

Optische Messungen am OH-Radikal (A7)

Christopher Bronner, Frank Essenberg
Freie Universität Berlin
Tutor: Dr. Otto

23. Juni 2007
Versuchsdurchführung am 25. Juni 2007

1 Vorbereitung

1.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Zur Beschreibung eines zweiatomigen Moleküls AB verwendet man die Born-Oppenheimer-Näherung, in der die Kern- und die Elektronenbewegung separiert werden. Die Elektronenbewegung wird durch die erste Schrödingergleichung

$$\left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m_e} + H_{Coul} \right) \psi^{el}(\vec{r}, \vec{r}_i) = W^{el}(r) \psi^{el}(\vec{r}, \vec{r}_i)$$

beschrieben. Darin bezeichnet \vec{r} bzw. r den Abstandsvektor (und seinen Betrag) der Kerne, \vec{r}_i den Ortsvektor der N Elektronen und

$$H_{Coul} = \underbrace{\frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}}}_{\text{Kern-Kern}} + \underbrace{\sum_{i>j} \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\text{Elektron-Elektron}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z_A}{r_{Ai}} + \frac{Z_B}{r_{Bi}} \right)}_{\text{Kern-Elektronen}}$$

den Hamilton-Operator der Coulomb-Wechselwirkung aller beteiligten Teilchen. Die Energieeigenwerte der Elektronenbewegung, W_n^{el} , sind vom Kernabstand abhängig und durch einen Parameter n quantisiert, wobei $n = 0$ den Grundzustand bedeutet, den man bei r_e willkürlich gleich Null setzt.

Beim Ändern des Kernabstandes muss Energie aufgewendet werden (oder sie wird frei), da sich die Elektronenverteilung ändert. Daher können die Elektronenenergien als Potential der Kerndynamik betrachtet werden. Die Kernbewegung wird also durch

$$\left(\frac{p_A^2}{2m_A} + \frac{p_B^2}{2m_B} + P(r_{AB}) \right) \psi^{AB}(\vec{r}_A, \vec{r}_B) = W^{AB} \psi^{AB}(\vec{r}_A, \vec{r}_B)$$

beschrieben. Dabei ist $P(r_{AB}) = W^{el}(r_{AB})$. Der Potentialverlauf für die Kernbewegung ist in Abb. 1 dargestellt.

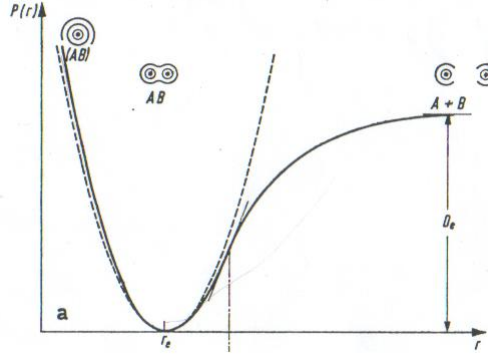


Abbildung 1: Potentialverlauf für ein zweiatomiges Molekül (aus [2])

Das Potential $P(r_{AB})$ kann für kleine Auslenkungen aus dem Gleichgewichtsabstand r_e durch einen harmonischen Oszillator genähert werden, wie auch in der Grafik gezeigt.

Allgemein lässt sich die Energie der durch die beiden Atome dargestellten „Hantel“ durch vier Komponenten beschreiben: Schwingung (Vibration), Rotation um den Schwerpunkt, Translation des Schwerpunkts und Elektronenenergie.

$$W = W^{el}(r_e) + W^{vib} + W^{rot} + \underbrace{W^{trans}}_{\approx 0}$$

Die Translationskomponente wird vernachlässigt, da nur die innere Energie des Moleküls interessiert.

1.2 Rotationsenergie

Im Bild der starren Hantel bestehend aus den beiden Kernen ergibt sich mit dem Trägheitsmoment¹ $\theta_e = \mu r_e^2$ und dem Drehimpuls \vec{J} der Hantel ein quantenmechanischer Hamilton-Operator

$$H^{rot} = \frac{1}{2} \theta_e \omega^2 = \frac{J^2}{2\theta_e}$$

mit den Energieeigenwerten

$$W^{rot} = \frac{\hbar^2}{2\theta_e} J(J+1)$$

mit $J = 0, 1, 2, \dots$ Die Eigenfunktionen sind die Kugelflächenfunktionen.

Berücksichtigt man, dass die Hantel nicht starr ist, wie oben angenommen, sondern ein Dehnungseffekt durch die Fliehkraft auftritt, wird der Hamiltonian (in harmonischer Näherung für das Potential) zu

$$H^{rot} = \frac{J^2}{2\theta_e} - \frac{2}{kr_e^2} \left(\frac{J^2}{2\theta_e} \right)^2,$$

also zu den Energieeigenwerten W^{rot} bzw. den sog. Rotationstermen $F(J)$, die durch Division mit $\hbar c$ entstehen und die Einheit einer Wellenzahl haben.

$$\begin{aligned} W^{rot} &= \frac{\hbar^2}{2\theta_e} J(J+1) - D_e [J(J+1)]^2 \pm \dots \\ F(J) &= B_e J(J+1) - D_e [J(J+1)]^2 \end{aligned} \quad (1)$$

Die Konstanten sind durch $B_e = \frac{\hbar^2}{4\pi c \mu r_e^2}$ bzw. $D_e = \frac{d_e}{\hbar c}$ gegeben und es ist zu beachten, dass $D_e \ll B_e$ ist. Beachtet man den Kopplungseffekt von Rotation und Vibration, müssen die beiden Konstanten

¹ μ bezeichne die reduzierte Masse.

ergänzt werden. Der Gleichgewichtsabstand muss wegen der viel schnelleren Vibration durch einen Mittelwert ersetzt werden und außerdem erhält man eine Abhängigkeit von der Vibrationsquantenzahl v .

$$\begin{aligned} B_v &= B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \\ D_v &= D_e + \beta \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

Die beiden Konstanten α und β sind klein gegen B_e bzw. D_e .

Zwischen den Rotationstermen, die eine Art Energieniveau darstellen², sind nun Übergänge möglich, deren Energiequanten eine Wellenzahl $\tilde{\nu}$ zugeordnet wird.

$$\tilde{\nu} = F(J') - F(J'')$$

Man bezeichnet konventionsgemäß das energetisch höhere Niveau mit einem Strich, das tiefere mit zweien. Für den Drehimpuls gilt nun in der Dipolnäherung die Auswahlregel

$$\Delta J = \pm 1.$$

Man führt eine Nomenklatur für diese Übergänge ein:

$$\begin{array}{ll} \Delta J = -1 & \text{P-Zweig} \\ \Delta J = +1 & \text{R-Zweig} \\ \Delta J = 0 & \text{Q-Zweig} \end{array}$$

Der Fall $\Delta J = 0$ tritt auf, wenn der Drehimpuls parallel zur Molekülachse liegt. Dies schränkt die möglichen Übergangswellenzahlen ein:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}(J) &= F(J+1) - F(J) \\ &= 2B_e(J+1) - 4D_e(J+1)^3 \\ &\approx 2B_e(J+1) \end{aligned}$$

Die Übergangswellenzahlen des Rotationsspektrums sind also äquidistant mit einem Abstand von $2B_e$. Man kann daraus also B_e und über $B_e = \frac{\hbar^2}{4\pi c \mu r_e^2}$ auch den Gleichgewichtsabstand r_e experimentell bestimmen.

1.3 Vibrationsenergie

Zur Beschreibung der Schwingungsbewegung der Kerne gegeneinander verwendet man den Hamilton-Operator

$$\left(\frac{p^2}{2\mu} + P(r) \right) \psi^{vib}(x) = W^{vib} \psi^{vib}(x).$$

Darin ist $x = r - r_e$ und $p = -i\hbar\partial_x$. In der Näherung für den harmonischen Oszillator, $P(r) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2$, erhält man so die Energieeigenwerte

$$W^{vib}(v) = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

mit der Quantenzahl $v = 0, 1, 2, \dots$ und daraus durch Division mit hc die Schwingungsterme

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

²Die „Wellenzahlen“ F entstehen durch Division der Energie durch Konstanten.

mit $\omega_e = \frac{\hbar\omega}{\hbar c} = \frac{\nu}{c}$. Da der Potentialverlauf anharmonisch ist, entwickelt man die Terme in Potenzen von $(v + \frac{1}{2})$.

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + y_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (3)$$

x_e und y_e sind die sog. Anharmonizitätsfaktoren, wobei $y_e \ll x_e \ll 1$.

