Protokoll: OH-Rotationsspektroskopie

Alexander Jankowski, Philipp Hacker

24. November 2015

Betreuer: Sebastian Runde
Versuchsdatum: 11.11.2015

Note:

Inhaltsverzeichnis

1 Motivation

Mit der Theorie zur Beschreibung quantenmechanischer Übergänge auf atomarer und molekularer Ebene ist es möglich, die Thermodynamik höherer Atmosphärenschichten vom Boden aus zu untersuchen. Die theoretische Physik liefert hierbei die Vorschrift für die Auswertung der Intensitätsmaxima auf kleinsten Wellenlängenintervallen, vorausgesetzt man hat Kenntnis über die Probensubstanzen entlang der Sichtlinie. Anhand dieses Versuchs soll das Prinzip der Temperaturbestimmung in der Mesopause - mit Hilfe von Rotationszuständen im großkanonischen Ensemble der Atmosphärenschicht - nachvollzogen werden.

2 Physikalische Grundlagen

In der Temperaturmessung höherer Atmosphärenschichten - wie der Mesosphäre/-pause in diesem Falle - macht man sich Spektren quantenmechanischer Übergängen von Molekülen und/oder Atomen zu Nutze. Insbesondere die durch elektromagnetische Strahlung, e.g. Sonnenwind, im sogenannten *Airglow* angeregten Übergänge können mit Hilfe von Gitterspektrographen gut untersucht werden.
Die quantenmechanische Grundlage für das Verständnis der Spektren liegt in der *stationären Schrödinger-Gleichung* Gleichung 1 für die Orbitale des Moleküls $\mathbf{A}_1\mathbf{A}_2$, wobei $\mathbf{A}_1$ und $\mathbf{A}_2$ die Monomere der zu untersuchenden Spezies sind. Man setzt im Bild des *Starren Rotators* mit M die reduzierte Masse des Systems und mit Ω deren gemeinsames Trägheitsmoment bezüglich einer Achse durch den Molekülschwerpunkt an.
In Gleichung 1 nutzt man einen Separationsansatz für die schnellen Elektronen $\Psi^{(0)}_{e,\lambda}$ und trägen Kerne $\Phi_{K,\lambda}$ aus, welcher auf der *Born'schen Näherung* beruht. Von Interesse ist hierbei der Anteil für die Nuklei, welcher das Ergebnis aus Gleichung 2 hat. Hier ist mit λ ein Satz von Quantenzahlen mit J der Rotationsquantenzahl, $\vec{R}_\mathrm{i}$ eine Kernposition im Schwerpunktsystem, $\vec{r}_\mathrm{j}$ ein Elektronen-Vektor und R der Kernabstand bezeichnet.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2M_2}\Delta_2 + V(\vec{R}_\mathrm{i},\lambda)\right)\Theta(\vec{r}_\mathrm{j},\vec{R}_\mathrm{i}) = (E_{e,\lambda}+E_{K,\lambda})\,\Theta(\vec{r}_\mathrm{j},\vec{R}_\mathrm{i}) \tag{1}$$

$$\Theta(\vec{r}_\mathrm{j},\vec{R}_\mathrm{i}) = \Phi_{K,\lambda}(\vec{R}_\mathrm{i})\Psi^{(0)}_{e,\lambda}(\vec{r}_\mathrm{j},\vec{R}_\mathrm{i})$$

$$\hat{\mathrm{H}}_\mathrm{K}\Phi_{K,\lambda} = E_\mathrm{rot}\Phi_{K,\lambda} = \frac{\hbar^2 J\,(J+1)}{2MR^2}\Phi_{K,\lambda} = \frac{\vec{J}^2}{2\Omega}\Phi_{K,\lambda} \tag{2}$$

