

**FP43: Raman Spektroskopie**  
**Lange Ausarbeitung**

Brandt M., Provencio Lameiras, J.C.

Tutor: Christopher Jakob

---

---

## Contents

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>2</b>
1.1	Die Kovalente Bindung . . . . .	2
1.2	Rotations- und Schwingungsspektren . . . . .	3
1.3	Vibrationsspektren . . . . .	4
1.4	Ramanspektren . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Versuchsaufbau und Durchführung</b>	<b>8</b>
2.1	versuchsaufbau . . . . .	8
2.2	Teil 1: Charakteristik des Versuchsaufbaus . . . . .	9
2.3	Teil 2: Messung der Raman-Spektren . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Auswertung und Fehlerabschätzung</b>	<b>10</b>
3.1	Teil 1: Charakterisierung des Raman-Kantentfilters . . . . .	10
3.2	Teil 2: Raman-Spektren . . . . .	10
<b>4</b>	<b>Diskussion</b>	<b>17</b>
4.1	Zusammenfassung . . . . .	17
4.2	Wasserstoffspektren . . . . .	17
4.3	Reinheit von Para-Wasserstoff . . . . .	19
4.4	Stickstoff- und Sauerstoffspektrum . . . . .	20
4.5	Kritische Würdigung . . . . .	20

## Abstract

In this lab report we study the Raman effect of inelastic photon scattering on IR inactive molecules. The main purpose of the experiment is to measure the Raman spectra of common diatomic molecules. In particular we study the influence of nuclear spin by determining the corresponding relation between the ortho- and para states in hydrogen and para-hydrogen as it converts to ortho-hydrogen with rising temperatures.

# 1. Einleitung

Die Raman Spektroskopie stellt durch inelastische Photonenstreuung die Rotations- und Vibrationspektren von Molekülen fest. Vorteil gegenüber Infrarot- und Mikrowellenspektroskopie ist die Möglichkeit, Moleküle ohne Dipolmoment zu vermessen. Aus den Spektren lassen sich charakteristische Eigenschaften, wie Bindungsabstände und Übergangsenergien ablesen.

## 1.1 Die Kovalente Bindung

Moleküle bilden sich unter anderem durch kovalente Bindung von Atomen. Die Wellenfunktionen der beteiligten Valenzelektronen überlappen und es kommt zu einer negativen Ladungsdichte zwischen der Atomkernen. Durch diesen Zustand erreichen die beteiligten Atome effektiv eine stabilere Elektronenkonfiguration mit aufgefüllten Schalen. Einfachste Beispiele sind homonukleare Moleküle, die aus zwei gleichen Atomen bestehen, wie z.B. Wasserstoff oder Stickstoff.



**Abbildung 1:** Homonukleare Bindung mit homöopolarer Elektronenverteilung links und heteronukleare Bindung mit heteropolarer Elektronenverteilung rechts. Die heteropolare Elektronenverteilung (dargestellt in blau) führt zu Partialladungen an den Bindungsatomen.

Die Elektronegativität eines Atoms ist ein Maß für die Anziehung von Elektronen und diese zu behalten. Sie wird durch Elektronenkonfiguration bestimmt. Bei homonuklearen Bindungen ist sie für die Bindungspartner gleich und somit ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Bindungselektronen gleichmäßig über beide Atome verteilt. Man spricht von homöopolaren Bindungen. Noch ausführlicher wird dies in Einführungsbücher zur chemischen Bindung beschrieben, z.B. [3]. Beachte, dass die Nomenklatur in diesem Abschnitt nicht überall ganz gleich verwendet wird.

Sind die Elektronegativitäten aber unterschiedlich, verschiebt sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in Richtung des elektronegativeren Partners, also eine heteropolare Bindung. Typische Beispiele sind HCl, Hydroxidionen oder CO. Die heteropolare Bindung hat somit neben dem kovalenten Charakter auch einen ionischen Charakter. Beide Fälle sind in Abbildung 1 dargestellt.

## 1.2 Rotations- und Schwingungspektren

Die Molekülspektroskopie vermisst als praktischer Zweig der AMO-Physik die Energie von Molekülzuständen bzw. deren Übergängen. Diese Übergänge können durch Temperatur und Wechselwirkung mit anderen Molekülen, Atomen oder Licht induziert werden. Die Rotations- und Schwingungspektren können mit der IR-, Mikrowellen- und Ramanspektroskopie vermessen werden.

Für freie Moleküle sind diese miteinander gekoppelt und Vibrationsmoden können nicht angeregt werden, ohne Rotationsmoden anzuregen. Dabei ist entscheidend, dass die Elektronenkonfiguration des Moleküls nicht verändert wird. Wir beschränken uns dabei auf zweiatomige Moleküle.

### 1.2.1 Rotationspektren

Innerhalb einer Schwingungsmode liegen typischerweise mehrere Rotationsmoden in fast äquidistanten Abständen. Benannt werden sie durch die Rotationsquantenzahl  $J$ .

Die Energiewerte für die Rotationspektren zweiatomiger Moleküle werden gut durch den starren linearen Rotator in der Quantenmechanik beschrieben:

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2\Theta} J(J+1) \quad (J = 0, 1, 2, \dots), \quad (1)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \Theta}. \quad (2)$$

Dabei ist  $\Theta = \mu R^2 = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} R^2$  das Trägheitsmoment des Moleküls mit Bindungsradius  $R$ . Äquivalent dazu ist Rotationskonstante  $B$ , die spektroskopisch aber interessant ist, das sie sich direkt aus den Rotationsspektren ablesen lässt. Für die Wellenzahl  $\bar{\nu} = 1/\lambda$  gilt

$$\bar{\nu}_{\text{rot}} = B(4J + 6) \quad (3)$$

mit

$$\bar{\nu}_J = \bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_{\text{vib}} - \bar{\nu}_{\text{rot}}. \quad (4)$$

Neben des Moleküldrehimpulses geht auch die Helizität des Photons von  $h = 1$  in die Drehimpulsbilanz ein. Für die inelastische Photonenstreuung am starren Rotator gilt daher die Auswahlregel  $\Delta J = \pm 2$ . (3) gilt für Übergänge mit  $\Delta J = 2$ , auf die wir uns in

der Auswertung konzentrieren werden. Man kann mithilfe folgender Formel das Intensitätsverhältnis zweier Raman-Linien bestimmen [7]:

$$\frac{I_{J_2}}{I_{J_1}} = \frac{g_{s, J_2}}{g_{s, J_1}} \cdot \frac{(\nu_0 - \nu_{J_2})^4}{(\nu_0 - \nu_{J_1})^4} \cdot \exp\left\{-\frac{Bhc}{k_B T}(J_2(J_2 + 1) - J_1(J_1 + 1))\right\} \cdot \frac{\frac{(J_2+1)(J_2+2)}{(2J_2+3)}}{\frac{(J_1+1)(J_1+2)}{(2J_1+3)}}. \quad (5)$$

### 1.3 Vibrationsspektren

Bei Anregungen entprechender Stärke ändert sich neben der Rotationsmode auch die Vibrationsmode des Moleküls. Die Vibrationsmoden werden durch die Schwingungs- oder Vibrationsquantenzahl  $\nu$  numeriert. Da sich der Vibrationszustand nicht unabhängig vom Rotationszustand verändern lässt, nennt man die entsprechenden Spektren Rotations-schwingungsspektren. Durch die Überlagerung von Vibrations- und Rotationsübergängen liegen die Banden dicht beinander.