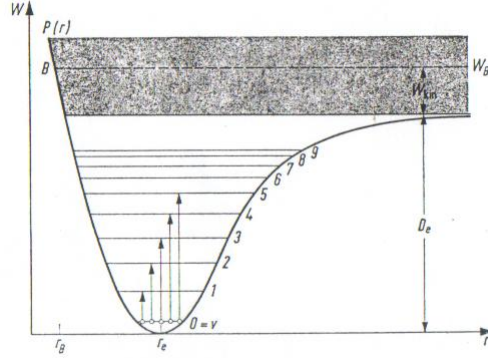


Abbildung 2: Vibrationsniveaus (aus [2])

In Abb. 2 sind die Energieeigenwerte des anharmonischen Vibrationsspektrums zusammen mit dem Potential $P(r)$ dargestellt. Die gebundenen Energiewerte unterhalb der Dissoziationsenergie E_D sind quantisiert, oberhalb erstreckt sich das Dissoziationsgrenzkontinuum.

1.4 Das Rotationsschwingungsspektrum

Kombiniert man die Rotations- und Vibrationsterme, Gln. (1,3), erhält man die Rotationsschwingungsterme.

$$T(v, J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2$$

Darin wurde die vibrationsbedingte Anpassung der Konstanten schon durchgeführt³. Ausgeschrieben also

$$T(v, J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + B_e J(J+1) - D_e [J(J+1)]^2 - \alpha J(J+1) \left(v + \frac{1}{2}\right) - \beta [J(J+1)]^2 \left(v + \frac{1}{2}\right).$$

Das dazugehörige Termschema (für zwei verschiedene Elektronenzustände) ist in Abb. 3 gezeigt. Die grobe Aufspaltung resultiert aus der Vibration, die feine aus der Rotation, jeweils durch die Quantenzahlen v und J gekennzeichnet.

³ $B_e \rightarrow B_v$ und $D_e \rightarrow D_v$.

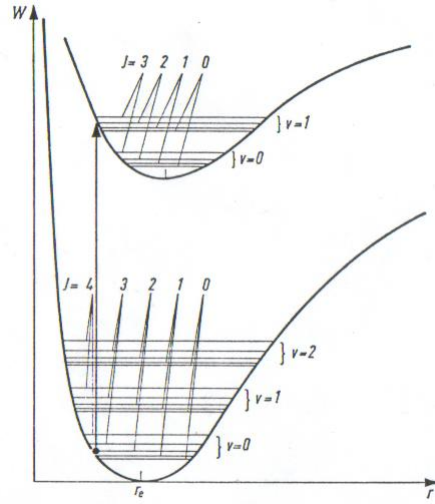


Abbildung 3: Rotationsschwingungsniveaus (aus [2])

Es sind hier nun unter Beachtung der Auswahlregeln

$$\begin{aligned}\Delta J &= \pm 1 \\ \Delta v &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots\end{aligned}$$

folgende Übergänge erlaubt:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} &= T(v', J') - T(v'', J'') \\ &= \omega_e(v' - v'') - x_e\omega_e \left[\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 \right] \\ &\quad + B_{v'}J'(J' + 1) - B_{v''}J''(J'' + 1)\end{aligned}$$

Die Dehnungsglieder wurden hier vernachlässigt.

1.5 Kopplung von Rotation und Elektronenbewegung

Ausgehend vom kugelsymmetrischen Feld eines zweiatomigen Moleküls mit Kernabstand Null führt man gedanklich die Kerne auseinander und erhält ein um die Verbindungsachse rotationssymmetrisches Störfeld, das dem Kugelfeld überlagert ist. Solange der Kernabstand klein ist, ist es tatsächlich als Störung anzusehen.

Der Bahndrehimpuls aller Elektronen des Moleküls, \vec{L} , präzediert nun um die Kernverbindungsachse. Die Projektion auf dieselbe, beschrieben durch L_{AB} , hat die Eigenwerte

$$L_{AB} = M_L \hbar = \pm \Lambda \hbar.$$

Darin ist M_L die magnetische Quantenzahl, die zu \vec{L} gehört und Λ ist als Betrag derselben definiert. Λ ist also eine natürliche Zahl⁴ und man führt für die durch diese Quantenzahl charakterisierten Zustände die Bezeichnungen $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ für die Zahlen $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ ein. Für $\Lambda \neq 0$ ist jeder Term zweifach entartet, nämlich für $\pm \Lambda$. Dies allerdings nur, solange das Molekül nicht rotiert. Tut es das doch, spalten diese Terme auf und erzeugen die sog. Λ -Verdopplung, die ab den Π -Zuständen beobachtet werden kann.

Ist $\Lambda > 0$ erzeugt der Bahndrehimpuls ein achsenparalleles Magnetfeld, um welches der Elektronenspin präzediert und dann einen Eigenwert bzgl der Verbindungsachse annimmt.

$$S_{AB} = \Sigma \hbar,$$

⁴incl. Null

wobei $\Sigma = M_S = S, \dots, -S$.

Durch die Wechselwirkung von Spin und Bahndrehimpuls ergibt sich eine Wechselwirkungsenergie

$$W_{\Lambda+\Sigma} = A\Lambda\Sigma$$

mit der Kopplungskonstanten A . Durch diese Wechselwirkung spalten Terme für verschiedene Bahndrehimpulse Λ in Multipletts auf, die man durch die Schreibweise $^{2S+1}\Lambda_{\Lambda+\Sigma}$ bezeichnet. Im Spektrum sind die Multipletts äquidistant mit einem Abstand von $A\Lambda$ aufgespalten.

1.6 Hunds Fall a und b

Die entscheidenden Größen sind:

- Der Elektronen-Bahndrehimpuls entlang der Molekülachse $|M_L| = \Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots \hat{=} \Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$
- Der Eigendrehimpuls der Elektronen \mathbf{S} . Mit seiner Projektion auf die Molekülachse, $M_S = \Sigma = 0, \pm\frac{1}{2}, \pm 1, \dots$, welche gerade Werte bei gerader und ungerade Werte bei ungerader Elektronenanzahl aufweist.
- Der Drehimpuls der Kernrotation der Kerne \mathbf{N} (nicht der Kernspin).

Wie diese Größen zu dem Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} koppeln hängt von der Wechselwirkung ab. Man unterscheidet zwischen starker und schwacher Kopplung.

1.6.1 Starke Kopplung (Fall a)

Hier wird $\Lambda > 0$ vorausgesetzt, desweiteren soll eine extrem starke Kopplung der Drehimpulse \mathbf{L} und \mathbf{S} an die Molekülachse vorhanden sein. So können wir einfach addieren:

$$J_{\parallel} = (\Lambda + \Sigma) \hbar = \Omega \hbar.$$

Der Gesamtdrehimpuls ist nun immer mindestens so groß wie seine Komponenten:

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots$$

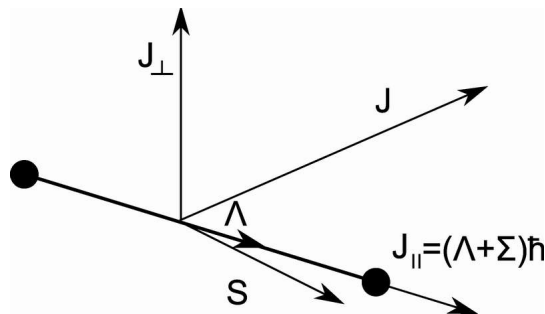


Abbildung 4: Kopplungsfall a. \mathbf{S} und Λ sind fast parallel.

1.6.2 Schwache Kopplung (Fall b)

Im Fall b findet fast keine Λ - \mathbf{S} -Kopplung bei der Bildung von \mathbf{J} statt. In einem Σ -Zustand ($\Lambda = 0$) ist dies natürlich immer der Fall. Aber auch für leichte Kerne ist dies für $\Lambda \neq 0$ gut erfüllt. Um hier das \mathbf{J} zu bilden, koppeln erst $\vec{\Lambda}$ und \mathbf{N} zu einem resultierenden

$$\mathbf{K} = \vec{\Lambda} + \mathbf{N}.$$

Dieses \mathbf{K} ist dann nicht mehr fast senkrecht zu \mathbf{S} und bildet dann

$$J = K + S, K + S - 1, \dots, |K - S|.$$

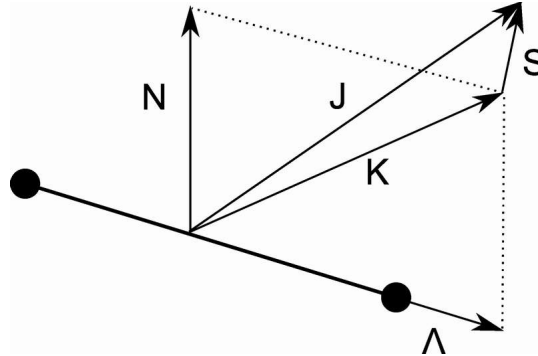


Abbildung 5: Kopplungsfall b. \mathbf{S} und $\mathbf{\Lambda}$ sind fast senkrecht.

1.7 Das OH-Radikal

1.7.1 Übergänge

Beim OH-Radikal handelt es sich um ein Molekül mit Elektronenspin $\frac{1}{2}$, wir werden also Dublett-Zustände vorfinden. Desweiteren liegt der Fall b vor, da wir einen leichten Kern haben und teilweise auch Σ -Zustände, bei denen keine Spin-Bahn-Kopplung vorliegt.

