

Verbesserung des Versuchs *Spektroskopie*
am J₂- Molekül des Fortgeschrittenen
Praktikums

Wissenschaftliche Arbeit für das
Staatsexamen im Fach Physik

Martine Meyer
Physikalisches Institut
Albert-Ludwig-Universität Freiburg

07.Oktober 2014

Inhaltsverzeichnis

1 Vorwort	1
2 Theoretische Grundlagen	1
2.1 Energieniveaus und Wellenfunktionen zweiatomiger Moleküle	1
2.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung	1
2.1.2 Berechnung und Klassifikation von Elektronenwellenfunktionen Ψ_E	3
2.1.3 Beschreibung der Kernbewegung	7
2.1.4 Wechselwirkung zwischen Elektronenbewegung und Kernbewegung	14
2.2 Zur Interpretation der beobachteten Absorptionsübergänge bei Jod	17
2.2.1 Zu welchen angeregten elektronischen Zuständen sind Absorptionsübergänge möglich (Auswahlregeln)?	17
2.2.2 Welche Schwingungs- und Rotationsstruktur besitzt das Absorptionsspektrum?	19
2.3 Zur Interpretation der beobachteten Intensitäten der Absorptionsbanden	23
2.3.1 Wie sind die Jod-Moleküle auf die Schwingungs- und Rotationsniveaus des Grundzustands verteilt?	24
2.3.2 Betrachtung der Übergangsmomente für Schwingungsübergänge	27
2.3.3 Franck-Condon-Faktor	28
3 Aufgabenstellung	29
4 Die alte Versuchsanordnung	29
4.1 Ziel der Arbeit	29
4.2 Versuchsaufbau und Durchführung	30
4.3 Fazit	32
5 Verbesserungsprozess	32
6 Versuchsaufbau	35
6.1 Absorptionsmessung	35
6.2 Emissionsmessung	35
6.3 Gerätebeschreibung	37
6.3.1 Lampen	37
6.3.2 Laser	37
6.3.3 Jod-Rohr	38
6.3.4 Spektrometer	39
6.3.5 Monochromator	39
6.3.6 Photomultiplier	41
6.3.7 Photon Counting Unit	42
6.3.8 Diskriminatior	42
6.4 Software	43

INHALTSVERZEICHNIS

6.4.1	SpectraSuite	43
6.4.2	JodAnalog	43
7	Aufgabenstellung	44
7.1	Absorption	44
7.2	Emission	45
8	Musterversuch	46
8.1	Durchführung	46
8.1.1	Absorption	46
8.1.2	Emission	47
8.2	Auswertung	49
8.2.1	Absorption	49
8.2.2	Emission	56
8.3	Ergebnisse	61
8.3.1	Absorption	61
8.3.2	Emission	62
9	Zusammenfassung	62
10	Literatur	63
11	Anlagen	64
	Versuchsanleitung für den vorläufigen Versuch im Sommersemester 2014	64
	Poster	78
	Identifizierte Schwingungsbanden, Wellenzahlen und Termdifferenzen mit Fehlern	79
	Beispielhafte Aufstellung der berechneten Wellenzahlen	80
	Versuchsanleitung	81

1 Vorwort

Die Spektroskopie ist ein wichtiges Hilfsmittel in der Physik und der Chemie, um mehr über die Struktur von Molekülen und Atomen zu erfahren. Durch die Spektroskopie lassen sich vor allem Energieniveaus, Übergangswahrscheinlichkeiten, Symmetrie und Kopplung der Zustände und deren Lebensdauern bestimmen. Schon 1868 gelang es Angström die Emissionslinien des Sonnenspektrums aufzulisten, die erste quantitative Spektralanalyse fand allerdings erst 1925 statt. Wurde Spektroskopie anfangs mit Gitterspektralapparaten und Photoplatten durchgeführt so werden aufgrund der hohen Auflösung heute meistens laserspektroskopische Verfahren verwendet [2], [14].

Dieser Versuch soll eine Einführung in die Molekülspektroskopie sein, bei dem wichtige Molekülkonstanten, wie die Schwingungskonstanten und Dissoziationsenergien eines Moleküls bestimmt werden. Eine Emissions- und eine Absorptionsmessung, jeweils durchgeführt mit verschiedenen Messanordnungen, sollen die Vielfalt spektroskopischer Möglichkeiten andeuten.

Als zu untersuchendes Molekül wird in diesem Versuch das Jod-Molekül verwendet. Jod steht im Periodensystem der Elemente an 53. Stelle und zählt zu den Halogenen. Es hat eine relative Atommasse von 126,9u und eine Dichte von 4,93 gcm⁻³. Die Siedetemperatur von Jod liegt bei 184,4 °C. Diese Molekül eignet sich sehr gut für spektroskopische Untersuchungen, da es eine sehr ausgeprägte Bandenstruktur besitzt.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden einige Elemente zur Theorie zweiatomiger Moleküle, die für diesen Versuch relevant sind, eingeführt. Die theoretischen Grundlagen sind zum Großteil aus [1] entnommen worden. An einigen Stellen wurden sie passend zum neuen Versuchsaufbau gekürzt oder erweitert und es wurden teilweise neue Quellen und Literaturverweise verwendet.

2.1 Energieniveaus und Wellenfunktionen zweiatomiger Moleküle

2.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Exakte Eigenfunktionen und Energieeigenwerte für ein zweiatomiges Molekül ergeben sich aus der Eigenwertgleichung:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Der Hamilton-Operator für zwei durch Coulomb-Wechselwirkung wechselwirkende Teilchen A und B ist folgendermaßen definiert (vgl. [4], Kap. 11.1.1):

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_{pot}(q_A, q_B, r) \quad (2)$$

$$E_{pot}(q_A, q_B, r) = \frac{q_A \cdot q_B}{r}$$

- m : Masse
- E_{pot} : potentielle Energie der Wechselwirkung zweier Objekte (hier: Elektron oder Kern)
- q_A : Ladung eines beteiligten Objekts
- q_B : Ladung des anderen beteiligten Objekts
- r : Abstand der beiden Teilchen

So ergibt sich durch Einsetzen für die Eigenwertgleichung eines zweiatomigen-Moleküls:

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i}_{T_E} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A - \frac{\hbar^2}{2M_B} \Delta_B}_{T_N} + \underbrace{\sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{V_{EE}} - \underbrace{\sum_i \frac{Z_1 \cdot e^2}{r_{Ai}} - \sum_i \frac{Z_B \cdot e^2}{r_{Bi}}}_{V_{EN}} + \underbrace{\frac{Z_A Z_B \cdot e^2}{r_{AB}}}_{V_{NN}} \quad (3)$$

- T_E ist der Operator der kinetischen Energie aller Elektronen $i(x_i, y_i, z_i)$.
- T_N ist der Operator der kinetischen Energie der beiden Kerne A und B $(x_A, y_A, z_A; x_B, y_B, z_B)$
- V_{EE}, V_{EN}, V_{NN} sind die potentiellen Energien der wechselseitigen elektrostatischen Abstoßung bzw. Anziehung der Elektronen und Kerne.

Der Lösungsansatz

$$\Psi = \Psi_E(\dots, x_i, y_i, z_i, \dots) \cdot \Psi_N(x_A, y_A, z_A, x_B, y_B, z_B), \quad (4)$$

wobei Ψ_E und Ψ_N Lösungen der abseparierten Gleichungen

$$H_E \Psi_E = (T_E + V_{EE} + V_{EN}) \Psi_E = E_E \cdot \Psi_E \quad (5)$$

$$H_N \Psi_N = (T_N + V_{NN} + E_E) \Psi_N = E_N \cdot \Psi_N \quad (6)$$

sind, bildet dann eine befriedigende Näherungslösung von (1), wenn die Differiale nach den Kernkoordinaten $\frac{\partial \Psi_E}{\partial x_A}, \dots, \frac{\partial^2 \Psi_E}{\partial x_A^2}, \dots$ klein bleiben, d.h. wenn sich die Elektroneneigenfunktion Ψ_E nur wenig mit dem Kernabstand ändert.

Dies ist gewöhnlich erfüllt, da sich die Elektronen sehr viel schneller bewegen, als die durch ihre sehr viel größere Masse trägeren Kerne. Gezeigt wurde dieser Sachverhalt 1927 von M. Born und R. Oppenheimer.

(5) stellt die Schrödinger-Gleichung der Elektronenbewegung für festgehaltenen Kernabstand $r_{AB} = r$ dar. Für verschiedene Kernabstände ist auch V_{EN} verschieden, deshalb hängen Ψ_E und E_E von r als Parameter ab.

(6) ist die Schrödinger-Gleichung der Bewegung der Kerne im Potential $V_{NN} + E_E$.

Die wesentliche Aussage der Born-Oppenheimer-Näherung besteht also darin, dass die Bewegung der Elektronen und die der Kerne unabhängig voneinander behandelt werden können. Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und dem Kern wird dadurch berücksichtigt, dass einerseits Ψ_E und E_E vom Kernabstand r abhängen, andererseits die elektronischen Eigenwerte $E_E(r)$ einen Teil des Potentials bilden, in dem sich die Kerne bewegen. (vgl. [2], Kap. 9.5.1; [4], Kap. 11.2)

2.1.2 Berechnung und Klassifikation von Elektronenwellenfunktionen Ψ_E

Da Gleichung (5) für das Jod-Molekül nicht exakt lösbar ist, muss die Lösung angenähert werden. Ein Näherungsweg besteht darin, Näherungslösungen Φ von Ψ_E aus Einelektronen- Molekülorbitalen (MO's) zu konstruieren, die ihrerseits als Linearkombinationen von Einelektronen- Atomorbitalen (AO's) angesetzt werden (vgl. [4], S.42-43). In einer so erhaltenen „LCAO/MO- Wellenfunktion“ (LCAO: *linear combination of atomic orbitals*) Φ sind Parameter c_i enthalten, die es erlauben, Φ so zu variieren, dass Φ eine möglichst niedrige Energie ϵ liefert:

$$\epsilon = \frac{\sum_i \sum_k c_i^* c_k \int \Phi_i^* H_E \Phi_k d^3 \vec{r}}{\sum_i \sum_k c_i^* c_k \int \Phi_i^* \Phi_k d^3 \vec{r}} \quad (7)$$

Durch Berechnung des Minimums von ϵ bekommt man einen Wert, der dem tatsächlichen (gemessenen) Eigenwert E_E am nächsten kommt.

Aufbau von Elektronenwellenfunktionen durch Einelektronen- Molekülorbitale am Beispiel des Jod- Moleküls

Ein Molekülorbital eines Elektrons wird durch eine Wellenfunktion beschrieben, die nur von den Koordinaten dieses Elektrons abhängt. Dieses „Modell der unabhängigen Teilchen“ impliziert, dass die Wechselwirkung eines Elektrons mit den anderen Elektronen nur pauschal dadurch berücksichtigt wird, dass jene das Axialfeld der beiden Kerne teilweise abschirmen und zu einem resultierenden Axialfeld beitragen (vgl. [2], Kap. 6.1.1)

In einem axialen Kraftfeld ist nur noch die Komponente l_z (Molekülachse z) des Bahndrehimpulses \vec{l} eines Elektrons Konstante der Bewegung (vgl. [4], Kap. 11.6.1).

Es gilt:

$$l_z = m_l \cdot \hbar \quad (8)$$

mit möglichen Werten $m_l = l, l-1, \dots, -l$. Hierbei stellt l die Bahndrehimpulsquantenzahl gemäß $|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ dar.

Das Vorzeichen von m_l beschreibt den Drehsinn der Bewegung des Elektrons um die z- Achse. Da die Energie des Elektrons aber unabhängig von diesem Drehsinn ist, genügt es, die Quantenzahl $\lambda = |m_l| = 0, \dots, l$ zu verwenden, um den Zustand des Elektrons zu spezifizieren. Der Bahndrehimpulszustand eines Elektrons wird für $\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ als $\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$ - Zustand bezeichnet.

Um anzusehen, welche Atomorbitale nl -linear zu einem Molekülorbital kombiniert werden, notiert man das betreffende Molekülorbital meist in der Form λnl (vgl. [6], S. 121 ff). (Diese Bezeichnung ist bei homonuklearen zweiatomigen Molekülen deshalb möglich, weil hier die Bindung auf der Überlappung von gleichnamigen Atomorbitalen beruht, z.B. zwei 1s- Orbitalen.) In jedem Orbital sind zwei verschiedene Spinzustände möglich, außerdem ist jedes Orbital mit $\lambda \geq 1$ zweifach entartet (die beiden Zustände haben gleich großes, aber entgegengesetztes m_l). Deshalb haben in einem σ - Orbital zwei Elektronen Platz, in π, δ, ϕ - Orbitalen jeweils vier.

Bei homonuklearen Molekülen kann die Symmetrioperation i „Punktspiegelung am Symmetriezentrum“ auf die Orbitalwellenfunktion angewendet werden. Je nach seinem Verhalten kann dann das Orbital als eines mit gerader oder ungerader Parität identifiziert werden:

$$i\lambda_g = (+1) \cdot \lambda_g \quad (9)$$

$$i\lambda_u = (-1) \cdot \lambda_u \quad (10)$$

Die Paritätseigenschaft gibt Auskunft über die Bindefähigkeit eines Orbitals: Ist das Symmetrieverhalten der Orbitale so, dass zwischen den beiden Kernen eine große Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron besteht, so ist das Orbital bindend. (vgl. [4] S.46)

Dazu gehören z.B. die Orbitale $\sigma_g ns, \sigma_g np, \pi_u np$.

Ist das Symmetrieverhalten aber so, dass zwischen den beiden Kernen eine Knotenstelle der Aufenthaltswahrscheinlichkeit liegt, so überwiegt die Abstoßung der Kerne, das Orbital ist antibindend und wird dazu oft mit einem * versehen, z.B. $\sigma_u^* ns, \sigma_u^* np, \pi_g^* np$. Die Energieniveaus der Molekülorbitale, die von den Atomorbitalen ns und np ausgehen, liegen i.A. (bei schweren Molekülen) in der in Abb. 1 dargestellten Anordnung.

Wie beim Atom kann man die Elektronenkonfiguration eines Moleküls mit vielen Elektronen feststellen, indem man „von unten her“ die Orbitale gemäß dem Pauli- Prinzip auffüllt (d.h. maximal zwei Elektronen in σ - Orbitalen, maximal vier Elektronen in π, δ, \dots - Orbitalen)(vgl. [2], Kap. 9.3.1).

Im Falle des Jod- Moleküls, das durch die Bindung zweier Jodatome (Elektronenkonfiguration des Grundzustands KLM $4d^{10}5s^25p^5$) entsteht, erhält man als

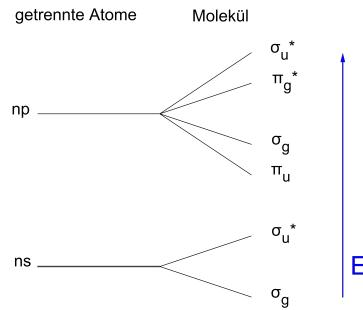


Abbildung 1: Veranschaulichung der Energieniveaus der Molekülorbitale

Elektronenkonfiguration des Grundzustand:

$$\dots (\sigma_g 5s)^2 (\sigma_u^* 5s)^2 (\sigma_g 5p)^2 (\pi_u 5p)^4 (\pi_g^* 5p)^4 \quad (11)$$

Da im Wesentlichen nur die Elektronen der äußeren Schale der Atome zur Molekülbildung beitragen, sind nur die Orbitale angeschrieben, die von den Elektronen der Atomschale $n = 5$ gebildet werden.

Die Elektronenkonfiguration des ersten angeregten Zustands beträgt:

$$\dots (\sigma_g 5s)^2 (\sigma_u^* 5s)^2 (\sigma_g 5p)^2 (\pi_u 5p)^4 (\pi_g^* 5p)^3 (\sigma_u^* 5p) \quad (12)$$

Kennzeichnung der Elektronenzustände durch Drehimpulsquantenzahlen und Angabe des Symmetrieverhaltens am Beispiel des Jod-Moleküls

Es ist üblich, einen elektronischen Zustand durch Angabe der vorliegenden Gesamtdrehimpulsquantenzahlen (wie beim Atom) und durch Angabe des Symmetrieverhaltens der ihm zugeordneten Wellenfunktion zu kennzeichnen.

Wie bei Atomen vom LS- Kopplungstyp bilden in den meisten Molekülen die einzelnen Elektronenbahndrehimpulse einen Gesamt- Elektronenbahndrehimpuls $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ und die einzelnen Elektronenspins einen Gesamt- Elektronenspin $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$.

Die Komponente des Gesamt- Bahndrehimpulses der Elektronen entlang der Molekülachse beträgt:

$$L_z = M_L \cdot \hbar \quad (13)$$

mit $M_L = \sum_i m_{l_i}$ und $M_L = L, L-1, \dots, -L$ (L aus $|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$).

Wieder hängt die Energie eines Zustands nur vom Wert $\Lambda = |M_L|$ ab.

Der Bahndrehimpulszustand eines Moleküls wird für $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ als $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ - Zustand bezeichnet. Jeder Zustand mit $\Lambda \geq 1$ ist wiederum zweifach entartet. (Feinere Wechselwirkungen heben diese Entartung auf, vgl.

Abschnitt „Zur Interpretation der beobachteten Absorptionsübergänge“)

Die Bahnbewegung der Elektronen in Zuständen mit $\Lambda \geq 1$ erzeugt ein Magnetfeld entlang der Molekülachse und zwingt den Gesamtspin \vec{S} zur Präzession um diese Achse.

Erhalten bleibt wieder nur die Komponente:

$$S_z = \Sigma \hbar, \quad (14)$$

wobei Σ die $(2S + 1)$ möglichen Werte $S, S - 1, \dots, -S$ besitzt (S aus $|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$).

Der Betrag der Komponente des Gesamtdrehimpulses entlang der Achse beträgt:

$$|\Lambda \hbar + \Sigma \hbar| = |\Lambda + \Sigma| \hbar =: \Omega \hbar \quad (15)$$

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung ergibt einen Beitrag in der Elektronenergie, der verschieden groß ausfällt für jede Stellung von \vec{S} zur Molekülachse, d.h. für jeden Wert von $\Lambda + \Sigma$. Dies führt zu einer Multiplettaufspaltung der Molekülerme in $(2S + 1)$ verschiedene Niveaus.

Deshalb benennt man jeden Λ -Zustand mit seiner Multiplizität $2S + 1$ (links oben) und dem gerade vorliegenden Wert von $\Lambda + \Sigma$ (rechts unten).

Elektronenwellenfunktionen werden mit Φ_E^+ oder Ψ_E^- bezeichnet, je nachdem ob die Symmetrieroberung σ , „Spiegelung an einer Ebene durch die beiden Kerne“ das Vorzeichen der Wellenfunktion ändert oder nicht; z.B.:

$$\sigma \Sigma^+ = (+1) \cdot \Sigma^+ \quad (16)$$

$$\sigma \Sigma^- = (-1) \cdot \Sigma^- \quad (17)$$

Elektronenwellenfunktionen homonuklearer Moleküle können außerdem mit Ψ_{Eg} oder Ψ_{Eu} (gerade oder ungerade Parität)

bezeichnet werden, je nachdem ob die Operation i „Punktspiegelung am Symmetriezentrum“ das Vorzeichen der Wellenfunktion ändert oder nicht, z.B.:

$$i\Pi_g = (+1) \cdot \Pi_g \quad (18)$$

$$i\Pi_u = (-1) \cdot \Pi_u \quad (19)$$

(vgl. [2], S.290) Zustände mit gleichen Drehimpulsquantenzahlen $\Lambda, 2S + 1$ und $\Lambda + \Sigma$, aber unterschiedlichem Symmetrieverhalten, können sich in der Elektronenergie unterscheiden. Beispielsweise kann jedem der beiden - bei $\Lambda \geq 1$ auftretenden - in Λ entarteten Zustände eine Wellenfunktion mit unterschiedlichem Symmetrieverhalten Ψ_E^+ bzw. Ψ_E^- zugeordnet werden.

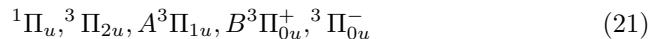
Aufgrund der Wechselwirkung zwischen Elektronenbewegung und Molekülrotation wird diese Entartung aufgehoben, es bilden sich zwei nur im Symmetrieverhalten der zugeordneten Wellenfunktionen unterschiedene Energiezustände. Ein und derselben Elektronenkonfiguration kann entweder genau ein Molekülterm

oder auch mehrere - in den Drehimpulsen und dem Symmetrieverhalten verschiedene - zugeordnet werden. (vgl. [6], 130 ff.)

So ergibt sich aus der Konfiguration (11) der Term



als resultierender elektronischer Grundzustand des Jod-Moleküls, während für die Konfiguration (12) die Terme



möglich sind (vgl. [9], S. 755).

2.1.3 Beschreibung der Kernbewegung

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung bildet die Elektronenenergie $E_E(r)$ einen Teil der potentiellen Energie der Kernbewegung:

$$V(r) = V_{NN}(r) + E_E(r) = \frac{Z_I^2 \cdot e^2}{r} + E_E(r) \quad (22)$$

(Die Kernladungszahl Z_I des Jodatoms beträgt 53.)

Das Jodmolekül ist ein so schweres (d.h. kompliziert aufgebautes) Molekül, dass eine approximative Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung (5) (z.B. durch das LCAO/MO-Verfahren) keine guten $E_E(r)$ -Werte ergibt (vgl. [6], S.147).

Deshalb bestimmt man in der Praxis $V(r)$ auf einem anderen Weg:

Die Form der potentiellen Energie bestimmt die Kernbewegung. Deshalb kann man auch umgekehrt aus der Kernbewegung (d.h. aus den Schwingungs- und Rotationskonstanten, siehe unten) den Verlauf der potentiellen Energie bestimmen. Näheres dazu im Abschnitt *Die Morse-Funktion*.

Die potentielle Energie V innerhalb eines elektronischen Zustands hängt nur vom Kernabstand r ab. Deshalb kann die Schrödinger-Gleichung (6) in Schwerpunktsystemen in der Form

$$\nabla^2 \Psi_N + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(r)) = 0 \quad (23)$$

geschrieben werden, mit der reduzierten Masse $\mu = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B}$.

Schreibt man ∇^2 in Kugelkoordinaten und separiert die Wellenfunktion gemäß:

$$\Psi_N(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r} S(r) Y(\theta, \phi) \quad (24)$$

so gelten für den Radialanteil S und Winkelanteil Y die Gleichungen:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + J(J+1)Y = 0 \quad (25)$$

($J = 0, 1, \dots$ Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses) und

$$\frac{d^2S}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - V(r) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right) S = 0 \quad (26)$$

(vgl. [2], S.302 links). (26) beschreibt die Schwingung der Kerne, genauer des Teilchens μ , im Potential $V(r) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$, wobei der zweite Summand die Rotation des Moleküls im (variierenden) Abstand r berücksichtigt. Die Lösung ergibt für jeden Wert von J einen Satz von Schwingungseigenfunktionen und Energien eigenwerten $E = E_{vJ}$, die durch eine Quantenzahl v unterschieden werden. Um diese Energien zu approximativ anzugeben, ist es sinnvoll, zuerst die Quantisierung der Rotations- und Schwingungsenergie anhand zweier Grenzmodelle zu untersuchen:

Der starre Rotator ($r=\text{const.}$)

Mit $V(r) =: 0$ und $\frac{S(r)}{r} =: 1$ wird Gleichung (23) zu Gleichung (25) unter der Bedingung, dass

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} = B^* J(J+1) \quad (27)$$

mit $B^* = \frac{\hbar^2}{2\mu r_E^2}$

Da in der Molekülphysik die Energien spektroskopischer Übergänge gewöhnlich in cm^{-1} -Einheiten gemessen werden, ist es üblich, alle Energiewerte in cm^{-1} (Wellenzahlen) auszudrücken. Z.B. lauten dann die Rotationsterme:

$$F(J) := \frac{E(J)}{hc} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{4\pi\mu c r_E^2} =: B J(J+1) \quad (28)$$

mit $B = \frac{\hbar^2}{4\pi\mu c r_E^2}$

Der rotationslose Oszillatator ($J = 0$)

Die Schwingungsbewegung, die nur eine Funktion des Kernabstands r ist, wird durch Gleichung (26) beschrieben. Für $J = 0$ wird sie zu

$$\frac{d^2S}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(r)) = 0 \quad (29)$$

Ihre Eigenfunktionen und Eigenwerte hängen von der potentiellen Energie $V(r)$ ab. Wenn $V(r)$ ein stabiles Molekül beschreiben soll, muss es folgende Eigenschaften besitzen:

$$r \rightarrow 0 : V(r) \rightarrow \infty \quad (30a)$$

$$r \rightarrow \infty : V(\infty) \rightarrow \text{const.} \quad (30b)$$

$$\text{für ein } r_e \text{ mit } 0 < r_e < \infty \text{ nimmt } V(r) \text{ ein Minimum an.} \quad (30c)$$

Ganz allgemein kann $V(r)$ als Taylor- Reihe um r_e entwickelt werden:

$$V(r) = V(r_e) + V'(r_e)(r - r_e) + \frac{V''(r_e)}{2!}(r - r_e)^2 + \frac{V'''(r_e)}{3!}(r - r_e)^3 + \dots \quad (31)$$

Da $V(r_e)$ gleich Null gesetzt und außerdem das Minimum der potentiellen Energie ist, fallen die beiden ersten Summanden weg.

Befindet man sich nun im Bereich kleiner Auslenkungen um die Gleichgewichtslage r_e (d.h. unten im Potentialtopf), so sind die höheren Potenzen klein gegen $(r - r_e)^2$, und die potentielle Energie des harmonischen Oszillators (vgl. [4], Kap. 11.2.4)

$$V_{harm}(r) = \frac{V''(r_e)}{2}(r - r_e)^2 =: \frac{k_e}{2}(r - r_e)^2 \quad (32)$$

nähert dort das reale Potential an (siehe Abb. 37). k_e ist die Kraftkonstante für kleine Schwingungen im realen Potential $V(r)$.

Setzt man $V_{harm}(r)$ in (29) ein, so erhält man als Schwingungsenergieterme die äquidistante Termleiter des harmonischen Oszillators

$$G_{harm}(v) := \frac{E}{\hbar c} = \omega_e(v + \frac{1}{2}) \text{ mit } v = 0, 1, 2, \dots, \quad (33)$$

$$\omega_e = \frac{\nu_e}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}} \quad (34)$$

(ν_e ist die klassische Schwingungsfrequenz)

Mit zunehmender Schwingungsauslenkung nähert V_{harm} $V(r)$ immer schlechter an, insbesondere wird Bedingung (30)b verletzt (vgl. Abb. 37).

Setzt man nun die anharmonische potentielle Energie (31) in (29) ein und stehen die Vorfaktoren der Anharmonizitätsterme im Verhältnis $\frac{V''(r_e)}{2} \gg \frac{V'''(r_e)}{3!} \gg \dots$ zueinander, was bei den meisten Molekülen richtig ist, so erhält man nach einer Störungsrechnung (vgl. [5], S. 93) die Energieterme des anharmonischen Oszillators

$$G(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 + \dots \quad (35)$$

wobei die Schwingungskonstanten im Verhältnis $\omega_e \gg \omega_e x_e \gg \omega_e y_e \gg \dots$ zueinander stehen.

Der Oszillator besitzt eine Nullpunktsenergie, deren Termwert

$$G(0) = \frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x_e + \frac{1}{8}\omega_e y_e + \dots \quad (36)$$

lautet.

