

PROTOKOLL ZUM
FORTGESCHRITTENENPRAKTIKUM PHYSIK

Spektroskopie am Jod-Molekül

Durchführung: 18.01. und 25.01.2008

Von:

Oliver Neumann
Mat.-Nr.: 9134690
Sebastian Wilken
Mat.-Nr.: 9150300

Tutor:

Theo Hoyer
AG UNO

8. Februar 2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theorieteil	4
2.1	Das zweiatomige Molekül in der Born-Oppenheim-Näherung	4
2.2	Das zweiatomige Molekül als quantenmechanischer Oszillator	5
2.3	Schwingungsstruktur der Bandspektren	6
2.4	Versuchskomponenten	7
2.4.1	Der Monochromator	7
2.4.2	Der Photomultiplier	8
2.4.3	Die Halogenlampe	9
2.4.4	Die Quecksilberdampfampe	9
2.5	Spektroskopische Bezeichnungen	10
3	Versuchsteil	11
3.1	Versuchsaufbau	11
3.2	Nullpunkte der Monochromator-Spalte	12
3.3	Eichung des Monochromators	13
3.4	Auflösungsvermögen des Monochromators	14
3.5	Spektrum einer Halogenlampe	16
3.6	Messung des Jod-Absorptionsspektrums	17
3.7	Auswertung des Jod-Absorptionsspektrums	19
3.7.1	Identifizierung der Banden	19
3.7.2	Schwingungsenergie und Anharmonizitätskonstante	20
3.7.3	Bestimmung der Dissoziationsenergie im angeregten Zustand	22
3.7.4	Bestimmung der Konvergenzstelle	23
3.7.5	Schwingungsenergie im elektronischen Grundzustand	24
3.7.6	Dissoziationsenergien im elektronischen Grundzustand	26
3.7.7	Bestimmung des Potentialverlaufes	27
3.7.8	Diskussion der Ergebnisse anhand von Literaturdaten	28
	Literatur	29

1 Einleitung

Dieser Praktikumsversuch im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikums Physik an der Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg beschäftigt sich mit der Spektroskopie am Jod-Molekül. Dazu wird eine beheizbare Zelle mit Jod-Gas verwendet.

Das Jod-Atom befindet sich im Periodensystem der Elemente in der 7. Hauptgruppe und ist somit ein Halogen. Es wird mit dem Symbol I abgekürzt. Jod hat eine atomare Masse von 126,90 u und trägt die Ordnungszahl 53. Da das Jod-Atom ein Halogen ist, kommt es in elementarer Form als ein zweiatomiges Molekül, das Jod-Molekül I_2 , vor. In diesem Versuch werden wir das Absorptionsspektrum vom Jod-Molekül untersuchen. Hierbei werden Jod-Moleküle mit einer Lichtquelle, die ein kontinuierliches Spektrum aufweist, bestrahlt. Dabei absorbieren die Jod-Moleküle Licht mit bestimmten Wellenlängen. Betrachtet man nach der Absorption das Lichtspektrum, so enthält dieses Spektrum nun einige Einbrüche, die auch als Absorptionslinien bezeichnet werden. Die Absorptionslinien erlauben es, Rückschlüsse auf mögliche Elektronenübergänge im Molekül zu schließen.

Zunächst wollen wir in der Theorie die BORN-OPPENHEIM-Näherung an einem zweiatomigen Molekül, den harmonischen und anharmonischen Oszillator sowie die Schwingungsstruktur der Bandspektren kurz erläutern. Danach werden noch die Funktionsweisen von zwei wichtigen Komponenten der Versuchsdurchführung – der Monochromator und der Photomultiplier – etwas genauer betrachtet. Außerdem setzen wir uns kurz mit der Halogen- und der Quecksilberdampflampe auseinander. Schließlich folgt noch eine Erläuterung der wichtigsten Parameter bei der Analyse von Molekül-Spektren.

2 Theorieteil

2.1 Das zweiatomige Molekül in der Born-Oppenheimer-Näherung

In der BORN-OPPENHEIM-Näherung werden die Kern- und die Elektronenbewegung voneinander separiert. Man nimmt bei dieser Näherung an, dass sich die Kerne wesentlich langsamer bewegen als die Elektronen. Das bedeutet, dass in der ersten Näherung die Kernbewegung vernachlässigt werden kann. Beim Hamilton-Operator entfallen somit die kinetischen Energieterme der Atomkerne. Bei der BORN-OPPENHEIM-Näherung ergibt sich dann für ein zweiatomiges Molekül mit den Kernen A und B folgender Hamilton-Operator \hat{H}_{BON} :

$$\hat{H}_{BON} = \hat{H}_{pot} + \hat{H}_{kin,El} \quad (1)$$

Dabei spiegelt $\hat{H}_{kin,El}$ den Hamilton-Operator der kinetischen Energie bezüglich der Elektronen wieder. Der Hamilton-Operator \hat{H}_{pot} der potentiellen Energie ist definiert als Summe der Hamilton-Operatoren der Wechselwirkungen zwischen den Kernen (\hat{H}_{KK}), zwischen den Elektronen (\hat{H}_{EE}) und zwischen der anziehenden Wechselwirkung der Kerne und der Elektronen (\hat{H}_{KE}). Es gilt also:

$$\hat{H}_{pot} = \hat{H}_{KK} + \hat{H}_{EE} + \hat{H}_{KE} \quad (2)$$

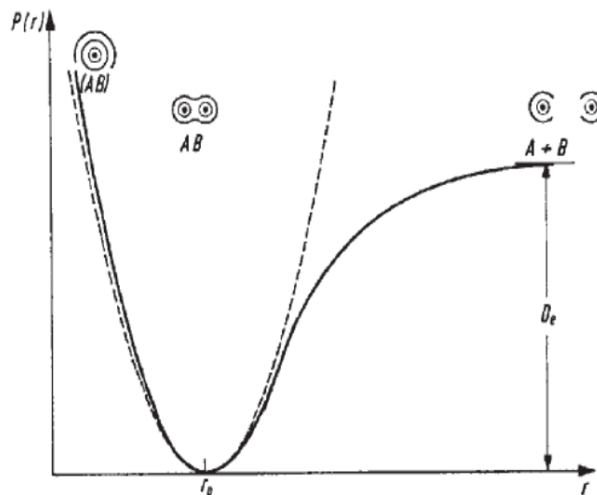


Abb. 1: Potentialverlauf von $P(r)$ und die harmonische Näherung (entnommen aus [1]).

Mit diesem Hamilton-Operator lässt sich nun die Schrödingergleichung für dieses System lösen. Aus der Lösung der Schrödingergleichung gewinnt man die Elektronenenergie $W_{el}(r)$. Diese Elektronenenergie entspricht bei stabilen Molekülen dem Potential $P(r)$, in dem die Bewegung der Kerne geschieht. In der Abbildung 1 wird der Potentialverlauf von $P(r)$ durch die durchgezogene Linie und die harmonische Näherung durch die gestrichelte Linie dargestellt. Dabei beschreibt r_e den Gleichgewichtsabstand und D_e die Dissoziationsenergie des Moleküls AB.

Letztendlich setzt sich die Bewegung der Kerne aus der Rotation der Kerne um den Schwerpunkt, aus der Schwingung der Kerne im Potential $P(r)$ bei festem Schwerpunkt und aus der Translation des Schwerpunktes zusammen.

2.2 Das zweiatomige Molekül als quantenmechanischer Oszillator

Wenn die Atomkerne aus ihrer Gleichgewichtslage gebracht werden, schwingen sie um die Gleichgewichtslage hin und her. Das MORSE-Potential $P(x)$ stellt eine sehr gute Näherung für das reale Verhalten zweiatomiger Moleküle in einem Potential dar:

$$P(x) = h \cdot c \cdot D_e \cdot (1 - e^{-\beta x})^2 \quad (3)$$

Dabei ist D_e die Dissoziationsenergie des Moleküls. Der Parameter β setzt sich wie folgt zusammen:

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{h D_e}} \cdot \tilde{\nu}_0 \quad (4)$$

Der Parameter μ beschreibt die reduzierte Masse im Potential und $\tilde{\nu}_0$ gibt die Schwingungsenergie wieder. Aus der Entwicklung des MORSE-Potentials lässt sich die Schrödingergleichung für den harmonischen Oszillator herleiten. Die Energieeigenwerte für den harmonischen Oszillator lauten wie folgt:

$$W_{vibr}(\nu) = \hbar \cdot \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (5)$$

Aus der Gleichung 5 ist erkennbar, dass der Energieabstand zwischen zwei benachbarten Niveaus äquidistant ist. Entwickelt man nun die Gleichung 5 nach den Potenzen von $(\nu + 1/2)$, so erhält man die Energieeigenwerte für einen anharmonischen Oszillator:

$$W_{vibr}(\nu) = \hbar\omega \left[\left(\nu + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 \dots \right] \quad (6)$$

Man bezeichnet hierbei x_e und y_e als Anharmonizitätskonstante und es gilt $y_e \ll x_e \ll 1$. Bei einem anharmonischen Oszillator nimmt der Abstand zweier benachbarter Energieniveaus mit zunehmenden ν in Richtung des Dissoziationskontinuums ab. Wird das Molekül in diesem Bereich angeregt, so löst sich das Molekül in seine Bestandteile auf.

Berücksichtigt man kubische und höhere Terme nicht, so erhält man für die Energie nach dem Übergang zu den in der Spektroskopie üblichen Ausdrücken in Wellenzahlen mit $E(\nu) = W_{vibr}(\nu)/hc$:

$$E(\nu) = \tilde{\nu}_0 \left[\left(\nu + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (7)$$

2.3 Schwingungsstruktur der Bandspektren

Bei Übergängen zwischen zwei Molekülzuständen werden entweder Photonen emittiert oder absorbiert. Die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen zwei Molekülzuständen lassen sich mit dem FRANCK-CONDON-Prinzip erklären. Das FRANCK-CONDON-Prinzip besagt, dass sich die Atomkerne während des Elektronenübergangs aufgrund ihrer Trägheit nicht bewegen. Für die Elektronenübergänge bedeutet dies nun, dass sich einerseits der Kernabstand nicht ändert und andererseits nur Übergänge stattfinden können, wenn eine große Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne im selben Abstand vorliegt.

Unter Anwendung des FRANCK-CONDON-Prinzips lassen sich mögliche Übergänge in der Abbildung 2 betrachten. Die Übergänge von $A \leftrightarrow B$ und $E \leftrightarrow F$ sind nach diesem Prinzip sehr wahrscheinlich. Die Übergänge $A \leftrightarrow C$ und $A \leftrightarrow D$ hingegen erfüllen nicht die Bedingungen und sind daher nicht beobachtbar.

