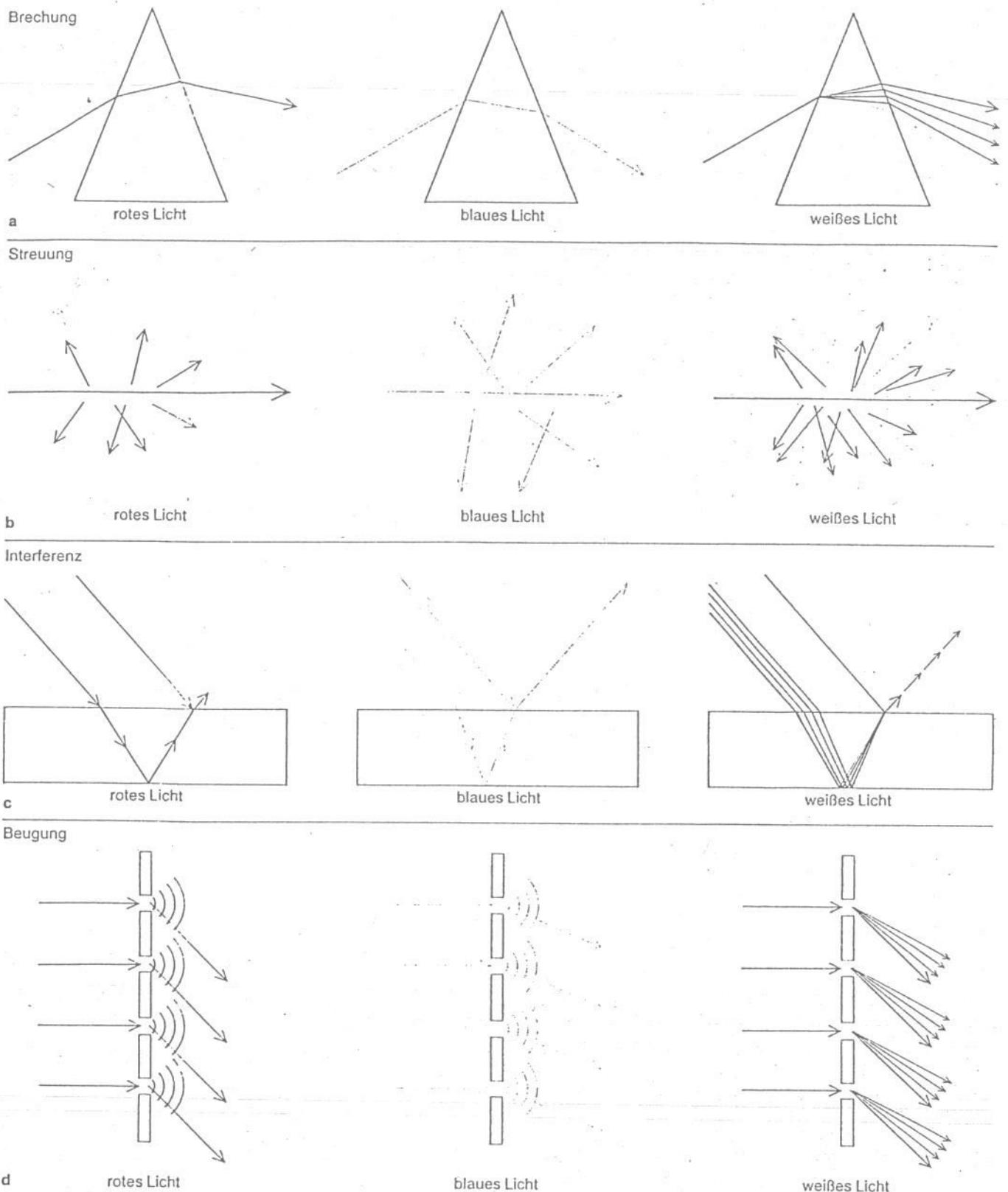


Bild 12: Auch Vorgänge, bei denen sich die Ausbreitungsrichtung des Lichtes ändert, können Farben entstehen lassen. Beispielsweise wird weißes Licht, das ein Prisma durchquert, in die Spektralfarben zerlegt (a). Diese als Dispersion bezeichnete Erscheinung beruht darauf, daß kurzwelliges blaues Licht an der Oberfläche des Prismas stärker abgelenkt (gebrochen) wird als langwelliges rotes Licht. Analog dazu wird blaues Licht an kleinen Teilchen stärker gestreut als rotes (b), so daß im Streulicht

die blaue Farbe und im nicht gestreuten Restlicht die rote Farbe überwiegt. (Aus diesem Grund ist der Himmel blau und die untergehende Sonne rot.) Interferenz (c) entsteht, wenn sich zwei Lichtquellen, die durch Aufspaltung aus einer einzigen entstanden sind und verschieden lange Wege zurückgelegt haben, wieder zu einer Welle vereinigen. Sind die Teilwellen bei der Vereinigung in Phase, so verstärken sie sich; sind sie in Gegenphase, so löschen sie sich aus. Da die Phasendifferenz von der