Um die Vibrationsstruktur zu beschreiben, nutzt man als ideales Modell zweiatomiger Atome den Harmonischen Quantenoszillator mit Federkonstante  $k$ . Die Rotationsstruktur wird dabei zunächst vernachlässigt.

$$E_{\text{vib}} = \hbar\omega\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots) \quad (6)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (7)$$

Ähnlich zur Rotationskonstante definiert man den Schwingungswert  $G_v$  in Einheiten von  $hc$

$$G_v = \frac{E_{\text{vib}}}{hc} = \omega_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (8)$$

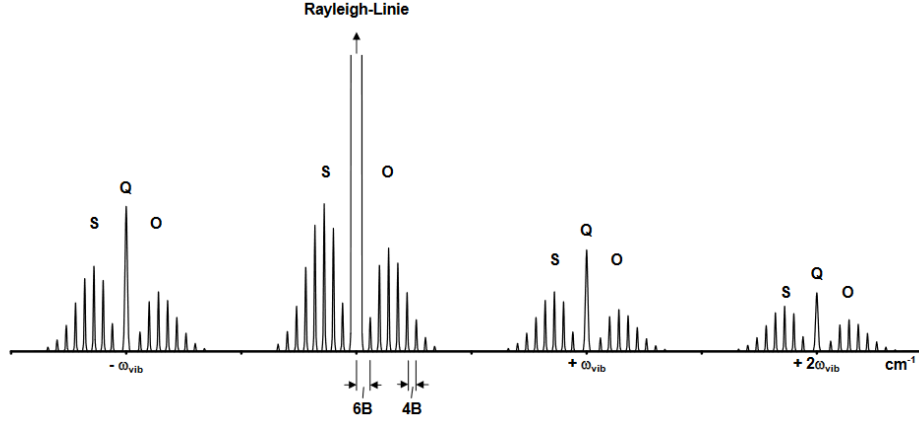
$\omega_e = \frac{\omega}{2\pi c}$  nennt man die Schwingungskonstante.

### 1.4 Ramanspektren

#### 1.4.1 Der Raman-Effekt

Trifft ein Photon auf ein Molekül, so wird die Valenzschale entsprechend verzerrt und ein Dipolmoment induziert, das mit der Photonenfrequenz schwingt. In Semiklassischer Näherung wird das Photon durch das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  beschrieben und das Dipolmoment ist proportional zur Polarisierbarkeit  $\alpha$  der Hülle:  $\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}$ . Magnetische Effekte sind deutlich kleiner und können im folgenden vernachlässigt werden. Durch das fluktuierende Dipolmoment wird wieder Licht abgestrahlt, das in erster Näherung die Frequenz des einlaufenden Photons hat. Da die Intensität in anderer Richtung verteilt ist, also getreut wird, spricht man von Rayleigh-Streuung. Die anregbaren Rotations- und Vibrationsmoden, führen aber zu inelastischen Raman-Streuungen. Diese erzeugen Banden, die sensitiv

sind für die Quanteneigenschaften des Moleküls. Ein solches Raman-Spektrum ist in Abbildung 2 dargestellt. Man sieht die charakteristischen Vibrationsbanden Q, die von den entsprechenden Rotationsmoden S und O umgeben sind. Die einzelnen Rotationsmoden liegen gut genähert als ganze Vielfache der Rotationskonstante  $B$  vor.



**Abbildung 2:** Ideales Raman-Spektrum eines zweiatomigen Moleküls [7] (Abbildung 2)

### 1.4.2 Schwingungs-Raman-Effekt

Betrachte nun den Raman-Effekt auf Vibrations- und Rotationsmoden jeweils separat. Betrachte zunächst die Vibrationsmoden. Modelliere das Photon semiklassisch als elektromagnetische Welle mit Frequenz  $\nu_i$  und elektrischer Amplitude  $E_0$ . Das induzierte Dipolmoment ist damit

$$p(t) = \alpha(R)E_0 \cos(2\pi\nu_i t). \quad (9)$$

Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  ist nun abhängig vom Bindungsabstand  $R$  zwischen den Atomkernen. Damit wird eine Größe eingeführt, die sich mit der Vibration verändert. Entwickle diese nun um den Gleichgewichtsabstand  $R_0$  in erster Ordnung

$$\alpha(R) \approx \alpha(R_0) + \frac{d\alpha}{dR}(R - R_0). \quad (10)$$

Angenommen, die Schwingung um den Gleichgewichtsabstand  $R_0$  sei harmonisch mit

$$R = R_0 + q \cos(2\pi\nu_i t), \quad (11)$$

so ist das induzierte Dipolmoment

$$p(t) = \alpha(R)E \approx \left[ \alpha(R_0) + \frac{d\alpha}{dR}q \cos(2\pi\nu_i t) \right] E_0 \cos(2\pi\nu_i t). \quad (12)$$

$$= \alpha(R_0)E_0 \cos(2\pi\nu_i t) + \frac{1}{2} \frac{d\alpha}{dR} E_0 q [\cos(2\pi(\nu_i + \nu_{vib})t) + \cos(2\pi(\nu_i - \nu_{vib})t)]. \quad (13)$$

Der erste Term entspricht der Rayleigh-Streuung mit festem Molekülradius. Allerdings erscheinen nun auch Dipolosziationen bei weiteren Frequenzen  $\nu_i \pm \nu_{vib}$ . Die Oszillation des Dipolmomentes ist damit nicht mehr harmonisch und führt zu Banden abseits des Rayleigh-Peaks. Beachtet man Glieder von  $\alpha(R)$  in höherer Ordnung, so ergeben sich auch theoretisch weitere Banden um  $\nu_i \pm 2\nu_{vib}, \nu_i \pm 2\nu_{vib}, \dots$ , mit immer kleineren Intensitäten [2]. Diese sind dann die Raman-Effekte höherer Ordnung.

### 1.4.3 Rotations-Raman-Effekt

Im Raman-Spektrum sieht man, dass um jede Vibrationsbande ein Rotationsbandenmuster auftritt, d.h. auch bei Rotationsmoden kommt es zu einem Raman-Effekt. Dieser wird durch Anisotropie in der Polarisierbarkeit verursacht. Teilt man den Polarisierungseffekt in einen senkrechten und parallelen Anteil (typischerweise durch das einfallende Licht festgelegt), so ergeben sich zwei Hauptpolarisationen in paralleler  $\alpha_{\parallel}$  und orthogonaler  $\alpha_{\perp}$  Richtung. Entscheidend ist die Differenz dieser beiden Werte, die bei allen linearen Molekülen ungleich Null ist, da die Ladungsverteilung über das gesamte Molekül nicht kugelsymmetrisch ist. Je größer die Differenz, umso stärker der Effekt. Nähere wieder durch den starren Rotator an. Mit Energie und Rotationskonstante wie in Gleichung 1 und Gleichung 3 ergibt sich für die S- und O-Zweig der Rotationswellenzahlen

$$\nu_{\text{rot}} = B[(J+2)(J+3) - J(J+1)] \quad \text{O-Zweig} \quad (14)$$

$$= B[4J+6] \quad (J=0, 1, 2, \dots) \quad (15)$$

$$\nu_{\text{rot}} = B[(J-1)(J-2) - J(J+1)] \quad \text{S-Zweig} \quad (16)$$

$$= -B[4J-2] \quad (J=2, 3, 4, \dots). \quad (17)$$

Unter Berücksichtigung der Temperatur gilt im thermischen Gleichgewicht bei Temperatur  $T$

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J+1)e^{\frac{-BhcJ(J+1)}{k_B T}}. \quad (18)$$

Beachte an dieser Stelle, dass es zu einem  $J$  genau  $(2J+1)$  entartete Zustände mit verschiedenen Magnetquantenzahlen gibt.

### 1.4.4 Das gesamte Raman-Spektrum

Das gesamte Raman-Spektrum wird nun aus beiden Ansätzen modelliert, d.h. jede Vibrationsmode ist von Rotationsmoden umgeben.

