

Protokoll

Natrium-Resonanzabsorption

Absorptionsspektren von Natrium und Iod

Cassian Plorin*

Hannes Pahl†

Hamburg, den 31. März 2014

*cplorin@physnet.uni-hamburg.de

†hpahl@physnet.uni-hamburg.de

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Atommodell nach Bohr	4
2.2	Atommodell nach Schrödinger	5
2.3	Absorptionsspektrum	6
2.4	Spektroskopische Notation	6
2.5	Spin-Bahn-Kopplung	7
2.6	Molekülspektren	7
2.7	Franck-Condon-Prinzip	8
3	Versuchsbeschreibung	9
3.1	Aufbau und Durchführung	9
3.2	Quecksilberdampf Lampe	10
3.3	Deuteriumlampe	10
3.4	Halogenlampe	10
3.5	Spektrometer	10
3.6	Heat-Pipe-Ofen	11
4	Auswertung	12
4.1	Eichung der Spektrometer	12
4.2	Die Rydbergserie von Natrium	15
4.3	D-Linie	18
4.4	Wirkungsquerschnitt	21
4.5	Vibrationsspektrum von Iod	22
5	Zusammenfassung und Fehlerdiskussion	24
6	Anhang	26
6.1	Rohdaten	26
6.1.1	Dunkelspektren	26
6.1.2	Hg-Spektren	27
6.1.3	Leerspektren	28
6.1.4	Na-Spektren Halogen	29
6.1.5	Na-Spektren Deuterium	33
6.1.6	Iod-Spektren	35
6.2	Tabellen	37
	Literatur	38

1 Einleitung

Das folgende Protokoll wurde zum F-Praktikumsversuch „Natrium-Resonanzabsorption“ erstellt. Im ersten Versuchsteil geht es darum, das Absorptionsspektrum von Natrium zu untersuchen, indem Licht mit kontinuierlichem Wellenlängenspektrum durch ein mit Natrium gefülltes Rohr geleitet wird und danach spektral zerlegt und analysiert wird. Die im Absorptionsspektrum herausgefilterten Linien geben Aufschluss über die Anregungsenergien des Natriums. Im zweiten Versuchsteil erfolgt ein ähnliches Vorgehen mit Iod, wobei hier insbesondere Vibrationsübergänge im Molekülspektrum untersucht werden. Zunächst wird auf einige theoretische Hintergründe eingegangen und die Durchführung des Versuchs beschrieben, dann erfolgen die Auswertung der Messergebnisse und anschließend eine zusammenfassende Diskussion mit Fehlerabschätzung. Im Anhang finden sich die Messergebnisse.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Atommodell nach Bohr

In seinem Atommodell, welches im frühen zwanzigsten Jahrhundert entwickelt wurde, versucht Niels Bohr experimentell beobachtete Effekte wie die Rydbergserien im Wasserstoff oder die Rutherford'schen Streuexperimente zu erklären, die sich nicht mit den bis dahin gängigen Modellvorstellungen erklären ließen. Rydberg bemerkte einen Zusammenhang zwischen verschiedenen Untersuchungen unter anderem am Wasserstoff-Atom, die ergaben, dass Atome Photonen bei unterschiedlichen charakteristischen Energien absorbierten und später wieder abstrahlten. Er fasste seine Erkenntnisse in der Rydberg-Formel mit der Rydberg-Konstanten $R_\infty \approx 10973731 \frac{1}{m}$ zusammen, wobei die natürliche Zahl n angibt, um welches Energieniveau es sich handelt:

$$E_n = -R_\infty \frac{hc}{n^2} \quad (1)$$

Bohrs Atommodell sagt nun aus, dass Atome aus einem kompakten positiven Nukleus aus Protonen und Neutronen bestehen, der den Mittelpunkt für die Kreisbahnen der Elektronen in der Atomhülle darstellt. In Anlehnung an Rydbergs Forschung legte Bohr axiomatisch fest, dass der Bahndrehimpuls der Elektronen diskret sein müsse. Aus diesem Axiom ergeben sich ausgezeichnete Bahnen, auf denen sich die Elektronen um den Kern bewegen können. Jeder dieser Bahnen wird wie oben in Gleichung 1 beschrieben ein Index n und damit eine Energie zugeordnet, sodass man die Absorption von Photonen durch ein Atom so verstehen kann, dass durch die Energie des Photons der diskrete Übergang eines Elektrons in einen höherenergetischen Zustand mit entsprechender Energiedifferenz realisiert wird. Fällt das Elektron zurück in seinen Grundzustand, so emittiert das Atom dabei ein Photon der entsprechende Energie.

Dass das Bohrsche Atommodell nicht die vollständige Physik beschreibt, liegt auf der Hand. Zwar kann es insbesondere beim Wasserstoffatom die Spektrallinien mit der Rydberg-Formel gut erklären, allerdings müsste das Elektron bei einer tatsächlichen beschleunigten Bewegung um den Kern als elektrisch geladenes Teilchen Dipolstrahlung aussenden und dabei kontinuierlich an Energie verlieren, bis es schließlich in den Kern fällt; dieser Umstand wird vom Axiom der diskreten und stabilen Elektronenbahnen verletzt. Dennoch wurde, um kompliziertere Atome als Wasserstoff zu beschreiben, der sogenannte Quantendefekt δ als empirisch ermittelte Größe eingeführt. Er modifiziert die Hauptquantenzahl n in der Rydberg-Formel eben so, dass die Vorhersagen mit den Messungen übereinstimmen. Zusätzlich muss noch die Rydbergkonstante abhängig von der Kernmasse m_K angepasst werden.

$$E_{n,l} = -R \frac{hc}{n_{\text{eff}}^2} = -R \frac{hc}{(n - \delta_{n,l})^2} \quad (2)$$

$$R = R_\infty \frac{m_K}{m_K + m_e} \quad (3)$$

Die Änderung der relativen wie absoluten Lage der Energieniveaus bei anderen Atomen beruhen größtenteils auf der Coulombwechselwirkung mehrerer Elektronen in der Atomhülle und darauf, dass Elektronen auf verschiedenen Bahnen unterschiedlich oft in die innere Schalenstruktur eindringen und mit dem Kern wechselwirken. [1] [2]

2.2 Atommodell nach Schrödinger

Als Weiterentwicklung des Bohrschen Atommodells ist die Modellvorstellung von Erwin Schrödinger zu verstehen, die eine grundlegend quantenmechanische Beschreibung des Atoms darstellt. Es vereinigt die Annahmen von Bohr mit den Erkenntnissen über die Dualität von Teilchen- und Wellencharakter quantenmechanischer Objekte. Schrödinger löste sich vom Konzept fester Teilchentrajektorien und nutzte stattdessen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten, das Betragsquadrat der Wellenfunktion ψ . Seine grundlegende Schrödingergleichung interpretiert im Fall eines zeitunabhängigen Potentials die Energie eines Teilchens als Eigenwert seiner Wellenfunktion zum Hamilton-Operator: $\hat{H}\psi = E\psi$. Darüber hinaus bietet die quantenmechanische Weiterentwicklung des Atommodells einen eleganten Formalismus zur Einführung des Spins; einer inneren Quantenzahl, die insbesondere bei den Elektronen einen relevanten Beitrag zum physikalischen Verhalten leistet.

Für das Wasserstoffatom ist die potentielle Energie ein reines Coulomb-Potential, das auf der elektromagnetischen Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern beruht. Die Lösungen der Wasserstoff-Schrödingergleichung haben neben der Hauptquantenzahl, die auch schon bei Bohr auftrat, noch mehr Freiheitsgrade: Da im kugelsymmetrischen Potential des Wasserstoffatoms der Hamilton-Operator mit dem Quadrat des Drehimpuls-Operators kommutiert, sind Eigenfunktionen des L^2 -Operators auch Eigenfunktionen des Hamilton-Operators und damit Lösungen der Schrödinger-Gleichung. Quantenmechanische Rechnungen zeigen, dass es zu einem festen Eigenwert E des Hamilton-Operators verschiedene Eigenfunktionen $\psi_{n,l}$ gibt, die sich in ihren Eigenwerten bezüglich des L^2 -Operators unterscheiden. Dieser Eigenwert wird als Nebenquantenzahl oder Drehimpulsquantenzahl l geführt. Zumindest beim Wasserstoffatom hat er – wenn man die Feinstruktur vernachlässigt – keinen Einfluss auf das Energieniveau, die Energie ist also entartet. Zu einem Elektronenzustand mit Hauptquantenzahl n gibt es alle Drehimpulsquantenzahlen mit $l = 0, \dots, n-1$, wobei jeder dieser Zustände wiederum durch eine innere Quantenzahl m , die die Orientierung des Bahndrehimpulses angibt und von $-l$ bis l läuft, entartet ist. In ein festes Energieniveau n passen somit unter Berücksichtigung der zwei Spin-Zustände Spin-Up und Spin-Down

$$\sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l 2 = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 * (2 * \frac{(n-1)n}{2} + n) = 2n^2$$

Zustände.

Will man nun vom analytisch noch lösbaren Zweikörperproblem des Wasserstoffatoms übergehen zu komplizierteren Atomen oder gar Molekülen, muss man gewisse nähernde Annahmen treffen, um zu nicht-numerischen Ergebnissen zu gelangen. Für wasserstoffähnliche Atome, also solche, die neben einer abgeschlossenen Edelgaskonfiguration noch ein weiteres Valenzelektron besitzen, geht man davon aus, dass die inneren Schalen die Kernladung so abschirmen, dass in gewisser Entfernung nur das Potential eines einfach positiv geladenen Kerns wirkt. Lediglich wenn das Valenzelektron dem Kern zu nahe kommt, wird die Coulombwechselwirkung aller beteiligten Teilchen untereinander wirklich relevant. In diesen Systemen ist die Energieentartung des Drehimpulses wie schon im erweiterten Bohr-Modell aufgehoben, da Elektronen mit verschiedenen Bahndrehimpulsen unterschiedlich oft dem

Kern nahe kommen und damit Energieunterschiede zwischen den verschiedenen Drehimpulszuständen in Erscheinung treten. [2]

2.3 Absorptionsspektrum

Um ein Absorptionsspektrum aufzunehmen, leitet man Licht mit bekanntem Leerspektrum durch eine transparente Probe. Das verbliebene Licht wird spektral analysiert und die Intensität mit dem Spektrum der Quelle verglichen. Aus der Differenz der beiden spektralen Intensitätsverteilungen ergibt sich, welche Wellenlängen λ die Probe herausgefiltert hat. Dies geschieht, indem die Elektronen bei gewissen Energien resonant angeregt werden, also ein Übergang vom niederenergetischen Grundzustand in eine höherenergetische Elektronenkonfiguration stattfindet. Die dafür nötige Energie $E = \hbar\omega = 2\pi\hbar c/\lambda$ wird von einem Photon mit entsprechender Wellenlänge geliefert, welches dabei absorbiert werden.

Beim anschließenden Abregen geht die Elektronenkonfiguration entweder direkt oder über einige Zwischenzustände unter Emission von Photonen passender Wellenlängen wieder in den Grundzustand über. Die Emission erfolgt jedoch isotrop ohne Vorzugsrichtung im Raum, sodass im gemessenen Absorptionsspektrum bei der anregenden Wellenlänge ein Intensitätseinbruch gegenüber dem Leerspektrum vorliegt. Im Fall diskreter, deutlich getrennter Energieniveaus sind die Spektrallinien sehr schmal.

Das Lambert-Beer'sche-Gesetz schreibt ein exponentielles Abklingen der Lichtintensität beim Durchlaufen eines Mediums vor, wobei die Abklingkonstante – auch optische Dicke τ genannt – in erster Linie von dem Wirkungsquerschnitt σ abhängt.

$$I(d) = I_0 * e^{-\tau(\lambda, d)} \quad (4)$$

Der Wirkungsquerschnitt ist somit ein Maß für die Absorptionswahrscheinlichkeit eines Photons durch ein Medium. In einem homogenen Medium ergibt sich die optische Dicke einfach als Produkt aus Wirkungsquerschnitt, Teilchendichte und Weglänge: $\tau(\lambda, d) = \sigma(\lambda) * n * d$ [4]

2.4 Spektroskopische Notation

Die unterschiedlichen Orbitale machen sich in der Spektroskopie in den Bezeichnungen der Elektronenkonfiguration bemerkbar. Da der Zustand jedes einzelnen Elektrons durch Angabe seiner Quantenzahlen eindeutig charakterisiert ist, nutzt man diese zur Notation. Die Hauptquantenzahl n und Drehimpulsquantenzahl l werden in der Form nl nebeneinander geschrieben, wobei l in spektroskopischer Notation durch den zugehörigen Buchstaben (s wie sharp für $l = 0$, p wie principal für $l = 1$, d wie diffuse für $l = 2$) ersetzt wird. Da das Pauli-Prinzip für jedes dieser Orbitale $2 * (2l + 1)$ Elektronen zulässt, wird durch eine hochgestellte Zahl die Besetzungszahl des Orbitals angegeben. So lautet die Elektronenkonfiguration im Grundzustand von atomarem Wasserstoff $1s^1$ oder gleichbedeutend $1s$, bei Helium $1s^2$. Für Atome mit mehr Elektronen wird oft eine abkürzende Schreibweise genutzt, indem auf die Elektronenkonfiguration des Edelgases mit der nächstkleineren Kernladungszahl verwiesen wird. Da Edelgase in der Regel eine sehr stabile abgeschlossene Schalenstruktur und damit sehr hohe Ionisationsenergien besitzen, kommt es für die Spektroskopie lediglich auf die zusätzlichen Elektronen in höheren Niveaus an. So schreibt man für Natrium statt $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ einfach $[Ne]3s$ und bezieht sich damit auf die Grundzustands-Elektronenkonfiguration des Edelgases Neon mit $1s^2 2s^2 2p^6$.

Zu dieser Notationskonvention existiert noch eine Erweiterung, mit der die Drehimpuls-Quantenzahlen spezifiziert werden. Ein Großbuchstabe gibt den gesamten Bahndrehimpuls L der Atomhülle an, analog zum Verfahren oben wird er mit S, P, D, F, \dots bezeichnet. Eine hochgestellte Zahl davor gibt die Multiplizität $2S + 1$ an, wobei S der Gesamtspin der Elektronen ist. Ein Index J am Buchstaben gibt den Gesamtdrehimpuls, also die Vektorsumme aus S und L , an. So ergibt sich $^{2S+1}L_J$. Zum Gesamtspin S und -bahndrehimpuls L tragen nur die äußeren Elektronen bei, da die inneren Schalen voll besetzt

sind und sich die Elektronenimpulse und -spins dementsprechend in ihrer Vektorsumme zu Null aufaddieren, da alle möglichen Quantenzahlen vertreten sind und somit zu jeder Orientierung eines Spins beziehungsweise Bahndrehimpulses auch die entgegengesetzte in der Schale vorkommt. Insbesondere für wasserstoffähnliche Atome mit nur einem Valenzelektron ergibt sich, dass die Notation den genauen Zustand des Elektrons charakterisiert: Der Gesamtdrehimpuls gibt an, ob Spin und Bahndrehimpuls parallel oder antiparallel ausgerichtet sind. [3]

2.5 Spin-Bahn-Kopplung

Schon im klassischen Bild ist verständlich, dass abhängig vom Bahndrehimpuls ein magnetisches Moment induziert wird, weil sich im Ruhesystem des Elektrons der geladene Kern auf einer entsprechenden Kreisbahn um das Elektron bewegt und nach dem Biot-Savart-Gesetz ein magnetisches Moment am Ort des Elektron bewirkt. Das vom Spin des Elektrons hervorgerufene magnetische Moment richtet sich in ebenjenem Magnetfeld aus. Zwar hat jedes Elektron den Spin $1/2$, er kann aber in verschiedenen Richtungen zum Bahndrehimpuls orientiert sein. So koppeln beide Größen aneinander, wobei sich die Kopplung in einer Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen äußert.

