

Universität Leipzig
Fakultät Physik und Geowissenschaften
Physikalisches Fortgeschrittenenpraktikum

Protokoll

Optische Spektroskopie an Farbzentren und Molekülen

Vorgelegt von:	xxx Pascal Schumann
Betreuer:	M. Sc. Dominic Reinhardt Fakultät Physik und Geowissenschaften
Experiment:	07.11.2023
Abgabe:	02.12.2023

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Betrachtungen	1
1.1	Molekülspektren	1
1.1.1	Elektronische Übergänge	1
1.1.2	Molekülschwingungen	2
1.1.3	Kombinierte Übergänge	4
1.2	Farbzentren	7
1.2.1	Klassische Beschreibung	7
1.2.2	Quantenmechanische Beschreibung	8
1.2.3	Linienbreite	11
1.2.4	Konzentrationsbestimmung der Farbzentren	11
2	Experimenteller Aufbau	13
3	Aufgabenstellung	15
4	Auswertung Aufgabe 1	17
4.1	Kalibrierung	17
4.2	Registriereschwindigkeit	18
4.3	Spaltbreite	19
5	Auswertung Aufgabe 2	21
5.1	Küvetten	21
5.2	Interferenzfilter	22
5.3	Farbfilter	23
6	Auswertung Aufgabe 3	25
7	Auswertung Aufgabe 4	27
8	Auswertung Aufgabe 5	29
9	Auswertung Aufgabe 6	31
10	Literaturverzeichnis	33

1 Theoretische Betrachtungen

1.1 Molekülspektren

1.1.1 Elektronische Übergänge

Die elektronischen Übergänge bei Molekülen werden durch das Anheben von Elektronen in höhere Energiezustände realisiert. Bei Mehrelektronensystemen werden lediglich die Elektronen auf den nicht abgeschlossenen Schalen betrachtet, da deren Bahndrehimpuls sich nicht wie bei den abgeschlossenen Schalen aufhebt. Die Bahndrehimpulse der entsprechenden Elektronen auf den nicht abgeschlossenen Schalen werden demnach zum Gesamtbahndrehimpuls der Elektronenhülle addiert, welcher ganzzahlige Vielfache von \hbar annimmt, die dann anstelle von Zahlen mit den griechischen Buchstaben Σ , Π , Δ , Φ benannt werden. Bei elektronischen Übergängen gilt nach der Quantenmechanik die Auswahlregel

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1. \quad (1.1)$$

Ähnliches gilt für den Gesamtspin S , denn auch dieser setzt sich aus den Spins der Elektronen auf den nicht vollständig besetzten Schalen zusammen. Da Spin und Bahndrehimpuls miteinander wechselwirken, spalten die Energieniveaus aus dem Bahndrehimpuls in je $2S + 1$ Werte auf, was man auch als Multiplizität M bezeichnet. Betrachtet man nun zweiatomige Moleküle so muss im Gegensatz zum Atom auch die Symmetrie berücksichtigt werden. Daher ist auch die Information nötig, ob eine am Symmetriezentrum invertierte Zustandsfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch zu ihrer Ausgangsform ist. Tritt an der Grenze ein Phasensprung auf so bezeichnet man die Funktion als ungerade „u“, wenn dies nicht der Fall ist, als gerade „g“. Außerdem charakterisiert man eine spiegelsymmetrische Funktion mit einem „+“ und die antisymmetrische Variante mit einem „-“. Somit ergibt sich für die vollständige Beschreibung des Elektronenzustands eines Moleküls die Form

$$^M\Lambda_{(g,u)}^{\pm}. \quad (1.2)$$

1. Theoretische Betrachtungen

1.1.2 Molekülschwingungen

Zusätzlich müssen die Wechselwirkungen zwischen den Atomen des Moleküls betrachtet werden.

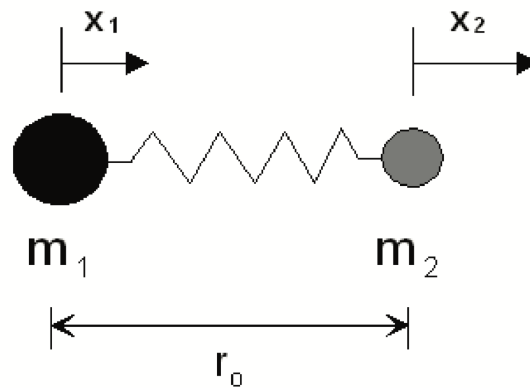


Abbildung 1.1: Zweiatomiges Molekül als harmonischer Oszillator (Riede(o.D.))

Hierzu nutzt man das Modell des harmonischen Oszillators und erhält für ein zweiatomiges Molekül über eine Kräftebetrachtung die Bewegungsgleichungen

$$m_1 \ddot{x}_1 = -k(x_1 - x_2) \quad (1.3)$$

$$m_2 \ddot{x}_2 = -k(x_2 - x_1), \quad (1.4)$$

die man über $x = x_1 - x_2$ zu

$$\ddot{x} = -\frac{k}{\mu}x \quad (1.5)$$

zusammenfassen kann. Die Resonanzwellenzahl eines solchen harmonischen Oszillators beträgt dann

$$\bar{\nu}_s = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (1.6)$$

Um die Energiewerte zu berechnen, löst man die Schrödingergleichung für das Potential

$$U = 2\pi^2 c^2 \bar{\nu}_s^2 \mu x^2, \quad (1.7)$$

welches man aus der rücktreibenden Kraft über

$$-\frac{dU}{dx} = F = -\frac{k}{x} \quad (1.8)$$

mit dem Ansatz

$$x = x_0 \sin(2\pi c\bar{\nu}_s t) \quad (1.9)$$

erhält. Dies liefert ebenfalls diskrete Energieniveaus

$$E(n) = hc\bar{\nu}_s \left(n + \frac{1}{2} \right); n \in \mathbb{N}_0, \quad (1.10)$$

mit der Auswahlregel

$$\Delta n = \pm 1. \quad (1.11)$$

Experimentell findet man allerdings keine konstanten Abstände zwischen den Schwingungsenergien, sondern diese werden bei höheren n kleiner und zusätzlich weiß man, dass das Molekül bei einem ausreichend großem Abstand dissoziieren muss. Außerdem muss die starke Kernkraft bei kleinen Abständen berücksichtigt werden. Daher bietet sich ein Übergang vom Modell des harmonischen Oszillators zum Morse-Potential

$$U = E_D a^2 x^2 \quad (1.12)$$

an, für das die Näherung des harmonischen Oszillators nur bei kleinen x gegeben ist, wobei E_D die Dissoziationsenergie darstellt und

$$a = 2\pi\bar{\nu}_s c \sqrt{\frac{\mu}{2E_D}} = \omega_s \sqrt{\frac{\mu}{E_D}} \quad (1.13)$$

eine charakteristische Konstante des Moleküls ist. Die Lösung der Schrödingergleichung mit diesem Potential führt zu den genäherten Energieeigenwerten

$$E(n) = hc\bar{\nu}_s \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - \gamma_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right], \quad (1.14)$$

1. Theoretische Betrachtungen

wobei γ_e die Anharmonizitätskonstante ist. Damit ergibt sich das folgende Schema für den anharmonischen Oszillator.

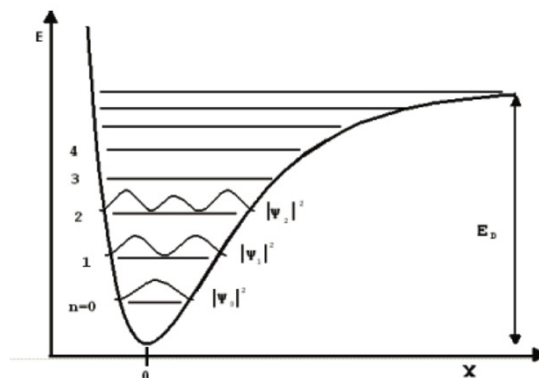


Abbildung 1.2: Energieeigenwerte des anharmonischen Oszillators (Riede (o. D.))