Die Energie-Eigenwerte des *Hamilton*-Operators sind die Niveaus der Rotationszustände des in **??** gezeigten Moleküls. Diese sind diskrete Werte, deren Abstand mit der Gesamt-Rotationszahl J größer wird. Aus der Gleichung 2 erhält man die Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 1$ zwischen zwei Energie-Niveaus. Diese Beschränkung wirkt sich auf das Spektrum in der Form aus, als dass die vollständigen *Rotationsbanden* nur Übergänge zwischen den Zuständen mit $J \to J \pm 1, J$ enthält. Die Abbildung 2 zeigt das Spektrum der Energie-Niveaus und Rotationsquantenzahlen nach dem Modell des linearen,starren Rotators. Dafür wurde über

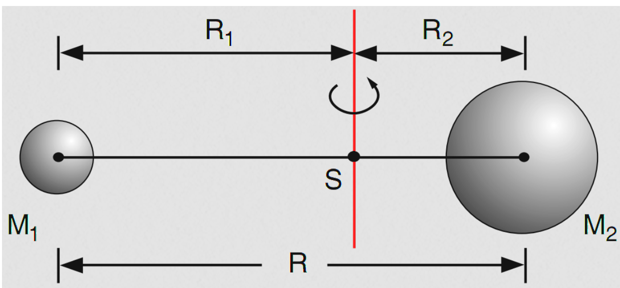

Abb. 1: Schema eines Moleküls zweier verschiedener Monomere.

$$F\left(J\right)=\frac{E_{\mathrm{rot}}\left(J\right)}{\hbar\omega}=BJ\left(J+1\right)=\frac{\hbar}{4\pi c\Omega}J\left(J+1\right) \tag{3}$$

das Rotationsquant B definiert.
Das in diesem Versuch beobachtete Spektrum ist das des, über exotherme, chemische Reaktionen angeregte Rotations-Schwingungsspektrum des $\mathbf{OH}^*$-Moleküls.

$$\mathbf{H}+\mathbf{O}_3 \;\rightarrow\; \mathbf{OH}^*\left(\nu,J\right)+\mathbf{O}_2+3{,}3\,\mathrm{eV}$$

Die vertikale Verteilung der Edukte bzw. Emission befindet sich hauptsächlich zwischen $77\,\mathrm{km}$ und $97\,\mathrm{km}$, also etwa in der Mesopause. Die Vibrationsquantenzahl ν liegt nach dieser Reaktion etwa bei 8, was zu hoch ist für die Probesubstanz $\mathbf{OH}^*$ $(\nu=3)$. Stellt sich aus dieser Anfangsverteilung über Abstrahlung/emissionslose Relaxation ein thermisches Gleichgewicht ein, so kann man annehmen, dass die Moleküle während ihrer Lebensdauer von $(10^{-3}-10^{-2})\,\mathrm{s}$ auf Grund einer hohen Stoßfrequenz mit der Umgebung von $10^4\,\mathrm{s}^{-1}$ die Temperatur der Atmosphärenschicht angenommen haben. Andererseits: die thermisch verteilte Population der $\mathbf{OH}^*$ $(\nu=3)$ hat die kinetische Temperatur $T_{\mathrm{atmo}}\approx T_{\mathrm{kin}}\approx T_{\mathrm{rot}}$, da fast nur dessen Rotations-Vibrations-Freiheitsgrade Energie aufnehmen können. Zu der Aufteilung des Spektrums in die Übergangsarten ΔJ und den Quantenzahlen J, ν kommt die Spin-Orientierung des ungepaarten Elektrons in $s_{\mathrm{z}}=\pm1/2$ (Notation in Index i). Die Intensität einer Emissionslinie $I(\lambda\to\lambda')$ im Spektrum der $\mathbf{OH}^*$-Rotationsübergänge ist proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit $A(\lambda\to\lambda')$ (*Einsteinkoeffizient*), der Besetzungszahl im Ausgangszustand $N(\nu)$ und einer Gewichtung der Quantenzahl mit der Zustandssumme $Q(\nu,T_{\mathrm{rot}})$.

$$I(\lambda\to\lambda')=A(\lambda\to\lambda')N(\nu)\frac{2J(J+1)}{Q(\nu,T_{\mathrm{rot}})}\exp\left(-\frac{hcF(J)_{\nu,i}}{k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{rot}}}\right) \tag{4}$$