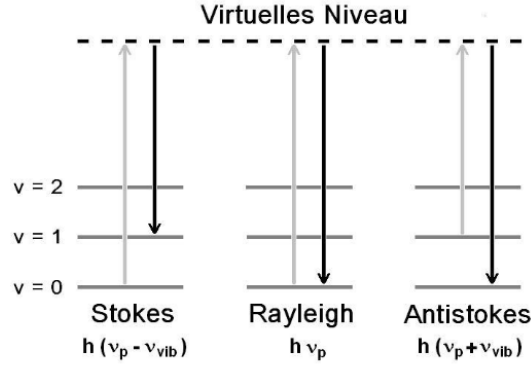
Man unterscheidet dabei die Stokes-, Rayleigh und Antistokes Übergänge (vgl. Abbildung 3). Diese Bezeichnung gibt an, ob das Molekül nach der Anregung in einen niedrigeren oder höheren Zustand zurückkehrt. Der Antistokes-Zweig hat eine niedrigere Intensität, da dort das Molekül bereit aus einem angeregten Zustand vor der Streuung vorliegen muss. Damit ist der Zweig thermisch etwas unterdrückt.

Für  $\Delta\nu = +1$ , also dem ersten Stokesübergang, findet man zum Beispiel:

$$\bar{\nu}_0 - (\bar{\nu}_{\text{vib}} + \bar{\nu}_{\text{rot}}), \quad \Delta J = 2, \quad \text{S-Zweig}, \quad (19)$$

$$\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_{\text{vib}}, \quad \Delta J = 2, \quad \text{Q-Zweig / Rayleigh-Bande}, \quad (20)$$

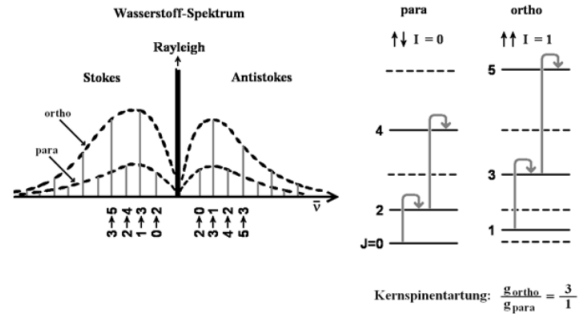
$$\bar{\nu}_0 - (\bar{\nu}_{\text{vib}} - \bar{\nu}_{\text{rot}}), \quad \Delta J = 2, \quad \text{O-Zweig}. \quad (21)$$



**Abbildung 3:** Darstellung der verschiedenen möglichen Schwingungsübergänge. [7] (Abbildung 3)

#### 1.4.5 Einfluss des Kernspins

Bei zweiatomigen homonuklearen Molekülen sind die Kerne ununterscheidbar und somit gilt das Pauli-Verbot. D.h. der Gesamtzustand aus Wellenfunktion und Spin muss antisymmetrisch unter Vertauschung der Kerne sein. Für das Beispiel  $H_2$  mit zwei Spin- $\frac{1}{2}$  Kernen (=Protonen) gibt es die Parakonfiguration mit Gesamtkernspin  $I = 0$  und die Orthokonfiguration mit  $I = 1$ . Die Orthokonfiguration hat mögliche Magnetzahlen  $M_I = -1, 0, 1$ , ist also dreifach entartet und die Parakonfiguration besteht nur aus  $I = M_I = 0$  (vgl. Abbildung 4).



**Abbildung 4:** Rotations-Raman-Spektrum von  $H_2$  (links) und die Überlagerung der Spektren von ortho- und para-Wasserstoff (rechts). [7] (Abbildung 4)

Bei Zimmertemperatur von 300K ist nur ein Drittel der Moleküle im Parazustand. Kühlt man das Gas aber weit genug ab, so erstarrten die höheren Drehimpulszustände und die Kerne stellen den Zustand mit kleinstem Drehmoment ein. Beachte, dass die Entartung der Zustände im Allgemeinen nichts mit dem Mischungsverhältnis von Ortho und Para zu tun hat. Das Mischungsverhältnis ist vor allem durch die Temperatur getrieben, um die Ortho-Zustände überhaupt angeregt werden. Die dreifache Entartung bleibt davon unberührt.

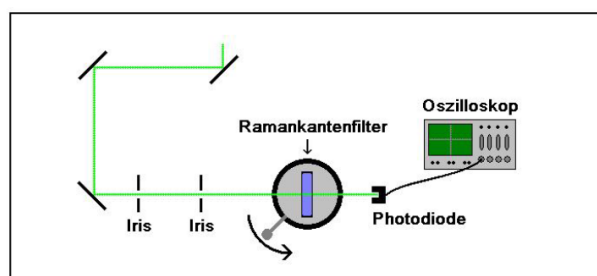
## 2. Versuchsaufbau und Durchführung

### 2.1 versuchsaufbau

Folgende Materialien wurden für den Versuch verwendet [7]:

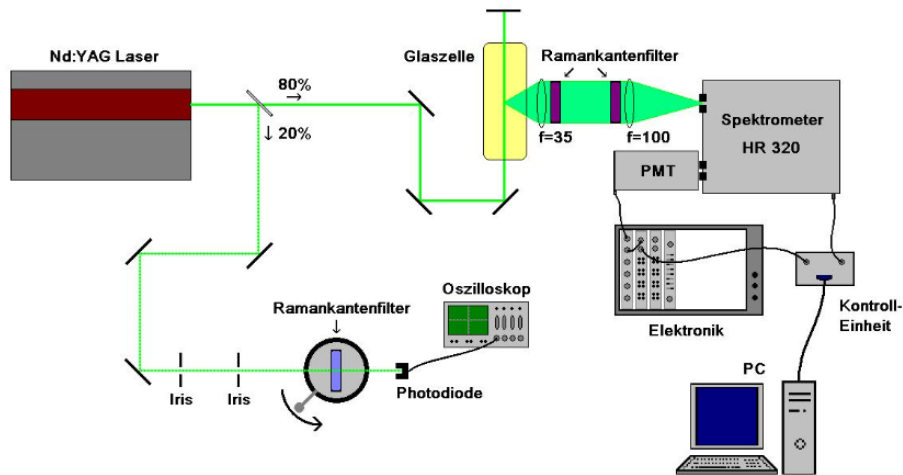
- Nd:YAG Laser → Diabolo Laser von Innolight
- Spektrometer → HR 320 von Jobin Yvon
- Photomultiplier Tube → BA 0686 von Hamamatsu
- Universalcounter → Agilent 53131A
- Spiegel für 400-800 nm
- Linsen für 400-800 nm
- Ramankantenfilter für 532 nm
- Photodiode
- Oszilloskop
- Computer zur Datenaufnahme

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5 und Abbildung 6 skizziert. Das Laserlicht wird in eine Glaszelle gelenkt, in die das Gas eingeleitet wird, das untersucht werden soll. Die Glaszelle ist mit einem Doppelspiegel umgeben, damit es zu möglichst vielen Photonenstreuungen innerhalb des Gases kommen kann. Das emittierte Licht wird von den beiden orthogonalen Linsen auf das Spektrometer, dort zerlegt und dann auf den Zähler gelenkt. Die Linsen sind so eingestellt, dass ein möglichst großer Teil des gestreuten Lichtes am Spektrometer ankommt. Durch den Ramankantenfilter wird der Rayleigh-Peak zumindest teilweise heraus gefiltert.



**Abbildung 5:** Skizze des Versuchsaufbaus zu Teil 1 [7] (Abbildung 6)





**Abbildung 6:** Skizze des Versuchsaufbaus zu Teil 2 [7] (Abbildung 5)

## 2.2 Teil 1: Charakteristik des Versuchsaufbaus

Bestimme zunächst die Winkelabhängigkeit des Raman-Kantenfilters. Dazu wird der Laser auf die Photodiode zentriert und abgeschwächt, sodass das Signal gesättigt ist. Der Raman-Kantenfilter wird zwischen den Linsen aufgebaut und für die verschiedenen Winkel die Spannung gemessen, die in der Photodiode entsteht (siehe Abbildung 5).

Im gleichen Aufbau wird die Spannungskennlinie der Photodiode bestimmt, indem die Zählrate als Funktion der Beschleunigungsspannung gemessen wird.