Ein typisches Beispiel für spektroskopisch messbare Spin-Bahn-Kopplung ist die D-Doppellinie des Natriums. Natrium hat den Grundzustand $[Ne]3s\ ^2S_{1/2}$. Bei der Anregung vom $3s$ - in das $3p$ -Orbital gibt es zwei Möglichkeiten der Orientierung des Spins zum Bahndrehimpuls $l = 1$. Entweder beide liegen parallel, sodass $j = 3/2$, oder sie liegen antiparallel, $j = 1/2$. Das heißt, dass die Übergänge $[Ne]3s\ ^2S_{1/2} \rightarrow [Ne]3p\ ^2P_{3/2}$ und $[Ne]3s\ ^2S_{1/2} \rightarrow [Ne]3p\ ^2P_{1/2}$ möglich sind, wobei für den $^2P_{1/2}$ -Zustand eine Wellenlänge von $589,5924nm$ und für den energetisch höher gelegenen $^2P_{3/2}$ -Zustand $588,9951nm$ zur Anregung benötigt werden. Dies entspricht einer Energiedifferenz von etwa $\Delta E \approx 0,0021eV$ beziehungsweise einer Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda \approx 0,5974nm$. [1]

2.6 Molekülspektren

Moleküle haben gegenüber Atomen weitere Freiheitsgrade der Vibration und der Rotation. Im quantenmechanischen Bild sind sowohl Vibrations- als auch Rotationszustände der Moleküle diskret quantisiert. Bei einem zweiatomigen Molekül kann der Abstand zwischen beiden Kernen um einen Gleichgewichtsabstand R_0 variieren; dabei hängt die Rückstellkraft, die durch Coulomb-Wechselwirkungen zustande kommt, neben der Auslenkung insbesondere von der Elektronenkonfiguration ab. In der Quantenmechanik sind nur diskrete Schwingungszustände erlaubt. In erster Näherung handelt es sich bei solchen Vibrationen um Schwingungen in einem harmonischen Oszillatorpotential, entsprechend ähneln auch die Energien in ihrer Form denen des quantenmechanischen harmonischen Oszillators: $E = \hbar\omega(v + 1/2)$ mit einer diskreten Vibrations-Quantenzahl v . Allerdings kommt das Modell des harmonischen Oszillators hier schnell an seine Grenzen, weil die vorhergesagten Energieniveaus nicht mit den real gemessenen Größen übereinstimmen und es für große Kernabstände ein divergentes Potential vorschreibt. Tatsächlich sollte das Potential beschränkt sein, weil unendlich weit entfernte Kerne nicht mehr sinnvoll durch eine Schwingung beschrieben werden können. Als Potential bietet sich daher das Morse-Potential an, welches um die Ruhelage herum einer Parabel gleicht und sich für größer werdende Kernabstände von unten dem Wert Null annähert.

$$V(r) = D_e(1 - e^{-a(r-R_0)})^2 \quad (5)$$

Hierbei ist D_e die Dissoziationsenergie, bei der das Molekül zerbricht, und a ist ein molekülspezifischer Parameter, der unter anderem von der Schwingungsfrequenz abhängt.

Dieses modifizierte Potential des anharmonischen Schwingers hat für ausreichend kleine v mit $E = \hbar\omega(v + 1/2) + x\hbar\omega(v + 1/2)^2$ geringfügig veränderte Energiewerte, wobei die Anharmonizitätskonstante

x ein kleiner Korrekturparameter ist. Die Energiedifferenzen zweier benachbarter Schwingungszustände sind verglichen mit der Energiedifferenz zwischen zwei Elektronenkonfigurationen typischerweise klein, sodass das Vibrationsspektrum eine Substruktur des Absorptionsspektrums darstellt. Da sich bei einem elektronischen Übergang auch der Vibrationszustand ändern kann - man spricht dann von einem vibronischen Übergang -, führt dies in grober Betrachtung zu einer unter Umständen deutlichen Verbreiterung der Spektrallinie für den elektronischen Übergang bis hin zu einem annähernd kontinuierlichen Spektrum. Bei genauerer Betrachtung findet man eine Vielzahl von Intensitätsmaxima und -minima, deren Abstand auf die Energieniveaus des oben beschriebenen anharmonischen Schwingers schließen lassen. Noch weniger als die vibronischen Übergänge fallen die Rotationsübergänge ins Gewicht, welche sich im Spektrum wiederum als Substruktur der vibronischen Peaks abzeichnen.

Um die Elektronenwellenfunktionen für Moleküle zu bestimmen, hat sich als Ansatz die Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) etabliert, bei welcher für die einzelnen Atome im Molekül die Orbitale von Wasserstoff angesetzt werden und zur Bestimmung der Gesamtorbitale ebenjene Wellenfunktionen linear zu einer Gesamtwellenfunktion kombiniert werden.

Eine andere Betrachtungsweise liefert die Born-Oppenheimer-Näherung, die insbesondere die Schwingung der Kerne mit berücksichtigt. Dabei wird die Molekülwellenfunktion separiert in einen Anteil der Kerne und einen Anteil der Elektronen, wobei sich die Elektronen wegen ihrer deutlichen geringeren Masse auf einer sehr viel kleineren Zeitskala bewegen als die Kerne; somit setzten Born und Oppenheimer an, dass für die Elektronen der Kernabstand zu einem Zeitpunkt als Parameter der Wellenfunktion angenommen werden kann. Die so gewonnene Separation der Schrödinger-Gleichung erlaubt es, sie zumindest numerisch oder unter Verwendung weiterer oben beschriebener Näherungsmethoden zu lösen. [3] [5] [6]

2.7 Franck-Condon-Prinzip

Ganz allgemein kommt es beim Übergang zwischen zwei quantenmechanischen Zuständen immer darauf an, wie groß der Überlapp der Wellenfunktionen ist. Bei einem großen Überlapp ist es wahrscheinlich, dass ein Übergang stattfindet; wenn die Wellenfunktionen nicht überlappen ist er quasi ausgeschlossen. Dieser Umstand findet beispielsweise auch Eingang in die Teilchenphysik als Bestandteil von Fermis Goldener Regel, nach der die Übergangswahrscheinlichkeit proportional ist zu dem Skalarprodukt des Anfangs- und Endzustandes, also dem Überlappintegral beider Wellenfunktionen.

Im Zusammenhang mit Vibrationen von Molekülen äußert sich diese Überlegung im Franck-Condon-Prinzip. Es sagt abermals aus, dass ein Übergang wahrscheinlich ist, wenn der Überlapp beider Wellenfunktionen groß ist. Das heißt, dass insbesondere bei Änderungen der Elektronenkonfiguration, die ihrerseits durch die Coulomb-Wechselwirkung eventuell eine Änderung des Gleichgewichtsabstandes R_0 der Kerne bewirkt, bevorzugt solche vibronischen Übergänge stattfinden, bei denen Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte senkrecht übereinander liegen. Für den vibronischen Grundzustand liegt das Maximum in der Mitte bei der Ruhelage der Kerne, bei allen angeregten Zuständen liegt es qualitativ eher am Rand des Potentials. Ändert sich also die Gleichgewichtsposition der Kerne, so kann ein Übergang vom vibronischen Grundzustand in einen angeregten Zustand sehr viel wahrscheinlicher sein als das Verbleiben im Grundzustand. [3]

3 Versuchsbeschreibung

3.1 Aufbau und Durchführung

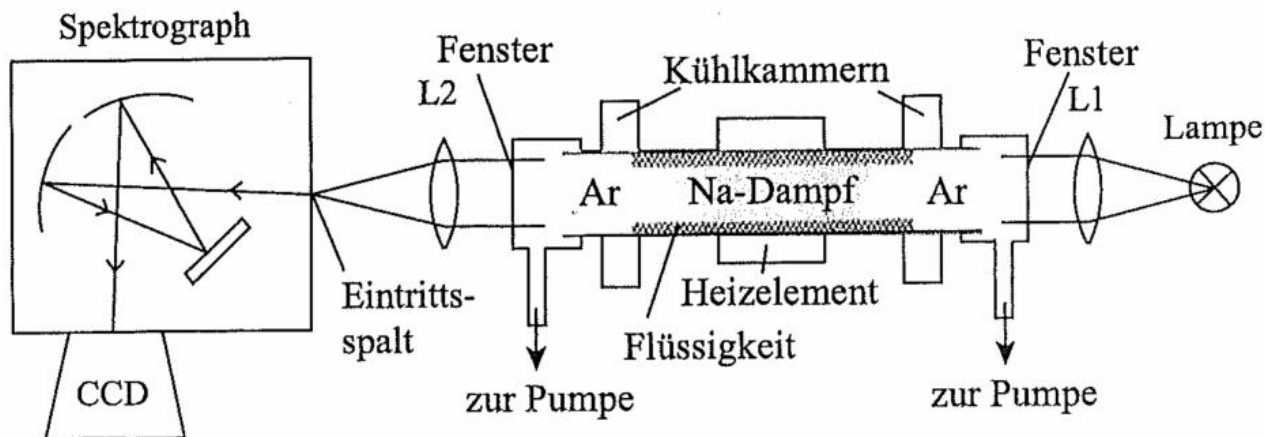


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Aufbaus (Aus der Praktikumsmappe entnommen)

Das zentrale Objekt des ersten Versuchteils ist ein mit Natrium gefüllter Heat-Pipe-Ofen, der über Gasleitungen mit einer Argon-Gasflasche und einer Vakuumpumpe verbunden ist. An seinen beiden Enden hat der Heat-Pipe-Ofen ein Eintritts- beziehungsweise Austrittsfenster für Licht, außerdem ist hier jeweils eine Wasserkühlung angebracht. Entlang der Achse des Ofens schließen sich auf beiden Seiten optische Schienen an. Im Bereich vor dem Ofen kommen verschiedene Lichtquellen zum Einsatz, deren Licht – je nach Quelle teilweise durch eine Linse kollimiert – durch den Ofen hindurchtritt und auf der anderen Seite – wieder gegebenenfalls fokussiert unter Verwendung einer Linse – von einem Spektrometer detektiert wird. Abhängig von der Frequenz der Lichtquelle wird ein Spektrometer im sichtbaren oder UV-Wellenlängenbereich verwendet. Zunächst werden die Dunkelspektren beider Spektrometer aufgenommen, daran anschließend die Leerspektren für eine Halogen- und eine Deuteriumlampe, wobei für die Halogenlampe immer das Spektrometer im sichtbaren Wellenlängenbereich und für die Deuteriumlampe entsprechend immer das Spektrometer im UV-Bereich gewählt wird. Ein Leerspektrum bedeutet in diesem Fall, dass der Ofen nicht eingeschaltet ist und somit kein Natrium vorliegt. Zur Eichung des Versuchsaufbaus wird zusätzlich noch das Leerspektrum einer Quecksilberdampfampe sowohl im sichtbaren als auch im ultravioletten Bereich aufgezeichnet.

Im Folgenden wird der Ofen eingeschaltet. Dabei muss darauf geachtet werden, dass der Druck des Argons, der sowohl über den Gaszufluss als auch über die Öffnung des Abpumpventils gesteuert werden kann, sich einerseits in einem stabilen Zustand einpendelt und andererseits in einem komfortablen Abstand über dem zur jeweiligen Temperatur gehörigen Dampfdruck des Natriums aus der Dampfdruck-Kurve liegt. Während die Temperatur des Ofens von 100°C bis 700°C in 100°C -Schritten variiert wird, wird das Absorptionsspektrum der Halogen-Lampe vermessen. Zur Optimierung der Intensität am Spektrometer bietet es sich an, Kollimationslinsen sowohl zwischen Halogenlampe und dem Eintrittsfenster des Heat-Pipe-Ofens als auch zwischen dem Austrittsfenster und dem Spektrometer einzusetzen, wobei der Spalt des Spektrometers im Fokus der Linse liegen sollte. Bei der gleichen Messung mit der Deuteriumlampe bietet es sich aus Praktikabilitätsgründen an, die Abkühlungsphase des Ofens zu nutzen und wieder in 100°C -Schritten das Absorptionsspektrum mit dem anderen Spektrometer zu messen. Zur Intensitätsoptimierung kann eine Linse zwischen Deuteriumlampe und Eintrittsfenster genutzt werden.

Im zweiten Versuchsteil wird statt des Heat-Pipe-Ofens eine iodgefüllte, beheizbare Dampfkammer eingesetzt. Von der Temperatur hängt ab, wie viel Iod in gasoider Aggregationsphase vorliegt. Mit der Halogenlampe wird diese durchleuchtet, wobei Spiegel und Linsen zur Ausrichtung des Strahlganges genutzt werden, damit der Strahl die Kammer nicht schräg durchsetzt. Zur Messung des Spektrums wird das Spektrometer im sichtbaren Wellenlängenbereich genutzt. Die erste Messung des Absorptionsspektrums findet bei Raumtemperatur statt, im Anschluss wird die Heizung der Dampfkammer eingeschaltet. Weitere Messungen werden bei 100°C und 200°C durchgeführt.

Abhängig von der Lichtintensität und der für die Messung zur Verfügung stehenden Zeit muss die Integrationszeit angepasst werden, dies geschieht typischerweise im Bereich von 10ms für hohe Intensitäten und 1000ms für kleine. Eine Mittelwertbildung über eine hohe Anzahl an wiederholten Messungen eliminiert statistische Fehler.

3.2 Quecksilberdampflampe

Die zum Einsatz kommende Quecksilberdampflampe ist eine mit Quecksilber gefüllte Spektrallampe, in der Quecksilberatome durch Stöße mit Elektronen angeregt werden und beim Zurückfallen auf einen tieferen elektronischen Zustand Photonen mit charakteristischen Wellenlängen emittieren. So kommt annähernd ein diskretes Linienspektrum zustande, mit welchem bei bekannten Wellenlängen der dominantesten Spektrallinien des Quecksilbers die Apparatur geeicht werden kann.

3.3 Deuteriumlampe

Deuteriumlampen funktionieren ganz ähnlich wie Quecksilberdampflampen, lediglich enthalten sie statt atomarem Quecksilber molekulares Deuterium. Dadurch, dass Molekülen bei der An- und Abregung neben den elektronischen Übergängen noch zahlreiche Vibrations- und Rotationsübergänge und damit sehr viel feinere Energiedifferenzen zur Verfügung stehen, wird das Spektrum kontinuierlich im ultravioletten Bereich.

3.4 Halogenlampe

Halogenlampen sind weiterentwickelte Glühlampen, deren Lichtemission darauf beruht, dass ein Wolframdraht in einem evakuierten Glaskolben durch einen elektrischen Stromfluss zum Glühen gebracht hat und dabei Temperaturstrahlung emittiert. Bei Halogenlampen wird der Kolben mit einem Halogen wie Iod gefüllt, wodurch ein Niederschlag des Wolframs am Glaskolben verhindert wird, sodass die Lampe bei höheren Temperaturen und einer einhergehenden größeren Lichtausbeute betrieben werden kann. Das Spektrum der verwendeten Halogenlampe beschränkt sich größtenteils auf den sichtbaren Wellenlängenbereich.