Wellenlänge abhängt, kann eine bestimmte Farbe (hier Blau) durch Interferenz verstärkt, eine andere (hier Rot) unterdrückt werden. Licht, das ein Beugungsgitter durchquert (d), wird an den regelmäßig angeordneten Spalten oder Löchern des Gitters gestreut. Die von den einzelnen Streuzentren ausgehenden Lichtwellen können sich, je nach ihrer Wellenlänge, nur in ganz bestimmten Bereichen verstärken. Auf diese Weise wird weißes Licht daher auch an einem Gitter in die Spektralfarben zerlegt.

Bild 13: Der Opal verdankt seine Farbenpracht dem Umstand, daß er ein natürliches Beugungsgitter enthält. Er ist, wie diese mit einem Rastermikroskop aufgenommene Photographie eines synthetischen Öpals zeigt, aus dicht gepackten Kugelchen aufgebaut. Die Kugelchen bestehen aus Siliciumdioxid und etwas Wasser und sind in eine transparente Masse eingebettet, die eine ähnliche Zusammensetzung, aber einen etwas anderen Brechungsindex hat. Der Durchmesser der Kugelchen beträgt ungefähr 250 Nanometer. Licht, das in den Edelstein eindringt, wird gebrochen und in einzelne Spektralfarben zerlegt, die aus dem Inneren des Opals hervorschimmern.

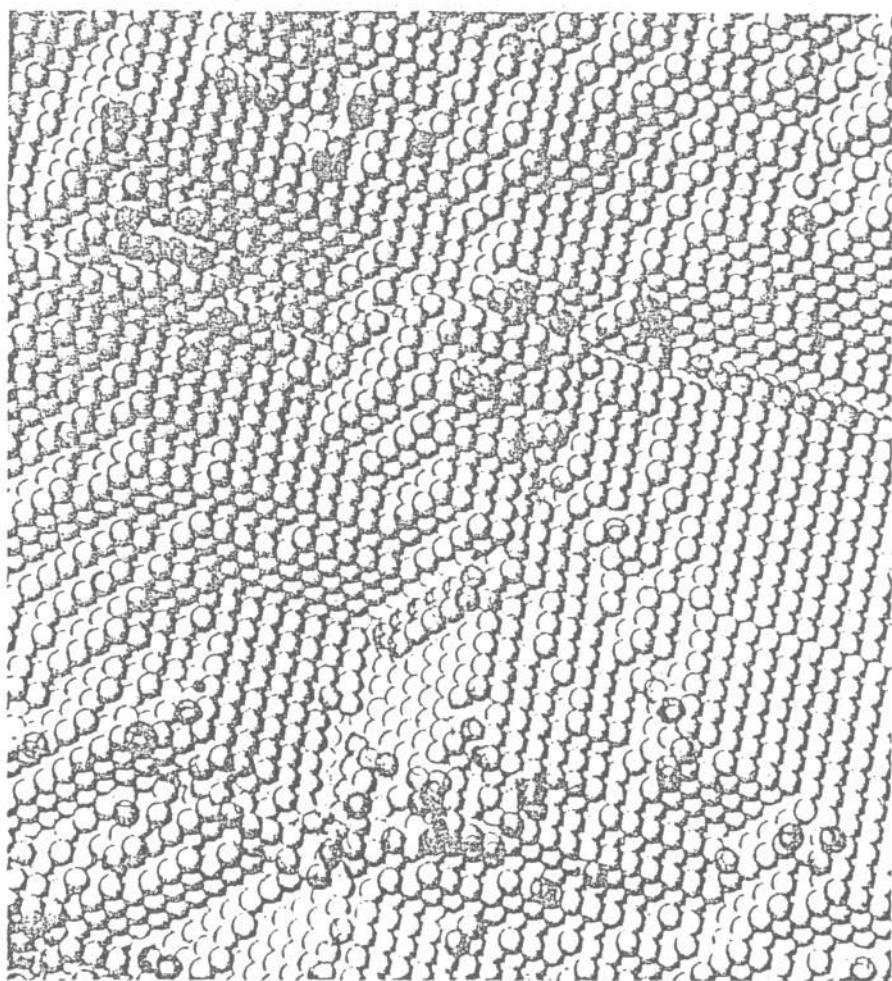
doch eine gewisse Breite hat, genügt in der Praxis ein geringerer Energiebetrag, um einige Elektronen in das Leitungsband zu befördern: Diamant, der ein Stickstoffatom pro hunderttausend Kohlenstoffatome enthält, absorbiert daher einen Teil des violetten Lichtes und erscheint gelb. Noch höhere Stickstoffgehalte geben ihm sogar eine grüne Farbe.