## 2.3 Teil 2: Messung der Raman-Spektren

Messe die Raman-Spektren für  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $N_2$  und  $O_2$  aufgenommen. Dazu wird die evakuierte Glaskammer immer wieder evakuiert und auf 1000 mbar aufgefüllt. Bei einer Integrationszeit von 300 msec werden 5 Messungen durchgeführt. Zudem wird vor jeder Messung der Untergrund aufgenommen. Insbesondere wird neben dem normalen Wasserstoff in Zimmertemperatur eine gekühlte  $H_2$ -Probe eingefüllt und das Raman-Spektrum über Nacht gemessen. Die Probe sollte in diesem Fall nur aus dem energetisch tieferliegenden Parazustand bestehen.

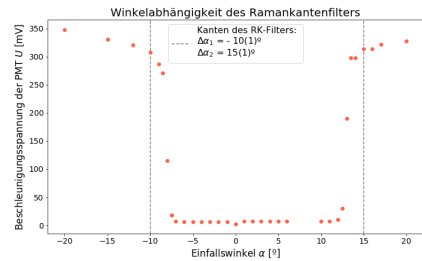
### 3. Auswertung und Fehlerabschätzung

#### 3.1 Teil 1: Charakterisierung des Raman-Kantenfilters

##### 3.1.1 Cut-On Winkel

Als erstes untersuchen wir den Raman-Kantenfilter (RKF) und bestimmen den Cut-On Winkel. Dieser ist der Winkel, ab dem der Raman-Kantenfilter durchlässig ist. Aus einer Messung der Beschleunigungsspannung in den Photomultipliern in Abhängigkeit des Winkels, den der RKF zum Strahl hat, lässt sich grob erkennen, wo dieser Winkel liegt.

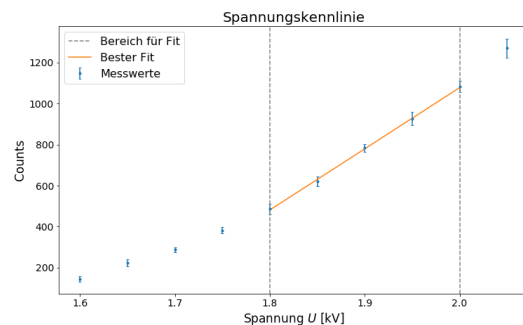
In Abbildung 7 erkennen wir, dass der Cut-On Winkel im Uhrzeigersinn und gegen Uhrzeigersinn unterschiedlich ist. Dies liegt vermutlich daran, dass die 0-Position des Drehtisches nicht mit der optischen Achse des Filters ausgerichtet war.



**Abbildung 7:** Diagramm der Beschleunigungsspannung im PMT in Abhängigkeit des Einfallswinkels des Kantenfilters

##### 3.1.2 PMT-Kennlinie

Im Anschluss tragen wir die Zählrate des PMTs als Funktion der Beschleunigungsspannung auf Abbildung 8. Anhand dieses Diagramm haben wir den linearen Bereich ermittelt, und damit eine angemessene Spannung gewählt um die weiteren Messungen durchzuführen. Die Grenze  $U = 2,05 \text{ kV}$  war nicht zu überschreiten. Hier hätte man tatsächlich eine Sättigung der Zählrate erwartet, aber auf dem Diagramm scheint es noch weiter linear zu steigen. In der Messung sind wir nicht auf höheren Messungen eingegangen, wo dieses Verhältnis vielleicht noch zu sehen gewesen wäre. Als angemessener Wert für die weiteren Messungen nehmen wir den mittleren Messpunkt unseres linearen Fits,  $U = 1,9 \text{ kV}$ . Es ist wichtig, eine gute Beschleunigungsspannung zu wählen, da wir im linearen Bereich bleiben wollen.



**Abbildung 8:** PMT-Kennlinie

#### 3.2 Teil 2: Raman-Spektren

,

Als nächstes werden Wasserstoff, Deuterium, Para-Wasserstoff und Sauerstoff untersucht und das Wellenlängenspektrum aufgezeichnet. Die Spektren von  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $N_2$  und  $O_2$  wurden bei einem konstanten Druck von etwa 900 mbar gemessen. Die Spektren wurden in unterschiedlichen Wellenlängenintervallen gemessen, angegeben in Tabelle 1, weshalb eine entsprechende Untergrundmessung bei allen durchgeführt wurde. Der Untergrund wurde auch von jedem Spektrum abgezogen. Für jedes Spektrum wurden mindestens 5 Messungen durchgeführt und von den verschiedenen Messungen wurde jeweils für eine Wellenlänge der Mittelwert gebildet und die Standardabweichung als Fehler angenommen.

Spektrum	Messbereich
$H_2$	[535,1; 580]
$D_2$	[535,1; 560]
$H_2^{\text{Para}}$	[535,5; 580,5]
$N_2$	[535,1; 620]
$O_2$	[535,1; 600]

**Tabelle 1:** Überblick über die Messbereiche für die verschiedenen Spektren

### 3.2.1 Wasserstoffspektrum

Anhand der Spektralen Analysen von Wasserstoff und Deuterium wollen wir die Rotationskonstante gemäß (3) bestimmen und untereinander und miteinander vergleichen um die Gültigkeit des Modells des starren Rotators zu untersuchen und das Massenverhältnis von Wasserstoff zu Deuterium zu bestimmen. Im Anschluss wird eine Messung von Para-Wasserstoff auf die Reinheit untersucht.

#### Normal-Wasserstoff

Im Folgenden beobachten wir das Wasserstoffspektrum, worauf schon direkt über die erkennbaren Peaks eine Gaußsche Kurve angepasst wurde und die relevanten Parametern, die Wellenlänge und die Amplitude (der Zählrate) sind in Abbildung 9 aufgetragen. Als Fitkurve wurde eine vierfache Gaußkurve mit jeweils der Form

$$g(\lambda) = a \exp\left\{-\frac{(\lambda - b)^2}{2c^2}\right\} + d \quad (22)$$

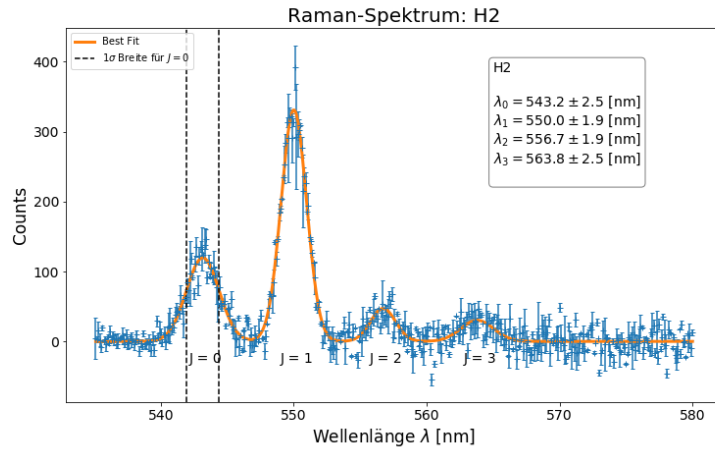
benutzt. Der  $\sigma$  Bereich, entsprechend einer 68% Sicherheit wird vom Parameter  $c$  gegeben. Damit wird der Fehler mit diesem Maß angegeben.

Die Rotationskonstante wird durch den Vergleich zweier benachbarten Peaks bestimmt gemäß (3) als

$$B = \frac{\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_J}{4J + 6} \quad (23)$$

$$\Delta B = \frac{\Delta \bar{\nu}_J}{4J + 6} \quad (24)$$

Nach dem Modell des starren Rotators sind die Peaks äquidistant zueinander. Diese Aussage werden wir nun untersuchen.