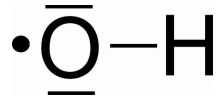


Abbildung 6: Das OH-Radikal

Wir betrachten Übergänge der Art $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$. Wir finden dann folgendes Termschema.

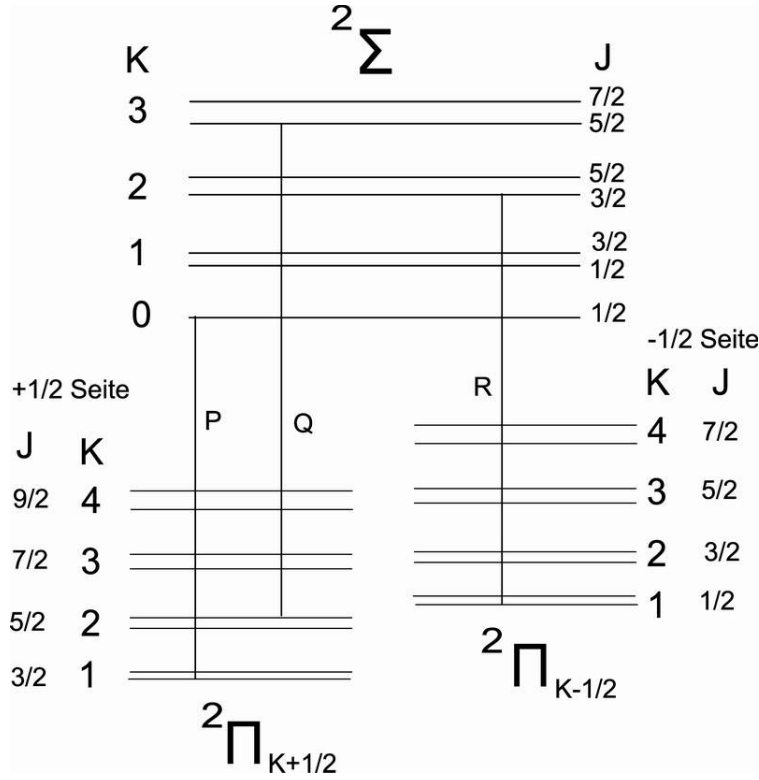


Abbildung 7: Termschema mit der Λ -Verdopplung und drei beispielhaften Übergängen

Hier werden die Auswahlregeln sehr schön deutlich:

$$\begin{aligned}\Delta\Lambda &= 1 \\ \Delta\Sigma &= 0 \\ \Delta J &= 0, \pm 1\end{aligned}$$

Dabei wird nun folgende Nomenklatur eingeführt:

- Im $^2\Sigma_J$ -Bereich werden die Zustände mit $F_i(K)$ bezeichnet, wobei $i \in \{1, 2\}$ ist und $i = 1$ $K + \frac{1}{2}$ bedeutet und $i = 2$ dem Zustand $K - \frac{1}{2}$ entspricht. $F_2(2)$ heißt also $K = 2$ und $J = \frac{3}{2}$.
- Im $^2\Pi_{K+\frac{1}{2}}$ -Bereich werden die Zustände mit $f_1(K)$ bezeichnet. Der aufgrund der Λ -Verdopplung entstehende energetisch höhere Term bekommt noch einen Strich. $f'_1(2)$ bedeutet also $K = 2$, $J = \frac{5}{2}$ und den energetisch höheren Zustand.
- Im $^2\Pi_{K-\frac{1}{2}}$ -Bereich werden die Zustände analog mit $f_2(K)$ bezeichnet.

Nun kann man sich überlegen, wie sich die drei Übergangstypen $Q \rightarrow \Delta J = 0$, $P \rightarrow \Delta J = -1$ und $R \rightarrow \Delta J = +1$ ergeben. Die J -Differenzen ergeben sich immer durch höheren Zustand minus niedrigerem Zustand, und der höhere Zustand habe die Quantenzahl v :

$$\begin{aligned}Q_i(K, v, v') &= F_{i,v}(K) - f'_{i,v}(K) + E(v) - E'(v') \\ R_i(K, v, v') &= F_{i,v}(K+1) - f_{i,v}(K) + E(v) - E'(v') \\ P_i(K, v, v') &= F_{i,v}(K-1) - f_{i,v}(K) + E(v) - E'(v')\end{aligned}$$

Wobei

$$\begin{aligned}E(v) &= \omega^\Sigma(v + \frac{1}{2}) - x^\Sigma(v + \frac{1}{2})^2 \approx \omega^\Sigma(v + \frac{1}{2}) \\ E'(v) &= \omega^\Pi(v + \frac{1}{2}) - x^\Pi(v + \frac{1}{2})^2 \approx \omega^\Pi(v + \frac{1}{2})\end{aligned}$$

Mit den Rotationsenergien:

$$\begin{aligned}
F_1(K) &= B_v^\Sigma K(K+1) - D_v^\Sigma K^2(K+1)^2 + R(K + \frac{1}{2}) \\
F_2(K) &= B_v^\Sigma K(K+1) - D_v^\Sigma K^2(K+1)^2 - R(K + \frac{1}{2}) \\
f_1(K) &= B_{v'}^\Pi \left((K+1)^2 - 1 - \frac{1}{2} \sqrt{4(K+1)^2 + a(a-4)} \right) - D_{v'}^\Pi K^2(K+1)^2 \\
f_2(K) &= B_{v'}^\Pi \left(K^2 - 1 + \frac{1}{2} \sqrt{4K^2 + a(a-4)} \right) - D_{v'}^\Pi K^2(K+1)^2
\end{aligned}$$

1.7.2 Arbeitsgleichungen

Unsere Arbeitsgleichungen sind:

$$\begin{aligned}
B_v^\Pi &= \frac{1}{8K} (R_2(K-1, v, v) - P_2(K+1, v, v) + R_1(K-2, v, v) - P_1(K, v, v)) \\
B_v^\Sigma &= \frac{1}{2(K+1)} R_1(K, v, v) - P_1(K, v, v) \\
\omega^\Sigma &= Q_i(K, 1, 0) - Q_i(K, 0, 0) \\
\omega^\Pi &= Q_i(K, 0, 0) - Q_i(K, 0, 1) \\
D_v^\Sigma &= \frac{1}{(2K+1)^3 + 3(2K+1)} P_1(K, v, v) - R_1(K, v, v) + B_v^\Sigma(4K+2) \\
\alpha^{\Pi, \Sigma} &= B_1^{\Pi, \Sigma} - B_0^{\Pi, \Sigma} \\
B_e^{\Pi, \Sigma} &= \frac{1}{2} (3B_0^{\Pi, \Sigma} - B_1^{\Pi, \Sigma})
\end{aligned}$$

1.7.3 Herleitung der Arbeitsgleichungen

Wir betrachten (Die Rotationsterme heben sich weg):

$$\begin{aligned}
Q_i(K, v=1, v'=0) - Q_i(K, v=0, v'=0) &= E(1) - E'(0) - E(0) + E'(0) \\
&= E(1) - E(0) \approx \omega^\Sigma \\
Q_i(K, v=0, v'=0) - Q_i(K, v=0, v'=1) &= E(0) - E'(0) - E(0) + E'(1) \\
&= E'(1) - E'(0) \approx \omega^\Pi
\end{aligned}$$

An den Stellen, an denen „ \approx “ steht, wurde für kleine K die Inhomogenität bei den Vibrationsenergien weggelassen. Wir betrachten (Die Vibrationsenergien heben sich raus):

$$\begin{aligned}
&R_2(K-1, v, v') - P_2(K+1, v, v') + R_1(K-2, v, v') - P_1(K, v, v') \\
&= \\
&F_{2,v}(K) - f_{2,v'}(K-1) - F_{2,v}(K) + f_{2,v'}(K+1) + F_{1,v}(K-1) - f_{1,v}(K-2) - F_{1,v}(K-1) + f_{1,v}(K) \\
&= \\
&\underbrace{f_2(K+1) + f_1(K)}_{\approx 2B_{v'}^\Pi((K+1)^2-1)} - \underbrace{f_1(K-2) - f_2(K-1)}_{\approx -2B_{v'}^\Pi((K-1)^2-1)} \\
&= \\
&2B_{v'}^\Pi(K^2+2K) - 2B_{v'}^\Pi(K^2-2K) = 8KB_{v'}^\Pi
\end{aligned}$$

An den Stellen, an denen „ \approx “ steht, wurde wegen $B_t^\Pi K(K+1) \gg D_t^\Pi K^2(K+1)^2$ der zweite Term vernachlässigt, da $B_t^\Pi \gg D_t^\Pi$ ist. Dies ist gültig für kleine K Werte.

$$B_{v'}^\Pi = \frac{1}{8K} (R_2(K-1, v, v') - P_2(K+1, v, v') + R_1(K-2, v, v') - P_1(K, v, v'))$$

