

Licht sind bekanntlich elektromagnetische Wellen im Wellenlängenbereich von 400 nm (Violett) bis 750 nm (Rot). Die Wellenlängen der übrigen Spektralfarben (Blau, Grün, Gelb, Orange) liegen dazwischen; weißes Licht entsteht durch die Mischung diese Farben in geeignetem Verhältnis. Licht wird nun nicht kontinuierlich ausgestrahlt, sondern als Quanten (Photonen). Je nach Wellenlänge haben diese Photonen eine unterschiedliche Energie, am äußersten roten Ende des Spektrums (750 nm) sind dies ca. 160 KJ/mol, am violetten Ende (400 nm) ca. 300 KJ/mol. KJ (Kilojoule) kennt vermutlich jeder, die stehen auf jedem Joghurtbecher drauf. Und ein Mol sind einfach $6,022 \cdot 10^{23}$ Stück; ein einzelnes violettes Photon hat also eine Energie von ca. $300/602\,200\,000\,000\,000\,000\,000\,000$ KJ. Diese Energie muß man auf einen Schlag zur Verfügung haben, wenn man ein einzelnes violettes Photon erzeugen will.

Quanten haben nun eine sehr unangenehme Eigenschaft: Es ist leicht, aus großen (energiereichen) Quanten kleinere zu machen, also z.B. zwei energieärmere, aber es ist zwar nicht ganz unmöglich, aber sehr schwer, aus zwei bis mehreren kleinen Quanten ein energiereicheres Quant zusammenzukleben. Wir müssen uns also, wenn wir Photonen (Licht) machen wollen, umschauen, woher wir ausreichend energiereiche Quanten einer anderen Energieform herbekommen.

Naheliegender ist da, zunächst bei der Wärme zu suchen; schließlich kann man sich an unseren Lampen ganz schön die Finger verbrennen. Wärme ist bekanntlich mechanische Energie der beteiligten Atome bzw. Moleküle. Die mittlere kinetische Energie z.B. der in einem Gas herumschwirrenden Moleküle lässt sich berechnen, siehe hierzu einschlägige Physiklehrbücher:

$$E = 1,5 \cdot R \cdot T$$

Dabei ist $R = 8,314 \text{ J/mol}$ (Allgemeine Gaskonstante) und T die absolute Temperatur in K (Kelvin).

Bei einer Temperatur von 2100 K (Ca. 1800 °C), also der, die eine Bunsenflamme ungefähr maximal erreicht, ist danach die mittlere kinetische Energie der in einem Gas herumschwirrenden Moleküle nur ca. 26,2 KJ/mol, ca. Faktor 10 unter der Energie, die wir brauchen, um ordentlich Licht zu machen.

Anmerkung 1: Es handelt sich dabei um die mittlere kinetische Energie. Die herumschwirrenden Moleküle weisen eine Geschwindigkeits- und damit Energieverteilung auf. Der Anteil der Moleküle $\Delta N/N$, der eine kinetische Energie oberhalb eines bestimmten Wertes hat, läßt sich berechnen nach:

$$\Delta N/N = e^{-E/R \cdot T}$$

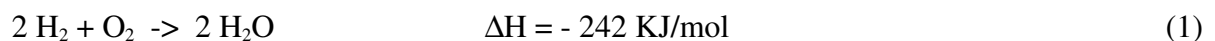
Für $E > 160 \text{ KJ/mol}$ erhält man bei 2100 K $\Delta N/N = 1,05 \cdot 10^{-4}$, also ca. 0,01 %. Dieser Anteil hätte also ausreichend Energie, dunkelrotes Licht zu erzeugen. Für $E > 300 \text{ KJ/mol}$ (Violettes Ende des Spektrums) vermindert sich der Anteil auf $3,45 \cdot 10^{-8}$, also 0,00000345 %. Nicht gerade viel. Nachdem, wie im Folgenden zu zeigen sein wird, in Flammen weit ergiebiger Quellen hinreichend energiereicher Quanten zur Verfügung stehen, gehe ich auf die Sache mit der Geschwindigkeitsverteilung nicht weiter ein.