Ferner sind die Auswahlregeln für Elektronen zu beachten, da für einen Elektronenübergang das Betragsquadrat des Übergangsmoments ungleich Null sein muss:

$$|p(r)|^2 \neq 0 \quad (8)$$

Des Weiteren nehmen mit steigender Temperatur auch die Intensitäten der Linien im Absorptionsspektrum zu. Die Zunahme der Intensität kommt dadurch zustande, dass Übergänge aus höheren Schwingungsniveaus vorliegen. Bei einer Temperatur von $T = 300$ K werden nur die Schwingungsenergien des Jod-Moleküls in den untersten Schwingungsniveaus besetzt.

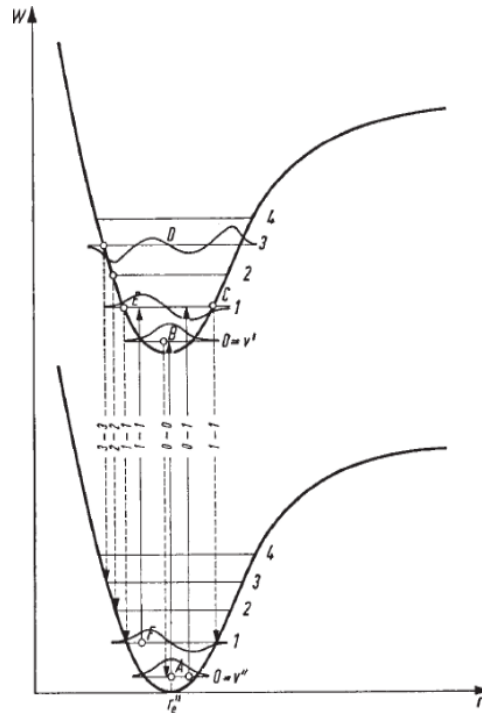


Abb. 2: Übergänge zwischen den Schwingungsniveaus zweier Elektronenzustände nach dem Franck-Condon-Prinzip (entnommen aus [1]).

2.4 Versuchskomponenten

In der Versuchsdurchführung nehmen der Monochromator und der Photomultiplier eine wichtige Rolle ein. Aus diesem Grund wollen wir im Folgenden auf die Funktionsweise beider Geräte näher eingehen. Weiterhin verwenden wir in der experimentellen Durchführung eine Halogen- und eine Quecksilberdampfampe. Die Eigenschaften dieser beiden Lampen werden wir kurz skizzieren.

2.4.1 Der Monochromator

Mit Hilfe eines Monochromators ist es möglich eine bestimmte Wellenlänge einer elektromagnetischen Strahlung, die sich aus vielen Wellenlängen zusammensetzt, zu isolieren. Die elektromagnetische Strahlung tritt dabei durch einen kleinen Eingangsspalt E in ein abgeschlossenes und abgedunkeltes Gehäuse. Diese Strahlung trifft dann auf einen Hohlspiegel $S1$, den man auch als *Kollimator* bezeichnet. Der Kollimator erzeugt dann ein konvergentes Lichtbündel. Das konvergente Lichtbündel fällt dann auf ein drehbares Reflexionsgitter R . Ein solches Reflexionsgitter besteht aus einer großen Anzahl parallel nebeneinander liegender Spalte. Trifft nun die elektromagnetische Strahlung auf das Gitter, so wird das Licht an den einzelnen Spalten reflektiert.

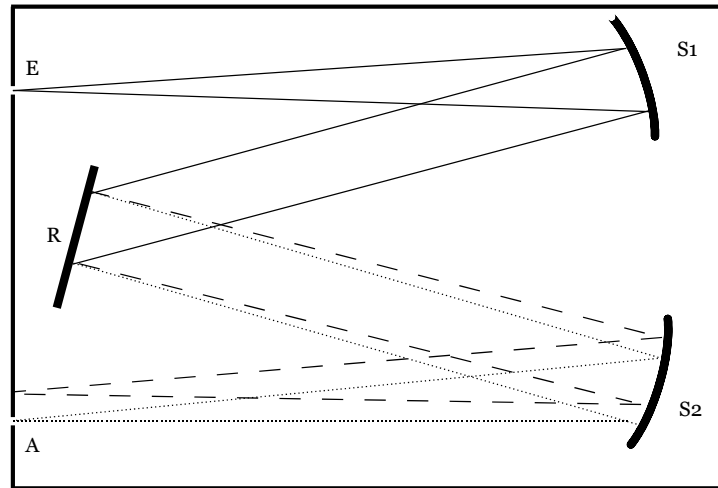


Abb. 3: Schematischer Aufbau eines Monochromators.

Die Stärke der Reflexion hängt dabei von der Wellenlänge ab. Je größer die Wellenlänge des Lichtes ist, desto größer ist auch der Reflexionswinkel. Dadurch wird die elektromagnetische Strahlung bezüglich ihrer Wellenlänge räumlich getrennt. Dies wird in der Abbildung 3 durch die fein dotierte und durch die gestrichelte Linie dargestellt. Nach dem Reflexionsgitter gelangt dieses Licht wiederum zu einem Hohlspiegel $S2$, auch *Kollektor* genannt. An dem Kollektor findet wiederum eine Reflexion statt, wobei das Licht mit gleicher Wellenlänge zu einem Strahl gebündelt wird. Die gebündelten Strahlen werden dann in Richtung des Ausgangsspalt A reflektiert. Je nach Stellung des Reflexionsgitters tritt aber nur einer dieser Strahlen aus dem Ausgangspalt aus.

2.4.2 Der Photomultiplier

Ein Photomultiplier dient zur Verstärkung von intensitätsschwacher Strahlung bei gleichzeitiger Umwandlung der Strahlung in ein elektrisches Signal. Dabei treffen die Photonen der intensitätsschwachen Strahlung auf eine Kathode und lösen durch den photoelektrischen Effekt Photoelektronen, in der Abbildung 4 durch PE gekennzeichnet, aus der Kathode heraus. Aufgrund eines elektrischen Feldes werden diese Photoelektronen in Richtung einer Elektrode, auch *Dynode* genannt, beschleunigt. Jedes Photoelektron generiert dann mehrere Sekundärelektronen an dieser Dynode. Diese Sekundärelektronen werden wiederum durch das elektrische Feld zu einer zweiten Dynode beschleunigt und lösen dann jeweils mehrere Elektronen aus der zweiten Dynode. Dieser Prozess wiederholt sich für circa acht Dynoden. In der Abbildung 4 wird die Bewegung der Sekundärelektronen schematisch durch die Pfeile bei den Dynoden skizziert. Das elektrische Feld, das zur Beschleunigung der Elektronen benötigt wird, wird durch das elektrische Potential an den einzelnen Dynoden erreicht. Das elektrische Potential an einer Dynode nimmt

nämlich zur Anode hin zu. Nach der letzten Dynode werden die Elektronen von einer Anode angezogen und treffen auf diese auf. Dort fließen die Elektronen zur Masse ab, wobei ein Spannungsabfall über einen Widerstand registriert wird. Mit dieser Methode erzielt man eine Verstärkung, die mit zunehmender Anzahl von Dynoden exponentiell anwächst. Außerdem sei erwähnt, dass man den Photomultiplier mit einem speziellen Metallpulver beschichtet um mögliche Magnetfelder abzuschirmen.

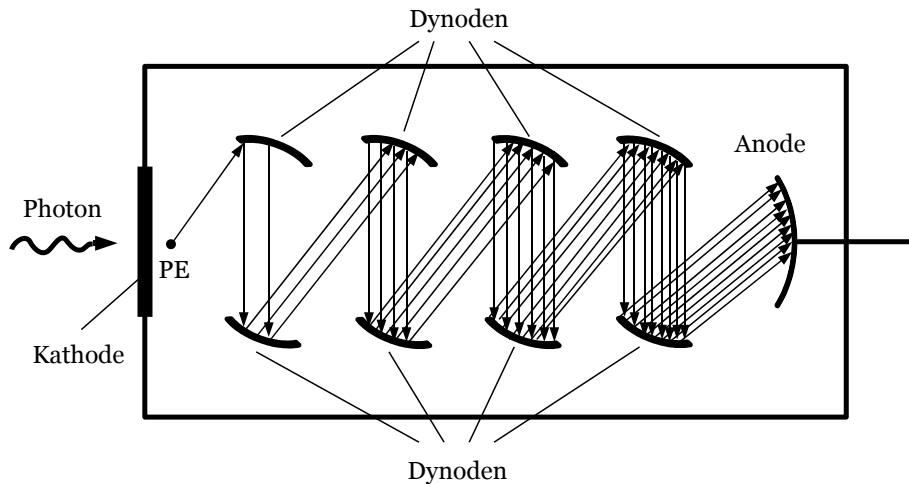


Abb. 4: Schematischer Aufbau eines Photomultipliers.

2.4.3 Die Halogenlampe

Eine Halogenlampe funktioniert im Prinzip wie eine Glühlampe. In der Lampe befindet sich ein Glühdraht, der durch einen elektrischen Stromfluss so stark erhitzt wird, bis er glüht. Der Unterschied zu einer Glühlampe ist, dass sich in der Halogenlampe ein gasförmiges Halogen befindet. Dadurch wird die Lichtausbeute und die Lebensdauer erhöht. Die Halogenlampe kann als ein schwarzer Strahler beschrieben werden. Das bedeutet, dass die Intensitätsverteilung bezüglich der Wellenlänge dem PLANCKschen Strahlungsgesetz unterliegt und einen kontinuierlichen Verlauf aufweist.

2.4.4 Die Quecksilberdampf Lampe

Die Quecksilberdampf Lampe ist eine Gasentladungslampe mit Quecksilberdampf füllung. Eine Gasentladungslampe besteht aus einem röhrenförmigen Entladungsgefäß. In diesem Gefäß werden Elektronen von der Kathode zur Anode befördert. Auf dem Weg

zur Anode treffen die Elektronen auf den Quecksilberdampf. Überschreitet die kinetischen Energie der Elektronen einen bestimmten Schwellenwert, so werden den Elektronen bei einem Stoß mit den Teilchen des Quecksilberdampfes kinetische Energie entzogen. Die entzogene kinetische Energie entspricht einem Elektronenübergang zwischen zwei Energieniveaus bezüglich des Quecksilberatoms. Somit gelangt das Elektron in höhere Energieniveaus. Nach einiger Zeit fällt das Elektron jedoch wieder in den ursprünglichen Zustand zurück und sendet ein Photon mit der Energie, mit welcher es zuvor angeregt wurde, aus. Da viele höhere Energieniveaus vorliegen, können Photonen mit unterschiedlichen, aber diskreten Energien bzw. Wellenlängen ausgesendet werden. Somit liegt hier ein Linienspektrum vor. Die von uns verwendete Quecksilberdampfampe emittiert u. a. folgende diskrete Wellenlängen: 253,7 nm, 312,5 nm, 365,0 nm, 404,7 nm, 435,8 nm, 546,1 nm und 577,0 nm.