3.5 Spektrometer

Bei beiden Spektrometern handelt es sich um industriell von Ocean Optics gefertigte Spektrometer im Czerny-Turner-Aufbau. Dabei tritt Licht durch einen Eintrittsspalt und wird von einem Spiegel auf ein dispersives Gitter gelenkt. Dieses reflektiert den Strahl wellenlängenabhängig in verschiedene Richtungen, sodass ein zweiter Spiegel lediglich ein schmales Frequenzband zur selben Zeit zum CCD-Detektor leitet, der aus einzelnen Pixel-Photonen-Detektoren besteht. Damit ist es möglich, durch Variation der Position des optischen Gitters für ein breites Wellenlängenspektrum die Intensitätsverteilung zu messen. Diese Messung wird vom Computerprogramm automatisch durchgeführt; es wird auch eine nicht besonders gut kalibrierte Einordnung der Wellenlängen zu den jeweiligen Intensitäten mitgeliefert.

3.6 Heat-Pipe-Ofen

Der Heat-Pipe-Ofen ist ein Instrument zur Bildung einer Metaldampfsäule. Die Funktionsweise des Heat-Pipe-Ofens wird ausführlich von C. R. Vidal beschrieben, hier sei sie lediglich skizziert: In der Mitte eines Rohrs befindet sich ein solides Metall, welches sich zunächst verflüssigt und dann teilweise verdampft, wenn man es erhitzt. Die gasoide Phase wandert zum Rand des Rohrs und wird dort abgekühlt, sodass es wieder kondensiert. Ein Metallgitter besorgt über Kapillarkräfte den Rücktransport des Materials zur Verdampfungszone. Dabei werden in den Randgebieten des Rohrs Edelgas-Pufferzonen eingerichtet, die einerseits den Metaldampf davon abhalten, die empfindlichen optischen Fenster anzugreifen und über die der Druck innerhalb des Systems geregelt wird. So kann sich ein stabiles Gleichgewicht zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase des Metalls einstellen und es steht eine Metaldampfsäule zur spektroskopischen Untersuchung zur Verfügung. Im vorliegenden Fall wird so eine Natrium-Dampfsäule erzeugt, durch die dann das Licht durchtreten kann, wobei gewisse Wellenlängen das Natrium resonant anregen können. Als Puffergas wird Argon eingesetzt, welches in den untersuchten Spektralbereichen keinen nennenswerten Beitrag zur Absorption leistet. [4]

4 Auswertung

4.1 Eichung der Spektrometer

Auch wenn die verwendete Software den Pixeln der Spektrometer bereits Wellenlängen zuweist, ist eine erneute Eichung notwendig. Diese ist dann aufgrund der starren Bauweise des Spektrometers sehr verlässlich.

Für die Eichung wird eine Quecksilberdampfampe verwendet. Ihr Licht fällt durch den noch kalten Heat-Pipe-Ofen auf das Spektrometer. Das Emissionsspektrum von Quecksilber ist ein Linienspektrum. Es besitzt sowohl im sichtbaren als auch im UV-Spektrum eine große Zahl einfach zu identifizierender Linien. Anhand der bekannten Wellenlängen können die Spektrometer geeicht werden. Die Referenzwellenlängen wurden der NIST-Datenbank [7] entnommen. Über eine lineare Regression kann dann der Zusammenhang zwischen gemessener und tatsächlicher Wellenlänge hergestellt und die von der Software zugeordnete Wellenlänge korrigiert werden. Alle folgenden Auswertungen sind mit dieser korrigierten Skala durchgeführt worden. Tabelle 1 und 2 listen die identifizierten Linien aus Abbildung 2 und 3 auf. Die Regressionen sind in Abbildung 4 und 5 zu finden. Die lineare Funktion lässt sich sehr gut fitten und die Ergebnisse zeigen, dass ein Nacheichen dringend erforderlich war, da ein deutlicher Offset für beide Spektrometer auftritt.

Es sei noch erwähnt, dass bei der gesamten Auswertung das Dunkelspektrum ignoriert wurde, da seine Untersuchung keine Auffälligkeiten zeigt und das Rauschen allgemein sehr schwach ist.

Tabelle 1: Hg-Kalibrierung im sichtbaren Spektralbereich

Bezeichner	Unteres Niveau [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ ...	Oberes Niveau [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ ...	λ [nm]	λ_{NIST} [nm]	$\Delta\lambda/\lambda_{NIST}$ [%]
I	6s6p ³ P ₂	6s6d ³ D ₃	365,75	365,02	0,20
II	6s6p ³ P ₂	6s6d ¹ D ₂	367,00	366,33	0,18
III	6s6p ³ P ₀	6s7s ³ S ₁	405,29	404,66	0,16
IV	6s6p ³ P ₁	6s7s ¹ S ₀	408,40	407,78	0,15
V	6s6p ³ P ₁	6s7s ³ S ₁	436,22	435,83	0,09
VI	6s6p ³ P ₂	6s7s ³ S ₁	546,16	546,08	0,02
VII	6s6p ¹ P ₁	6s6d ³ D ₂	577,01	576,96	0,01
VIII	6s6p ¹ P ₁	6s6d ¹ D ₂	579,04	579,07	-0,004

Tabelle 2: Hg-Kalibrierung im ultravioletten Spektralbereich

Bezeichner	Unteres Niveau [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ ...	Oberes Niveau [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ ...	λ [nm]	λ_{NIST} [nm]	$\Delta\lambda/\lambda_{NIST}$ [%]
I	6s ² ¹ S ₀	6s6p ³ P ₁	253,91	253,65	0,10
II	6s6p ³ P ₁	6s7d ³ D ₁	265,47	265,37	0,04
III	6s6p ³ P ₀	6s6d ³ D ₁	296,81	296,73	0,03
IV	6s6p ³ P ₂	6s7d ³ D ₃	302,32	302,15	0,06
V	6s6p ³ P ₁	6s6d ³ D ₂	312,75	312,57	0,06
VI	6s6p ¹ P ₂	6s6d ³ D ₂	365,93	365,48	0,12

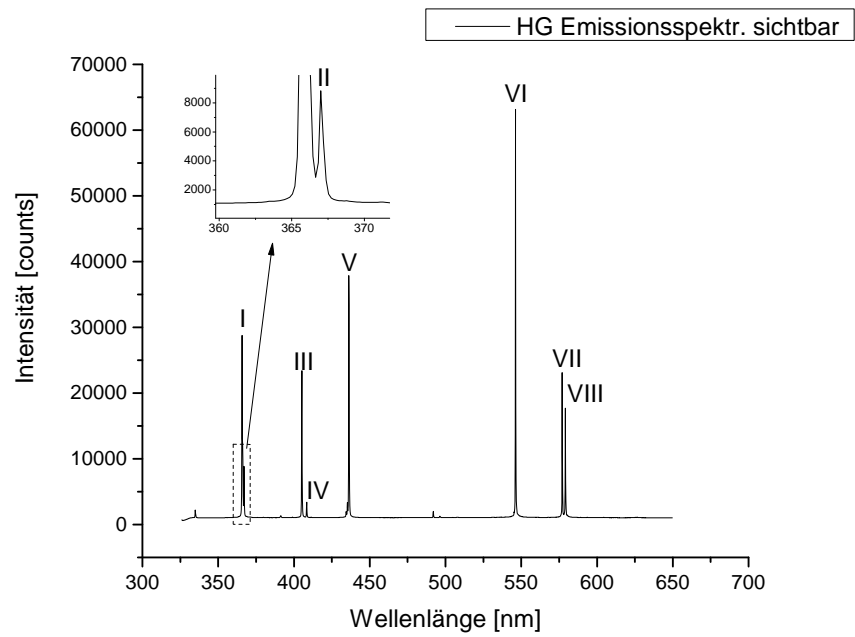


Abbildung 2: Identifikation der Linien des Hg-Spektrums im sichtbaren Bereich

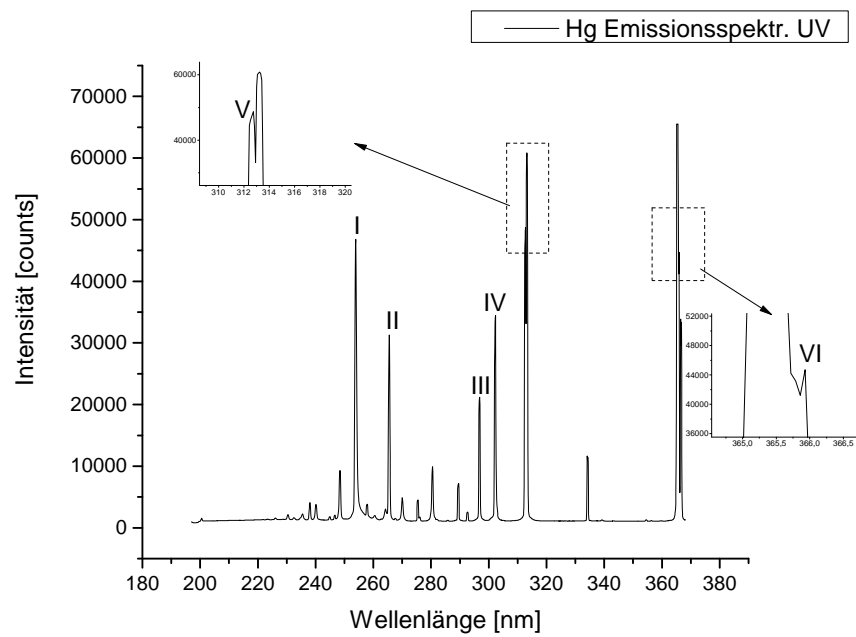


Abbildung 3: Identifikation der Linien des Hg-Spektrums im UV Bereich

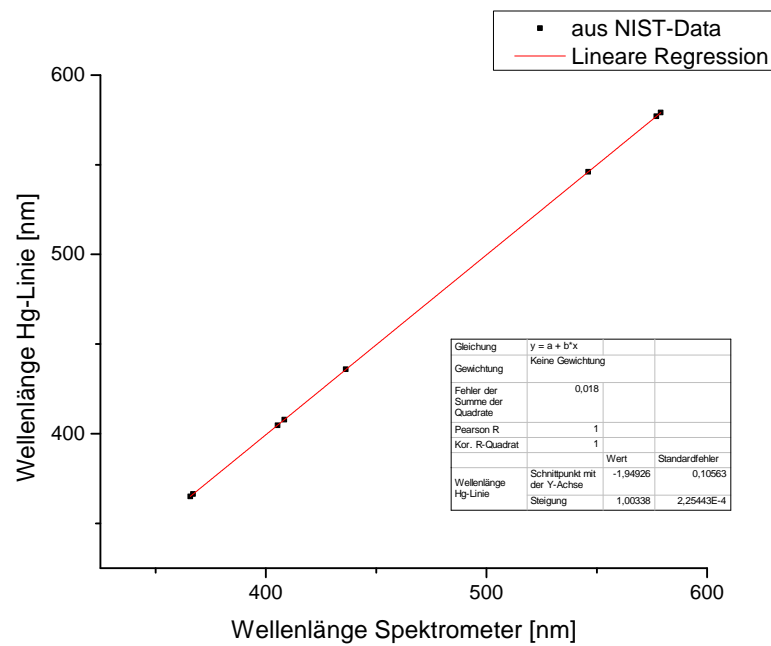


Abbildung 4: Identifikation der Linien des Hg-Spektrums im sichtbaren Bereich

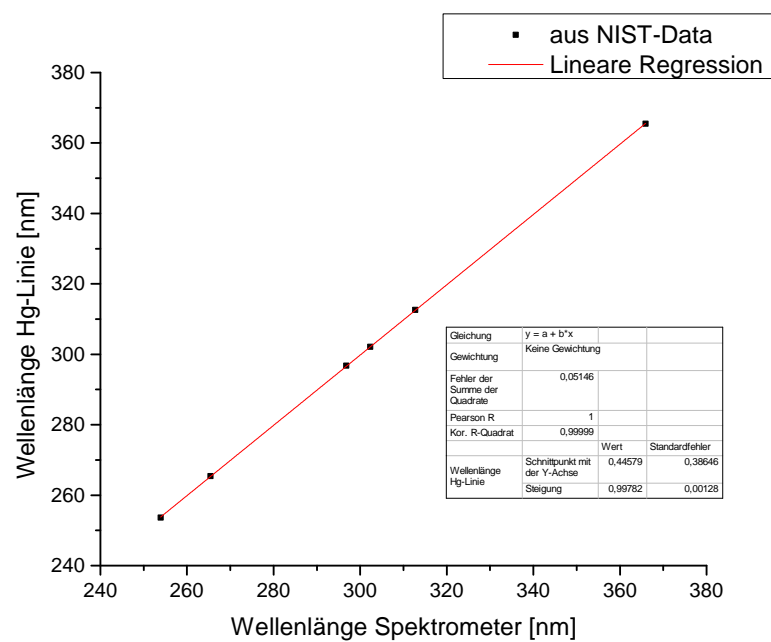


Abbildung 5: Identifikation der Linien des Hg-Spektrums im UV Bereich

Für beide Spektrometer erhält man durch die lineare Regression korrigierte Skalen. Die beiden folgenden Formeln geben jeweils den Zusammenhang zwischen der gemessenen (λ_{Spk}) und der tatsächlichen (λ) Wellenlänge an. Anhand dieser Formeln sind alle folgenden Messungen neu skaliert worden:

$$\text{Sichtbar: } \lambda = 1,003 * \lambda_{Spk} - 1,9nm$$

$$\text{UV: } \lambda = 0,998 * \lambda_{Spk} + 0,44nm$$

An dieser Stelle soll nun noch das Auflösungsvermögen der Spektrometer abgeschätzt werden. Das Spektrometer für den sichtbaren Bereich deckt die Wellenlänge von $325nm$ bis $650nm$, das UV-Spektrometer den Bereich von $197nm$ bis $367nm$ ab. Bei jeweils 2048 Pixeln entfallen dabei Bänder von ungefähr $0,16nm$ (sichtbar) und $0,08nm$ (UV) auf einen einzelnen Pixel (der Zusammenhang zwischen Pixelnummer und zugewiesener Wellenlänge kann in guter Näherung als linear angenommen werden). Damit zwei Linien getrennt aufgelöst werden, sollte mindestens ein Pixel zwischen ihnen liegen, dazu muss der Abstand zwischen den Linien das Doppelte der gerade berechneten Werte betragen. Damit schätzen wir das Auflösungsvermögen $R = \lambda/\Delta\lambda$ der Spektrometer theoretisch ab:

$$R_{sicht} \approx \frac{300nm}{2 * 0,16nm} \approx 940$$

$$R_{UV} \approx \frac{200nm}{2 * 0,08nm} \approx 1250$$

Für größere Wellenlängen erwarten wir entsprechend höhere Werte. Eine experimentelle Überprüfung des Auflösungsvermögens ist anhand der D-Linien möglich (siehe Abschnitt 4.3). Für diese ergibt sich:

$$R_{D_{Linie}} \approx \frac{589nm}{0,6nm} \approx 980$$

Dieses Ergebnis reiht sich gut in die gemachten Abschätzungen ein. Das tatsächliche Auflösungsvermögen dürfte sogar noch etwas größer sein, da die beiden D-Linien weiter als nötig getrennt sind.

4.2 Die Rydbergserie von Natrium

Natrium hat im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $[Ne]3s^2S_{1/2}$. Von hier aus sind Übergänge in Niveaus der Form $[Ne]np^2P_{1/2,3/2}$ möglich. Die Elektronenkonfiguration bezeichnet man als wasserstoffähnlich, da die unteren Schalen abgeschlossen sind und auf der äußersten Schale genau ein Elektron sitzt, das die Kernladung nur abgeschirmt spürt. Die oben genannten Übergänge nennt man deshalb auch Rydbergserie des Natriums.