Anmerkung 2: Über Glühstrumpftemperaturen schwirren die wildesten Gerüchte durch die Gegend. Ein Prof. Dr. Karl A. Hofmann dichtete ihm 1919 die sagenhafte Temperatur von 1800 °C an¹⁾. Dabei ließ er beim Abschreiben wohl nicht die erforderliche Sorgfalt walten; andere Autoren seiner

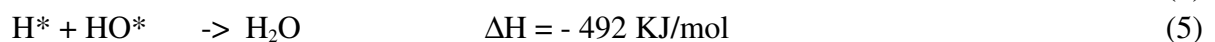
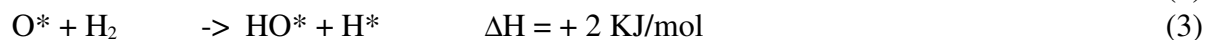
Zeit wollen „nur“ 1800 ° a bs. gemessen haben, also nach heutiger Schreibweise 1800 K, ca. 1500 ° C²⁾. Angaben zur Meßmethode liegen mir leider nicht vor. Da die Messung der Glühstrumpftemperatur eine ausgesprochen diffizile Sache ist, nehme ich an, daß die Meßmethode so gewählt wurde, daß sie ein Ergebnis liefert, das in das Weltbild der Autoren bzw. des sie betreuenden Professors paßt. Meiner Meinung nach liegt die Glühstrumpftemperatur deutlich niedriger, so im Bereich 1000 – 1200 °C. Dabei wird im Folgenden zu zeigen sein, daß die Temperatur für die Lichterzeugung durch Glühstrümpfe nur von untergeordneter Bedeutung sein dürfte. Anmerkungen Ende.

Da die Glühstrumpftemperatur deutlich unter diesen 2100 K liegen muß (Der Glühstrumpf entzieht der Flamme beträchtliche Energiemengen und gibt sie als Wärmestrahlung wieder ab) würden sich die Verhältnisse weiter verschlechtern, wenn wir nur heißes Gas hätten und nicht eine Flamme.

Offensichtlich stammt die Energie, die eine Gasglühlampe zum Leuchten bringt, aus der Verbrennung irgendeines Brennstoffs. Ich nehme im Folgenden als Beispiel Wasserstoff, weil da die Verhältnisse am wenigsten unübersichtlich sind; für andere Brennstoffe gilt Ähnliches, nur sind da die Verhältnisse wesentlich komplizierter. Wasserstoff verbrennt mit Sauerstoff bekanntlich zu Wasser, wobei eine Energie (Richtiger: Enthalpie) von 242 KJ/mol frei wird:

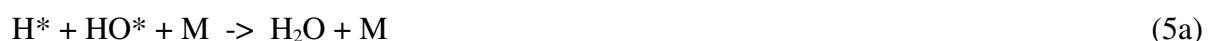


Diese Bruttoreaktion läuft im Wesentlichen entsprechend den folgenden Teilschritten ab³⁾⁴⁾:



(Dabei stellen die Sternchen (*) freie Radikale dar. Die Bruttoreaktion (1) erhält man, wenn man alles, was auf den linken bzw. rechten Seiten der Gleichungen (2) – (5) steht, addiert und dann alles, was auf beiden Seiten gleich ist, herauskürzt. Die entsprechenden Reaktionenthalpien einfach addieren. Und zum Schluß alles durch 2 dividieren, um die Sache auf den einfachsten Nenner zu bringen).

Bei Betrachtung der Teilreaktionen ergibt sich, daß die Hauptmenge der frei werdenden Energie durch die Radikalrekombinationsreaktion (5) geliefert wird (Die Reaktionen (2) und (3) verbrauchen sogar Energie!). Diese Energie ist so groß, daß die Reaktion (5) in der geschriebenen Form gar nicht ablaufen kann, da die freiwerdende Energie zusammen mit der kinetischen Energie der beteiligten Radikale die entstehende H-OH-Bindung sofort wieder zerreißen würde. Richtiger müßte man schreiben:



Das M deutet irgendwelche ansonsten unbeteiligte Materie an, die in der Lage ist, mindestens einen Teil der freiwerdenden Energie aufzunehmen, z.B. ein zufällig vorbeischwirrendes Gasmolekül, das einen Teil der Energie in Form kinetischer Energie aufnimmt. Nehmen wir wieder einmal eine Temperatur von 2100 K an, so sollten die auf der linken Seite der Gleichung (5a) stehenden Reaktionspartner jeweils durchschnittlich mit 26,2 KJ/mol, also zusammen 78,6 KJ/mol aufeinanderdonnern. Dazu addiert sich die Reaktionsenthalpie von 492 KJ/mol, also zusammen