Bor hat ein Elektron weniger als Kohlenstoff und erzeugt im Diamant leere Akzeptor-Niveaus („Löcher“) in der Bandlücke, die Elektronen aufnehmen können. Dieses Akzeptor-Band liegt mit seinem Zentrum nur 0,4 Elektronenvolt über dem Valenzband des Diamanten, ist jedoch so breit, daß auch langwelliges sichtbares Licht noch absorbiert wird. Mit Bor dotierter Diamant erscheint daher blau.

Es ist bekannt, daß sich durch gezieltes Dotieren mit Fremdstoffen auch die elektrischen Eigenschaften von Halbleitern verändern lassen. Von dieser Tatsache macht die Halbleiter-Elektronik ausgiebig Gebrauch. Elektrische und optische Eigenschaften hängen oft zusammen. So benutzt man in Leuchtdioden und Halbleiterlasern elektrischen Strom, um Elektronen in angeregte Zustände zu überführen, von denen sie unter Lichtemission in den Grundzustand zurückfallen. Dotierte Halbleiter dienen auch als Leuchtstoffe oder Phosphore, die sich durch elektrischen Strom oder auf andere Art anregen lassen und mit hohem Wirkungsgrad Licht abgeben. Beispiele sind Leuchtstofflampen und die Bildröhren von Farbfernsehgeräten. Die Oberfläche einer solchen Bildröhre ist mit Punkten aus drei verschiedenen Leuchtstoffen, die rotes, grünes oder blaues Licht aussenden, überzogen. (Allerdings dienen auch Verbindungen, die Übergangsmetalle enthalten als Leuchtstoffe.)

Geometrische Optik

Bei allen bisher beschriebenen Phänomenen kam Farbe dadurch zustande, daß Licht absorbiert oder emittiert wurde. Farben können aber auch entstehen,

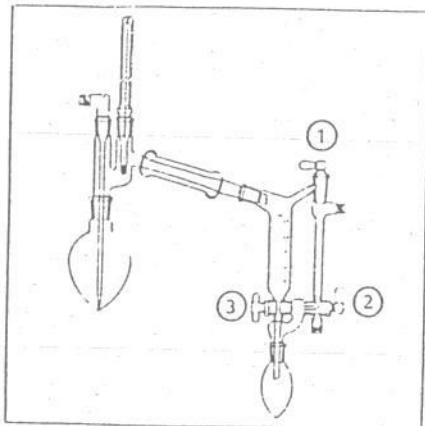


wenn Licht mit Materie in Wechselwirkung tritt und dabei seine Richtung ändert. Das geschieht beispielsweise bei der Lichtbrechung und -beugung: In diesem Fall röhren Farben daher, daß das Ausmaß der Ablenkung von der Wellenlänge abhängt. Auch bei der Lichtstreuung an kleinen Teilchen kommt es zu einer Ablenkung von Lichtstrahlen, die Farben hervorrufen kann. Die Ablenkung eines einzelnen Photons hängt dabei zwar nicht in vorhersagbarer Weise von seiner Wellenlänge ab, wohl aber die Intensitätsverteilung des gesamten Streulichtes. Schließlich führt die Überlagerung einzelner Lichtwellen, das heißt die Interferenz, zu Farbeffekten. Auch sie beruht letztlich auf einer Ablenkung der Lichtstrahlen; denn nur unterschiedlich abgelenkte Lichtwellen können sich bei der Überlagerung verstärken oder auslöschen. Die genannten Effekte sind in Bild 12 veranschaulicht. Sie sollen im folgenden näher beschrieben werden.