Der Abstand benachbarter Schwingungsterme beträgt:

$$\Delta G(v + \frac{1}{2}) := G(v+1) - G(v) = \omega_e - \omega_e x_e (2v+2) + \omega_e y_e (3v^2 + 6v + \frac{13}{4}) + \dots \quad (37)$$

Bei den meisten molekularen Zuständen (so auch bei den beiden betrachteten des Jod-Moleküls) ist $\omega_e x_e$ positiv und $\omega_e x_e \gg \omega_e y_e$, so dass der Abstand der Schwingungsterme mit zunehmendem v abnimmt.

Da das Potential für große r mit $-\frac{1}{r^6}$ geht (van- der- Waals- Wechselwirkung zwischen den beiden molekülbildenden Atomen), ist die Zahl der Schwingungsterme im Potentialtopf endlich. (Dies gilt für alle potentiellen Energien mit $-\frac{1}{r^s}$, $s > 2$.) Für ein endliches v_{diss} wird $\Delta G(v + \frac{1}{2})$ zu Null. Oberhalb von $G(v_{diss})$ befindet sich ein Energiekontinuum, in dem das Molekül dissoziert vorliegt.

Die Dissoziationsenergie D_0 , gemessen vom tiefsten Niveau $v = 0$ aus, beträgt:

$$D_0 = \sum_{v=0}^{v_{diss}} \Delta G(v + \frac{1}{2}) \quad (38)$$

Die Dissoziationsenergie D_e , gemessen vom Potentialminimum aus, beträgt dann:

$$D_e = G(0) + D_0 \quad (39)$$

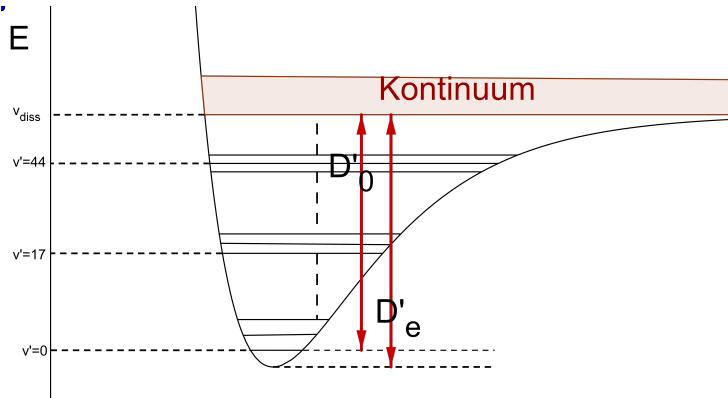


Abbildung 2: Veranschaulichung der Energieniveaus mit Kontinuum und Dissoziationsenergien

Diese Art der Berechnung der Dissoziationsenergie wurde von Raymond Birge und Hertha Sponer entwickelt und nach ihnen *Birge- Sponer- Plot* genannt. Zur Bestimmung von v_{diss} , trägt man $\Delta G(v + \frac{1}{2})$ gegen $v + \frac{1}{2}$ auf und bestimmt v_{diss} aus dem Schnittpunkt der mithilfe von (37) angelegten Funktion mit der x-Achse. Die Schwingungskonstanten ω_e , $\omega_e x_e$ und $\omega_e y_e$ kann man dann ebenfalls

aus dieser Funktion ablesen. (vgl. [8])

Die Morse- Funktion

Um mit Hilfe gemessener Molekülkonstanten den Verlauf der potentiellen Energie zu bestimmen, lassen sich zwei Methoden unterscheiden:

Erstens gibt es eine Reihe von analytischen Funktionen, die die Eigenschaften (30) besitzen und zur Approximation der potentiellen Energien realer Molekülezustände verwendet werden. Sie enthalten zunächst einige freie Parameter, die dann mittels der gemessenen Molekülkonstanten festgelegt werden.

Die bekannteste ist die Morse- Funktion (vgl. [8]):

$$V(r) = D_e (1 - e^{-a(r-r_e)})^2 \quad (40)$$

mit $r_e = 2,979 \text{ \AA}$

Setzt man sie in (31) ein, so erhält man als Schwingungsenergieterme

$$G(v) = a \sqrt{\frac{\hbar D_e}{\pi c \mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar a^2}{4\pi c \mu} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (41)$$

Aus dem Vergleich mit (35) erhält man

$$\omega_e = a \sqrt{\frac{\hbar D_e}{\pi c \mu}} \quad (42)$$

$$\omega_e x_e = \frac{\hbar a^2}{4\pi c \mu} \quad (43)$$

$\mu = 1,053 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$ entspricht der reduzierten Masse von Jod.

Durch Eliminieren von a ergibt sich

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \quad (44)$$

Je besser die berechneten und gemessenen Werte von $\omega_e x_e$ und D_e übereinstimmen, umso besser approximiert die Morse-Funktion die reale potentielle Energie des betrachteten Zustands.

Zweitens kann man mit der Rydberg-Klein-Rees-Methode (RKR- Methode) die tatsächliche Potentialfunktion eines Zustands graphisch aus den gemessenen Molekülkonstanten konstruieren (vgl. [12]).

Der schwingende Rotator

Ein reales Molekül vollführt gleichzeitig Schwingungen und Rotationen.

Zur Bestimmung der Energieterme des schwingenden Rotators muss man als erstes das Modell des starren Rotators aufgeben: Die Tatsache der Molekülschwingungen legt nahe, die Rotation besser durch ein Modell des „nichtstarren Rota-

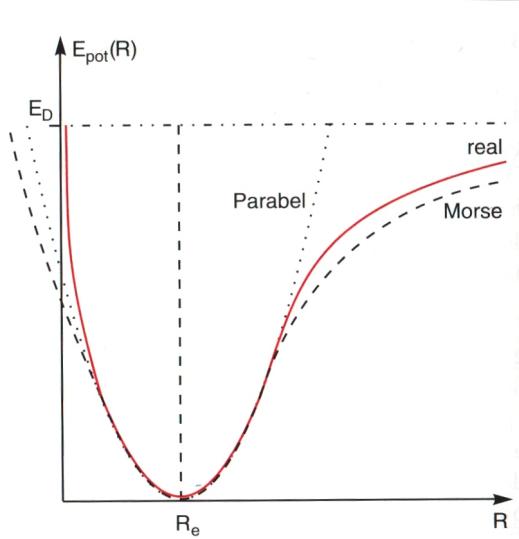


Abbildung 3: Veranschaulichung der Approximation des realen Potentials durch das des harmonischen Oszillators und der Morse-Funktion [2]

tors“ zu beschreiben.

Die elastische Dehnung des Kernabstands während der Rotation wird dabei durch Zufügung eines „Dehnungsterms“ im Rotationsterm $F(J)$ berücksichtigt (vgl. [5], S. 103 ff).

$$F(J) = B \cdot J(J+1) - D \cdot J^2(J+1)^2 + \dots, D \ll B \quad (45)$$

Lässt man Schwingung und Rotation gleichzeitig zu, so muss man die Rotationskonstante $B = \frac{\hbar}{4\pi c \mu r^2}$ eines Moleküls mit konstantem Kernabstand r so korrigieren, dass sie dessen Änderung während der Schwingung berücksichtigt. Da die Schwingungsfrequenz allgemein ca. zwei Zehnerpotenzen größer ist als die Rotationsfrequenz, kann man über den Kernabstand r mitteln (vgl. [5], S. 106 ff):

$$B_v := \frac{\hbar}{4\pi c \mu} \overline{\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle}_v \quad (46)$$

und erhält so für jedes Schwingungsniveau v einen mittleren Wert B_v .

Rechnungen ergeben (vgl. [5], S. 106 ff), dass B_v als Potenzreihe von $(v + \frac{1}{2})$ darstellbar ist:

$$\begin{aligned} B_v &= B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \gamma_e(v + \frac{1}{2})^2 + \dots \\ \text{mit } B_e &= \frac{\hbar}{4\pi c \mu} \frac{1}{r_e^2}, B_e \gg a_e \gg r_e \gg \dots \end{aligned} \quad (47)$$

Auf ähnliche Weise erhält man einen mittleren Wert der Dehnungskonstanten D zu:

$$D_v := D_e + \beta_e(v + \frac{1}{2}) + \dots \quad (48)$$

mit $D_e = \frac{4B_e^2}{\omega_e^2}$, $D_e \gg \beta_e \gg \dots$

Die Termwerte des schwingenden Rotators lauten somit:

$$T(v, J) = G(v) + F_v(J) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 + \dots + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (49)$$

Weil die Rotationskonstanten viel kleiner als die Schwingungskonstanten sind, liegen über jedem Schwingungsniveau $G(v)$ die Rotationsniveaus $G(v) + F_v(J)$ angeordnet als „Rotationsleitern“.

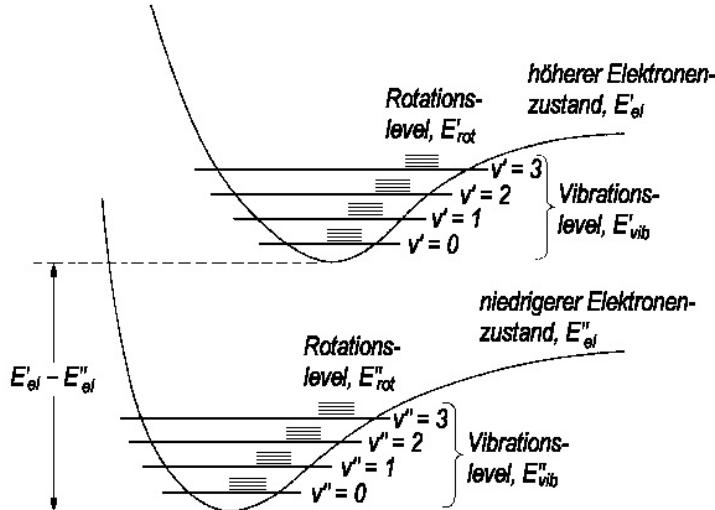


Abbildung 4: Veranschaulichung der Struktur der verschiedenen Übergänge [15]

Eine sorgfältige Studie der feineren Wechselwirkungen zwischen Schwingung und Rotation durch Dunham (vgl. [5], S. 109; [4], Kap. 11.3.6) ergab die Termwerte des schwingenden Rotators, ausgedrückt als Doppelreihe:

$$T(v, J) = \sum_{lj} Y_{lj}(v + \frac{1}{2})^l \cdot J^j (J+1)^j \quad (50)$$

Mit großer Genauigkeit gelten z.B. die Entsprechungen:

$$Y_{10} = \omega_e, Y_{20} = \omega_e x_e, Y_{30} = \omega_e y_e, \dots, Y_{01} = B_e, \dots \quad (51)$$

so dass man in der Literatur weitgehend die $\omega_e, \omega_e x_e, \dots, B_e, \dots$ statt der Y_{lj} weiter verwendet, um die Terme und Spektrallinien zu beschreiben.

Die Schwingungs-Rotationsterme $T(v, J)$ eines gegebenen elektronischen Zustands haben das Minimum seiner Potentialkurve als Bezugspunkt (Nullpunkt). Betrachtet man die Gesamtheit aller elektronischen Zustände eines Moleküls, so werden die Energieterme üblicherweise auf das Minimum des tiefsten Zustands bezogen. Die Termformel eines angeregten Zustands lautet dann:

$$T(v, J) = T_e + G(v) + F_v(J) \quad (52)$$

wobei T_e die Termwertdifferenz zwischen dem Minimum des betrachteten angeregten Zustands und des Grundzustands angibt.

2.1.4 Wechselwirkung zwischen Elektronenbewegung und Kernbewegung

Bei der Herleitung der Termformel (?? wurde zwar die Wechselwirkung zwischen der Schwingungs- und der Rotationsbewegung der Kerne berücksichtigt, noch nicht aber die Wechselwirkung zwischen der Kernrotation und der Elektronenbewegung. Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Bewegungsformen eines atomaren Teilchens können qualitativ durch Drehimpuls-Vektormodelle beschrieben werden (vgl. [6], S. 116 ff).

Man geht zunächst davon aus, dass gewisse Drehimpulse, von denen jeder mit einer bestimmten Bewegungsform (z.B. der Bahnbewegung der Elektronen, dem Elektronenspin oder der Kernrotation) verknüpft ist, unabhängig voneinander erhalten bleiben.

Will man dann die Wechselwirkung zwischen bestimmten Bewegungsformen berücksichtigen, so wird dies im Rahmen des Vektormodells dadurch beschrieben, dass die betreffenden Drehimpulsvektoren nicht mehr streng erhalten werden, sondern um gemeinsame Feldachsen präzidiieren, so dass nur noch ihre quantisierten Komponenten entlang dieser Achsen erhalten bleiben.

Durch die Angabe der Quantenzahlen solcher quantisierter Drehimpulskomponenten entlang der Moleküllachse wurden z.B. die Elektronenzustände eines zweiatomigen Moleküls gekennzeichnet.

Die Schreibweise ${}^1\Sigma_0$ oder etwa ${}^3\Pi_0$ setzte dabei aber voraus, dass die Komponenten Λ, Σ, Ω einzeln definiert sind, dass also das elektrostatische Kernfeld so groß ist, dass \vec{L} und \vec{S} unabhängig voneinander räumlich quantisiert werden.

Wird aber die Wechselwirkung zwischen \vec{L} und \vec{S} relativ stärker als deren Wechselwirkung mit dem Kernfeld, koppeln \vec{L} und \vec{S} zu einem Elektronen- Ge samtdrehimpuls \vec{J}_e , und nur noch dessen Achsenkomponente Ω ist definiert.

Entsprechend werden die elektronischen Zustände nur noch mit dem Wert von Ω bezeichnet, die beiden Zustände ${}^1\Sigma_0$ und ${}^3\Pi_0$ z.B. gehen also in Zustände $\Omega = 0$ über

(eventuell noch charakterisiert durch die Bezeichnung des Symmetrieverhalts).

Will man nun auch die Wechselwirkung zwischen der Elektronenbewegung und der Kernbewegung berücksichtigen, so koppelt zu den genannten Elektronendrehimpulsen der Drehimpuls der Kernrotation, und alle zusammen bilden den Gesamtdrehimpuls \vec{F} .

Je nach den dominierenden Wechselwirkungen sind verschiedene Kopplungsfälle als Grenzfälle formulierbar: die Hundschen Kopplungsfälle (vgl. [4], Kap. 11.6.4):

Die meisten Moleküle zeigen aber ein Übergangsverhalten zwischen zweien (oder mehreren) Kopplungsfällen. So liegen die Zustände des Jod-Moleküls „zwischen“ den beiden Kopplungsfällen (a) und (c):

Kopplungsfall (a):

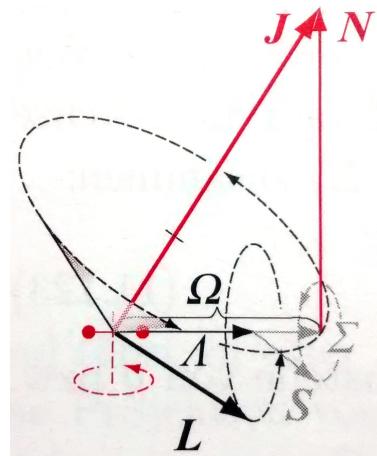


Abbildung 5: Hundsches Kopplungsfall (a)
Quelle: [4], S.62

Die Kopplung zwischen der Rotation der Atomkerne N und den elektronischen Drehimpulsen L und S ist sehr schwach. Dagegen ist die Kopplung des Bahndrehimpulses an die internukleare Achse stark und der Spin koppelt mit dem parallel zur Molekülachse ausgerichteten Magnetfeld.

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}\Omega &= |\Lambda + \Sigma| \\ \vec{J} &= \vec{\Omega} + \vec{N} \\ \text{mit } J &< \Omega\end{aligned}\tag{53}$$

Kopplungsfall (c):

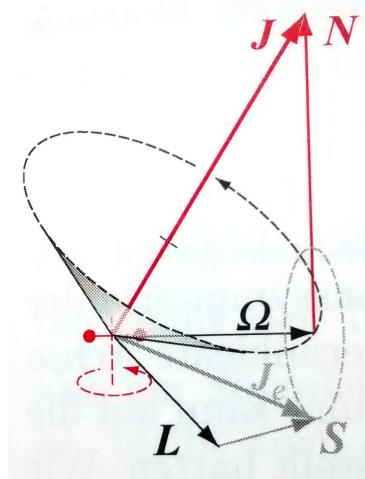


Abbildung 6: Hundscher Kopplungsfall (c)
Quelle: [4], S.63

Die Kopplung des Bahndrehimpulses L an die internukleare Achse ist schwach. Es bildet sich ein elektronischer Gesamtdrehimpuls $\vec{J}_e = \vec{L} + \vec{S}$, der seinerseits an die internukleare Achse koppelt. Die Projektion des Gesamtdrehimpulses Ω koppelt wieder mit der Kernrotation N zum Gesamtdrehimpuls J :

$$\begin{aligned}\vec{J} &= \vec{\Omega} + \vec{N} \\ \text{mit } J &< \Omega\end{aligned}\tag{54}$$

Man sieht, dass sich die beiden Kopplungsfälle nur gering unterscheiden.

Den Bezeichnungen ${}^1\Sigma_0, {}^3\Pi_0, \dots$ entspricht der Kopplungsfall (a), wo Λ, Σ, Ω und $J = |\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$ definiert sind, den Bezeichnungen $\Omega = 0, \dots$ entspricht der Kopplungsfall (c), wobei Ω und J unabhängig quantisiert sind. Eine Störungsrechnung, die die Wechselwirkung zwischen der Elektronen- und der Kernbewegung berücksichtigt, ergibt kleine additive Beiträge zum Schwingungs- und Rotationsterm:

Als Beitrag zum Schwingungsterm ergäbe sich $B_v(-\Omega^2 + \overline{L_p^2})$, wobei $\overline{L_p^2}$ den

zeitlichen Mittelwert der Komponente des elektronischen Drehimpulses senkrecht zur Molekülachse angibt (vgl. [6], S. 201 ff).

Dieser Term soll hier unberücksichtigt bleiben, da $B_v \ll \omega_e$. Außerdem ist für die beiden beteiligten Zustände (siehe unten) $\Omega = 0$ und $\overline{L_p^2}$ auch für den Π -Zustand sehr klein.

Für die Rotationsterme erhält man einen Beitrag $\Phi_i(J)$, der sehr klein ist und auch deshalb hier nicht weiter berücksichtigt wird, weil die Rotationsstruktur im Detail sowieso nicht aufgelöst werden kann (siehe unten).

Für $\Lambda > 0$ hat Φ_i für jedes J zwei verschiedene Werte, d.h. die Λ -Entartung wird durch die Wechselwirkung zwischen der Elektronen- und der Kernbewegung aufgehoben.

2.2 Zur Interpretation der beobachteten Absorptionsübergänge bei Jod

2.2.1 Zu welchem angeregten elektronischen Zuständen sind Absorptionsübergänge möglich (Auswahlregeln)?

Ein atomares System befindet sich im Zustand E_m , es besitze noch weitere (diskrete) Energieniveaus, z. B. E_n . Berücksichtigt man nun in der Schrödinger-Gleichung dieses Systems die Wechselwirkung mit einem elektromagnetischen Feld, das Strahlung der Wellenzahl $\frac{E_n - E_m}{hc} =: \sigma_{mn}$ enthält, so findet man, dass das System mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in den Zustand E_n übergeht (vgl. [5], S. 18 ff). Dies wird als Absorption oder Emission von Lichtquanten der Wellenzahl σ_{mn} interpretiert.

Die Zahl der bei einem Absorptionsübergang absorbierten Lichtquanten N_{abs}^{mn} der Wellenzahl σ_{mn} ist proportional zu (vgl. [5], S. 19 ff)

1. der Zahl der auf das Flächenelement einfallenden Lichtquanten der Wellenzahl σ_{mn} . (Dabei wird vorausgesetzt, dass die einfallende Strahlung in einem Wellenzahlnintervall um σ_{mn} , das die ganze Linienbreite überdeckt, konstante Intensität besitzt. Dies ist bei einer kontinuierlichen Lichtquelle erfüllt.)
2. der Zahl der sich im unteren Zustand befindlichen Teilchen in einem der Strahlung ausgesetzten Volumenelement.
3. einer quantenmechanischen Größe $|\vec{R}^{mn}|^2$, die die Übergangswahrscheinlichkeit misst. \vec{R}^{mn} heißt Übergangsmoment und hat für elektrische Dipolübergänge (das sind die bei weitem häufigsten Übergänge) die Form

$$\vec{R}^{mn} = \int \Psi_n^* \vec{P} \Psi_m d\tau \quad (55)$$

wobei \vec{P} das elektrische Übergangs-Dipolmoment des atomaren Systems und Ψ_m und Ψ_n die Wellenfunktionen der beteiligten Zustände sind.

Bei homonuklearen Molekülen ist das elektrische Dipolmoment in jedem Augenblick einer Schwingung oder Rotation aus Symmetriegründen gleich Null. Deshalb sind alle Übergangsmomente \vec{R}_{mn} für Schwingungs-Rotations-Übergänge innerhalb eines bestimmten elektronischen Zustands gleich Null. Das Jod-Molekül macht also keine reinen Schwingungs-Rotations-Übergänge.

Andererseits sind bei homonuklearen Molekülen elektronische Übergänge (mit Schwingungs- und Rotationsstruktur) sehr wohl möglich, da sich das momentane Dipolmoment während der Neuverteilung der elektronischen Ladung, die der elektronische Übergang mit sich bringt, ändert (vgl. [6], S. 220).

Welche elektronischen Übergänge sind beim Jod-Molekül möglich?

Auskunft darüber geben die Auswahlregeln für elektronische Übergänge. Man erhält durch Berechnung der Übergangsmomente \vec{R}_{mn} , die nur dann ungleich Null sind, wenn die Quantenzahlen und Symmetrieeigenschaften der beiden jeweils betrachteten Zustände bestimmten Beziehungen genügen, d.h. wenn sie „Auswahlregeln“ erfüllen.

Man unterscheidet Auswahlregeln, die allgemein gelten, und solche, die nur für einen bestimmten Drehimpuls-Kopplungsfall gelten (beide betrachteten Zustände müssen zum gleichen Kopplungsfall gehören).

Folgende Auswahlregeln kommen beim Jod-Molekül in Betracht (vgl. [5], S. 240):

$$\begin{aligned} g \leftrightarrow u, g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u & \text{ (allgemeingültig)} \\ \Delta\Omega = 0, \pm 1 & \\ \Delta\Lambda = 0, \pm 1 & \text{ (Kopplungsfall a)} \\ 0^+ \leftrightarrow 0^+, 0^- \leftrightarrow 0^-, 0^+ \leftrightarrow 0^- & \text{ (Kopplungsfall c)} \end{aligned} \tag{56}$$

Der Grundzustand des Jod-Moleküls heißt ${}^1\Sigma_{0g}^+$.

Als angeregte Zustände (der ersten angeregten Elektronenkonfiguration) kommen die Zustände ${}^1\Pi_u, {}^3\Pi_{2u}, A^3\Pi_{1u}, B^3\Pi_{0u}^+, {}^3\Pi_{0u}^-$ in Betracht.

Nach den obigen Auswahlregeln sind nun davon die Übergänge ${}^1\Sigma_{0g}^+ \leftrightarrow {}^3\Pi_{0u}^-$ und ${}^1\Sigma_{0g}^+ \leftrightarrow {}^3\Pi_{2u}$ nicht erlaubt.

Nach [9] wurde der Absorptionsübergang zum Zustand ${}^1\Pi_u$ nicht beobachtet und ist deshalb vermutlich sehr schwach. Beobachtbar sind Absorptionsübergänge zu den Zuständen $A^3\Pi_{1u}$ und $B^3\Pi_{0u}^+$. Dabei findet der Übergang $X \rightarrow B$ über den ganzen sichtbaren Spektralbereich verteilt (von ca. 500 nm an) recht kräftig statt, während auf dem Übergang $X \rightarrow A$ nur zu etwa 3 – 4% des Übergangs $X \rightarrow B$ - und zwar vorwiegend im Roten - absorbiert wird (vgl. [9]).

Das Auftreten und die Ausprägung weiterer Bandensysteme im Ultravioletten (z.B. zwischen 180 – 200 nm) hängen teilweise stark von Temperatur und Druck ab, so dass die experimentelle Realisierung mit großem Aufwand

verbunden ist. Außerdem liegen in diesem Bereich mehrere angeregte Zustände energetisch eng beieinander, so dass die theoretische Analyse und Zuordnung der Banden schwierig wird (vgl. [9]). Es bietet sich also zur spektroskopischen Analyse der Übergang $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^3\Pi_{0u}^+$ an.

2.2.2 Welche Schwingungs- und Rotationsstruktur besitzt das Absorptionsspektrum?

Durch Lichtabsorption geht das Jodmolekül von einem bestimmten Schwingungs-Rotations-Zustand des Grundzustands $T'' = G''(v) + F''_{v''}(J'')$ in einen anderen des angeregten Zustands $T' = T'_e + G'(v') + F'_{v'}(J')$ über.

Dementsprechend besitzt das absorbierte Licht die Wellenzahl

$$\sigma := T' - T'' = T'_e + G'(v') - G''(v'') + F'_{v'}(J') - F''_{v''}(J'') \quad (57)$$

Rotationsstruktur

Zunächst soll nur die Rotationsstruktur $F'_{v'}(J') - F''_{v''}(J'')$ betrachtet werden. Mit Formel (49) erhält man $(T'_e + G'(v') - G''(v'')) =: \sigma_0$:

$$\sigma = \sigma_0 + B'_v J'(J'+1) - D'_v J'^2 (J'+1)^2 + \dots - (B''_v J''(J''+1) - D''_v J''^2 (J''+1)^2 + \dots) \quad (58)$$

Dabei sind für die Betrachtung der Rotationsstruktur folgende Auswahlregeln wichtig (vgl. [6], S. 220 ff):

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (J = 0 \leftrightarrow J = 0) \quad (59)$$

$$\Delta J = 0 \text{ verboten bei Übergängen mit } \Omega = 0 \leftrightarrow \Omega = 0 \quad (60)$$

$$+ \leftrightarrow -, + \leftrightarrow +, - \leftrightarrow - \quad (61)$$

$$s \leftrightarrow s, a \leftrightarrow a, s \leftrightarrow a \text{ (für homonukleare Moleküle)} \quad (62)$$

Bemerkung:

Die beiden letzten Auswahlregeln beziehen sich auf das Symmetrieverhalten der Gesamtwellenfunktion $\Psi = \Psi_E \cdot \Psi_N$ des Moleküls (nicht berücksichtigt: Kernspin-Anteil). Wie die Elektronenwellenfunktion Ψ_E kann Ψ durch ihr Symmetrieverhalten gekennzeichnet werden (vgl. [2], S.290):

Molekülwellenfunktionen werden mit Ψ^- bzw. Ψ^+ gekennzeichnet, je nachdem ob die Symmetrioperation „Inversion aller Koordinaten“ das Vorzeichen der Wellenfunktion ändert oder nicht.

Wellenfunktionen homonuklearer Moleküle besitzen eine weitere Symmetrieeigenschaft: Sie werden mit Ψ^a (antisymmetrisch) bzw. Ψ^s (symmetrisch) gekennzeichnet, je nachdem ob die Symmetrieroberoperation „Austausch der Kernkoordinaten“ das Vorzeichen der Wellenfunktion ändert oder nicht.

Betrachtet man die Rotationsniveaus beim Übergang $X \rightarrow B$ so sieht man,

dass die Auswahlregeln (61) und (62) nichts Neues gegenüber (59) bringen.

Wohl aber schränkt (60) (59) dahingehend ein, dass nur Rotationsübergänge mit $\Delta J = \pm 1$ möglich sind.