2.5 Spektroskopische Bezeichnungen

In der Spektroskopie im Allgemeinen und insbesondere in der Molekül-Spektroskopie haben sich einige Begriffe und Bezeichnungen etabliert, die wir im Folgenden bei der Auswertung des Jod-Absorptionsspektrums verwenden. In der Tabelle 1 sind die wichtigsten Bezeichnungen aufgelistet und kurz erklärt.

GRÖSSE	BEZEICHNUNG / ERLÄUTERUNG
ν'	Schwingungsniveau im ersten elektronisch angeregten Zustand
ν''	Schwingungsniveau im elektronischen Grundzustand
$E_{\nu'}$	Energie des Schwingungsniveaus ν' im angeregten Zustand
$E_{\nu''}$	Energie des Schwingungsniveaus ν'' im Grundzustand
$\tilde{\nu}'_0$	Schwingungsenergie des ersten elektronisch angeregten Zustandes
$\tilde{\nu}''_0$	Schwingungsenergie des elektronischen Grundzustandes
x'_e	Anharmonizitätskonstante des angeregten Zustandes
x''_e	Anharmonizitätskonstante des Grundzustandes
ν'_{max}	Größter Schwingungszustand vor der Dissoziationsgrenze
$\tilde{\nu}_K$	Konvergenzstelle; Abstand $\nu'' = 0 \leftrightarrow$ Dissoziationsgrenze
$\tilde{\nu}_A$	Energiedifferenz der Dissoziationsenergien: $D''_e - D'_e$
$\tilde{\nu}(0, 0)$	Energiedifferenz zwischen Zustand $\nu'' = 0$ und $\nu' = 0$
D'_e	Dissoziationsenergie im angeregten Zustand; gemessen von $E = 0$
D''_e	Dissoziationsenergie im Grundzustand; gemessen von $E = 0$
D'_0	Dissoziationsenergie im angeregten Zustand; gemessen von $\nu' = 0$
D''_0	Dissoziationsenergie im Grundzustand; gemessen von $\nu'' = 0$

Tabelle 1: Wichtige Begriffe und Bezeichnungen der Spektroskopie.

3 Versuchsteil

Im Versuchsteil soll nun ein Jod-Absorptionsspektrum bei zwei verschiedenen Temperaturen aufgenommen werden. Dazu wird ein Monochromator des Typs McPherson GCA 2051 verwendet. Zunächst sind einige vorbereitende Messungen nötig, in denen die Nullpunkte der Monochromator-Spalte bestimmt werden, sowie die Eichung des Monochromators und dessen Auflösungsvermögen überprüft werden. Als Beispiel für eine Messung mit dem Monochromator vermessen wir dann das Spektrum der Halogenlampe.

3.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist in der Abbildung 5 dargestellt und wird im Folgenden näher erläutert.

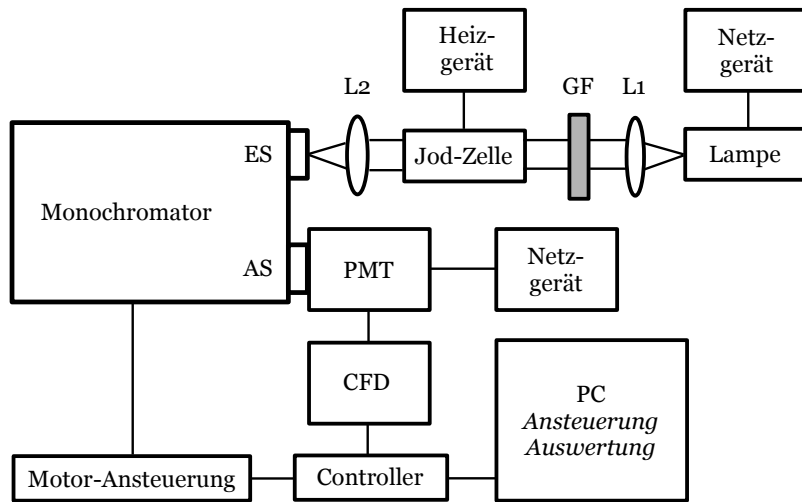


Abb. 5: Versuchsaufbau zur Spektroskopie mit einem Monochromator.

Als Lichtquelle verwenden wir je nach gewünschtem Spektrum eine Halogen- oder eine Quecksilberdampflampe, welche mit einem Netzgerät betrieben werden. Das Licht der Lichtquellen trifft auf den Eintrittsspalt ES des Monochromators. Am Austrittsspalt AS ist ein Photomultiplier PMT des Typs RCA 1P28 platziert, welcher die austretenden Photonen registriert und in elektrische Impulse wandelt. Der Photomultiplier wird mit einem Netzgerät und einer Hochspannung von 1,25 kV betrieben. Die elektrischen Impulse des Photomultipliers werden an einen Constant-Fraction-Discriminator (CFD) geleitet, welcher diese in genormte TTL-Pulse mit einer Pulsdauer von einigen 100 ns wandelt. Von dort gelangen sie zu einer Controller-Einheit, in der sie in einem Zähler über ein einstellbares Zeitintervall gezählt werden. Der Controller kontrolliert auch die

Motor-Ansteuerung, welche den Schrittmotor, der das Beugungsgitter im Monochromator bewegt, ansteuert. Mit Hilfe des Schrittmotors lässt sich eine bestimmte Wellenlänge auswählen. Die am Zähler registrierten „Counts“ sind der Zahl der auf den Photomultiplier auftreffenden Photonen proportional und somit ein direktes Maß für die Lichtintensität. Aufgrund der Empfindlichkeit des Photomultipliers darf die Count-Rate nie größer als 100.000 Ereignisse pro Sekunde sein. Daher werden die Lichtquellen entsprechend mit Graufiltern GF abgeschwächt. Bei der Aufnahme der Jod-Absorptionsspektren setzen wir eine beheizbare Zelle mit Jodgas in den Strahlengang der Lichtquelle ein. Zur Fokussierung werden zwei Linsen L1 und L2 verwendet.

Die Ansteuerung der einzelnen Komponenten des Versuchsaufbaus und die Aufnahme der Messdaten geschieht mit einem PC und der Software `WinSpektrum`. Der PC ist durch eine serielle Schnittstelle mit der Controller-Einheit des Zählers und des Schrittmotors verbunden. Damit kann der Schrittmotor durch `WinSpektrum` bewegt, sowie die am Zähler registrierten Counts angezeigt und abgespeichert werden. Zur Aufnahme von Spektren ist eine Start- und eine Stoppwellenlänge anzugeben. Die Schrittweite zwischen diesen beiden Werten kann beliebig auf 0,01 nm genau gewählt werden. Des Weiteren ist eine Samplingzeit festzulegen, welche der Zeit entspricht, über die die gemessenen Counts betrachtet werden. Überlicherweise beträgt diese 500 ms. Während der Messung wird dann – automatisch durch `WinSpektrum` gesteuert und bei der Startwellenlänge beginnend – der gesamte gewünschte Spektralbereich schrittweise mit Hilfe des Schrittmotors abgefahren und bei jeder einzelnen Wellenlänge eine Messung der Counts über die eingestellte Samplingzeit durchgeführt. Das resultierende Spektrum wird dann am PC dargestellt und kann als Textdatei abgespeichert werden.

3.2 Nullpunkte der Monochromator-Spalte

Die Spalte des Monochromators lassen sich mit Hilfe von Mikrometer-Schrauben öffnen und schließen. Jedoch stimmt die Skala der Schrauben nicht mit der tatsächlichen Öffnung der Spalte überein. Daher müssen zunächst die Nullpunkte vermessen werden. Dazu verwenden wir die Halogenlampe als Lichtquelle, da diese über ein kontinuierliches Spektrum verfügt. Somit spielt es keine Rolle, bei welcher Wellenlänge wir den Monochromator bei dieser Messung betreiben. Würden wir die Quecksilberdampfampe mit ihrem Linienspektrum verwenden, so müssten wir den Monochromator erst auf eine bestimmte Wellenlänge einstellen, in der eine Linie im Spektrum der Lampe vorliegt. Da wir die Eichung des Monochromators aber noch nicht überprüft haben, ist es also ratsam, hier die Halogenlampe zu verwenden.

Wir gehen nun wie folgt vor: Der Eingangsspalt wird geschlossen und der Ausgangsspalt leicht geöffnet. Am Counter wird jetzt nur das Dunkelrauschen registriert. Nun wird der Eingangsspalt langsam und schrittweise geöffnet bis die Countrate merklich ansteigt. Damit haben wir den Nullpunkt der Mikrometerschraube des Eingangsspalt gefunden. Das gleiche Verfahren wird nun für die Mikrometerschraube des Ausgangs-

spaltes durchgeführt. Als Ergebnis halten wir für den Nullpunkt des Eingangsspaltes $d_{E,0} = (20 \pm 2) \mu\text{m}$ und für den Nullpunkt des Ausgangsspaltes $d_{A,0} = (31 \pm 2) \mu\text{m}$ fest. Wollen wir im Folgenden eine bestimmte Spaltbreite d_E oder d_A einstellen, so sind stets die Nullpunkte $d_{E,0}$ und $d_{A,0}$ bei der Einstellung aufzuaddieren. In allen weiteren Versuchen sollte $d_E = d_A =: d$ gelten.

3.3 Eichung des Monochromators

Um die Eichung des Monochromators zu überprüfen nehmen wir nun ein Übersichtsspektrum der Quecksilberdampfampe im Bereich zwischen 300 nm und 650 nm auf. Dieses sollte relativ grob sein, daher wählen wir eine Schrittweite von 0,5 nm. Das Spektrum ist in Abbildung 6 dargestellt. Die Spaltbreite beträgt für das Übersichtsspektrum $d = 50 \mu\text{m}$. In diesem Versuchsteil können wir auf einen Graufilter verzichten, da die maximale Countrate am Photomultiplier hier ausnahmsweis 100.000 pro Sekunde übersteigen darf. Dies hängt damit zusammen, dass die Peaks im Linienspektrum der Quecksilberdampfampe sehr scharf sind und daher die starke Belastung des Photomultipliers nur für sehr kurze Zeit wirkt. In dieser kurzen Zeitspanne der sehr hohen Counts ist keine Beschädigung des Photomultipliers zu erwarten.