Ein Lichtstrahl wird beim Durchgang durch ein transparentes Prisma gebrochen, weil sich Licht in einem Festkörper langsamer ausbreitet als in Luft. (Seine höchste Geschwindigkeit besitzt das Licht nur im Vakuum.) Warum eine Än-

derung der Geschwindigkeit eine Richtungsänderung herbeiführt, kann man leicht verstehen, wenn man sich den Lichtstrahl als eine Folge von ebenen Wellenfronten vorstellt. Trifft eine Wellenfront schräg auf die Oberfläche eines durchsichtigen Körpers, so dringt ein Ende in den Körper ein und wird „abgebremst“, bevor das andere Ende die Oberfläche erreicht hat. Das zuerst abgebremste Ende fällt hinter den Rest der Wellenfront zurück: Der Strahl wird zum Lot auf der Oberfläche hin abgelenkt. Beim Austritt aus dem Körper wird der Strahl umgekehrt vom Lot weg gebrochen.

Die Größe der Ablenkung hängt vom Winkel ab, unter dem der Strahl auf die Oberfläche trifft. Sie wird aber auch durch das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeiten in den beiden Medien bestimmt. Dieses Verhältnis, das man als Brechungsindex bezeichnet, ist nicht für alle Wellenlängen gleich: Hochfrequentes, kurzwelliges Licht wird in einem transparenten Körper stärker verzögert als niedrfrequente, langwellige Strahlung. Folglich ist die Ablenkung bei violettem Licht größer als bei rotem. Aus diesem Grund wird ein weißer Licht-



Programmierte Prüfung

Chemie, Physik, Physikalische Chemie

Von Willi Klein, Heinz Mayer
und Günther Reif

1980. Zweite Auflage. VIII, 400 Seiten, mit 20 Antwortbögen. Broschiert. DM 29,80.
ISBN 3-527-25848-5

Fast 800 Fragen aus der Allgemeinen, Physikalischen und Anorganischen Chemie, aus der Organischen Chemie, aus Physik und Laboratoriumstechnik sowie zu Themen der Arbeitssicherheit bilden den Inhalt dieses Buches, das Chemotechnikern, Real- und Gymnasiasten, Fachoberschülern und Studenten helfen will, ihren Wissensstand selbst zu überprüfen.

Zu jeder Frage (beispielsweise «Was verstehen Sie unter magnetischer Influenz?») werden mehrere denkbare Antworten angeboten, doch ist von diesen immer nur eine richtig. Diese gilt es zu finden. Jeweils zwanzig bis fünfzig Fragen sind zu einem Test zusammengefaßt. In Antwortbögen am Schluß des Buches trägt der Lernende seine Ergebnisse ein und kann nach Beendigung eines Tests seine Antworten mit den richtigen Lösungen vergleichen. Besondere Übungsblätter, die den Tests vorschaltet sind, dienen der Wiederholung und Vertiefung des Wissens, denn in ihnen werden auch komplexere Zusammenhänge behandelt.

Das Konzept das diesem Buch zugrundeliegt, ist über viele Jahre in der Ausbildungspraxis erprobt und immer wieder verbessert worden. Es hat sich für Lehrende und Lernende gleichermaßen als nützlich und erfolgreich erwiesen.



Postfach 1260/1280 · D-6940 Weinheim

strahl beim Durchgang durch ein Prisma in seine Spektralfarben zerlegt.

Das Wesen dieser als Dispersion bezeichneten Zerlegung des weißen Lichtes hat als erster Isaac Newton im Jahre 1704 erkannt. Die Dispersion des Sonnenlichtes, die auftritt, wenn es an Wassertröpfchen oder Eiskristallen gebrochen wird, ist für die Farben des Regenbogens und andere farbige Halos, die die Sonne und den Mond gelegentlich umgeben, verantwortlich (siehe „Experiment des Monats: Überzählige und weiße Regenbögen“ in Spektrum der Wissenschaft, August 1980). Die Dispersion verursacht auch das Feuer des Diamanten und anderer geschliffener, transparenter Edelsteine. Nicht immer ist sie jedoch erwünscht: Bei Teleskopen, Kameras und anderen optischen Apparaten führt sie zur sogenannten chromatischen Aberration, einer Farbverzerrung bei der Abbildung.