Um die Linien aus den Daten der Spektrometer abzulesen, ist es sinnvoll, das Absorptionsspektrum vom Leerspektrum abzuziehen. Außerdem werden die Spektren normiert, indem sie durch die Integrationszeit der Messung geteilt werden. Auf diesem Wege gelingt es, die Absorptionslinien als Maxima zu isolieren. Die so entstandene Kurve (Abbildung 6) hat einen negativen Werteanteil. Das bedeutet, dass hier das Licht während der Absorptionaufnahme intensiver war als im Leerspektrum. Dies ist unerwartet und eine Betrachtung der Rohdaten lässt vermuten, dass die Lampe bei der Messung des Leerspektrums nicht optimal justiert war. Es ist aber trotzdem gelungen, die Linien zu identifizieren.

Es zeigt sich an den Peaks häufig eine leichte Doppelstruktur (wie bei Peak IV und V). Die erste Vermutung war, dass hier in Analogie zur (ebenfalls zur Rydbergserie gehörenden) D-Linie eine Spin-Bahn-Aufspaltung zu messen ist. Dies ist aber technisch mit dem verwendeten Spektrometer nicht möglich, denn die Aufspaltung für alle mit dem UV-Spektrometer betrachteten Rydberg-Linien liegt

unterhalb der oben abgeschätzten $0,08\text{nm}$. Die Daten des NIST legen nahe, dass es sich hierbei um Linien von Na II handelt, da in der unmittelbaren Nähe der Rydberglinien auch vergleichsweise intensive Na-II-Linien tabelliert sind.

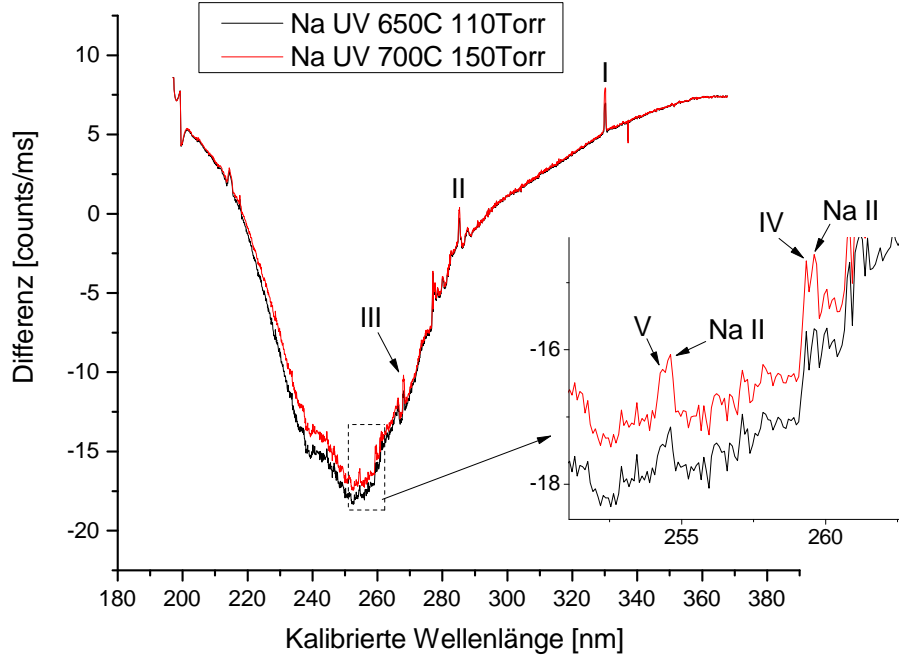


Abbildung 6: Identifikation der Rydberg-Linien für Natrium, auch zwei vermutlich zu Na II gehörende Linien sind markiert.

Tabelle 3: Rydbergserie von Natrium^a:
 $[Ne]3s^2S_{1/2} \rightarrow [Ne]np^2P_J$

Bezeichner	n	λ [nm]	λ_{NIST} [nm]	$E = h * c * \frac{1}{\lambda}$ [eV]	$\Delta\lambda/\lambda_{NIST}$ [%]
D_2 -Linie	3	$589,013 \pm 0,16$	588,995	$2,105 \pm 0,005$	0,001
I	4	$330,14 \pm 0,08$	330,27	$3,756 \pm 0,009$	-0,04
II	5	$285,24 \pm 0,08$	285,29	$4,347 \pm 0,012$	-0,02
III	6	$268,05 \pm 0,08$	268,04	$4,625 \pm 0,014$	-0,004
IV	7	$259,33 \pm 0,08$	259,39	$4,781 \pm 0,015$	-0,02
V	8	$254,34 \pm 0,08$	254,39	$4,875 \pm 0,015$	-0,02

^a Für $n = 4, \dots, 8$ überlagern sich die Wellenlängen für $J = 1/2, 3/2$ in der Messung. Daher wurden die NIST-Daten zum Vergleich für beide J-Werte gemittelt.

Es herrscht eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Wellenlängen und den NIST-Daten. Die in der Tabelle angegebenen Daten für die Energie sollten sich an die Rydberg-Formel fitten lassen, wenn es sich tatsächlich um eine Rydbergserie handelt. Die Formel beschreibt die Energiedifferenz für den wasserstoffähnlichen Übergang $[Ne]3s^2S_{1/2} \rightarrow [Ne]np^2P_J$.

$$E = hcR \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (6)$$

Es stellt sich jedoch heraus, dass diese Formel die Daten nicht ausreichend gut beschreibt (Abbildung 7). Das liegt vor allem daran, dass sie die komplexeren Abschirmungseffekte durch die übrigen Elektronen nicht abbildet. Dazu wird eine Korrektur der Quantenzahlen erforderlich, der Quantendefekt. Dieser ist von der Hauptquantenzahl weitgehend unabhängig, aber unterscheidet stark zwischen verschiedenen Drehimpulsen. Dies ist in Analogie zu den Tauchbahnen der Elektronen aus Bohrs Atommodell, bei dem Elektronen abhängig vom Drehimpuls manchmal in die innere Schalenstruktur eintauchen, einfach zu verstehen. Ein Elektron mit höherem Bahndrehimpuls hält sich häufiger in der Nähe des Kerns auf. Es wird eine Regression mit der um den Quantendefekt korrigierten Rydbergformel durchgeführt (ebenfalls Abbildung 7). Bei beiden Regressionen wird die D-Linie ($n = 3$) allerdings nicht mitverwendet, da sich das Rydbergmodell für Übergänge ohne Änderung der Hauptquantenzahl nicht eignet und daher die Parameter verzerrt würden, der Punkt ist aber zur Übersicht mit in das Diagramm eingefügt.

$$E = hcR \left(\frac{1}{(3 - \delta_s)^2} - \frac{1}{(n - \delta_p)^2} \right) \quad (7)$$

Die Regression mit dieser Funktion gelingt schon viel besser (siehe Abbildung 7). Es ergeben sich damit:

$$R = \frac{A_{fit}}{hc} = 10891000 \frac{1}{m} \pm 86000 \frac{1}{m} \quad \delta_p = 0,877 \pm 0,011 \quad \delta_s = 1,379 \pm 0,006$$

Die entsprechenden für $n = 4 \dots 8$ gemittelten Literaturwerte [2] sind:

$$\delta_{p,Lit} = 0,861 \pm 0,004 \quad \delta_{s,Lit} = 1,351 \pm 0,003$$

Die ermittelten Werte entsprechen damit bis auf eine kleine Abweichung den Literaturwerten. Da die Quantendefekte näherungsweise als unabhängig von der Hauptquantenzahl betrachtet wurden, ist dies aber nicht verwunderlich. Für R konnte leider kein unmittelbarer Vergleichswert gefunden werden, aber die gute Übereinstimmung des Quantendefekts und der Ionisationsenergie (s.u.) implizieren, dass auch R einen relativ guten Wert widerspiegeln muss. Für $n \rightarrow \infty$ erhält man aus der Rydbergformel die Ionisierungsenergie von Natrium.

$$E_{ion} = hcR \frac{1}{(3 - \delta_s)^2} = 5.141 eV \pm 0.056 eV$$

Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung zur Literatur $E_{ion,NIST} = 5,1391 eV$ [8]. Offensichtlich ist die Identifikation der Rydberglinien gelungen und das Rydberg-Quantendefekt-Modell für die Beschreibung der Übergänge gut geeignet.

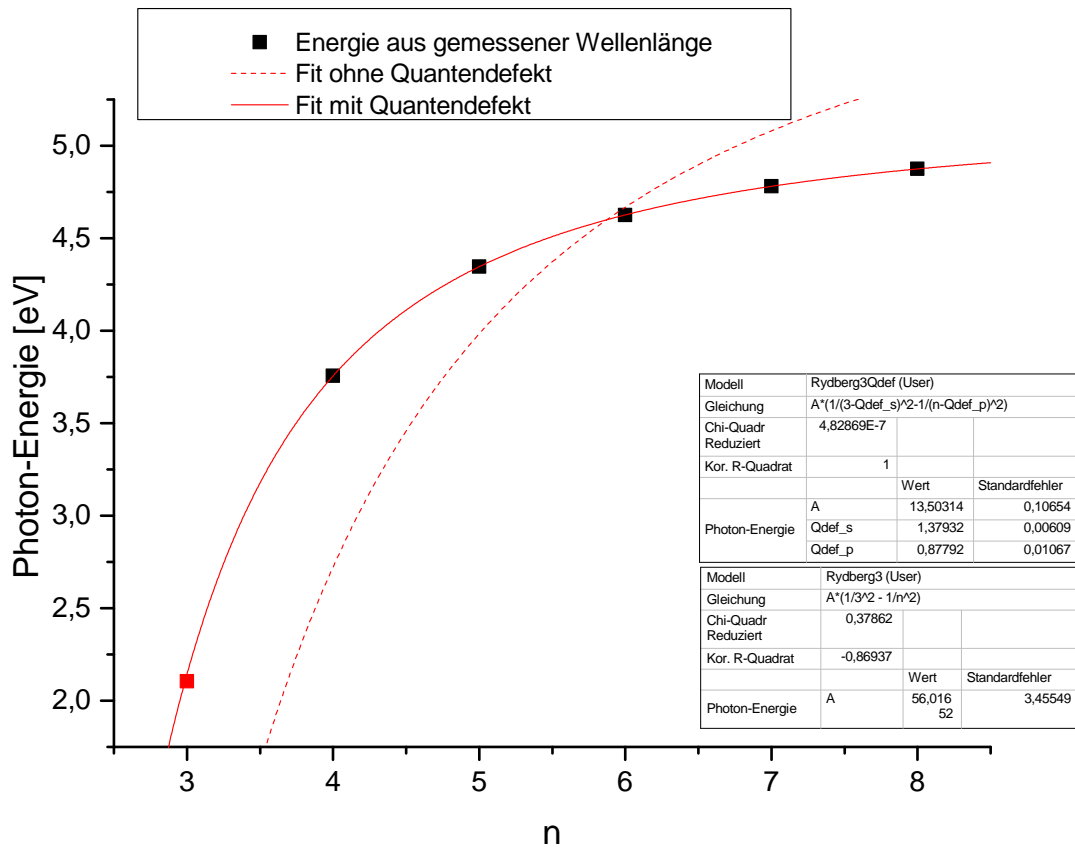


Abbildung 7: Fit der Rydbergformel mit und ohne Quantendefekt, die Linien sind nur zur Visualisierung durchgezogen, es physikalisch natürlich nur ganzzahlige n .

4.3 D-Linie

Zu der oben untersuchten Rydbergserie gehört auch die D-Linie, oder präziser gesagt die aufgespaltene D-Linie, von Natrium. Die Bezeichnung ist historisch und geht auf die Fraunhofer-Linien im Spektrum des Sonnenlichts zurück. Es handelt sich um den Übergang $[Ne]3s\ ^2S_{1/2} \rightarrow [Ne]3p\ ^2P_{1/2,3/2}$. Für die D-Linien ist dabei die Aufspaltung durch die Spin-Bahn-Kopplung so stark, dass die Linien getrennt aufgelöst werden können. Die Zielniveaus unterscheiden sich in der Ausrichtung des Spins relativ zum Bahndrehimpuls. Aufgrund einer magnetischen Kopplung sind beide Zustände mit leicht unterschiedlichen Energieniveaus verbunden. Diese Energiedifferenz lässt sich aus den Wellenlängen errechnen. Dazu ist eine doppelte Gaußkurve an den Doppelpeak gefittet worden. Die Wellenlängen ergeben sich dann als die Mittelpunkte der Peaks. Die Spin-Bahn-Kopplung lässt sich im Bohr'schen Atommodell nicht mehr effektiv beschreiben und ist damit ein eindeutiges Indiz für die Überlegenheit des Schrödingermodells, mit dem sich die Aufspaltung effektiv modellieren lässt. Auch hier überzeugen die gemessenen Werte: Die bestimmten Wellenlängen zeigen eine gute Konsistenz mit den NIST-Werten, daher ist auch die errechnete Spin-Bahn-Aufspaltung $\Delta E = 0,00209 \pm 0,00064$ von hoher Genauigkeit (siehe Tabelle 4).

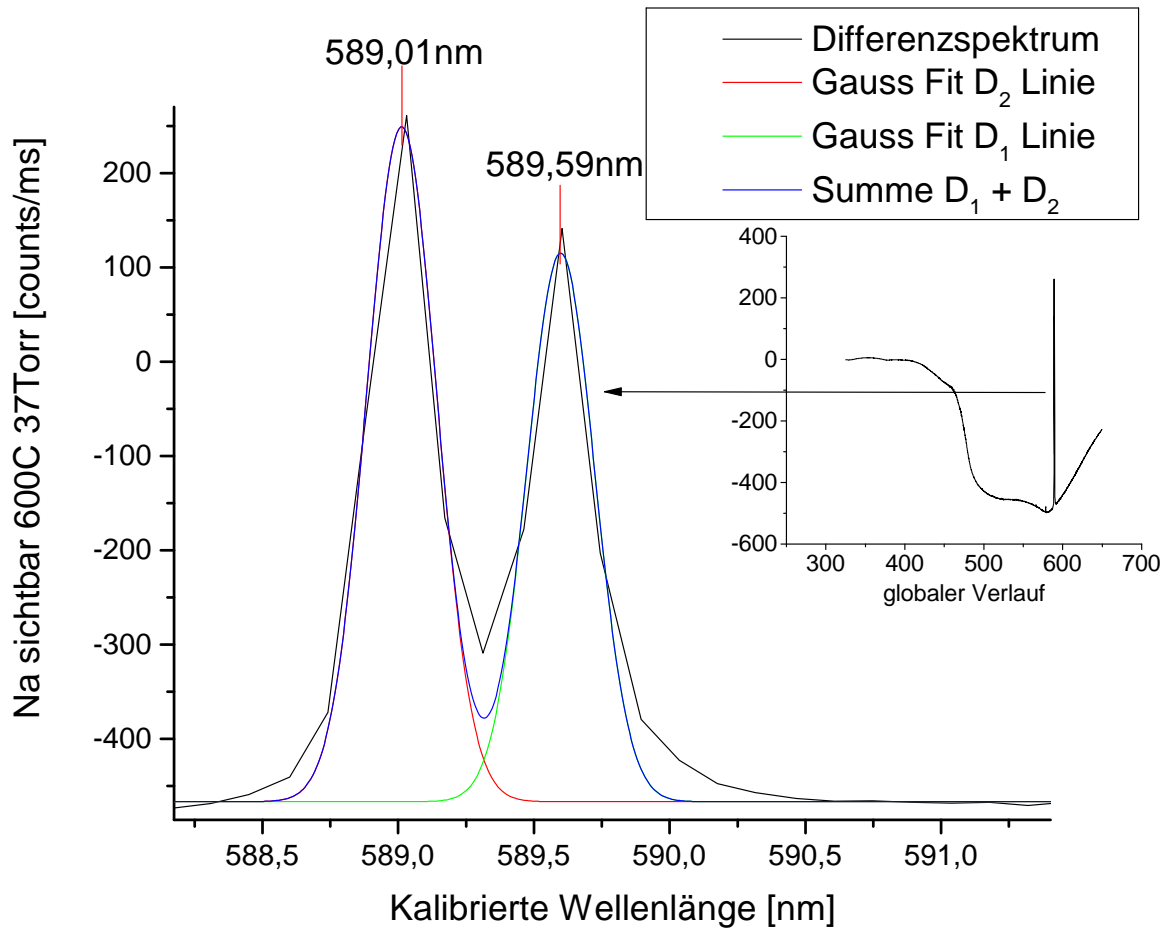


Abbildung 8: Der doppelte Gaußkurve an den D-Doppelpeak

Tabelle 4: Daten für die doppelte D-Linie des Natriums

	λ [nm]	λ_{NIST} [nm]	E [eV]	E_{NIST} [eV]
D_1	$589,599 \pm 0,125^a$	589,592	$2,10286 \pm 0,00045$	2,10288
D_2	$589,013 \pm 0,128$	588,995	$2,10495 \pm 0,00046$	2,10501
ΔE			$0,00209 \pm 0,00064$	0,00213