1.1.3 Kombinierte Übergänge

Will man nun die Erkenntnisse der beiden isolierten Betrachtungen für elektronische und Schwingungsübergänge kombinieren, muss man noch die Wechselwirkung beachten. So hängt der jeweilige Gleichgewichtsabstand für die Schwingungen vom elektronischen Zustand ab, was verschiedene Folgen haben kann. Entweder bleibt die Bindungsenergie in Bezug auf den Abstand gleich (a), sie wird im angeregten Zustand größer (b), oder kleiner (c). Auch an dieser Stelle gilt das Franck-Condon-Prinzip, also dass die elektronischen Übergänge deutlich schneller ablaufen als die Schwingung der Moleküle, weshalb die Übergänge im Schema senkrecht verlaufen.

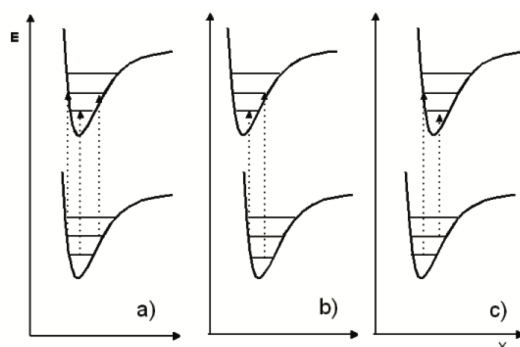


Abbildung 1.3: Elektronische Übergänge mit veränderten Gleichgewichtsabständen (Riede (o. D.))

Für die Übergangsenergie zwischen zwei Niveaus n' und n'' ergibt sich somit

$$\Delta E(n', n'') = E(n') - E(n'') = E_{\text{elektr}} + hc\bar{\nu}_s' \left(n' + \frac{1}{2} \right) - hc\bar{\nu}_s'' \left(n'' + \frac{1}{2} \right) \quad (1.15)$$

$$- hc\bar{\nu}_s' \gamma_e' \left(n' + \frac{1}{2} \right)^2 + hc\bar{\nu}_s'' \gamma_e'' \left(n'' + \frac{1}{2} \right)^2 .$$

Um das Molekül zu dissoziieren reicht es nun allerdings nicht aus, ihm die Energie E_D zuzuführen, da die Übergänge für große Δn sehr unwahrscheinlich sind.

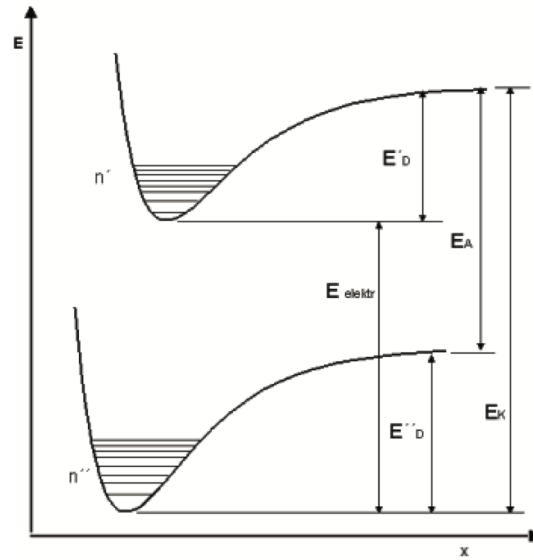


Abbildung 1.4: Definition der einzelnen Energien (Riede (o. D.))

Wird allerdings ein Elektron angeregt, so steigt die Übergangswahrscheinlichkeit und die Übergangsenergie zwischen Zuständen mit n' und n'' ergibt sich zu

$$\Delta E = E_{\text{elektr}} + E'_S \left(n' + \frac{1}{2} \right) - E'_S \gamma_e' \left(n' + \frac{1}{2} \right)^2 . \quad (1.16)$$

Für hohe n' konvergieren die Werte gegen E_K und zwei Linien mit einem Quantenzahlunterschied von N unterscheiden sich um

1. Theoretische Betrachtungen

$$\begin{aligned}\Delta(\Delta E) &= E'_S \left(n' + N + \frac{1}{2} \right) - E'_S \left(n' + \frac{1}{2} \right) - E'_S \gamma'_e \left(n' + N + \frac{1}{2} \right)^2 + E'_S \gamma'_e \left(n' + \frac{1}{2} \right)^2 \\ &= E'_S N - E'_S \gamma'_e N (2n' + N + 1)\end{aligned}\quad (1.17)$$

bzw.

$$\Delta(\Delta E) = E'_S (1 - \gamma'_e (n + 1)) \quad (1.18)$$

für $N = 1$, wobei der Abstand zwei benachbarter Linienabstände linear von n' abhängt und somit

$$\Delta(\Delta E)(n') - \Delta(\Delta E)(n' + 1) = -2E'_S \gamma'_e = \text{const.} \quad (1.19)$$

gilt. Da dieser Abstand für $E = E_K$ verschwindet, ergibt sich außerdem

$$n'_e = \frac{1}{2\gamma'_e} - 1 \quad (1.20)$$

wodurch man nun n'_e berechnen kann.

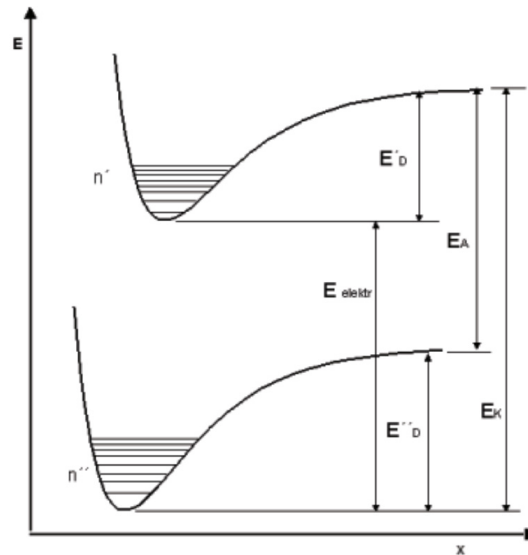


Abbildung 1.5: Definition der Energien (Riede (o. D.))

Setzt man in Gleichung (1.16) $n = n'_e$ ein, so erhält man

$$\Delta E(n = n'_e) = E_{\text{elektr}} + E'_S \left(n'_e + \frac{1}{2} \right) - E'_S \gamma'_e \left(n'_e + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (1.21)$$

Hiermit kann E_{elektr} berechnet werden, wobei E_A und E'_S als bekannt vorausgesetzt werden. Es gilt $E'_S = 0.0159 \text{ eV}$ und $E_A = 0.94 \text{ eV}$

1.2 Farbzentren

Als Farbzentren bezeichnet man Ionenfehlstellen im Gitter von Alkalihalogeniden, die mit Elektronen besetzt sind. Sie entstehen durch chemische Prozesse oder durch energiereiche strahlung (z.B. Röntgenstrahlung). Diese Elektronen sind dann nicht mehr, wie im Normalfall, stark lokalisiert. Dies trifft jedoch nicht auf die elektronischen Zustände der Farbzentren zu, welche sich in der sonst sehr großen Bandlücke eines Kristalls ohne Defekte befinden. Für Alkalihalogenide liegt die Energie solcher elektronischer Zustände im sichtbaren Spektralbereich. Hierdurch kommen Farbzentren zu ihrem Namen.

