

Betreuer: A. Spieker

Fortgeschrittenen-Praktikum am
II. Physikalischen Institut

Rotationsschwingungsspektren von HCl^1

Oliver Flimm
Oberstraße 74
51149 Köln

Uwe Münch
Schmittgasse 92
51143 Köln

Wintersemester 94/95²

e-mail: flimm@ph-cip.uni-koeln.de
muench@ph-cip.uni-koeln.de

¹Versuch 17

²Durchführung des Versuchs: 10.10.94

Inhaltsverzeichnis

1 Infrarotspektroskopie an diatomaren Molekülen	1
1.1 Spektroskopie allgemein	1
1.2 Spektrale Zerlegung des Lichts	2
1.2.1 Echelettgitter	3
1.3 Besonderheiten bei Arbeiten im IR	4
1.4 Versuchsaufbau	5
1.5 Theorie der Rotations- und Schwingungsspektren	6
1.5.1 Rotation zweier starr verbundener Körper	7
1.5.2 Der harmonische Oszillator	9
1.5.3 Der anharmonische Oszillator	10
1.5.4 Nicht-starrer Rotator	12
1.5.5 Rotierender Oszillator	13
1.6 Isotopie-Effekt	16
2 Auswertung	17
2.1 Eichung des Monochromators	17
2.2 Intensitäten	19
2.3 Rotationskonstante B	22
2.4 Trägheitsmomente I	23
2.5 Bindungsabstand r	23
2.6 Bandenzentren	24
2.7 Grundwellenzahl $\frac{1}{\lambda_g}$ und Anharmonizitätsglied $x\frac{1}{\lambda_g}$	24
2.8 Schwingungsfrequenzen ν_i und Kraftkonstanten k_i	24
2.9 Isotopieverhältnis	25
Literaturverzeichnis	27
Index	28

Abbildungsverzeichnis

1.1	Vorbetrachtung zum Echelettegitter	3
1.2	Echelettegitter	4
1.3	Der Versuchsaufbau	5
1.4	Verschiedene Oszillatorpotentiale	11
2.1	Eichung mittels Polystyrol	17
2.2	Eichgerade	18
2.3	Eichung bei verschiedenen Dämpfungen	18
2.4	Spektrum der 0-1 Bande	19
2.5	Spektrum der 0-2 Bande	20
2.6	Intensitäten der Absorptionspeaks	21
2.7	Isotopieeffekt	25
2.8	Unsere Isotopiemessung	26

1. Infrarotspektroskopie an diatomaren Molekülen

In diesem Versuch werden wir uns mit Spektroskopie beschäftigen. Dazu bestrahlen wir HCl mit Infrarotstrahlung. In diesem Energiebereich werden die diatomaren Moleküle zu Schwingungen und Rotationen angeregt. Wir werden zunächst allgemein auf die Spektroskopie eingehen und die Geräte zur Handhabung der Infrarotstrahlung vorstellen, die wir in diesem Versuch verwenden werden. Nach der Vorstellung des Versuchsaufbaus werden wir dann die Molekülschwingungen und -rotationen theoretisch analysieren. Abschließend werden wir in der Auswertung untersuchen, inwiefern wir die theoretischen Erwartungen mit unserer Messung bestätigen konnten.

1.1 Spektroskopie allgemein

Bei der Spektroskopie führt man prinzipiell eine Intensitätsmessung der

- *reflektierten* Strahlung und/oder
- der *transmittierten* Strahlung

durch. Dann erfolgt eine Normierung auf die bekannte einfallende Intensität.

Anhand der Intensitätsverhältnisse können wir Rückschlüsse auf die elektrischen Eigenschaften und den molekularen Aufbau der Probe ziehen. Da wir es in diesem Versuch mit HCl-Gas zu tun haben, ist die Intensität der reflektierten Strahlung vernachlässigbar gegenüber der Intensität der transmittierten Strahlung. Unsere Intensitätsmessung beschränkt sich daher auf die transmittierte Strahlung. Wesentlich bei alledem ist jedoch, daß diese Intensitäten nahe möglichen Anregungen ein dispersives Verhalten zeigen, dort also stark *wellenlängenabhängig* sind, man also Absorptions- oder Emissionslinien beobachten kann.

In der Spektroskopie kann man nach den Untersuchungsobjekten zwei Spektroskopiearten unterscheiden. Es sind dies

- die Atomspektroskopie und
- die Molekülspektroskopie.

Während wir bei der Atomspektroskopie es mit Anregung von Elektronen in den Schalen der Atome, üblicherweise im UV-Bereich, zu tun haben, werden wir bei der Molekülspektroskopie Anregungen von Schwingungen zwischen den einzelnen Atomen und Rotationen der Moleküle untersuchen, die i. a. im IR- und Mikrowellen-Bereich auftreten. Wir erkennen hiermit schon, daß unser Untersuchungsgegenstand über den zu wählenden Wellenlängenbereich entscheidet. Da wir mit HCl-Gas in die Molekülspektroskopie fallen, wählen wir zur Bestrahlung das Infrarot.

Das Infrarot (IR) liegt im Bereich von $0,8\ \mu\text{m}$ bis $1000\ \mu\text{m}$. Man kann noch eine weitere Unterteilung durchführen, die aber willkürlich bleibt:

$0,8\text{--}10\ \mu\text{m}$	Nahes Infrarot
$10\text{--}40\ \mu\text{m}$	Mittleres Infrarot
$40\text{--}1000\ \mu\text{m}$	Fernes Infrarot

1.2 Spektrale Zerlegung des Lichts

Wie wir eben schon gesehen haben, kommt bei der Spektroskopie der spektralen Zerlegung des Lichts eine besondere Bedeutung zu, da man ja die Wellenlängenabhängigkeit der Absorption bestimmen möchte. Wir können dazu schmale Wellenlängenintervalle aus dem Spektrum durch

- Absorptions-Filter und
- Monochromatoren, basierend auf Dispersion/Interferenz

herausgreifen.

Absorptions-Filter

Absorptionsfilter sind Transmissionselemente, die nur für einen definierten spektralen Bereich transparent sind. Liegt die einfallende Strahlung nicht in diesem Bereich, so wird sie, wie der Name es ja ausdrücklich sagt, absorbiert.

Absorptionsfilter werden sehr häufig verwendet, da sie einfach und preiswert sind, was bei den momentanen Haushaltsdebatten immer ein gutes Argument ist. Dennoch haben sie auch Nachteile. So haben sie einen breiten und unabänderlichen Transmissionsbereich. Meist schneiden Absorptionsfilter das Spektrum nur auf einer Seite ab. Sie werden daher häufig nur zur groben Eingrenzung des gewünschten Wellenlängenbereiches genutzt, während das eigentliche Herausgreifen einer gewünschten Wellenlänge durch Monochromatoren erfolgt.

Monochromatoren

Bei den Monochromatoren werden zwei Effekte ausgenutzt. Es sind dies die Dispersion und die Interferenz.

Beruhend auf *Dispersion* gibt es

- Prismen und
- Gitter.

Während die Prismen einen wellenlängenabhängigen Ablenkungswinkel haben, ist bei den Gittern die Nebenmaxima-Lage wellenlängenabhängig. Eine Monochromatisierung der einfallenden Strahlung erzeugt man nun, indem man durch Spalte nur die gewünschte Richtung, je nach Ablenkungswinkel bzw. Maxima-Lage, durchläßt. Gitter sind nun auch schon das Bindeglied zu den Monochromatoren, die auf Interferenz beruhen.

Die Vertreter dieser Gattung nennt man denn auch Interferometer. Sehr verbreitet ist dabei das *Fabry-Perot-Interferometer*, das auf Vielstrahlinterferenz beruht. Charakteristisch für dieses Interferometer ist der äußerst enge Spektralbereich, der durchgelassen wird.

In unserem Versuch werden wir als Monochromator ein *Echelettegitter* verwenden. Dieses Gitter ist nicht, wie sonst häufig üblich, ein Transmissionsgitter, sondern es handelt sich um ein Reflexionsgitter. Wir werden uns nun genauer mit dem Aufbau und der Funktionsweise dieses Gitters beschäftigen.

1.2.1 Echelettegitter

Um das Echelettegitter zu verstehen, werden wir zunächst mit einer kleinen Vorbetrachtung beginnen.

Vorbetrachtung zum Echelettegitter

Bei der Vorbetrachtung beschäftigen wir uns mit der in Abbildung 1.1 dargestellten Situation.

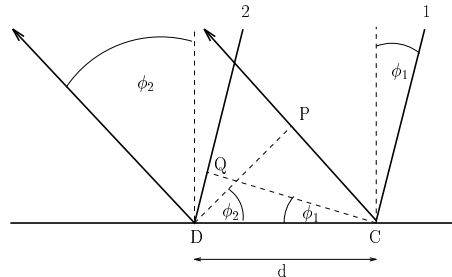


Abb. 1.1: Vorbetrachtung zum Echelettegitter

Wir betrachten zwei parallel einfallende Strahlen 1 und 2. Beide haben folgende *Gangunterschiede*:

- Strahl 1 durchläuft die Strecke PC zusätzlich und
- Strahl 2 ist um die Strecke QD länger.

Unsere *Interferenzbedingung* lautet daher:

$$QD - PC = m \cdot \lambda .$$

Für die erwähnten Strecken gilt dabei:

$$\begin{aligned} QD &= d \sin(\phi_1) , \\ PC &= d \sin(\phi_2) . \end{aligned}$$

Wir erhalten somit:

$$d \cdot (\sin(\phi_1) - \sin(\phi_2)) = m \lambda . \quad (1.1)$$

Echelettegitter

Bei dem *Echelettegitter* handelt es sich – wie gesagt – um ein Reflexionsgitter. Es ist in Abbildung 1.2 dargestellt.

Um es zu beschreiben, müssen wir nur eine kleine Änderung bezüglich unserer Vorbetrachtung machen. Es ist hier das Einfallslot um α gedreht. Damit erhalten wir eine zusätzliche Winkelbeziehung, das Reflexionsgesetz

$$\phi_1 + \alpha = \phi_2 - \alpha .$$

Eingesetzt in Gleichung (1.1) erhalten wir unter Ausnutzung eines Additionstheorems die das Echelettegitter beschreibende Gleichung:

$$2d \sin(\alpha) \cos(\phi_1 - \alpha) = m \lambda .$$

Die Größen d und α sind dabei fest, weil sie ja Eigenschaften des speziell benutzten Echelettegitters sind (vgl. Abb 1.2), ϕ_1 ist veränderlicher Parameter. Durch Drehen des Echelettegitters, also Ändern des

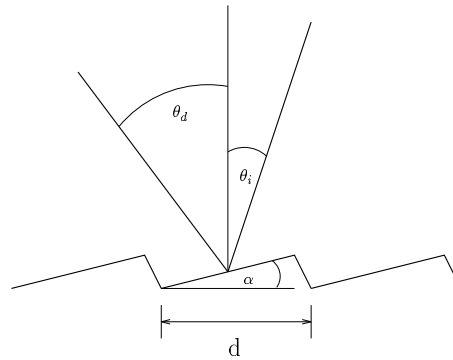


Abb. 1.2: Echelettegitter

Winkels ϕ_1 , kann man also verschiedene Wellenlängen durchlaufen, wenn man den reflektierten Strahl in einer festen Richtung (z. B. durch Spalte erzwungen) beobachtet. Man kann diese Betrachtung auch anders interpretieren: Die Drehung des Gitters mittels Änderung von ϕ_1 entspricht einer Änderung der Gitterkonstanten d . Die effektive Gitterkonstante ist dann die Projektion auf das ungedrehte Gitter.