^a Als Fehler wird die Breite der Gaußkurve angenommen

Das Fitten der doppelten Gaußprofile wurde für alle Temperaturen wiederholt, bei denen die D-Linien zu sehen waren. Dabei haben sich die Breiten der Linien wie in Tabelle 5 ergeben. Die Ergebnisse sind dabei eher als qualitativ anzusehen, da die Genauigkeit der Regressionen oft zu wünschen übrig ließ. Es ist aber wie zu erwarten ein Trend zu größeren Linienbreiten bei höheren Temperaturen zu erkennen. Dies liegt vornehmlich an der Dopplerverbreiterung. Bei höheren Temperaturen bewegen sich die Natriumatome schneller, wodurch es zu einer stärkeren Dopplerverschiebung der emittierten Strahlung kommt. Da diese richtungsabhängig ist und die Teilchen sich in allen Raumdimensionen

Tabelle 5: Breiten der Gaußprofile bei unterschiedlichen Temperaturen

	500°C	600°C	650°C	700°C
$\Delta\lambda(D_1)/nm$	0,206	0,125	0,488	0,659
$\Delta\lambda(D_2)/nm$	0,212	0,128	0,400	0,851

bewegen, kommt es zu einer Verbreiterung der Linien. Der Grund für die größere Linienbreite bei 500°C liegt wahrscheinlich nur an der Schwäche des Signals in diesem Bereich, die eine saubere Interpretation verhindert.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass beim Betrachten des globalen Verlaufs des sichtbaren Spektrums auffällt, dass das Absorptionsspektrum in vielen Bereichen intensiver ist als das Leerspektrum. Eine Analyse der verschiedenen Temperaturen hat außerdem gezeigt, dass beim Anheben der Temperatur von 400°C auf 500°C sogar ein deutlicher Sprung zu beobachten ist. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte nicht gefunden werden.

4.4 Wirkungsquerschnitt

An dieser Stelle soll der Wirkungsquerschnitt für die D-Linie berechnet werden. Dieser ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung zwischen Photon und Atom für eine bestimmte Wellenlänge. Wie bereits oben erwähnt, gehorcht die Absorption von Licht in einem Medium dem Lambert-Beer'schen Gesetz:

$$I_L(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\tau_\lambda}$$

Mit der optischen Dicke:

$$\tau_\lambda = \int_0^L \sigma_\lambda(x)n(x)dx$$

Aufgrund der Annahme einer homogenen Natriumdampfsäule vereinfacht sich dieser Ausdruck zu:

$$\tau_\lambda = L\sigma_\lambda n$$

Setzen wir außerdem an, dass es sich bei der Dampfsäule um ein ideales Gas handelt, erhalten wir:

$$p = \frac{Nk_B T}{V} = nk_B T$$

Damit ergeben sich der Wirkungsquerschnitt und sein Fehler zu:

$$\sigma_\lambda = \frac{\tau_\lambda}{Ln} = \frac{k_B T}{Lp} \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I_L(\lambda)}\right)$$

$$\Delta\sigma = k_B \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I_L(\lambda)}\right) \sqrt{\left(\frac{\Delta T}{Lp}\right)^2 + \left(\frac{T\Delta L}{L^2 p}\right)^2 + \left(\frac{T\Delta p}{Lp^2}\right)^2}$$

Wir ermitteln den Wirkungsquerschnitt beider Linien unter der Annahme relativ großer Fehler, denn Temperatur, Druck und Länge der Gassäule können nur grob geschätzt werden. Der Temperatursensor liegt außerhalb des Rohres und misst daher nicht direkt die Temperatur des Natriumdampfes, sondern die der Heizung. Die Druckanzeige hatte eine logarithmische Skala und war deshalb bei so großen Drücken nur noch schwer genau abzulesen und der Druck unterlag leichten zeitlichen Schwankungen. Die Länge der Gassäule liegt etwa bei der Länge des Ofens, aber ein Blick in den Ofen hat auch gezeigt, dass das Edelstahlrohr zum Rand hin weniger gegläht hat, also hier kälter war. Zudem gibt es eine Übergangszone, in der eine Mischung aus Argon und Natriumdampf vorliegt und deren Länge nicht bekannt ist. Der Wirkungsquerschnitt wurde daher mit folgenden Werten berechnet:

$$T = (700 \pm 15)^\circ\text{C} \quad p = (150 \pm 10)\text{Torr} \quad L = (33 \pm 5)\text{cm} \quad \frac{I_{0,D1}}{I_{L,D1}} = 6,4657 \quad \frac{I_{0,D2}}{I_{L,D2}} = 6,2371$$

Damit ergibt sich der berechnete Wirkungsquerschnitt zu:

$$\sigma_{D1} = (3,8 \pm 0,46) * 10^{-24}\text{m}^2 \quad \sigma_{D2} = (3,727 \pm 0,47) * 10^{-24}\text{m}^2$$

4.5 Vibrationsspektrum von Iod

Iod liegt bereits bei Raumtemperatur zu einem ausreichend großen Teil in gasförmiger Phase vor, um Absorption zu beobachten. In Abbildung 30 (6.1.6 Iod-Spektren) ist bereits ein deutliches Absorptionsverhalten zu sehen. Für die Auswertung wird aber die Kurve verwendet, die bei 210°C aufgenommen wurde, da sich die Linien hier noch sauberer identifizieren lassen.

Im Gegensatz zu Natrium liegt Iod hauptsächlich als Molekül vor, weshalb den Vibrationsbanden eine hohe Bedeutung zukommt. Durch die Existenz verschiedener Oszillationsenergien für die Schwingung der Atomkerne in der gleichen Elektronenkonfiguration entartet die Linie eines elektronischen Übergangs zu Bändern von Vibrationsübergängen. Diese Bänder bestehen aus einem elektronischen Übergang mit demselben vibronischen Ausgangszustand v und verschiedenen vibronischen Endzuständen v' (Abbildung 10). In der vorgenommenen Messung ist eine Identifizierung des 0., 1., und 2. Bandes gelungen (Abbildung 9). Die zugehörigen Wellenlängen finden sich im Anhang in Tabelle 7.

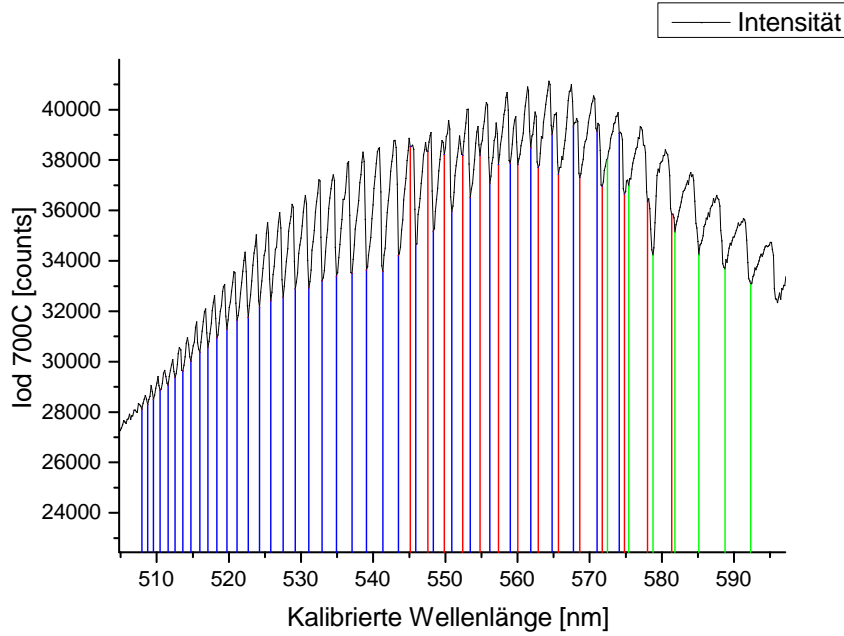


Abbildung 9: Identifikation der vibronischen Übergänge in Iod.

0. Band: blau, 1. Band: rot, 2. Band: grün

Bevor die Daten quantitativ ausgewertet werden, ist es nötig, ein paar Überlegungen zur Beschreibung der Niveaus anzustellen. Zur Beschreibung des Potentials der Kernoszillation eignet sich wie eingangs erwähnt (Abschnitt 2.6) das Morsepotential (5). Dessen Energieniveaus liegen bei:

$$E_v = \hbar\omega(v + 1/2) - x\hbar\omega(v + 1/2)^2$$

Die Energiedifferenzen zwischen $v = 0$ und $v' = 1$ sowie zwischen $v = 1$ und $v' = 2$ betragen:

$$E_{1,0} = \hbar\omega(3/2 - 1/2 - x(3/2)^2 + x(1/2)^2) = \hbar\omega(1 - 2x)$$

$$E_{2,1} = \hbar\omega(5/2 - 3/2 - x(5/2)^2 + x(2/2)^2) = \hbar\omega(1 - 4x)$$

Daraus können wir sowohl die Schwingungsfrequenz ω als auch die Anharmonizitätskonstante x inklusive der zugehörigen Fehler bestimmen:

$$\omega = \frac{2E_{1,0} - E_{2,1}}{\hbar}$$

$$\Delta\omega = \frac{1}{\hbar} \sqrt{4\Delta E_{1,0}^2 + \Delta E_{2,1}^2}$$

$$x = \frac{E_{1,0} - E_{2,1}}{2\hbar\omega} = \frac{E_{1,0} - E_{2,1}}{4E_{1,0} - 2E_{2,1}}$$

$$\Delta x = \frac{1}{2\hbar\omega} \sqrt{\Delta E_{1,0}^2 + \Delta E_{2,1}^2 + \left(\frac{(E_{1,0} - E_{2,1})\Delta\omega}{\omega} \right)^2}$$

Um die Abstände zwischen den Vibrationsniveaus zu finden, wird ein in “The Iodine Spectrum Revisited” [5] beschriebenes Verfahren angewendet. Dazu werden die Wellenlängen in Energien umgerechnet. Alle gefundenen Energien zweier Bänder werden dann voneinander subtrahiert. Dabei bleiben die Energien nach der Größe sortiert und die Zuordnung geschieht so, dass die Standardabweichung der gebildeten Differenzen minimiert wird. In diesem Moment zieht man theoretisch Energien voneinander ab, die zu Übergängen mit demselben Endzustand v' gehören und die Differenzen bilden gerade den Abstand der Anfangszustände v der beiden Bänder. Auf diese Weise ist auch die Zuordnung in Tabelle 7 gefunden worden.

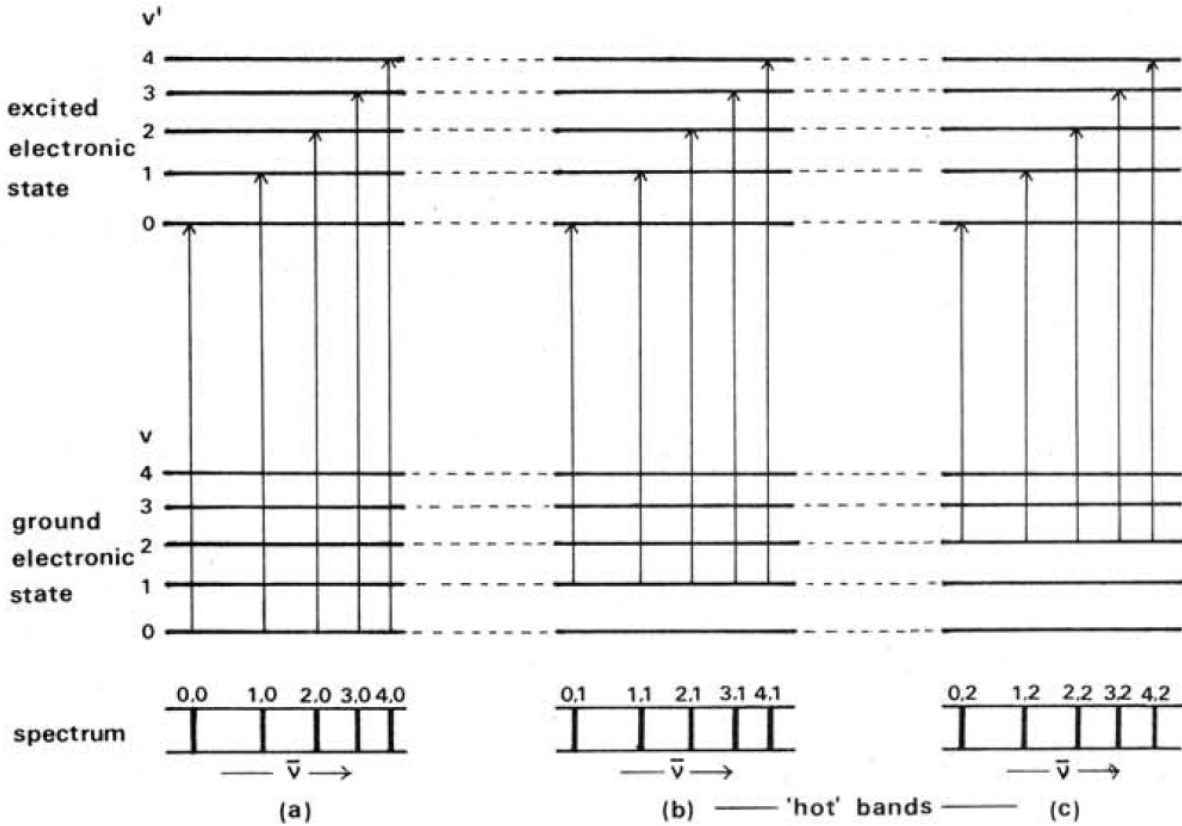


Abbildung 10: Schemazeichnung: Vibronische Bänder aus [5]

Eine Differenzbildung ist offensichtlich nur dort möglich, wo korrespondierende Übergänge identifiziert worden sind. Für alle möglichen Zuordnungen ergibt sich damit:

Tabelle 6: Abstände korrespondierender Vibrationsniveaus

$\lambda_{v=0}$ [nm]	$\lambda_{v=1}$ [nm]	$\lambda_{v=2}$ [nm]	$E_{v=0}$ [eV]	$E_{v=1}$ [eV]	$E_{v=2}$ [eV]	$\Delta E_{1,0}$ [eV]	$\Delta E_{2,1}$ [eV]
539,05	545,14		2,3000	2,2743		0,0257	
541,34	547,57		2,2903	2,2643		0,0261	
543,48	549,84		2,2813	2,2549		0,0264	
545,91	552,40		2,2712	2,2445		0,0267	
548,32	554,81		2,2612	2,2347		0,0264	
550,89	557,35		2,2506	2,2245		0,0261	
553,45	560,04		2,2402	2,2138		0,0264	
556,15	562,86		2,2293	2,2027		0,0266	
558,99	565,68	572,47	2,2180	2,1918	2,1658	0,0262	0,0260
561,83	568,64	575,40	2,2068	2,1804	2,1548	0,0264	0,0256
564,80	571,73	578,76	2,1952	2,1686	2,1423	0,0266	0,0263
567,76	574,81	581,81	2,1837	2,1570	2,1310	0,0268	0,0259
571,00	578,02	585,14	2,1714	2,1450	2,1189	0,0264	0,0261
574,08	581,38	588,74	2,1597	2,1326	2,1059	0,0271	0,0267
$\overline{\Delta E_{1,0}} = (0,02642 \pm 0,00034)$			$\overline{\Delta E_{2,1}} = (0,02609 \pm 0,00037)$				

Leider sind die Fehler der ermittelten Energien relativ groß im Vergleich mit dem Abstand beider Werte. Trotzdem sollen nun mit den gemittelten Werten ω und x bestimmt werden:

$$\omega = (4,064 \pm 0,056) * 10^{13} \frac{1}{s} \quad x = 0,0062 \pm 0,0094$$

Der Wert für die Anharmonizität ist leider stark fehlerbehaftet. Er sollte eigentlich stets positiv sein. Dies ist den großen Fehlern bei der Bestimmung der Energiedifferenz zu schulden. Andererseits liegen die Ergebnisse nahe bei den in [5] bestimmten und auch dort existieren ähnliche Fehlermaße.