1.2.1 Klassische Beschreibung

Aufgrund der fehlenden negativen Ladung des Anions an der Fehlstelle ordnet man die überschüssige positive Ladung der Umgebungsladungen dem Volumen der Fehlstelle zu, welches als Kugel mit dem Radius R beschrieben wird. Es gilt

$$R^3 = \frac{3\sqrt{2}}{16\pi} a^3. \quad (1.22)$$

In diesem Volumen wird nun eine homogene Ladungsdichte angenommen, welche auf das Elektron am Ort mit einem radialen elektrischen Feld wirkt. Da die Gesamtladung im Volumen gerade eine positive Elementarladung betragen muss, ergibt sich über

$$e^+ = \int \rho dV = \rho \frac{4\pi}{3} R^3 \quad (1.23)$$

und die Maxwellgleichung

1. Theoretische Betrachtungen

$$\operatorname{div} D = \rho \quad (1.24)$$

das elektrische Feld zu

$$E_r = \frac{\rho r}{3\epsilon\epsilon_0} = -\frac{e^+}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{r}{R^3}. \quad (1.25)$$

Somit erhält man die Coulombkraft und damit auch die Bewegungsgleichung

$$F_r = m\ddot{r} = e^- E_r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{r}{R^3} \quad (1.26)$$

und durch Umformen in eine Schwingungsgleichung auch die Kreisfrequenz

$$\omega = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 m R^3}. \quad (1.27)$$

Schlussendlich steht die Anregungsenergie mit

$$E = \hbar\omega = \frac{\hbar e}{\pi(3\sqrt{2}m\epsilon\epsilon_0 a^3)^{\frac{1}{2}}}. \quad (1.28)$$

1.2.2 Quantenmechanische Beschreibung

Für die quantenmechanische Betrachtung von Farbzentren geht man von einem dreidimensionalen Kastenpotential mit den Kantenlängen a , b und c und unendlich hohen Wänden aus. Innerhalb dieses Kastens ergibt sich

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi = E\Psi \quad (1.29)$$

bzw.

$$\Delta\Psi = -\alpha\Psi \quad (1.30)$$

mit

$$\alpha = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (1.31)$$

Da der Laplace-Operator eine Summe aus zweifachen Ableitungen in den drei Raumrichtungen ist, bietet sich als Ansatz die Produktfunktion

$$\Psi = \Psi_1(x)\Psi_2(y)\Psi_3(z) \quad (1.32)$$

an. Bei Anwendung des Laplace-Operators ergibt sich dann

$$\Delta\Psi_1(x)\Psi_2(y)\Psi_3(z) = -\alpha\Psi_1(x)\Psi_2(y)\Psi_3(z) . \quad (1.33)$$

Dividiert man nun durch die Produktfunktion, kommt man zu

$$\frac{1}{\Psi_3(z)} \frac{\partial^2 \Psi_3(z)}{\partial z^2} + \frac{1}{\Psi_2(y)} \frac{\partial^2 \Psi_2(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{\Psi_1(x)} \frac{\partial^2 \Psi_1(x)}{\partial x^2} = -\alpha. \quad (1.34)$$

Mit x, y und z als unabhängige Variablen und der Konstante α müssen auch die einzelnen Summanden Konstanten sein, welche man nun schreibt als

$$\frac{1}{\Psi_1(x)} \frac{\partial^2 \Psi_1(x)}{\partial x^2} = -\alpha_1 \quad (1.35)$$

$$\frac{1}{\Psi_2(y)} \frac{\partial^2 \Psi_2(y)}{\partial y^2} = -\alpha_2 \quad (1.36)$$

$$\frac{1}{\Psi_3(z)} \frac{\partial^2 \Psi_3(z)}{\partial z^2} = -\alpha_3 \quad (1.37)$$

mit

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 , \quad (1.38)$$

wodurch die Koordinaten entkoppeln. Dies ermöglicht die separate Lösung der Differentialgleichungen mit dem harmonischen Ansatz

$$\Psi_1(x) = A_1 \sin(\beta_1 x) \quad (1.39)$$

$$\Psi_2(y) = A_2 \sin(\beta_2 y) \quad (1.40)$$

$$\Psi_3(z) = A_3 \sin(\beta_3 z) \quad (1.41)$$

und den noch unbekannten Konstanten A und β_i . Durch Einsetzen der Wellenfunktionen erhält man

1. Theoretische Betrachtungen

$$\beta_i^2 = \alpha_i, \quad i = 1, 2, 3, \quad (1.42)$$

weshalb man nur noch die Grenzbedingungen erfüllen muss, um A zu ermitteln. Diese sind aufgrund des Kastenpotentials $\Psi_1(x=0) = \Psi_1(x=a) = 0$ (analog für die anderen beiden Richtungen). Während der erste Fall mit der Sinusfunktion automatisch erfüllt ist, liefert die zweite Bedingung

$$\beta_1 = \frac{n_1\pi}{a}, \quad n_1 = 1, 2, 3, \dots \quad (1.43)$$

$$\beta_2 = \frac{n_2\pi}{b}, \quad n_2 = 1, 2, 3, \dots \quad (1.44)$$

$$\beta_3 = \frac{n_3\pi}{c}, \quad n_3 = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.45)$$

womit man die Energieeigenwerte

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) \quad (1.46)$$

erhält. Um schlussendlich noch die Konstanten A_i zu erhalten, nutzt man die Normierung

$$\int_0^a \int_0^b \int_0^c |\Psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1 \quad (1.47)$$

und kommt so zur fertigen Wellenfunktion

$$\Psi = \Psi_{n_1, n_2, n_3} = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n_1\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_2\pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n_3\pi z}{c}\right), \quad (1.48)$$

welche mit der dazugehörigen Energie

$$E_{n_1, n_2, n_3} = E_0 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad E_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (1.49)$$

gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Für den Übergang des Grundzustandes in den ersten angeregten Zustand ergibt sich

$$E_m = \frac{3\hbar^2}{8ma^2}. \quad (1.50)$$

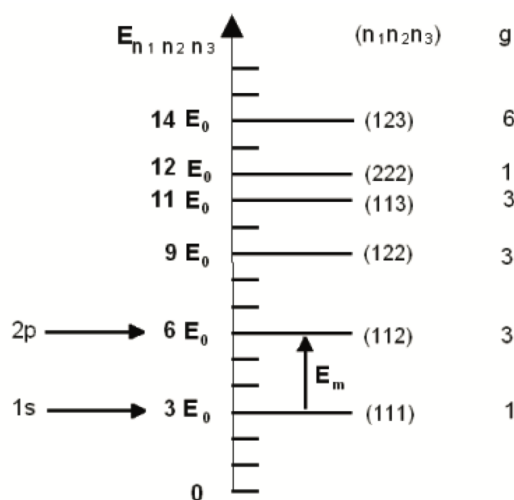


Abbildung 1.6: Energien im dreidimensionalen Kastenpotential (Riede (o. D.))

1.2.3 Linienbreite

Obwohl man theoretisch aufgrund der diskreten Energieniveaus sehr schmale Absorptionsbanden erwarten würde, sind diese relativ breit. Der Hintergrund ist die Wechselwirkung des Elektrons mit den umgebenden Gitterschwingungen, weshalb man die Konfigurationskoordinate R einführt, welche den Abstand der Umgebungskationen von der Mitte des Farbzentrums beschreibt. In den angeregten Zuständen nimmt das Elektron mehr Raum ein, was dazu führt, dass R für den 1s-Zustand minimal ist. Die Parabeln der Energie verschieben sich mit den verschiedenen Werten von R und den diversen Anregungszuständen des Elektrons was gemeinsam mit dem Franck-Condon-Prinzip, was die senkrechten Übergänge begründet, zu relativ breiten Emissions- und Absorptionsbanden führt.