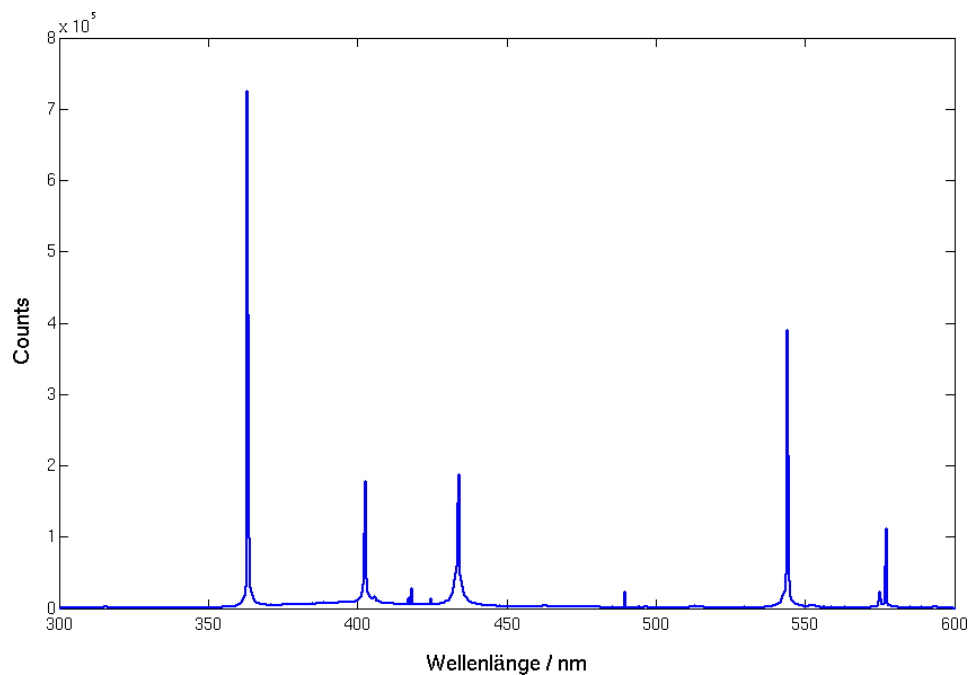


Abb. 6: Übersichtsspektrum für die Quecksilberdampfampe.

In dem Übersichtsspektrum sind fünf Peaks zu erkennen. Diese Peaks sollen nun besonders fein vermessen werden. Dazu stellen wir die kleinstmögliche Spaltbreite und die

kleinste Schrittweite in WinSpektrum von 0,01 nm ein. Wir lesen nun aus dem Übersichtsspektrum die Lage der Peaks ab und führen die Messung in einem Bereich von ± 1 nm um den Peak durch. Aus den sich ergebenden Spektren können wir nun sehr genau die Wellenlängen ablesen, bei denen die Anzahl der Counts maximal wird. Die Lage der Peaks soll nun mit den Literaturwerten verglichen werden, welche in [1] zu finden sind. Tabelle 2 zeigt die Messwerte im Vergleich zu den Literaturwerten. Aus der mittleren Differenz zwischen beiden Werten lässt sich nun die Eichkorrektur für den verwendeten Monochromator ermitteln.

$\lambda_{lit} / \text{nm}$	λ / nm	$\Delta\lambda / \text{nm}$
365.02	362.95 ± 0.01	2.07
404.66	402.59 ± 0.01	2.07
435.84	433.70 ± 0.01	2.14
546.07	543.89 ± 0.01	2.18
576.96	576.92 ± 0.01	0.04 [†]

Tabelle 2: Gemessene Peaks im Spektrum der Quecksilberdampfampe.

Die Eichkorrektur beträgt $\Delta\lambda = (2,12 \pm 0,05)$ nm. Dabei wurde der Wert [†] nicht bei der Bildung des Mittelwertes und seiner Standardabweichung einbezogen, da er offensichtlich nicht mit den anderen Abweichungen korreliert und wir hier von einer linearen Differenz $\Delta\lambda$ ausgehen, welche unabhängig von der betrachteten Wellenlänge λ ist. Die Eichkorrektur ist in allen folgenden Versuchen zu den gemessenen Wellenlängen aufzudaddieren.

3.4 Auflösungsvermögen des Monochromators

Nun soll das Auflösungsvermögen des Monochromators anhand der Halbwertsbreite $\lambda_{1/2}$ einer Quecksilberlinie in Abhängigkeit von der Spaltbreite d bestimmt werden (Eingang- und Ausgangsspalt). Dazu verwenden wir die Linie bei 546,07 nm (Literaturwert). Diese Linie ist besonders gut für die Bestimmung der Halbwertsbreite geeignet, da Anstieg und Abfall näherungsweise symmetrisch verlaufen und die Linie sehr scharf ist. Es befinden sich keine weiteren Linien in der unmittelbaren Nähe, was bei anderen Linien z. B. der Fall sein kann. Die Spektrallinien sind keine tatsächlichen Peaks sondern verfügen in der Regel über ein GAUSS- bzw. LORENTZ-Profil. Diese Linienverbreiterung hat verschiedene Ursachen, wie z. B. die homogene Linienverbreiterung, welche durch die HEISENBERGSche Unschärferelation begründet ist, oder die thermische Linienverbreiterung, welcher die thermische Bewegung der Atome und Moleküle zugrunde liegt, die zu einer DOPPLER-Verbreiterung führt. Die Halbwertsbreite ist ein Maß für die Linienbreite und sollte mit zunehmender Spaltbreite ebenfalls zunehmen, da der Monochromator bei größerer Spaltbreite an Schärfe verliert.

$d / \mu\text{m}$	$\lambda_{1/2} / \text{nm}$	$d / \mu\text{m}$	$\lambda_{1/2} / \text{nm}$
50 ± 2	0.05 ± 0.01	300 ± 2	0.24 ± 0.01
100 ± 2	0.09 ± 0.01	350 ± 2	0.29 ± 0.01
150 ± 2	0.13 ± 0.01	400 ± 2	0.32 ± 0.01
200 ± 2	0.16 ± 0.01	450 ± 2	0.36 ± 0.01
250 ± 2	0.20 ± 0.01	500 ± 2	0.40 ± 0.01

Tabelle 3: Halbwertsbreite einer Spektrallinie für verschiedene Spaltöffnungen.

Die Spaltbreite wird nun in zehn Schritten zwischen $50 \mu\text{m}$ und $500 \mu\text{m}$ variiert. Das Licht der Quecksilberdampfampe wird nun mit einem geeigneten Graufilter abgeschwächt, da sich der Monochromator nun im Vergleich zum vorherigen Versuchsteil dauerhaft in den Bereichen der Intensitätsmaxima befindet und daher der Photomultiplier bei zu hohen Countraten beschädigt werden kann. Wir vermessen die gewählte Linie im Spektrum bei der kleinsten Schrittweite von $0,01 \text{ nm}$ und fahren einen Bereich von $\pm 1 \text{ nm}$ um die Linie herum ab. Für jede Spaltbreite wird das gemessene Spektrum graphisch aufgetragen und die Halbwertsbreite durch Ablesen bestimmt. Die Abbildung 7 zeigt exemplarisch das entsprechende Diagramm für eine Spaltbreite von $300 \mu\text{m}$ mit der eingezeichneten Halbwertsbreite $\lambda_{1/2}$. Die gemessenen Werte für alle Spaltbreiten sind in Tabelle 3 dargestellt.

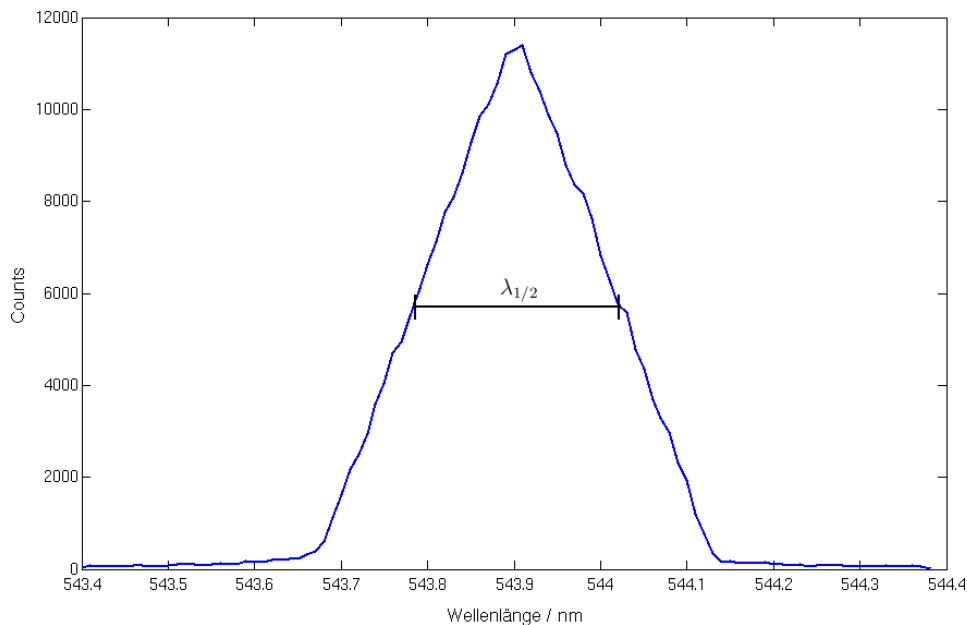


Abb. 7: Profil der Spektrallinie bei einer Spaltbreite von $300 \mu\text{m}$.

Die Halbwertsbreiten werden nun über den Spaltbreiten aufgetragen. Das entsprechende Diagramm ist in Abbildung 8 dargestellt. Da wir eine lineare Dispersion für den verwen-

deten Monochromator erwarten, führen wir eine lineare Regression durch. Diese führt auf eine Ausgleichsgerade mit der Steigung $7,78 \cdot 10^{-4} \text{ nm}/\mu\text{m} = 7,78 \text{ \AA}/\text{mm}$. Dies stimmt unter Berücksichtigung der üblichen Fehlerquellen mit der in [1] genannten Herstellerangabe der Dispersion des Monochromators von $8 \text{ \AA}/\text{mm}$ überein.