5 Zusammenfassung und Fehlerdiskussion

Es war das Ziel des Experiments, am Beispiel von Natrium und Iod Atom- und Molekülspektren zu untersuchen. Dabei wurden mithilfe kommerzieller Spektrometer Absorptionsspektren der Metaldämpfe aufgenommen.

Vor der eigentlichen Messung wurden die Spektrometer erfolgreich mithilfe einer Quecksilberdampflampe geeicht. Es wurden viele Linien des Emissionsspektrums identifiziert und damit den Pixeln mittels linearer Regression Wellenlängenwerte zugewiesen.

Die Untersuchung der Natriumlinien liefert sehr gute Ergebnisse im Bereich der Rydbergserie, mit beeindruckender Genauigkeit bei der Bestimmung der Ionisationsgrenze und einem erfolgreichen Fit an die Rydbergformel mit Quantendefekt. Die Resultate für die Quantendefekte, die hier näherungsweise als unabhängig von der Hauptquantenzahl angenommen wurden, stimmen bis auf wenige Prozent mit den ebenfalls experimentell gewonnen Daten aus [2] überein. Bei der anschließenden Untersuchung der D-Doppellinie sind gute Werte für die Wellenlängen der Linien ermittelt und die Spin-Bahn-Aufspaltung

genau bestimmt worden. Das vom NIST veröffentlichte Ergebnis liegt innerhalb der einfachen Standardabweichung der Messgröße. Ebenfalls ist es gelungen, den Wirkungsquerschnitt für die D-Linie zu ermitteln.

Im zweiten Teil des Experiments ist das Absorptionsspektrum von Iod aufgenommen worden. Darin wurden zahlreiche Übergänge identifiziert und den Bändern der vibronischen Übergänge zugeordnet. Während die qualitative Auswertung ordentliche Ergebnisse zeigt, gelingt es leider nicht, die Abstände zwischen den Vibrationsniveaus ausreichend genau zu bestimmen. In Folge dessen ist eine genaue Bestimmung der Anharmonizität des Oszillatorpotentials nicht möglich.

Eine ebenfalls ungeklärte Frage bleibt im Zusammenhang mit dem Verhalten der Absorptionsspektren gegenüber den Leerspektren: Erstere sind oft wider Erwarten heller als letztere, und bei Natrium lässt sich sogar eine Temperaturabhängigkeit der Verschiebung vermuten. Eine plausible Erklärung für dieses Verhalten konnte nicht gefunden werden.

6 Anhang

6.1 Rohdaten

6.1.1 Dunkelspektren

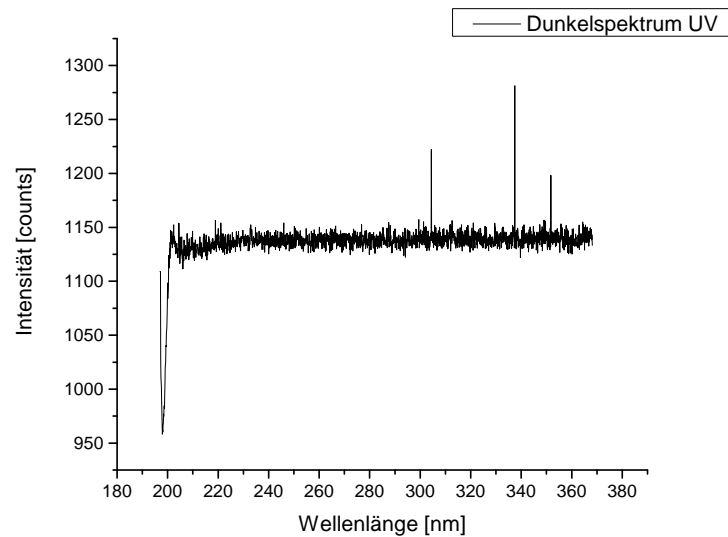


Abbildung 11: Das Dunkelspektrum des UV-Spektrometers (100ms, 50 scans)

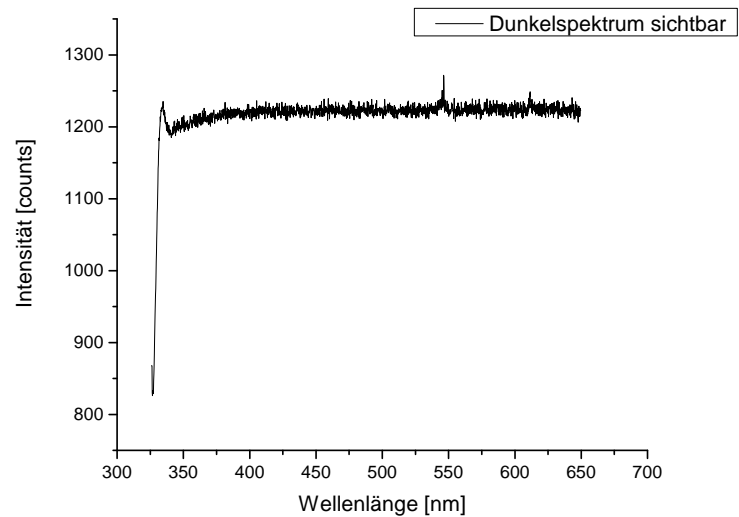


Abbildung 12: Das Dunkelspektrum des Spektrometers im sichtbaren Bereich (100ms, 50 scans)

6.1.2 Hg-Spektren

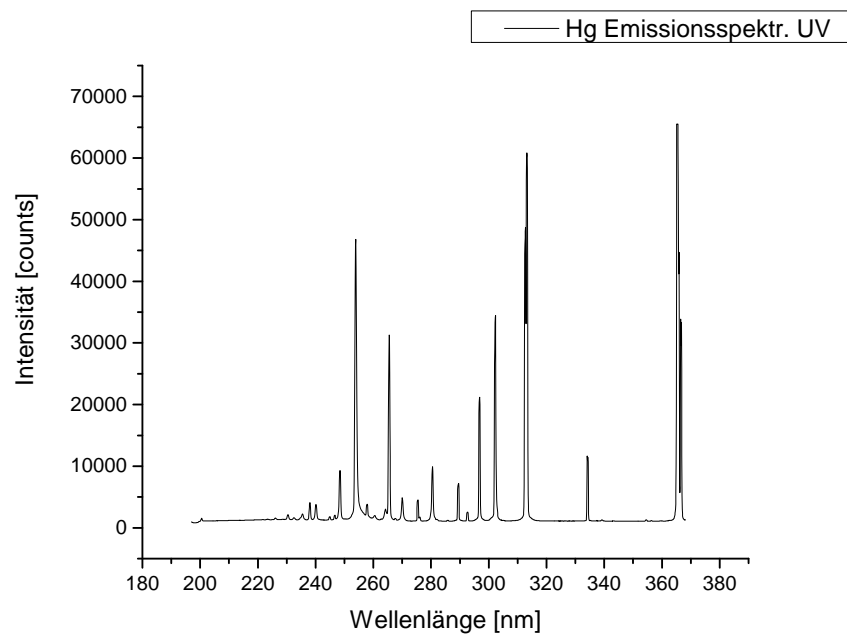


Abbildung 13: Hg-Spektrum UV Bereich (80ms, 500 scans)

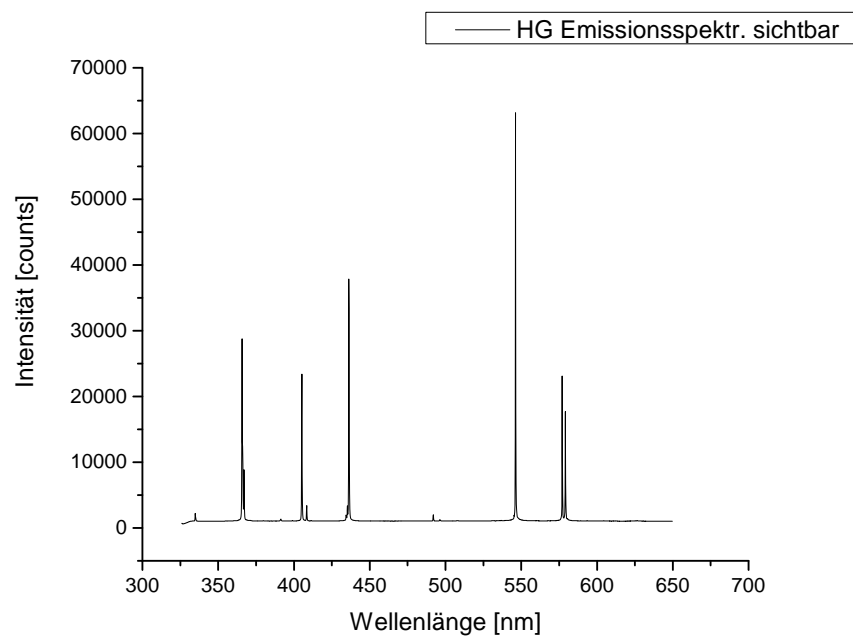


Abbildung 14: Hg-Spektrum sichtbaren Bereich (20ms, 500 scans)

6.1.3 Leerspektren

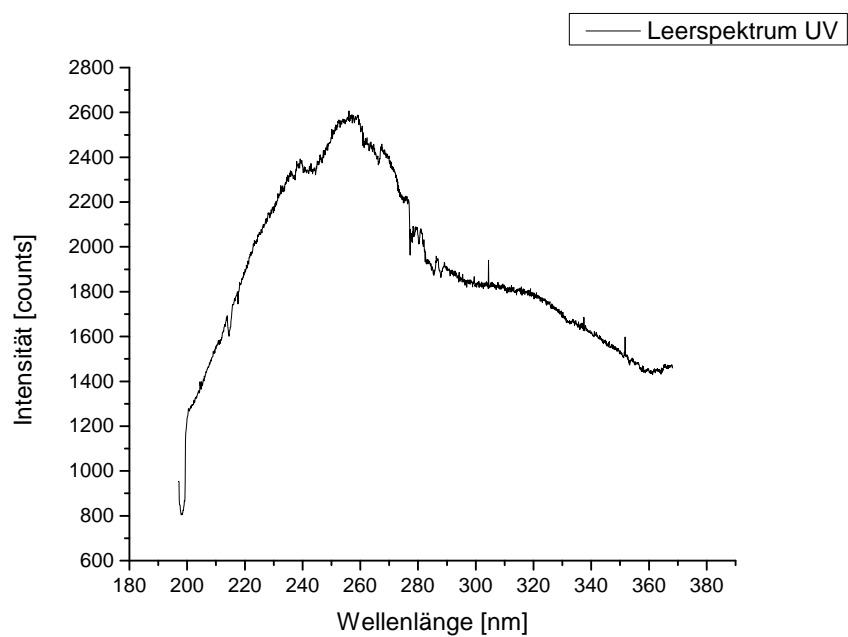


Abbildung 15: Leerspektrum im UV Bereich (100ms, 500 scans)

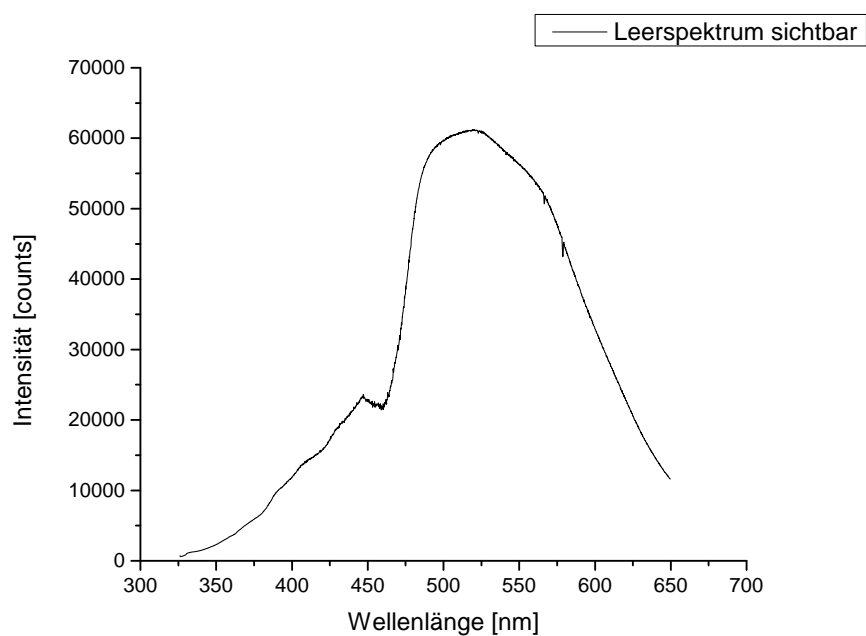


Abbildung 16: Leerspektrum im sichtbaren Bereich (30ms, 500 scans)

6.1.4 Na-Spektren Halogen

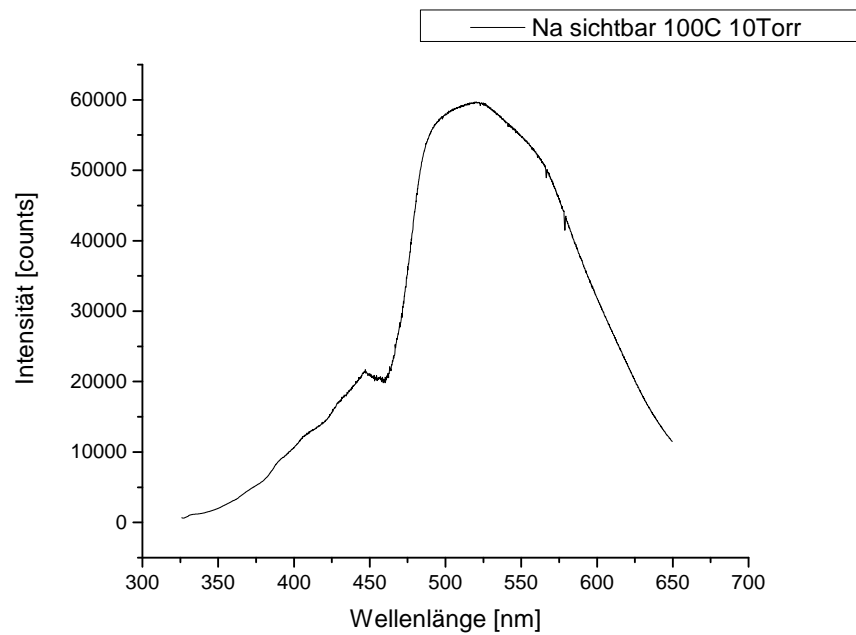


Abbildung 17: Absorptionsspektrum von Natrium im Licht der Halogenlampe bei $T = 100^\circ\text{C}$ und $p = 10\text{Torr}$. (30ms, 500 scans)