1.2.4 Konzentrationsbestimmung der Farbzentren

Um die Konzentration N der Farbzentren im untersuchten Gitter zu bestimmen, nutzt man die integrale Absorption aufgrund ihrer Proportionalität. Mit der Näherung durch eine Lorentzkurve und der drudeschen Dispersionstheorie ergibt sich die integrale Absorption

$$\int \alpha d\nu = \frac{e^2 N}{4c^2 \epsilon_0 n m} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \quad (1.51)$$

1. Theoretische Betrachtungen

mit dem Brechungsindex n und der Masse m des Elektrons. Den Absorptionskoeffizienten erhält man über die Transmission, also das Verhältnis der Intensitäten vor und hinter der Probe mit

$$T = \frac{I_t}{I_0} = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (1.52)$$

und

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} . \quad (1.53)$$

Wenn $R \ll 1$ erhält man so das Lambert-Beer'sche Gesetz

$$I = I_0 e^{-\alpha d} . \quad (1.54)$$

2 Experimenteller Aufbau

Das verwendete Spektrometer *Lambda 365* ist ein Zweistrahl-Spektrometer mit dem folgenden Strahlengang.

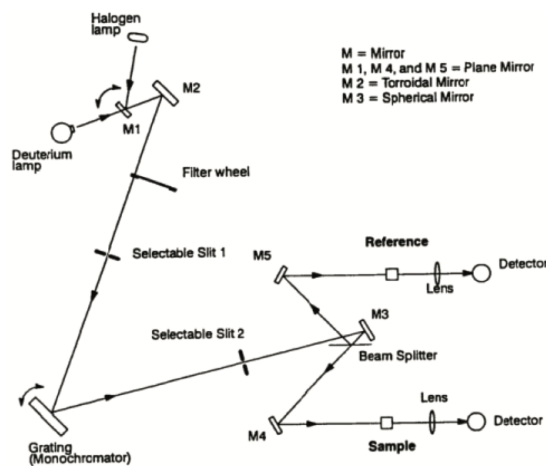


Abbildung 2.1: Strahlengang des Spektrometers (Riede (o.D.))

Der Wellenlängenbereich des Spektrometers reicht von 1100 nm bis 200 nm. Dies wird gelöst über zwei verschiedene Lampen, zwischen welchen bei 400 nm umgeschaltet wird. Über einen Strahlteiler wird das Licht in einen Messstrahl und einen Referenzstrahl aufgeteilt, sodass es möglich ist, sofort ein Transmissionspektrum aufzunehmen, ohne dass es einer Referenzmessung bedarf. Durch ein Reflexionsgitter ist es möglich, die Wellenlänge, welche auf die Probe trifft sehr genau einzustellen. Durch Drehen dieses Gitters kann so der gesamte Wellenlängenbereich durchlaufen werden.

Die Auflösung des Spektrums kann mithilfe von zwei Einstellungen beeinflusst werden: Zum einen lässt sich die Spaltbreite über einen wählbaren Spalt einstellen. Zum Anderen ist es möglich, einzustellen, wie schnell der Wellenlängenbereich durchlaufen wird - die sogenannte Registriergeschwindigkeit.

Nach dem Einsetzen einer Probe in das Spektrometer wird die Messung elektronisch gestartet und das Transmissionspektrum in der zugehörigen Software sofort angezeigt.

3 Aufgabenstellung

Aufgabe 1

Mit Hilfe der Absorptionsbanden des Holmiumoxid-Filters ist die Wellenlängengenauigkeit des Spektrometers *Lambda 365* zu überprüfen. Der Einfluss der Spaltbreite und der Registriergeschwindigkeit auf das Spektrum ist zu untersuchen.

Aufgabe 2

Die Transmissionsspektren einer Glas- und Quarzglasküvette jeweils mit Luft und mit Wasser gefüllt sind aufzunehmen und zu interpretieren. Ferner soll, abhängig vom Einfallswinkel, das Transmissionsspektrum eines Interferenzfilters aufgenommen und diskutiert werden. Zusätzlich ist der Spektralbereich, für den das Auge empfindlich ist, zu bestimmen. Weiterhin können Transmissionskurven von Farbfiltern aufgenommen werden.

Aufgabe 3

Das Transmissionsspektrum von Joddampf ist zu messen und die Konvergenzenergie, die Dissoziationsenergie im Grund- und angeregtem Zustand sowie die Energie des elektronischen Überganges sind zu ermitteln.

Aufgabe 4

In einem KBr-Kristall sind durch UV-Bestrahlung F-Zentren zu erzeugen und deren Transmissionsspektren zu messen. Aus der integralen Absorption ist die Konzentration dieser Zentren in Abhängigkeit von der Zeit nach der Bestrahlung zu ermitteln. Die Anregungsenergie sowie die Linienbreite sind zu bestimmen.

Aufgabe 5

Für einen NaCl-Kristall, in dem mit Röntgenstrahlung F-Zentren erzeugt wurden, ist das Transmissionsspektrum aufzunehmen. Die Anregungsenergie, die Linienbreite und die Konzentration der Zentren sind zu ermitteln.

3. Aufgabenstellung

Aufgabe 6

Mit einem klassischen und einem quantenmechanischem Modell ist die Anregungsenergie der F-Zentren in KBr und NaCl zu berechnen und mit den experimentellen Werten zu vergleichen. Die Ergebnisse beider Modelle sind zu diskutieren. Mit dem quantenmechanischen Modell ist aus der gemessenen Anregungsenergie die Gitterkonstante zu bestimmen.

4 Auswertung Aufgabe 1

4.1 Kalibrierung

Zu der Messung des Holmiumoxid-Filters wurde das Spektrum dargestellt und anschließend die aus den Versuchsunterlagen gegebenen Minima eingetragen und mit den tatsächlich gemessenen verglichen. Aus diesem Vergleich lassen sich Rückschlüsse auf die Kalibrierung des Gerätes ziehen. Im dargestellten Graphen sind nur die Wellenlängen im relevanten Bereich (Vorhandensein von Eichbanden) dargestellt.

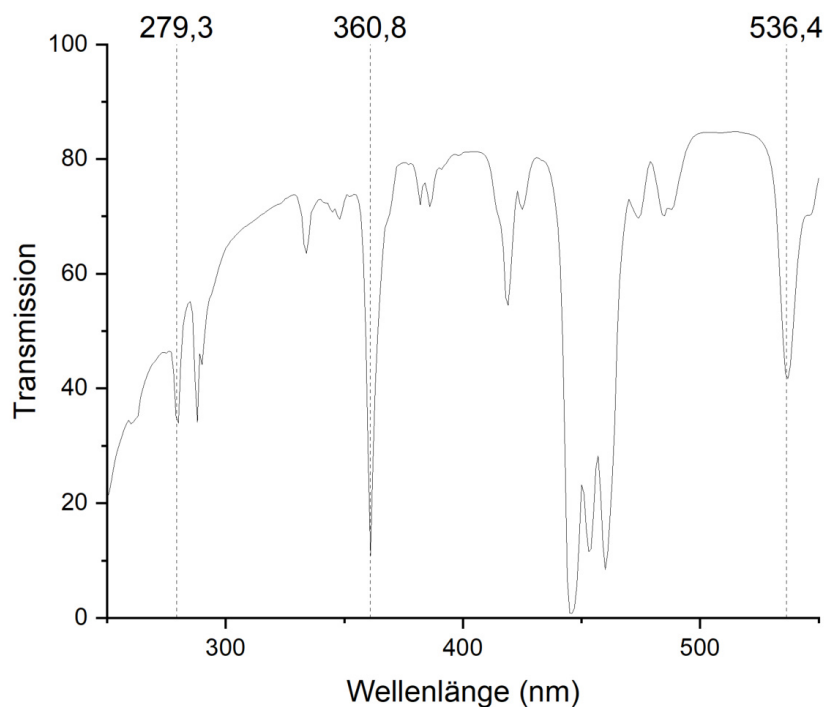


Abbildung 4.1: Spektrum des Holmiumoxid-Filters mit Eichbanden

Es ist erkennbar, dass die Abweichung sehr gering ausfällt. Das Gerät gibt Messwerte für die vorgenommenen Einstellungen nur für ganzzahlige Wellenlängen aus, weshalb die Minima nie direkt auf der Eichbande liegen. Es scheint,