Das Echelettegitter hat die Besonderheit, daß es die Gesamtintensität einer bestimmten Wellenlänge in einer Ordnung m (in Reflexionsrichtung) vereinigt, während beim üblichen Transmissionsgitter feste Wellenlängen in den Maxima aller Ordnungen auftauchen.

1.3 Besonderheiten bei Arbeiten im IR

Lichtquellen

Für Schwarze Strahler gilt das Wien'sche Verschiebungsgesetz:

$$\lambda_{max} \cdot T = \text{const} = 2898 \mu\text{m} \cdot \text{K} .$$

Daher bieten sich als Lichtquellen für das Infrarot *Schwarze Strahler* besonders an. Wir nehmen eine *Quarz-Jod Lampe* als Schwarzen Strahler. Ihre Strahlungscharakteristik (vgl. Folien [Fol]) ist durch einen

- flachen Intensitätsverlauf und
- genügend große Intensität im IR

gekennzeichnet.

Spiegel statt Linsen

Leider ist gewöhnliches Glas erwärmbar. Daher ist es nur bis circa $4 \mu\text{m}$ durchlässig und für unsere Zwecke im Infrarotbereich gänzlich ungeeignet¹. Um dennoch die gewünschten Fokussierungen zu erreichen, verwenden wir daher Spiegel, die im IR einen hohen Reflexionsgrad (99 Prozent) haben. Ein hoher Reflexionsgrad ist in unserem Experiment sehr wichtig, da wir insgesamt 7 Spiegel verwenden.

Weiterhin wird das HCl-Gas in einen Behälter gefüllt, der mit sogenannten Küvettenfenstern ausgestattet ist, d. h. mit einem speziellen, infrarotdurchlässigen Material ausgestattet ist.

¹ Auf den Folien [Fol] sind die maximalen Durchlässigkeits-Wellenlängen einiger Stoffe dargestellt.

Detektor

Zur Detektion von IR-Strahlung kann man Halbleiterdetektoren, Photokathoden und Thermoelemente in Lock-in-Technik verwenden, die das vorher gepochte Signal registrieren. Die Lock-in-Technik dient dabei dazu, das Rauschen und die Hintergrundstrahlung von unserem mit fester Frequenz gepochten Signal zu trennen. Auf die Technik von Lock-in-Verstärkern und der phasenempfindlichen Gleichrichtung gehen wir genauer in Versuch 1 [Fest-1] ein.

Besteht der Detektor aus einem Thermoelement so besitzt das Choppen eine zweite wichtige Eigenschaft. Es sorgt dafür, daß durch den gepochten Strahl das Thermoelement nur kurzzeitig *einseitig* erwärmt wird und Thermospannung erzeugt. Wichtig dabei ist die kurzzeitige, einseitige Erwärmung, da zu jeder Zeit gewährleistet sein muß, daß die zur Ausbildung einer Thermospannung notwendige Temperaturdifferenz im Detektor gewahrt bleibt; das Gleichgewicht muß also bei Zimmertemperatur bleiben und darf nicht im Laufe des Versuchs zu höheren Temperaturen wandern.

1.4 Versuchsaufbau

Der genaue Versuchsaufbau ist in Abbildung 1.3 dargestellt.

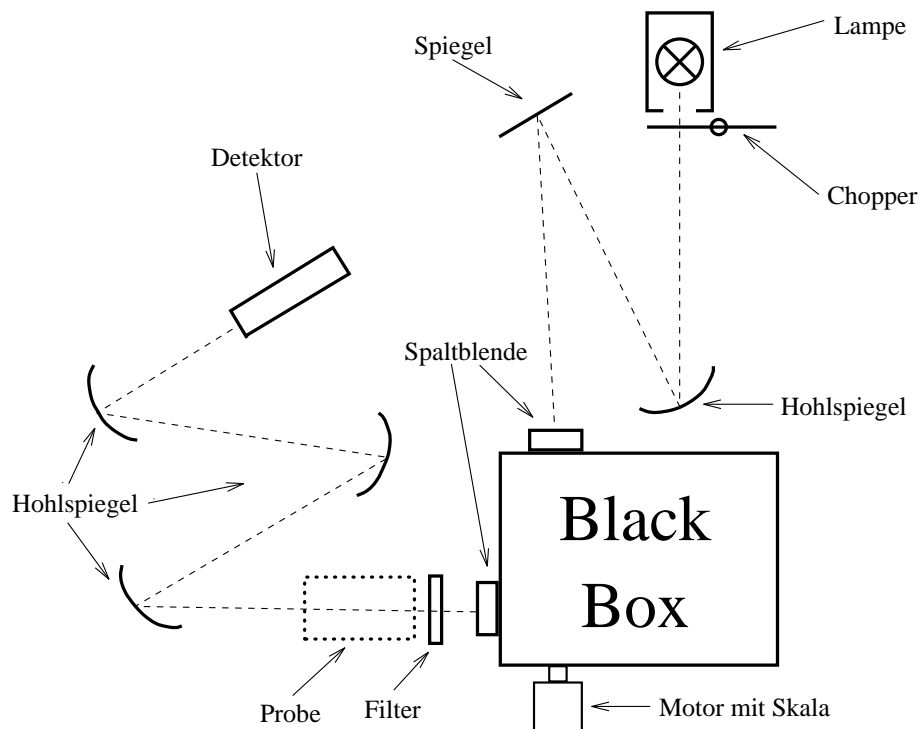


Abbildung 1.3: Der Versuchsaufbau

Die in der Lampe erzeugte Strahlung wird zunächst gepochpt und wird dann mit einem Hohlspiegel und einem Umlenkspiegel in die erste Spaltblende fokussiert. Durch die Spaltblende, die eine definierte Einfallsrichtung garantiert, trifft der Strahl in die Black-Box. Dort fällt der Strahl über einen zweiten Hohlspiegel auf das Echelettegitter. Dieses wird durch einen Motor mit Skala auf definierte Weise gedreht, und der reflektierte Strahl trifft durch die zweite Spaltblende, die zur Auflösungserhöhung dient, auf einen Filter. Dieser dient zum groben Ausblenden der Wellenlängen aus der unerwünschten

Reflexionsordnung und wird ausgetauscht, je nachdem ob die 0-1 oder die 0-2 Bande spektroskopiert werden soll.

Schließlich trifft der Strahl auf unsere Probe und reagiert dort hoffentlich nach unserer Zufriedenheit. Durch die weiteren drei Hohlspiegel wird der Strahl in den Detektor fokussiert, wo er dann auch registriert wird.

1.5 Theorie der Rotations- und Schwingungsspektren

Wir wollen nun herausfinden, welche Absorptionsspektren theoretisch (und dann hoffentlich auch im Experiment) von diatomaren Molekülen zu erwarten sind. Zunächst machen wir uns klar, welche Freiheitsgrade für die Moleküle zur Verfügung stehen, welche Bewegungsformen daraus resultieren und welche davon und wie genau sie sich auf das Absorptionsspektrum auswirken.

Freiheitsgrade und Relativkoordinaten

Jedes diatomare Molekül besteht — wie der Name schon sagt — aus zwei Atomen. Jedes Atom ist durch drei Raumkoordinaten beschrieben, das Molekül hat also sechs veränderliche Raumkoordinaten, was also sechs Freiheitsgraden entspricht. Um die interessanten Freiheitsgrade herauszufiltern und analysieren zu können, führen wir die übliche Koordinatentransformation auf Schwerpunkts- und Relativkoordinaten durch (r_i : Koordinaten des Atoms i , m_i : Masse vom Atom i , \underline{Q} : Schwerpunktskoordinate, \underline{R} : Relativkoordinate):

$$\underline{Q} = \frac{1}{m_1+m_2} (m_1 r_1 + m_2 r_2) , \quad \underline{R} = r_1 - r_2 .$$

Wir sehen die Atome dabei natürlich als punktförmig an (dies ist sinnvoll, weil fast die gesamten Massen in den Kernen konzentriert sind); auf die Atome wirkende Kräfte existieren nur entlang der Verbindungsachse der Atome im Molekül. Wir können jetzt die Schwerpunktsbewegung abseparieren, da sie keinen Einfluß auf die Absorption von Infrarotstrahlung hat. Die diatomaren Moleküle schwirren als Gas zwar wild durcheinander, was man als Brown'sche Bewegung bezeichnet; diese ist für die Spektroskopie aber ohne Bedeutung. Wir gehen also in das Schwerpunktsystem, in dem also $\dot{\underline{Q}} = 0$ gilt, sodaß nur noch die drei Freiheitsgrade der Relativbewegung von Interesse bleiben. Da die Rücktransformation durch $r_1 = \underline{Q} + \frac{m_2}{m_1+m_2} \underline{R}$ und $r_2 = \underline{Q} - \frac{m_1}{m_1+m_2} \underline{R}$ gegeben ist, kann man in dieser Situation die beiden Grundgleichungen $m_1 \ddot{r}_1 = F(r_1 - r_2)$ und $m_2 \ddot{r}_2 = -F(r_1 - r_2)$ durch die Gleichung $\mu \ddot{\underline{R}} = F(\underline{R})$, wobei $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$ die sogenannte *reduzierte Masse* ist, ersetzen, indem man die Rücktransformationen zweimal ableitet und in die Grundgleichungen einsetzt. Wir können die Relativbewegung der zwei Massen also im folgenden immer durch die Bewegung einer einzigen Masse μ ersetzen und somit meist recht einfach lösen. Es bleiben also drei Freiheitsgrade übrig; alle drei sind für die Absorptionsspektren von Bedeutung.

Wir betrachten nochmal kurz, wie wir die einzelnen Freiheitsgrade anschaulich interpretieren können. Wenn sich die Massen (bzw. unsere Ersatzmasse) senkrecht zur Achse (bzw. zur Verbindung mit dem Ursprung) bewegen, dann rotieren die Massen umeinander (bzw. um den Ursprung); da der Raum senkrecht zu der Achse zweidimensional ist, gibt es also zwei gleichartige Rotationen und 2 Freiheitsgrade stehen für die Rotationen zur Verfügung. Die dritte denkbare Rotation um die Achse selbst, ist natürlich unsinnig, da sie aufgrund der Punktförmigkeit der Atome nicht bemerkbar ist; sie existiert also nicht. Hingegen wird der dritte Freiheitsgrad in eine Schwingung gesteckt, wenn sich die beiden Atome entlang der Achse aufeinander zu- und wegbewegen (bzw. die Masse μ sich dem Ursprung nähert und entfernt). Wir möchten betonen, daß es sich hier um *Bewegungsfreiheitsgrade* handelt, nicht um *Energiefreiheitsgrade*, denn dann besäße die Schwingung zwei Energiefreiheitsgrade und nicht einen Bewegungsfreiheitsgrad.