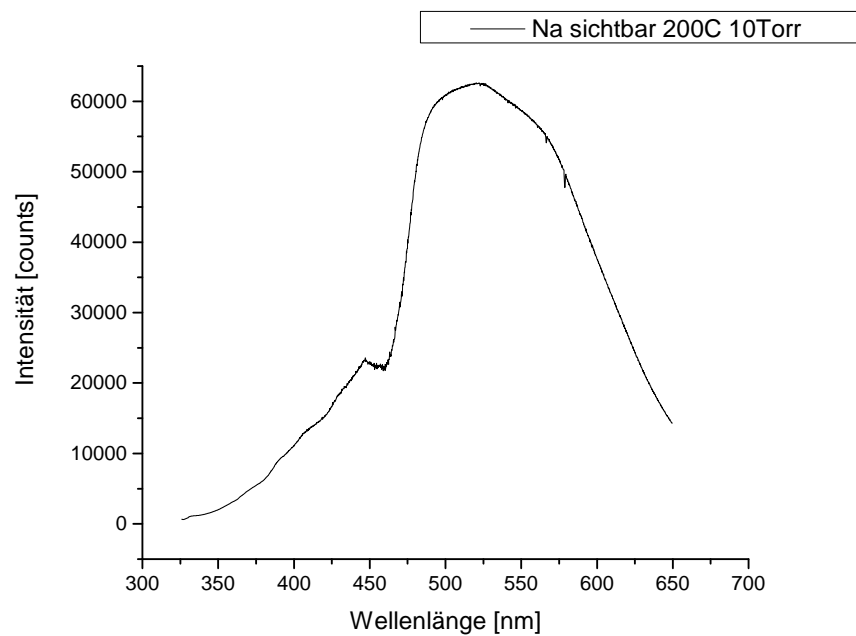


Abbildung 18: Absorptionsspektrum von Natrium im Licht der Halogenlampe bei $T = 200^\circ\text{C}$ und $p = 10\text{Torr}$. (30ms, 500 scans)

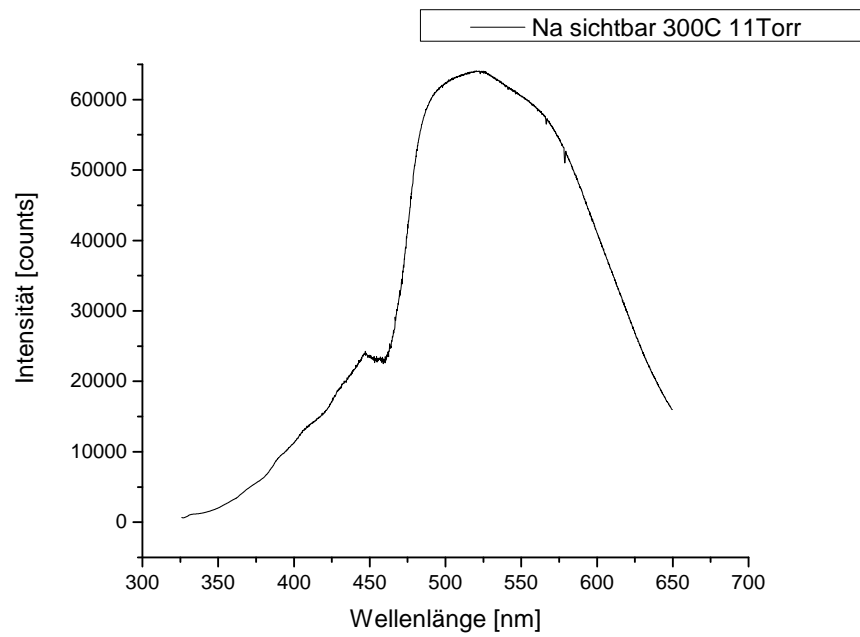


Abbildung 19: Absorptionsspektrum von Natrium im Licht der Halogenlampe bei $T = 300^\circ\text{C}$ und $p = 11\text{ Torr}$. (30ms, 500 scans)

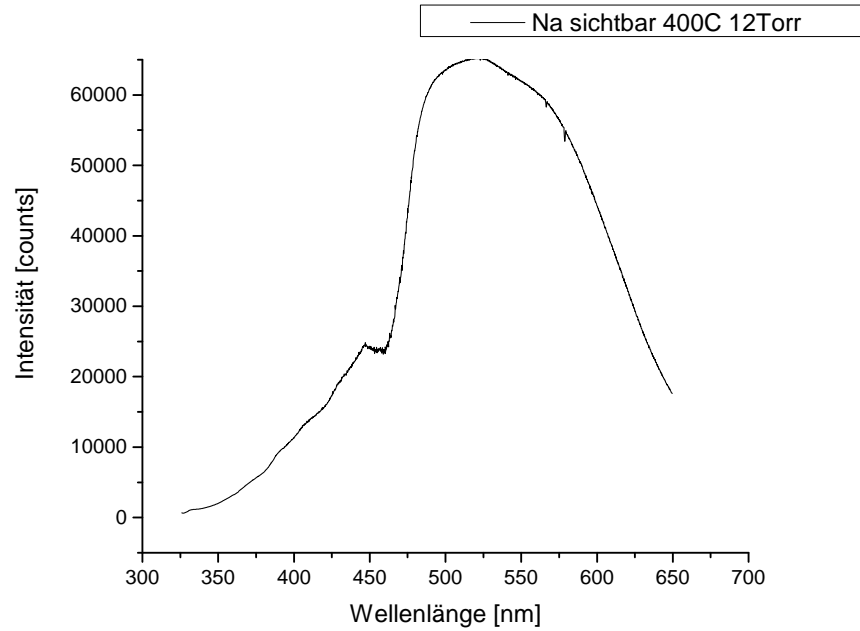


Abbildung 20: Absorptionsspektrum von Natrium im Licht der Halogenlampe bei $T = 400^\circ\text{C}$ und $p = 12\text{ Torr}$. (30ms, 500 scans)

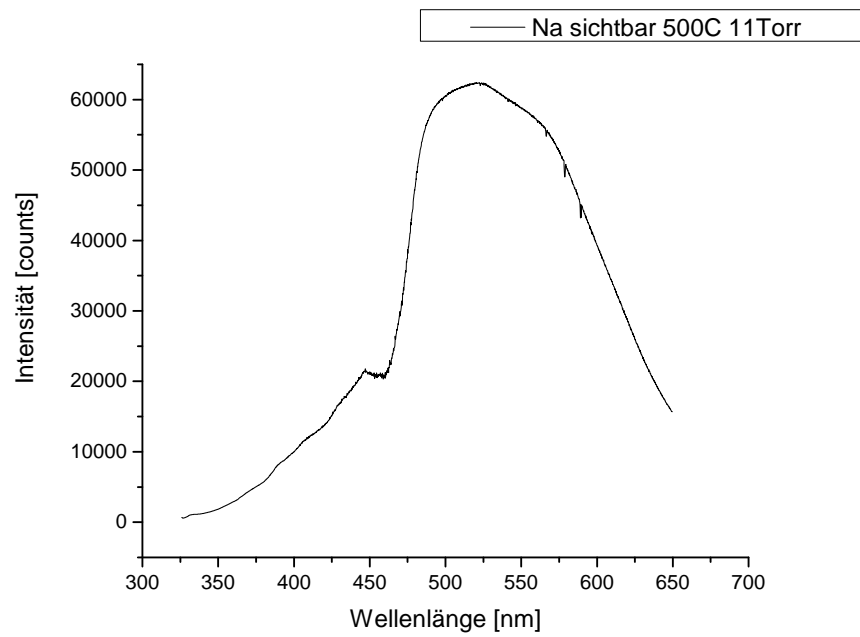


Abbildung 21: Absorptionsspektrum von Natrium im Licht der Halogenlampe bei $T = 500^\circ\text{C}$ und $p = 11\text{ Torr}$. (25ms, 500 scans)

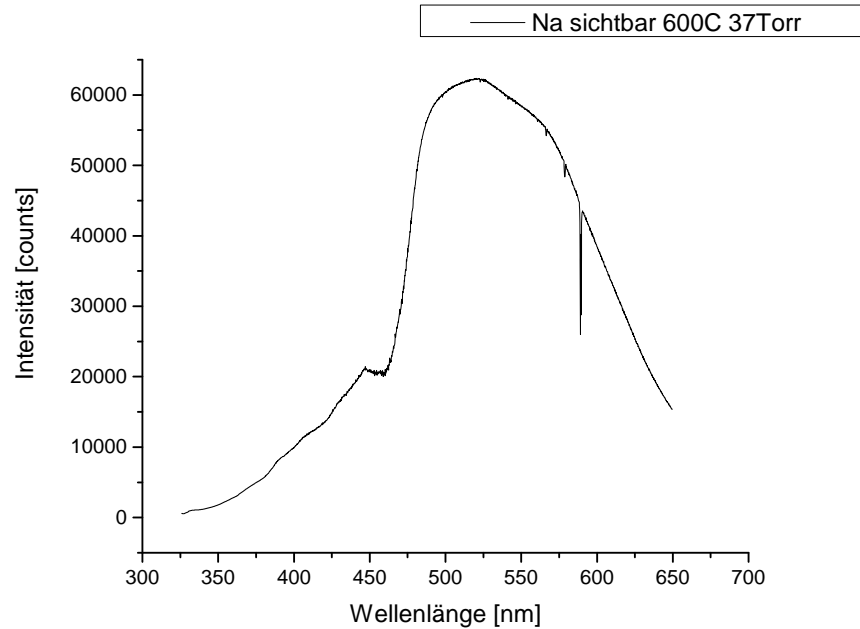


Abbildung 22: Absorptionsspektrum von Natrium im Licht der Halogenlampe bei $T = 600^\circ\text{C}$ und $p = 37\text{ Torr}$. (25ms, 500 scans)

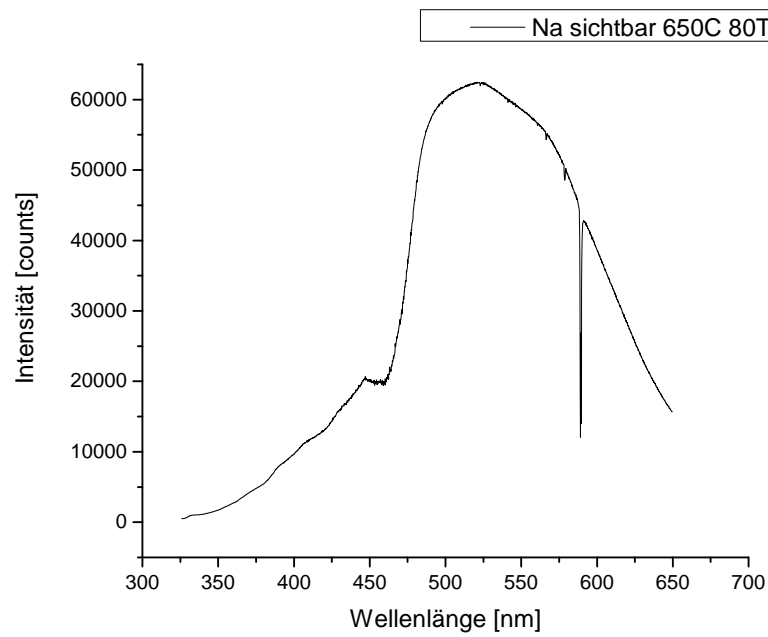


Abbildung 23: Absorptionsspektrum von Natrium im Licht der Halogenlampe bei $T = 650^\circ\text{C}$ und $p = 80\text{Torr}$. (25ms, 500 scans)

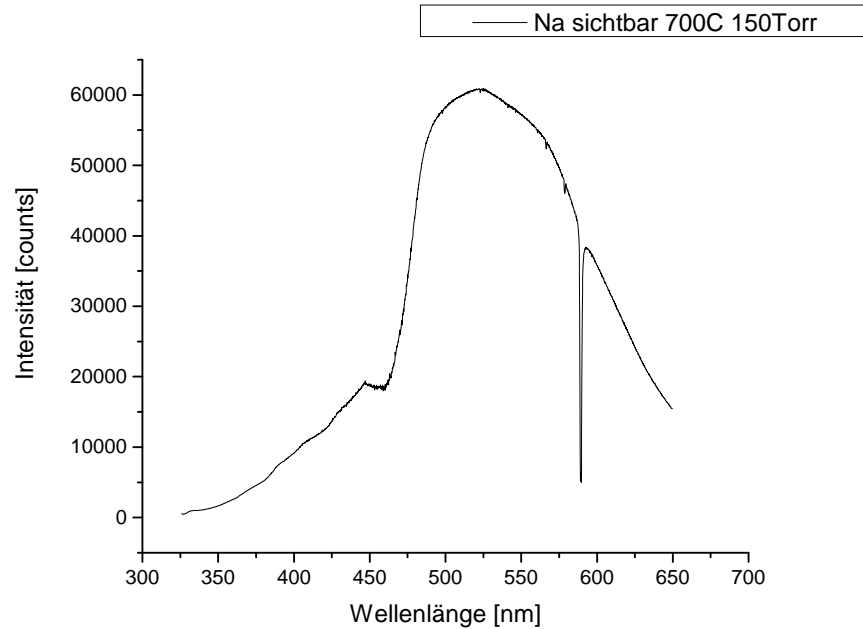


Abbildung 24: Absorptionsspektrum von Natrium im Licht der Halogenlampe bei $T = 700^\circ\text{C}$ und $p = 150\text{Torr}$. (25ms, 500 scans)

6.1.5 Na-Spektren Deuterium

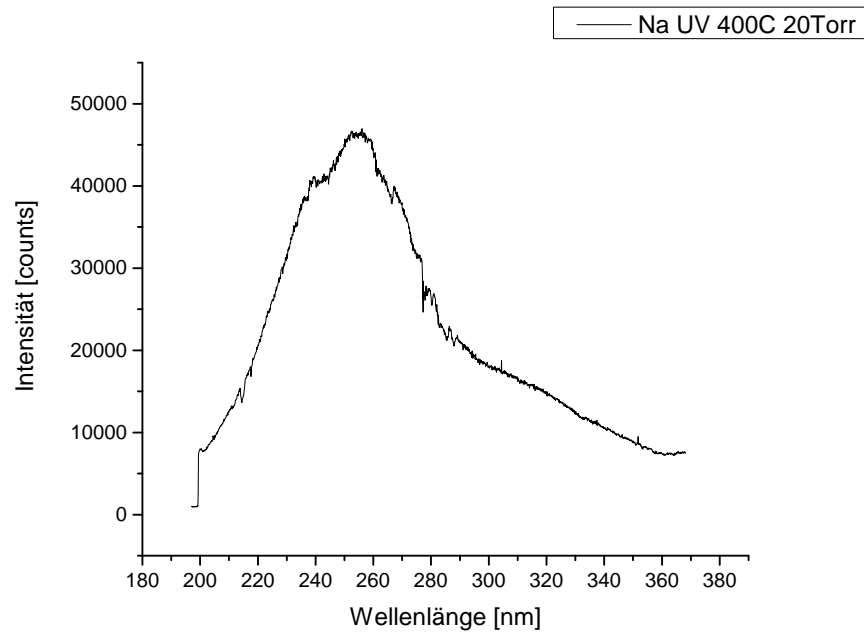


Abbildung 25: Absorptionsspektrum von Natrium im Licht der Deuteriumlampe bei $T = 400^\circ\text{C}$ und $p = 20\text{ Torr}$. (1000ms, 100 scans)