Rotations- konstante H <sub>2</sub> B [cm <sup>-1</sup> ]	
J	
0	63(7)
1	61(3)
2	59(2)
3	58(2)

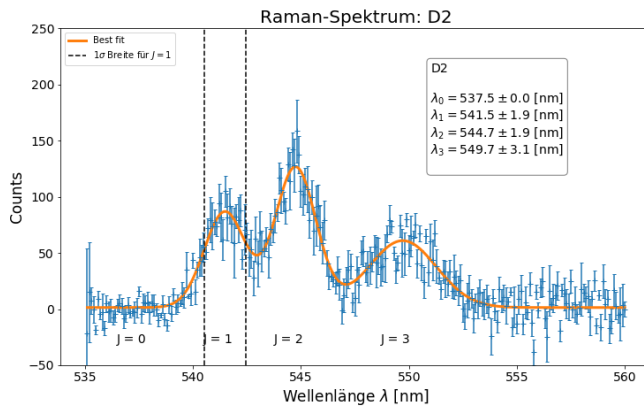
**Tabelle 2:** Rotationskonstante für die verschiedenen Übergängen im Normal-Wasserstoff

**Abbildung 9:** Raman-Spektrum von Normal-Wasserstoff inklusive Kurvenanpassung auf eine Gaußsche Funktion und Parameter des Fits aufgetragen

Die Werte sind in Abbildung 9 aufgetragen und die entsprechende Rotationskonstante auf Tabelle 2. Wir erwarten, dass die Abstände zwischen den Peaks mit zunehmendem  $J$  kleiner werden, dementsprechend die Rotationskonstanten größer. Zusätzlich zur Tabelle ist dieses Verhältnis auf Abbildung 11 aufgetragen.

## Deuterium

Im Fall von Deuterium sehen wir nur drei deutlich erkennbare Peaks. Tatsächlich ist auch der Peak zugehörig zum Übergang  $0 \rightarrow 2$ , was man bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 537,48$  nm erwartet nicht aufgelöst. Die erkennbaren Peaks sind auf Abbildung 10 aufgetragen und mit einer Kurvenanpassung angezeigt. Zusätzlich sind die Messwerte mit größeren Fehlern behaftet als im Fall von Wasserstoff. Die Peaks sind breiter und näher aneinander zusammen. Dies zeigt sich an den größeren Fehlern auf Tabelle 3.



Rotations- konstante D <sub>2</sub> B [cm <sup>-1</sup> ]	
J = 0 (Lit)	30,443
J = 1	32(3)
J = 2	31(2)
J = 3	33(3)

**Tabelle 3:** Rotationskonstante für die verschiedenen Übergängen im Deuterium

**Abbildung 10:** Raman-Spektrum von Deuterium

### 3.2.2 Massenverhältnis zwischen Wasserstoff und Deuterium

Gemäß (2) ist die Rotationskonstante invers proportional zum Trägheitsmoment. Da  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  (nahezu) identische Bindungslänge haben [4], gilt also für die zwei Molekülen:

$$\frac{B_{\text{H}_2}}{B_{\text{D}_2}} = \frac{\mu_{\text{D}_2}}{\mu_{\text{H}_2}}. \quad (25)$$

Obwohl wir für  $J = 0$  im Deuterium keinen Peak gefunden haben, nehmen wir zu Zwecken des Vergleichs mit Wasserstoff den Literaturwert aus [1]. Die Daten für den Vergleich sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 aufgefasset.

$J$	1	2	3	4	Lit	Theorie
$\frac{\mu_{\text{D}_2}}{\mu_{\text{H}_2}}$	2,06(23)	1,90(22)	1,92(16)	1,76(17)	1,99892	2,00138

**Tabelle 4:** Massenverhältnis vom molekularen Deuterium zu Wasserstoff, bestimmt durch Vergleich der Rotationskonstanten

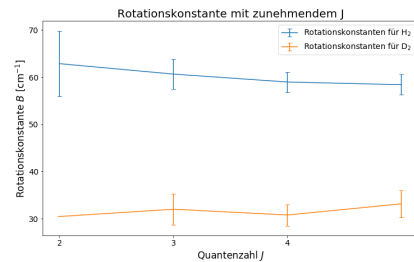
Wasserstoffatomen bestehen aus einem Proton und einem für die Masse vernachlässigbaren Elektron. Deuterium andererseits aus einem Proton und einem Neutron. Man kann damit das Verhältnis von den reduzierten Massen der molekularer Form dieser Atomisotope darstellen als

$$\frac{\mu_{\text{D}_2}}{\mu_{\text{H}_2}} = 1 + \frac{m_n}{m_p} = 1 + 1,00138 \quad (26)$$

mit der Masse  $m_n = 1,00866 \text{ u}$  eines Neutrons [5] und  $m_p = 1,00728 \text{ u}$  eines Protons [6]. Auf diesem Grund haben wir einen Wert aus der Literatur, basierend auf die Information aus der Tabelle im Anhang Abbildung 16, und einen Wert aus der Theorie, basierend auf die obige Überlegung. Beide weichen leicht voneinander ab.

### Gültigkeit des Modells des starren Rotators

Wir tragen die Rotationskonstante für Normal-Wasserstoff und Deuterium in Abhängigkeit der Quantenzahl  $J$ . Dabei ist laut dem Modell des starren Rotators eine äquidistante Separation zwischen den Peaks zu erwarten, allerdings werden bei genaueren Analysen mit Korrekturtermen kleinere Abstände zwischen Peaks [7] erwartet, im Bezug auf die Wellenzahl, und dementsprechende kleinere Rotationskonstanten. Dieses Verhältnis ist auf Abbildung 11 abgebildet.



**Abbildung 11:** Rotationskonstanten mit zunehmendem  $J$

## Zusammenfassung der Ergebnissen

Abschließend zu diesem Abschnitt tragen wir die Ergebnisse für Wasserstoff und Deuterium auf Tabelle 5 auf. Für den Übergang mit  $J = 0$  wurde bei Deuterium kein Signal aufgelöst.

	$J$	$\lambda$ [nm]	$a$ [# nm <sup>-1</sup> ]	$c$ [nm]	$B$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\frac{\mu_{D_2}}{\mu_{H_2}}$
H <sub>2</sub>	0	542,2(1,2)	120(4)	1,23(5)	63(7)	2,06(23)
	1	550,0(1,0)	331(5)	0,95(2)	61(3)	1,90(22)
	2	556,7(9)	47(5)	0,94(11)	59(2)	1,92(16)
	3	563,8(1,2)	30(4)	1,24(20)	58(2)	1,76(17)
D <sub>2</sub>	0	-				
	1	541,5(1,0)	85(4)	0,96(6)	32(3)	
	2	544,7(9)	125(4)	0,95(5)	31(2)	
	3	549,7(1,6)	59,6(3)	1,57(11)	33(3)	

**Tabelle 5:** Zusammenfassung der Ergebnissen für die Wasserstoff- und Deuterium-Messung

### 3.2.3 Reinheit des Para-Wasserstoffs

Zur Bestimmung der Reinheit des Para-Wasserstoffs können wir auf den Effekt beruhen, dass Ortho- und Para-Wasserstoff aufgrund der Kern-Spinstruktur für unterschiedliche Übergänge zuständig sind. Insbesondere kann Para-Wasserstoff nur Übergänge haben zwischen Zuständen entsprechend geraden Quantenzahlen  $J$  und Ortho-Wasserstoff nur zwischen ungeraden  $J$ . Wir benutzen zur Bestimmung der Reinheit jeweils die ersten Übergängen von Ortho- und Para-Wasserstoff,  $J_{0 \rightarrow 2}$  und  $J_{1 \rightarrow 3}$ . Durch Vergleich der Intensitäten (5) lässt sich dann der Anteil von Para-Wasserstoff bestimmen. Allerdings muss man dafür zuerst in Betracht ziehen, dass es Beiträge von der  $(2J + 1)$  Entartung und von der thermischen Besetzung gibt, die man aus einer einzelnen Messung von Para-Wasserstoff nicht bestimmt werden können. Indem wir die Messungen vom Normal-Wasserstoff nehmen, und diese mit den von Para-Wasserstoff vergleichen, kürzen sich die Beiträge der thermischen Besetzung und der Entartung weg:

$$\frac{I_{J_2}^{H_2}}{I_{J_1}^{H_2}} \cdot \frac{I_{J_1}^{Para}}{I_{J_2}^{Para}} = \frac{g_{s, J_2}^{H_2}}{g_{s, J_1}^{H_2}} \cdot \frac{g_{s, J_1}^{Para}}{g_{s, J_2}^{Para}}. \quad (27)$$