Bezeichnet man die Rotationsquantenzahlen J'' des Grundzustands mit J , erhält man mit dieser Auswahlregel folgende zwei Linienserien (Zweige):

$$\Delta J = +1 : \sigma = \sigma_0 + F_{v'}(J+1) - F_{v''}(J) =: R(J) \text{R-Zweig} \quad (63)$$

$$\Delta J = -1 : \sigma = \sigma_0 + F_{v'}(J-1) - F_{v''}(J) =: P(J) \text{P-Zweig} \quad (64)$$

(vgl. Abb. 7). Mit Gleichung (58) erhält man daraus unter Vernachlässigung der Dehnungsterme D_v :

$$\begin{aligned} R(J) &= \sigma_0 + B'_v(J+1)(J+2) - B''_v J(J+1) \\ &= \sigma_0 + 2B'_v + (3B'_v - B''_v)J + (B'_v - B''_v)J^2 \end{aligned} \quad (65)$$

$$\begin{aligned} P(J) &= \sigma_0 + B'_v(J-1)J - B''_v J(J-1) \\ &= \sigma_0 - (B'_v + B''_v)J + (B'_v - B''_v)J^2 \end{aligned} \quad (66)$$

Mit $m := J+1$ für den R- Zweig und $m := -J$ für den P- Zweig können beide Formeln durch eine einzige dargestellt werden:

$$\sigma = \sigma_0 + (B'_v + B''_v)m + (B'_v - B''_v)m^2 \quad (67)$$

Für $B'_v \neq B''_v$ liegen die Wellenzahlen $\sigma = \sigma(m)$ auf einer Parabel.

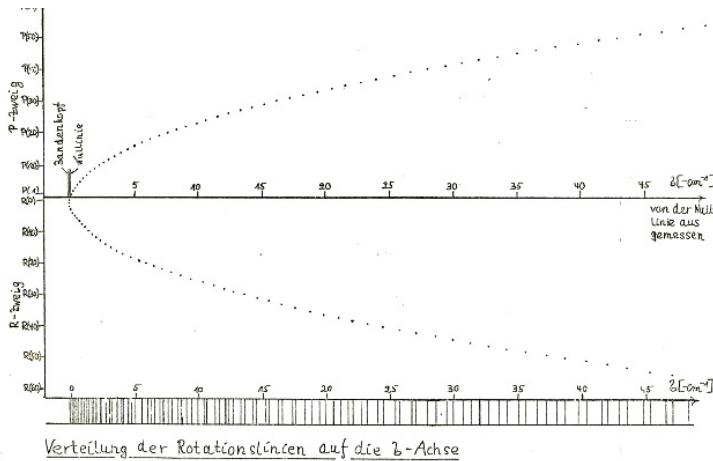


Abbildung 7: Fortrat-Parabel der Rotationslinien des Schwingungsübergangs $v'' = 0 \rightarrow v' = 36$
Quelle: [1], S. 28a

$$\begin{aligned} P(J) &= -0,058J - 0,016J^2 \\ R(J) &= 0,042 + 0,026J - 0,016J^2 \end{aligned} \quad (68)$$

Formeln und Bild folgen aus (66),(65),(47),(48), sowie den Rotationskonstanten aus [10] und [11].

Dies hat zur Folge, dass die Wellenzahlen σ entweder zu großen oder zu kleinen Wellenzahlen hin für ein gewisses $m = m_s$ einen Maximalwert (Scheitelwert) annehmen.

Man erhält m_s aus $\frac{d\sigma}{dm} = 0$ zu:

$$m_s = -\frac{B'_v + B''_v}{2(B'_v - B''_v)} \quad (69)$$

Setzt man m_s in Gleichung (67) ein, so erhält man für den Abstand zwischen der „Nulllinie“ σ_0 (sie entspricht dem - verbotenen, vgl. (59) - rotationslosen Übergang zwischen den beiden betrachteten Schwingungsniveaus, d.h. $J'' = J' = 0$) und dem Scheitel

$$\sigma_s - \sigma_0 = -\frac{(B'_v + B''_v)^2}{4(B'_v - B''_v)} \quad (70)$$

Man kann unterscheiden:

- $\sigma_s > \sigma_0$, d.h. der Scheitel liegt auf der kurzwelligen (blauen) Seite von σ_0 , wenn $B'_v < B''_v$
- $\sigma_s < \sigma_0$, d.h. der Scheitel liegt auf der langwelligen (roten) Seite von σ_0 , wenn $B'_v > B''_v$

Inwieweit kann die vorliegende spektroskopische Apparatur die Rotationsstruktur auflösen?

Die Auflösung des verwendeten Spektrometers liegt bei ca. 0,4 nm. Kann man damit zwei benachbarte ($\Delta m = 1$) Rotationslinien auflösen? Ihr Abstand beträgt:

$$\Delta\sigma := \sigma(m) - \sigma(m-1) = 2B''_v + 2m(B'_v - B''_v) \quad (71)$$

Setzt man hier die aus der Literatur bekannten (vgl. [10],[11]) Werte der Rotationskonstanten der beiden Jodzustände ein ($B''_e = 0,037 \text{ cm}^{-1}$, $B'_e = 0,029 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha'_e = 0,00016 \text{ cm}^{-1}$), so erhält man etwa für $m \approx 30$: $\Delta\sigma \leq 0,6 \text{ cm}^{-1}$. Dies entspricht bei einer mittleren Wellenlänge von 570 nm einer Wellenlängendifferenz von $\Delta\lambda \approx 0,015 \text{ nm}$. Die Auflösung des Spektrometers reicht also bei Weitem nicht aus, um einzelne Rotationslinien aufzulösen.

Dies hat zur Folge, dass die Vielzahl an Rotationsübergängen eines bestimmten Schwingungsübergangs im Spektrum nur als breite Absorptions„banden“ sichtbar wird, die auf einer Seite durch σ_s , den „Bandenkopf“, scharf begrenzt wird. Da für die beiden betrachteten Jodzustände $B'_v < B''_v$ ist, ist $\sigma_s > \sigma_0$, d.h. es

ist zu erwarten, dass die Absorptionsbanden des Jod-Moleküls nach der blauen Seite hin scharf begrenzt und „rotschattiert“ sind.

Der Abstand zwischen dem Bandenkopf und der Nulllinie beträgt mit der Formel (70) $\sigma_s - \sigma_0 \leq 0,13 \text{ cm}^{-1}$, d.h. σ_s und σ_0 liegen innerhalb der Meßungenauigkeit der Apparatur.

Trägt man die Fortrat-Parabel auf und betrachtet die Verteilung der Projektionen auf die σ -Achse, so sieht man, dass unter der Voraussetzung, dass die Intensitäten der Rotationsübergänge einer Schwingungsbande von gleicher Größenordnung sind, in der Gegend des Bandenkopfes und der Nulllinie besonders viel Licht absorbiert wird. Näheres dazu im Abschnitt *Besetzungsverteilung auf die Rotationsniveaus*.

Die Schwingungsstruktur des Übergangs

Zur Untersuchung der Schwingungsstruktur hält man beide betrachteten Zustände rotationslos, d.h. $J' = J'' = 0$, also $F_v''(J'') - F_v'(J') = 0$. Mit Gleichungen (57) und (35) erhält man dann:

$$\begin{aligned}\sigma &= T_e' + G'(v') - G''(v'') \\ &= T_e' + \omega'_e(v' + \frac{1}{2}) - \omega'_e x'_e(v' + \frac{1}{2})^2 + \omega'_e y'_e(v' + \frac{1}{2})^3 + \dots \\ &\quad - (\omega''_e(v'' + \frac{1}{2}) - \omega''_e x''_e(v'' + \frac{1}{2})^2 + \omega''_e y''_e(v'' + \frac{1}{2})^3 + \dots)\end{aligned}\quad (72)$$

Es gibt keine strengen Auswahlregeln für die Schwingungsquantenzahl v , es kann im Prinzip jedes Schwingungsniveau des unteren mit jedem Schwingungsniveau des oberen Zustands kombinieren.

Wenn die Schwingungsniveaus relativ zum $v = 0$ -Niveau jedes Zustands gemessen werden, erhält man aus den Gleichungen (35) und (36):

$$\sigma = \sigma_0 + \omega'_0 v' - \omega'_0 x'_0 v'^2 + \omega'_0 y'_0 v'^3 + \dots - (\omega''_0 v'' - \omega''_0 x''_0 v''^2 + \omega''_0 y''_0 v''^3 + \dots) \quad (73)$$

Dabei gilt:

$$\begin{aligned}\sigma_{00} &= T_e' + G'(0) - G''(0) \\ &= T_e' + \frac{1}{2}\omega'_e - \frac{1}{4}\omega'_e x'_e + \frac{1}{8}\omega'_e y'_e + \dots \\ &\quad - (\frac{1}{2}\omega''_e - \frac{1}{4}\omega''_e x''_e + \frac{1}{8}\omega''_e y''_e + \dots)\end{aligned}\quad (74)$$

die Wellenzahl des Übergangs $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ an.

Zur Analyse der Schwingungsstruktur ist es nützlich, Banden in „Progressionen“ zusammen zu fassen: Zu einer Progression gehören Übergänge, die von einem bestimmten Schwingungsniveau eines Zustands (z.B. $v'' = 0$) zu aufeinander-

folgenden Niveaus des anderen Zustands (z.B. $v' = \dots, 6, 7, 8, \dots$) führen. Eine „ v'' -Progression“ besteht aus Banden, deren Wellenzahlen mit wachsendem v' zunehmen. Sie endet in einem Kontinuum, wo der obere elektronische Zustand dissoziert.

Um die Energie zu berechnen, bei der das Jod-Molekül dissoziert, findet man durch Betrachtung von Abb. 8:

$$E_{diss} = \sigma_{00} - G''(0) + D'_e \quad (75)$$

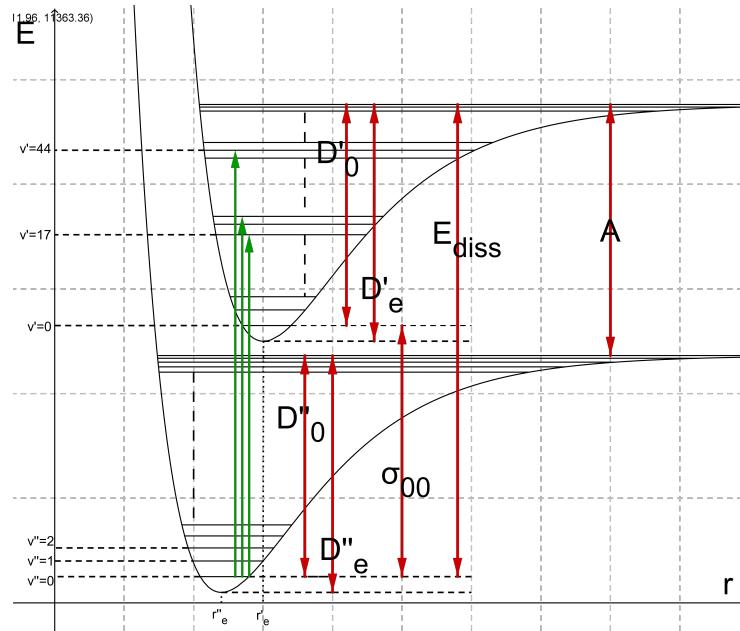


Abbildung 8: Veranschaulichung aller Energien für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand

2.3 Zur Interpretation der beobachteten Intensitäten der Absorptionsbanden

Nachdem die Zahl der möglichen Übergänge durch die Auswahlregeln eingeschränkt wurde, bleibt nun noch zu untersuchen, wovon die Stärke der Absorption einer bestimmten (festen) einfallenden Lichtintensität der Wellenzahl σ_{mn} auf einem erlaubten Übergang $E_m \rightarrow E_n$ abhängt.

Man muss dazu laut Abschnitt 2.1 die zahlenmäßige Verteilung der Jod-Moleküle auf die möglichen unteren Niveaus und die Größe der Übergangsmomente wissen.

2.3.1 Wie sind die Jod-Moleküle auf die Schwingungs- und Rotationsniveaus des Grundzustands verteilt?

Jeder Energiezustand eines zweiatomigen Moleküls sei identifiziert durch die Quantenzahlen J und v , sowie eine Zahl ϵ , die den elektronischen Zustand angibt. Dann befinden sich nach dem Maxwell-Boltzmann-Verteilungsgesetz von N vorliegenden Molekülen, die sich bei einer Temperatur T in thermischem Gleichgewicht befinden, ein Anteil von:

$$N_{\epsilon v J} = N g_{\epsilon v J} \frac{\exp(-\frac{E(\epsilon, v, J)}{kT})}{Q_i} \quad (76)$$

Molekülen in einem bestimmten Energiezustand $E(\epsilon, v, J)$. Dabei ist

$$Q_i = \sum_{\epsilon, v, J} g_{\epsilon v J} \exp(-\frac{E(\epsilon, v, J)}{kT}) \quad (77)$$

die „innere Verteilungsfunktion“. Die statistischen Gewichte $g_{\epsilon v J}$ geben die Entartung der Niveaus (ϵ, v, J) an.

Man nimmt nun an, dass die gesamte innere Energie eines Moleküls separat aufgespalten werden kann in

$$E(\epsilon, v, J) = E_e(\epsilon) + E_v(v) + E_r(J) \quad (78)$$

Dies impliziert, dass das Molekül separate elektronische, Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade besitzt, die unabhängig angeregt werden können.

(Dass diese Annahme nur Näherungscharakter hat, sieht man z.B. daran, dass die Rotationskonstanten $B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \dots$ sehr wohl von v abhängen und weiter die Konstanten B_e, α_e, \dots vom elektronischen Zustand ϵ abhängen). Unter dieser Annahme kann man zeigen (vgl. [6], S. 216 ff), dass sich $N_{\epsilon v J}$ schreiben lässt als

$$N_{\epsilon v J} = N \underbrace{(g_\epsilon \frac{\exp(-\frac{E_e(\epsilon)}{kT})}{Q_e})}_{f_\epsilon} \underbrace{(g_v \frac{\exp(-\frac{E_v(v)}{kT})}{Q_v})}_{f_v} \underbrace{(g_J \frac{\exp(-\frac{E_r(J)}{kT})}{Q_r})}_{f_J} \quad (79)$$

Dabei geben Q_e, Q_v und Q_J die Verteilungsfunktionen für verschiedene Arten von Freiheitsgraden an:

$$\begin{aligned} Q_e &= \sum_{\epsilon} g_\epsilon \exp(-\frac{E_e(\epsilon)}{kT}), \\ Q_v &= \sum_v g_v \exp(-\frac{E_v(v)}{kT}), \\ Q_r &= \sum_J g_J \exp(-\frac{E_r(J)}{kT}) \end{aligned} \quad (80)$$

g_ϵ, g_v, g_J geben die Entartungen des betrachteten elektronischen, Schwingungs-

und Rotationszustands an.

Die Faktoren f_ϵ , f_v und f_J sind die Bruchteile von Molekülen im elektronischen Zustand ϵ , im Schwingungszustand v und im Rotationszustand J bei der Temperatur T .

Diese Faktoren und deshalb auch die relative Verteilung der Moleküle in jedem Freiheitsgrad sind (in der betrachteten Näherung) unabhängig voneinander.

Wie sieht nun die Verteilung beim Jod-Molekül aus?

1. Bei 300 K beträgt $kT = 0,2585 \text{ eV}$ ($208,5 \text{ cm}^{-1}$).

Der erste angeregte elektronische Zustand des Jodmoleküls $A^3\Pi_{1u}$ liegt ca. 12000 cm^{-1} über dem Grundzustand, so dass sich $f_E \approx 10^{-26}$ bei 300 K ergibt. Es befinden sich also so gut wie alle Moleküle im elektronischen Grundzustand.

2. Interessant ist beim Jod-Molekül die Besetzungsverteilung auf die Schwingungsniveaus des Grundzustands:

Für die Schwingungen eines zweiatomigen Moleküls ist $g_v = 1$.

Da die (unteren) Schwingungsniveaus durch die Formel $G''(v) = \omega_e''(v + \frac{1}{2}) - \omega_e''x_e''(v + \frac{1}{2})^2$ gut beschrieben werden und nach [10] $\omega_e'' = 214,5 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_e''x_e'' = 0,61 \text{ cm}^{-1}$ betragen, ergibt sich:

$$Q_v = \sum_v \exp\left(-\frac{E_v(v)}{kT}\right) = \sum_v \exp\left(-\frac{G''(v)hc}{kT}\right) \approx 0,9357 \quad (81)$$

und für die Besetzungsverteilung auf die Schwingungsniveaus des Grundzustands das Bild.

Infolge der großen Masse des Jod-Moleküls ist das Schwingungsquant ω_e'' so klein, dass bei Zimmertemperatur auch die Schwingungsniveaus $v'' = 1, 2, \dots$ merklich besetzt sind.

3. Besetzungsverteilung auf die Rotationsniveaus:

Der Gewichtsfaktor g_J lässt sich als Produkt schreiben: $g_J = g_n \cdot (2J+1)$.

$2J+1$ gibt die Entartung des J -ten Rotationsniveaus an, denn der Drehimpulsvektor \vec{J} mit $|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$ kann $(2J+1)$ verschiedene Orientierungen im Raum annehmen (vgl. [6], S.179). Um den Gewichtsfaktor g_n zu berücksichtigen, muss man bei der Gesamt molekülwellenfunktion noch einen Kernanteil Ψ_n als Faktor berücksichtigen. Ψ_n wird aus den jeweils $(2I+1)$ -fach entarteten Wellenfunktionen der einzelnen Kerne konstruiert (I : Kernspin). Mit wachsendem J ist Ψ_n abwechselnd symmetrisch und antisymmetrisch bzgl. Kernaustausch. Man kann nun zeigen, dass bei homonuklearen Molekülen symmetrische Wellenfunktionen Ψ_n^s auf $g_n^s = (2I+1)(I+1)$ verschiedene Weisen aus den Einzelkernwellenfunktionen konstruiert werden können, während antisymmetrische Wellenfunktionen Ψ_n^a auf $g_n^a = (2I+1)I$ verschiedene Weisen.

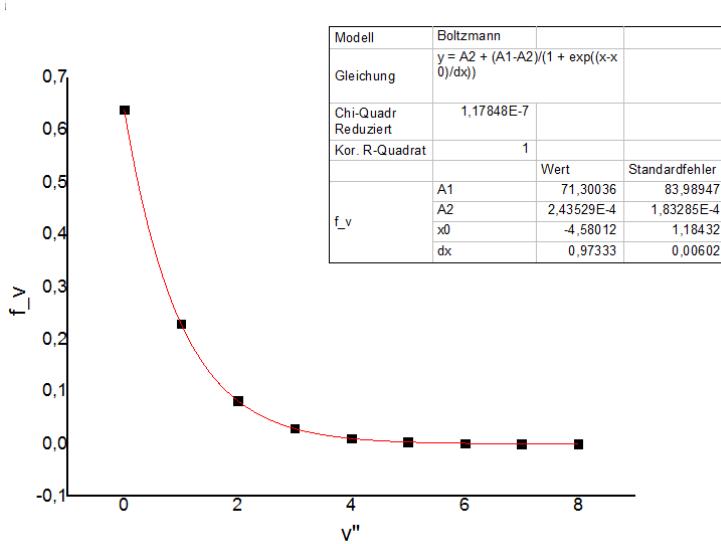


Abbildung 9: Thermische Besetzungsverteilung der Schwingungsniveaus des Jodgrundzustands bei $T = 300\text{ K}$.

Diese Variation in g_n ändert die Besetzung aufeinander folgender Rotationsniveaus im Verhältnis

$$\frac{g_n^s}{g_n^a} = \frac{I+1}{I} \quad (82)$$

Da der Kernspin I beim Jod- Atom $I = \frac{5}{2}$ betägt, lautet diese Verhältnis beim Jod- Molekül 7:5.

g_n bleibt aber im Weiteren unberücksichtigt, da der Einfluss dieser Variation längst nicht aufgelöst werden kann und andererseits die Grobstruktur einer Schwingungsbande nicht beeinflusst wird.

f_J lautet dann:

$$f_J = (2J+1) \frac{\exp(-\frac{F(J)hc}{kT})}{Q_r} \quad (83)$$

mit $Q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp(-\frac{F(J)hc}{kT})$

Q_r kann man für $T = 300\text{ K}$ für das Jod- Molekül ($B_e = 0,037\text{ cm}^{-1}$, vgl. [10]) zu $2,82 \cdot 10^3$ approximieren (vgl. [6], S.187).

Für die unteren Schwingungszustände des Grundzustands ergibt sich mit diesem $Q_r, F(J) = B_e J(J+1)$ (v klein!) und $T = 300\text{ K}$ als Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus.

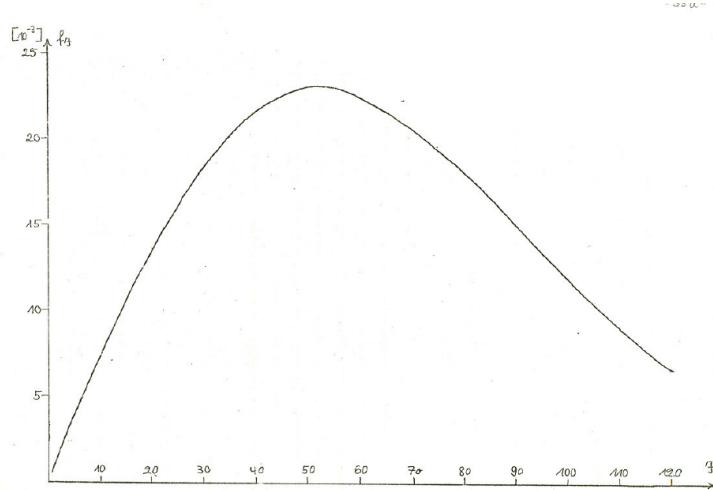


Abbildung 10: Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus im ${}^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand des Jod-Moleküls für kleine v bei $T = 300\text{ K}$
Quelle: [1]

Auffällig daran ist, dass das Maximum der Besetzung ($\frac{df_J}{dJ}(J_{max}) = 0$) bei $J_{max} = \sqrt{\frac{kT}{2Bhc}} - \frac{1}{2} = 0,59\sqrt{\frac{T}{B}} - \frac{1}{2} \approx 53$ liegt.

(Wegen der großen Masse des Jodmoleküls liegen die Rotationsniveaus eng übereinander, vgl. (47). Dies hat zur Folge, dass die Jod-Moleküle eines bestimmten Schwingungszustands relativ gleichmäßig auf eine große Zahl von J -Zuständen verteilt sind.

Es ist also zu erwarten, dass nicht in der Umgebung des Verteilungsmaximums die stärkste Absorption pro Wellenzahl- Intervall statt findet, sondern dort, wo sich die Rotationsübergänge auf der Wellenzahlskala häufen, nämlich in der Nähe der Nulllinie und des Bandenkopfes (vgl. Abb. 7).

Dies wurde auch quantitativ überprüft (vgl. [1]): Rotationslinie J entlang der σ -Achse (vgl. Abb. 7) wurde mit der ihr entsprechenden Besetzungszahl f_J gewichtet. Dann wurde die σ -Achse, ausgehend vom Bandenkopf, in Intervalle von $\Delta\sigma = 1\text{ cm}^{-1}$ eingeteilt und alle f_J (vgl. 10) innerhalb jedes Intervalls addiert. Tatsächlich ergab sich in der Gegend des Bandenkopfes und der Nulllinie die größte Summe.

2.3.2 Betrachtung der Übergangsmomente für Schwingungsübergänge

Zur Diskussion der absorbierten Lichtintensität ist schließlich noch die Betrachtung der Übergangsmomente \vec{R} nötig. Setzt man in (55) die Gesamtwellenfunktion $\Psi_e \cdot \frac{1}{r} \Psi_v \Psi_r$ (vgl. (24) und (4)) ein, so erhält man z.B. für die z- Komponente:

$$R_z = \int \Psi_e'^* \frac{1}{r} \Psi'_v \Psi_r'^* P_z \Psi_e'' \frac{1}{r} \Psi_v'' \Psi_r'' d\tau \quad (84)$$

Mit $P_z = P \cos \theta$ und $d\tau = d\tau_e r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$, wobei τ_e das Volumenelement des Konfigurationsraums der Elektronen ist, wird daraus

$$R_z = \int \Psi_e'^* \Psi_v' P \Psi_e'' \Psi_v'' d\tau_e dr \int \sin \theta \cos \theta \Psi_r'^* \Psi_r'' d\theta d\phi \quad (85)$$

Da das erste Integral in guter Näherung unabhängig von J ist, ist es möglich, es für eine Schwingungsbande als ganzes zu berechnen. Es bildet dann ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Schwingungsniveaus und gibt relative Intensitäten von Schwingungsbanden an.

Eine Rechnung ergibt (vgl. [5], S. 199 ff, [6], S. 232 ff):

$$\begin{aligned} R^{v'v''} &= \int \Psi_e'^* \Psi_v' P \Psi_e'' \Psi_v'' d\tau_e dr \\ &= \overline{R_e} \int \Psi_v' \Psi_v'' dr \end{aligned} \quad (86)$$

Dabei wurde das mittlere „elektronische Übergangsmoment“ $\overline{R_e} = \int P_e \Psi_e'^* \Psi_e'' d\tau_e$ gebildet unter der Annahme, dass R_e nur wenig mit r variiert.

2.3.3 Franck-Condon-Faktor

Dann bestimmt also das „Überlappungsintegral“ $\int \Psi_v' \Psi_v'' dr$ der Schwingungseigenfunktionen in den beiden kombinierenden elektronischen Zuständen die Größe des Übergangsmoments. Der Betrag des Überlappungsintegrals für eine bestimmte $v' - v''$ -Kombination hängt von der relativen Lage der Maxima und Knoten der Schwingungswellenfunktionen in jedem Zustand ab und folglich von der relativen Gestalt und Lage der beiden Potentialkurven.

$\int \Psi_v' \Psi_v'' dr$ ist z.B. dann besonders groß, wenn die Hauptmaxima von Ψ_v' und Ψ_v'' bei gleichen r -Werten liegen. ($v = 0$ -Niveaus besitzen das Hauptmaximum in der Nähe des Gleichgewichtsabstands, Niveaus $v > 0$ besitzen zwei Hauptmaxima, jeweils in der Nähe der klassischen Umkehrpunkte der Schwingungsbewegung.)

Das Absolutquadrat des Überlappungsintegrals

$$FC(v'_i, v''_k) = \left| \int \Psi_v' \Psi_v'' dr \right|^2 \quad (87)$$

nennt man Franck-Condon-Faktor. Er bestimmt die relativen Intensitäten der Schwingungsübergänge innerhalb eines elektronischen Übergangs (vgl. [4], Kap. 15.4.1).

Der Franck-Condon-Faktor kann in harmonischer Näherung explizit ausgerechnet werden, da sich die Wellenfunktionen schreiben lassen als:

$$\begin{aligned}\Psi_v &= N_v \cdot H_v(x) \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}R^2\right) \\ N_v &= \frac{1}{\sqrt{2^v v!} \sqrt{\pi}} \\ H_v(x) &= (-1)^v \exp(x^2) \frac{d^v}{dx^v} \exp(-x^2)\end{aligned}\tag{88}$$

Hierbei ist N_v der Normierungsfaktor und H_v sind die Hermiteschen Polynome. Die Variable x berücksichtigt den Abstand der Potentialminima von angeregtem und Grundzustand und lässt sich folgendermaßen definieren (vgl. [4], S. 10):

$$x = \frac{R - R_0}{\sqrt{\frac{\hbar}{\sqrt{\mu k}}}}\tag{89}$$

R_0 bezeichnet den Gleichgewichtsabstand der Potentiale (dieser muss nur beim angeregten Zustand berücksichtigt werden!), k ist die Kraftkonstante des harmonischen Oszillators und μ bezeichnet die reduzierte Masse des Jod-Moleküls.