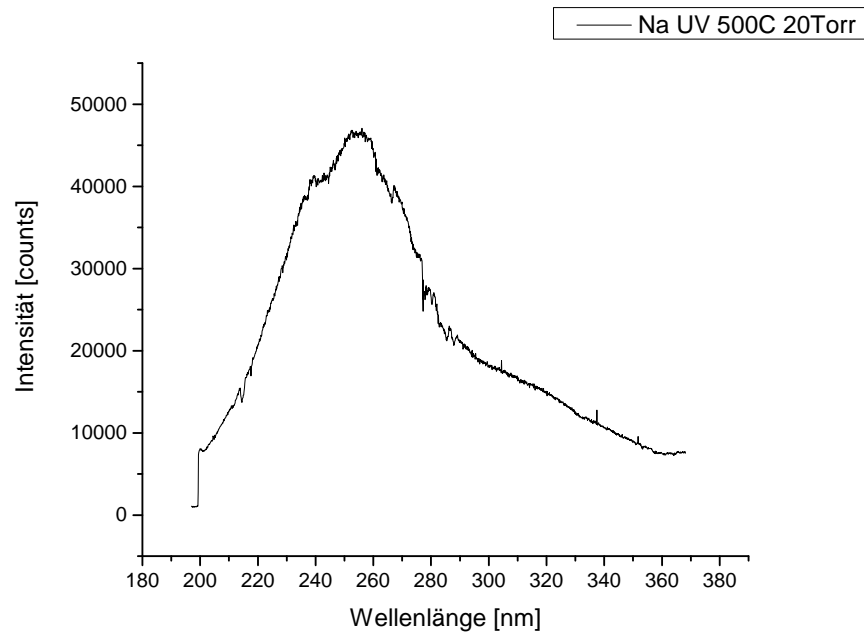


Abbildung 26: Absorptionsspektrum von Natrium im Licht der Deuteriumlampe bei $T = 500^\circ\text{C}$ und $p = 20\text{ Torr}$. (1000ms, 100 scans)

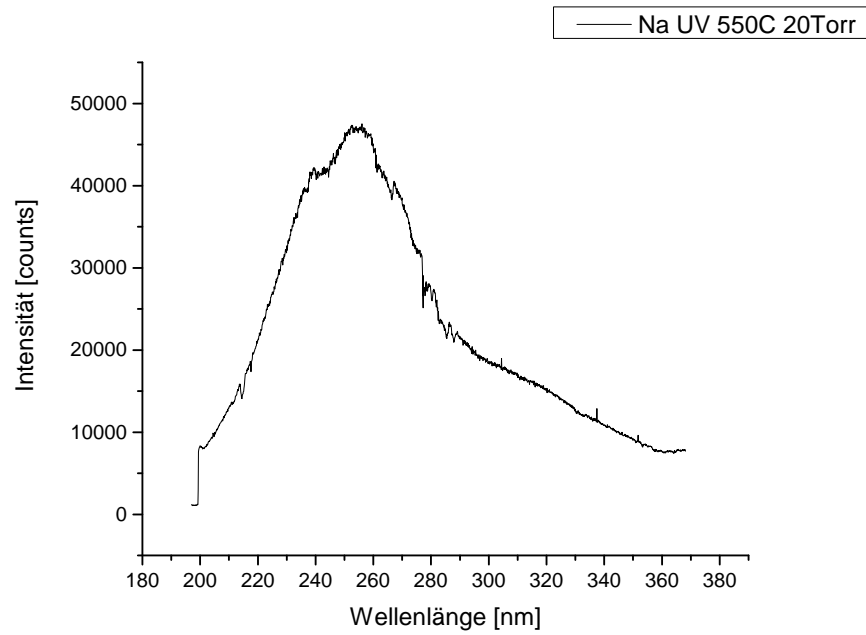


Abbildung 27: Absorptionsspektrum von Natrium im Licht der Deuteriumlampe bei $T = 550^\circ\text{C}$ und $p = 20\text{ Torr}$. (1000ms, 100 scans)

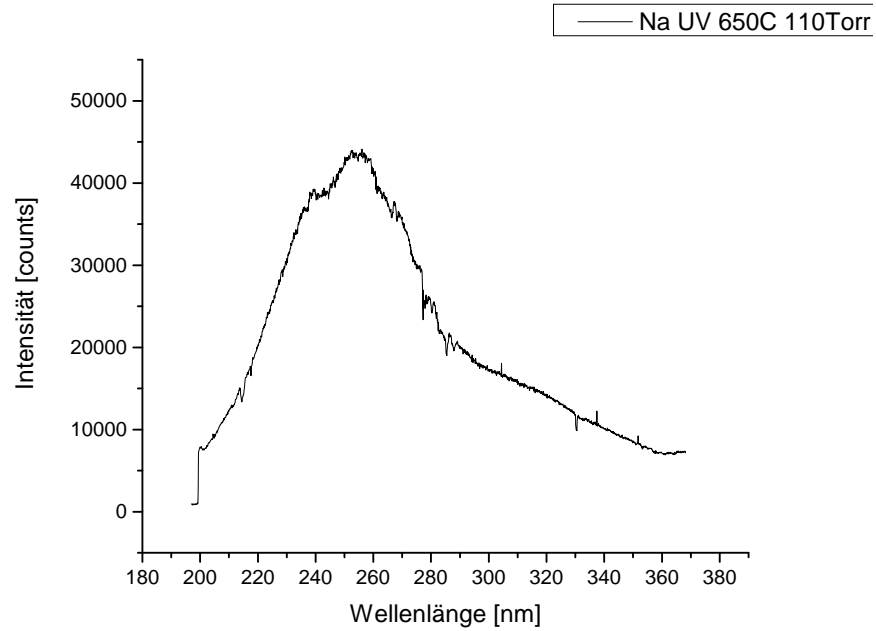


Abbildung 28: Absorptionsspektrum von Natrium im Licht der Deuteriumlampe bei $T = 650^\circ\text{C}$ und $p = 110\text{ Torr}$. (1000ms, 100 scans)

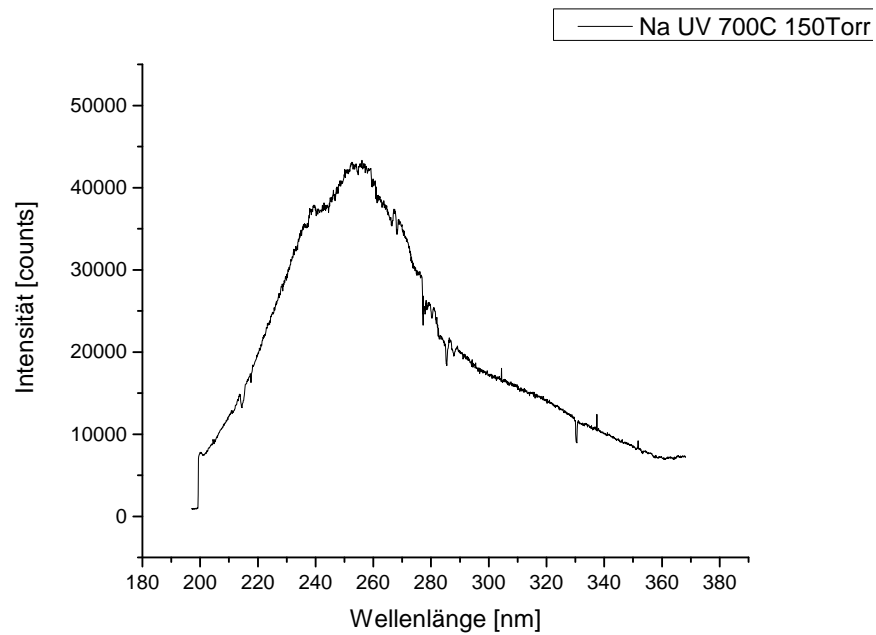


Abbildung 29: Absorptionsspektrum von Natrium im Licht der Deuteriumlampe bei $T = 700^{\circ}\text{C}$ und $p = 150\text{Torr}$. (1000ms, 100 scans)

6.1.6 Iod-Spektren

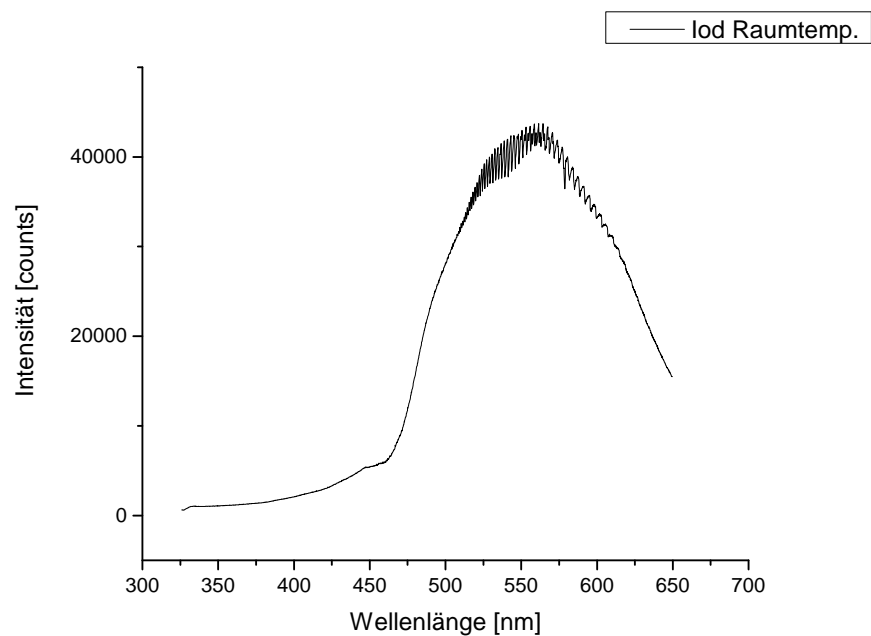


Abbildung 30: Absorptionsspektrum von Iod im Licht der Halogenlampe bei Raumtemperatur. (300ms, 100 scans)

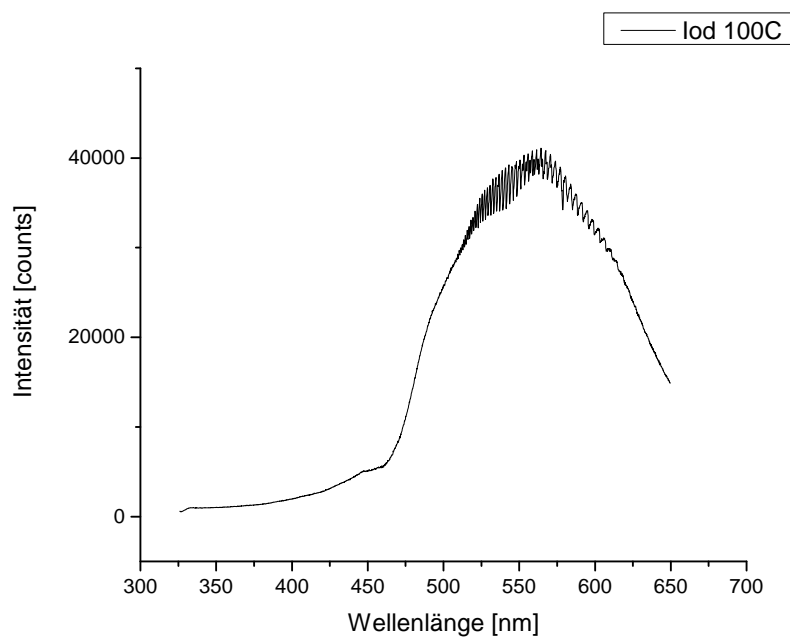


Abbildung 31: Absorptionsspektrum von Iod im Licht der Halogenlampe bei $T = 100^{\circ}\text{C}$.
(300ms, 10 scans)

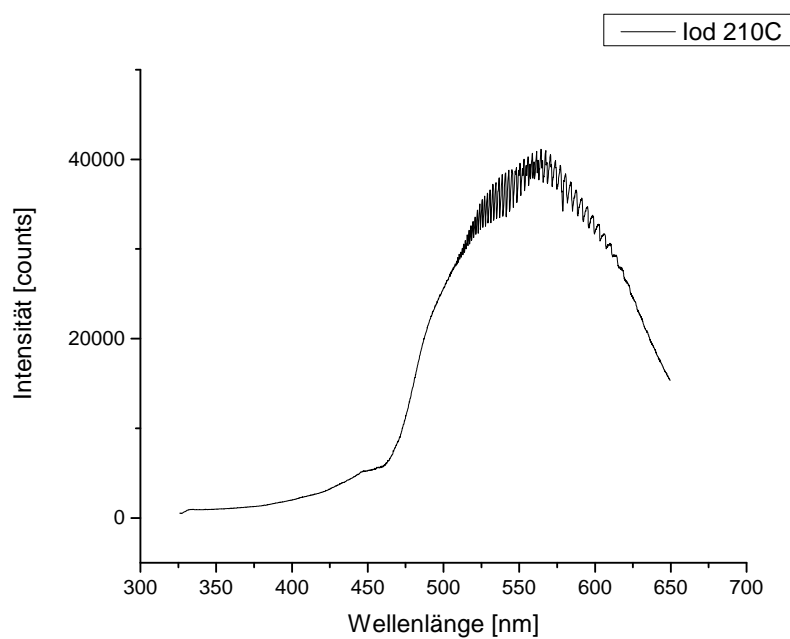


Abbildung 32: Absorptionsspektrum von Iod im Licht der Halogenlampe bei $T = 210^{\circ}\text{C}$.
(300ms, 100 scans)

6.2 Tabellen

Tabelle 7: Vibronische Übergänge in Iod^a

$\lambda_{v=0}$ [nm]	$\lambda_{v=1}$ [nm]	$\lambda_{v=2}$ [nm]
507,95		
508,74		
509,53		
510,48		
511,58		
512,52		
513,63		
514,73		
515,99		
517,08		
518,33		
519,74		
521,14		
522,70		
524,25		
525,81		
527,51		
529,21		
531,07		
532,91		
534,92		
537,07		
539,05	545,14	
541,34	547,57	
543,48	549,84	
545,91	552,40	
548,32	554,81	
550,89	557,35	
553,45	560,04	
556,15	562,86	
558,99	565,68	572,47
561,83	568,64	575,40
564,80	571,73	578,76
567,76	574,81	581,81
571,00	578,02	585,14
574,08	581,38	588,74
		592,32

^a In gleichen Zeilen stehen Übergänge mit gleichem v'

Literatur

- [1] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3*, Springer-Verlag (2010)
- [2] H. Haken, C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik*, Springer-Verlag (2004)
- [3] H. Haken, C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer-Verlag (2003)
- [4] C. R. Vidal, *Der Heat-Pipe Ofen*, Physik in unserer Zeit (1972)
- [5] R. B. Snadden, *The Iodine Spectrum Revisited*, Journal of Chemical Education (1987)
- [6] I. J. McNaught, *The Electronic Spectrum of Iodine Revisited*, Journal of Chemical Education (1980)
- [7] NIST, *Atomic Spectra Database*, <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm> (abgerufen am 22.03.2014)
- [8] NIST, *Periodic Table*, <http://www.nist.gov/pml/data/periodic.cfm> (abgerufen am 22.03.2014)