4. Auswertung Aufgabe 1

als ob die Messwerte systematisch zu groß wären - dies lässt sich jedoch bei drei Vergleichswerten auch durch zufällige Messfehler erklären. Für die weiteren Betrachtungen wird eine Ungenauigkeit der gemessenen Wellenlänge von $u(\lambda) = \pm 1 \text{ nm}$ angenommen.

4.2 Registriergeschwindigkeit

Bei der Messung lässt sich einstellen, wie schnell diese vorgenommen wird. Diese Registriergeschwindigkeit wird in $\frac{\text{nm}}{\text{min}}$ angegeben. Um die Auswirkungen einer Änderung dieser Größe zu betrachten, wurden Messungen des Spektrums des Holmiumoxid-Filters mit drei verschiedenen Registriergeschwindigkeiten aufgenommen. Die Spaltbreite wurde hierbei konstant bei 0,5 nm belassen.

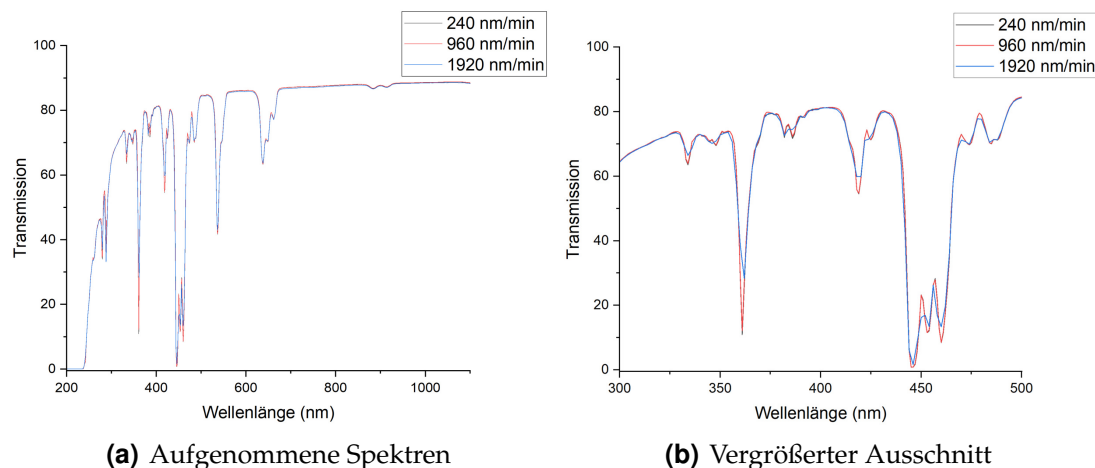


Abbildung 4.2: Einfluss der Registriergeschwindigkeit

Es ist erkennbar, dass die Amplitude der Minima bei zunehmender Registriergeschwindigkeit abnimmt. Besonders im vergrößerten Ausschnitt fällt auf, dass manche Doppelbanden bei höheren Registriergeschwindigkeiten nicht mehr als solche wahrnehmbar sind. Im schlimmsten Fall kann ein Minimum gar nicht mehr erkannt werden. Eine höhere Registriergeschwindigkeit bewirkt folglich eine Reduzierung der Auflösung.

4.3 Spaltbreite

Das Gerät verfügt über eine Einstellung für die Breite des Spaltes, durch welchen das Licht auf die Probe scheint. Um die Auswirkungen der Änderung dieser Größe zu untersuchen, wurden Messungen mit drei verschiedenen Spaltbreiten vorgenommen, während die Registriergeschwindigkeit konstant bei $240 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ belassen wurde.

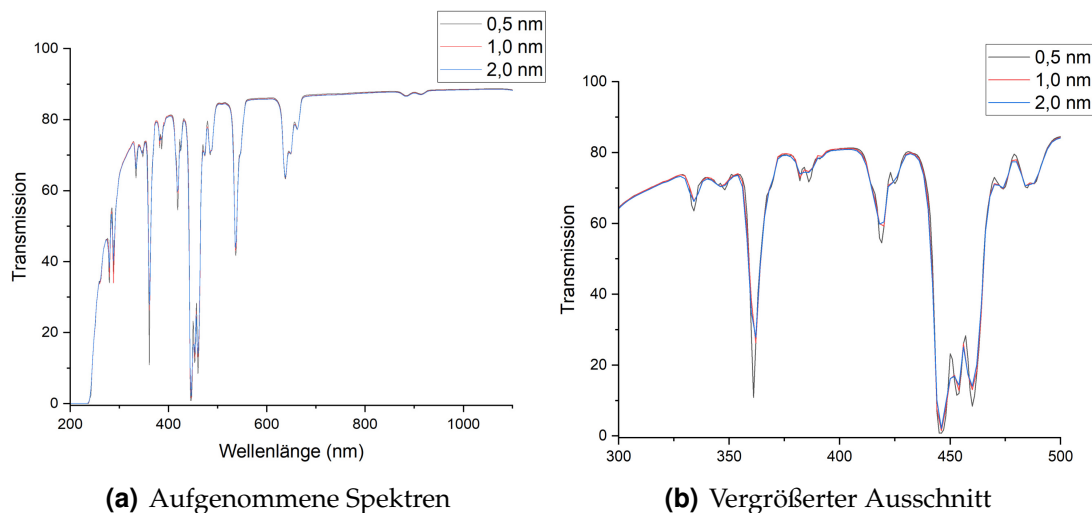


Abbildung 4.3: Einfluss der Spaltbreite

Die Amplituden der Minima nehmen mit zunehmender Spaltbreite ab, während deren Halbwertsbreiten leicht zunehmen. Es ist wiederum bei höheren Spaltbreiten mitunter schwer, ein Minimum exakt auszumachen. Teilweise verschieben sich die Positionen der Minima gegenüber der höheren Spaltbreite deutlich. Doppelbanden sind bei höheren Spaltbreiten in der Regel nicht mehr zweifelsfrei zu erkennen. Eine höhere Spaltbreite bewirkt folglich eine Reduzierung der Auflösung.

Sofern nicht anders angegeben, werden alle weiteren Messungen bei einer Spaltbreite von 0,5 nm und einer Registriergeschwindigkeit von $480 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ durchgeführt.

5 Auswertung Aufgabe 2

5.1 Küvetten

Für eine Glas- bzw. Quarzglasküvette wurde das Spektrum aufgenommen - jeweils mit Luft bzw. mit Wasser gefüllt.