Wir betrachten (Die Vibrationsernergien heben sich raus):

$$\begin{aligned}
R_1(K, v, v') - P_1(K, v, v') &= F_1(K+1) - f_1(K) - F_1(K-1) + f_1(K) \\
&= F_1(K+1) - F_1(K-1) \\
&\approx B_v^\Sigma (K+1)(K+2) - B_v^\Sigma K(K-1) \\
&= B_v^\Sigma (K^2 + 2K + 1K + 2 - K^2 + K) = B_v^\Sigma (4K + 2)
\end{aligned}$$

An den Stellen, an denen „ \approx “ steht, wurde wegen $B_t^\Pi K(K+1) \gg D_t^\Pi K^2(K+1)^2$ der zweite Term vernachlässigt. Dies ist wieder ur gültig für kleine K Werte.

$$B_v^\Sigma = \frac{1}{2(K+1)} (R_1(K, v, v') - P_1(K, v, v'))$$

Wir betrachten nun (Die Vibrationsernergie heben sich raus):

$$P_1(K, v, v') - R_1(K, v, v') + B_v^\Sigma (4K + 2)$$

Aus der vorigen Aufgabe wissen wir, dass sich durch den letzten Summanden genau die Terme mit dem B_v^Σ wegheben und es bleibt übrig:

$$\begin{aligned}
&P_1(K, v, v') - R_1(K, v, v') + B_v^\Sigma (4K + 2) \\
&= \\
&-D_v^\Sigma K^2(K-1)^2 - R(K - \tfrac{1}{2}) + D_v^\Sigma (K+1)^2(K+2)^2 + R(K + \tfrac{3}{2}) \\
&= \\
&D_v^\Sigma (K+1)^2(K+2)^2 - D_v^\Sigma K^2(K-1)^2 + R \\
&\approx \\
&D_v^\Sigma (K^2(K^2 - 2K + 1) - (K^2 + 2K + 1)(K^2 + 4K + 4)) \\
&= \\
&D_v^\Sigma ((2K+1)^3 + 3(2K+1))
\end{aligned}$$

An der Stelle, an der „ \approx “ steht, wurde der R -Terme weggelassen. Dies ist nur für große K Werte sinnvoll.

$$D_v^\Sigma = \frac{1}{(2K+1)^3 + 3(2K+1)} (P_1(K, v, v') - R_1(K, v, v') + B_v^\Sigma (4K + 2)).$$

Nun erinnern wir uns noch an die Gl. (2).

$$B_v^{\Pi, \Sigma} = B_e^{\Pi, \Sigma} + \alpha^{\Pi, \Sigma} (v + \tfrac{1}{2}) + \beta^{\Pi, \Sigma} (v + \tfrac{1}{2})^2$$

Wir vernachlässigen den β -Term und finden:

$$\begin{aligned}
B_1^{\Pi, \Sigma} - B_0^{\Pi, \Sigma} &= B_e^{\Pi, \Sigma} + \frac{3}{2} \alpha^{\Pi, \Sigma} (v + \tfrac{1}{2}) - B_e^{\Pi, \Sigma} - \frac{1}{2} \alpha^{\Pi, \Sigma} = \alpha^{\Pi, \Sigma} \\
\frac{1}{2} (3B_0^{\Pi, \Sigma} - B_1^{\Pi, \Sigma}) &= \frac{1}{2} \left(3B_e^{\Pi, \Sigma} + \frac{3}{2} \alpha^{\Pi, \Sigma} - B_e^{\Pi, \Sigma} + \frac{1}{2} \alpha^{\Pi, \Sigma} \right) = B_e^{\Pi, \Sigma}
\end{aligned}$$

1.8 Fortrat-Diagramme

Unter einem Fortrat-Diagramm versteht man die Quantenzahl K über der Wellenlänge aufgetragen. Dadurch erhält man eine (transponierte) Parabel für jeden Übergang.

1.9 Literaturwerte

Für die zu bestimmenden Molekülkonstanten stehen uns aus [1] (Abschn. IV, Tab. 2, S. 107) Literaturwerte zur Verfügung, die in Tabelle 1 zusammengetragen sind.

Konstante	Wert / cm^{-1}
ω^Σ	2988,60
ω^Π	3569,59
B_0^Σ	16,961
B_1^Σ	16,129
B_0^Π	18,515
B_1^Π	17,807
B_e^Σ	17,355
B_e^Π	18,871
D_0^Σ	0,00204
D_1^Σ	0,00203
α^Σ	-0,807
α^Π	-0,714

Tabelle 1: Literaturwerte

2 Aufgaben

1. Eichung des Monochromators.
2. Aufnahme der Spektren der vier Emissionsbanden des OH-Radikals mit LABVIEW

$$^2\Sigma(v=0,1) \rightarrow ^2\Pi(v'=0,1).$$

3. Darstellung der Fortrat-Parabeln der vier Emissionsbanden.
4. Bestimmung der Molekülkonstanten ω , B_e , α und D .

3 Messprotokoll und Auswertung

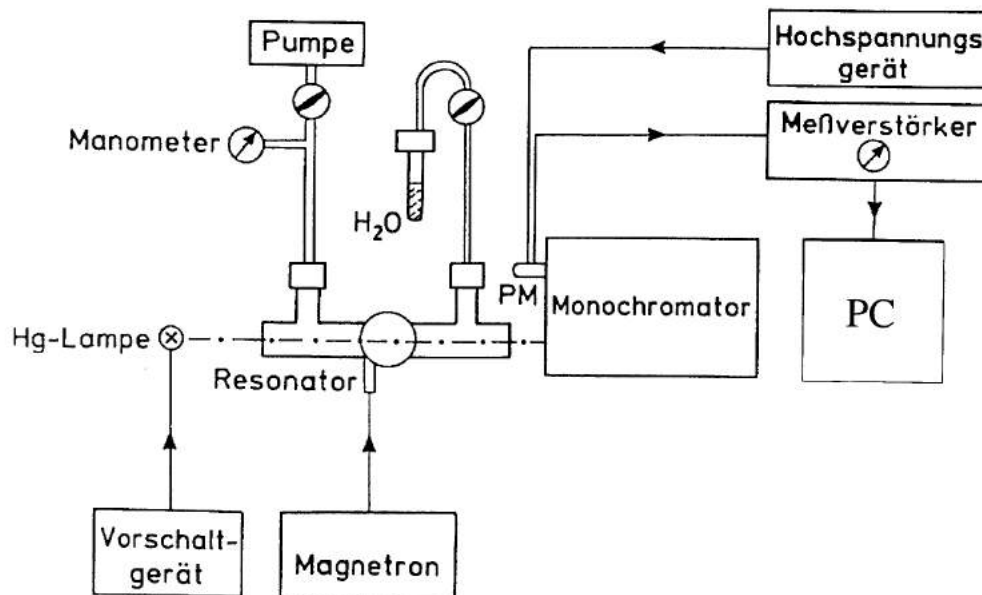


Abbildung 8: schematischer Aufbau.

3.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau besteht im Wesentlichen aus vier Teilen: Eichlampe, Bereitstellung von OH-Radikalen, deren Anregung und Analyse des Spektrums.

- Zur Eichung steht eine einfache Quecksilberdampf-Lampe mit Netzgerät zur Verfügung, deren relevante Spektrallinien in Tabelle 2 aufgelistet sind.
- Zur Erzeugung der OH-Radikale wird mit einer Drehschieberpumpe ein Unterdruck i.d.G.v. 0,1 mbar in einer Glasröhre erzeugt. Durch den Unterdruck verdunsten stetig Wassermoleküle aus einem Behälter, welcher über ein Nadelventiel mit der Glasröhre verbunden ist.

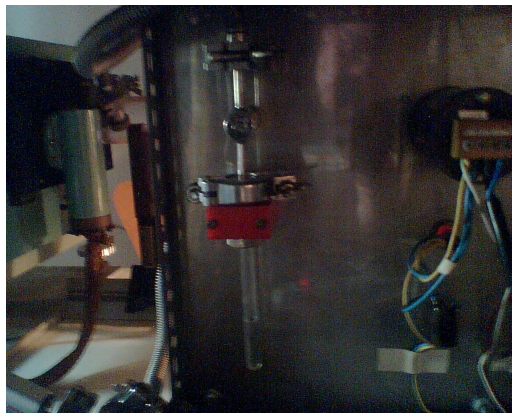


Abbildung 9: Wasservorrat.