Wir werden nun im folgenden die Rotationen und die Schwingung zunächst in einfachen Modellen betrachten, nämlich dem starren Körper und dem harmonischen Oszillator, um daraufhin diese strengen Bedingungen zu lockern und mehr der Realität anzunähern.

1.5.1 Rotation zweier starr verbundener Körper

Wir beginnen mit der klassischen Beschreibung: Mit dem Trägheitsmoment $I = m_1 \underline{r}_1^2 + m_2 \underline{r}_2^2 = \mu \underline{R}^2$ und Rotationsgeschwindigkeit ω gilt für die Rotationsenergie

$$E = \frac{1}{2} \cdot I \omega^2 .$$

Äquivalent kann man dies mit dem Drehimpuls $L = mrv = m\omega r^2$ als

$$E = \frac{L^2}{2I}$$

schreiben. Man erkennt, daß bei der klassischen Beschreibung alle Energien auftreten können; somit sind auch alle Übergänge zwischen allen diesen Energiestufen möglich und wir hätten *kontinuierliche* Absorption vorliegen.

Aus diesem Grunde modifizieren wir unsere Betrachtung nun quantenmechanisch. Als erstes führen wir die übliche Analogiebetrachtung durch, d. h. wir ersetzen einfach die klassischen Größen durch die bekannten quantenmechanischen Operatoren in den klassischen Gleichungen. Die erhaltene Gleichung ist meist schon die quantenmechanisch richtige, so auch hier: Wir praktizieren den Übergang von L^2 zum Operator $\hat{L}^2 = \hbar^2 (r \times \nabla)^2$. In die Energiegleichung setzen wir die Eigenwerte $\hbar^2 l(l+1)$ von \hat{L}^2 ein und so erhalten wir

$$E = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} .$$

Da diese Drehimpulseigenwerte *gequantelt* sind, es gilt ja $l \in \mathbb{N}_0$, sind die einzelnen Energien ebenfalls gequantelt und daher sind die Energieübergänge mit festen Energien verbunden. Es ergibt sich also nun der qualitative und sehr bedeutsame Unterschied, daß *diskrete* Absorptionslinien bei Übergängen zwischen verschiedenen l auftreten müssen.

Wir überprüfen nun, ob unsere quantenmechanische Energiegleichung aus der Analogiebetrachtung durch eine formal korrekte Beschreibung verifiziert werden kann (man vergleiche auch mit den Ausführungen in [FP-5], wo wir die Vorgehensweise noch etwas genauer beschrieben). Dazu gehen wir von der allgemeinen Schrödingergleichung aus:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\underline{r}, t) \right) \cdot \phi(\underline{r}, t) = i\hbar \frac{d}{dt} \phi(\underline{r}, t) .$$

Wenn das Potential V zeitunabhängig ist, kann man die Zeit abseparieren. Die Technik dazu (und auch das folgende) findet man z. B. in [TP3]. Mit dem Separationsansatz $\phi(\underline{r}, t) = \psi(\underline{r}) \cdot u(t)$ erhält man als Zeitabhängigkeit $u(t) = \exp(-\frac{i}{\hbar} Et)$ und die Ortsabhängigkeit ist gegeben durch die stationäre Schrödingergleichung:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\underline{r}) \right) \cdot \psi(\underline{r}) = E\psi(\underline{r}) .$$

Ist nun das Potential V zusätzlich rotationssymmetrisch, so kann man Kugelkoordinaten einführen: $\underline{r} = (r, \varphi, \vartheta)$. Damit gilt für den Laplace-Operator:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \cdot \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] .$$

Mittels des Separationsansatzes $\psi(\underline{r}) = R(r) \cdot Y(\varphi, \vartheta)$ erhält man nach Einsetzen in die stationäre Schrödingergleichung zwei Terme mit vollständig getrennten Variablen: Beide Terme müssen daher jeweils gleich einer Separationskonstanten $-\lambda \in \mathbb{R}$ sein. Die beiden Gleichungen, die nun mit dieser Separationskonstanten gelten, nennt man Winkel- bzw Radialgleichung.

Befassen wir uns zunächst mit der Winkelgleichung

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \lambda Y = 0 .$$

Es ergeben sich nur Lösungen für $\lambda = l(l+1)$, wobei $l = 0, 1, 2, \dots$, also kurz $l \in \mathbb{N}_0$ (zu der zugehörigen Mathematik schaue man z. B. in [Jän]). Dies ist die Stelle, wo die *Quantelung* zwingend auftritt; ab jetzt wissen wir, daß das Absorptionsspektrum bezüglich der Rotation diskret sein muß. Die Lösungen der Winkelgleichung sind nun die sogenannten *Kugelflächenfunktionen*:

$$Y_{lm}(\varphi, \vartheta) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot P_l^m(\cos(\vartheta)) e^{im\varphi} .$$

Dabei sind $P_l^m(x)$ die *zugeordneten Legendre-Polynome*:

$$P_l^m(w) = (1-w^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dw^m} \left(\frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dw^l} (w^2-1)^l \right) .$$

Einige Kugelflächenfunktionen und die verschiedenen Legendre-Polynome haben wir in [FP-5] genauer angegeben und beschrieben.

Nun schauen wir uns noch die Radialgleichung an. Dazu substituieren wir $u(r) = r \cdot R(r)$. Man erhält dann formal eine eindimensionale stationäre Schrödingergleichung mit einem zusätzlichen *Zentrifugalpotential*:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right) \cdot u(r) = Eu(r) . \quad (1.2)$$

Diese Gleichung können wir nun speziell für einen starren Rotator analysieren. Dort ist $V \equiv 0$, es gibt also kein Potential, und für den Radius gilt wegen der Starrheit $r \equiv r_0 = \text{const}$ und somit $u \equiv \text{const}$. Man kann damit direkt aus der letzten Schrödingergleichung die Energie ablesen: Es ergibt sich

$$E = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} , \quad (1.3)$$

womit wir die bereits oben per Analogie hergeleitete Energiequantelung auch formal bestätigt haben.

Auswahlregeln

Wir wollen uns nun überlegen, welche Energieübergänge existieren können, oder anders ausgedrückt: Welche Quantenzahländerung ist in unserem System möglich? Dazu stellen wir zunächst fest, daß man (analog zu den folgenden Überlegungen) herausfinden kann, daß die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung \underline{E} und dem Molekül hauptsächlich über das *Dipolmoment* \underline{p} stattfindet, was man durch ein Potential $V = \underline{p} \cdot \underline{E}$ darstellen kann. Alle anderen Momente, einfache Ladungen oder Quadrupolmomente, etc. haben nur einen um mindestens 5 Größenordnungen kleineren Einfluß auf Rotationsübergänge. Für unseren Versuch ist es also entscheidend, daß das spektroskopierte Molekül ein Dipolmoment besitzt. Für das HCl ist dieses erfüllt, da ja das Chloratom deutlich elektronegativer als das Wasserstoffatom ist.

Die Quantenelektrodynamik QED gibt nun an, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten bzw. Auswahlregeln proportional zu $|\underline{R}^{fi}|^2$ sind. Dabei ist

$$\underline{R}^{fi} = \int_{\mathbb{R}^3} (Y_{l',m'}^f)^* \cdot \underline{p} \cdot Y_{lm}^i d^3 r .$$

Dies verwundert nicht, da diese Gleichungen analog zur 2. Goldenen Regel von Fermi aufgebaut sind. Es ergibt sich nun, daß nur für $l' - l = \pm 1$ eine Übergangswahrscheinlichkeit $\neq 0$ auftritt, die Rotationsquantenzahl darf sich also nur um 1 ändern.

Historisch hat man in der Spektroskopie den Begriff der *Terme* eingeführt. Man definiert diese über $F(l) := \frac{E}{hc}$. Wenn man nun noch $E = h\nu$ benutzt, so erhält man, daß die Terme gerade gleich $\frac{1}{\lambda}$ (mit λ für die Wellenlänge der Strahlung) sind, man also bei Berechnung von Termdifferenzen direkt die Wellenzahl² $\frac{1}{\lambda}$ der emittierten bzw. absorbierten Strahlung ermitteln kann. Also gilt nun für die absorbierte Strahlung:

$$\frac{1}{\lambda} = F(l+1) - F(l) = B(l+2)(l+1) - Bl(l+1) = 2B(l+1),$$

wobei B die sogenannte *Rotationskonstante*

$$B := \frac{h}{4\pi c} \cdot \frac{1}{I} \propto \frac{1}{I} \quad (1.4)$$

ist. Wir erhalten also für die Rotationsübergänge eines starren Rotators ein äquidistantes Spektrum mit Beginn bei $2B$ und Abständen $2B$ zwischen den einzelnen Linien.

1.5.2 Der harmonische Oszillator

Nun wollen wir den Schwingungsfreiheitsgrad näher betrachten. In der Ruhelage haben die beiden Atome unseres diatomaren Moleküls einen Abstand r_e . Die Auslenkung aus dieser Ruhelage wollen wir mit $x := r - r_e$ bezeichnen. In Relativkoordinaten können wir die harmonische Schwingung des Moleküls als Bewegung unseres Relativteilchens der Masse μ mittels einer in r eindimensionalen stationären Schrödingergleichung mit Potential $V = \frac{1}{2}kx^2$ beschreiben.

Zur Lösung dieser Schrödingergleichung verweisen wir im wesentlichen auf die Quantenmechanik-Vorlesung [TP3]. Dort haben wir Absteige- und Aufsteigeoperatoren b und b^+ definiert und mit diesen bewiesen, daß die Energie (bekannterweise) *gequantelt* ist, wobei

$$E(n) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

gilt, wenn man ω in Analogie zur klassischen Physik über

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.5)$$

definiert hat. Die Wellenfunktion des Grundzustandes φ_0 erhält man dann über die Bedingung

$$0 = b\varphi_0 = \left(\frac{x}{\alpha} + \alpha \cdot \frac{d}{dx} \right) \varphi_0(x),$$

wobei die Abkürzung α mittels $\alpha^2 := \frac{\hbar^2}{\mu\omega}$ definiert ist. Die normierte Lösung lautet dann

$$\varphi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{\alpha\sqrt{\pi}}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{x^2}{\alpha^2}\right).$$

²Normalerweise nennt man $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ die Wellenzahl. Die hier benutzte Bezeichnung ist wieder historisch begründet; hingegen übernehmen wir in dieser Versuchsausarbeitung nicht die historischen Buchstabenkürzel ν (Quantenzahl der Schwingung), ν (Wellenzahl), ν' (Frequenz), sondern benutzen die unterscheidbareren und üblicheren Buchstaben n , $\frac{1}{\lambda}$ und ν .