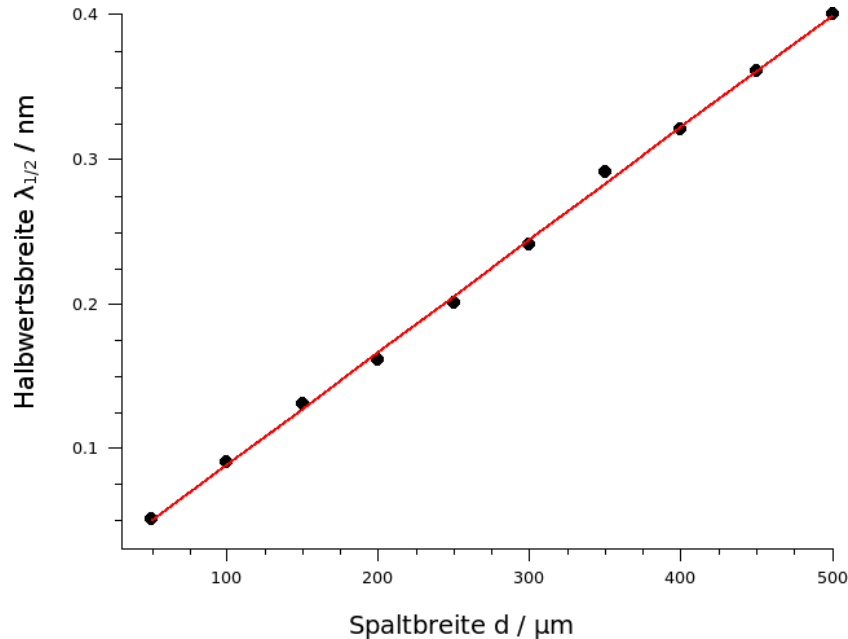


Abb. 8: Halbwertsbreite einer Spektrallinie für verschiedene Spaltöffnungen.

3.5 Spektrum einer Halogenlampe

Wir ersetzen nun die Quecksilberdampfampe durch eine Halogenlampe. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Lichtquellen ist, dass die Halogenlampe näherungsweise als schwarzer Strahler beschrieben werden kann und somit ein kontinuierliches Spektrum emittiert. Wir nehmen ein Spektrum im Bereich zwischen 450 nm und 650 nm bei einer Schrittweite von 0,5 nm für die Halogenlampe auf. Die Spaltbreite liegt bei etwa $10 \mu\text{m}$ und zur Abschwächung der Intensität wird wieder ein Graufilter verwendet. Das aufgenommene Spektrum ist in Abbildung 9 dargestellt. In der Abbildung ist eindeutig ein kontinuierlicher Verlauf des Spektrums zu erkennen, es treten keine Peaks auf wie noch bei der Quecksilberdampfampe. Da eine Halogenlampe ähnlich wie eine Glühlampe hauptsächlich Temperaturstrahlung emittiert, sollte der spektrale Verlauf dem PLANCKschen Strahlungsgesetz folgen. Einige typische Spektren für schwarze Strahler sind z. B. in [8] abgebildet. Bis auf das lokale Minimum bei $\lambda \approx 500 \text{ nm}$ stimmt das vermessene Spektrum der Halogenlampe qualitativ mit diesen Spektren überein.

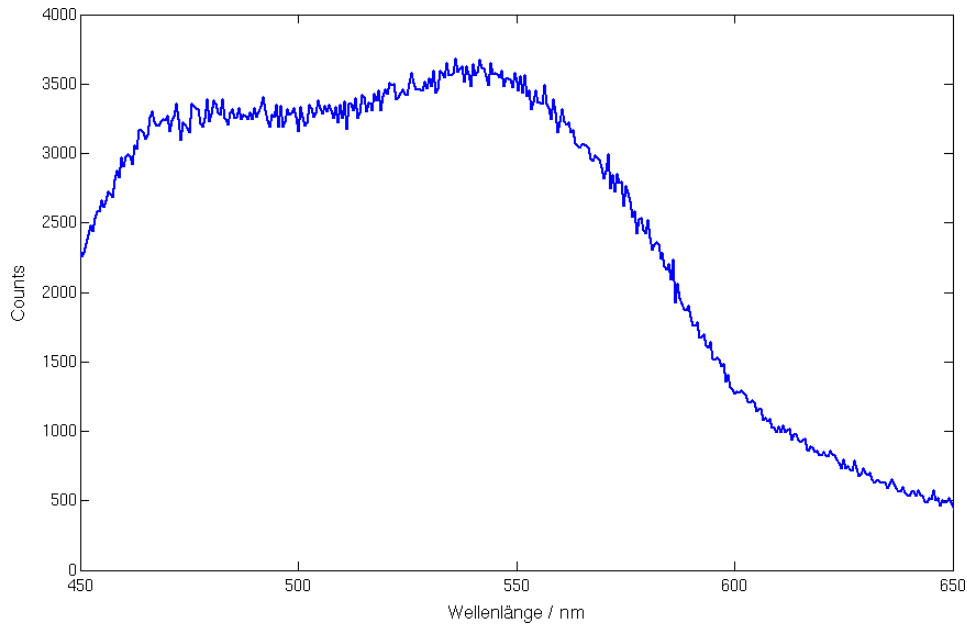


Abb. 9: *Spektrum einer Halogenlampe.*

3.6 Messung des Jod-Absorptionsspektrums

Wir setzen nun die beheizbare Jod-Zelle in den Strahlengang der Halogenlampe ein und fokussieren mit Hilfe zweier Linsen. Die maximale Countrate wird wieder mit einem geeigneten Graufilter beschränkt. Wir nehmen nun je ein Absorptionsspektrum bei den Temperaturen $T = 50^\circ\text{C}$ und $T = 90^\circ\text{C}$ auf. Dazu wählen wir eine relativ geringe Spaltbreite von $d = 10\ \mu\text{m}$, sowie eine Schrittweite von $0,03\ \text{nm}$. Die Samplingzeit beträgt wie üblich $500\ \text{ms}$. Das Spektrum wird in einem Bereich zwischen $450\ \text{nm}$ und $650\ \text{nm}$ aufgenommen. Die beiden Spektren sind in den Abbildungen 10 und 11 dargestellt. Beide Spektren wurden mit dem SAVITZKY-GOLAY-Verfahren (Polynomfilter zweiter Ordnung, 25 Datenpunkte) geglättet und vom Rauschen befreit. Der Verlauf beider Spektren ist in erster Näherung ähnlich und vom Spektrum der Halogenlampe geprägt. Das Spektrum bei $T = 90^\circ\text{C}$ verfügt jedoch über stärkere Ausschläge, was auf die höhere thermische Energie der Jod-Moleküle zurückzuführen ist. Aufgrund der BOLTZMANN-Verteilung können die Moleküle bei höheren Temperaturen mit größeren Energien thermisch angeregt werden und es treten mehr Besetzungen von energetisch höheren Zuständen auf.

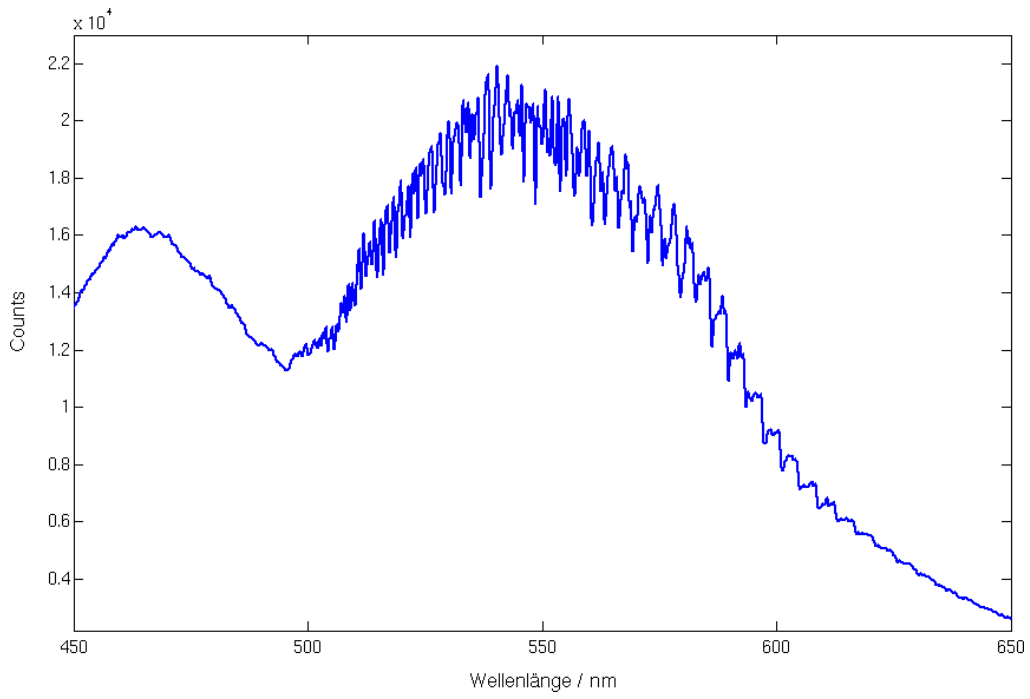


Abb. 10: *Jod-Absorptionsspektrum bei $T = 50^\circ \text{C}$.*

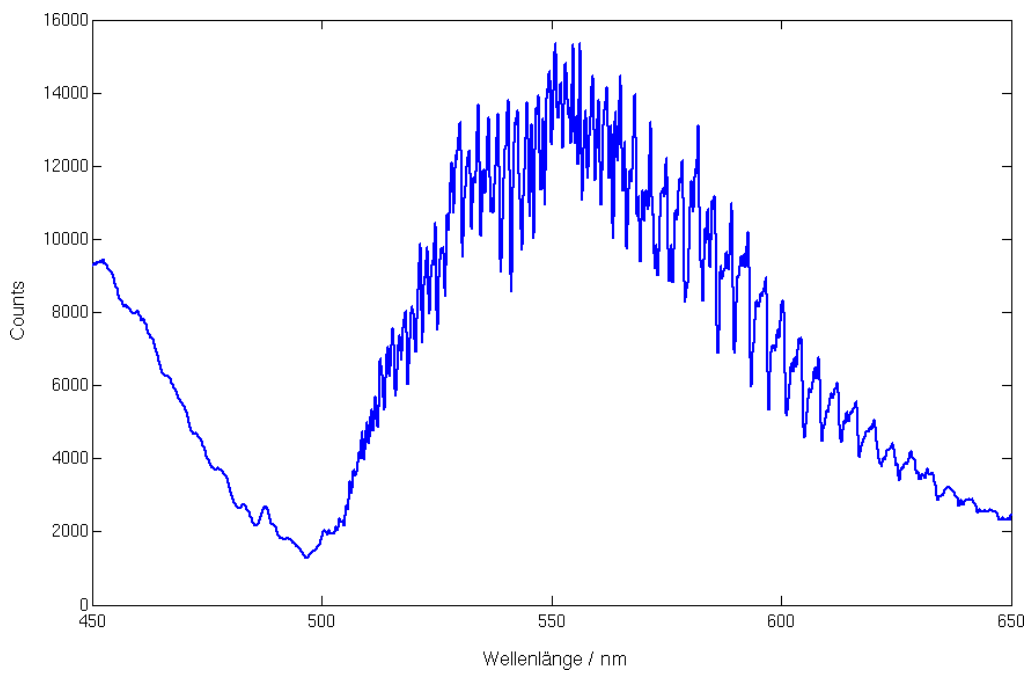


Abb. 11: *Jod-Absorptionsspektrum bei $T = 90^\circ \text{C}$.*

3.7 Auswertung des Jod-Absorptionsspektrums

Für die folgenden Analysen wählen wir das Absorptionsspektrum bei $T = 90^\circ \text{C}$ aus, da es durch die höheren Ausschläge einfacher abzulesen ist.