- Um anfänglich OH-Radikale aus dem Wasserdampf zu erzeugen, verwenden wir eine Hochspannungs-“Pistole“, die eine elektrische Entladung in der Röhre verursacht. Durch Mikrowellen aus einem Magnetron werden aus diesen wenigen weitere Radikale erzeugt und es entsteht ein stabiles violettes Leuchten bei einer Magnetronleistung von etwa 50 W.
- Die entstehende Strahlung wird durch einen schmalen Spalt in einen Monochromator geleitet, in dem durch Reflexion an einem speziellen Gitter, das nur die erste Beugungsordnung reflektiert, eine Richtungsselektion nach Wellenlänge durchgeführt wird, sodass durch Drehen des Gitters die Wellenlänge gewählt werden kann, die durch einen weiteren Spalt austreten kann, wo das Licht durch einen Photomultiplier verstärkt und das Signal über ein zwischengeschaltetes Ampèremeter zur Aufnahme der Spektren an einen Computer weitergeleitet wird. Das Drehen des Gitters geschieht entweder manuell mit einer Kurbel oder mit einem Elektromotor.



Abbildung 10: Versuchsaufbau. Vorne der Spektrometer. Darüber die Mikrowellenquelle.

3.2 Eichung des Monochromators

Zur Eichung des Monochromators verwendeten wir die Quecksilberdampf-Lampe und fuhren mit dem Monochromator manuell die angegebenen Messbereiche (5020-5500 Sct. und 5860 Sct.) durch.



Abbildung 11: Eichung mit HG Lampe als Quelle.

Die Ergebnisse der Eichung sind in Tabelle 2 und in Abbildung 12 dargestellt.

Anzeige Monochromator / Skt.	Intensität / pA	Wellenlänge gem. Skript / Å	rel. Intensität
5035,1	25	2893,6	30
5089,4	3	2925,4	2
5169,8	180	2967,3	500
5269,1	4800	3021,5	50
5272,8	150	3023,5	8
5276,6	15	3025,6	1
5280,0	27	3027,5	1
5459,4	2500	3125,7	700
5471,4	2700	3131,6 / 3131,8	400 / 500
5855,0	7000	3341,5	32

Tabelle 2: Eichung mittels Hg-Lampe

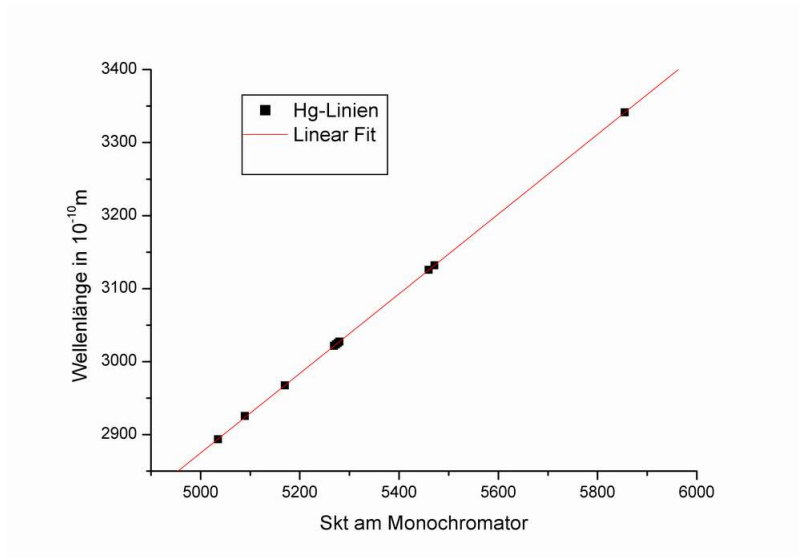


Abbildung 12: Eichkurve

Die stark abweichende Intensitätsverteilung des Spektrallinien können wir nicht erklären, was angesichts der Eichkurve jedoch nichts mit falschen Zuordnungen zu tun zu haben scheint.

Durch die durch lineare Regression vom Messprogramm am PC bestimmten Parameter erhalten wir folgende Umrechnungsvorschrift (X bezeichnet den Wert, der am Monochromator abgelesen wurde in Skt.):

$$\lambda = (148 \pm 5) \text{ \AA} + (0,5453 \pm 0,0009) \frac{\text{\AA}}{\text{Skt.}} \cdot X$$

3.3 Aufnahme der Spektren

Jetzt entfernten wir die Hg-Lampe und ersetzten sie durch die Glasröhre mit den OH-Radikalen und „zündeten“ diese.

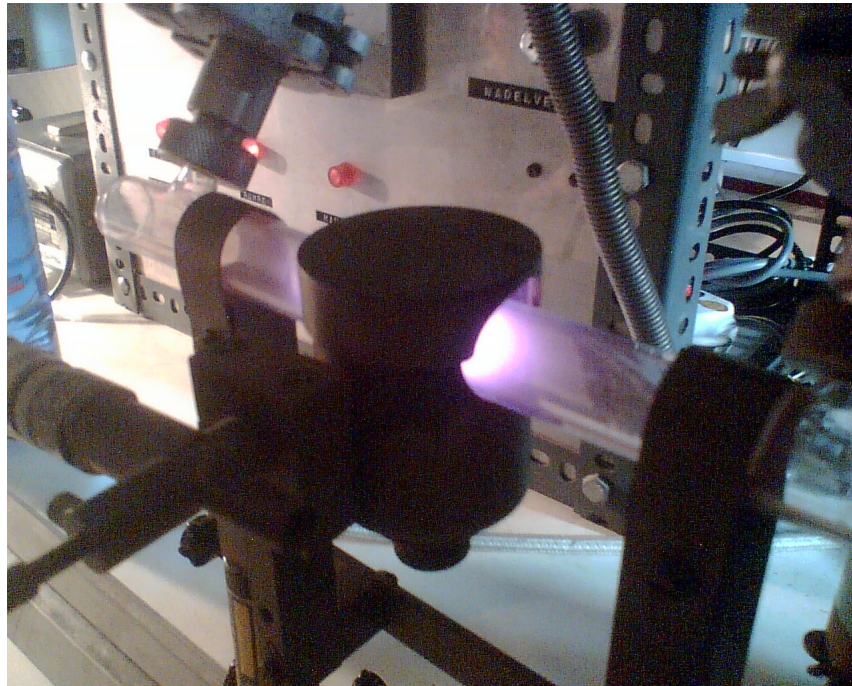


Abbildung 13: Durch Mikrowellen angeregte OH-Radikale

Durch die eben hergeleitete Umrechnungsvorschrift rechneten wir die im Skript gegebenen Messbereiche in Skalenteile um und nahmen die drei Spektren auf. Während der Messung setzten wir Zeitmarken im Spektrum, um später von der Zeitskala (in der der Computer die Spektren aufnahm) über die Skala am Monochromator in Wellenlängen umrechnen zu können. Daraus konnten wir für jede einzelne Messung eine Eichung durchführen.

Nach der Aufnahme der Spektren ordneten wir anhand der Referenzspektren im Platzskript so vielen Peaks wie möglich einen Übergang zu, z.B. P_{123} .

3.3.1 $0 \rightarrow 0$ und $1 \rightarrow 1$

Parameter	Wert
Startwert Skala	5339 Skt.
Endwert Skala	5506 Skt.
Druck	0,2 mbar
Leistung	60 W