Auch die Interferenz hat Newton als erster eingehend untersucht. Sie tritt auf, wenn zwei Wellen durch Überlagerung zu einer einzigen verschmelzen, wobei deren Amplitude an jeder Stelle gleich der Summe der Amplituden der beiden ursprünglichen Wellen ist. So kann man einen Strahl aus monochromatischem Licht in zwei Teilstrahlen aufspalten, diese Teilstrahlen unterschiedlich lange Wege zurücklegen lassen und sie dann wieder zusammenführen. Befinden sich die beiden Teilstrahlen in Phase, das heißt: fallen ihre Wellenberge und -täler zusammen, so verstärken sie sich und es resultiert ein besonders heller Strahl. Sind sie in Gegenphase, so löschen sich die Wellen aus und der Strahl verschwindet.

Interferenz beobachtet man oft bei dünnen, transparenten Filmen, bei denen ein Teil des Lichtes an der ersten und ein anderer Teil an der zweiten Oberfläche reflektiert wird (Bild 12). Ob sich die beiden Strahlen verstärken oder auslöschen, hängt von der Dicke und Beschaffenheit des Films, dem Reflexionswinkel und der Wellenlänge des Lichtes ab. Ist der Film gleichmäßig dick, so erscheint unter jedem Reflexionswinkel eine einzige Spektralfarbe. Variiert die Filmdicke, so beobachtet man unter dem gleichen Blickwinkel an den einzelnen Stellen unterschiedliche Farben. Der Interferenz an einer dünnen, durchsichtigen Oberhaut verdanken einige Käfer und Schmetterlinge ihre Farbenpracht. Aus dem gleichen Grund schillert ein dünner Ölfilm auf Wasser in den Farben des Regenbogens.

Die Beugung des Lichtes an Gittern

Unter Beugung versteht man die Ablenkung einer Lichtwelle am Rand eines

undurchsichtigen Gegenstandes. Handelt es sich dabei um ein makroskopisches Objekt, so ist der Effekt im allgemeinen verschwindend klein. Ist das Hindernis jedoch nicht viel größer als die Wellenlänge des Lichtes, dann tritt eine deutliche Ablenkung auf, die stark von der Wellenlänge abhängt.

Beugung ist eine wesentliche Ursache für die Farben, die bei der Lichtstreuung an kleinen Teilchen entstehen. Der englische Physiker Lord Rayleigh hat gezeigt, daß die Intensität des gestreuten Lichtes umgekehrt proportional zur vierten Potenz der Wellenlänge des Lichtes ist. Infolgedessen wird blaues Licht ungefähr viermal so stark gestreut wie rotes Licht. Das zeigt sich sehr eindrucksvoll am Tageshimmel: An den Molekülen und Staubteilchen in der Atmosphäre wird vorwiegend blaues Licht gestreut – der Grund, warum der Himmel blau erscheint. Das direkte Sonnenlicht besitzt dagegen einen verringerten blauen Anteil und wirkt besonders beim Sonnenauf- und -untergang, wenn es eine dicke Atmosphärenschicht zu durchqueren hat, rötlich.

Derselbe Effekt läßt sich im kleinen Maßstab zeigen, wenn man nicht homogenisierte Milch mit Wasser verdünnt und mit weißem Licht bestrahlt. In diesem Fall wirken die Fetteilchen als Streuzentren. Von der Seite betrachtet erscheint die Milch bläulich, während sie im Durchlicht rötlich aussieht.

Interferenz und Beugung an einer Grenzfläche wirken schließlich bei der Beugung an einem Gitter zusammen und lassen auch dabei Farben entstehen (Bild 12). Ein Beugungsgitter besteht aus einer Reihe äquidistanter Linien oder Punkte, deren Abstand im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes nicht zu groß sein darf. Licht, das ein solches Gitter durchdringt, wird an jeder Öffnung in alle Richtungen gestreut, so daß die Wellenzüge aus benachbarten Öffnungen miteinander interferieren. Für jede Wellenlänge ist die Interferenz bei einem bestimmten Winkel konstruktiv. Dieser Winkel hängt außer von der Wellenlänge nur vom Abstand der Linien oder Punkte des Gitters ab. Wenn weißes Licht ein Beugungsgitter passiert oder an ihm reflektiert wird, tritt für jede spektrale Komponente die konstruktive Interferenz unter einem anderen Winkel auf: In jeder Richtung findet man Licht einer einzigen Wellenlänge. Dreht man das Gitter, so fällt nacheinander jede Spektralfarbe auf den Beobachter.

Ein Beugungsgitter kann man herstellen, indem man feine Rillen in eine Glasplatte ritzt. Auch in der Natur findet man Beugungsgitter. So sind in flüssigen Kristallen die Moleküle so regelmäßig angeordnet, daß sie als Beugungsgitter wir-