An die allgemeine Lösung auch angeregter Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators kommt man über den Aufsteigeoperator gemäß

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (b^+)^n \varphi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{\alpha} - \alpha \cdot \frac{d}{dx} \right) \right)^n \varphi_0(x).$$

Es ergibt sich damit

$$\varphi_n(x) = \frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n n!} \alpha \sqrt{\pi}} \cdot \exp\left(\frac{1}{2} \frac{x^2}{\alpha^2}\right) \cdot \left(\alpha \frac{d}{dx}\right)^n \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{\alpha^2}\right).$$

Wir erkennen also, daß die Lösungen des harmonischen Oszillators im wesentlichen Funktionen der *Hermite-Polynome*

$$H_n(x) = (-1)^n \exp(y^2) \left(\frac{d}{dy}\right)^n \exp(-y^2)$$

sind.

Für die Absorptionen müssen wir erneut Auswahlregeln berechnen. Dazu berechnen wir nun nach der 2. Goldenen Regel von Fermi die Übergangswahrscheinlichkeit, die proportional zu $|R^{fi}|^2$ ist, wenn wir das R^{fi} über

$$R^{fi} = \int_{\mathbb{R}} (\varphi_n^f(x))^* \cdot \frac{1}{2} k x^2 \cdot \varphi_n^i(x) dx$$

berechnen. Es ergibt sich, daß nur für die Schwingungsübergänge $n \rightarrow n \pm 1$ eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit auftritt. Bei Absorption von Strahlung tritt daher nur die einzelne Spektrallinie mit

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

auf, da die Energieabstände zwischen benachbarten Schwingungszuständen äquidistant sind.

1.5.3 Der anharmonische Oszillator

Unsere bisherigen Näherungen sind zu idealisiert. Als erstes wollen wir uns der Wirklichkeit annähern, indem wir beachten, daß das die Schwingung beschreibende Potential nicht harmonisch ist. Die Notwendigkeit zur Abänderung dieses Potentials zu einem anharmonischen ist uns bereits früher aufgefallen: Die Längenausdehnung ist nur durch ein solches zu erklären. Auf diese Problematik sind wir bereits im Anfängerpraktikum [AP-W7] und etwas theoretischer in der Vorlesung Physik V [PHY-5] eingegangen, wobei die gleich dargelegte zweite Möglichkeit der Korrektur genutzt wurde.

Allgemein stehen uns für die Korrektur des harmonischen Potentials verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung.

- Man kann durch das *Morse-Potential*

$$V = D(1 - \exp(-ax))^2$$

mit $a = \sqrt{\frac{k}{2D}}$ und D als Dissoziationskonstante korrigieren. Dieses Potential ist besonders für große Entfernungen geeignet, da es die Dissoziation richtig beschreibt. Bei kleinen Abständen ist es schlecht, weil sich die beiden Atome beliebig nah kommen könnten.

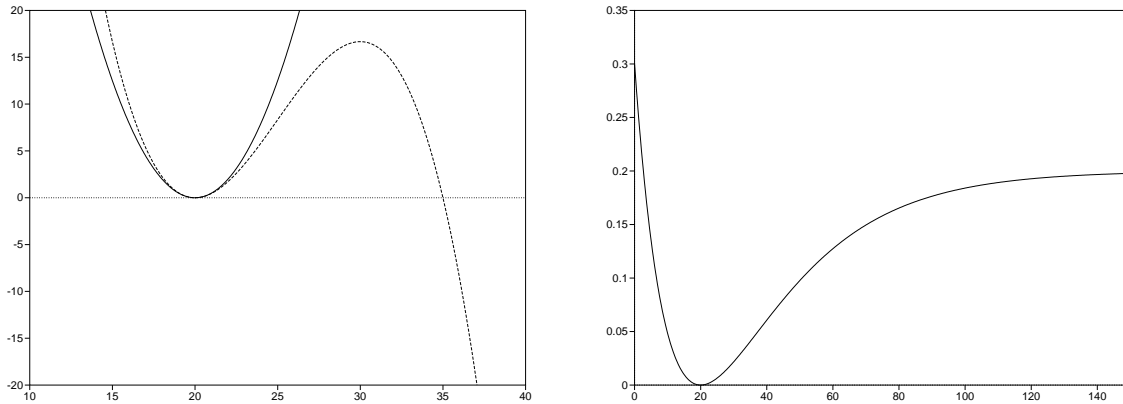


Abbildung 1.4: Das harmonische Potential (links, durchgezogen), das Taylor-geäherte Potential (links, gestrichelt) und das Morse-Potential (rechts) in Abhängigkeit des Ortes. Die Zahlen an den Achsen sind in beliebigen Einheiten und daher ohne Bedeutung.

- Oder man Taylor-entwickelt das Morse-Potential, sodaß nur ein zusätzliches Glied als Korrektur auftritt:

$$V = \frac{1}{2}kx^2 - \frac{1}{3}lx^3 .$$

Dieses Potential beschreibt kleine Abstände der Atome besonders gut. Bei großen Abständen hat es seine Mängel, da nach Überschreiten eines bestimmten Abstands die beiden Atome auseinanderschließen würden.

Wir haben beide Potentiale in Abbildung 1.4 geplottet. Die Zahlen an den Achsen sind in beliebigen Einheiten und völlig bedeutungslos; es geht in diesen Bildern nur um den qualitativen Verlauf. In dem uns interessierenden Bereich kleiner Schwingungen sind beide Potentiale gut geeignet, die nötigen Korrekturen durchzuführen.

Wenn man nun diese Potentiale anstelle des harmonischen Potentials in obiger stationärer Schrödingergleichung einsetzt, so erhält man folgende Energiequantelung (die Rechnung ist sehr kompliziert, sodaß auch die uns zur Verfügung stehende Literatur diese nicht durchführt; wir haben dies natürlich auch nicht getan ...):

$$E(n) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 ,$$

wobei x_e das *Anharmonizitätsmaß* für das jeweilige Potential ist.

Wir wollen nun hieraus die Term-Differenzen berechnen, die bei der Absorption auftreten. Die durch $\frac{\hbar\omega}{hc}$ berechenbare Wellenlänge, wollen wir mit $\frac{1}{\lambda_g}$ bezeichnen. Für den 0-1-Übergang gilt dann:

$$\frac{1}{\lambda_{01}} = F(1) - F(0) = \frac{3}{2} \frac{1}{\lambda_g} - \frac{9}{4} \frac{1}{\lambda_g} \cdot x_e - \frac{1}{2} \frac{1}{\lambda_g} + \frac{1}{4} \frac{1}{\lambda_g} \cdot x_e = \frac{1}{\lambda_g} - 2x_e \frac{1}{\lambda_g} .$$

Ebenso gilt für den 0-2-Übergang:

$$\frac{1}{\lambda_{02}} = F(2) - F(0) = \frac{5}{2} \frac{1}{\lambda_g} - \frac{25}{4} \frac{1}{\lambda_g} \cdot x_e - \frac{1}{2} \frac{1}{\lambda_g} + \frac{1}{4} \frac{1}{\lambda_g} \cdot x_e = 2 \cdot \frac{1}{\lambda_g} - 6x_e \frac{1}{\lambda_g} .$$

Durch Auflösen des linearen Gleichungssystems kann man nun die Gleichungen

$$\frac{1}{\lambda_g} = 3 \frac{1}{\lambda_{01}} - \frac{1}{\lambda_{02}},$$

$$x_e \frac{1}{\lambda_g} = \frac{1}{\lambda_{01}} - \frac{1}{2\lambda_{02}}.$$

ermitteln. Aus den Wellenlängen kann man natürlich Frequenzen $\nu_i = \frac{\omega_i}{2\pi} = c \cdot \frac{1}{\lambda_i}$ und daraus mittels (1.5) auch Kraftkonstanten k_i berechnen. Für λ_{01} und λ_{02} indiziert man die Frequenzen und Kraftkonstanten mittels $i = 1$ bzw. $i = 2$. Diese Frequenzen und Kraftkonstanten haben keine direkte Bedeutung in bezug auf die tatsächliche Schwingung, dies wäre nur bei harmonischen Schwingungen für den 0-1-Übergang der Fall. Für λ_g hingegen erhält man direkt die Kreisfrequenz ω aus den Energieformeln der Oszillatoren und daher auch die sinnvolle Kraftkonstante k_g unseres HCl-Molekülsystems.

Neben den Energien und deren Differenzen sind auch die Wellenfunktionen anharmonisch verzerrt, sodaß die obige Auswahlregel für die Schwingungsübergänge nicht mehr exakt gilt, d. h. auch Übergänge $n \rightarrow n + 2$ und $n \rightarrow n + 3$, usw. sind nun möglich, aber mit geringerer Intensität. Wir werden neben dem $0 \rightarrow 1$ -Übergang auch die Aufnahme des $0 \rightarrow 2$ -Übergangs versuchen.

1.5.4 Nicht-starrer Rotator

Wir wollen nun auch die zweite Annäherung an die Realität durchführen. Selbstverständlich gibt es keine rein starren Körper. Bei schnellen Rotationen wird eine Zentrifugalkraft gegen das Schwingungspotential $V = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2$ die beiden Atome auseinandertreiben. Die Veränderung des Atomabstandes bewirkt natürlich eine Änderung der Rotationsenergien und damit auch der Energiedifferenzen, sodaß andere Absorptionslinien auftreten als beim rein starren Rotator.

Zur Berechnung der Energien eines nicht-starren Rotators müßte man nun in Gleichung (1.2) das Schwingungspotential einsetzen und nach diesem eine Störungsrechnung durchführen. Dies wäre aber erneut zu kompliziert, sodaß wir unserer Literatur folgen und die Korrekturen klassisch ausrechnen und für den Übergang zur Quantenmechanik die Analogiebetrachtung verwenden wollen. Wir setzen also nun klassisch die Zentrifugalkraft mit der rücktreibenden Kraft gleich:

$$F_{\text{Zentr}} = \mu\omega^2 r = \frac{I^2 \omega^2}{\mu r^3} = \frac{L^2}{\mu r^3} \stackrel{!}{=} k \cdot (r - r_e).$$

Mit der Analogie $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$ ergibt sich damit

$$r - r_e = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{\mu r^3 k}. \quad (1.6)$$

Wir Taylor-entwickeln nun die Energie aus Gleichung (1.3) bezüglich der r -Abhängigkeit (die im Trägheitsmoment I steckt) um die Ruhelage r_e . Es gilt dann:

$$E_{\text{Rot}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_e^2} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_e^3} \cdot (r - r_e) + \dots$$

$$\approx \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_e^2} - \frac{\hbar^4 l^2(l+1)^2}{2\mu r_e^6 k},$$

wobei die letzte Umformung sich unter Einsetzung von (1.6) ergibt. Wir können daher die zugehörigen Terme als

$$F(l) = \frac{E_{\text{Rot}}}{hc} = Bl(l+1) - Dl^2(l+1)^2$$

schreiben, wobei B die alte Rotationskonstante (vgl. Glg. (1.4)) und D eine neue Rotationskonstante ist, welche über

$$D := \frac{\hbar^3}{4\pi c} \cdot \frac{1}{I^2 k} \propto \frac{1}{I^2 k} \quad (1.7)$$

definiert ist. Für die absorbierte Strahlung gilt nun:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= F(l+1) - F(l) = B(l+2)(l+1) - D(l+1)^2(l+2)^2 - Bl(l+1) + Dl^2(l+1)^2 \\ &= 2B(l+1) - D(l+1)^2(l^2 + 4l + 4 - l^2) = 2B(l+1) - 4D(l+1)^3. \end{aligned}$$

Wir sehen also, daß die einzelnen Linien des Absorptionsspektrums nicht mehr äquidistant sind, sondern sie rücken näher zusammen, um so mehr, je größer die Drehimpulsquantenzahl wird.