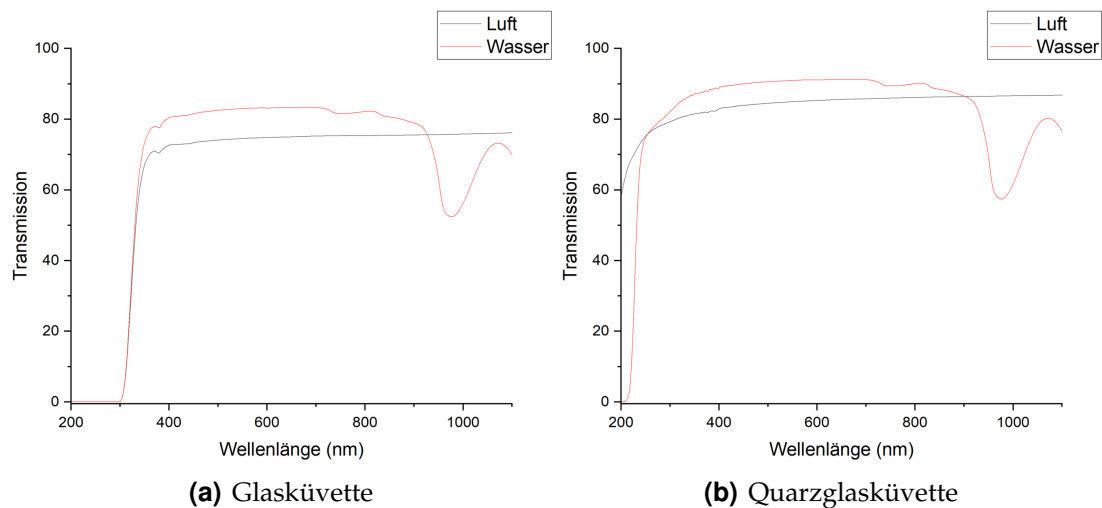


Abbildung 5.1: Spektren der Küvetten

Man sieht, dass der Bereich, in welchem das Glas sperrt, deutlich größer ist, als jener von Quarzglas. Glas sperrt unterhalb von etwa 300 nm. Für Quarzglas lässt sich keine Aussage treffen. Bei den mit Wasser gefüllten Küvetten ist ein ausgedehntes Minimum zu erkennen. Diese Wellenlängen werden durch Wasser in geringem Umfang absorbiert. Es ist auffällig, dass die Transmission der mit Wasser gefüllten Küvetten im Allgemeinen etwas höher ist. Dies lässt sich mithilfe der Brechungsindizes erklären. Der Brechungsindex von Wasser liegt im betrachteten Wellenlängenbereich bei etwa 1,3 bis 1,5; der von Glas bzw. Quarzglas bei etwa 1,5. Folglich ist der Unterschied zwischen den Brechungsindizes bei den mit Wasser gefüllten Küvetten deutlich geringer als bei den mit Luft ($n \approx 1$) gefüllten. Entsprechend wirkt sich dies wie oben zu sehen auf Transmissions- und Reflexionsgrad aus.

5.2 Interferenzfilter

Ein Interferenzfilter wurde in verschiedenen Winkeln zum eintreffenden Strahl eingesetzt und jeweils das Spektrum gemessen.

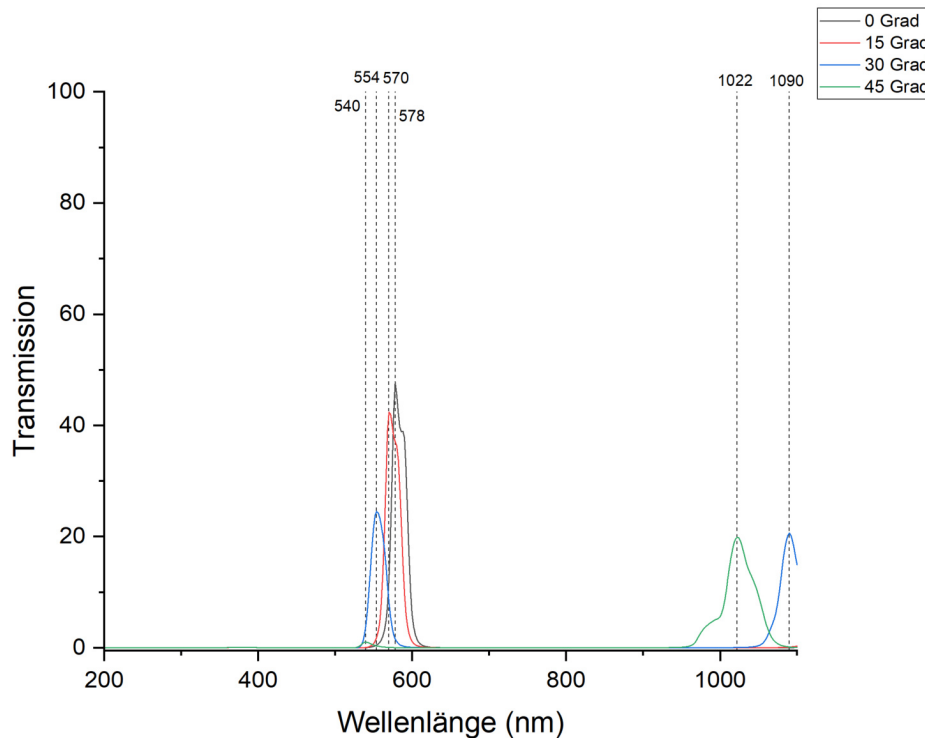


Abbildung 5.2: Spektrum des Interferenzfilters unter verschiedenen Winkeln

Es wurden jeweils die Maxima der Transmission markiert. Der Interferenzfilter transmittiert nur einen bestimmten kleinen Wellenlängenbereich. Alle anderen Wellenlängen werden reflektiert oder interferieren destruktiv, sodass der Interferenzfilter einen breiten Sperrbereich besitzt. Durch das Verändern des Winkels gegenüber dem Messtrahl verändert sich die effektive Schichtdicke des Filters, wodurch sich das Interferenzverhalten verändert, sprich, eine andere Wellenlänge interferiert konstruktiv (und wird damit transmittiert). Dass es sich um Interferenzphänomene handelt, sieht man beispielsweise beim 30-Grad-Spektrum, bei welchem ein Maximum etwa bei der doppelten Wellenlänge des anderen liegt.

5.3 Farbfilter

Das Spektrum verschiedener Farbfilter wurde aufgenommen. Besonders relevant ist der Bereich sichtbaren Lichts von etwa 400 nm bis 800 nm.

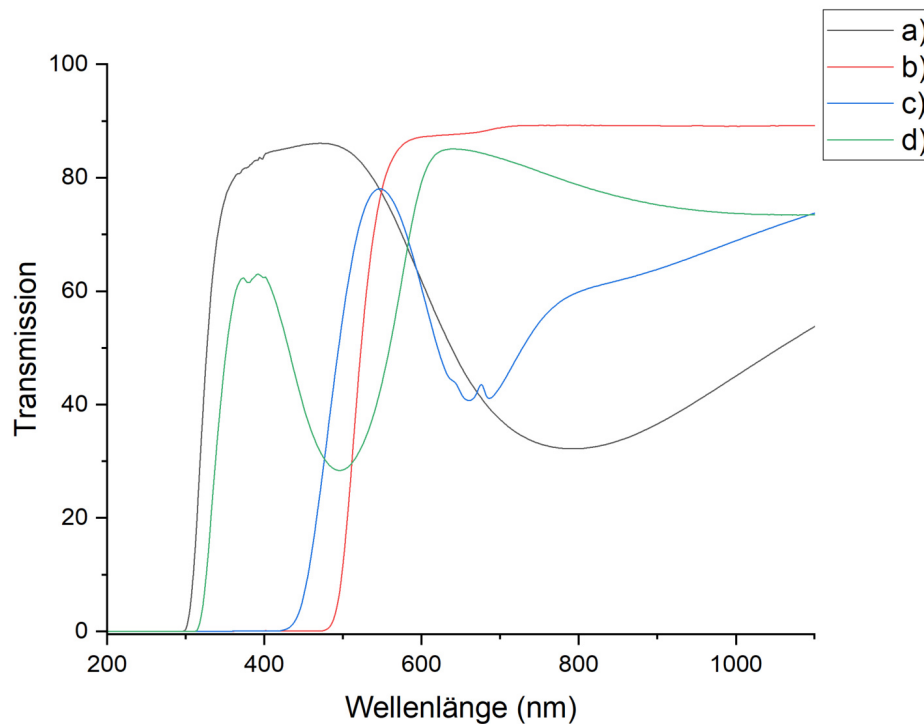


Abbildung 5.3: Spektrum der verschiedenen Farbfilter

Farbfilter a) transmittiert besonders im Bereich blauen Lichts, hat aber auch nennenswerte Anteile im restlichen sichtbaren Bereich. Es handelt sich folglich um einen Filter, welcher hellbläulich erscheinen sollte.