Dabei ist  $g_{s, J_x}$ , mit  $x \in \{1, 2\}$  das statistische Gewicht des Kernspins oder die Multiplizität. Wir wissen, für die Übergängen  $J_1 = J_{0 \rightarrow 2} := J_p$  und  $J_2 = J_{1 \rightarrow 3} := J_o$ , mit Subindizes  $p$  und  $o$  für die Para- und Ortho-Übergänge, beträgt das Quotient

$$\frac{g_{s, o}^{H_2}}{g_{s, p}^{H_2}} = \frac{3}{1}. \quad (28)$$

Somit erhalten wir

$$\frac{g_{s,o}^{\text{Para}}}{g_{s,p}^{\text{Para}}} = 3 \cdot \frac{I_p^{\text{H2}}}{I_o^{\text{H2}}} \cdot \frac{I_o^{\text{Para}}}{I_p^{\text{Para}}} := \mathcal{G}^{\text{Para}}, \quad (29)$$

$$\Delta \mathcal{G}^{\text{Para}} = \mathcal{G}^{\text{Para}} \sqrt{\left(\frac{\Delta I_p^{\text{H2}}}{I_p^{\text{H2}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I_o^{\text{H2}}}{I_o^{\text{H2}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I_o^{\text{Para}}}{I_o^{\text{Para}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I_p^{\text{Para}}}{I_p^{\text{Para}}}\right)^2} \quad (30)$$

Die Reinheit beträgt

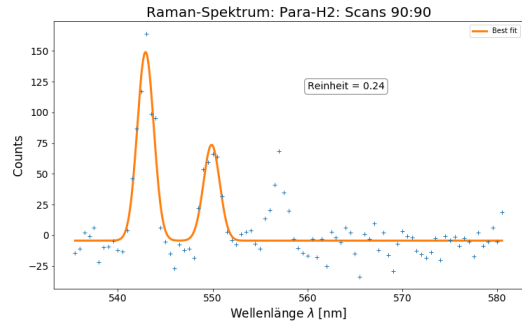
$$r^{\text{Para}} = \frac{g_{s,p}^{\text{Para}}}{g_{s,p}^{\text{Para}} + g_{s,o}^{\text{Para}}} = \frac{1}{1 + \mathcal{G}^{\text{Para}}}, \quad (31)$$

$$\Delta r^{\text{Para}} = \frac{\Delta \mathcal{G}^{\text{Para}}}{(1 + \mathcal{G}^{\text{Para}})^2} \quad (32)$$

### 3.2.4 Reinheit in Abhängigkeit der Scanzahl

Da mit steigender Temperatur der Gehalt an Para-Wasserstoff kleiner wird, weil es in Ortho-Wasserstoff umgewandelt wird, wollen wir die Reinheit der Para-Wasserstoff Lösung über einen längeren Zeitraum bestimmen um zu untersuchen, wie sich dieses Verhältnis zeigt.

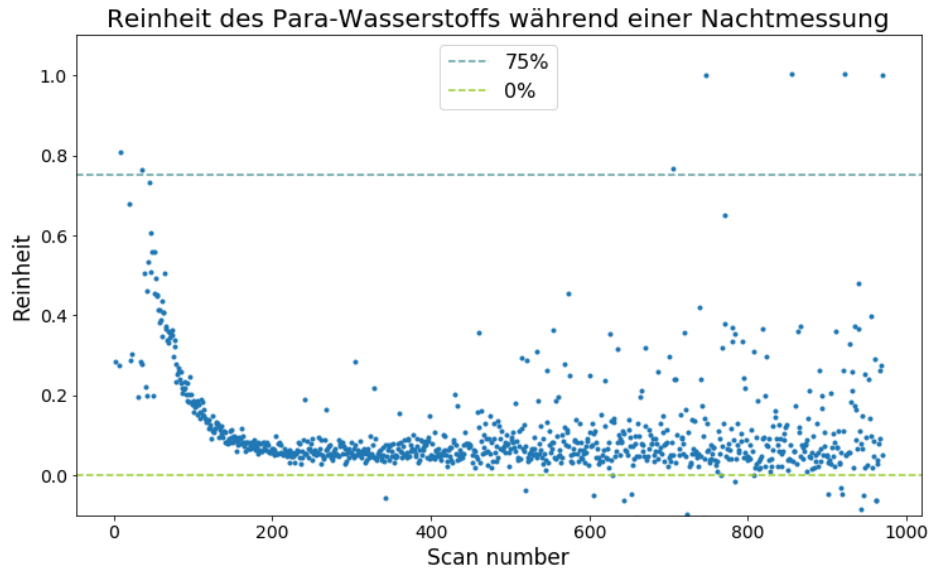
Bei der Nachtmessung vom Para-Wasserstoff wurden insgesamt 970 scans durchgeführt. Es wurde im Bereich  $[535.5, 580.5]$  nm in Abschnitten von 0.5 nm gemessen. Die großen Abständen erschweren die genaue Bestimmung der Peaks, aber in den allermeisten Fällen war es dennoch möglich eine doppelte Gaußkurve auf die einzelnen Scans anzupassen, wie es in Abbildung 12 abgebildet ist.



**Abbildung 12:** Messwerte inkl. Bester Fit für einzelnen Scan in der Para-Wasserstoffmessung

Mit (32) wurde die Reinheit der Messungen bestimmt, mit den Werten für die Intensität von Normal-Wasserstoff aus Tabelle 5. Wir benutzen die integrierte Intensität für eine Funktion der Form

$$f(x) = a \exp\left\{\frac{-(x - b)^2}{2c^2}\right\} \quad I = a \cdot \sqrt{2\pi c^2}. \quad (33)$$



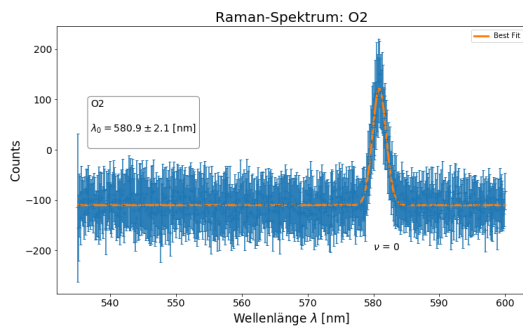
**Abbildung 13:** Reinheit des Para-Wasserstoffs als Funktion der Scanzahl

### 3.2.5 Stickstoff- und Sauerstoffspektrum

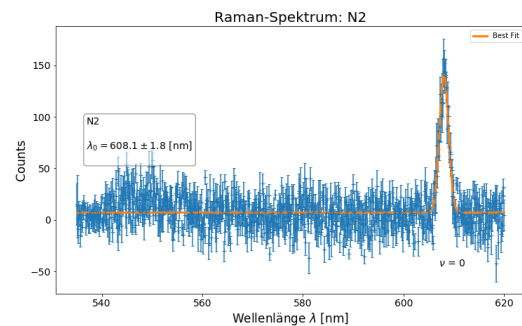
Aus den Spektren für Sauerstoff und Stickstoff werden die Übergangsenergien der ersten Schwingungsmode von  $\nu = 0$  zu  $\nu = 1$  bestimmt. Dazu wird der Peak im Intensitätsspektrum in Abbildung 14 und Abbildung 15 wieder mit einer Gaußkurve gefittet und der optimale Parameter für die Wellenlänge  $\lambda$  abgelesen. Die Fehler sind jeweils die Wurzeln der Varianz  $c$  in den jeweiligen Fits. Die Fehler für die Energie folgen dann trivial aus dem Gaußschen Fehlergesetz

$$\lambda_{\text{O}_2} = 580,9(1,0) \text{ nm}, \quad (34)$$

$$\lambda_{\text{N}_2} = 608,0(9) \text{ nm}. \quad (35)$$



**Abbildung 14:** Raman-Spektrum des Sauerstoffs



**Abbildung 15:** Raman-Spektrum des Stickstoffs



Die Übergangsenergien folgen aus der Dispersionrelation für Photonen in Energie und Frequenz  $E_{0 \rightarrow 1} = h\nu_{0 \rightarrow 1} = \frac{hc}{\lambda_{0 \rightarrow 1}}$

$$E_{O_2} = 2,134(4) \text{ eV}, \quad (36)$$

$$E_{N_2} = 2,039(3) \text{ eV}. \quad (37)$$

## 4. Diskussion

### 4.1 Zusammenfassung

In diesem Versuch haben wir uns mit der Bemessung der Raman-Rotationsspektren von Wasserstoff  $H_2$ , Deuterium  $D_2$  beschäftigt, von der Analyse der Reinheit von Para-Wasserstoff in Abhängigkeit der Scanzahl, was proportional zur Temperatur der Probe ist und schließlich die Vibrationsspektren von Sauerstoff und Stickstoff untersucht.