3 Aufgabenstellung

Die Aufgabe, die mir im Zuge meiner Staatsexamensarbeit gestellt wurde, war es den *FP II* Versuch „Jod₂-Molekül“ zu einem *FP I* Versuch zu kürzen. Wichtig war dabei, dass nicht einfach Teile des Versuchs gestrichen wurden, sondern dass eine Modernisierung und somit eine Verkürzung des Messverfahrens durchgeführt wurde.

4 Die alte Versuchsanordnung

Der ursprüngliche Versuch war Bestandteil des *Fortgeschrittenen Praktikums Teil II*.

4.1 Ziel der Arbeit

Die Aufgabenstellung des Versuchs war in zwei Teile unterteilt, in eine Absorptions- und eine Emissionsmessung des Jod-Spektrums.

Anhand des aufgenommenen Absorptionsspektrum sollten die Schwingungsbanden des elektronischen Übergangs des Jod-Moleküls bestimmt werden. Aufgrund der hohen Auflösung des Monochromators konnten Schwingungsbanden verschiedener Progressionen identifiziert werden, das heißt von verschiedenen Grundzustandsniveaus aus. Aus diesen Werten konnten Schwingungskonstanten und Dissoziationsenergien jeweils für den angeregten und den Grundzustand

ermittelt werden. Außerdem sollte das Morse- Potential für den angeregten Zustand gezeichnet werden.

Anhand des Emissionsspektrums sollte das Franck- Condon- Prinzip verdeutlicht werden. Man zeichnete in ein harmonisches Potentialkurvenbild die theoretischen Wellenfunktionen des Übergangs und verglich die errechneten Intensitäten mit den gemessenen.

4.2 Versuchsaufbau und Durchführung

Der Versuchsaufbau der Absorptionsmessung ist in Abbildung (11) schematisch dargestellt.

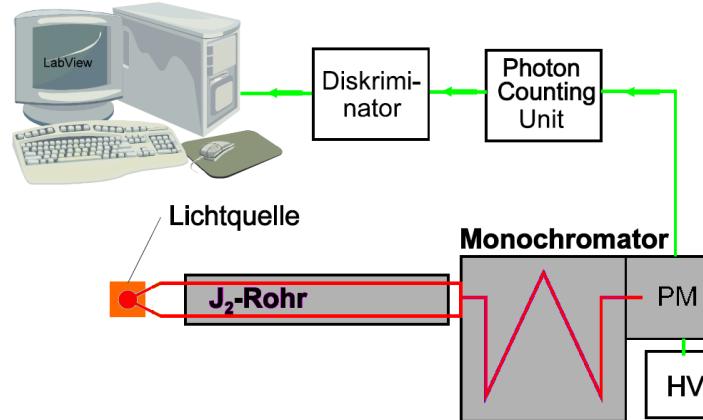


Abbildung 11: Schematischer Aufbau für die Absorptionsmessung: PM- Photomultiplier, HV- Hochspannungsquelle
Entnommen aus [7]

Als Lichtquelle diente für diesen Versuchsteil eine Halogenlampe, deren Licht durch das Jod-Rohr auf die Eingangsoffnung eines Monochromators fokussiert wurde. Hierzu dienten zwei Linsen. Das Licht wurde im Monochromator spektral zerlegt, von einem Photomultiplier verstärkt und über die Photon Counting Unit und den Diskriminatoren, mit denen das Signal des Photomultipliers weiter verbessert werden konnte, an den Computer gesendet. (Genaue Beschreibung aller genannten Elemente des Versuchsaufbaus siehe *Gerätebeschreibung*).

Bevor man mit der Aufnahme der Spektren starten konnte, musste man zuerst einige Messungen machen, um den Monochromator richtig einzustellen. Das war zum einen eine Messreihe um den Einfluss der Spaltbreite auf die Auflösung zu bestimmen und zum anderen eine Messreihe um die Abhängigkeit der Zeitkonstanten auf die Linienschärfe zu ermitteln. Danach wurde der Mo-

Die alte Versuchsanordnung

nochromator noch mithilfe einer Natriumdampflampe kalibriert. Für alle diese Messungen wurden ca. drei Stunden benötigt.

Das Absorptionsspektrum wurde in einem Bereich von $4950 - 6500\text{\AA}$ mit einer Schrittgeschwindigkeit des Monochromators von $2\frac{\text{\AA}}{\text{s}}$ aufgenommen. Diese Messung dauerte ca. 1,5 Stunden. Als Ergebnis wurde das folgende Spektrum aufgenommen:

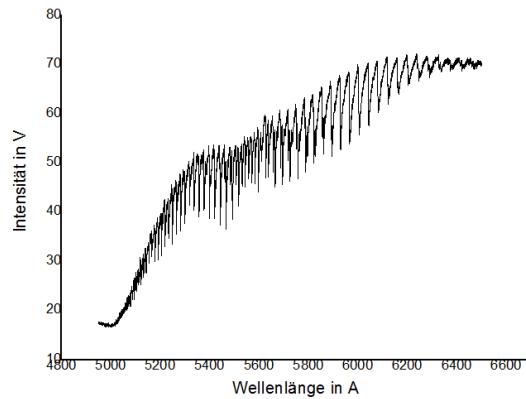


Abbildung 12: Absorptionsspektrum des Jod-Moleküls bei einer Wellenlänge von $4950-6500\text{\AA}$

Für die Emissionsmessung wurde der Aufbau, der in Abb. 13 schematisch skizziert ist, verwendet.

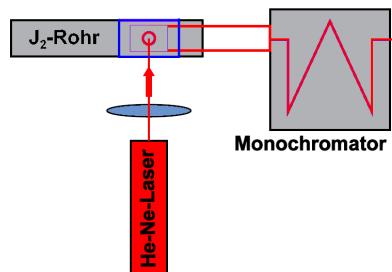


Abbildung 13: Schematischer Aufbau für die Emissionsmessung
Entnommen aus [7]

Die hier verwendete Lichtquelle ist ein Helium-Neon-Laser, der das Jod-Gas im Rohr anregt, so dass es beim Übergang in den Grundzustand Licht emittiert(Fluoreszenz). Diese Fluoreszenz wird mithilfe einer Linse in die Eintrittsöffnung des Monochromators fokussiert. Die weitere Verarbeitung des Spektrums geschieht wie bei der Absorptionsmessung, ist aber in Abbildung 13 nicht weiter skizziert.

Für die Emissionsmessung brauchte man keine vorbereitenden Messungen

mehr. Das Emissionsspektrum wurde in einem Bereich von $6000 - 8000 \text{ \AA}$ mit einer Schrittgeschwindigkeit des Monochromators von $1 \frac{\text{\AA}}{\text{s}}$ aufgezeichnet. Hierbei war es wichtig, den Bereich, in der die Resonanz des Lasers liegt ($6000 - 6400 \text{ \AA}$) getrennt vom Rest des Spektrums mit einer sehr viel geringeren Empfindlichkeit aufzunehmen. Diese Messung benötigte eine weitere Stunde und brachte das in Abbildung 14 zu sehende Ergebnis.

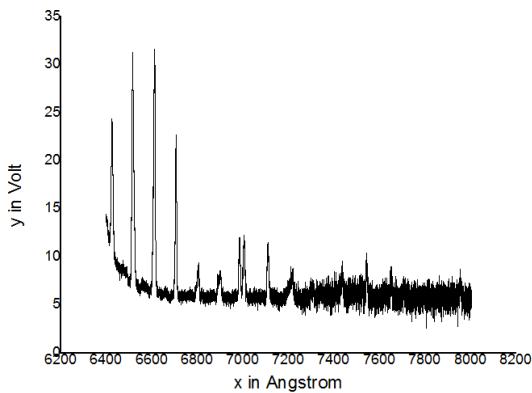


Abbildung 14: Emissionsspektrum des Jod- Moleküls bei einer Wellenlänge von $6400-8005 \text{ \AA}$

4.3 Fazit

Der hohe Zeitaufwand der Messungen begründete sich nicht durch die Komplexität des optischen Aufbaus, sondern durch die lange Messzeit, die der Monochromator benötigt, um ein Spektrum aufzuzeichnen. Der Schwerpunkt dieses Versuchs lag auf der Auswertung, bei der man viele für die Molekülphysik wichtige Zusammenhänge durch das Berechnen der Molekülkonstanten und das dafür notwendige Anwenden verschiedener Näherungsverfahren lernen konnte. Doch auch die Auswertung erforderte viel Zeit, da die Identifizierung der Banden eine sehr mühselige Arbeit ist, und da zur Berechnung der Konstanten viele Schritte nötig sind.

5 Verbesserungsprozess

Um die Versuchszeit zu verkürzen, hatte ich zwei Ansatzpunkte; Zum einen den Messprozess, der durch den Monochromator zu langen Wartezeiten führte, zum anderen die Aufgabenstellung für die Auswertung, die aufgrund ihrer Fülle an kleinen Arbeitsschritten ebenfalls sehr viel Zeit in Anspruch nahm.

Um den Messprozess zu verbessern, suchte ich nach einem Spektrometer mit einer kürzeren Messzeit. Dabei stieß ich auf die CCD- Spektrometer der Firma

Ocean Optics (genaue Beschreibung siehe *Gerätebeschreibung*). Bei der Auswahl des neuen Spektrometers war es wichtig, dass es sowohl eine hohe Empfindlichkeit (für die Emissionsmessung), als auch eine gute spektrale Auflösung (für die Absorptionsmessung) besitzt. Da die Fluoreszenz keine sehr hohe Intensität hat, benötigt man ein sehr empfindliches Spektrometer, um sie überhaupt nachweisen zu können. Nach Probemessungen mit drei verschiedenen Geräten war klar, dass es kein CCD- Spektrometer in meinem finanziellen Rahmen gab, dass die Fluoreszenz messen konnte. Zusätzlich benötigt man eine spektrale Auflösung von mindestens 0,6 nm, da es sonst sehr schwierig wird, die Schwingungsbanden im Absorptionsspektrum zu identifizieren. Abbildungen 15 und 16 zeigen daselbe Spektrum, aufgenommen mit dem Monochromator mit einer Auflösung von 0,02 nm, einem CCD- Spektrometer mit der Auflösung 0,6 nm und einem mit der Auflösung 0,8 nm. Bei beiden Aufnahmen mit den Spektrometern sieht man deutliche Unterschiede zu der Monochromatoraufnahme. Doch auch bei den beiden Spektrometern ist schon ein Unterschied zu erkennen: So können bei einer Auflösung von 0,8 nm 17 Banden der Progression $v'' = 0$ identifiziert werden, bei einer Auflösung von 0,6 nm sind es schon 27 Banden, was zu einer sehr viel genaueren weiteren Berechnung der Konstanten führt.

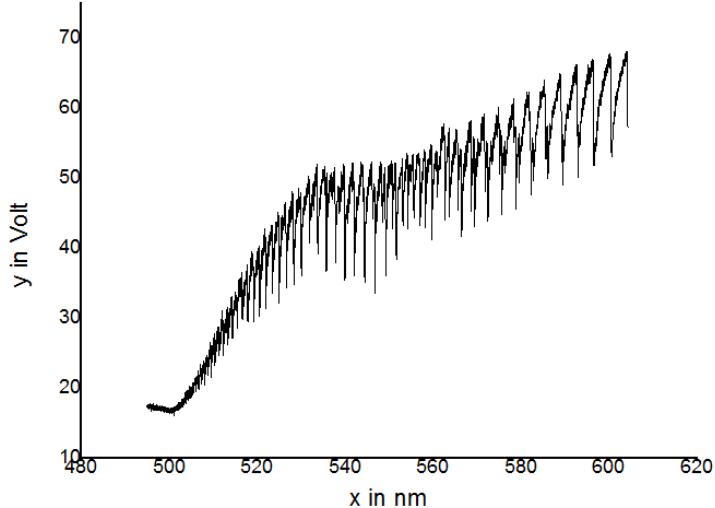


Abbildung 15: Mit dem Monochromator aufgenommenes Absorptionsspektrum im Bereich 490-620 nm bei einer spektralen Auflösung von 0,02 nm

So tauschte ich für die Absorptionsmessung den Aufbau aus Monochromator und Photomultiplier gegen das CCD- Spektrometer USB2000+, mit einer spektralen Auflösung von 0,4 nm, für die Emissionsmessung blieb aber der alte Aufbau bestehen.

Die Aufgabenstellung der Auswertung wurde folgendermaßen angepasst:

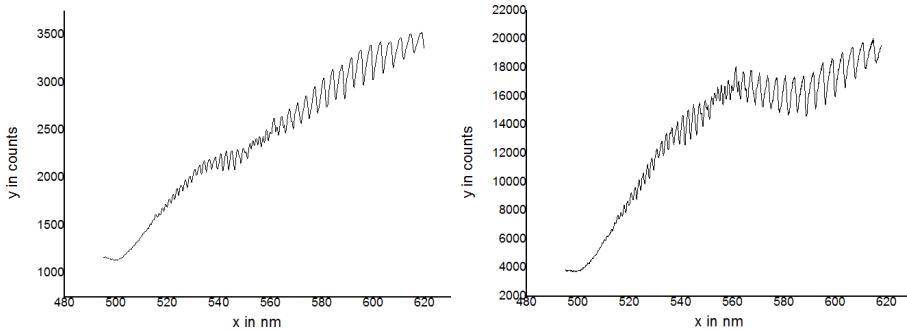


Abbildung 16: Mit den CCD-Spektrometern aufgenommenes Absorptionspektrum im Bereich 490-620 nm links: Bei einer spektralen Auflösung von 0,8 nm, rechts: Bei einer spektralen Auflösung von 0,6 nm

Anstatt für alle sichtbaren Progressionen die Schwingungsbanden zu identifizieren, wie es in der alten Aufgabenstellung der Fall war, werden in der neuen Aufgabenstellung alle Berechnungen nur für die Schwingungsbanden aus dem Grundzustandsniveau $v'' = 0$ vorgenommen. Die berechneten Konstanten bleiben dieselben. Es wird dadurch Zeit eingespart, dass bei der Berechnung über weniger Werte gemittelt werden muss.

Die Aufgabenstellung für die Emissionsmessung bleibt dieselbe, jedoch werden in der Versuchsanleitung ein paar Tipps zur Auswertung gegeben.

Da die Bestellung und Lieferung des neuen Spektrometers sich zeitlich in die Länge zog, wurde für das *Fortgeschrittenen Praktikum* im Herbst 2014 ein vorläufiger Versuch aufgebaut. Die Anleitung zu diesem Versuch befindet sich in Anlage 1.

Der Unterschied zwischen diesem Versuchsablauf und dem entgültigen bestand vor allem darin, dass die Emissionsmessung komplett weggelassen wurde. Die Aufgabenstellung wurde 1:1 aus dem alten Versuchsaufbau übernommen. Als zusätzlichen Durchführungsteil mussten die Spektren einer Natriumdampf-, einer Quecksilberdampf- und einer Halogenlampe vermessen werden.

Die Veränderung der Aufgabenstellung folgte hauptsächlich aus Gesprächen mit Studenten, die diesen vorläufigen Versuch durchgeführt hatte und ihren Einschätzungen über Zeitaufwand und Schwierigkeitsgrad.

Zusätzlich wurden auch Verbesserungen am Versuchsaufbau vorgenommen. Bei der alten Versuchsanordnung war es nötig das Jod-Rohr für die verschiedenen Messungen zu verschieben. Durch ein Umsetzen des Lasers muss das Jod-Rohr nun nicht mehr verschoben werden. Außerdem wurde ein Spiegel eingesetzt, um ein leichtes Umschalten zwischen den beiden Messgeräten zu ermöglichen. (Siehe Abb. 17 Nummer (5)). Um den Studenten die Aufgabenstellung zu verdeutlichen, wurde ein Poster erstellt (siehe Anlage 2).

6 Versuchsaufbau

Der gesamte Versuchsaufbau ist in Abbildung 17 dargestellt.

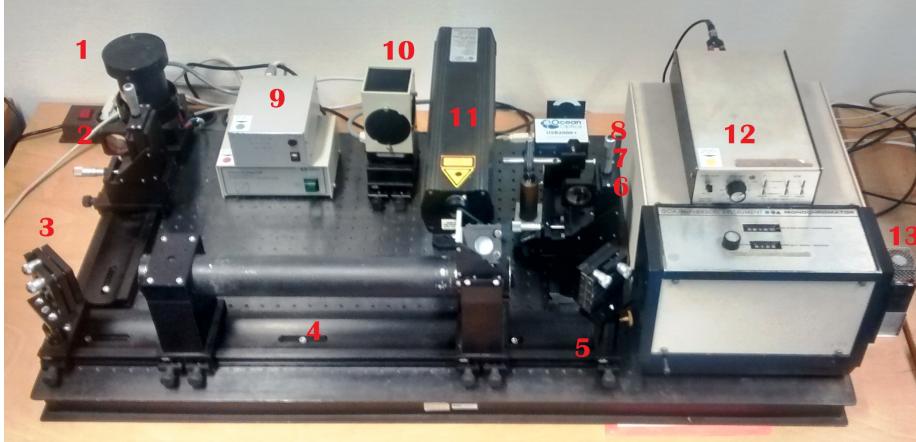


Abbildung 17: Versuchsaufbau, 1: Halogenlampe, 2: Linse, 3: Spiegel, 4: Jod-Rohr, 5: Spiegel, 6: Linse, 7: Filter, 8: Spektrometer, 9: Netzgeräte für die Lampen, 10: Quecksilberdampflampe, 11: Helium-Neon-Laser, 12: Monochromator, 13: Photomultiplier

Die einzelnen Komponenten werden nun getrennt nach ihrer Funktion bei der Absorptions- und Emissionsmessung vorgestellt.

6.1 Absorptionsmessung

Die folgenden Komponenten des Gesamtaufbaus werden für die Absorptionsmessung benötigt:

Die Versuchsanordnung besteht aus einer Halogenlampe (1), einer Linse ($f = 100 \text{ mm}$) (2) und einem Spiegel (3), die das Licht der Halogenlampe als paralleles Lichtbündel in das Jodrohr (4) lenken, einem Spiegel(5) , der das Licht Richtung Spektrometer (8) reflektiert, einer Linse ($f = 70 \text{ mm}$)(7), die das aus dem Rohr getretene Licht auf das Spektrometer fokussiert und einem Neutraldichtefilter (6), mit dem man die Intensität des Lichts abschwächen kann. Beide Linsen sind mithilfe von zwei Schrauben horizontal und vertikal verstellbar. Auch die Spiegel sind in zwei Ebenen verkippbar. Der Neutraldichtefilter schwächt das ankommende Licht gleichmäßig und ohne Wellenlängenabhängigkeit ab. Jodrohr, Halogenlampe und Spektrometer sind in der *Gerätebeschreibung* (siehe unten) näher beschrieben.

6.2 Emissionsmessung

Bevor die Emissionsmessung durchgeführt werden kann, muss zuerst eine Kalibrierung des Monochromators erfolgen, um herauszufinden, ob die vom Monochromator angezeigte Wellenlänge eine Abweichung zur tatsächlichen gemesse-

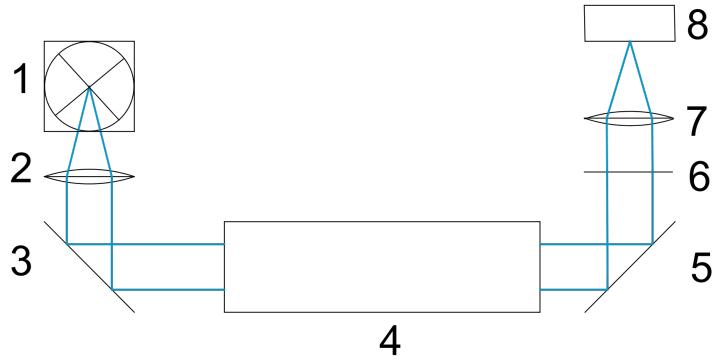


Abbildung 18: Schematischer Aufbau der Absorptionsmessung: 1: Halogenlampe, 2: Linse, 3: Spiegel, 4: Jod-Rohr, 5: Spiegel, 6: Filter, 7: Linse, 8: Spektrometer

nen Wellenlänge aufweist (mehr dazu im Kapitel *Durchführung*). Dies geschieht mit folgendem Aufbau:

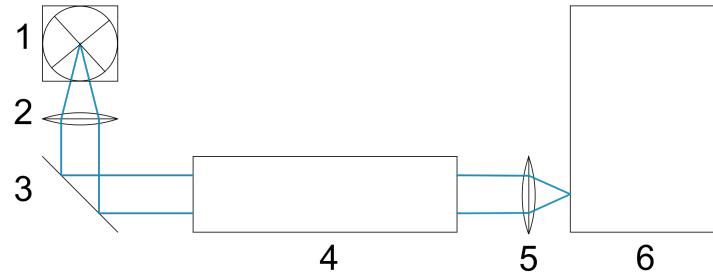


Abbildung 19: Schematischer Aufbau für die Kalibrierung des Monochromators: 1: Quecksilberdampflampe, 2: Linse, 3: Spiegel, 4: Jod-Rohr, 5: Linse, 6: Monochromator

Dieser Aufbau ist ähnlich dem für die Absorptionsmessung. Eine Quecksilberdampflampe (1) strahlt Licht ab, das von einer Linse ($f = 100\text{mm}$) (2) als paralleles Lichtbündel über einen Spiegel (3) in das Jod-Rohr (4) gelenkt wird. Hinter dem Rohr wird es von einer weiteren Linse ($f = 70\text{mm}$) (5) in die Eintrittsöffnung des Monochromators (6) fokussiert. Nach dem Monochromator folgen noch weitere Bauteile zur Datenauswertung. Diese, der Monochromator und die Quecksilberdampflampe werden in der *Gerätebeschreibung* näher beschrieben. Bei den Wellenlängen, bei denen Quecksilber Licht emittiert, absorbiert das Jod nicht, so dass das Emissionsspektrum des Quecksilber gemessen werden kann ohne das Jod-Rohr entfernen zu müssen.

Nachdem die Kalibrierung abgeschlossen ist, wird der in Abbildung 20 dargestellte Aufbau für die Messung benutzt:

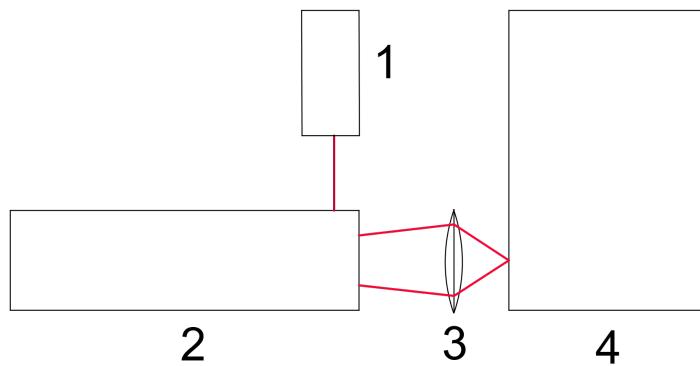


Abbildung 20: Schematischer Aufbau der Emissionsmessung, 1: Laser, 2: Jod-Rohr, 3: Linse, 4: Monochromator

Der Aufbau besteht aus einem Helium-Neon-Laser (1), der senkrecht zum Jod-Rohr (2) aufgestellt ist. Oben auf dem Rohr ist ein Spiegel montiert, der in zwei Richtungen verstellbar ist. Das Licht des Lasers wird von diesem Spiegel in das Jod-Rohr geleitet und kann mithilfe der zwei Schrauben so justiert werden, dass es das Jod-Rohr genau senkrecht und mittig durchquert. Die durch den Laser im Jod-Rohr angeregte Fluoreszenz tritt durch die Öffnung am Rohr aus und wird über eine Linse ($f = 70\text{ mm}$) (3) auf den Monochromator (4) fokussiert. Hinter den Monochromator sind weitere Bauteile geschaltet, die für die Datenverarbeitung zuständig sind. Der genaue Aufbau der Datenverarbeitungseinheit, so wie eine genaue Beschreibung von Laser und Monochromator sind in der *Gerätebeschreibung* (siehe unten) zu finden.

6.3 Gerätebeschreibung

6.3.1 Lampen

Die **Halogenlampe** wurde hier als Lichtquelle für die Absorptionsspektroskopie gewählt, da sie kontinuierliches Licht in ausreichender Intensität auf dem kompletten betrachteten Spektralbereich aussendet. In den Wellenlängenbereichen, in denen das Jod auf dem Übergang absorbiert, ist die nachgewiesene Intensität der Lampe verringert.

Zusätzlich zu dieser Lampe steht noch eine Quecksilberdampflampe zur Verfügung. Die **Quecksilberdampflampe** hat ein diskretes Emissionsspektrum, das im Wellenlängenbereich von 421-617 nm folgende intensive Spektrallinien besitzt:

6.3.2 Laser

Der zur Verfügung stehende Laser ist ein Helium- Neon- Laser. Es handelt sich hierbei um einen Gaslaser (Mischungsverhältnis He:Ne 5:1). Er emittiert konti-

λ [nm]	435,83	546,07	576,96	579,07
Bezeichnung	g- Linie	e- Linie	orangene Doppellinie	

Tabelle 1: Sichtbare Spektrallinien der Hg- Lampe
Quelle: NIST atomic spectra database

nuierliches Licht der Wellenlänge 632,8 nm. Der Pumpvorgang geschieht durch eine Gasentladung. Der He- Ne- Laser ist ein 4- Niveau- Laser, was zum Vorteil hat, dass die Besetzungsinverson schon bei sehr wenigen angeregten Neon- Atomen gegeben ist. Durch das Pumpen werden Helium- Atome angeregt und in einem metastabilen Zustand gespeichert. Durch Stöße geben diese ihre Energie an die Neon- Atome ab. Diese zerfallen in einen unbesetzten Zwischenzustand und emittieren die Laserstrahlung, danach zerfallen sie weiter bis die Atome wieder im Grundzustand angekommen sind.

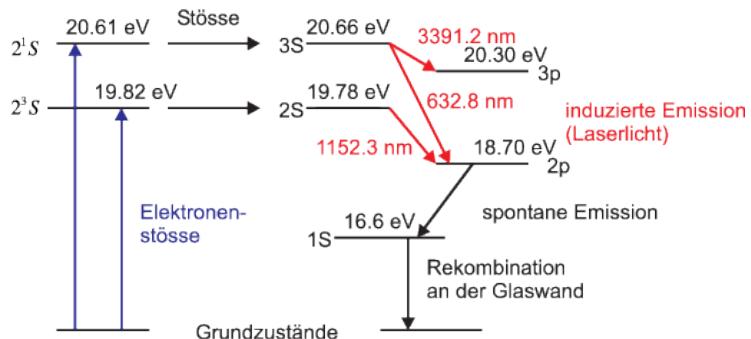


Abbildung 21: Veranschaulichung der vier Niveaus des Helium- Neon- Lasers

Quelle: <http://wwwex.physik.uni-ulm.de/lehre/ap-2012/ap-20122334x.png>

6.3.3 Jod-Rohr

Das Jod-Rohr besteht aus einem Glasrohr mit 50 cm Länge und 4 cm Durchmesser, in dem sich einige Jodkörnchen befinden. Der Dampfdruck im Rohr liegt bei Zimmertemperatur bei 0,5 Torr. Um dieses Rohr herum befindet sich ein Metallzylinder, der vor Streulicht schützen soll. Am hinteren Ende des Zylinders befindet sich eine Lochblende, mit der die aus dem Rohr austretende Intensität reguliert werden kann. An einer Seite des Rohrs befindet sich ein kleiner Aufbau aus einem Spiegel mit zwei Justierschrauben. Dieser Teil des Rohrs wird für die Emissionsmessung benötigt; Über den in zwei Richtungen verkippbaren Spiegel wird das Laserlicht so justiert, dass es durch eine vertikale Bohrung in das Rohr fällt.