Letztendlich erhält man die Temperatur aus einem Ansatz für die lineare Regression der Gleichung 4 in Gleichung 5. Der Ansatz, der Quotient aus Besetzungszahl im Ausgangszustand $N(\nu)$ und der Zustandssumme $Q(\nu,T_{\mathrm{rot}})$ sei konstant ist eine Folgerung aus der thermodynamischen Formulierung für das Equilibrium.

$$\ln\left(\frac{I(\lambda\to\lambda')}{A(\lambda\to\lambda')2J(J+1)}\right)\propto-\frac{hcF(J)_{\nu,i}}{k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{rot}}}) \tag{5}$$

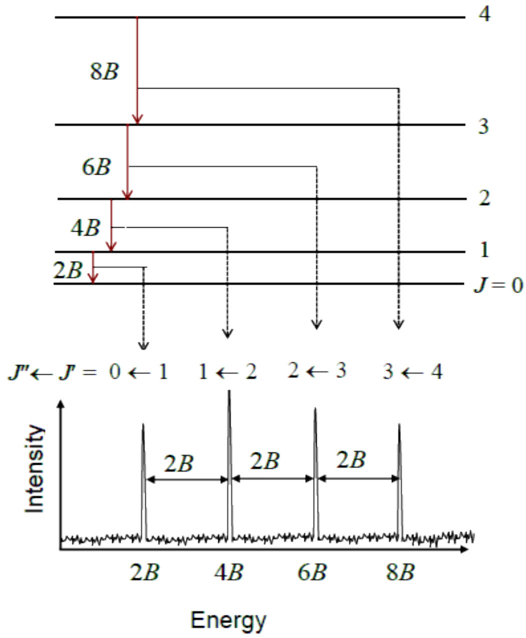

Abb. 2: Beispiel-Spektrum von Rotationsübergängen. [1]

3 Durchführung

Zur Untersuchung der Rotationsbande aus dem Spektrum der Übergänge **OH***$(\nu = 3-1)$ wurde ein Gitterspektrograph benutzt. Dieser ist auf den Bereich der zu erwartenden Wellenlängen zwischen $1500\,\mathrm{nm}$ und $1600\,\mathrm{nm}$ kalibriert und feinjustiert. Dessen Computer-gestützter Shutter ermöglicht die Aufnahme von Referenz-Messungen in Form von Dunkelströmen aus dem Array. Diese werden des Weiteren als Korrektur verwendet.

Der Aufbau ist für eine feste, positive Neigung gegen den Horizont im nordwestlichen Himmel orientiert. Eine Einzelmessung beträgt $15\,\mathrm{s}$, wobei alle $15\,\mathrm{min}$ ein Dunkelstrom.Spektrum aufgenommen wird. Eine Erhöhung der Genauigkeit wird durch die Integration mehrerer Messungen eines eingeschränkten Zeitraums erreicht. Die verwendeten Daten entstammen den wolkenlosen Nächten des 25.05.2015 (**Spektrum A**) und 19.03.2015 (**Spektrum B**).

4 Auswertung

4.1 Simulierte Spektren

4.2 Reale Spektren

$$y_{\mathrm{i}} = \frac{||I_{\mathrm{i}} - I_{0,\mathrm{i}}||}{\sup \{||I_{\mathrm{i}} - I_{0,\mathrm{i}}||\}_{\mathrm{i}=0}^{N}} \tag{6}$$

Die Abbildung Abbildung 3 zeigt die erhaltenen Spektren zum 25.05.2015 (**Spektrum A**) und 19.03.2015 (**Spektrum B**) nach Korrektur mit den entsprechenden Dunkelströmen aus dem Array. Der Verlauf des Graphen macht eine qualitative Betrachtung schwer, weswegen eine Glättung nach dem polynomischen Vorbild der Gleichung 7 vorgenommen wurde. Die sich daran anschließenden Spektren sind demnach jeweils nach Gleichung 6 normiert und geglättet. Dabei entspricht y_{i} dem i-ten Wert der Intensität zur i-ten Wellenlänge.