Tabelle 3: Messparamter für die erste Messung

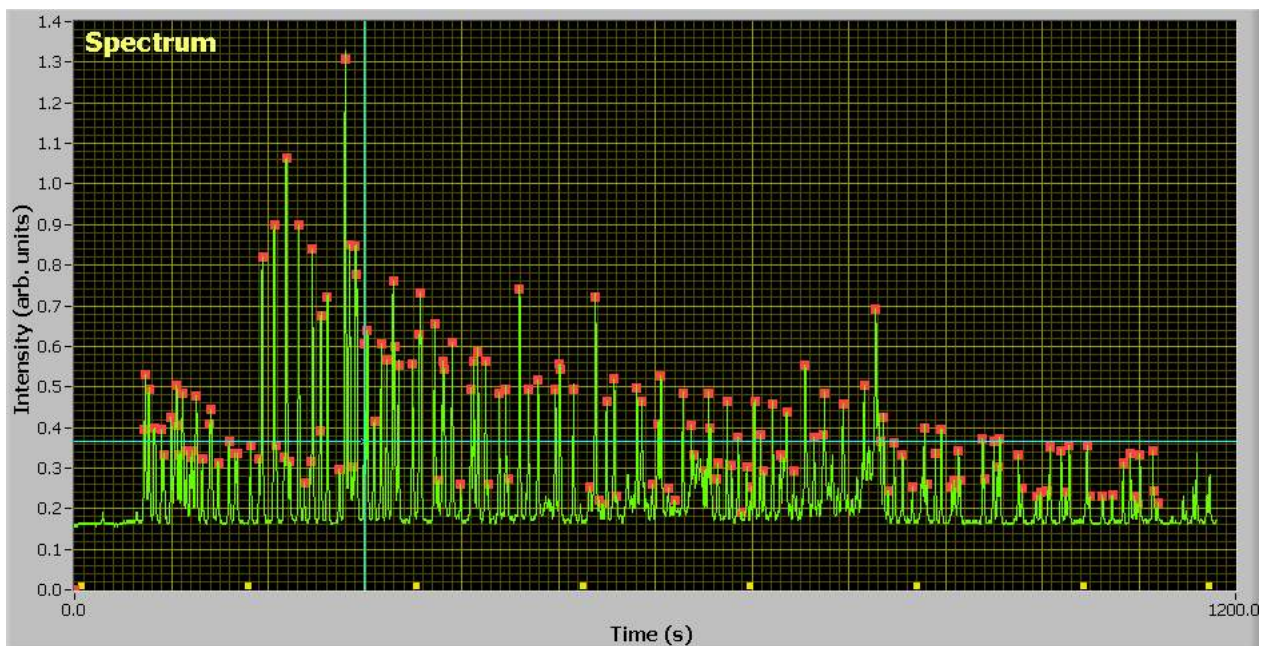


Abbildung 14: Spektrum für die Übergänge $0 \rightarrow 0$ und $1 \rightarrow 1$

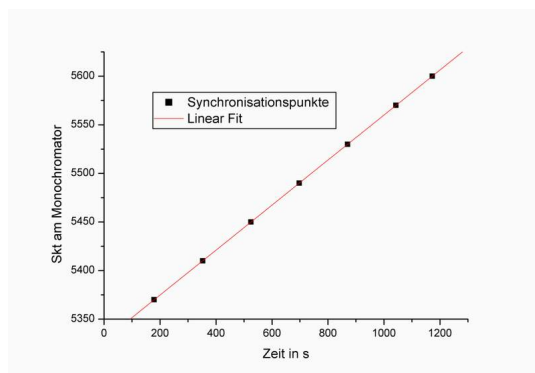


Abbildung 15: Eichkurve für die erste Messung

$$X = (5328,45 \pm 0,05) \text{ Skt.} + (0,2316 \pm 0,0001) \frac{\text{Skt.}}{\text{s}} \cdot t$$

$$\lambda = (3053 \pm 7) \text{ \AA} + (0,1263 \pm 0,0003) \frac{\text{\AA}}{\text{s}} \cdot t$$

3.3.2 $1 \rightarrow 0$

Parameter	Wert
Startwert Skala	4880 Skt.
Endwert Skala	5064 Skt.
Druck	0,2 mbar
Leistung	60 W

Tabelle 4: Messparamter für die zweite Messung

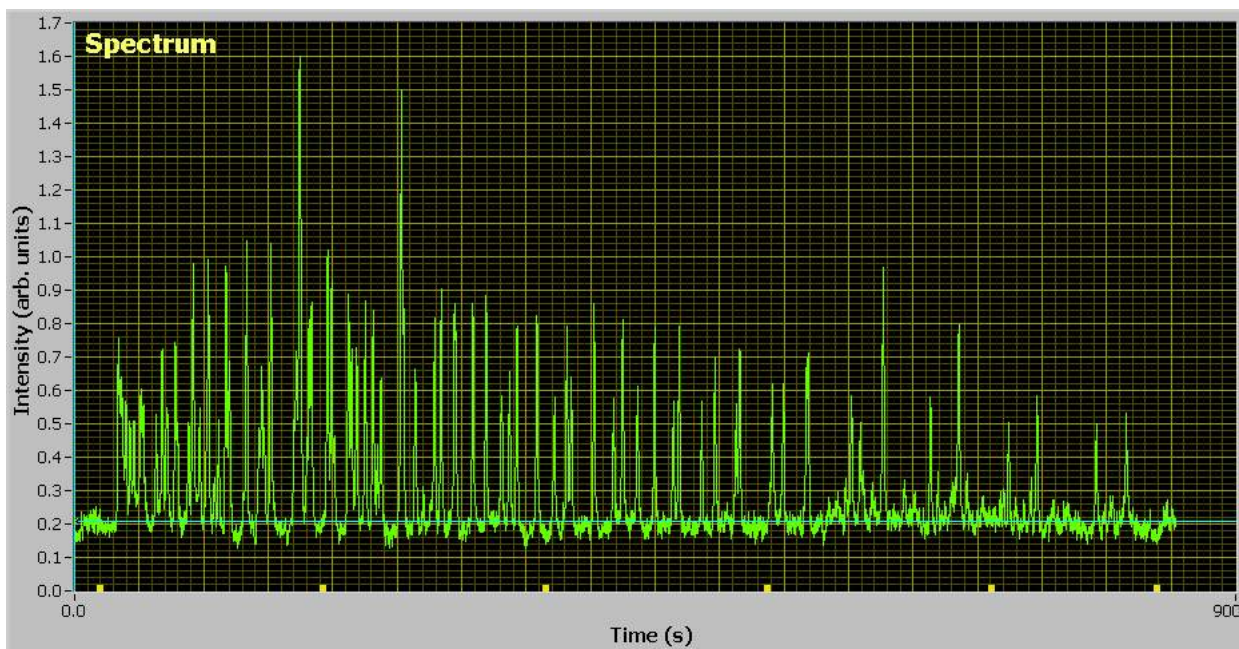


Abbildung 16: Spektrum für den Übergang $1 \rightarrow 0$

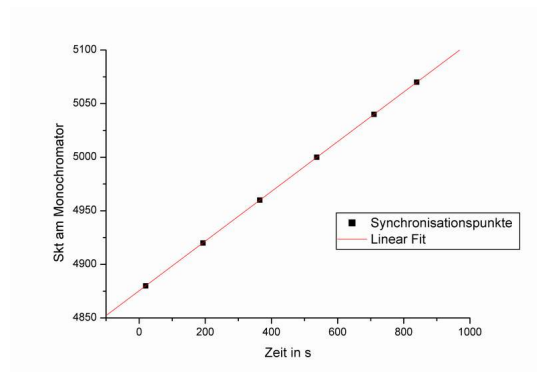


Abbildung 17: Eichkurve für die zweite Messung

$$X = (4875,35 \pm 0,06) \text{ Skt.} + (0,2319 \pm 0,0001) \frac{\text{Skt.}}{\text{s}} \cdot t$$

$$\lambda = (2806 \pm 7) \text{ \AA} + (0,1265 \pm 0,0003) \frac{\text{\AA}}{\text{s}} \cdot t$$

3.3.3 $0 \rightarrow 1$

Parameter	Wert
Startwert Skala	6007 Skt.
Endwert Skala	6165 Skt.
Druck	0,21 mbar
Leistung	75 W

Tabelle 5: Messparamter für die dritte Messung

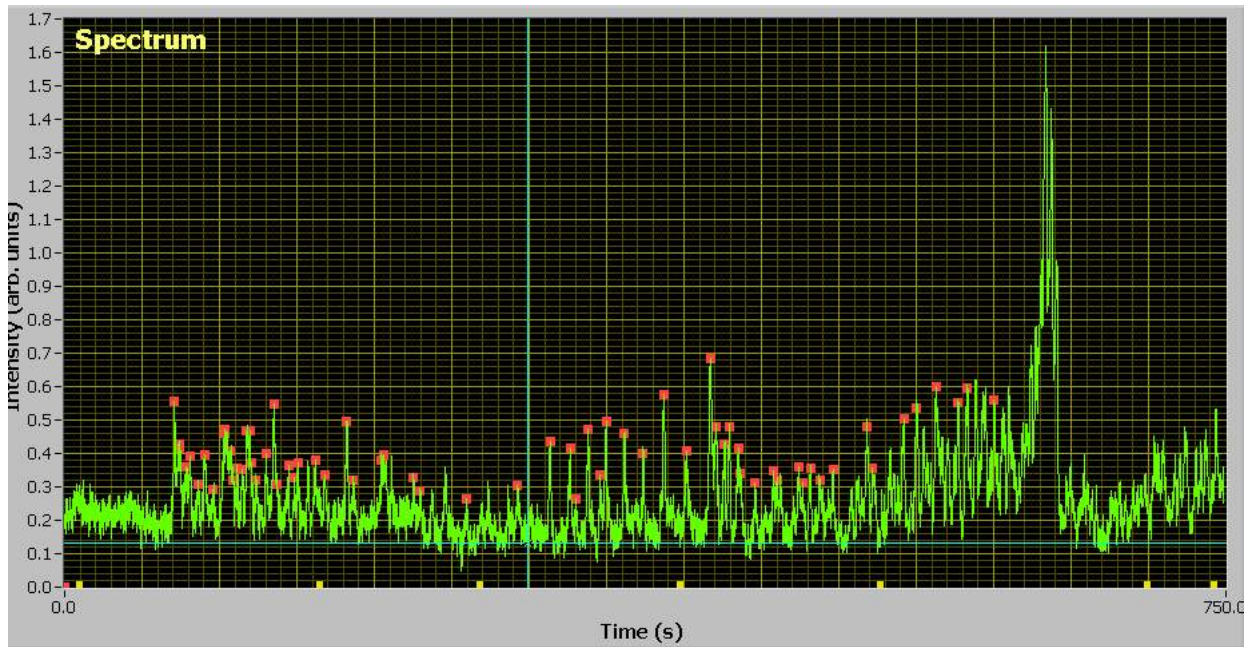


Abbildung 18: Spektrum für den Übergang $0 \rightarrow 1$

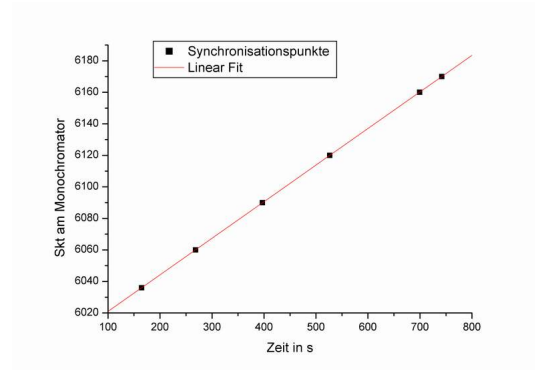


Abbildung 19: Eichkurve für die dritte Messung

$$X = (5997,81 \pm 0,06) \text{ Skt.} + (0,2320 \pm 0,0002) \frac{\text{Skt.}}{\text{s}} \cdot t$$

$$\lambda = (3418 \pm 8) \text{ \AA} + (0,1265 \pm 0,0003) \frac{\text{\AA}}{\text{s}} \cdot t$$