1.5.5 Rotierender Oszillator

Wir verbinden jetzt die beiden letzten Betrachtungen, also unseren anharmonischen Oszillator mit dem nicht-starren Rotator. Wir nennen diese Verbindung kurz *rotierender Oszillator*.

Entscheidend für das Zusammenbringen ist die empirische Beobachtung, daß die Schwingungsfrequenzen ungefähr um den Faktor 100 größer sind als die Rotationsfrequenzen. Da also während einer Rotation zahlreiche Schwingungen stattfinden, ist es sinnvoll, bei einer Rotation den mittleren Abstand der Atome zu betrachten, welcher dann von der Anregung der Schwingung, also der Quantenzahl n , abhängt. Statt den Definitionen (1.4) und (1.7) für die Rotationskonstanten kann man daher ‚gemittelte‘ Rotationskonstanten betrachten:

$$B_n \propto \frac{1}{\mu \langle r^2 \rangle} \quad \text{und} \quad D_n \propto \frac{1}{\mu^2 k \langle r^2 \rangle^2}.$$

Verschiedene Leute haben gezeigt³, daß man die schwingungsabhängigen Rotationskonstanten folgendermaßen entwickeln kann:

$$\begin{aligned} B_n &= B - \alpha \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right), \\ D_n &= D - \beta \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right). \end{aligned}$$

Wenn wir also die B_n bzw. D_n für zwei verschiedene Schwingungszustände messen können (worauf wir später noch eingehen), so ist das B bzw. D berechenbar. Für das D_n werden wir keine Messungen durchführen, bei unserem Versuch wäre dazu der Fehler auch viel zu groß. Wir wollen uns also nur anschauen, wie man die Rotationskonstante B , um die man die Schwingungs- B_n entwickelt, berechnet: Man nimmt dazu die Gleichungen $B_0 = B - \frac{1}{2}\alpha$ und $B_1 = B - \frac{3}{2}\alpha$ und löst diese auf: Man erhält:

$$B = \frac{1}{2} \cdot (3B_0 - B_1). \quad (1.8)$$

Hieraus können wir dann einfach die Trägheitsmomente I nach der Definition der Rotationskonstanten (Gleichung (1.4)) berechnen und hieraus natürlich mittels $I = \mu r^2$ den Abstand der beiden Atome.

Wir wollen an dieser Stelle noch qualitativ feststellen, daß das, was für die Frequenzen gilt, natürlich auch für die Energien richtig ist: die Energien für Schwingungsübergänge sind ungefähr 100 mal größer als die Energien für die Rotationsübergänge. Aus diesem Grunde hat ein Rotationsschwingungsspektrum einen großen Peak für den $0 \rightarrow 1$ -Übergang der Schwingung, der fein aufgeteilt ist durch die

³Das ist wieder schwierig; die hinten zitierte Literatur wagt sich auch hier nicht daran, diese Aussagen zu zeigen; auch wir tun dies nicht.

Rotationsübergänge. Genau diese Feinunterteilung werden wir nach der Eichung im Versuch aufnehmen. Bei der doppelten Absorptionsenergie liegt ein schwächerer Schwingungspeak (schwächer, weil nur die Anharmonizität diesen Übergang ermöglicht) vom $0 \rightarrow 2$ -Übergang, der ebenso fein aufgeteilt ist durch die Rotationsübergänge. Auch die Feinunterteilung dieses Übergangs werden wir im Versuch aufnehmen. Bei der dreifachen, vierfachen, ... Absorptionsenergie wiederholen sich – immer schwächer werdend – die feinunterteilten Peaks.

Rotationsbande

Wir wollen uns nun eine Rotationsbande genauer ansehen. Damit diese Betrachtungen nicht zu kompliziert werden, vernachlässigen wir nun wieder die D_n -Terme; die Nicht-Starrheit wird also jetzt nur noch durch die n -Abhängigkeit der Rotationskonstanten B_n beachtet. Für die absorbierte Strahlung gilt nun:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + B_{n'} l'(l' + 1) - B_{n''} l''(l'' + 1),$$

wobei der Anteil λ_0 aus dem Schwingungsübergang stammt, die einfachen Striche den Zustand nach der Absorption und die zweifach gestrichenen Größen den Zustand vor der Absorption beschreiben.

Während der Absorption von viel Energie durch die Schwingung, kann diese Energie durch gleichzeitige Rotationsübergänge und deren kleine Energien beeinflusst werden, wobei diese Übergänge sowohl Emission wie auch Absorption entsprechen können, wenn die Rotationsübergänge ohne Schwingung auftreten würden. Nach den Auswahlregeln kann sich die Rotationsquantenzahl nur um eine Einheit ändern; dies kann folgendermaßen geschehen:

- Die Energie der Rotation steigt: $l \rightarrow l + 1$. Dieser Fall entspricht Absorption von Strahlung auch bei Abwesenheit eines Schwingungsübergangs. Wir sagen, diese Übergänge liegen im *R-Zweig*.
- Die Energie der Rotation sinkt: $l \rightarrow l - 1$. Dieser Fall entspricht Emission von Strahlung bei Abwesenheit eines Schwingungsübergangs, d. h. erst durch den gleichzeitigen Schwingungsübergang kann ein solcher Rotationsübergang bei Absorption stattfinden. Wir sagen, diese Übergänge liegen im *P-Zweig*.

Wir wollen nun explizit die Wellenlängen der absorbierten Strahlung für die einzelnen Zweige berechnen. Beim *R-Zweig* setzen wir also $l' = l + 1$ und $l'' = l$ und erhalten so

$$R(l) := \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + 2B_{n'} + (3B_{n'} - B_{n''}) \cdot l + (B_{n'} - B_{n''}) \cdot l^2. \quad (1.9)$$

Beim *P-Zweig* setzen wir nun $l' = l - 1$ und $l'' = l$ und dies ergibt nun

$$P(l) := \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} - (B_{n'} + B_{n''}) \cdot l + (B_{n'} - B_{n''}) \cdot l^2. \quad (1.10)$$

Aus diesen Gleichungen finden wir nun die Möglichkeit, die B_n zu messen, die wir ja für die Berechnung des Trägheitsmoments und des mittleren Abstands zwischen den Atomen, etc. benötigen. Denn es gilt zum einen

$$R(l) - P(l) = 2B_{n'} \cdot (2l + 1), \quad (1.11)$$

was man sehr leicht aus obigen Gleichungen abliest. Zum anderen gilt

$$\begin{aligned} R(l-1) - P(l+1) &= (2B_{n'} - 3B_{n'} + B_{n''} + B_{n'} - B_{n''}) + l \cdot (3B_{n'} - B_{n''} - 2B_{n'} + 2B_{n''}) \\ &\quad + l^2(B_{n'} - B_{n''}) - ((-B_{n'} - B_{n''} + B_{n'} - B_{n''}) \\ &\quad + l \cdot (-B_{n'} - B_{n''} + 2B_{n'} - 2B_{n''}) + l^2(B_{n'} - B_{n''})) \\ &= 2B_{n''} \cdot (2l + 1), \end{aligned} \quad (1.12)$$

was man nicht so leicht sieht und wir deshalb vorgerechnet haben.

Intensitäten der Rotationsübergänge

Wenn wir nun die Anharmonizität des Schwingungspotentials ganz vernachlässigen und wieder $B = B_{n'} = B_{n''}$ setzen, so können wir die Gleichungen (1.9) und (1.10) vereinfachen und einfach

$$\begin{aligned} R(l) &= \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + 2B + 2Bl & \text{mit } l = 0, 1, 2 \dots \text{ und} \\ P(l) &= \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} - 2Bl & \text{mit } l = 1, 2, 3 \dots \end{aligned}$$

schreiben. Wir sehen, daß wir eine Bandlücke bei $\frac{1}{\lambda_0}$ erhalten, weil $P(0)$ fehlt. Dieser Übergang fehlt, weil ein Übergang von $l = 0$ nach $l = -1$ nicht stattfinden kann, weil l keine negativen Werte annehmen kann. Anders ausgedrückt gilt:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + 2Bm \quad \text{mit } m \in \mathbb{Z} \setminus \{0\}. \quad (1.13)$$

Man beachte $m = l + 1$ für den R -Zweig. Nachdem wir festgestellt haben, daß ein $m = 0$ nicht auftritt, müssen wir uns noch Gedanken über den Intensitätsverlauf bei den anderen m machen.

Schieben wir zum Vergleich noch eine kleine Betrachtung der Besetzung der Schwingungsniveaus ein: Die Verteilung der Zustände auf die Schwingungsniveaus gehorcht einer einfachen Boltzmann-Verteilung:

$$N_n = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega(n+\frac{1}{2})}{k_B T}\right).$$

Der Grundzustand ist also der meistbesetzte Zustand.

Bei der Verteilung der Rotationsniveaus müssen wir aber die Entartung beachten. Ohne Magnetfeld treten für jedes l entartete Zustände auf und zwar sind dies zahlenmäßig $2l + 1$. Also gilt für die Besetzungsverteilung:

$$N_l \propto (2l + 1) \cdot \exp\left(-\frac{\hbar c B l(l+1)}{k_B T}\right).$$

Wegen des Entartungsfaktors durchläuft die Besetzung ein Maximum bei einem $l > 0$.

Wo liegt das Maximum beim R -Zweig? Im höheren Zustand existieren zwei Zustände mehr. Daher können alle Zustände aus dem niedrigeren Zustand in den höheren übergehen. Wir brauchen also nur das Maximum von N_l bestimmen. Dazu leiten wir ab:

$$N'_l = 2 \cdot \exp\left(-\frac{\hbar c B l(l+1)}{k_B T}\right) - (2l + 1) \cdot \exp\left(-\frac{\hbar c B l(l+1)}{k_B T}\right) \cdot \frac{\hbar c B}{k_B T} \cdot (2l + 1) \stackrel{!}{=} 0,$$

also

$$2 = (2l + 1)^2 \cdot \frac{\hbar c B}{k_B T}$$

und somit

$$l_{\max}^R = \sqrt{\frac{k_B T}{2\hbar c B}} - \frac{1}{2}.$$

Und wo liegt das Maximum beim P -Zweig? In diesem Fall befinden sich im niedrigeren Niveau zwei Zustände weniger. Da also nur $(2l - 1)$ Zustände in das niedrigere Niveau übergehen können, modifizieren wir die Besetzungsverteilung zu

$$\tilde{N}_l \propto (2l - 1) \cdot \exp\left(-\frac{\hbar c B l(l+1)}{k_B T}\right).$$

Um das Maximum von \tilde{N}_l zu bestimmen, leiten wir wiederum ab:

$$\tilde{N}'_l = 2 \cdot \exp\left(-\frac{hcBl(l+1)}{k_B T}\right) - (2l-1) \cdot \exp\left(-\frac{hcBl(l+1)}{k_B T}\right) \cdot \frac{hcB}{k_B T} \cdot (2l+1) \stackrel{!}{=} 0,$$

also

$$2 = (2l+1) \cdot (2l-1) \cdot \frac{hcB}{k_B T} = (4l^2 - 1) \cdot \frac{hcB}{k_B T}$$

und somit jetzt

$$l_{\max}^P = \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{k_B T}{2hcB}}.$$

Wenn man $T = 300 \text{ K}$ und $B \approx 1044 \text{ m}^{-1}$ einsetzt, so erhält man $l_{\max}^R = 2,66$ und $l_{\max}^P = 3,2$.