3.7.1 Identifizierung der Banden

Aus dem Jod-Absorptionsspektrum sollen nun die Banden und Elektronenübergängen abgelesen werden. Es handelt sich dabei um lokale Minima im spektralen Verlauf. Die Literaturwerte λ_{th} für die Banden 1 bis 38 sind [7] zu entnehmen. Die Übergänge lassen sich dann mit Hilfe von [6] identifizieren. Dazu betrachten wir einen Ausschnitt aus dem Spektrum im Bereich zwischen 536 nm und 590 nm. Dieser Ausschnitt wurde mit dem SAVITZKY-GOLAY-Verfahren wieder mehrfach geglättet und ist in Abbildung 12 dargestellt. Hier ist besonders darauf zu achten, die Eichkorrektur zu den gemessenen Wellenlängen zu addieren, da sonst der Vergleich mit Literaturwerten keine brauchbaren Ergebnisse liefert.

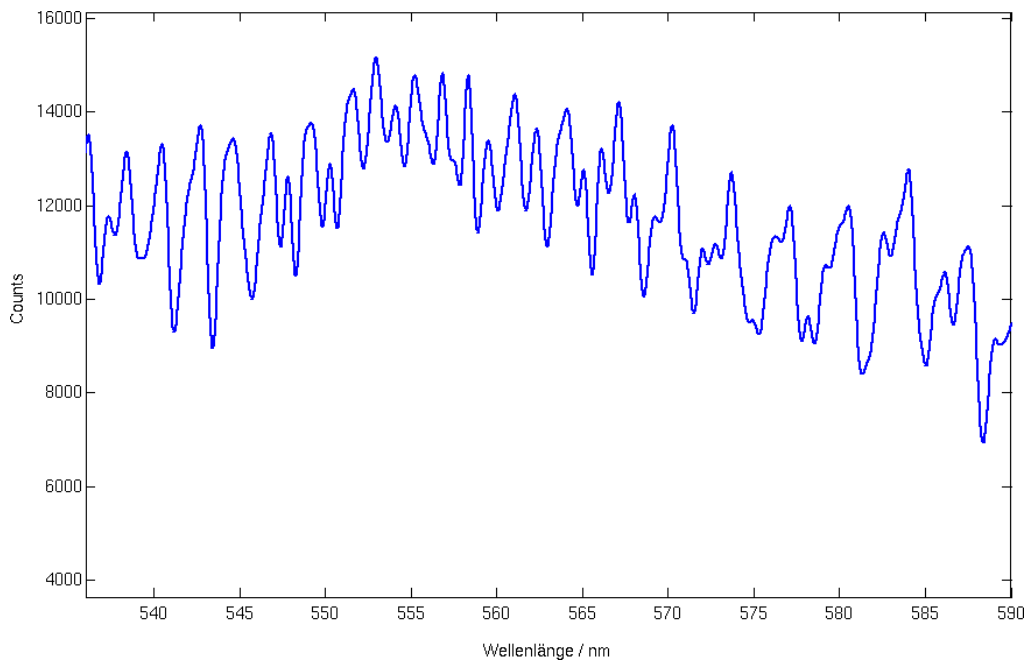


Abb. 12: Ausschnitt aus dem Jod-Absorptionsspektrum bei $T = 90^\circ \text{C}$.

Die Tabelle 4 zeigt alle identifizierten Linien, die entsprechenden Elektronenübergänge, sowie die abgelesenen Wellenlängen λ und die zu erwartenden Wellenlängen λ_{th} aus [7]. Die Schrittweite bei der Aufnahme des Spektrums lag bei 0,03 nm, was wir daher als Größtfehler von λ annehmen. Der Vergleich der Messwerte mit den Literaturwerten er-

gibt – unter Berücksichtigung der üblichen Fehlerquellen – eine gute Übereinstimmung. Es ist auffällig, dass die Messwerte in allen Fällen größer sind als die Literaturwerte. Die mittlere Abweichung liegt etwa bei 0,03 nm und damit im Rahmen des Größtfehlers. Dieser stets additive Offset ist vermutlich durch Ungenauigkeiten bei Eichung des Monochromators zu erklären.

Linie	Übergang	λ_{th} / nm	λ / nm	Linie	Übergang	λ_{th} / nm	λ / nm
1	0 → 28	538.80	539.21	20	1 → 24	554.64	554.63
2	0 → 27	540.99	541.19	21	1 → 23	557.16	557.87
3	0 → 26	543.23	543.41	22	1 → 22	559.78	560.11
4	0 → 25	545.53	545.72	23	1 → 21	562.50	562.97
5	0 → 24	548.05	548.27	24	1 → 20	565.32	565.61
6	0 → 23	550.60	550.70	25	1 → 19	568.23	568.60
7	0 → 22	553.22	553.62	26	1 → 18	571.28	571.54
8	0 → 21	555.93	556.31	27	1 → 17	574.48	574.73
9	0 → 20	558.71	558.89	28	1 → 16	577.71	577.76
10	0 → 19	561.47	561.71	29	1 → 15	581.00	581.24
11	0 → 18	564.40	564.77	30	1 → 14	584.50	584.69
12	0 → 17	567.47	567.67	31	2 → 21	569.16	569.57
13	0 → 16	570.63	570.89	32	2 → 20	572.17	572.36
14	0 → 15	573.87	573.07	33	2 → 19	575.13	575.34
15	0 → 14	577.25	577.58	34	2 → 18	578.28	578.54
16	1 → 28	544.93	544.46	35	2 → 17	581.50	581.75
17	1 → 27	547.18	547.43	36	2 → 16	584.85	585.02
18	1 → 26	549.58	549.83	37	2 → 15	588.26	588.34
19	1 → 25	552.02	552.23	38	2 → 14	588.72	589.28

Tabelle 4: Elektronenübergänge im Jod-Absorptionsspektrum bei $T = 90^\circ \text{C}$.

3.7.2 Schwingungsenergie und Anharmonizitätskonstante

Gemäß [1] ist die Energiedifferenz $\Delta E(\nu')$ zwischen zwei Absorptionslinien, welche Übergänge von gleichen Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes in benachbarte Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten Zustands wiedergibt, durch eine lineare Funktion folgender Form gegeben:

$$\Delta E(\nu') = a - b\nu' \quad (9)$$

Dabei bezeichnet $a = \tilde{\nu}'_0(1 - 2x'_e)$ den y-Achsenabschnitt und $b = -2x'_e\tilde{\nu}'_0$ die Steigung der Geraden. Für die Schwingungsenergie $\tilde{\nu}'_0$ und die Anharmonizitätskonstante x'_e gelten somit folgende Relationen:

$$\tilde{\nu}'_0 = a - b \quad (10)$$

$$x'_e = -\frac{b}{2(a - b)} \quad (11)$$

Wir betrachten nun Energiedifferenzen $\Delta E(\nu')$ für Übergänge des Typs $0 \rightarrow \nu'$. Dabei greifen wir auf die im vorherigen Versuchsteil gewonnenen Daten zur Identifizierung der Banden zurück und betrachten jeweils eine Wellenlänge $\lambda_{\nu'}$ und subtrahieren die entsprechende Wellenzahl von der Wellenzahl der direkt benachbarten Wellenlänge $\lambda_{\nu'+1}$:

$$\Delta E(\nu') = \frac{1}{\lambda_{\nu'+1}} - \frac{1}{\lambda_{\nu'}} \quad (12)$$

Für den Größtfehler gemäß der Fehlerfortpflanzung nach GAUSS gilt unter der Annahme $\Delta\lambda_{\nu'+1} = \Delta\lambda_{\nu'} =: \Delta\lambda = 0,03 \text{ nm}$ (Fehler bei der Bandenidentifizierung):

$$\Delta[\Delta E(\nu')] = \Delta\lambda \cdot \left(\frac{1}{\lambda_{\nu'+1}^2} + \frac{1}{\lambda_{\nu'}^2} \right) \quad (13)$$

ν'	$\lambda_{\nu'} / \text{nm}$	$\lambda_{\nu'+1} / \text{nm}$	$\Delta E(\nu') / \text{cm}^{-1}$
16	570.89	567.67	99.36 ± 1.85
17	567.67	564.77	90.45 ± 1.87
18	564.77	561.71	96.46 ± 1.89
19	561.71	558.89	89.83 ± 1.91
20	558.89	556.31	82.98 ± 1.93
21	556.31	553.62	87.34 ± 1.95
22	553.62	550.70	95.78 ± 1.97
23	550.70	548.27	80.48 ± 1.99
24	548.27	545.72	85.23 ± 2.01
25	545.72	543.41	77.90 ± 2.02
26	543.41	541.19	75.49 ± 2.04

Tabelle 5: Energiedifferenzen für benachbarte Übergänge des Typs $0 \rightarrow \nu'$.

In der Tabelle 5 sind die Energiedifferenzen für die Übergänge $0 \rightarrow 16$ bis $0 \rightarrow 26$ samt Fehler dargestellt. Wir tragen nun $\Delta E(\nu')$ über ν' auf (vgl. Abbildung 13) und führen eine lineare Regression durch, um die Konstanten a und b aus Gleichung 9 zu ermitteln. Dieses Verfahren wird als BIRGE-SPONER-Extrapolation bezeichnet und führt auf $a =$

$(127,3 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$ und $b = (-1,9 \pm 0,5) \text{ cm}^{-1}$. Durch Einsetzen in die Gleichungen 10 und 11 lassen sich die gesuchten Größen $\tilde{\nu}'_0$ und x'_e ermitteln. Für deren Größtfehler gilt:

$$\Delta\tilde{\nu}'_0 = \Delta a + \Delta b \quad (14)$$

$$\Delta x'_e = \frac{b \cdot \Delta a + a \cdot \Delta b}{2(a - b)^2} \quad (15)$$

Wir können nun schließlich als Ergebnis festhalten:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}'_0 &= (129,2 \pm 10,4) \text{ cm}^{-1} \\ x'_e &= (7,4 \pm 2,4) \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

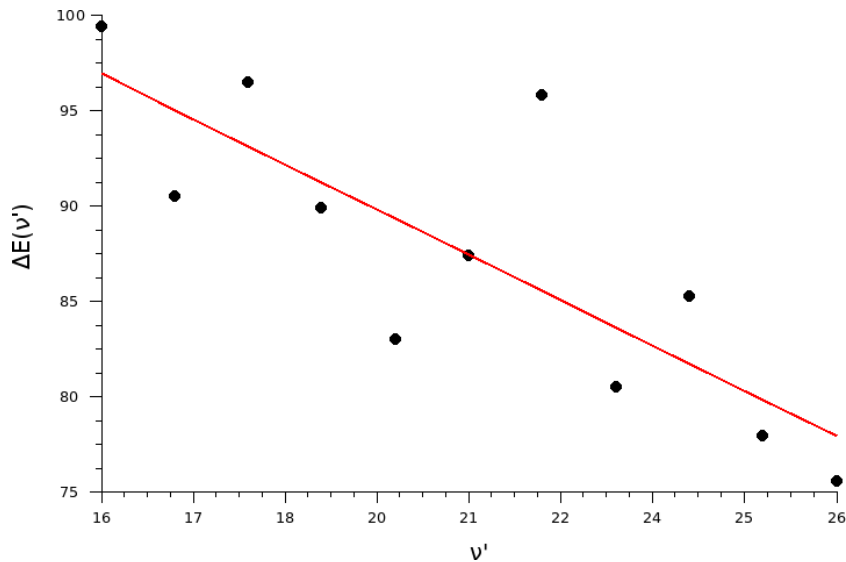


Abb. 13: Energiedifferenzen für benachbarte Übergänge des Typs $0 \rightarrow \nu'$.