3.4 Fortrat-Diagramme

Zur Erstellung der Fortrat-Diagramme müssen wir zunächst aus den aufgenommenen Zeitwerten mittels der im Abschn. 3.3 gefundenen Umrechnungsfunktionen $\lambda(t)$ die Wellenlänge in einem Tabellenkalkulationsprogramm bestimmen. Außerdem mussten die Messwerte sortiert werden, um die Parabeln für die verschiedenen Äste auseinander halten zu können. Im Folgenden sind die Fortrat-Diagramme für die vier Übergangsklassen abgebildet.

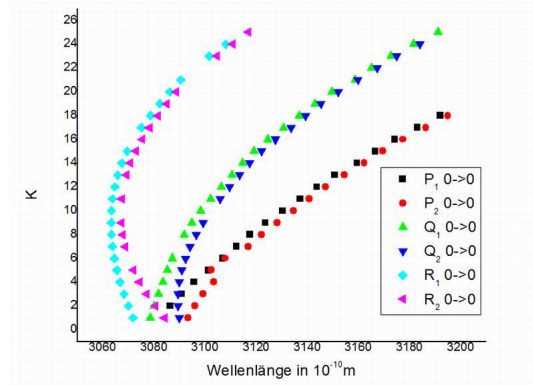


Abbildung 20: Fortrat-Parabeln für $0 \rightarrow 0$

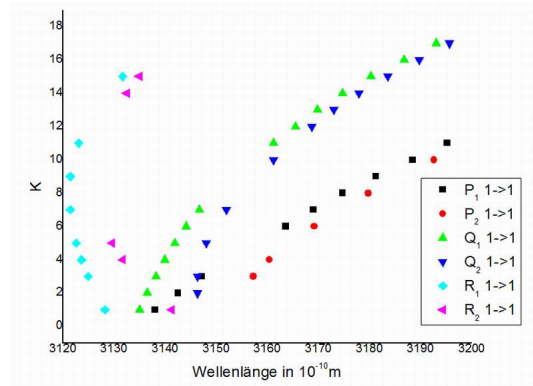


Abbildung 21: Fortrat-Parabeln für $1 \rightarrow 1$

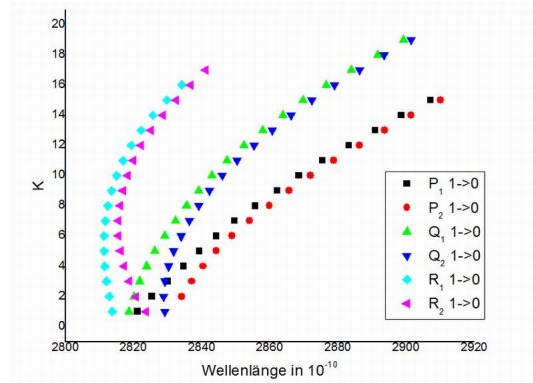


Abbildung 22: Fortrat-Parabeln für $1 \rightarrow 0$

K Wert	$Q_1(K, 1, 0)$ in	$Q_1(K, 1, 0)$ in $\frac{1}{cm}$	$Q_1(K, 0, 0)$ in	$Q_1(K, 0, 0)$ in $\frac{1}{cm}$	ω^Σ in $\frac{1}{cm}$
1	2818 ± 8	$(3,547 \pm 0,009) \cdot 10^6$	3079 ± 7	$(3,248 \pm 0,008) \cdot 10^6$	2995 ± 93
2	2820 ± 8	$(3,545 \pm 0,009) \cdot 10^6$	3080 ± 7	$(3,246 \pm 0,008) \cdot 10^6$	2993 ± 93
3	2821 ± 8	$(3,543 \pm 0,009) \cdot 10^6$	3081 ± 7	$(3,245 \pm 0,008) \cdot 10^6$	2987 ± 92
4	2823 ± 7	$(3,541 \pm 0,009) \cdot 10^6$	3083 ± 7	$(3,243 \pm 0,008) \cdot 10^6$	2979 ± 92
5	2826 ± 7	$(3,538 \pm 0,009) \cdot 10^6$	3085 ± 7	$(3,241 \pm 0,008) \cdot 10^6$	2968 ± 92
6	2829 ± 7	$(3,534 \pm 0,009) \cdot 10^6$	3087 ± 7	$(3,239 \pm 0,008) \cdot 10^6$	2954 ± 92

Tabelle 6: Bestimmung von ω^Σ

K Wert	$Q_1(K, 0, 0)$ in	$Q_1(K, 0, 0)$ in $\frac{1}{cm}$	$Q_1(K, 0, 1)$ in	$Q_1(K, 0, 1)$ in $\frac{1}{cm}$	ω^Π in $\frac{1}{cm}$
1	3079 ± 7	$(3,248 \pm 0,008) \cdot 10^4$	3458 ± 8	$(2,891 \pm 0,008) \cdot 10^4$	3570 ± 99
2	3080 ± 7	$(3,246 \pm 0,008) \cdot 10^4$	3460 ± 8	$(2,890 \pm 0,008) \cdot 10^4$	3567 ± 99
3	3081 ± 7	$(3,245 \pm 0,008) \cdot 10^4$	3461 ± 8	$(2,889 \pm 0,008) \cdot 10^4$	3563 ± 99
4	3083 ± 7	$(3,243 \pm 0,008) \cdot 10^4$	3463 ± 8	$(2,887 \pm 0,008) \cdot 10^4$	3558 ± 99
5	3085 ± 7	$(3,241 \pm 0,008) \cdot 10^4$	3464 ± 8	$(2,886 \pm 0,008) \cdot 10^4$	3552 ± 99
6	3087 ± 7	$(3,239 \pm 0,008) \cdot 10^4$	3466 ± 8	$(2,884 \pm 0,008) \cdot 10^4$	3544 ± 99

Tabelle 7: Bestimmung von ω^Π

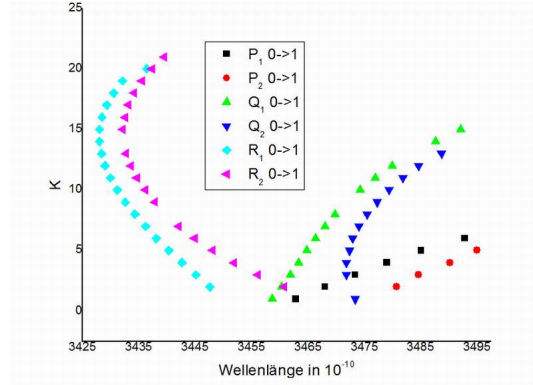


Abbildung 23: Fortrat-Parabeln für $0 \rightarrow 1$

4 Auswertung

Der Fehler der Wellenzahlen ergibt sich aus den Eichfehlern und einer Linienbreite von $0,1s$ für alle Peaks. Um für alle Peaks die Linienbreiten zu bestimmen waren die Peaks viel zu zahlreich. Als erstes werden ω^Σ und ω^Π aus den Q Übergängen bestimmt.