Farbfilter b) transmittiert im gelben bis roten Bereich. Da das Auge für gelb etwas empfindlicher ist, sollte also auch eher gelb hervortreten.

Farbfilter c) hat das Maximum der Transmission im Bereich grünen bis gelben Lichts, sollte also eine Mischung dieser beiden Farben haben.

Farbfilter d) hat sein Maximum im Bereich roten Lichts und sollte daher auch diese Farbe annehmen.

6 Auswertung Aufgabe 3

Das Spektrum von Joddampf wurde mit einer Spaltbreite von 0,5 nm und einer Registriergeschwindigkeit von $120 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ aufgenommen, um eine besonders hohe Auflösung zu erhalten.

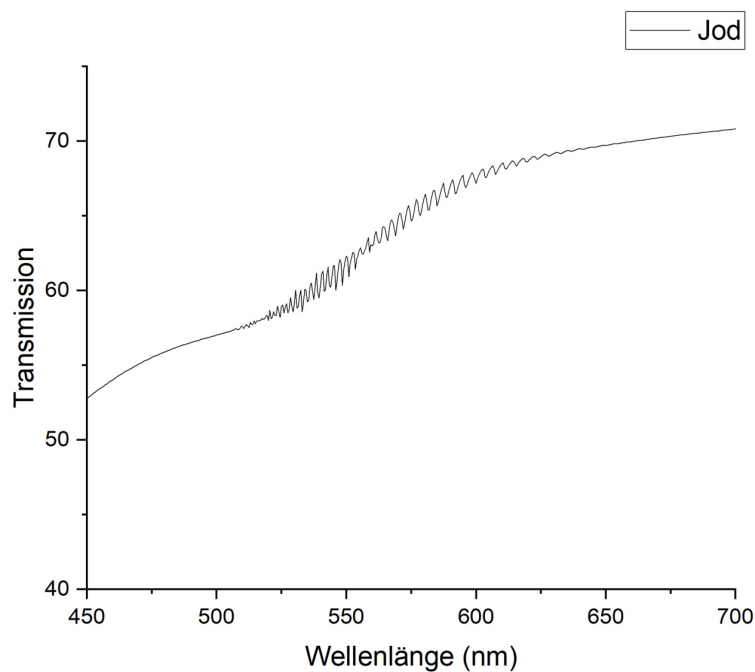


Abbildung 6.1: Spektrum des Joddampfes

Es wurden die Wellenlängen der Minima abgelesen und in Energien (eV) umgerechnet. Nach Gleichung (1.18) müssen sich deren Differenzen linear verhalten. Ein entsprechender Fit liefert den Anstieg.

6. Auswertung Aufgabe 3

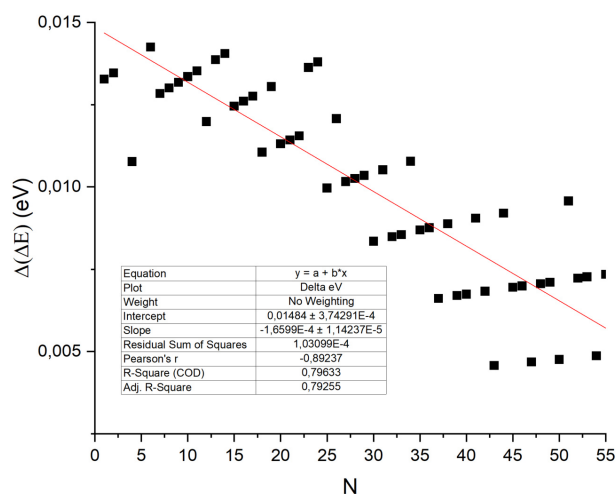


Abbildung 6.2: Linearer Fit der Energiedifferenzen

Aus oben genannter Gleichung und dem Anstieg folgt die Anharmonizitätskonstante $y_e = (5,22 \pm 0,36) \cdot 10^{-3}$. Mit Gleichung (1.20) erhält man sofort $n_E = 94,79 \pm 6,61$. Nun lässt sich die Kondensationsenergie berechnen. Wegen $\Delta(\Delta E) = 0$ für E_K muss man nur die Energie des entsprechend zugeordneten N finden. Mit obigem Zusammenhang entspricht dies gerade der Dreiecksfläche zwischen dem Graphen, der x - und der y -Achse, auf die die Energie des ersten Übergangs ($N = 1$) addiert wird. Man erhält $E_K = (2,55 \pm 0,08)$ eV. Mit Gleichung (1.21) folgt nun $E_{\text{elektr}} = (1,79 \pm 0,14)$ eV. Nun erhält man die Dissoziationsenergien mithilfe der Abbildung (1.5) durch $E_{D''} = (1,61 \pm 0,08)$ und $E_{D'} = (0,76 \pm 0,22)$ eV.

7 Auswertung Aufgabe 4

Vom KBr-Kristall wurde direkt nach der Bestrahlung mit UV-Licht sowie 10 min, 20 min und 40 min danach ein Spektrum aufgenommen. Zusätzlich wurde eine Referenz aufgenommen für den nicht bestrahlten Kristall.

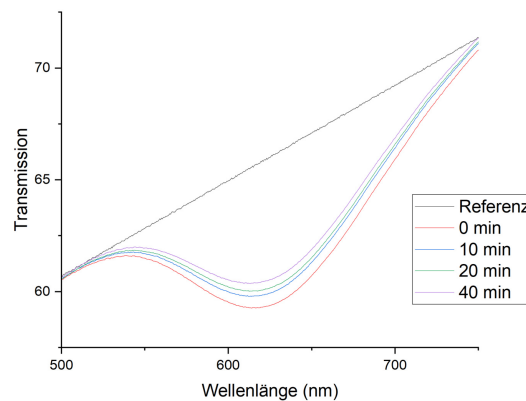


Abbildung 7.1: Spektren des KBr-Kristalls

Für die verschiedenen Zeitpunkte wurde die Abweichung der Spektren von der Referenz dargestellt.