3.7.3 Bestimmung der Dissoziationsenergie im angeregten Zustand

In diesem Abschnitt soll die Dissoziationsenergie D'_0 (gemessen von Grundzustand aus) im ersten angeregten Zustand bestimmt werden. Aus [1] ist das maximale Schwingungsniveau ν'_{max} bekannt, nach dem es zur Dissoziation des Jod-Moleküls kommt:

$$\nu'_{max} = \frac{1}{2x'_e} - 1 \quad (16)$$

Die Dissoziationsenergie D'_e (gemessen von $E = 0$ aus) gibt die Energie $E'_{\nu_{max}}$ an eben dieser Stelle wieder und nach einigen Umformungen ergibt sich für den Fall $|x'_e| \ll 1$:

$$D'_e = E'_{\nu_{max}} \approx \frac{\tilde{\nu}'_0}{4x'_e} \quad (17)$$

Nun können wir einen Ausdruck für D'_0 formulieren:

$$D'_0 = D'_e - E'_0 = \frac{\tilde{\nu}'_0}{4x'_e} - \frac{1}{2}\tilde{\nu}'_0 \quad (18)$$

Für den Fehler von D'_0 gilt gemäß Fehlerfortpflanzung nach GAUSS:

$$\Delta D'_0 = \frac{\tilde{\nu}'_0 \cdot \Delta x'_e}{4x_e'^2} + \left(\frac{1}{4x'_e} + \frac{1}{2} \right) \cdot \Delta \tilde{\nu}'_0 \quad (19)$$

Wir setzen nun die im vorherigen Abschnitt bestimmten Werte für $\tilde{\nu}'_0$ und x'_e sowie deren Fehler ein und erhalten eine Dissoziationsenergie im angeregten Zustand von:

$$D'_0 = (4330,6 \pm 1760,5) \text{ cm}^{-1}$$

3.7.4 Bestimmung der Konvergenzstelle

Die Konvergenzstelle $\tilde{\nu}_K$ ist jene Wellenzahl, welche einen Übergang von einem Schwingungsniveau im elektronischen Grundzustand zu dem Schwingungsniveau an der Kontinuumsgrenze im ersten elektronisch angeregten Zustand repräsentiert. Wir bestimmen $\tilde{\nu}_K$ zunächst durch Ablesen aus dem Absorptionsspektrum bei $T = 90^\circ \text{ C}$ (vgl. Abbildung 11). Die Konvergenzstelle ist hier am globalen Minimum des Verlaufs im Bereich um 500 nm zu finden und liegt genauer bei einer Wellenlänge von $(498,86 \pm 0,03) \text{ nm}$. Dies entspricht einer Wellenzahl von $\tilde{\nu}_{K,1} = (20045,7 \pm 1,2) \text{ cm}^{-1}$.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Konvergenzstelle ist durch einen Zusammenhang mit der Dissoziationsenergie D'_0 des ersten angeregten Zustandes gegeben. Aus [1] ist folgende Relation für einen Übergang der Form $E_{\nu'' \rightarrow \nu'}$ bekannt:

$$E_{\nu'' \rightarrow \nu'} = \tilde{\nu}_K + E_{0''} - E_{\nu''} - D'_0 - E_{0'} + E_{\nu'} \quad (20)$$

Betrachten wir nun Übergänge der Form $0 \rightarrow \nu'$, setzen also $\nu'' = 0$, hebt sich der Term $E_{0''} - E_{\nu''}$ gerade weg und wir erhalten durch Umstellen nach $\tilde{\nu}_K$:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_K &= E_{0 \rightarrow \nu'} + D'_0 + E_{0'} - E_{\nu'} \\ &= E_{0 \rightarrow \nu'} + D'_e - E_{\nu'}\end{aligned}\quad (21)$$

D'_e ist bekannt aus Gleichung 17. Für den Fehler von D'_e gilt:

$$\Delta D'_e = \frac{\Delta \tilde{\nu}'_0}{4x'_e} + \frac{\tilde{\nu}'_0 \cdot \Delta x'_e}{4x_e'^2}\quad (22)$$

Für die Energie $E_{\nu'}$ gilt folgender Ausdruck:

$$E_{\nu'} = \tilde{\nu}'_0 \cdot \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - x'_e \tilde{\nu}'_0 \cdot \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2\quad (23)$$

Der Fehler von $E_{\nu'}$ ist entsprechend gegeben durch:

$$\Delta E_{\nu'} = \left[\left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - x'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \cdot \Delta \tilde{\nu}'_0 + \tilde{\nu}'_0 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \cdot \Delta x'_e\quad (24)$$

Damit können wir nun einen beliebigen Übergang der Form $0 \rightarrow \nu'$ wählen und $\tilde{\nu}_K$ gemäß Gleichung 21 bestimmen. Da die Definitionsgleichung aus einer reinen Summe besteht, ist der Größtfehler für $\tilde{\nu}_K$ gleich der Summe der Fehler der summierten Größen. Wir betrachten nun den Übergang $0 \rightarrow 20$ aus dem Jod-Absorptionsspektrum (vgl. Tabelle 4) bei der Wellenlänge $\lambda = (558,89 \pm 0,03)$ nm. Dies entspricht dem Energiewert $E_{0 \rightarrow 20} = (17892,6 \pm 1)$ cm⁻¹. Der Zahlenwert für die Dissoziationsenergie beträgt $D'_e = (4395,2 \pm 1765,7)$ cm⁻¹. Und schließlich gilt $E_{20} = (3048,2 \pm 309,6)$ cm⁻¹. Damit können wir für die Konvergenzstelle festhalten:

$$\tilde{\nu}_{K,2} = (19238,9 \pm 2076,2) \text{ cm}^{-1}$$

Damit liegen die mit beiden Verfahren ermittelten Werte für die Konvergenzstelle $\tilde{\nu}_K$ in einem ähnlichen Bereich. Allerdings ist der Fehler beim zweiten Verfahren weitaus größer. Daher wird in den weiteren Berechnungen die durch Ablesen bestimmte Konvergenzstelle $\tilde{\nu}_{K,1}$ benutzt.

3.7.5 Schwingungsenergie im elektronischen Grundzustand

Die Schwingungsenergie $\tilde{\nu}_0''$ lässt sich bestimmen, indem man Übergänge aus unterschiedlichen Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes in das gleiche Schwingungsniveau des ersten elektronisch angeregten Zustandes betrachtet. Für diese Energiedifferenzen gilt folgender Zusammenhang:

$$\Delta E(\nu'') = \tilde{\nu}_0'' - 2x_e''\tilde{\nu}_0''(\nu'' + 1) \quad (25)$$

Wir betrachten hier Energiedifferenzen zwischen Übergängen der Form $0 \rightarrow \nu'$ und $1 \rightarrow \nu'$. Es gilt daher für $\Delta E(\nu'')$:

$$\begin{aligned} \Delta E(\nu'') &= E_{0 \rightarrow \nu'} - E_{1 \rightarrow \nu'} \\ &= D_e'' - E_{0''} + \tilde{\nu}_A - D_e' + E_{\nu'} \\ &\quad - D_e'' + E_{1''} - \tilde{\nu}_A + D_e' - E_{\nu'} \\ &= E_{1''} - E_{0''} \end{aligned} \quad (26)$$

Die beiden Energien $E_{1''}$ und $E_{0''}$ liegen sehr „tief“ in der Mulde des MORSE-Potentials. Dort wird das Potential sehr gut durch die harmonische Näherung beschrieben. Darum können wir hier die Anharmonizität vernachlässigen, da in unsere Berechnungen keine höher angeregten Zustände eingehen, welche eine explizite anharmonische Beschreibung erfordern. Damit gilt in guter Näherung:

$$\Delta E(\nu'') \approx \tilde{\nu}_0'' \quad (27)$$

ν'	$\lambda_{0 \rightarrow \nu'} / \text{nm}$	$\lambda_{1 \rightarrow \nu'} / \text{nm}$	$\Delta E(\nu'') / \text{cm}^{-1}$
14	577.58	584.69	210.54 ± 1.78
15	573.07	581.24	245.28 ± 1.80
16	570.89	577.76	208.28 ± 1.82
17	567.67	574.73	216.39 ± 1.84
18	564.77	571.54	209.73 ± 1.86
19	561.71	568.60	215.72 ± 1.88
20	558.89	565.61	212.58 ± 1.90
21	556.31	562.97	212.65 ± 1.92
22	553.62	560.11	209.30 ± 1.94
23	550.70	557.87	233.38 ± 1.95
24	548.27	554.63	209.15 ± 1.97
25	545.72	552.23	216.02 ± 1.99
26	543.41	549.83	214.87 ± 2.01
27	541.19	547.43	210.62 ± 2.03

Tabelle 6: Energiedifferenzen $\Delta E(\nu'')$ zwischen Übergängen $0 \rightarrow \nu'$ und $1 \rightarrow \nu'$.