Nachdem wir also nun die Rotationsbanden einschließlich der Intensität der Absorptionslinien ausführlich diskutiert haben, wollen wir uns jetzt noch mit einem Effekt befassen, der eng damit zusammenhängt, daß wir gerade HCl spektroskopieren.

1.6 Isotopie-Effekt

Bei genügend hoher Auflösung ist eine Aufspaltung der Absorptionslinien bei den Schwingungsübergängen sichtbar. Die Ursache hierfür liegt darin, daß zwei Isotope des Chlors, nämlich ^{35}Cl und ^{37}Cl , existieren. Daher hat man verschiedene reduzierte Massen: $\mu^{35} = \frac{35}{36} \cdot u$ und $\mu^{37} = \frac{37}{38} \cdot u$ für die einzelnen Molekül-Isotope vorliegen. Diese beeinflussen nun die Schwingung, weil ja ω von μ abhängt, und die Rotation, weil ja B in Abhängigkeit von μ steht.

Der eben beschriebene, sogenannte Isotopie-Effekt ist bei uns nur für den Schwingungsübergang sichtbar, bei der Rotation sind die Energieübergänge selbst bereits so klein, daß es illusorisch ist, mit unseren Mitteln eine Aufspaltung beobachten zu können. Die Aufspaltung bei der Schwingung ist durch das Verhältnis der Schwingungsfrequenzen

$$\frac{\omega^{35}}{\omega^{37}} = \sqrt{\frac{\mu^{37}}{\mu^{35}}} \approx 1,0007516 \quad (1.14)$$

gegeben. Also ist die Wellenlänge der ^{35}Cl -Absorptionslinie um den Faktor 0,999249 kleiner als bei ^{37}Cl .

Die Intensitäten der zu den Isotopen gehörigen Peaks entsprechen dem Isotopenverhältnis. Dieses liegt bei Chlor bei

$$^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 77,5\% : 22,5\% .$$

2. Auswertung

2.1 Eichung des Monochromators

Im ersten Aufgabenteil haben wir eine Messung mit einer Polystyrolfolie durchgeführt, deren Absorptionslinien bekannt sind. Dadurch ist es uns möglich, eine Eichung der Skalenteile bzgl. der Motorstellung (und der Stellung des Echeletgitters) nach Wellenlängen vorzunehmen.

Das aufgenommene Spektrum ist in Diagramm 2.1 dargestellt.

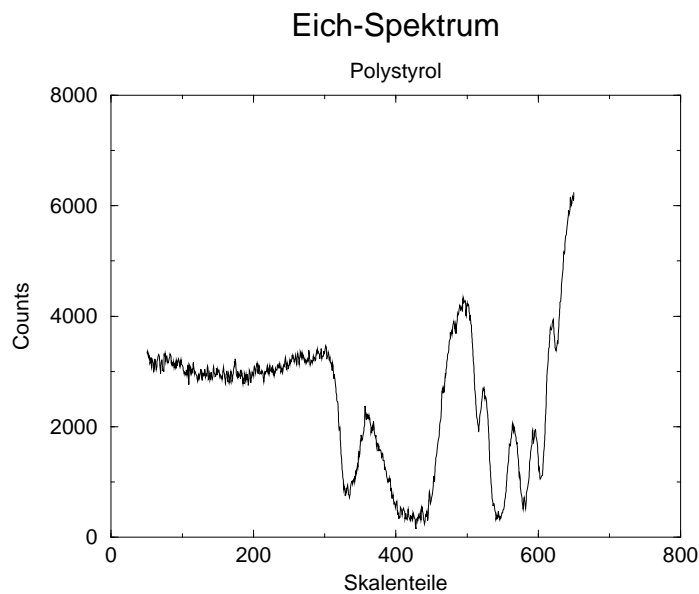


Abbildung 2.1: Eichung mittels Polystyrol

In der Eichung haben wir folgende Zuordnungen:

λ [μm]	[Skt]
3,2212	624,885
3,244	603,4
3,2674	580,793
3,3041	544,969
3,3306	516,003
3,4197	427,85
3,5088	331,4

Durch lineare Regression mittels `xvgr` erhalten wir folgenden Wellenlängen-Skalenteile-Zusammenhang:

$$\lambda(x) = (-9,805689 \pm 0,0884582) \cdot 10^{-4} \cdot x + (3,836368 \pm 0,004686895) \mu\text{m}.$$

Die durchgeführte Eichung nebst Eichgerade ist in Diagramm 2.2 graphisch dargestellt.

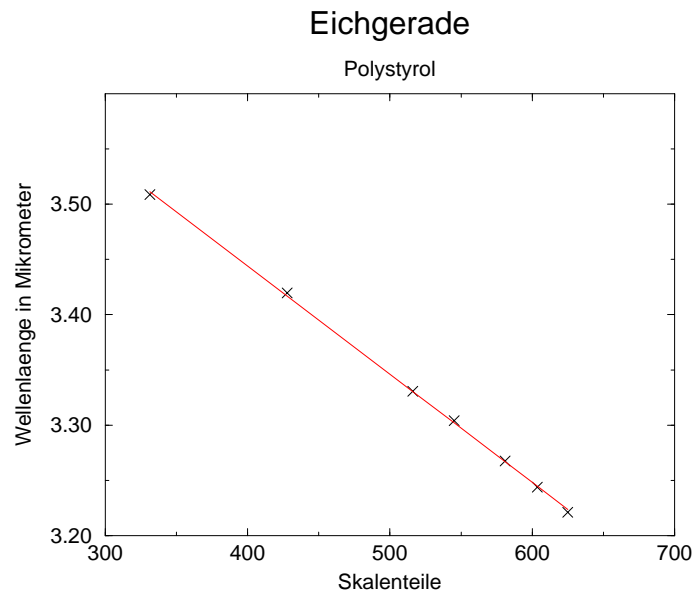


Abbildung 2.2: Eichgerade

Wir möchten an dieser Stelle erwähnen, auf welches Problem wir bei der Durchführung gestoßen waren. Wir hatten zunächst die Dämpfung der störenden Signale zu klein eingestellt, sodaß wir ein riesiges Untergrundrauschen maßen. Erst bei Einstellung der größten Dämpfung konnten wir das Problem beseitigen. Wir plotten hier nochmal unsere Eichungen bei den entsprechenden Dämpfungen:

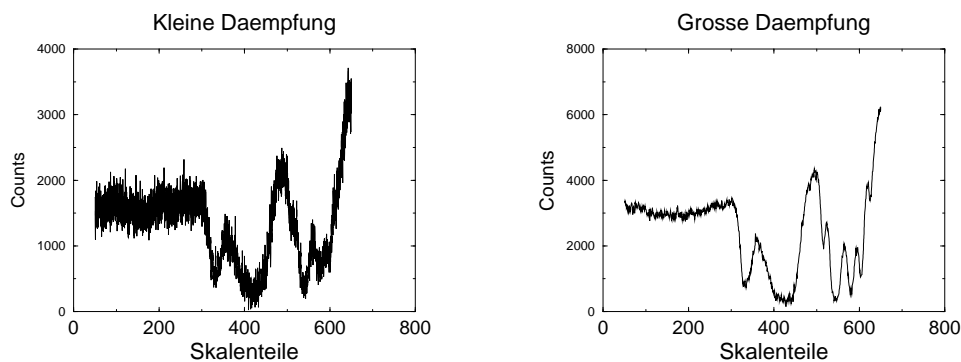


Abb. 2.3: Eichungen bei kleiner Dämpfung (links) und bei großer Dämpfung (rechts)

Diese Eichspektren sind im folgenden ohne Bedeutung, da uns während unserer Messung die Salzsäure ausgegangen ist, weil das Ventil der Gasflasche verklemmt war. Wir übernahmen daher die Meßwerte einer Gruppe, die das Experiment bereits früher durchführte. Natürlich ist daher auch nur die Eichung mit den Meßwerten dieser Gruppe von Interesse, die wir in der Tat oben benutzt haben.

2.2 Intensitäten

In diesem Auswertungsteil werden wir die Intensitäten für die Absorptionspeaks bei dem 0-1 und dem 0-2 Übergang bestimmen. Dazu müssen wir die Peaks ‚vermessen‘. Dies geschieht, indem wir zunächst in dem Auswertungsprogramm `plot4` den Peak von links und rechts begrenzen und dann die Peakfläche zwischen Basislinie und aufgenommener Kurve und den Mittelpunkt berechnen lassen. Die Peakfläche ist dabei ein Maß für das Licht, daß im HCl-Gas absorbiert wurde. Da diese Begrenzung nicht sehr genau durchgeführt werden kann, erkennen wir in ihr eine Fehlerquelle, die sich dann in Fehlern für Peakfläche und Mittelpunkt niederschlagen wird.

Damit wir wellenlängenabhängige Schwankungen von Lampenintensität und gefiltertem Licht ‚ausschalten‘, müssen wir nun noch durch die Basislinie dividieren. Wir erhalten dann den relativen Absorptionskoeffizienten und sind unabhängig von diesen Schwankungen. Die Basislinie ist dabei ein Maß für die Intensität des hinter dem Filter abgestrahlten Lichts. Dieser Einfluß der Strahlungscharakteristik der Lampe ist ein störender Untergrund, den es zu eliminieren gilt. Aufgrund des Rauschens gestaltet sich dies weit schwieriger als die zuvor durchgeführte Begrenzung des Peaks. Somit wird sich auch in dieser Beziehung ein Fehler bemerkbar machen.