$$\begin{aligned} y_{\mathrm{i}}^{(s)} &= \frac{y_{\text{i-3}} + y_{\text{i-2}} + y_{\text{i-1}} + y_{\mathrm{i}} + y_{\text{i+1}} + y_{\text{i+2}} + y_{\text{i+3}}}{7} \\ \text{wobei:} \quad y_{1}^{(s)} &= \frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_4}{4} \quad \text{usw.} \\ \text{und} \quad y_{\mathrm{N}}^{(s)} &= \frac{y_{\text{N-3}} + y_{\text{N-2}} + y_{\text{N-1}} + y_{\mathrm{N}}}{4} \end{aligned} \tag{7}$$

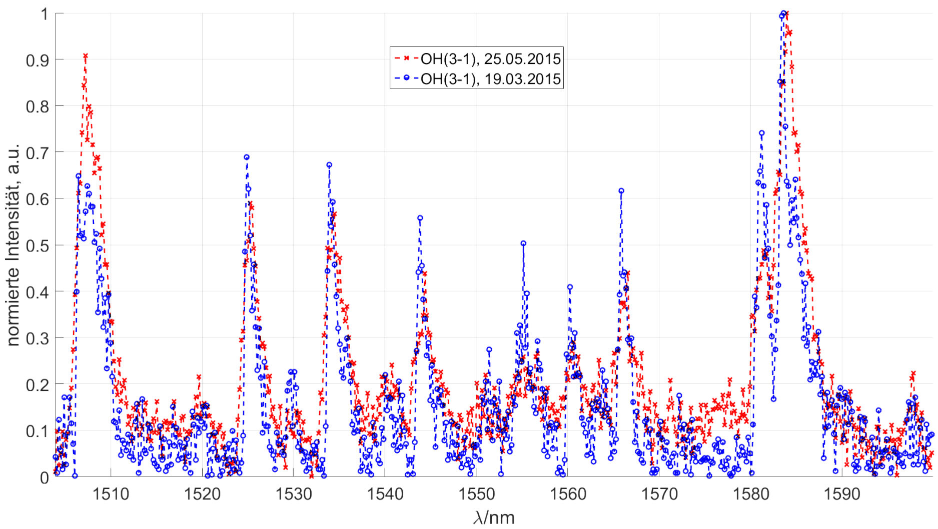

Abb. 3: Betrag der Differenz aus gemessenem Spektrum und Dunkelstrom-Intensität $|I - I_0|$. Gezeigt sind Verläufe vom 25.05. und 19.03.2015.

Die Abbildung 4 zeigt die geglätteten, normierten Messwerte. Insbesondere die Struktur der $P_1(j)$- und $P_2(i)$-Peaks, welche nur durch das ungepaarte Elektron unterschieden

werden, kann sehr gut beobachtet werden. Jedoch ist durch die Glättung natürlich eine gewisse Einbuße an Peak-Höhe zu verzeichnen, was für die Betrachtung der Rotationsbande aber keine Rolle spielt.
Links und rechts im Spektrum sind deutlich die Maxima der ersten Q-Zweige **OH**$(4-2)$ bzw. **OH**$(3-1)$ zu sehen. Zwischen den hier betrachteten P-Zweigen und dem rechten Rand finden sich die Flachen Linien des R-Zweiges **OH**$(4-2)$. Sogar die Emissionslinie für $P_1(1)$ kann um $1600\,\mathrm{nm}$ beobachtet werden.