Jod steht im Periodensystem der Elemente an 53. Stelle, hat eine relative Atommasse von 126,9u und eine Dichte von 4,93 g cm⁻³. Die Siedetemperatur von

Jod liegt bei 184,25 °C. [13]

Für diesen Versuch wurde das Jodmolekül ausgesucht, da es im sichtbaren Spektralbereich ausgedehnte Absorptionsbandensysteme besitzt. Anders als bei Brom und Chlor, auf die diese Eigenschaft ebenfalls zutrifft, hat Jod den zusätzlichen Vorteil, dass es in der Natur nur ein einziges stabiles Isotop gibt. Wenn mehrere Isotope eines Moleküls vorliegen, vermischen sich die Bandenstrukturen und sind nicht mehr so gut zu erkennen.

Trotz der hohen Siedetemperatur liegen auch bei Raumtemperatur schon genug der Jod-Moleküle in der Gasphase vor, so dass man gute Messergebnisse bekommt. Zusätzliches Heizen des Rohres führt zu einigen technischen Problemen, so dass im Versuchsaufbau darauf verzichtet wurde [1].

6.3.4 Spektrometer

Als *Charge Coupled Device* (CCD) bezeichnet man ein lichtempfindliches, elektronisches Bauteil, das auf dem inneren Photoeffekt beruht. Es besteht aus dotierten Halbleitern. Ein einfallendes Photon erzeugt ein Elektronen-Loch-Paar. Das Elektron kann aufgrund der angelegten Spannung jedoch nicht abfließen, sondern wird im Potentialtopf gespeichert. Die gespeicherte Menge an Elektronen ist direkt proportional zur Photonenmenge. Durch Öffnen des Potentialtopfes kann die gespeicherte Menge Elektronen ausgelesen werden.

Eingesetzt werden diese Bauteile zum Beispiel in Digitalkameras, Scannern und Spektrometern.

Unser CCD-Spektrometer ist das USB2000+ von der Firma Ocean Optics. Durch den Eintrittsspalt gelangt das Licht ins Innere des Spektrometers, wo es über einen Spiegel auf ein Gitter gelenkt wird. Durch das Gitter wird das Licht spektral aufgespalten und über einen weiteren Spiegel auf das CCD reflektiert, so dass das Spektrum ausgelesen werden kann. Das Spektrometer wird über ein USB-Kabel mit dem Computer verbunden und das Spektrum kann mit der Software *SpectraSuite* weiterverarbeitet werden (siehe Abschnitt *Programme*). Unser Spektrometer verfügt über einen 5 μm Eintrittsspalt, hat einen Wellenlängenbereich von 400-719 nm und eine spektrale Auflösung von 0,4 nm.

6.3.5 Monochromator

Der vorliegende „EUE-700 Scanning Monochromator“ der Firma Heath besteht aus zwei separaten Teilen; einer größeren Monochromator-Einheit, in der sich das optische System, sowie Motoren und Mechanik zum Antrieb befinden, und einer kleineren Kontrolleinheit, die die Elektronik zur Kontrolle der Motoren beinhaltet. Es handelt sich bei diesem Gerät um einen Gitter-Monochromator, das bedeutet, dass das einfallende Licht durch ein Gitter spektral aufgefächert wird. Hierbei wird die Wellenlängenabhängigkeit der Beugung am Gitter ausgenutzt.

Aufbau der Monochromator- Einheit

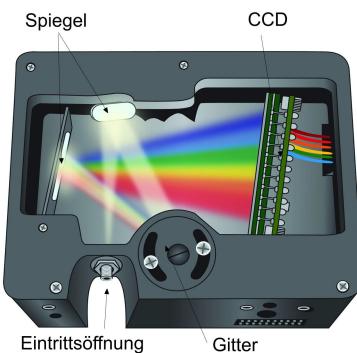


Abbildung 22: Innerer Aufbau des USB2000+ Spektrometers
 Quelle: OceanOptics Germany GmbH

Durch einen Spalt (1) tritt das Licht in den Monochromator. Dort wird es über zwei Spiegel - einen Planspiegel (2) und einen Hohlspiegel (3) - auf ein Gitter reflektiert. Das Gitter dient dazu eine bestimmte Wellenlänge im Spektrum des einfallenden Lichts herauszufiltern, die dann über zwei weitere Spiegel (2),(3) durch den Austrittsspalt (5) in den Photometer geleitet wird. Mithilfe der Kontrolleinheit kann man das Gitter auf verschiedene Wellenlängen eingestellen, so dass das Spektrum des einfallen Lichts durchgefahrene werden und die Intensität für jede Wellenlänge mit dem Photometer aufgezeichnet werden kann. Eintritts- und Austrittsspalt des Monochromators sind gekoppelt verstellbar.

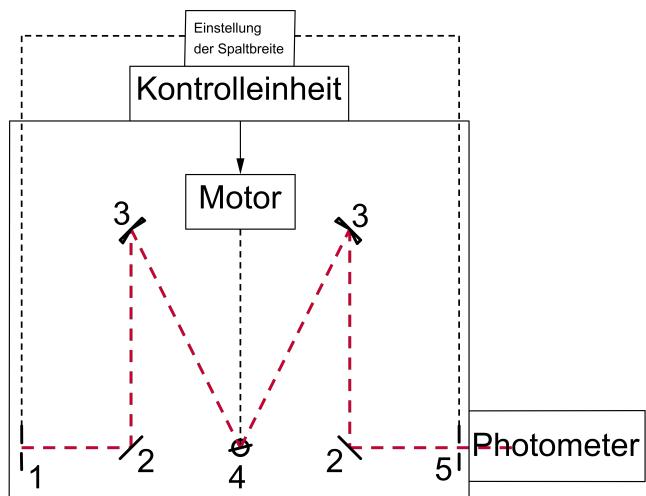


Abbildung 23: Schematischer Aufbau des Monochromators, 1: Eintrittsspalt, 2: Planspiegel, 3: Hohlspiegel, 4: Gitter, 5: Austrittsspalt

Durch die optische Symmetrie dieser Anordnung ist die Aberration im Bild sehr gering. Durch die Anordnung mit zwei Planspiegeln und zwei Hohlspiegeln liegen Eintritts- und Austrittsstrahl auf einer Ebene. Die Hohlspiegel haben eine Brennweite von 35 cm. Das Gitter hat eine Abmessung von 48mm x 48mm mit 1800 Strichen pro mm. Das theoretische Auflösungsvermögen

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = N \cdot n \quad (90)$$

mit N : Strichzahl, n : Ordnung (hier $n = 1$), des Gitters beträgt $0,2\text{\AA}$ im gesamten Messbereich. Die Spaltbreite kann zwischen $5 - 2000\mu\text{m}$ eingestellt werden. Die Spalthöhe beträgt 12mm .

Kontrolleinheit

Mithilfe der Kontrolleinheit kann das Gitter auf verschiedene Wellenlängen eingestellt werden. Es gibt einen Schnelllaufmotor, über den man eine bestimmte Wellenlänge einstellen kann. Dazu benutzt man die Slew Increase- bzw. Slew-Decrease- Hebel. Für das Durchfahren des Spektrums gibt es einen Schrittmotor, der die Wellenlänge in Schritten von 0.1\AA vergrößert. Die Geschwindigkeit, mit der das Spektrum durchgefahrt wird kann zwischen 0.05 und $20\frac{\text{\AA}}{\text{s}}$ eingestellt werden.

6.3.6 Photomultiplier

Der Photo- Sekundärelektronenvervielfacher (Photomultiplier) dient zur Verstärkung eines eingehenden Signals. So können auch sehr geringe Lichtmengen nach dem Durchtritt durch den Photomultiplier von einem Detektor gemessen werden. Der Aufbau des Photomultipliers ist in Abb. 24 skizziert.

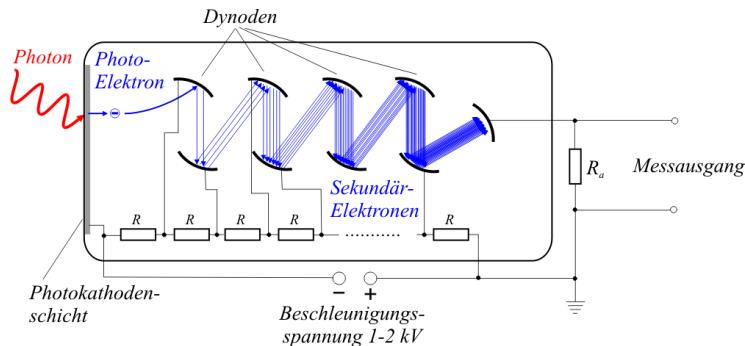


Abbildung 24: Prinzip des Photomultipliers

Quelle: <http://de.wikipedia.org/wiki/Photomultiplier>

Trifft ein Photon auf die Festkörperoberfläche, die als Photokathode dient, so wird ein Photoelektron aus der Kathode herausgelöst. Durch eine Spannung U_1 wird das Photoelektron auf eine speziell geformte Elektrode (die *Dynode*) beschleunigt. Dort werden pro einfallendem Elektron 3-10 Sekundärelektronen

abgelöst, die genaue Anzahl ist Abhängig von der angelegten Beschleunigungsspannung U_1 . Die Elektronen werden jetzt durch eine Spannung U_2 auf eine zweite Dynode beschleunigt, wo wieder weitere Elektronen ausgelöst werden. So erzeugt jedes einfallende Photon einen Elektronenstrom, der am Messausgang des Photomultipliers weiterverarbeitet werden kann. (vgl. auch [2] S. 33f)

An den Photomultiplier wird eine Betriebsspannung von 1000 V angelegt, außerdem verfügt das Gerät über eine Peltierkühlung, die ebenfalls vor Beginn einer Messung angeschaltet werden muss. (Nähtere Details siehe [1], S.42)

6.3.7 Photon Counting Unit

Das Signal aus dem Photomultiplier durchläuft den Photometer (*Photon Counting Unit*) und wird dort in ein digitales Signal umgewandelt, das von einem Computer ausgelesen werden kann. Ein Schaltbild der Photon Counting Unit ist in Abbildung 25 zu sehen. Von links kommt das Eingangssignal direkt vom Photomultiplier (*PMT INPUT*). Mithilfe des Diskriminators kann das Signal bei seiner Umwandlung weiter modifiziert werden (siehe unten). Das Ausgangssignal (*OUTPUT*) wird an den Computer gesendet. Nähtere Details zur Funktionsweise des Photometers befinden sich in der Anleitung der Photon Counting Unit im Ordner beim Versuch.

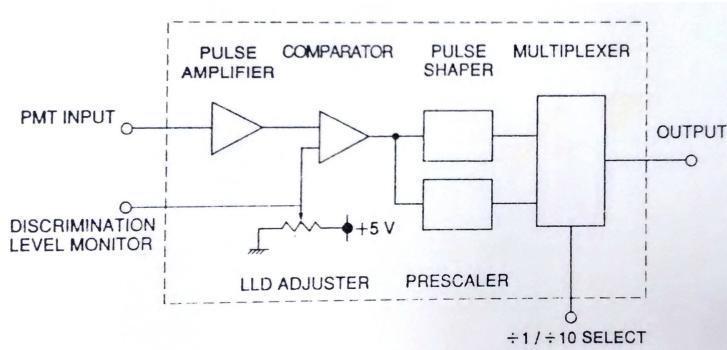


Abbildung 25: Schaltbild der Photon Counting Unit

Quelle: Anleitung der Photon Counting Unit

6.3.8 Diskriminator

Mithilfe des Diskriminators kann das Signal des Photomultipliers auf seinem Weg durch das Photometer weiter bearbeitet werden. Es gibt eine Diskriminatorschwelle (1), über die eingestellt werden kann, ab welcher Energie die Elektronen detektiert werden. Es kann eingestellt werden, wie viele Photonen pro Sekunde das Photometer detektieren soll, hierzu dienen die Knöpfe (4). Zusätzlich kann der prozentuale Fehler der Zählrate (Standardabweichung) bestimmt werden. Dazu dienen die Knöpfe (3). Aus Standardabweichung und Zählrate errechnet sich die Zeitkonstante (2) der Zählung. Diese liegt zwischen $0,01 - 10^3$

Sekunden. Über eine Anzeige (5), kann die Intensität der gemessenen Strahlung angezeigt werden, allerdings ist diese Anzeige zu ungenau, um die Messungen auszuwerten.



Abbildung 26: Diskriminator, 1: Diskriminator-Level, 2: Zeitkonstante, 3: Standardabweichung, 4: Zählrate, 5: Anzeige

6.4 Software

6.4.1 SpectraSuite

Die vom Spektrometer aufgenommenen Signale können mit der Software *SpectraSuite* am Computer ausgelesen werden. Ist das Spektrometer mit dem Computer verbunden, so erscheint es in der linken Spalte des Programmfensters. Man kann nun auf dem Bildschirm direkt das übermittelte Spektrum sehen. Um das Spektrum weiter zu verbessern, kann man in der oberen Leiste einige Einstellungen vornehmen:

Integrationszeit: Durch Einstellen der Integrationszeit legt man fest, über welche Zeitspanne die auf dem CCD ankommenen Photonen gezählt werden. Man kann hiermit also die Intensität des Spektrums verändern, um peaks mit geringer Intensität sichtbar zu machen, oder ein übersteuertes Signal herunter zu regeln.

Scans zur Mittelwertbildung: Mit dieser Einstellung wird festgelegt, wie viele Spektren vermessen werden sollen, um aus deren Mittelwert das angezeigte Spektrum zu ermitteln. Diese Funktion kann helfen eine glattere Kurve zu bekommen.

In der Symbolleiste direkt über dem Spektrum kann man mithilfe der Lupen in das Spektrum hinein und hinaus zoomen, oder einen interessanten Bereich zum Vergrößern auswählen (Lupe mit Kästchen).

6.4.2 JodAnalog

Für die Auswertung des Emissionsspektrums benötigt man das Programm *JodAnalog*.

Bevor man eine Messung starten kann, müssen zuerst einige Einstellungen am Computerprogramm vorgenommen werden. Als Erstes sollte man in der Registerkarte *Parameter* den Hebel nach rechts stellen. Die x-Achse zeigt dann keine zeitabhängige Skala mehr, sondern eine wellenlängenabhängige. Die Startwellenlänge des Monochromators kann auf der Registerkarte eingegeben werden. Auf der Registerkarte *Datei* muss ein Speicherort für die Messdaten festgelegt

Aufgabenstellung

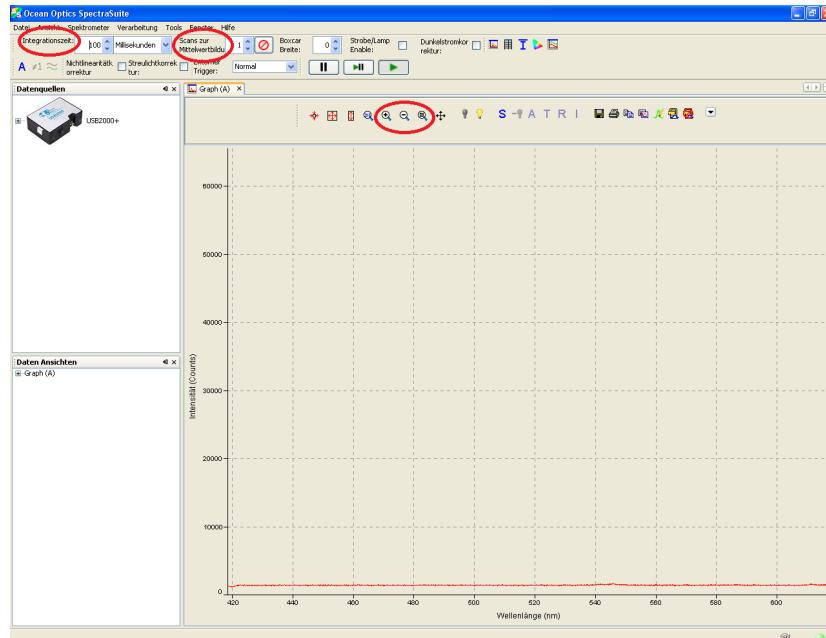


Abbildung 27: Screenshot des Startbildschirms des Programms SpectraSuite, die im Text beschriebenen Einstellungen sind rot markiert

werden. Sind diese beiden Einstellungen vorgenommen worden, kann man eine *Datenaufnahme starten*. Nach Drücken dieses Knopfes befindet sich das Programm im Standby- Modus. Stellt man nun das schrittweise Durchfahren des Monochromators ein, läuft das Programm automatisch mit. Beim Anhalten des Monochromators, stoppt auch die Messung am Computer. Wichtig ist, dass man nach der Beendigung der Messung den Knopf *Aus* drückt, da die Daten sonst nicht abgespeichert werden.

7 Aufgabenstellung

7.1 Absorption

1. Nehmen Sie das Absorptionsspektrum des Jod-Moleküls mit dem CCD-Spektrometer auf.
2. Identifizieren Sie die Schwingungsbanden der Progression $v'' = 0$
3. Berechnen Sie die Schwingungskonstanten ω'_e und $\omega'_e x'_e$ aus dem Birge-Sponer-Plot.
4. Berechnen Sie die Dissoziationsenergie D_e auf zwei verschiedene Arten:
 - a- Über die Näherung des Morse- Potentials
 - b- Exakt, über die Termdifferenzen

Aufgabenstellung

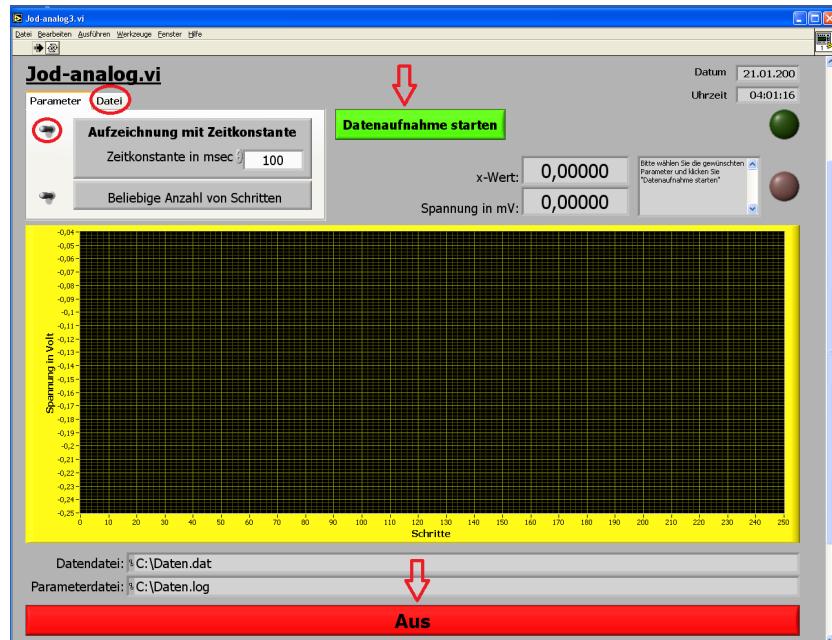


Abbildung 28: Screenshot des Startbildschirms des Computerprogramms JodAnalog, die im Text beschriebenen Funktionen sind rot markiert

5. Berechnen Sie die Anregungsenergie T'_e und die Energie, bei der das Jod-Molekül dissoziert E_{diss}
6. Zeichnen Sie das Morse-Potential für den angeregten Zustand.

7.2 Emission

1. Nehmen Sie das Spektrum der Quecksilberdampflampe in einem Bereich von $4000 - 6000\text{\AA}$ auf, um den Monochromator kalibrieren zu können.
2. Zeichnen Sie das Emissionsspektrum des Jod-Moleküls mit dem Monochromator in einem Bereich von $6000 - 8000\text{\AA}$ auf.
3. Führen Sie die Kalibrierung des Monochromators durch.
4. Identifizieren Sie den vom Laser angeregten Übergang.
5. Berechnen Sie für mindestens fünf Linien die Franck-Condon-Faktoren und vergleichen die zu erwartenden relativen Intensitäten mit denen Ihrer Messung.

10 Literatur

- [1] K. BITSCH: *Aufbau einer Apparatur fürs Fortgeschrittenen Praktikum: „Untersuchung der Schwingungsstruktur des $B^3\Pi_{0u}^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ - Übergang beim I_2 - Molekül“*, Staatsexamensarbeit, Freiburg 1977
- [2] W. DEMTRÖDER: *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin 2000
- [3] H. HAKEN, H.C. WOLF: *Atom- und Quantenphysik- Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, 8. Auflage, Springer Verlag, Berlin 2004
- [4] I. V. HERTEL, C.-P. SCHULZ: *Atome, Moleküle und optische Physik 2*, Springer Verlag, Berlin 2010
- [5] G. HERZBERG: *Spectra of Diatomic Molecules*, 1950
- [6] G.W.KING: *Spectroscopy and Molecular Structure*, 1964
- [7] M. KÖHLI: *Versuchsanleitung Fortgeschrittenen Praktikum Teil II: J_2 -Molekül*, Freiburg Juni 2012
- [8] G. LONG, T.J. ZIELINSKI: *The Iodine Spectrum*, Indiana, USA 1997
- [9] MATHIESON, REES: *Electronic States and Potential Energy Diagrams of the Jodine Molecule*, Journal of Chemical Physics 25, 1956
- [10] RANK, RAO: *Molecular Constants of the Ground State of I_2* , Journal of Molecular Spectra 13, 1964
- [11] STEINFELD ET AL.: *Spectroscopic Constants an Vibrational Assignment for the $B^3\Pi_{0u}^+$ State of Jodine*, Journal of chemical Physics 42, 1965
- [12] R.N.ZARE: *Calculation of Intensity Distribution in the Vibrational Structure of Electronic Transitions: The $B^3\Pi_{0u}^+ - X^1\Sigma_g^+$ Resonance Series of Molecular Jodine*, Journal of chemical Physics 40, 1964
- [13] <http://www.periodensystem.info/elemente/iod/>, abgerufen am 26.09.2014
- [14] <http://de.wikipedia.org/wiki/Molek%C3%BClspektroskopie> abgerufen am 29.09.2014
- [15] <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4>, Kapitel III und IV abgerufen am 11.08.2014

11 Anlagen

1. Versuchsanleitung für den vorläufigen Versuch im Sommersemester 2014
2. Poster
3. Identifizierte Schwingungsbanden, Wellenzahlen und Termdifferenzen mit Fehlern
4. Berechnung der Wellenzahlen aus den Theoriewerten für die Auswertung der Emissionsmessung
5. Versuchsanleitung

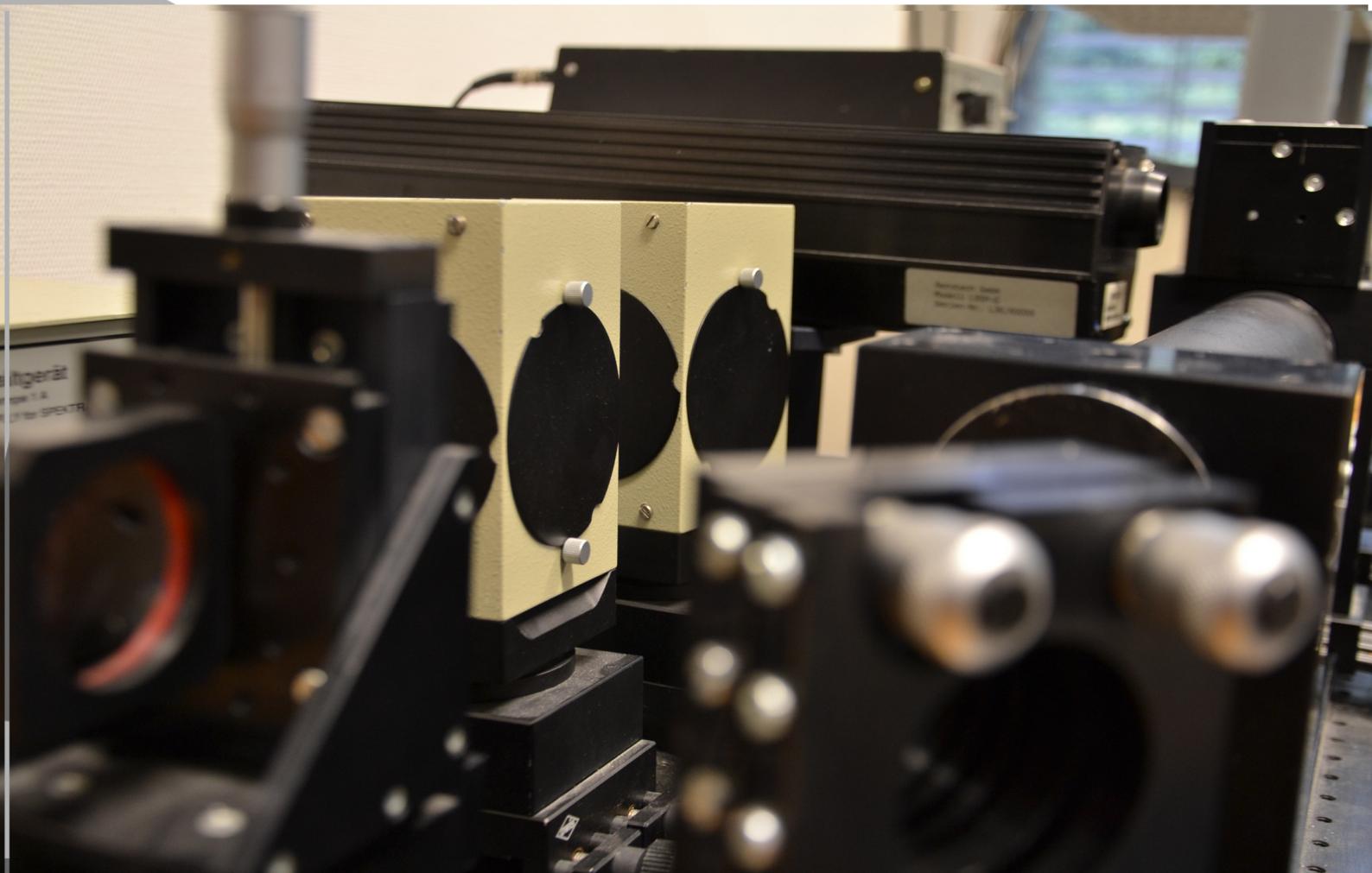


Versuchsanleitung

Fortgeschrittenen Praktikum

Teil I

J₂-Molekül



FORTGESCHRITTENEN PRAKTIKUM I

M.MEYER (8/2014)

J₂-Molekül

INSTITUT FÜR MATHEMATIK UND PHYSIK
ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT
FREIBURG IM BREISGAU

11. AUGUST 2014

Inhaltsverzeichnis

1 Ziel des Versuchs	1
2 Aufgabenstellung	1
3 Theorie	2
3.1 Elektronische Übergänge	2
3.2 Franck- Condon- Prinzip	2
3.3 Born-Oppenheimer-Näherung	3
3.4 Morse- Potential	3
3.5 Das Jod- Rohr	4
3.6 CCD- Spektrometer	5
4 Versuchsanordnung	6
4.1 Lampen	6
4.2 SpectraSuite	7
5 Versuchsdurchführung	7
5.1 Kalibrierung des Spektrometers	7
5.2 Spektrum der Halogenlampe	7
5.3 Absorptionsspektrum von Jod	7
6 Auswertung	8
7 Literatur	10

1 Ziel des Versuchs

Dieser Versuch stellt eine Einführung in die Molekülspektroskopie dar. Am Beispiel des J₂ Moleküls soll erlernt werden, wie aus den Spektren Informationen über Molekülkonstanten und damit über die innermolekularen Wechselwirkungskräfte gewonnen werden können.