Als erstes haben wir die Apparatur des Experiments untersucht, insbesondere den Cut-On Winkel des benutzten Raman-Kantenfilter zur Unterdrückung der elastischen Rayleigh-Streuung und die Spannungskennlinie des Photomultipliers, um eine angemessene Betriebsspannung im linearen Bereich zu bestimmen.

Zur Bestimmung der Raman-Rotationsspektren haben wir zu jeder Messung einen Untergrundabzug durchgeführt und eine Gaußkurve über jeden erkennbaren Peak angepasst. Damit hat man unter Anderem die Positionen der Peaks bestimmt, welche in Tabelle 5 aufgetragen sind. Dazu stand im Versuchsraum eine Tabelle Abbildung 16 mit angemessenen Literaturwerten.

Die Bestimmung der Vibrationsspektren erfolgte analog zu den Rotationsspektren. Allerdings war hier nur ein Übergang auflösbar und wir haben damit die Schwingungsübergangsenergie bestimmt.

### 4.2 Wasserstoffspektren

Wir können anhand Tabelle 6 die Abweichungen zwischen den gemessenen Wellenlängen und Rotationskonstanten und den gegebenen Literaturwerten aus Abbildung 16 beobachten. Die  $\sigma$ -Abweichung wird für eine Größe  $G \pm \Delta G$  und dem Literaturwert  $G_{\text{lit}} \pm \Delta G_{\text{lit}}$  wie folgt ausgerechnet:

$$\sigma = \frac{|G - G_{\text{lit}}|}{\sqrt{(\Delta G)^2 + \Delta(G_{\text{lit}})^2}}. \quad (38)$$

Die  $\sigma$ -Abweichung ist für die Wellenlängen und die zugehörigen Rotationskonstanten auf alle signifikanten Stellen identisch.

	$J$	$\lambda$ [nm]	$\lambda_{\text{lit}}$ [nm]	$B$ [cm <sup>-1</sup> ]	$B_{\text{lit}}$	$\sigma$
H <sub>2</sub>	0	542,2(1,2)	542,8	63(7)	60,853	0,29
	1	550,0(1,0)	550,07	61(3)		0,07
	2	556,7(9)	557,53	59(2)		0,9
	3	563,8(1,2)	565,2	58(2)		1,1
D <sub>2</sub>	0	-	537,48	-	30,443	-
	1	541,5(1,0)	541,02	32(3)		0,5
	2	544,7(9)	544,6	31(2)		0,15
	3	549,7(1,6)	548,24	33(3)		0,9

**Tabelle 6:** Vergleich mit Literaturwerten

Man erhält in allen Fällen niedrige  $\sigma$ -Abweichungen. Dies weist natürlich auf eine angemessene Durchführung und Funktionsweise des Versuchs, aber insbesondere auf großzügig abgeschätzte Fehlern für die Wellenlängen. Die Wahl einer  $1\sigma$ -Abweichung von der Wellenlänge lässt sich dadurch gerechtfertigen, dass die Standardabweichung der Fitparameter zu klein von der Kurvenanpassung abgeschätzt wird, kleiner als die Auflösung der Messungen, was im Fall von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> 0,1 nm beträgt. Dementsprechend mag der  $1\sigma$  Bereich gegeben durch den Parameter  $c$  um etwa eine Größenordnung größer sein, aber dafür ebenfalls realistischer.

Anhand Abbildung 11 können wir einige Aussagen über die Gültigkeit des Modells des starren Rotators machen. Es wird erwartet, dass für höhere  $J$  kleinere Abstände zwischen den Peaks gibt. Dies führt dann im Rückschluss auf kleinere Rotationskonstanten gemäß (23). Die Messung für H<sub>2</sub> scheint auf diese Aussage ziemlich gut zuzutreffen, denn jede Messung der Rotationskonstante mit zunehmendem  $J$  tatsächlich *kleiner* wird. Die Messung von D<sub>2</sub> zeigt eine zu kleine Probe um die Aussage zu untersuchen, denn es weder monoton steigend oder fallend ist. Die kleinen  $\sigma$ -Abweichungen zwischen allen Messungen deuten aber auf eine grundsätzlich angemessene Beschreibung der Realität durch das Modell des starren Rotators.

Bezüglich der Bestimmung des Massenverhältnisses zwischen Wasserstoff und Deuterium erhalten wir folgende Ergebnisse

$J$	$\frac{\mu_{D_2}}{\mu_{H_2}}$	$\sigma_{lit}$	$\sigma_{Theorie}$
0	2,06(23)	0,28	0,27
1	1,90(22)	0,5	0,5
2	1,92(16)	0,5	0,5
3	1,76(17)	1,4	1,4
Lit	1,99892		
Theorie	2,00138		

**Tabelle 7:** Vergleich des Massenverhältnisses von Wasserstoff und Deuterium zu Literatur- und Theoriewerten

Man erhält für beide Fälle sehr gute  $\sigma$ -Abweichungen. Wir wissen allerdings, vermutlich stimmt der Wert der Literatur nicht ganz, weil dadurch, dass Neutronen schwerer sind als Protonen, sollte Deuterium etwa mehr als doppelt so schwer sein wie Wasserstoff, der Literaturwert deutet aber was anderes an.

Was bei dieser Messung aber allgemein bei den weiteren bezüglich Para-Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff zu Abweichungen zum Literaturwert führen könnte ist eine unreine Zusammensetzung der Stoffen. Die Literaturwerten sind für spezifische Isotopen gegeben, bspw.  $^{14}\text{N}_2$ , und wir haben nicht nach den Angaben bezüglich die Reinheit der Gasflaschen geschaut. Wie man bei der Messung zwischen Wasserstoff und Deuterium ersichtlich ist, besitzen verschiedene Isotopen von einem gleichen Atom stark unterschiedliche Spektren. Die Wirkung dieses Effekts ist allerdings vermutlich ziemlich gering. Selbst bei Stickstoff, was den größten Isotopenanteil von den benutzten Stoffen beinhaltet, beträgt dieser Anteil nur etwa 0,4% beträgt [1].

### 4.3 Reinheit von Para-Wasserstoff

Bezüglich der Reinheit von Para-Wasserstoff lassen sich keine "Literaturwerte" oder Vergleichsmessungen nehmen, aber anhand Abbildung 13 können wir gut den Verlauf der Messung beobachten. Es lässt sich unter Anderem beobachten, dass die Messung mit der Zeit immer verrauschter wird, inzwischen bekommt man durch die automatischen Fits negative oder zu große Reinheiten. Die automatischen Kurvenanpassungen haben ziemlich gut funktioniert, insbesondere wenn man betrachtet, dass die Auflösung der Messung nur 0,5 nm beträgt, womit die genaue Lage und Amplitude der Peaks nur schwer zu bestimmen ist.