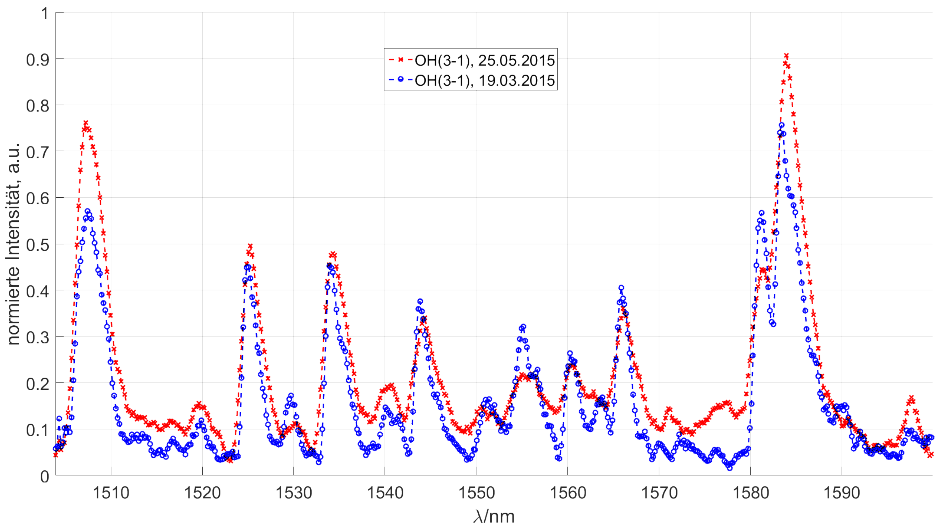

Abb. 4: Gleiche Daten wie in Abbildung 3 (Spektrum A, Spektrum B). Hier mit Hilfe einer polynomischen Glättung, maximal der Ordnung 7 verbessert. Der Zusammenhang kommt auf Gleichung 7

Peaknummer	$\lambda/10^3$ nm, aus [2]	$\lambda/10^3$ nm, A	$\lambda/10^3$ nm, B
$P_1(2)$	1,524	1,526	1,525
$P_1(3)$	1,533	1,535	1,534
$P_1(4)$	1,543	1,545	1,544

Tab. 1: Wellenlängen der Peaks $P_1(2-4)$ im Vergleich zum Literaturwert aus [2]. Außerdem Gegenüberstellung der Werte aus den Intensitäten zum Spektrum A und B.

Die Positionen der Peaks $P_1(j)$ der Rotationsübergänge sind in Tabelle 1 aufgeführt. Deren Intensitäten - ohne Normierung und Glättung, nur nach Korrektur mit Dunkelströmen - finden sich in Tabelle 2.
Schließlich wurde aus den gemessenen Daten die Rotationstemperatur bestimmt. Dabei gehen die verschiedenen, theoretisch begründeten Einsteinkoeffizienten $A(\lambda \to \lambda')$ ein (siehe Mies, Langhoff usw.). Jeweils für Spektrum A und B wurde die lineare Regression nach dem Vorbild aus Gleichung 5 für 3 verschiedene Übergangswahrscheinlichkeiten durchgeführt. Das graphische Resultat findet sich in Abbildung 5, die daraus erhaltenen Temperaturen in Tabelle 3.

Peaknummer	$\lvert I - I_0 \rvert / 10^2$, zu A	$\lvert I - I_0 \rvert / 10^2$, zu B
$P_1(2)$	2,993	1,995
$P_1(3)$	2,873	1,945
$P_1(4)$	2,223	1,615

Tab. 2: Höhen der Peaks $P_1(2-4)$ an den Positionen aus Tabelle 1. Gegenüberstellung von Spektrum A und B. Diese Werte sind für die Auswertung mit der linearen Regression aus Gleichung 5 wichtig.