Die Energiedifferenzen sollten also äquidistant sein. In Tabelle 6 sind nun die genannten Energiedifferenzen zwischen Übergängen in gleiche Schwingungsniveaus der Typen

$0 \rightarrow \nu'$ und $1 \rightarrow \nu'$ für das aufgenommene Jod-Absorptionsspektrum dargestellt. Der Mittelwert aller betrachteten Energiedifferenzen gibt nun die gesuchte Schwingungsenergie wieder:

$$\tilde{\nu}_0'' \approx \Delta \bar{E}(\nu'') = (216 \pm 10,5) \text{ cm}^{-1}$$

3.7.6 Dissoziationsenergien im elektronischen Grundzustand

Die Dissoziationsenergien D_0'' und D_e'' des elektronischen Grundzustandes sind nun zu bestimmen. Mit der Energiedifferenz $\tilde{\nu}_A$ zwischen den Dissoziationsgrenzen des elektronischen Grundzustandes und des ersten elektronisch angeregten Zustandes gilt für D_0'' :

$$D_0'' = \tilde{\nu}_K - \tilde{\nu}_A \quad (28)$$

Die Konvergenzstelle wurde bereits bestimmt (wir verwenden hier $\tilde{\nu}_{K,1}$) und $\tilde{\nu}_A = 7602,7 \text{ cm}^{-1}$ ist in [1] gegeben. Allerdings liegt keine Fehlerangabe für $\tilde{\nu}_A$ vor. Darum müssen wir annehmen, dass der Fehler für D_0'' allein von dem Fehler für $\tilde{\nu}_{K,1}$ abhängt. Damit erhalten wir schließlich:

$$D_0'' = (12443 \pm 1,2) \text{ cm}^{-1}$$

Die Dissoziationsenergie D_e'' des elektronischen Grundzustandes lässt sich über folgende Beziehung bestimmen:

$$D_e'' = D_0'' + E_{0''} \quad (29)$$

Bei erneuter Vernachlässigung der Anharmonizität gilt für die Nullpunktsschwingungsenergie im Grundzustand:

$$E_{0''} = \frac{1}{2} \tilde{\nu}_0'' \quad (30)$$

Für den Fehler von D_e'' gilt entsprechend:

$$\Delta D_e'' = \Delta D_0'' + \frac{1}{2} \Delta \tilde{\nu}_0'' \quad (31)$$

Damit lässt sich nun die Dissoziationsenergie D_e'' berechnen:

$$D_e'' = (12551 \pm 6,5) \text{ cm}^{-1}$$

3.7.7 Bestimmung des Potentialverlaufes

Das MORSE-Potential wird wie folgt beschrieben:

$$P(r) = D_e \cdot (1 - e^{-\beta(r-r_e)})^2 \quad (32)$$

mit:

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 \cdot c \cdot \mu}{h \cdot D_e}} \cdot \tilde{\nu}_0 \quad (33)$$

Mit Hilfe der gewonnenen Messdaten für $\tilde{\nu}_0$ und D_e können wir nun den Potentialverlauf für den elektronischen Grundzustand und den ersten elektronisch angeregten Zustand des Jod-Moleküls graphisch darstellen. Für die übrigen Konstanten gilt gemäß [1]:

reduzierte Masse des Jod-Moleküls: $\mu = 63,45 \text{ u} = 1,054 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$

Gleichgewichtsabstand im Grundzustand: $r_e'' = 2,666 \text{ \AA} = 2,666 \cdot 10^{10} \text{ m}$

Gleichgewichtsabstand im angeregten Zustand: $r_e' = 3,024 \text{ \AA} = 3,024 \cdot 10^{10} \text{ m}$

Die beiden Potentialverläufe sind in Abbildung 14 dargestellt.

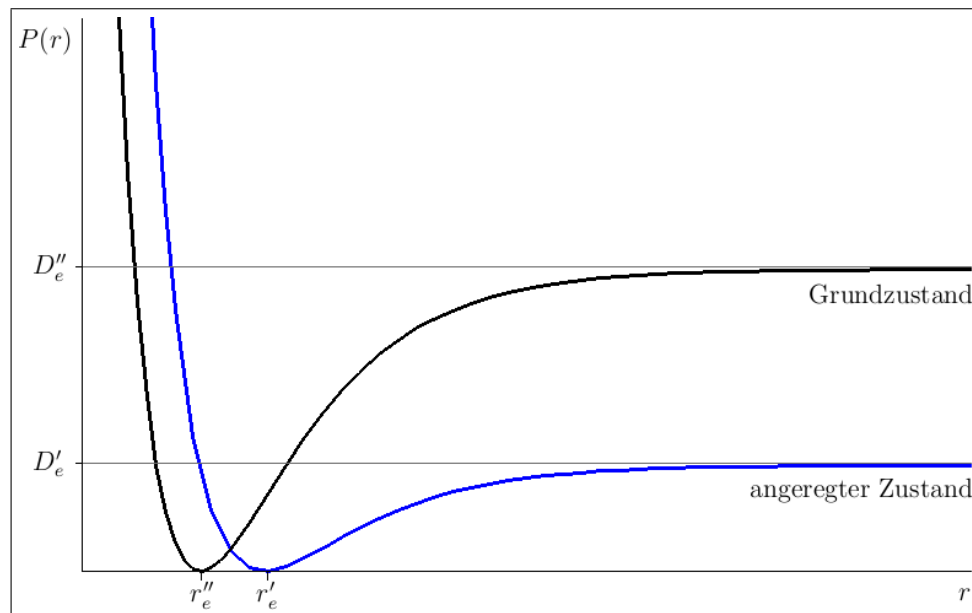


Abb. 14: Potentialverläufe $P(r)$ für den angeregten und den Grundzustand.

3.7.8 Diskussion der Ergebnisse anhand von Literaturdaten

Die Tabelle 7 zeigt alle gemessenen und errechneten Größen für das Jod-Absorptionsspektrum. Zum Vergleich werden Literaturwerte aus [3] und [2] herangezogen. Die Schwingungsenergien $\tilde{\nu}'_0$ und $\tilde{\nu}''_0$, sowie die Anharmonizitätskonstante x'_e stimmen gut mit den Literaturwerten überein, welche innerhalb des Fehlerbereiches der Messwerte liegen. Die Fehler der Messwerte sind hier allerdings recht groß, was mit dem Verfahren zur Bestimmung der Werte zusammenhängt. So ist die BIRGE-SPONER-Extrapolation zur Bestimmung von $\tilde{\nu}'_0$ und x'_e kein exaktes Modell, da für hohe Anregungen auch Anharmonizitätskonstanten höherer Ordnungen wichtig werden und damit kein linearer Verlauf mehr vorliegt.

GRÖSSE	MESSWERT	LIT.-WERT [3]	LIT.-WERT [2]
$\tilde{\nu}'_0$	$(129,2 \pm 10,4) \text{ cm}^{-1}$	$125,7 \text{ cm}^{-1}$	128 cm^{-1}
x'_e	$(7,4 \pm 2,4) \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	—
$\tilde{\nu}''_0$	$(216 \pm 10,5) \text{ cm}^{-1}$	$214,5 \text{ cm}^{-1}$	214 cm^{-1}
$\tilde{\nu}_{K,1}$	$(20045,7 \pm 1,2) \text{ cm}^{-1}$	20000 cm^{-1}	20000 cm^{-1}
$\tilde{\nu}_{K,2}$	$(19238,9 \pm 2076,2) \text{ cm}^{-1}$	20000 cm^{-1}	20000 cm^{-1}
D'_0	$(4330,6 \pm 1760,5) \text{ cm}^{-1}$	4352 cm^{-1}	4402 cm^{-1}
D''_0	$(12443 \pm 1,2) \text{ cm}^{-1}$	—	12410 cm^{-1}
D'_e	$(4395,2 \pm 1765,7) \text{ cm}^{-1}$	—	4460 cm^{-1}
D''_e	$(12551 \pm 6,5) \text{ cm}^{-1}$	—	12517 cm^{-1}

Tabelle 7: Mess- und Literaturwerte für das Jod-Absorptionsspektrum im Vergleich.

Die Konvergenzstelle $\tilde{\nu}_K$ wurde auf zwei Verfahren bestimmt, wobei das Ablesen aus der Grafik ($\tilde{\nu}_{K,1}$) aufgrund des sehr kleinen Fehlers das bessere Ergebnis liefert. Die zweite Methode bezieht bereits berechnete Größen mit ein, welche selbst schon über einen recht großen Fehler verfügen. Daher ist $\tilde{\nu}_{K,2}$ der ungenauere der beiden Werte.

Auch die Dissoziationsenergien stimmen in erster Näherung gut mit den Literaturwerten überein. Die Dissoziationsenergien des ersten elektronisch angeregten Zustandes (D'_0 und D'_e) weisen dabei weitaus größere Fehler auf, da auch hier wieder stark fehlerbehaftete Größen in die Berechnung einbezogen werden. Die Abweichung von Literaturwert beträgt 1,5% bzw. 1,6%. Die Dissoziationsenergien des elektronischen Grundzustandes (D''_0 und D''_e) hingegen weisen eine viel geringere Unsicherheit auf. Die Abweichungen vom Literaturwert betragen hier etwa 0,3%.

Literatur

- [1] T. HOYER: *Versuchsanleitung zum FPR-Versuch „Spektroskopie am Jod-Molekül“*. Stand: Januar 2008.
- [2] K. H. HELLWEGE: *Einführung in die Physik der Molekeln*. Springer-Verlag, Berlin [u.a] 1990.
- [3] G. HERZBERG: *Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York 1979.
- [4] R. W. ATKINS: *Physikalische Chemie*. Wiley-Vch, Weinheim [u.a.] 2001.
- [5] H. KUCHLING: *Taschenbuch der Physik*. Fachbuchverlag, Leipzig 2004.
- [6] I. J. MCNAUGHT: The Electronic Spectrum of Iodine Revisited. *Journal of Chemical Education*, Ausgabe 57 Nr. 2, Februar 1980.
- [7] R. B. SNADDEN: The Iodine Spectrum Revisited. *Journal of Chemical Education*, Ausgabe 64 Nr. 11, November 1987.
- [8] Artikel *Schwarzer Körper*. In: Wikipedia, die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 14. Januar 2008. URL: http://de.wikipedia.org/wiki/Schwarzer_K%C3%B6rper
- [9] Internetseite *Jod*. Stand: 29. Januar 2008. URL: <http://www.periodensystem.info/elemente/iod.htm>
- [10] Internetseite *Fragenkatalog Technische Details*. Universität Erlangen. Stand: 29. Januar 2008. URL: http://www2.chemie.uni-erlangen.de/people/Markus_Hemmer/aaskurs/qttech.htm
- [11] Internetseite *Fotomultiplier*. CES Karlsruhe. Stand: 29. Januar 2008. URL: <https://ces.karlsruhe.de/culm/physiktechnik/kernphysik/fotomultiplier.htm>
- [12] Internetseite *Diskrete Energieniveaus von Atomen*. Stand: 30. Januar 2008. URL: http://www.solstice.de/grundl_d_tph/msm_wirkq/msm_wirkq_zus1.html

Hinweis: Alle im Protokoll verwendeten Grafiken sind – soweit nicht anders gekennzeichnet – selbsterstellt und somit urheberrechtlich geschützt! Eine weitere Nutzung ist nur in Rücksprache mit den Autoren und unter genauer Quellenangabe möglich.