Im Mittelwert ergibt sich für die sechs Werte

$$\omega^\Sigma = (2780 \pm 39) \frac{1}{cm}.$$

Gleiches machen wir nun auch für ω^Π :

Im Mittelwert ergibt sich für die sechs Werte:

$$\omega^\Pi = (3559 \pm 39) \frac{1}{cm}.$$

K Wert	$P_1(K, 1, 0)$ in	$P_1(K, 1, 0)$ in $\frac{1}{cm}$	$R_1(K, 1, 0)$ in	$R_1(K, 0, 1)$ in $\frac{1}{cm}$	B_1^Σ in $\frac{1}{cm}$
1	2821 ± 8	$(3, 545 \pm 0, 009) \cdot 10^4$	2814 ± 8	$(3, 554 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	15, 53
2	2825 ± 8	$(3, 539 \pm 0, 009) \cdot 10^4$	2813 ± 8	$(3, 555 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	15, 71
3	2830 ± 8	$(3, 534 \pm 0, 009) \cdot 10^4$	2812 ± 8	$(3, 556 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	16, 09
4	2834 ± 8	$(3, 528 \pm 0, 009) \cdot 10^4$	2811 ± 8	$(3, 557 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	16, 12
5	2839 ± 8	$(3, 522 \pm 0, 009) \cdot 10^4$	2811 ± 8	$(3, 557 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	16, 65
7	2844 ± 8	$(3, 516 \pm 0, 009) \cdot 10^4$	2812 ± 8	$(3, 557 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	16, 11

Tabelle 8: Bestimmung von B_1^Σ

K Wert	$P_1(K, 0, 0)$ in	$P_1(K, 0, 0)$ in $\frac{1}{cm}$	$R_1(K, 0, 0)$ in	$Q_1(K, 0, 0)$ in $\frac{1}{cm}$	B_0^Σ in $\frac{1}{cm}$
1	3086 ± 7	$(3, 240 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	3072 ± 8	$(3, 255 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	17, 21
2	3090 ± 7	$(3, 235 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	3070 ± 8	$(3, 257 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	16, 99
3	3095 ± 7	$(3, 230 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	3068 ± 8	$(3, 259 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	116, 94
4	3101 ± 7	$(3, 225 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	3066 ± 8	$(3, 260 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	17, 05
5	3106 ± 7	$(3, 219 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	3065 ± 7	$(3, 262 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	17, 08
6	3112 ± 7	$(3, 213 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	3064 ± 7	$(3, 263 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	16, 92

Tabelle 9: Bestimmung von B_0^Σ

Nun wird B_1^Σ berechnet. Für $K = 6$ fehlte uns ein Wert.

Man sieht sofort, dass die Konstante B_1^Σ in der selben Größenordnung liegt, wie der Messfehler der Wellenzahlen. In diesem Fall wäre eine Fehlerforpflanzung nach Gauß nicht Sinnvoll und wir berechnen den Fehler mit Hilfe der Standartabweichung aus den sechs werten für B_1^Σ . Dies haben wir bei allen Größen gemacht, die in der Größenordnung der Messfehler lagen. Wir finden so:

$$B_1^\Sigma = (16, 0 \pm 0, 4) \frac{1}{cm}.$$

Nun soll noch B_0^Σ bestimmt werden. Unsere Messdaten liefern:

Mit dem Fehler durch Standartabweichung ergibt sich:

$$B_0^\Sigma = (17, 0 \pm 0, 1) \frac{1}{cm}.$$

Als letztes soll jetzt noch die Konstante D_0^Σ bestimmt werden. Als B_0^Σ setzen wir unseren gefundenen Wert ein. Jedoch ohne seinen Fehler zu berücksichtigen, da der Fehler des Wertes viel Größer ist als die gesuchte Konstante ($D_0^\Sigma \approx 10^{-4} \cdot B_0^\Sigma$). Wie in der Vorbereitung erörtert, müssen hier große K Werte gewählt werden. Bei $K = 16$ fehlte wieder ein Wert.

Nun wird der Fehler wieder über die Standartabweichung berechnet:

$$D_0^\Sigma = (0, 19 \pm 0, 09) \cdot 10^{-2} \frac{1}{cm}.$$

Für die übrigen Konstante finden wir auf analoge Weise, wie bei den vorherigen Beispielen. Zusammengefasst finden wir:

K Wert	$P_1(K, 0, 0)$ in	$P_1(K, 0, 0)$ in $\frac{1}{cm}$	$R_1(K, 0, 0)$ in	$Q_1(K, 0, 0)$ in $\frac{1}{cm}$	D_0^Σ in $\frac{1}{cm}$
12	3144 ± 8	$(3, 181 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	3065 ± 8	$(3, 263 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	$2, 01 \cdot 10^{-4}$
13	3151 ± 8	$(3, 173 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	3066 ± 8	$(3, 262 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	$2, 09 \cdot 10^{-4}$
14	3159 ± 8	$(3, 165 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	3067 ± 8	$(3, 260 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	$1, 63 \cdot 10^{-4}$
15	3166 ± 8	$(3, 158 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	3069 ± 8	$(3, 257 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	$1, 95 \cdot 10^{-4}$
17	3182 ± 8	$(3, 142 \pm 0, 007) \cdot 10^4$	3075 ± 7	$(3, 252 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	$2, 11 \cdot 10^{-4}$
18	3192 ± 8	$(3, 133 \pm 0, 007) \cdot 10^4$	3079 ± 7	$(3, 248 \pm 0, 008) \cdot 10^4$	$2, 11 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 10: Bestimmung von D_0^Σ

K Wert	Messwert in $\frac{1}{cm}$	Literaturwert
ω^Σ	2780 ± 39	2988
ω^Π	3559 ± 39	3570
B_1^Σ	$16, 0 \pm 4$	16, 1
B_0^Σ	$17, 0 \pm 0, 1$	17, 0
B_1^Π	(18, 3)	17, 8
B_0^Π	$18, 5 \pm 2$	18, 5
D_0^Σ	$(0, 19 \pm 0, 09) \cdot 10^{-2}$	$0, 20 \cdot 10^{-2}$
D_1^Σ	$(0, 14 \pm 0, 04) \cdot 10^{-2}$	$0, 20 \cdot 10^{-2}$
α^Σ	$-0, 9 \pm 0, 8$	-0, 81
α^Π	$-0, 7 \pm 0, 2$	-0, 71
B_e^Π	$18, 8 \pm 0, 2$	18, 9
B_e^Σ	$17, 5 \pm 0, 4$	17, 4

Tabelle 11: Zusammenfassung

Für die α Werte wurde der Fehler wieder über die Standardabweichung bestimmt. Der Wert für B_1^Π konnte leider nicht besser bestimmt werden, da wir nur ein Viererpärchen von Messwerten hatten. Zur Bestimmung der letzten Konstanten haben wir dann den Literaturwert von B_1^Π genommen.

5 Diskussion

Insgesamt kann der Versuch zwar als sehr Aufwendig und Zeitraubend in der Auswertung aber als erfolgreich betrachtet werden. Alle bis auf eine Atomkonstante stimmen mit den Literaturwerten überein, die Fortrat Diagramme sehen sehr gut aus.

Beim nicht passenden Wert handelt es sich um D_1^Σ . Wir haben keinen Grund für die starke Abweichung gefunden. Aber beim Vergleich mit den Resultaten eines Kommilitonen (Heiko Dumlich) stellten wir bei dem selben gleichen zu kleinen Wert fest. Es scheint sich also um einen Systematischen Fehler zu handeln. Eventuell sind die Beschriftungen des Referenzspektrum nicht absolut korrekt.

Die Genauigkeit könnte durch wiederholte Messungen weiter gesteigert werden. Auf Grund der geringen Messwertanzahl vielen wenige Ausreißer stark ins Gewicht.

Etwas schade ist, dass uns für B_1^Π die Werte etwas fehlten. Wir hätten das Spektrum nochmal aufnehmen können und gezielt nach den entsprechenden Übergängen ($R_i(K, v, 1)$ und $P_i(K, v, 1)$) im Bereich von kleinen K suchen können.

Den systematischen Fehler durch die Näherungen wollen wir noch abschätzen. Für die Bestimmung der $B_v^{\Sigma, \Pi}$ werden die $D_v^{\Sigma, \Pi}$ Terme vernachlässigt. Der führende Term ist dabei

$$\Delta B_v^{\Sigma, \Pi} \propto K^3 \cdot D_v^{\Sigma, \Pi}.$$

Wir hatten immer $K < 8$ eingesetzt. Für den schlimmsten Fall ergibt sich mit $D_v^{\Sigma, \Pi} \approx 10^{-4} \cdot B_v^{\Sigma, \Pi}$:

$$\Delta B_v^{\Sigma, \Pi} = 7^3 \cdot 10^{-4} \cdot B_v^{\Sigma, \Pi} = 0, 03 B_v^{\Sigma, \Pi}.$$

Der Fehler durch die Standardabweichung liegt auch bei rund . Für größere Werte von K wäre die Näherung also nicht mehr sinnvoll gewesen, oder man hätte die errechneten Werte noch korrigieren müssen. Leider haben wir keine Zahlenwerte für R gefunden um auch hier eine Abschätzung zu machen, ab wann die Näherung $D_v^\Sigma ((2K+1)^3 + 3(2K+1)) \gg R$ sinnvoll ist. Wir glauben jedoch, dass in unsere Fall $K > 12$ also $15700 \cdot D_v^\Sigma \gg R$ gegeben war.

Literatur

- [1] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite: *The ultraviolet bands of OH*. In J. Quant. Spectrosc. Radiat
- [2] . Transfer, Vol. 2.
- [3] K. H. Hellwege: *Einführung in die Physik der Molekeln*. Springer, Berlin.