Gehen wir nun aber zu unseren Meßergebnissen über. Für die 0-1 Bande haben wir folgendes Spektrum gemessen:

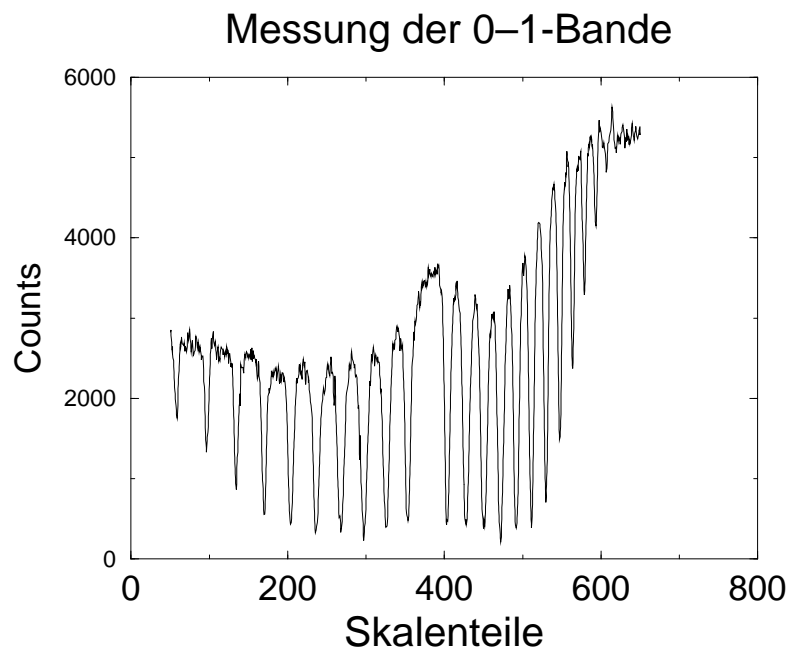


Abbildung 2.4: Spektrum der 0-1 Bande

Damit erhalten wir als Meßergebnisse folgende Wertetabelle:

Peak	λ [μm]	$\frac{1}{\lambda}$ [cm^{-1}]	Fläche	Basislinie	Intensität
10	3,779	2645,582	6315,6	2760	2,288
9	3,742	2672,713	6937,6	2590	2,679
8	3,704	2699,458	8850,8	2422	3,654
7	3,670	2724,747	10090	2309	4,369
6	3,637	2749,885	13070	2196	5,951

Peak	λ [μm]	$\frac{1}{\lambda}$ [cm^{-1}]	Fläche	Basislinie	Intensität
5	3,605	2774,269	14900	2102	7,088
4	3,574	2798,127	15210	2121	7,171
3	3,545	2821,014	16530	2196	7,527
2	3,517	2843,366	18130	2497	7,261
1	3,489	2865,393	16420	2704	6,072
-0	3,440	2906,716	20400	3220	6,335
-1	3,417	2926,569	22930	3004	7,633
-2	3,395	2945,818	21160	2854	7,414
-3	3,374	2964,054	21300	2967	7,179
-4	3,354	2981,489	19900	3193	6,232
-5	3,335	2998,373	21280	3681	5,781
-6	3,317	3014,815	19180	4114	4,662
-7	3,299	3030,682	16100	4509	3,570
-8	3,284	3045,271	9767	4603	2,122
-9	3,269	3058,982	6922	4922	1,406
-10	3,255	3072,483	3742	5204	0,719

Dabei ist in der ersten Spalte eine Peaknumerierung nach der Quantenzahl l vorgenommen worden. Eine positive Nummer zeigt eine Zugehörigkeit zum P -Zweig und eine negative Nummer die zum R -Zweig an.

Wir plotten nun im linken Teil der Abbildung 2.6 die Intensitäten der einzelnen Peaks der 0-1-Bande. Man beachte, daß die Numerierung in diesem Plot aus rein praktischen Gründen dem Negativen von m aus Gleichung (1.13) folgt und nicht der aus obiger Tabelle, sodaß wir der Bandlücke den Wert Null zugeordnet haben.

Gehen wir zur nächsten Messung über. Bei der 0-2 Bande haben wir folgendes Spektrum gemessen.

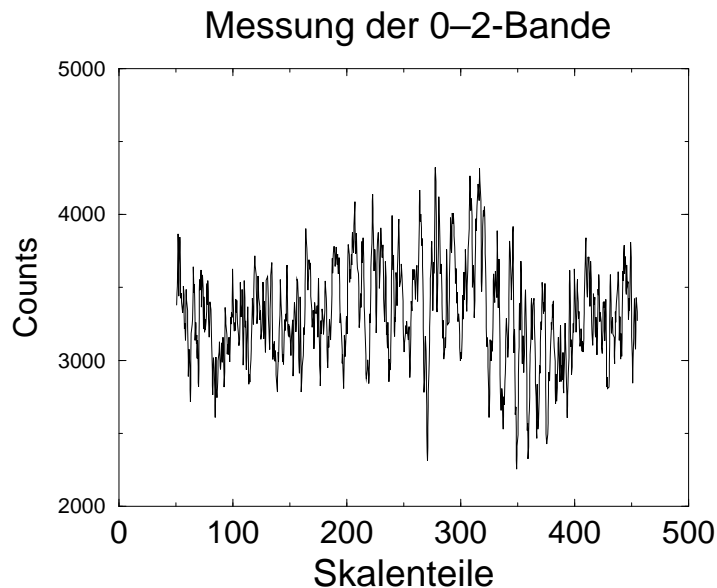


Abbildung 2.5: Spektrum der 0-2 Bande

Wieder sind die Meßergebnisse in einer Wertetabelle zusammengefaßt, hier folgt die Numerierung wieder der Quantenzahl l mit der oben erläuterten Vorzeichenkonvention:

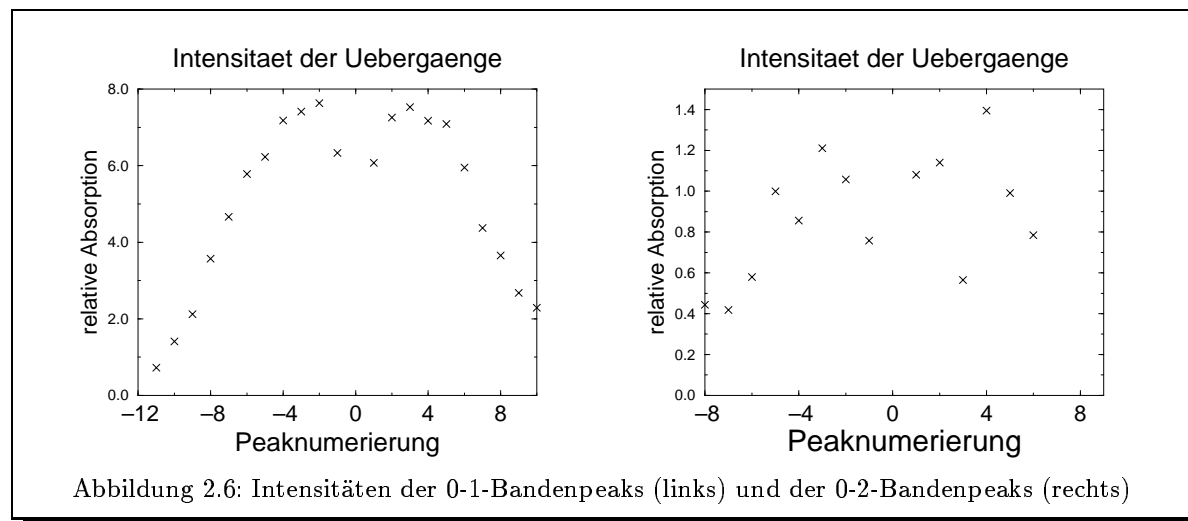


Abbildung 2.6: Intensitäten der 0-1-Bandenpeaks (links) und der 0-2-Bandenpeaks (rechts)

Peak	λ [μm]	$\frac{1}{\lambda}$ [cm^{-1}]	Fläche	Basislinie	Intensität
6	1,811	5522,185	2784	3548	0,785
5	1,802	5548,356	3565	3596	0,991
4	1,793	5576,282	5138	3682	1,395
3	1,786	5600,584	2031	3596	0,565
2	1,778	5622,768	4056	3556	1,141
1	1,772	5643,398	4159	3848	1,081
-0	1,759	5686,382	2766	3651	0,758
-1	1,753	5705,309	3759	3556	1,057
-2	1,747	5722,983	4097	3383	1,211
-3	1,742	5739,183	2822	3296	0,856
-4	1,738	5754,631	3284	3288	0,999
-5	1,734	5767,062	894	3296	0,271
-6	1,730	5780,137	1937	3343	0,579
-7	1,724	5799,860	1407	3367	0,418
-8	1,719	5817,973	1544	3477	0,444

Und erneut plotten wir die Intensitäten der einzelnen Peaks, jetzt die der 0-2-Bande im rechten Teil von Abbildung 2.6. Hier folgt die Numerierung wieder dem Negativen von m aus Gleichung (1.13), wie bereits beim letzten Intensitätsplot erläutert.

Die Verläufe unserer Intensitäten entsprechen unseren Erwartungen. In beiden Kurvenverläufen ist die Bandlücke klar erkennbar. Im linken Zweig erkennt man jeweils ein Maximum bei ungefähr -2 bis -3 , was wir für den R -Zweig gerade erwarten, im rechten Zweig sitzt das Maximum etwas später kurz nach 3 , was die Erwartung für den P -Zweig bestätigt. Insbesondere am Intensitätsverlauf der 0-2-Bande erkennen wir allerdings, daß wir im folgenden auch Fehler für die Intensitäten beachten sollten. Dies würde vor allem den starken Ausrutscher für den dritten Peak im P -Zweig der 0-2-Bande erträglich gestalten. Wir gehen daher nun nochmal explizit auf die Fehlerquellen bei der Bestimmung der Intensitäten ein und werden in den folgenden Rechnungen einen Intensitätsfehler beachten.

Fehlerbetrachtung

Wir haben zu Anfang dieses Abschnittes bereits die Fehlerquellen der Messung erwähnt. Es waren dies im besonderen

- das Setzen der Peakbegrenzungen und
- das Setzen der Basislinie.

Durch die Einstellgenauigkeit des Programms ist uns in Bezug auf das Setzen der Peakbegrenzungen für λ schon ein Mindestfehler von 4 nm ‚aufgezungen‘.

Die Peakbegrenzungen haben unmittelbaren Einfluß auf den Mittelpunkt des jeweiligen Peaks, und somit auch auf dessen genaue Lage. Darüber hinaus hängt die gesuchte Intensität der Absorption über die Fläche von den Peakgrenzen ab und auch das Setzen der Basislinie schlägt sich dabei nieder.

Bei der 0-1 Bande setzen wir aufgrund obiger Gründe einen Fehler bei der Intensität von 5 % an. Da wir bei der 0-2 Bande uns schon in 2-ter Ordnung befinden und die Meßwerte *deutlich* verrauschter waren, setzen wir dort einen Fehler von 10 % an.

2.3 Rotationskonstante B

Wir werden nun die Rotationskonstante B für den Grundzustand B_0 , den ersten angeregten B_1 und den zweiten angeregten Zustand B_2 bestimmen.