570,6 KJ/mol. Wenn davon die auf der rechten Seite der Gleichung auftretenden Partner jeweils die Hälfte aufnehmen, so rasen die Teile jeweils mit 285,3 KJ/mol wieder auseinander. Das bedeutet, daß in einer Flamme ein deutlich höherer Anteil hoch energiereicher Moleküle vorliegt, als man es nach der Temperatur erwarten sollte. Bildlich gesprochen, haben einige Moleküle eine weit höhere Temperatur als der Rest der Flamme: Eine mittlere kinetische Energie von 285 KJ/mol würde einer Temperatur von ca. 22850 K entsprechen.

Über diese energiereichen Moleküle sollten wir uns nicht zu früh freuen. Sie stoßen rasch mit anderen Molekülen zusammen und verteilen dabei ihre Energie auf dieselben, ihre Energie wird „thermalisiert“.

Erfreulich ist hingegen, daß das M in Reaktionsgleichung (5a) auch die Oberfläche irgendeines in die Flamme gebrachten Festkörpers sein kann. Dann donnert ein Großteil der freiwerdenden Energie als mechanische Schwingung (Phonon, mit „n“ bitte!) in den Festkörper hinein. Ist derselbe ein Rußteilchen, wie z. B. in einer Kerzenflamme, so ereilt dieses Phonon in demselben das gleiche Schicksal wie die energiereichen Moleküle in der Gasphase: Es wird in niederenergetische thermische Phononen zerlegt, thermalisiert. Und jetzt, endlich, endlich kommen wir zum Glühstrumpf...

Dem aufmerksamen Leser wird nicht entgangen sein, daß ich bis hierher kaum ein Wort über Glühstrümpfe verloren habe. Die beschriebenen Vorgänge spielen sich genauso auch in einer Kerzenflamme ab, sind für die Erklärung ihres Leuchtens aber nicht wesentlich, die Vorstellung eines rein thermisch erregten Schwarzen Strahlers reicht da vollkommen hin.

Beim Glühstrumpf ist das anders; sein Trick ist, daß er mit den energiereichen Phononen (Jedenfalls mit einem kleinen Teil von ihnen) etwas Besseres anfangen kann, als sie einfach zu thermalisieren. Glühstrümpfe bestanden früher bekanntlich aus 99,1 % Thoriumoxid und 0,9 % Ceroxid; heutige Glühstrümpfe dürften aus Yttriumoxid mit ca. 2 % Ceroxid bestehen, wobei das Ceroxid als feste Lösung im Grundmaterial vorliegt. Sie sind damit sehr ähnlich dem Leuchtstoff Ce:YAG (Cerdotierter Yttrium-Aluminium-Granat), der z.B. in weißen Leuchtdioden eingesetzt wird⁵⁾. Der Leuchteffekt geht dabei vom Cer (Genauer: Den Ce^{3+} -Ionen) aus, er kommt durch Elektronenübergänge 5d \rightarrow 4f zustande.

Literatur:

- 1) K. A. Hofmann, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vieweg & Sohn, Braunschweig 1919, Seite 496.
- 2) H. Lux, Das moderne Beleuchtungswesen, B.G.Teubner, Leipzig und Berlin, 1914, Seite 64 (Danke, Erik!).
- 3) Reaktionsmechanismus (vereinfacht) nach:
www.vka.rwth-aachen.de/sfb_224/Kapitel/pdf/kap3_3.pdf
Ottomotorische Verbrennung, Seite 135b f.
- 4) Reaktionsenthalpien berechnet nach den Angaben in Oxidation, Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 17, Seite 491.
- 5) A. Zukauskas, M. S. Shur, R. Gaska, Solid State Lighting Tutorial,
<http://nina.ecse.rpi.edu/shur/>, Seite 110.

Weiterführende Literatur:

C. K. Joergensen, Narrow Band Thermoluminescence (Candoluminescence) of Rare Earths in Auer Mantles, Structure and Bonding 25, Springer-Verlag Heidelberg, 1976, Seite 6 ff.