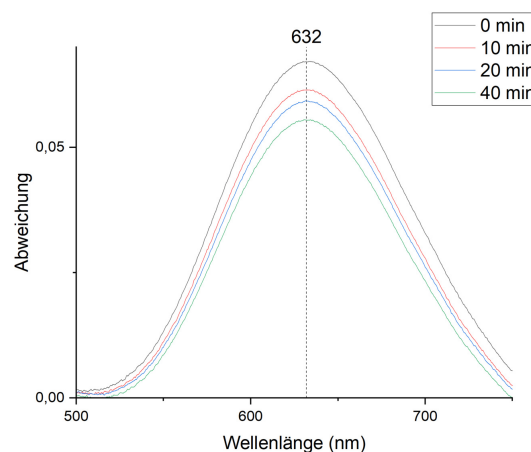


Abbildung 7.2: Abweichung vom Referenzspektrum

7. Auswertung Aufgabe 4

Das Maximum wurde eingetragen. Es entspricht der Anregungsenergie von $E_A = (1,961 \pm 0,004)$ eV. Trägt man die Abweichung über der Wellenzahl auf, so lässt sich die integrale Absorption berechnen. Aus dieser folgt mit Gleichung (1.51) die Konzentration von F-Zentren im Kristall. Man findet

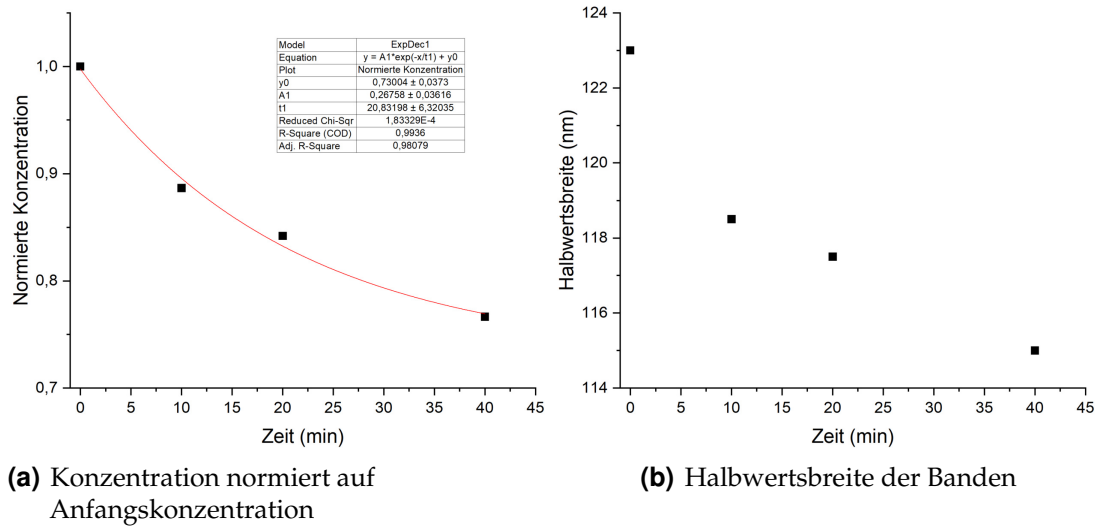


Abbildung 7.3: Konzentration und Linienbreite

und damit wie erwartet eine exponentielle Abnahme über die Zeit. Es gilt $N_0 = 1,790 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$. Rechts sind die Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden dargestellt.

8 Auswertung Aufgabe 5

Vom NaCl-Kristall wurde ein Referenzspektrum sowie ein Spektrum nach der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen aufgenommen.

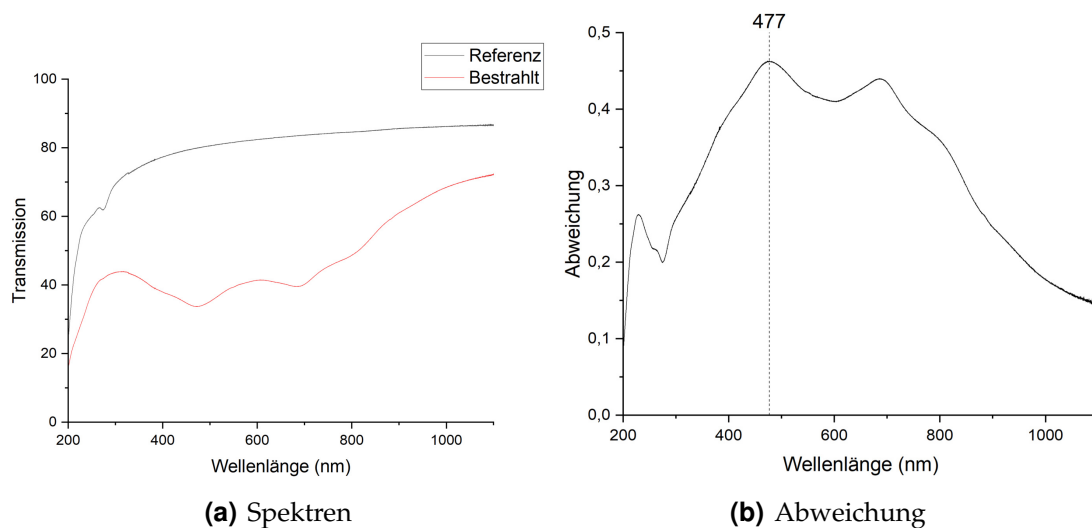


Abbildung 8.1: NaCl-Kristall

Es ist schwer erkennbar, wo die Farbzentren einen Einfluss hatten. Gekennzeichnet ist der Peak mit der höchsten Amplitude, welcher einer Anregungsenergie von $E_A = (2,600 \pm 0,006) \text{ eV}$ entspricht. Unter der Annahme, dass die zusätzliche Absorption nur aufgrund von F-Zentren im NaCl-Kristall hervorgerufen wird ergibt sich die Konzentration ebendieser mit $N_0 = 1,051 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$.

9 Auswertung Aufgabe 6

Mit den Gleichungen (1.28) und (1.50) ergeben sich für die Anregungsenergie die Werte

	KBr	NaCl
Klassisch	0,901	1,111
Quantenmechanisch	2,598	3,559
Messwert	1,961	2,600

Tabelle 9.1: Anregungsenergien in eV

Das klassische Modell gibt ungenaue Vorhersagen. Dies hängt mit den Annahmen zusammen, z. B. einer homogenen Ladungsverteilung der Kugel oder einer Möglichkeit der Lokalisierung des Elektrons. Auch Einflüsse der anderen Atome (abgesehen von den direkten Nachbarn) werden vernachlässigt. Die Annahme eines Kastenpotentials im quantenmechanischen Modell, welches auf eine Proportionalität $E_q \propto a^{-2}$ hinausläuft, deckt sich bereits recht gut mit experimentellen Erkenntnissen, bei welchen $E_q \propto a^{-1,84}$ gefunden wurde. Das Modell lässt sich verbessern, indem auch die Wechselwirkungen des Elektrons mit umliegenden Teilchen beachtet werden.

Bestimmt man die Gitterkonstante mithilfe des quantenmechanischen Modells aus der gemessenen Anregungsenergie, so ergibt sich

$$E_{A, \text{KBr}} = (7,585 \pm 0,008) \text{ \AA}$$

$$E_{A, \text{NaCl}} = (6,587 \pm 0,008) \text{ \AA},$$

in guter Näherung zu den tatsächlichen Werten.

10 Literaturverzeichnis

- W. Finkelburg (1962). Einführung in die Atomphysik. Springer Verlag (Berlin).
- M. Hollas, Modern Spectroscopy. John Wiley and Sons (Chichester 1992).
- M. F. Manfred Böhm (1992). Höhere Experimentalphysik. Verlag VCH (Weinheim).
- Y.Farge und M. P. Fontana (1979). Electronic and Vibrational Properties of Point Defects in Ionic Crystals. Defects in Crystalline Solids 11.
- J. J. Markham (1996). F-Centres in Alkali Halides. Solid State Physics Suppl. 8.
- Bergmann-Schaefer (1992). Lehrbuch der Experimentalphysik. de Gruyter (Berlin).
- Dr. V. Riede (o.D.). Optische Spektroskopie an Farbzentren und Molekülen (Franck-Condon-Prinzip). Universität Leipzig.