## 4.4 Stickstoff- und Sauerstoffspektrum

Im Vergleich mit Literaturwerten ergeben sich für die gemessenen Frequenzen  $\sigma$ -Abweichungen. Die  $\sigma$ -Abweichungen sind beide sehr klein, d.h. die Messung ist gut verlaufen und spricht für den Versuchsaufbau. In den Spektren in Abbildung 14 und Abbildung 15 lassen sich die Rotationsspektren nicht auflösen, da die Rotationskonstante deutlich kleiner ist als die des Wasserstoffs.

	$\lambda$ [nm]	$\lambda_{\text{lit}}$ [nm]	$\sigma$
O <sub>2</sub>	580,9(1,0)	581,13	0,24
N <sub>2</sub>	608,0(9)	607,60	0,5

**Tabelle 8:** Gemessene Wellenlängen und Literaturwerte für Sauerstoff und Stickstoff im Vergleich.

Da Sauerstoff und Stickstoff doppelt- bzw. dreifach gebunden vorliegen, sind die Bindungslängen etwa gleich lang der des Wasserstoffs. Die Massen sind dagegen deutlich größer und da die Rotationskonstante umgekehrt proportional zum Trägheitsmoment ist, haben die beiden Stoffe entsprechend kleinere  $B$ -Werte. Der Ausschlag ist daher eine reine Schwingungsmode. Um die Rotationspektren aufzulösen müsste der Aufbau deutlich weniger rauschempfindlich sein. Man könnte z.B. das Gas sehr weit abkühlen. Genauso ist nur die erste Vibrationsmode sichtbar, da die weiteren Peaks höherer Ordnung deutlich kleiner sind.

## 4.5 Kritische Würdigung

Der Versuch ist klar strukturiert, funktionsfähig und in der vorgegebenen Zeit gut durchzuführen. Insbesondere ist die Theorie im Skript sehr übersichtlich dargestellt und wird. Allerdings befindet sich der gesamte Versuchsaufbau in einer undurchsichtigen Box und kann nicht angesehen werden. Ein weiterer Kritikpunkt ist die Nachtmessung für den Parawasserstoff, die uns vorlag. Die Intensitäten der Wellenzahlen in 0,5 nm werden in zu großen Abständen gemessen und erschweren so die Auswertung und das Ergebnis. Besser wären 0,1 nm.

## Literatur

- [1] Wikipedia contributors. "Nitrogen". In: *Wikipedia* (Mai 2023). URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrogen>.
- [2] Hermann Haken und Hans Christoph Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie : Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer DE, Jan. 2002.
- [3] Christoph Janiak u. a. *Riedel Moderne Anorganische Chemie*. Mai 2018. DOI: 10.1515/9783110441635. URL: <https://doi.org/10.1515/9783110441635>.
- [4] NIST. *Average Bond Length Differences by Model Chemistry*. Mai 2022. URL: <https://cccbdb.nist.gov/bondlengthmodel2x.asp?method=10&basis=7>.
- [5] NIST. *neutron mass*. URL: <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?mn>.
- [6] NIST. *proton mass*. URL: <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?mp>.
- [7] Andreas Weigel und Marc Schuh. *Raman-Spektroskopie*. Nov. 2017.

## Anhang

H <sub>2</sub>			Vibration			Laser		λ [nm]
B [cm <sup>-1</sup> ]	D [cm <sup>-1</sup> ]	ω	v1 [cm <sup>-1</sup> ]	v1 [nm]	λ [cm <sup>-1</sup> ]	λ [nm]		
60.853	0.0471	4401.21	14386.95	695.07	18788.16346		532.25	
Rotation								
nur mit B			mit B und D					
Ji	Jf	Δv [cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[nm]	Δv [cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[nm]	
0	2	365.12	18423.05	542.80	363.42	18424.74	542.75	
1	3	608.53	18179.63	550.07	601.94	18186.23	549.87	
2	4	851.94	17936.22	557.53	834.80	17953.37	557.00	
3	5	1095.35	17692.81	565.20	1059.75	17728.42	564.07	
4	6	1338.77	17449.40	573.09	1274.52	17513.64	570.98	
5	7	1582.18	17205.99	581.19	1476.86	17311.30	577.66	

D <sub>2</sub>			Vibration			Laser		λ [nm]
B [cm <sup>-1</sup> ]	D [cm <sup>-1</sup> ]	ω	v1 [cm <sup>-1</sup> ]	v1 [nm]	λ [cm <sup>-1</sup> ]	λ [nm]		
30.443	0.01141	3115.5	15672.66	638.05	18788.16346		532.25	
Rotation								
nur mit B			mit B und D					
Ji	Jf	Δv [cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[nm]	Δv [cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[nm]	
0	2	182.66	18605.51	537.48	182.25	18605.92	537.46	
1	3	304.43	18483.73	541.02	302.83	18485.33	540.97	
2	4	426.20	18361.96	544.60	422.05	18366.11	544.48	
3	5	547.97	18240.19	548.24	539.35	18248.82	547.98	
4	6	669.75	18118.42	551.92	654.18	18133.98	551.45	
5	7	791.52	17996.65	555.66	766.01	18022.16	554.87	

HD			Vibration			Laser		λ [nm]
B [cm <sup>-1</sup> ]	D [cm <sup>-1</sup> ]	ω	v1 [cm <sup>-1</sup> ]	v1 [nm]	λ [cm <sup>-1</sup> ]	λ [nm]		
45.655	0.026	3813.1	14975.06	667.78	18788.16346		532.25	
Rotation								
nur mit B			mit B und D					
Ji	Jf	Δv [cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[nm]	Δv [cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[nm]	
0	2	273.93	18514.23	540.12	272.99	18515.17	540.10	
1	3	456.55	18331.61	545.51	452.91	18335.25	545.40	
2	4	639.17	18148.99	550.99	629.71	18158.46	550.71	
3	5	821.79	17966.37	556.60	802.13	17986.03	555.99	
4	6	1004.41	17783.75	562.31	968.95	17819.22	561.19	
5	7	1187.03	17601.13	568.15	1128.89	17659.27	566.27	

14N <sub>2</sub>			Vibration			Laser		λ [nm]
B [cm <sup>-1</sup> ]	D [cm <sup>-1</sup> ]	ω	v1 [cm <sup>-1</sup> ]	v1 [nm]	λ [cm <sup>-1</sup> ]	λ [nm]		
1.989574	5.76E-06	2329.917	16458.25	607.60	18788.16346		532.25	
Rotation								
nur mit B			mit B und D					
Ji	Jf	Δv [cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[nm]	Δv [cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[nm]	
0	2	11.94	18776.23	532.59	11.94	18776.23	532.59	
1	3	19.90	18768.27	532.81	19.89	18768.27	532.81	
2	4	27.85	18760.31	533.04	27.85	18760.31	533.04	
3	5	35.81	18752.35	533.27	35.81	18752.36	533.27	
4	6	43.77	18744.39	533.49	43.76	18744.40	533.49	
5	7	51.73	18736.43	533.72	51.72	18736.45	533.72	

16O <sub>2</sub>			Vibration			Laser		λ [nm]
B [cm <sup>-1</sup> ]	D [cm <sup>-1</sup> ]	ω	v1 [cm <sup>-1</sup> ]	v1 [nm]	λ [cm <sup>-1</sup> ]	λ [nm]		
1.437682	4.85E-06	1580.19	17207.97	581.13	18788.16346		532.25	
Rotation								
nur mit B			mit B und D					
Ji	Jf	Δv [cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[nm]	Δv [cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[nm]	
0	2	8.63	18779.54	532.49	8.63	18779.54	532.49	
1	3	14.38	18773.79	532.66	14.38	18773.79	532.66	
2	4	20.13	18768.04	532.82	20.13	18768.04	532.82	
3	5	25.88	18762.29	532.98	25.87	18762.29	532.98	
4	6	31.63	18756.53	533.15	31.62	18756.54	533.15	
5	7	37.38	18750.78	533.31	37.37	18750.79	533.31	

**Abbildung 16:** Referenztabelle aus dem Versuchslabor mit Vergleichswerten für die gesuchten Wellenlängen und Konstanten