2 Aufgabenstellung

1. Untersuchen Sie das Spektrometer mithilfe der Spektrallampen auf eventuelle lineare Abweichungen (Kalibrierung).
2. Bestimmen Sie das charakteristische Spektrum einer Halogenlampe.
3. Nehmen Sie das Absorptionsspektrum von Iod auf.
4. Identifizieren Sie die Schwingungsübergänge des Jod- Moleküls anhand des aufgenommenen Spektrums.
5. Bestimmen Sie die Schwingungskonstanten und die Dissoziations-Energien des angeregten und des Grundzustands.
6. Zeichnen Sie das Morse- Potential für den angeregten Zustand.

3 Theorie

Physikalische Grundlagen

3.1 Elektronische Übergänge

Der Grundzustand des Jodmoleküls heißt ${}^1\Sigma_{og}^+$.

Folgende Auswahlregeln muss man berücksichtigen, wenn man mögliche Übergänge identifizieren will:

- $g \leftrightarrow u, g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u$
- $\Delta M_J = 0, +1, -1$
- $\Delta \Lambda = 0, +1, -1$
- $\Delta S = 0$

Hierbei bezeichnet M_J die magnetische Quantenzahl, Λ den Gesamtdrehimpuls und S den Gesamtspin der Elektronen.

Wenn man sich nun noch die Intensitäten der in Betracht kommenden Übergänge anschaut, bleibt schließlich nur noch ein Übergang übrig, der von unserem Spektrometer erfasst werden kann [1]



Die Struktur von Molekülubergängen sieht folgendermaßen aus:

Der gesamte elektronische Übergang besteht aus einem System von Schwingungsbanden, deren relative Intensitäten durch die Franck- Condon- Faktoren (s.u.) gegeben sind.

Innerhalb dieser Schwingungsbanden gibt es weitere Linien, die von den Rotationsübergängen herrühren. Diese Rotationsübergänge sind allerdings für unseren Versuch nicht relevant.[7]

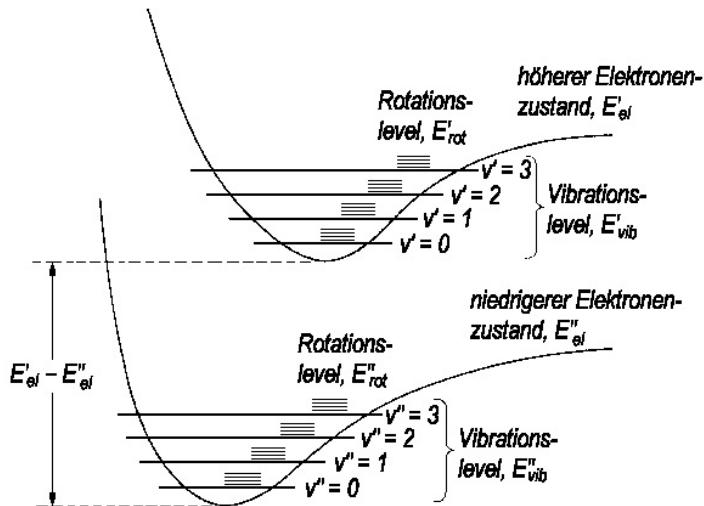


Abbildung 1: Veranschaulichung von elektronischen, Schwingungs- und Rotationsübergängen
Quelle: [12]

3.2 Franck- Condon- Prinzip

Das Franck- Condon- Prinzip beruht darauf, dass ein elektronischer Übergang so schnell vor sich geht, dass er die langsamer ablaufende Bewegung und die kinetische Energie des Kerns nicht beeinflusst. Daher erscheint der elektronische Übergang im Potentialkurvendiagramm als senkrechte Linie (vgl. Abbildung 2).

Das Franck-Condon-Prinzip trifft eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs. Ein elektronischer Übergang ist umso wahrscheinlicher, desto ähnlicher sind die Potentialkurven des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands sind (besonders wichtig ist, dass die Minima ungefähr beim gleichen Kernabstand liegen).

Quantenmechanisch ist die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang durch den Franck-Condon-Faktor

$$FC(v_i, v_k) = \left| \int \psi_{vib}(v_i) \psi_{vib}(v_k) dR \right|^2 \quad (2)$$

bestimmt. Hier bezeichnet ψ_{vib} die normierte Schwingungswellenfunktion, v_i und v_k bezeichnen den Grundzustand und den angeregten Zustand [7].

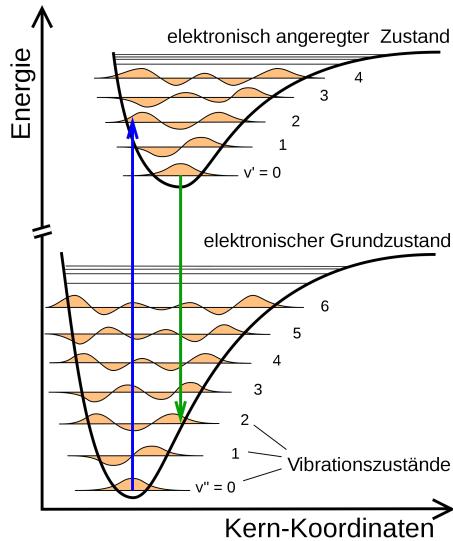


Abbildung 2: Veranschaulichung des Franck-Condon-Prinzips
Quelle: <http://de.wikipedia.org/wiki/Franck-Condon-Prinzip>

3.3 Born-Oppenheimer-Näherung

Diese Näherung vereinfacht die Wellenfunktion eines Moleküls, indem Kern- und Elektronenbewegung getrennt betrachtet werden. So kann die Gesamtwellenfunktion als Produkt der Einzelfunktionen geschrieben werden:

$$\Psi(r_i, R_j) = \chi(R_j) \cdot \Psi_k^0(r_i, R_j) \quad (3)$$

Mit:

$\chi(R_j)$: Wellenfunktion der Kernbewegung

$\Psi_k^0(r_i, R_j)$: elektronische Wellenfunktion

Grundlage dieser Näherung ist die Tatsache, dass die Kernbewegung aufgrund der sehr viel höheren Masse sehr viel langsamer abläuft als die der Elektronen. Die Elektronenhülle kann sich also sofort auf einen neuen Kernabstand einstellen und wird durch die Geschwindigkeit der Kernbewegung kaum beeinflusst [7].

3.4 Morse-Potential

Für ein nicht rotierendes Molekül hängt die Schwingungswellenfunktion nur noch von der Form der potentiellen Energie ab. Um das reale Potential möglichst gut zu nähern, kann man ein Parabelpotential verwenden. Dieses beschreibt den Verlauf sehr gut in der Nähe des Minimums, weicht jedoch gerade für

große Kernabstände deutlich vom realen Verlauf ab.

Um das Potential - und vor allem seine Annäherung an die Dissoziationsenergie für große Kernabstände - besser beschreiben zu können, benutzt man das Morse-Potential:

$$E_{pot}(R) = E_D \times [1 - e^{-a(R-R_e)}]^2 \quad (4)$$

Diese Näherung beschreibt das reale Potential sehr gut für $R \rightarrow \infty$ und in der Nähe des Minimums $R = R_e$. Für $R \ll R_e$ ist die Näherung nicht gut.

Abbildung 3 zeigt die drei Potentiale im Vergleich [7].

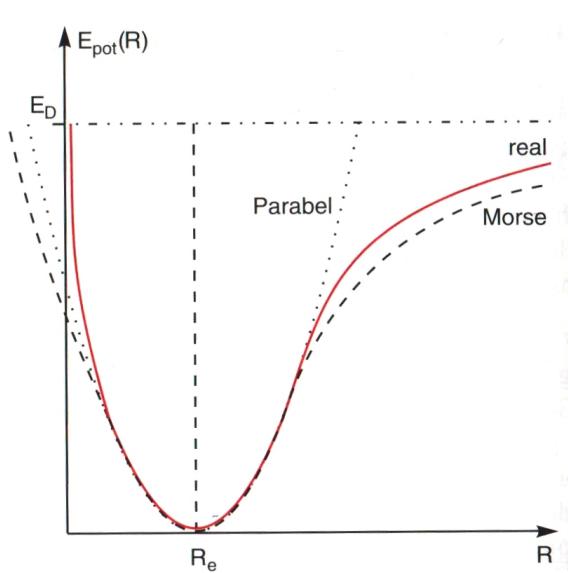


Abbildung 3: Vergleich von Parabelpotential, Morsepotential und realem Potential
Quelle: [7]

Messtechnik

3.5 Das Jod- Rohr

Das Jod-Rohr besteht aus einem Glasrohr mit 50 cm Länge und 4 cm Durchmesser, in dem sich einige Jodkörnchen befinden. Der Dampfdruck im Rohr liegt bei Zimmertemperatur bei 0,5 Torr. Um dieses Rohr herum befindet sich ein Metallzylinder, der vor Streulicht schützen soll. Am hinteren Ende des Zylinders befindet sich eine Lochblende, mit der die aus dem Rohr austretende Intensität reguliert werden kann. Der Aufbau oben auf dem Rohr ist für diesen Versuch nicht relevant.

Jod steht im Periodensystem der Elemente an 53. Stelle, hat eine relative Atommasse von 126,9u und eine Dichte von 4,93 gcm⁻³. Die Siedetemperatur von Jod liegt bei 184,4 °C.

Für diesen Versuch wurde das Jodmolekül ausgesucht, da es im sichtbaren Spektralbereich ausgedehnte Absorptionsbandensysteme besitzt. Anders als bei Brom und Chlor, auf die diese Eigenschaft ebenfalls zutrifft, hat Jod den zusätzlichen Vorteil, dass es in der Natur nur ein einziges stabiles Isotop gibt. Wenn mehrere Isotope eines Moleküls vorliegen, vermischen sich die Bandenstrukturen und sind nicht mehr so gut zu erkennen.

Trotz der hohen Siedetemperatur liegen auch bei Raumtemperatur schon genug der Jod- Moleküle in der Gasphase vor, so dass man gute Messergebnisse bekommt. Ein zusätzliches Heizen des Rohres führt zu einigen technischen Problemen, so dass im Versuchsaufbau darauf verzichtet wurde [1].

3.6 CCD- Spektrometer

Als *Charge Coupled Device* (CCD) bezeichnet man ein lichtempfindliches, elektronisches Bauteil, das auf dem inneren Photoeffekt beruht. Es besteht aus dotierten Halbleitern. Ein einfallendes Photon erzeugt ein Elektronen- Loch- Paar. Das Elektron kann aufgrund der angelegten Spannung jedoch nicht abfließen, sondern wird im Potentialtopf gespeichert. Die gespeicherte Menge an Elektronen ist direkt proportional zur Photonenmenge. Durch Öffnen des Potentialtopfes kann die gespeicherte Menge Elektronen ausgelesen werden.

Eingesetzt werden diese Bauteile zum Beispiel in Digitalkameras, Scannern und Spektrometern.

Unser CCD- Spektrometer ist das USB2000+ von der Firma ocean optics. Durch den Eintrittsspalt gelangt das Licht ins Innere des Spektrometers, wo es über einen Spiegel auf ein Gitter gelenkt wird. Durch das Gitter wird das Licht spektral aufgespalten und über einen weiteren Spiegel auf das CCD reflektiert, so dass das Spektrum ausgelesen werden kann. Das Spektrometer wird über ein USB- Kabel mit dem Computer verbunden und das Spektrum kann mit der Software *SpectraSuite* weiterverarbeitet werden.

Unser Spektrometer verfügt über einen 50 μm Eintrittsspalt, hat einen Wellenlängenbereich von 421-617 nm und eine spektrale Auflösung von 0,6 nm.

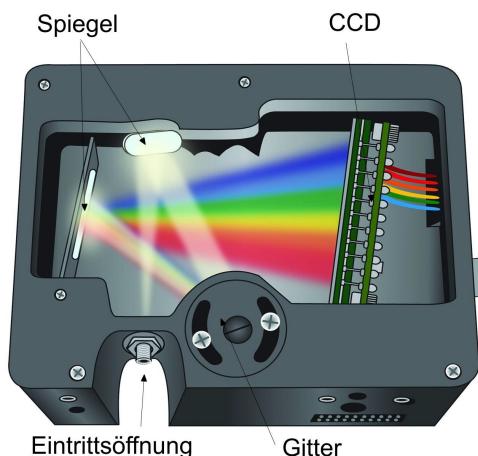


Abbildung 4: Innerer Aufbau des USB2000+ Spektrometers
Quelle: OceanOptics Germany GmbH

4 Versuchsanordnung

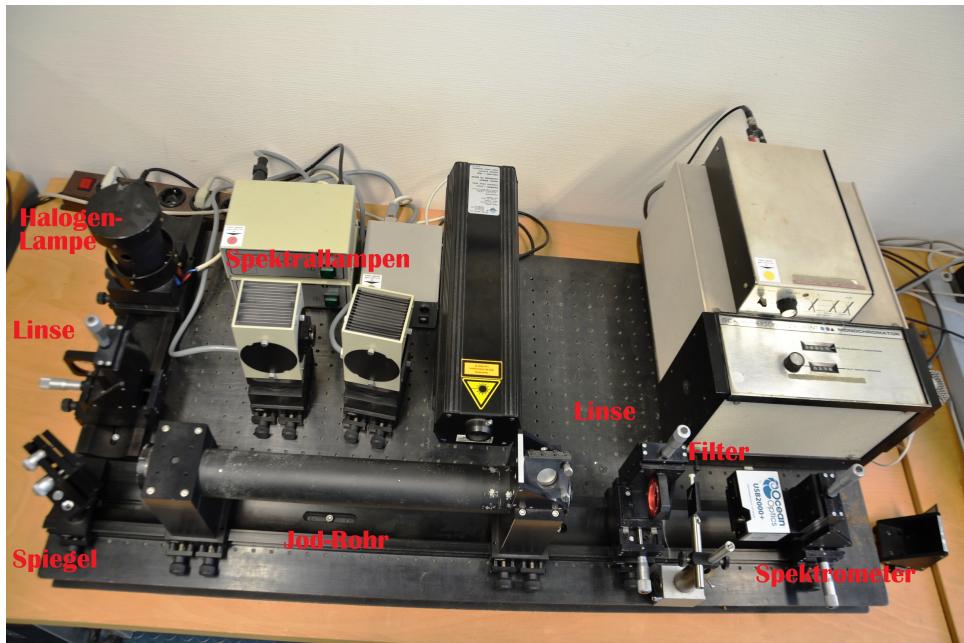


Abbildung 5: Versuchsanordnung für die Aufnahme des Absorptionsspektrums von oben

Die Versuchsanordnung besteht aus einer Lampe, einer Linse und einem Spiegel, die das Licht der Halogenlampe als paralleles Lichtbündel in das Jodrohr lenken, einer Linse, die das aus dem Rohr tretende Licht auf das Spektrometer fokussiert und einem Neutraldichtefilter, mit dem man die Intensität des Lichts abschwächen kann.

Beide Linsen haben eine Brennweite von 70mm und sind mithilfe von zwei Schrauben horizontal und vertikal verstellbar. Auch der Spiegel ist in zwei Ebenen verkippbar. Der Neutraldichtefilter schwächt das ankommende Licht gleichmäßig und ohne Wellenlängenabhängigkeit ab. Das Jodrohr und das Spektrometer sind im Theorieteil detailliert beschrieben.

4.1 Lampen

Die **Halogenlampe** wurde hier als Lichtquelle für die Absorptionsspektroskopie gewählt, da sie kontinuierliches Licht in ausreichender Intensität auf dem kompletten betrachteten Spektralbereich aussendet. In den Bereichen, in denen das Jod auf dem Übergang absorbiert, ist die nachgewiesene Intensität der Lampe verringert.

Zusätzlich zu dieser Lampe stehen noch zwei weitere Spektrallampen zur Verfügung: eine Natrium- und eine Quecksilberdampflampe. Die **Quecksilberdampflampe** hat ein diskretes Emissionsspektrum, das im Wellenlängenbereich von 421-617 nm folgende intensive Spektrallinien besitzt:

λ [nm]	435,83	546,07	576,96	579,07
Bezeichnung	g- Linie	e- Linie	orangene Doppellinie	

Tabelle 1: Sichtbare Spektrallinien der Hg- Lampe
Quelle: NIST atomic spectra database

Die **Natriumdampflampe** zeigt ebenfalls ein diskretes Emissionsspektrum, das dominiert wird von der sogenannten Natrium-D-Linie. Diese Spektrallinie ist ein Dublett aus den beiden Wellenlängen $D_1 = 589,00\text{nm}$ und $D_2 = 589,59\text{nm}$. Die D- Linie ist eine der stärksten Fraunhoferschen Absorptionslinien im Spektrum der Sonne.

Achtung! Die Lampen sollten nur sehr vorsichtig bewegt werden, wenn sie heiß sind, da sie leicht kaputt gehen können.

4.2 SpectraSuite

Die vom Spektrometer aufgenommenen Signale können mit der Software *SpectraSuite* am Computer ausgelesen werden. Das Icon zum Öffnen des Programms befindet sich auf dem Desktop.

Wichtig! Achten Sie darauf, dass das Spektrometer an den Computer angeschlossen ist, bevor Sie das Programm starten. Schließen Sie das Spektrometer erst im Nachhinein an, erkennt das Programm das Gerät nicht mehr als Datenquelle.

Ist das Spektrometer mit dem Computer verbunden, so erscheint es in der linken Spalte des Programmfensters. Man kann nun auf dem Bildschirm direkt das übermittelte Spektrum sehen.

Um das Spektrum weiter zu verbessern, kann man in der oberen Leiste einige Einstellungen vornehmen:

Integrationszeit: Durch Einstellen der Integrationszeit legt man fest, über welche Zeitspanne die auf dem CCD ankommenden Photonen gezählt werden. Man kann hiermit also die Intensität des Spektrums verändern, um Peaks mit geringer Intensität sichtbar zu machen, oder ein übersteuertes Signal herunter zu regeln.

Scans zur Mittelwertbildung: Mit dieser Einstellung wird festgelegt, wie viele Spektren vermessen werden sollen, um aus deren Mittelwert das angezeigte Spektrum zu ermitteln. Diese Funktion kann helfen eine glattere Kurve zu bekommen.

In der Symbolleiste direkt über dem Spektrum kann man mithilfe der Lupen in das Spektrum hinein und hinaus zoomen, oder einen interessanten Bereich zum Vergrößern auswählen (Lupe mit Kästchen).

5 Versuchsdurchführung

5.1 Kalibrierung des Spektrometers

Zur Kalibrierung des Spektrometers stehen eine Natrium- und eine Quecksilberdampflampe zur Verfügung. Das Emissionsspektrum beider Lampen wird mit dem Spektrometer bestimmt. Wählen Sie hierzu einen sinnvollen Aufbau (nicht den Aufbau aus Abbildung 5!). Die gemessenen Wellenlängen der dominanten Spektrallinien werden nun mit den Literaturwerten verglichen, um eine eventuelle lineare Abweichung des Spektrometers bestimmen zu können.

5.2 Spektrum der Halogenlampe

Der Aufbau zur Bestimmung des charakteristischen Spektrums der Halogenlampe erfolgt analog zur Kalibrierung des Spektrometers. Dieses Spektrum fungiert später als Referenzspektrum für die Absorptionsmessung.

5.3 Absorptionsspektrum von Jod

Der Aufbau für die Absorptionsmessung entspricht Abbildung 5. Mithilfe beider Linsen und dem Spiegel wird das Licht der Halogenlampe zunächst auf ein Blatt Papier (aufgestellt an der Stelle, an der später das Spektrometer stehen soll) fokussiert, so dass die Glühwendel der Lampe scharf zu sehen ist. Nun kann das Blatt durch das Spektrometer ersetzt werden.

Achtung! Der Spalt, auf den beim Spektrometer fokussiert werden muss, befindet sich nicht an der Eintrittsöffnung, sondern einige mm weiter innen!

6 Auswertung

1. Zur Identifizierung der drei Progressionen, die auf Absorptionsübergänge ausgehend von den Grundniveaus $v'' = 0, 1$ und 2 zurückgehen, ist das Spektrum in einem Spektralbereich von 495-600 nm wichtig.

Als Hilfe soll verwendet werden, dass die Absorptionsbande bei einer Wellenlänge $\lambda = 545,8\text{nm}$ vom Übergang $v'' \rightarrow v' = 25$ herröhrt. Dann numeriere man zunächst nach oben und unten alle gemäß dem Frank-Condon-Prinzip weiter auftretenden Banden der Progression $v'' = 0$; anschließend identifiziere man die Progressionen $v'' = 1$ und 2 .

2. Danach versehe man jeden auftretenden Bandenkopf der drei betrachteten Progressionen mit Wellenlänge und Wellenzahl. Es ist üblich, die Wellenlänge auf das Vakuum zu reduzieren. Zur Bestimmung von λ_{vak} verwende man folgende Tabelle über das Verhalten des Brechungsindexes von Luft:

$\lambda [\text{nm}]$	680	600	540	500
$n_{\text{Luft}}^{-1} \cdot 10^{-4}$	2,76	2,77	2,78	2,79

Tabelle 2: Brechungsindex in Luft n_{Luft} für ausgewählte Wellenlängen λ

Numerieren Sie nun auch die Progressionen $v'' = 1$ und 2 .

3. In welchem Zustand hat das Molekül den größten Gleichgewichtsabstand? (Aus der 'Rotschattierung' der Banden erhält man eine Aussage über die Größenbeziehung der Rotationskonstanten der beiden Zustände. Daraus ergibt sich die Größenbeziehung der Gleichgewichtsabstände).

Wieso kann man für die Untersuchung der rotationslosen Schwingungsstruktur, was hier als Aufgabe vorliegt, die Wellenzahlen der Bandenköpfe anstelle der rotationslosen Nulllinien verwenden? (Schätzen Sie die Wellenzahldifferenz zwischen Bandenkopf und Nulllinie ab; $B_e'' = 0,037\text{ cm}^{-1}$, $B_e' = 0,029\text{ cm}^{-1}$).

4. Man bestimme die Schwingungskonstanten ω'_e und $\omega'_e x'_e$ des angeregten Zustands.

Wieviel beträgt die klassische Oszillationsfrequenz für kleine Schwingungen? (Man stelle dazu für die drei Progressionen Birge- Sponer-Diagramme auf und entnehme daraus graphisch die beiden gesuchten Konstanten).

5. Man bestimme ω''_e und $\omega''_e x''_e$ des Grundzustandes. Was ist die Oszillationsfrequenz?

(Man betrachte dazu die Differenzen der Linien, die von den Übergängen aus den drei Grundniveaus $v'' = 0, 1$ und 2 zu ein- und demselben angeregten Niveau $v' = n$ herröhren, und mittle die erhaltenen Werte für möglichst viele n .)

6. Man bestimme die Dissoziationsenergien D'_o und D'_e des II-Zustandes auf zweierlei Weise:

- (a) Man verwende die Formel aus der Theorie des Morse-Potentials:

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \quad (5)$$

- (b) Man bestimme D'_o graphisch aus dem Birge-Sponer-Diagramm für $v'' = 0$ gemäß (6) (Man schätze dazu v_{Diss} sowie ΔG für kleine und große Werte von v' durch Extrapolation ab).

$$D_o = \sum_{v=0}^{v_{\text{Diss}}} \Delta G \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (6)$$

7. Man bestimme die Anregungsenergie $\sigma_{00} = G'(v' = 0)$. (Man wähle aus der Progression $v'' = 0$ zwei benachbarte Übergänge zu $v' = n$ und $v' = n + 1$ mit möglichst kleinem n aus. Da für kleine

n das Birge-Sponer-Diagramm linear ist, erhält man $G'(v' = 0)$ zu: zu:

$$G'(v = 0) = G'(v = n) - n \frac{\Delta G'\left(\frac{1}{2}\right) + \Delta G'\left(v + \frac{1}{2}\right)}{2} \quad (7)$$

Für Fleißige: Mit Hilfe der Ergebnisse von (2), (3) und (5) können im Spektrum Banden identifiziert werden, die zu höheren Progressionen gehören.