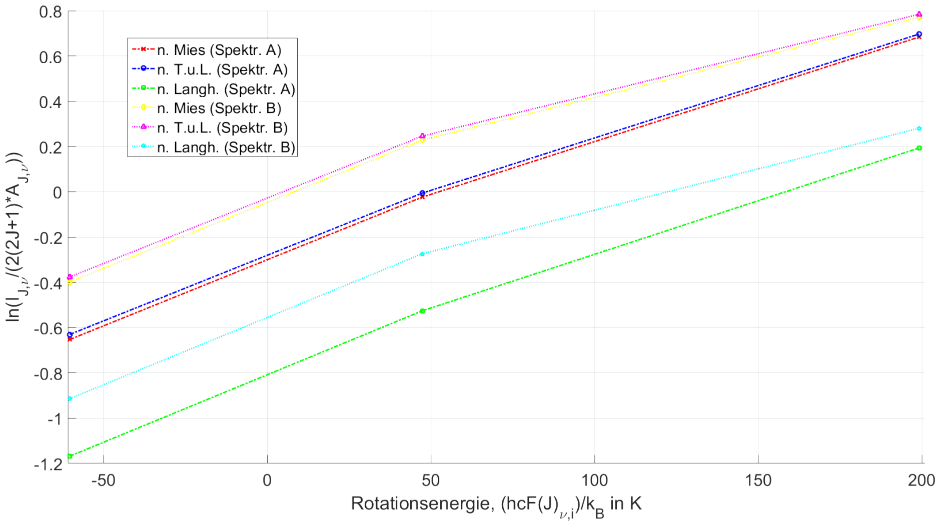

Abb. 5: Lineare Regression über die Rotationsenergie und Daten aus Tabelle 2.

4.3 Fehlerrechnung

Die in Tabelle 3 berechneten Temperaturen verschiedener Theorien zeigen bereits, welchen Effekt die unterschiedlichen Annahmen über die quantenmechanischen Prozesse der Molekül-Übergänge haben können. Insbesondere die Berechnungen nach Langhoff et. al. weichen sehr stark von den übrigen 2 Werten ab.
Über die Fehlerrechnung nach *Gauß* aus Gleichung 9 kann zudem ein weiteres Maß für den Fehler angegeben werden. Dieser ergibt sich, für Spektrum A und B nach Bestimmung der Standardabweichung (nach Maßgabe aus [?]), in Gleichung 10. Die Fortpflanzung des Fehlers $\Delta I_{\nu,i,J}$ über die lineare Regression der Gleichung 5 in den Rotationstemperaturen gibt Gleichung 11 wieder. Für beide Fälle - Spektrum A und B und für die *gauß'sche* Fehlerfortpflanzung - wurden die Koeffizienten nach Mies benutzt.

$$T_{\text{rot}}(I,\nu,i,J) \propto -\frac{hcF(J,\nu,i)}{k_{\text{B}}} \ln\left(\frac{I(\nu,i,J \leftarrow \nu\prime,i\prime,J\prime)}{2(2J+1)A(\nu,i,J \rightarrow \nu\prime,i\prime,J\prime)}\right)^{-1} \tag{8}$$

$$\Delta T_{\text{rot}} \approx \sqrt{\left(\frac{\mathrm{d}T_{\text{rot}}}{\mathrm{d}I_{\nu,i,J}}\right)^2 \cdot (\Delta I_{\nu,i,J})^2} \tag{9}$$

Einsteinkoeffizienten, aus [2]	T_{rot}/K, zu A	T_{rot}/K, zu B
Mies (1947)	347,98	241,75
Turnbull u. Lowe (1989)	342,44	239,06
Langhoff (1986)	1120,1	463,93

Tab. 3: Rotationstemperaturen nach Gleichung 5. Die Fehler nach Gauß sind in Gleichung 10 angegeben. Für die Intensität wurde das Dunkelstromkorrigierte Spektrum $|I - I_0|$ benutzt.

$$\begin{aligned} \text{nach Mies:} \quad T_{\text{rot,A}} &= (347{,}98 \pm 0{,}0424(11))\,\text{K} \\ T_{\text{rot,B}} &= (241{,}75 \pm 0{,}223(22))\,\text{K} \end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned} \text{nach Mies:} \quad T^{(A)}_{\text{rot,true}} &\in [347{,}67(03)\text{K}, 348{,}29(02)\text{K}] \\ T^{(B)}_{\text{rot,true}} &\in [241{,}57(63)\text{K}, 241{,}92(90)\text{K}] \end{aligned} \tag{11}$$

5 Anhang

Literatur

[1] Mirkowellenspektroskopie. *Wikipedia, die freie Enzyklopädie.* Zu finden unter: `https://de.wikipedia.org/wiki/Mikrowellenspektroskopie`, 23.11.2015. 5

[2] Praktikumsanleitung Praktikum für Fortgeschrittene. Versuch 05: Ohrotationsspektroskopie. *Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Institut für Physik.* 7, 9