8. Man bestimme die Energie E_{Diss} , unter der das Jod-Molekül im Experiment dissoziiert.
9. Man bestimme die Dissoziationsenergien D''_o und D''_e auf zweierlei Weise:
 - (a) Man nehme an, dass auch der Grundzustand gut durch die Morse- Funktion dargestellt wird.
 - (b) Nach der Dissoziation des Σ -Zustands liegen beide Atome im Grundzustand ${}^2P_{3/2}$ vor, während nach der Dissoziation des Π -Zustandes eines der Atome sich im ersten angeregten Zustand ${}^2P_{1/2}$ befindet. Die Energien der beiden atomaren Zustände unterscheiden sich um 7603 cm^{-1} .
10. Zeichnen Sie das Morse-Potential (8) für den angeregten Zustand.
(D'_e liegt experimentell vor; a' kann man aus ω'_e und $\omega'_e x'_e$ berechnen; zur Abschätzung von r'_e muss man die Rotationskonstante $B'_e = 0,029 \text{ cm}^{-1}$ angeben, die man nur aus der Untersuchung der Rotationsstruktur erhalten kann.)

$$V(r) = D'_e \left(1 - e^{-a'(r - r'_e)}\right)^2 \quad (8)$$

7 Literatur

Wissenschaftliche Arbeiten

1. BITSCH, K.: *Aufbau einer Apparatur fürs Fortgeschrittenenpraktikum; 'Untersuchung der Schwingungsstruktur des B $^3\Pi_{ou}^+$ $\leftarrow X ^1\Sigma_g^+$ -Übergangs beim J₂-Molekül'*, Staatsexamensarbeit, Freiburg, 1977
2. RANK, D.; RAO, B.: *Molecular Constants of the Ground State of J₂*, Journal of Molecular Spectroscopy 13 (1964) p. 34-42
3. STEINFELD, J. ET AL: *Spectroscopic Constants and Vibrational Assignment for the B $^3\Pi_{ou}^+$ State of Jodine*, Journal of Chemical Physics 42 (1965) p. 25-33
4. ZARE, R.: *Calculations of Intensity Distribution in the Vibrational Structure of electric Transitions*, Journal of Chemical Physics 40 (1964) p. 1934- 1944
5. <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4/>, Vorlesungsskript Kapitel III

Weiterführende Literatur

Zur Theorie des Jod-Moleküls:

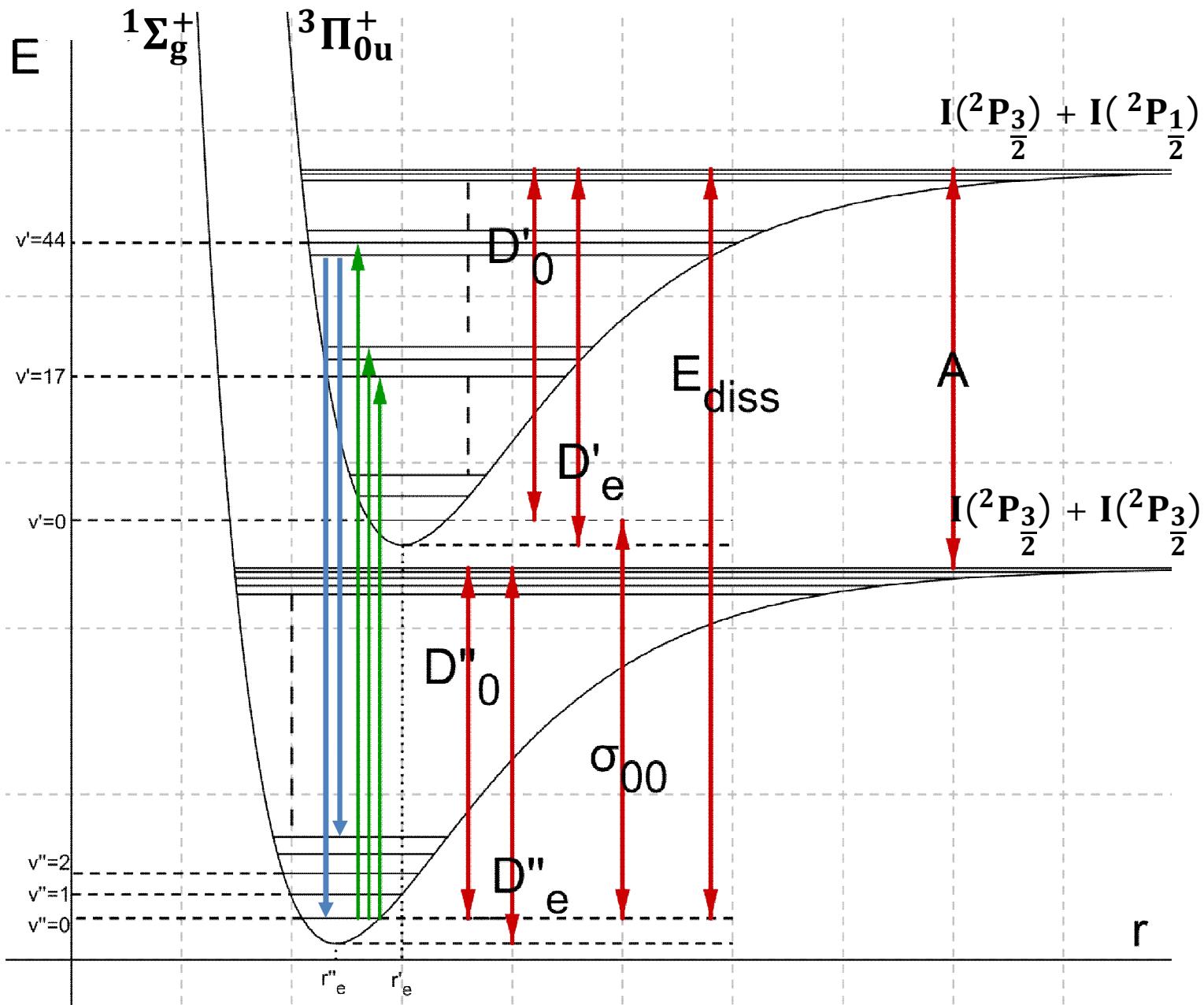
6. HELLWEGE, K.H.: *Einführung in die Physik der Moleküle*, Kap. A, B, C, D, E.12, F.14 bis F.17, Springer Verlag, 1974 (komprimierte Darstellung)
7. DEMTRÖDER: *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*, Kapitel 9, 10
8. KING, G.W.: *Spectroscopy and Molecular Structure*, Kap. 4.1., 4.2., 4.3.; 5.1. bis 5.12; 6.1, 6.10 bis 6.17, Holt, Rinehardt and Winston, New York, 1964
9. HERZBERG, G.: *Spectra of Diatomic Molecules*, Kap. (II); III 1.(a), (b); 2.(a) bis (e); IV 1.; 2. bis Seite 157; 3. bis Seite 172; 4.(a) bis Seite 202; (gute, aber ausführliche und zeitraubende Darstellung)
10. RANK, D.H.; RAO, B.S.: *Molecular Constants of the Ground State of J₂*, die dem Versuch beiliegenden Paper enthalten Molekülkonstanten zum Vergleich
11. STEINFELD, J. ET AL: *Spectroscopic Constants and Vibrational Assignment for the B $^3\Pi_{ou}^+$ State of Jodine*, Journal of Chemical Physics 42 (1965) p. 25-33
12. <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4>, Kapitel III und IV

Zur spektroskopischen Methode:

13. BORN, M.: *Optik - Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie*, Springer-Verlag, Berlin, 1985
14. ALONSO, M.; FINN, E.: *Fundamental University Physics II, Fields and Waves*, Kap. 23.5; Addison-Wesley, 1968

Spektroskopie am Jodmolekül

Veranschaulichung der Molekülkonstanten



→ Emission

→ Absorption

↔ Molekülkonstante

$v''=0$	v'	λ in nm	λ in cm	k in cm^{-1}	s_k in cm^{-1}	DeltaG in cm^{-1}	$s_{\Delta G}$ in cm^{-1}	$v'+1/2$
	17	567,81	0,000056781	17611,5	18,6	92,6	26,5	17,5
	18	564,84	0,000056484	17704,1	18,8	97,4	26,7	18,5
	19	561,75	0,000056175	17801,5	19,0	91,4	27,0	19,5
	20	558,88	0,000055888	17892,9	19,2	91,4	27,3	20,5
	21	556,04	0,000055604	17984,3	19,4	86,1	27,6	21,5
	22	553,39	0,000055339	18070,4	19,6	84,6	27,8	22,5
	23	550,81	0,000055081	18155,1	19,8	87,1	28,1	23,5
	24	548,18	0,000054818	18242,2	20,0	81,2	28,4	24,5
	25	545,75	0,000054575	18323,4	20,1	80,6	28,6	25,5
	26	543,36	0,000054336	18404,0	20,3	70,7	28,9	26,5
	27	541,28	0,000054128	18474,7	20,5	75,1	29,1	27,5
	28	539,09	0,000053909	18549,8	20,6	75,7	29,3	28,5
	29	536,9	0,00005369	18625,4	20,8	70,0	29,5	29,5
	30	534,89	0,000053489	18695,4	21,0	68,8	29,8	30,5
	31	532,93	0,000053293	18764,2	21,1	68,2	30,0	31,5
	32	531	0,0000531	18832,4	21,3	66,2	30,2	32,5
	33	529,14	0,000052914	18898,6	21,4	63,4	30,4	33,5
	34	527,37	0,000052737	18962,0	21,6	59,5	30,6	34,5
	35	525,72	0,000052572	19021,5	21,7	61,7	30,8	35,5
	36	524,02	0,000052402	19083,2	21,9	56,2	31,0	36,5
	37	522,48	0,000052248	19139,5	22,0	47,7	31,2	37,5
	38	521,18	0,000052118	19187,2	22,1	62,0	31,3	38,5
	39	519,5	0,00005195	19249,3	22,2	46,1	31,5	39,5
	40	518,26	0,000051826	19295,3	22,3	49,3	31,7	40,5
	41	516,94	0,000051694	19344,6	22,5	44,3	31,8	41,5
	42	515,76	0,000051576	19388,9	22,6	61,1	32,0	42,5
	43	514,14	0,000051414	19450,0	22,7	38,3	32,2	43,5
	44	513,13	0,000051313	19488,2	22,8			

a	130
s_a	3
b	-2
s_b	0,1
omega_e	132
omega_ex_e	1
s_omega_e	3
s_omega_ex_	0,05
D'_e' Morse	4356
s_D'_e' Morse	294,4
G'(0)	65,75
s_G'(0)	1,5
D'_0'	4225
s_D'_0'	287,6
D'_e' Birge	4290,75
s_D'_e' Birge	287,6
D'_e' mittel	4323,375
s_D'_e' mittel	205,8

v'	$G'(v')$	$G''(v'')$	$k(v'=1)$	$k(v'=2)$	$k(v'=3)$	$k(v'=4)$	$k(v'=5)$	$k(v'=6)$
1	186,375	1	320,38425	15636,5808	15759,0808	15880,1808	15999,8808	16118,1808
2	308,875	2	532,45625	15424,5088	15547,0088	15668,1088	15787,8088	15906,1088
3	429,975	3	743,31425	15213,6508	15336,1508	15457,2508	15576,9508	15695,2508
4	549,675	4	952,95825	15004,0068	15126,5068	15247,6068	15367,3068	15485,6068
5	667,975	5	1161,38825	14795,5768	14918,0768	15039,1768	15158,8768	15277,1768
6	784,875	6	1368,60425	14588,3608	14710,8608	14831,9608	14951,6608	15069,9608
7	1574,60625	7	14382,3588	14504,8588	14625,9588	14745,6588	14863,9588	14980,8588
8	1779,39425	8	14177,5708	14300,0708	14421,1708	14540,8708	14659,1708	14776,0708
9	1982,96825	9	13973,9968	14096,4968	14217,5968	14337,2968	14455,5968	14572,4968
10	2185,32825	10	13771,6368	13894,1368	14015,2368	14134,9368	14253,2368	14370,1368
11	2386,47425	11	13570,4908	13692,9908	13814,0908	13933,7908	14052,0908	14168,9908
12	2586,40625	12	13370,5588	13493,0588	13614,1588	13733,8588	13852,1588	13969,0588
13	2785,12425	13	13171,8408	13294,3408	13415,4408	13535,1408	13653,4408	13770,3408
14	2982,62825	14	12974,3368	13096,8368	13217,9368	13337,6368	13455,9368	13572,8368
15	3178,91825	15	12778,0468	12900,5468	13021,6468	13141,3468	13259,6468	13376,5468
16	3373,99425	16	12582,9708	12705,4708	12826,5708	12946,2708	13064,5708	13181,4708
17	3567,85625	17	12389,1088	12511,6088	12632,7088	12752,4088	12870,7088	12987,6088
18	3760,50425	18	12196,4608	12318,9608	12440,0608	12559,7608	12678,0608	12794,9608
19	3951,93825	19	12005,0268	12127,5268	12248,6268	12368,3268	12486,6268	12603,5268
20	4142,15825	20	11814,8068	11937,3068	12058,4068	12178,1068	12296,4068	12413,3068
21	4331,16425	21	11625,8008	11748,3008	11869,4008	11989,1008	12107,4008	12224,3008
22	4518,95625	22	11438,0088	11560,5088	11681,6088	11801,3088	11919,6088	12036,5088
23	4705,53425	23	11251,4308	11373,9308	11495,0308	11614,7308	11733,0308	11849,9308
24	4890,89825	24	11066,0668	11188,5668	11309,6668	11429,3668	11547,6668	11664,5668
25	5075,04825	25	10881,9168	11004,4168	11125,5168	11245,2168	11363,5168	11480,4168
26	5257,98425	26	10698,9808	10821,4808	10942,5808	11062,2808	11180,5808	11297,4808
27	5439,70625	27	10517,2588	10639,7588	10760,8588	10880,5588	10998,8588	11115,7588
28	5620,21425	28	10336,7508	10459,2508	10580,3508	10700,0508	10818,3508	10935,2508
29	5799,50825	29	10157,4568	10279,9568	10401,0568	10520,7568	10639,0568	10755,9568
30	5977,58825	30	9979,37675	10101,8768	10222,9768	10342,6768	10460,9768	10577,8768

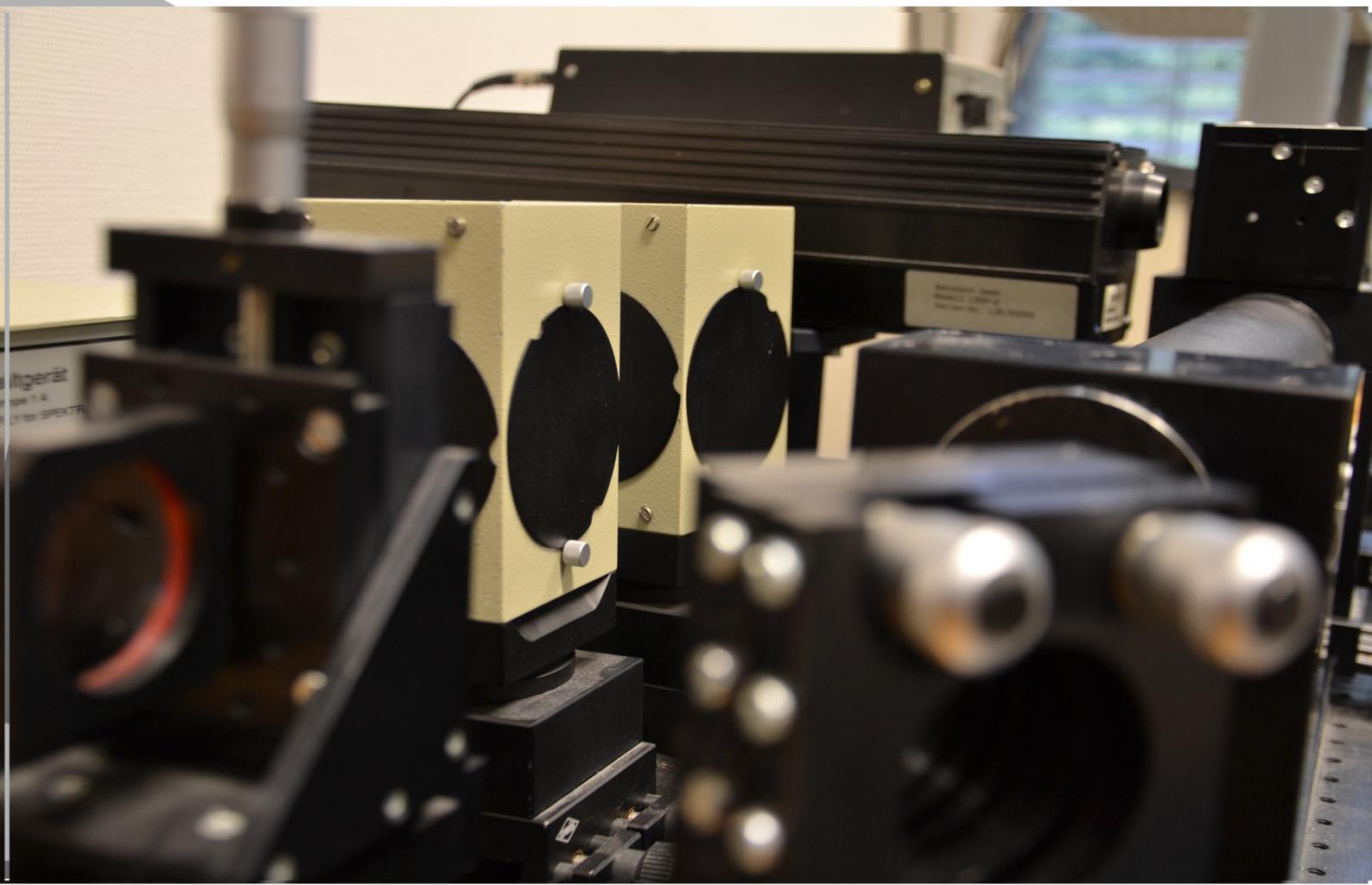


Versuchsanleitung

Fortgeschrittenen Praktikum

Teil I

Spektroskopie am Jod-Molekül



FORTGESCHRITTENEN PRAKTIKUM I

M.MEYER (10/2014)

Spektroskopie am Jod-Molekül

INSTITUT FÜR MATHEMATIK UND PHYSIK
ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT
FREIBURG IM BREISGAU

01. OKTOBER 2014

Inhaltsverzeichnis

1 Ziel des Versuchs	1
2 Aufgabenstellung	1
3 Theorie	1
3.1 Born-Oppenheimer-Näherung	1
3.2 Elektronische Übergänge	2
3.3 Franck- Condon- Prinzip	2
3.4 Morse- Potential	3
4 Versuchsanordnung	5
5 Gerätebeschreibung	5
5.1 Lampen	5
5.2 Das Jod- Rohr	6
5.3 CCD- Spektrometer	7
5.4 Monochromator	7
5.5 Photomultiplier und Photometer	8
5.6 Programme	8
5.6.1 SpectraSuite	8
5.6.2 JodAnalog	9
6 Versuchsdurchführung	10
6.1 Aufnahme des Absorptionsspektrums	10
6.2 Kalibrierung des Monochromators	10
6.3 Aufnahme des Emissionsspektrums	10
7 Tipps zur Auswertung	11
8 Literatur	11

1 Ziel des Versuchs

Dieser Versuch stellt eine Einführung in die Molekülspektroskopie dar. Am Beispiel des J_2 Moleküls soll erlernt werden, wie aus den Spektren Informationen über Molekülkonstanten und damit über die innermolekularen Wechselwirkungskräfte gewonnen werden können.

2 Aufgabenstellung

Absorption

1. Nehmen Sie das Absorptionsspektrum des Jod-Moleküls mit dem CCD-Spektrometer auf.
2. Identifizieren Sie die Schwingungsbanden der Progression $v'' = 0$
3. Berechnen Sie die Schwingungskonstanten ω'_e und $\omega'_e x'_e$ aus dem Birge-Sponer-Plot.
4. Berechnen Sie die Dissoziationsenergie D_e auf zwei verschiedene Arten:
 - a- Über die Näherung des Morse- Potentials
 - b- Exakt, über die Termdifferenzen
5. Berechnen Sie die Anregungsenergie T'_e und die Energie, unter der das Jod-Molekül dissoziiert E_{diss}
6. Zeichnen Sie das Morse-Potential für den angeregten Zustand.

Emission

1. Nehmen Sie das Spektrum der Quecksilberdampflampe in einem Bereich von $4000 - 6000\text{\AA}$ auf, um den Monochromator kalibrieren zu können.
2. Zeichnen Sie das Emissionsspektrum des Jod-Moleküls mit dem Monochromator in einem Bereich von $6000 - 8000\text{\AA}$ auf.
3. Führen Sie die Kalibrierung des Monochromators durch.
4. Identifizieren Sie den vom Laser angeregten Übergang.
5. Berechnen Sie für mindestens fünf Linien die Franck- Condon-Faktoren und vergleichen die zu erwartenden relativen Intensitäten mit denen Ihrer Messung.

3 Theorie

3.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Diese Näherung vereinfacht die Wellenfunktion eines Moleküls, indem Kern- und Elektronenbewegung getrennt betrachtet werden. So kann die Gesamtwellenfunktion als Produkt der Einzelfunktionen geschrieben werden:

$$\Psi(r_i, R_j) = \Psi_{vib} \cdot \Psi_k^0(r_i, R_j) \quad (1)$$

Mit:

Ψ_{vib} : Wellenfunktion der Kernbewegung
 $\Psi_k^0(r_i, R_j)$: elektronische Wellenfunktion

Grundlage dieser Näherung ist die Tatsache, dass die Kernbewegung aufgrund der sehr viel höheren Masse sehr viel langsamer abläuft als die der Elektronen. Die Elektronenhülle kann sich also sofort auf einen neuen Kernabstand einstellen und wird durch die Geschwindigkeit der Kernbewegung kaum beeinflusst [7].

3.2 Elektronische Übergänge

Der Grundzustand des Jodmoleküls heißt ${}^1\Sigma_{og}^+$.

Folgende Auswahlregeln muss man berücksichtigen, wenn man mögliche Übergänge identifizieren will:

- $g \leftrightarrow u, g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u$
- $\Delta\Omega = 0, +1, -1$
- $\Delta\Lambda = 0, +1, -1$ Kopplungsfall a
- $\Delta S = 0$ Kopplungsfall c

Wobei die letzten beiden Bedingungen nicht allgemeingültig sind, sondern jeweils nur für einen bestimmten der Hundschen Kopplungsfälle [9, S. 61ff] steht. Hierbei bezeichnet Ω die Projektion des Gesamtdrehimpulses, Λ die Projektion des Bahndrehimpulses (beiden Projektionen sind jeweils auf die Molekülachse) und S den Gesamtspin der Elektronen.

Wenn man sich nun noch die Intensitäten der in Betracht kommenden Übergänge anschaut, bleibt schließlich nur noch ein Übergang übrig, der von unserem Spektrometer erfasst werden kann [1]



Dieser Übergang verletzt die letzte Auswahlregel, entspricht aber auch nicht dem Kopplungsfall a), so dass es sich trotzdem um einen erlaubten Übergang handelt. Die Struktur von Molekülübergängen sieht folgendermaßen aus:

Der gesamte elektronische Übergang besteht aus einem System von Schwingungsbanden, deren relative Intensitäten durch die Franck-Condon-Faktoren (s.u.) gegeben sind.

Innerhalb dieser Schwingungsbanden gibt es weitere Linien, die von den Rotationsübergängen herrühren. Diese Rotationsübergänge sind allerdings für unseren Versuch nicht relevant, da sie nicht aufgelöst werden können. [7]

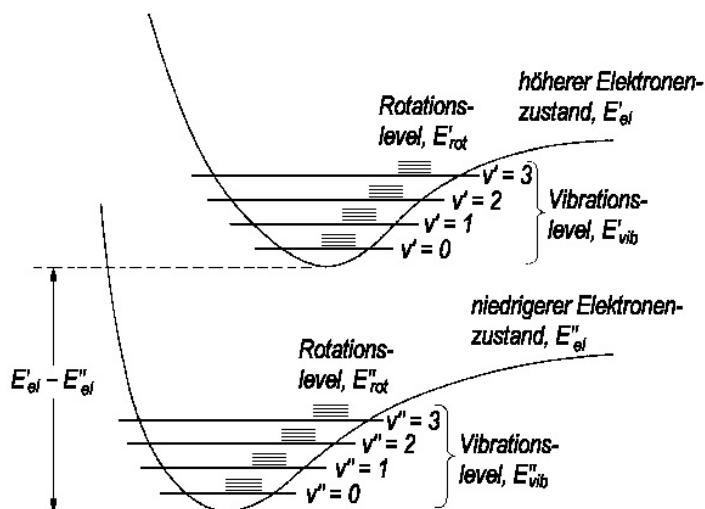


Abbildung 1: Veranschaulichung von elektronischen, Schwingungs- und Rotationsübergängen
Quelle: [11]

3.3 Franck-Condon-Prinzip

Das Franck-Condon-Prinzip beruht darauf, dass ein elektronischer Übergang so schnell vor sich geht, dass er die langsamere ablaufende Bewegung und die kinetische Energie der Kerne nicht beeinflusst. Daher erscheint der elektronische Übergang im Potentialkurvendiagramm als senkrechte Linie (vgl. Abbildung

2).

Das Franck-Condon-Prinzip trifft eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs. Ein elektronischer Übergang ist umso wahrscheinlicher, desto größer der Überlapp der Potentialkurven des angeregten und des Grundzustands sind.

Quantenmechanisch ist die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang durch den Franck-Condon-Faktor

$$FC(v_i, v_k) = \left| \int \psi_{vib}(v_i) \psi_{vib}(v_k) dR \right|^2 \quad (3)$$

bestimmt. Hier bezeichnet ψ_{vib} die normierten Schwingungswellenfunktionen, v_i und v_k bezeichnen die Schwingungszahlen für den Grundzustand und den angeregten Zustand [7].

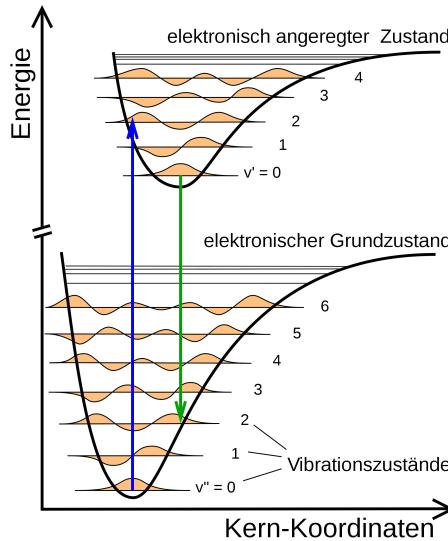


Abbildung 2: Veranschaulichung des Franck-Condon-Prinzips
Quelle: <http://de.wikipedia.org/wiki/Franck-Condon-Prinzip>

3.4 Morse-Potential

Für ein nicht rotierendes Molekül hängt die Schwingungswellenfunktion nur noch von der Form der potentiellen Energie ab. Um das reale Potential möglichst gut zu nähern, kann man ein Parabelpotential verwenden. Dieses beschreibt den Verlauf sehr gut in der Nähe des Minimums, weicht jedoch gerade für große Kernabstände deutlich vom realen Verlauf ab.

Um das Potential - und vor allem seine Annäherung an die Dissoziationsenergie für große Kernabstände - besser beschreiben zu können, benutzt man das Morse-Potential:

$$E_{pot}(R) = E_D \times [1 - e^{-a(R-R_e)}]^2 \quad (4)$$

Diese Näherung beschreibt das reale Potential sehr gut für $R \rightarrow \infty$ und in der Nähe des Minimums $R = R_e$. Für $R \ll R_e$ ist die Näherung nicht gut.

Abbildung 3 zeigt die drei Potentiale im Vergleich [7].

Das Morse-Potential ist als Modell besonders gut geeignet, weil es exakte, analytische Lösungen der Schrödinger-Gleichung, sowohl für die Energie-Eigenzustände Ψ_{vib} , als auch für die Energie-Eigenwerte E_{vib} besitzt.

$$E_{vib}(v) = \hbar\omega_e(v + \frac{1}{2}) - \hbar\omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 \quad (5)$$

Das Morse-Potential stellt somit die einfachste Erweiterung des harmonischen Oszillators um einen Term

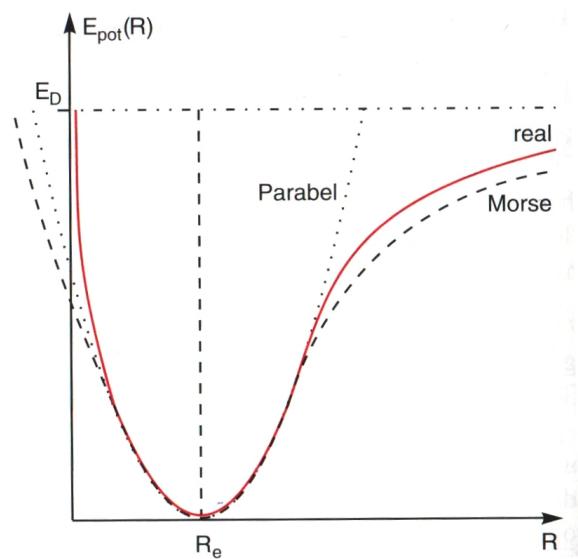


Abbildung 3: Vergleich von Parabelpotential, Morsepotential und realem Potential
Quelle: [7]

der nächsthöheren Ordnung dar.

4 Versuchsanordnung

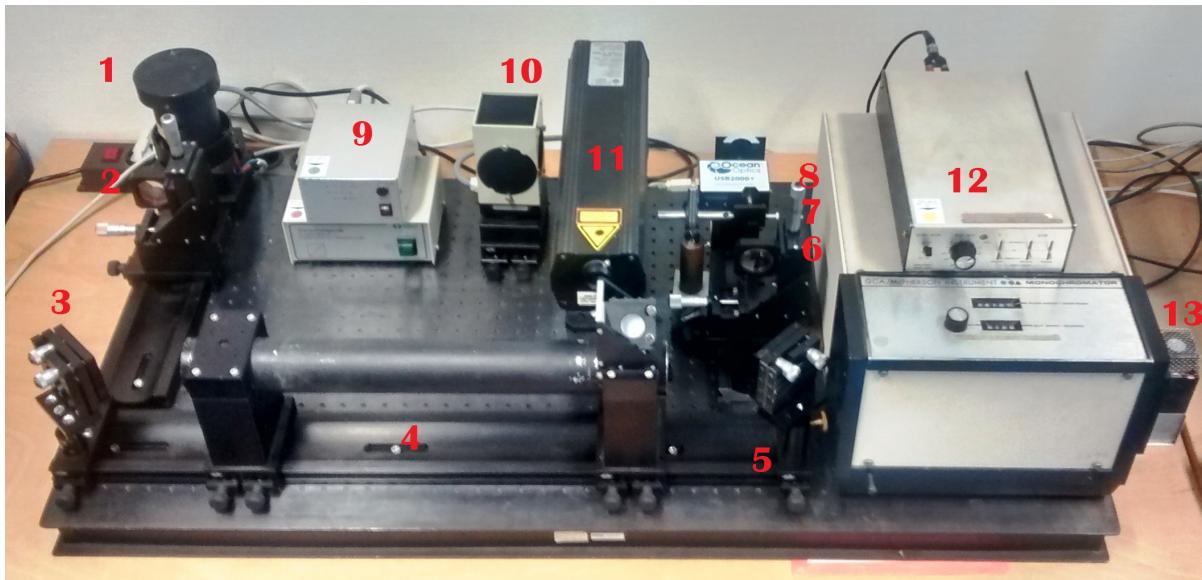


Abbildung 4: Versuchsaufbau, 1: Halogenlampe, 2: Linse, 3: Spiegel, 4: Jod-Rohr, 5: Spiegel, 6: Linse, 7: Filter, 8: Spektrometer, 9: Netzgeräte für die Lampen, 10: Quecksilberdampflampe, 11: Helium-Neon-Laser, 12: Monochromator, 13: Photomultiplier

Die Versuchsanordnung besteht aus einer Lampe (1), einer Linse ($f=100\text{ mm}$) (2) und einem Spiegel (3), die das Licht der Lampe als paralleles Lichtbündel in das Jodrohr (4) lenken. Hinter dem Jod-Rohr steht ein Spiegel (5), der das austretenden Licht durch eine Linse ($f=70\text{ mm}$) (6) auf das Spektrometer (8) fokussiert. Vor dem Spektrometer befindet sich ein Neutraldichtefilter (7), mit dem man die Intensität des Lichts abschwächen kann.

Tauscht man den Spiegel (5) mit der Linse (6), so wird das Licht der Lampe nicht mehr auf das Spektrometer (8) fokussiert, sondern auf die Eintrittsöffnung des Monochromators (12). Hinter dem Monochromator befindet sich ein Photomultiplier (13), der das vom Monochromator ausgehende Signal verstärkt. Für die Emissionsmessung wird der Helium-Neon-Laser (11) benötigt. Sein Licht kann durch einen Spiegel von oben in das Jod-Rohr gelenkt werden. Die aus dem Rohr austretende Strahlung wird mithilfe der Linse (5) auf die Eintrittsöffnung des Monochromators fokussiert.

Beide Linsen sind mithilfe von zwei Schrauben horizontal und vertikal verstellbar. Auch die Spiegel sind in zwei Ebenen verkippbar. Der Neutraldichtefilter schwächt das ankommende Licht gleichmäßig und ohne Wellenlängenabhängigkeit ab. Lampen, Jod-Rohr, Spektrometer, Monochromator und Photomultiplier sind im Kapitel *Gerätebeschreibung* detailliert beschrieben.

Neben dem optischen Aufbau befindet sich ein Regal mit drei Geräten: Dem Netzgerät für die Pelzertkühlung des Photomultipliers (1), dem Netzgerät des Photomultipliers (2) und dem Diskriminatoren (3).

5 Gerätbeschreibung

5.1 Lampen

Die **Halogenlampe** wurde hier als Lichtquelle für die Absorptionsspektroskopie gewählt, da sie kontinuierliches Licht in ausreichender Intensität auf dem kompletten betrachteten Spektralbereich aussendet. In den Bereichen, in denen das Jod auf dem Übergang absorbiert, ist die nachgewiesene Intensität der Lampe verringert.

Zusätzlich zu dieser Lampe steht noch eine **Quecksilberdampflampe** zur Verfügung. Sie wird für die



Abbildung 5: Regal, 1: Netzgerät Peltierkühlung des Photomultipliers, 2: Netzgerät Photomultiplier, 3: Diskriminator

Kalibrierung des Monochromators benötigt (siehe unten). Die Quecksilberdampflampe hat ein diskretes Emissionsspektrum, das im Wellenlängenbereich von 400-600 nm folgende intensive Spektrallinien besitzt:

λ [nm] 404,66	435,83	546,07	576,96	579,07
Bezeichnung h- Linie	g- Linie	e- Linie	orangene Doppellinie	

Tabelle 1: Sichtbare intensive Spektrallinien der Hg- Lampe

Quelle: NIST atomic spectra database

Achtung! Die Lampen sollten nur sehr vorsichtig bewegt werden, wenn sie heiß sind, da sie leicht kaputt gehen können.

5.2 Das Jod- Rohr

Das Jod-Rohr besteht aus einem Glasrohr mit 50 cm Länge und 4 cm Durchmesser, in dem sich einige Jodkörnchen befinden. Um dieses Rohr herum befindet sich ein Metallzylinder, der Streulicht abschirmt soll. Am hinteren Ende des Zylinders befindet sich eine Lochblende, mit der die aus dem Rohr austretende Intensität reguliert werden kann. Auf dem Jod-Rohr befindet sich ein Spiegel, mit dem das von der Seite her eingestrahlte Licht des Helium-Neon-Lasers in das Rohr reflektiert werden kann. Dieser Spiegel ist in zwei Richtungen verkippbar, so dass das Licht des Lasers möglichst gerade durch das Rohr hindurch gelenkt werden kann.

Jod steht im Periodensystem der Elemente an 53. Stelle, hat eine relative Atommasse von 126,9u und eine Dichte von 4,93 g/cm³. Die Siedetemperatur von Jod liegt bei 184,4 °C.

Für diesen Versuch wurde das Jodmolekül ausgesucht, da es im sichtbaren Spektralbereich ausgedehnte Absorptionsbandensysteme besitzt. Anders als bei Brom und Chlor, auf die diese Eigenschaft ebenfalls zutrifft, hat Jod den zusätzlichen Vorteil, dass es in der Natur nur ein einziges stabiles Isotop gibt. Wenn mehrere Isotope eines Moleküls vorliegen, vermischen sich die Bandenstrukturen und sind nicht mehr so gut zu erkennen.

Trotz der hohen Siedetemperatur liegen auch bei Raumtemperatur schon genug der Jod- Moleküle in

der Gasphase vor, so dass man gute Absorptions- und Fluoreszenzsignale bekommt.

5.3 CCD- Spektrometer

Als *Charge Coupled Device* (CCD) bezeichnet man ein lichtempfindliches, elektronisches Bauteil, das auf dem inneren Photoeffekt beruht. Es besteht aus dotierten Halbleitern. Ein einfallendes Photon erzeugt ein Elektronen- Loch- Paar. Das Elektron kann aufgrund der angelegten Spannung jedoch nicht abfließen, sondern wird im Potentialtopf gespeichert. Die gespeicherte Menge an Elektronen ist direkt proportional zur Photonenmenge. Durch Öffnen des Potentialtopfes kann die gespeicherte Menge Elektronen ausgelesen werden.

Eingesetzt werden diese Bauteile zum Beispiel in Digitalkameras, Scannern und Spektrometern. Das hier eingesetzte USB2000+ ist ein CCD-Gitterspektrometer. Durch den Eintrittsspalt gelangt das Licht ins Innere des Spektrometers, wo es über einen Spiegel auf ein Gitter gelenkt wird. Durch das Gitter wird das Licht spektral aufgespalten und über einen weiteren Spiegel auf das CCD reflektiert, so dass das Spektrum ausgelesen werden kann. Das Spektrometer wird über ein USB- Kabel mit dem Computer verbunden und das Spektrum kann mit der Software *SpectraSuite* weiterverarbeitet werden. Unser Spektrometer verfügt über einen $5 \mu\text{m}$ Eintrittsspalt, hat einen Wellenlängenbereich von 400-719 nm und eine spektrale Auflösung von 0,4 nm.

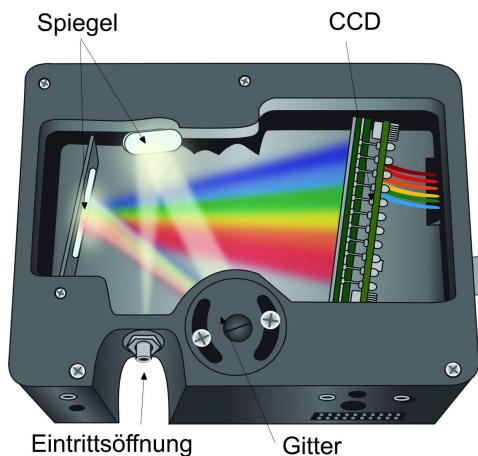


Abbildung 6: Innerer Aufbau des USB2000+ Spektrometers
Quelle: OceanOptics Germany GmbH

5.4 Monochromator

Der für unseren Versuch eingesetzte Gitter-Monochromator besteht aus einer großen Monochromator- und einer kleinere Kontrolleinheit.

Innerhalb der Monochromatoreinheit ist der optische Aufbau des Monochromators untergebracht (vgl. Abb. 7).

Durch den verstellbaren Eintrittsspalt gelangt, das Licht in den Monochromator, wo es über einen Planspiegel (2) und einen Hohlspiegel (3) auf ein Gitter (4) reflektiert wird. Am Gitter wird das Licht aufgrund der wellenlängenabhängigen Beugung spektral aufgefächert. Durch einen Motor kann das Gitter gedreht werden, so dass das aufgefächerte Spektrum (wiederum über zwei Spiegel) am Austrittsspalt vorbeiläuft und mithilfe des Photometers weiterverarbeitet werden kann. Eintritts- und Austrittsöffnung sind gekoppelt zwischen $5 - 2000 \mu\text{m}$ verstellbar.

Achtung! Der Spalt darf niemals unter $5 \mu\text{m}$ eingestellt werden!

Mithilfe der Kontrolleinheit kann das Gitter auf verschiedenen Wellenlängen eingestellt werden. Es gibt

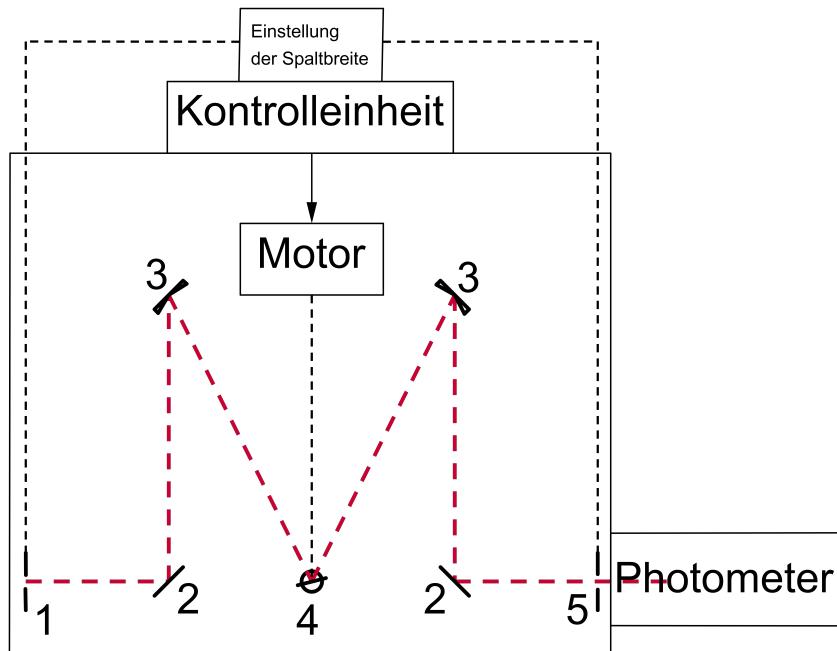


Abbildung 7: Schematischer Aufbau des Monochromators, 1: Eintrittsspalt, 2: Planspiegel, 3: Hohlspiegel, 4: Gitter, 5: Austrittsspalt

einen Schnelllaufmotor, für das genaue Ansteuern einer Wellenlänge und einen Schrittmotor, der das Spektrum langsam durchfährt. Auch die Geschwindigkeit des Schrittmotors kann an einem Drehknopf an der Kontrolleinheit eingestellt werden. Der Knopf zum An- und Ausschalten der Kontrolleinheit befindet sich auf der Rückseite rechts.

5.5 Photomultiplier und Photometer

Hinter dem Monochromator folgen noch weitere elektronische Bauteile, mit denen das Signal verstärkt und verbessert werden kann. Der Photomultiplier verstärkt das vom Monochromator ausgehende Signal und leitet es weiter an die Photon Counting Unit, die das Signal umwandelt, so dass es vom Computer ausgelesen werden kann. Innerhalb der Photon Counting Unit befindet sich auch der Diskriminator, mit dem man Zählraten pro Sekunde, Fehler der Zählrate und eine Zeitkonstante festlegen kann. Mit diesen Einstellungen kann die Empfindlichkeit und Genauigkeit des ankommenden Signals geregelt werden. Photon Counting Unit und Diskriminator werden zusammengefasst als Photometer bezeichnet. Der Photomultiplier hat eine Betriebsspannung von 1000 V. Die genaue Funktionsweise dieser Geräte entnehmen Sie bitte der Staatsexamensarbeit [1], Kap. 6.3.6-6.3.8, oder der Gerätebeschreibung im Ordner beim Versuch.

5.6 Programme

5.6.1 SpectraSuite

Die vom CCD-Spektrometer aufgenommenen Signale können mit der Software *SpectraSuite* am Computer ausgelesen werden. Das Icon zum Öffnen des Programms befindet sich auf dem Desktop.

Wichtig! Achten Sie darauf, dass das Spektrometer an den Computer angeschlossen ist, bevor Sie das Programm starten. Schließen Sie das Spektrometer erst im Nachhinein an, erkennt das Programm das Gerät nicht mehr als Datenquelle.

Ist das Spektrometer mit dem Computer verbunden, so erscheint es in der linken Spalte des Programmfensters. Man kann nun auf dem Bildschirm direkt das übermittelte Spektrum sehen.

Um das Spektrum weiter zu verbessern, kann man in der oberen Leiste einige Einstellungen vornehmen:
Integrationszeit: Durch Einstellen der Integrationszeit legt man fest, über welche Zeitspanne die auf dem CCD ankommenden Photonen gezählt werden. Man kann hiermit also die Intensität des Spektrums verändern, um Peaks mit geringer Intensität sichtbar zu machen, oder ein übersteuertes Signal herunter zu regeln.

Scans zur Mittelwertbildung: Mit dieser Einstellung wird festgelegt, wie viele Spektren vermessen werden sollen, um aus deren Mittelwert das angezeigte Spektrum zu ermitteln. Diese Funktion kann helfen eine glattere Kurve zu bekommen.

In der Symbolleiste direkt über dem Spektrum kann man mithilfe der Lupen in das Spektrum hinein und hinaus zoomen, oder einen interessanten Bereich zum Vergrößern auswählen (Lupe mit Kästchen).

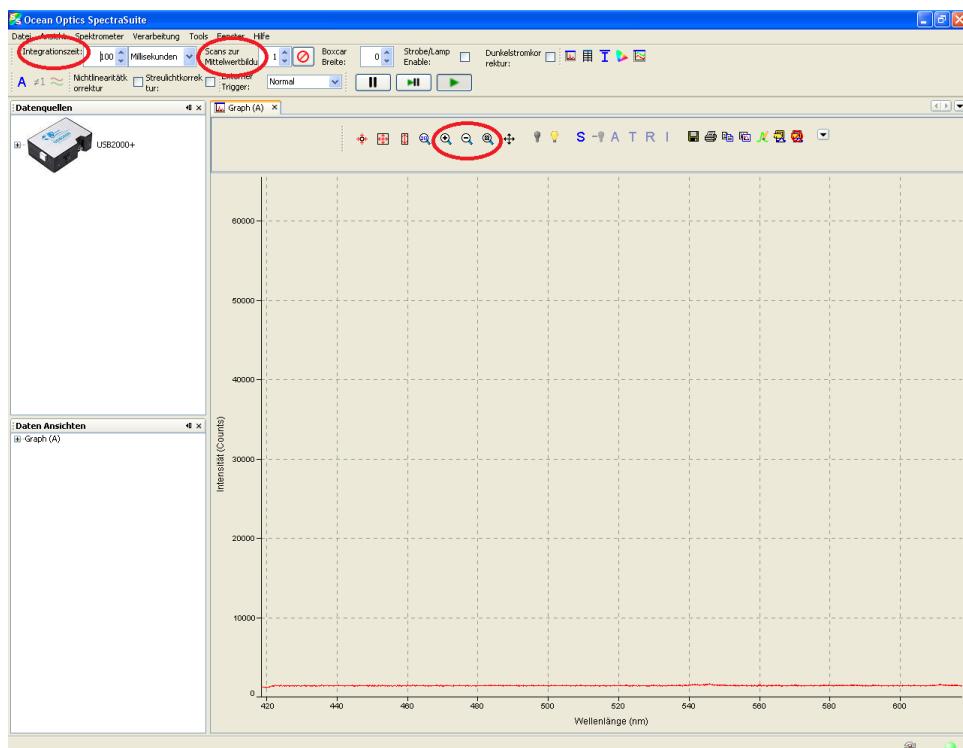


Abbildung 8: Screenshot des Startbildschirms des Programms SpectraSuite, die im Text beschriebenen Einstellungen sind rot markiert

5.6.2 JodAnalog

Für die Auswertung des Emissionsspektrums benötigt man das Programm *JodAnalog*.

Bevor man eine Messung starten kann, müssen zuerst einige Einstellungen am Computerprogramm vorgenommen werden. Als Erstes sollte man in der Registerkarte *Parameter* den Hebel nach rechts stellen. Die x- Achse zeigt dann keine zeitabhängige Skala mehr, sondern eine wellenlängenabhängige. Die Startwellenlänge des Monochromators kann auf der Registerkarte eingegeben werden. Auf der Registerkarte *Datei* muss ein Speicherort für die Messdaten festgelegt werden. Sind diese beiden Einstellungen vorgenommen worden, kann man eine *Datenaufnahme starten*. Nach Drücken dieses Knopfes befindet sich das Programm im Standby- Modus. Stellt man nun das schrittweise Durchfahren des Monochromators ein, läuft das Programm automatisch mit. Beim Anhalten des Monochromators, stoppt auch die Messung am Computer.

Wichtig: Nach Beendigung der Messung muss im Programm der Knopf *Aus* gedrückt werden, da die Daten sonst nicht abgespeichert werden.

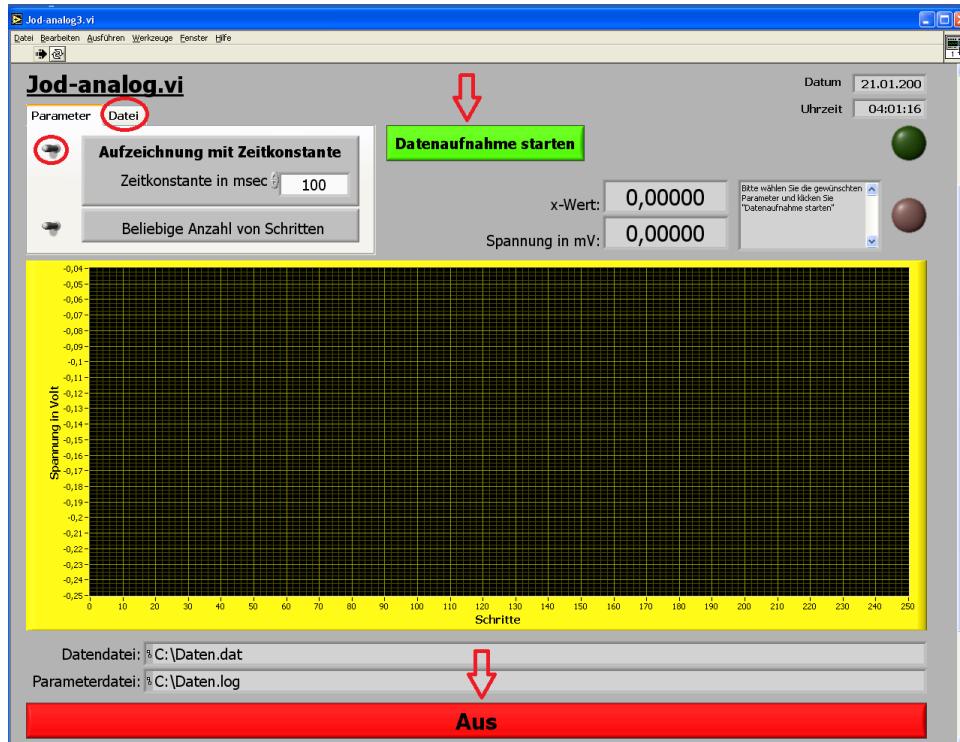


Abbildung 9: Screenshot des Startbildschirms des Computerprogramms JodAnalog, die im Text beschriebenen Funktionen sind rot markiert

6 Versuchsdurchführung

6.1 Aufnahme des Absorptionsspektrums

Mithilfe beider Linsen und Spiegel wird das Licht der Halogenlampe zunächst auf ein Blatt Papier (aufgestellt an der Stelle, an der später das Spektrometer stehen soll) fokussiert, so dass die Glühwendel der Lampe scharf zu sehen ist. Nun kann das Blatt durch das Spektrometer ersetzt werden.

Achtung! Der Spalt, auf den beim Spektrometer fokussiert werden muss, befindet sich nicht an der Eintrittsöffnung, sondern einige mm weiter innen!

6.2 Kalibrierung des Monochromators

Für die Kalibrierung des Monochromators wird die Halogenlampe durch die Quecksilberdampflampe und der Spiegel (5) durch die Linse (6) ersetzt. Die Peltierkühlung und das Netzgerät des Photomultipliers werden angeschaltet. Die Betriebsspannung des Photomultipliers liegt bei 1000 V und ist voreingestellt. Auch die Kontrolleinheit und der Diskriminator müssen angeschaltet werden.

Nun wird das Licht der Quecksilberdampflampe auf den Eintrittsspalt des Monochromators fokussiert und das Spektrum in einem Bereich von 4000-6000 Å aufgezeichnet. Bei der Wahl der weiteren Einstellungen an Monochromator und Diskriminator kann etwas ausprobiert werden, wichtig ist nur, dass die intensiven Linien des Spektrums nicht übersteuern.

6.3 Aufnahme des Emissionsspektrums

Wichtig! Notieren Sie sich bei allen Messungen mit dem Monochromator Anfangs- und Endwellenlänge, wie sie am Monochromator angezeigt werden.

Für diese Messung wird der Laser angeschaltet und der Raum abgedunkelt. Mithilfe des Spiegels auf dem Jod-Rohr und der Linse wird das aus dem Rohr tretende Licht auf die Öffnung des Monochromators fokussiert. Der Monochromator wird auf die Resonanzfrequenz $f = 6330\text{Å}$ des Lasers mit einer Spaltöff-

nung von $370\mu m$ eingestellt. Der Spiegel und die Linse werden nun so verstellt, dass der Diskriminator maximale Intensität anzeigt. Dann wird am Monochromator eine Wellenlänge von ca. $6495 - 6510\text{\AA}$ eingestellt. Hier hat das Emissionsspektrum sein Maximum. Nun wird erneut justiert, bis der Monochromator auch hier maximale Intensität anzeigt.

Achtung: Da das Fluoreszenzspektrum eine sehr viel geringere Intensität besitzt müssen die Einstellungen am Diskriminator stark angepasst werden.

Dann wird das Spektrum in zwei Teilen vermessen:

Die erste Messung geht von $6320 - 6350\text{\AA}$ mit einer Schrittgeschwindigkeit des Monochromators von $2\frac{\text{\AA}}{\text{s}}$ einem Eintrittsspalt von $50 \mu m$. Diese Messung zeichnet den Resonanzlaser-Peak auf.

Die zweite Messung geht von $6400 - 8000\text{\AA}$ mit einer Schrittgeschwindigkeit von $1\frac{\text{\AA}}{\text{s}}$ und einem Eintrittsspalt von $370 \mu m$. Diese Messung zeichnet das Fluoreszenzspektrum auf.

7 Tipps zur Auswertung

- Zur Identifizierung der Banden ist das Spektrum in einem Spektralbereich von 495-600 nm wichtig. Als Hilfe soll verwendet werden, dass die Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von $\lambda = 545,8\text{nm}$ vom Übergang $v'' = 0 \rightarrow v' = 25$ herröhrt. Von dieser Bande ausgehend kann man die andern Banden nach oben und unten gemäß dem Franck-Condon-Prinzip durchnummerieren
- Bevor Sie die mit dem Monochromator aufgenommen Spektren auswerten können, müssen Sie eine Anpassung der x-Achsenkalierung vornehmen. Verwenden Sie dazu Ihre Notizen von Anfangs- und Endwellenlänge des Monochromators oder den Zusammenhang in der Staatsexamensarbeit [1].
- Um die Schwingungsübergänge im Emissionsspektrum identifizieren zu können, legen Sie eine Tabelle mit theoretisch berechneten Wellenzahlen für möglichst viele Schwingungszahlen v' und v'' an und vergleichen diese mit denen aus Ihrem Spektrum.

8 Literatur

Wissenschaftliche Arbeiten

1. MEYER, MARTINE: *Verbesserung des Versuchs Spektroskopie am J₂- Molekül des Fortgeschrittenen Praktikums*, Staatsexamensarbeit, Freiburg, 2014
2. RANK, D.; RAO, B.: *Molecular Constants of the Ground State of J₂*, Journal of Molecular Spectroscopy 13 (1964) p. 34-42
3. STEINFELD, J. ET AL: *Spectroscopic Constants and Vibrational Assignment for the B 3Π_{ou}⁺ State of Jodine*, Journal of Chemical Physics 42 (1965) p. 25-33
4. ZARE, R.: *Calculations of Intensity Distribution in the Vibrational Structure of electric Transitions*, Journal of Chemical Physics 40 (1964) p. 1934- 1944
5. <http://www pci.tu-bs.de/aggericke/PC4/>, Vorlesungsskript Kapitel III

Weiterführende Literatur

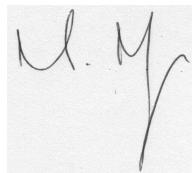
Zur Theorie des Jod-Moleküls:

6. HELLWEGE, K.H.: *Einführung in die Physik der Moleküle*, Kap. A, B, C, D, E.12, F.14 bis F.17, Springer Verlag, 1974 (komprimierte Darstellung)
7. DEMTRÖDER: *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*, Kapitel 9, 10
8. KING, G.W.: *Spectroscopy and Molecular Structure*, Kap. 4.1., 4.2., 4.3.; 5.1. bis 5.12; 6.1, 6.10 bis 6.17, Holt, Rinehardt and Winston, New York, 1964
9. HERTEL, SCHULZ: *Atome, Moleküle und optische Physik 2*, vor allem Kap. 11; 15, Springer Verlag, Berlin, 2010
10. HERZBERG, G.: *Spectra of Diatomic Molecules*, Kap. (II); III 1.(a), (b); 2.(a) bis (e); IV 1.; 2. bis Seite 157; 3. bis Seite 172; 4.(a) bis Seite 202; (gute, aber ausführliche und zeitraubende Darstellung)
11. <http://www pci.tu-bs.de/aggericke/PC4>, Kapitel III und IV

Anlagen

Ich erkläre, dass ich die Arbeit selbstständig angefertigt und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinne nach anderen Werken, gegebenenfalls auch elektronischen Medien, entnommen sind, sind von mir durch Angabe der Quelle und des Zugriffsdatums sowie dem Ausdruck der ersten Seite belegt; sie liegen zudem fÃ¼r den Zeitraum von 2 Jahren entweder auf einem elektronischen Speichermedium im PDF-Format oder in gedruckter Form vor.

Martine Meyer 09.10.2014

A handwritten signature in black ink, appearing to read "M. Meyer".