Aus der Vorbereitung wissen wir schon, daß wir mit den Gleichungen (1.11) und (1.12) auf die folgenden Bestimmungsformeln für den angeregten Zustand

$$B_{n'} = \frac{R(l) - P(l)}{2 \cdot (2l + 1)}$$

und für den weniger angeregten Zustand

$$B_{n''} = \frac{R(l-1) - P(l+1)}{2 \cdot (2l + 1)}$$

kommen. Wir erhalten damit folgende Tabelle:

J	0-1 Bande		0-2 Bande	
	B_0 [cm ⁻¹]	B_1 [cm ⁻¹]	B_0 [cm ⁻¹]	B_2 [cm ⁻¹]
1	10,558	10,196	10,602	10,319
2	10,555	10,245	10,473	10,022
3	10,549	10,217	10,479	9,899
4	10,544	10,187	10,602	9,908
5	10,527	10,187	10,566	9,941
6	10,524	10,189	–	9,921
7	10,512	10,198	–	–
8	10,528	10,171	–	–
9	10,518	10,165	–	–
10	–	10,164	–	–

Die B_i mitteln wir nun. Aus diesen Mittelwerten bestimmen wir nun nach Formel (1.8), also der einfachen Gleichung $B = \frac{1}{2}(3B_0 - B_1)$, die Rotationskonstante, um die wir die B_n für die einzelnen Schwingungen entwickeln können. Es ergibt sich:

	B_0 [cm ⁻¹]	B_1 [cm ⁻¹]	B_2 [cm ⁻¹]	B [cm ⁻¹]
Experiment	10,538 ± 0,038	10,192 ± 0,025	10,018 ± 0,175	10,711 ± 0,058
Theorie	10,44	10,137	9,833	10,59

Die theoretischen Werte stammen hierbei aus [Herz]. Der [M-D] bestätigt diese Werte; die dort aufgeführte feine Unterteilung nach dem HCl-Isotop ist für unsere Zwecke aber ohne Bedeutung. Leider liegen unsere Werte daneben, nicht einmal mit den Fehlergrenzen treffen wir die theoretischen Werte. Auffällig ist jedoch, daß wir bei allen Werten über dem Idealwert liegen. Dies und die geringen Fehler lassen auf einen systematischen Fehler schließen. Wir sehen diesen in der Bestimmung der Peakgrenzen. Dort haben wir subjektiv immer auf die gleiche Art die Peaks begrenzt. Ob weitere systematische Probleme bei der Messung aufgetreten sind, können wir nicht beurteilen, da ja nicht wir diese Meßwerte aufnehmen konnten (sie sind ja von einer anderen Gruppe übernommen).

2.4 Trägheitsmomente I

Die Trägheitsmomente sind durch $I_i = \frac{\hbar}{4\pi B_i c}$ mit den Rotationskonstanten verknüpft. Wir erhalten damit:

	I_0 [kg m ⁻¹]	I_1 [kg m ⁻¹]
Experiment	$2,656 \cdot 10^{-47} \pm 9,579 \cdot 10^{-50}$	$2,747 \cdot 10^{-47} \pm 6,737 \cdot 10^{-50}$
Theorie	$2,65 \cdot 10^{-47}$	k. A.
	I_2 [kg m ⁻¹]	I [kg m ⁻¹]
Experiment	$2,794 \cdot 10^{-47} \pm 4,881 \cdot 10^{-49}$	$2,614 \cdot 10^{-47} \pm 1,415 \cdot 10^{-49}$
Theorie	k. A.	k. A.

Wir erkennen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem bekannten Literaturwert, für die anderen Trägheitsmomente waren in unserer Literatur (siehe Literaturverzeichnis) keine Angaben zu finden. Dies ist aber auch nicht weiter dramatisch, da zwischen den Größen B und I ja lediglich eine rein theoretische Umrechnung stattfindet und keine Messung mehr involviert ist.

2.5 Bindungsabstand r

Den Bindungsabstand erhalten wir aus dem Zusammenhang

$$I_i = \mu r_i^2 \quad \Rightarrow \quad r_i = \sqrt{\frac{I_i}{\mu}}$$

Die reduzierte Masse μ ergibt sich in unserem Fall mit $m_{Cl} = 35,453$ u und $m_H = 1,0079$ u zu

$$\mu = \sqrt{\frac{m_{Cl} \cdot m_H}{m_{Cl} + m_H}} = 0,989969 \text{ u} = 1,627 \cdot 10^{-27} \text{ kg}.$$

Wir erhalten damit die folgende Tabelle:

	r_0 [m]	r_1 [m]
Experiment	$1,278 \cdot 10^{-10} \pm 2,304 \cdot 10^{-13}$	$1,299 \cdot 10^{-10} \pm 1,593 \cdot 10^{-13}$
Theorie	$1,2838 \cdot 10^{-10}$	$1,3028 \cdot 10^{-10}$
	r_2 [m]	r [m]
Experiment	$1,310 \cdot 10^{-10} \pm 1,145 \cdot 10^{-12}$	$1,268 \cdot 10^{-10} \pm 3,431 \cdot 10^{-13}$
Theorie	k. A.	k. A.

Wie schon bei den Trägheitsmomenten, so liegen wir hier auch wieder recht gut an den theoretischen Werten. Wir sehen, daß unser düsterer Eindruck von der Werten für B wohl nicht so ganz richtig war. Kann ja eigentlich nur an den Literaturwerten für B liegen, oder haben sich die Naturkonstanten in den Jahren geändert :-)?

2.6 Bandenzentren

Die Bandenzentren oder Bandlücken haben wir direkt aus unseren Spektren gemessen. Wir hatten dort für die 0-1 Bande einen Skalen-Wert von 377,542 und bei der 0-2 Bande einen Wert von 315 gemessen. Damit ergibt sich:

	$\frac{1}{\lambda_{01}}$ [cm ⁻¹]	$\frac{1}{\lambda_{02}}$ [cm ⁻¹]
Experiment	2885	5669,8
Theorie	2885,9	5668,0

Wieder liegen wir sehr nahe an den Literaturwerten aus [Herz] und [M-D].

2.7 Grundwellenzahl $\frac{1}{\lambda_g}$ und Anharmonizitätsglied $x \frac{1}{\lambda_g}$

Die Grundwellenzahl $\frac{1}{\lambda_g}$ und das Anharmonizitätsglied $x \frac{1}{\lambda_g}$ sind bestimmt durch

$$\frac{1}{\lambda_g} = 3 \frac{1}{\lambda_{01}} - \frac{1}{\lambda_{02}}$$

und

$$x \frac{1}{\lambda_g} = \frac{1}{\lambda_{01}} - \frac{1}{2\lambda_{02}},$$

wie wir schon in der Vorbereitung gezeigt haben. Wir erhalten damit diese Werte:

	$\frac{1}{\lambda_g}$ [cm ⁻¹]	$x \frac{1}{\lambda_g}$ [cm ⁻¹]
Experiment	2985,2	50,1
Theorie	2988,95	52,1

Bei den Abweichung der Meßwerte vom Literaturwert von 0,12% bzw. 3,8% liegen wir auch diesmal nahe an den Literaturwerten.

2.8 Schwingungsfrequenzen ν_i und Kraftkonstanten k_i

Selbstverständlich gilt $\nu_i = c \cdot \frac{1}{\lambda_i}$ mit $c = 3 \cdot 10^8$ m/s als der Lichtgeschwindigkeit. Außerdem gilt ja $\omega = 2\pi\nu_i = \sqrt{\frac{k_i}{\mu}} \iff k_i = 4\pi^2\mu\nu_i^2 = \mu\omega^2$. Damit erhalten wir nun (Benennungen $i = 1, 2, g$ wie in Vorbereitung):

i	Schwingungsfrequenzen [sec ⁻¹]	Kraftkonstanten [N/m]
1	$8,655 \cdot 10^{13}$	481,15
2	$17,009 \cdot 10^{13}$	1858,3
g	$8,956 \cdot 10^{13}$	515,2

2.9 Isotopieverhältnis

Wir werden nun das Isotopieverhältnis von Cl^{35} zu Cl^{37} berechnen. Der Isotopieeffekt läßt sich sehr gut in Abbildung 2.7 erkennen. Dort haben wir zu niedrigeren Energien den Cl^{35} -Peak und zu größeren Energien den Cl^{37} -Peak.

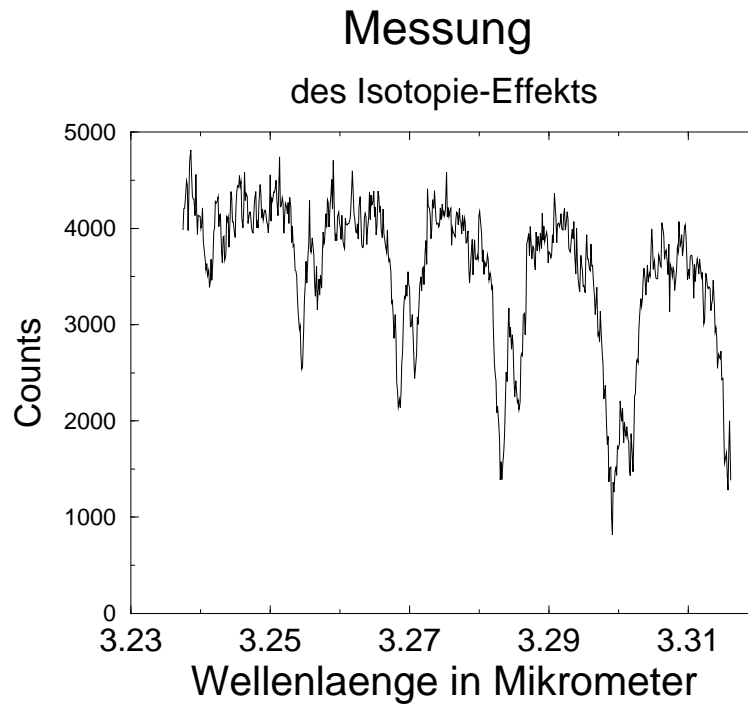


Abbildung 2.7: Isotopieeffekt

Die Meßergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Isotop	λ [μm]	$\frac{1}{\lambda}$ [cm^{-1}]	$\Delta\frac{1}{\lambda}$ [cm^{-1}]	Fläche	Basislinie	Intensität	$\text{Cl}^{35} : \text{Cl}^{37}$
Cl^{37}	3,302	3028,728	2,314	3399	3251	1,046	1,251
Cl^{35}	3,299	3031,042		4256	3251	1,309	
Cl^{37}	3,286	3043,406	2,172	2057,4	3515	0,585	1,576
Cl^{35}	3,283	3045,578		3240	3515	0,922	
Cl^{37}	3,271	3057,089	2,082	1087,9	3640	0,299	1,849
Cl^{35}	3,269	3059,171		2014,4	3640	0,553	
Cl^{37}	3,257	3070,111	2,22	876	4015	0,218	1,908
Cl^{35}	3,255	3072,331		1671	4015	0,416	

Wir erhalten damit einen Wert für $\text{Cl}^{35} : \text{Cl}^{37}$ von $1,646 \pm 0,300$ und kommen mitnichten an den von uns angepeilten Literaturwert von 3,444. Schade. Eine wesentliche Ursache für dieses schlechte Ergebnis liegt darin, daß die Peaks beider Isotope sehr nah aneinanderliegen, also gefaltet sind. Bei der Bestimmung

der Fläche und der Basislinie haben wir diese Tatsache nicht weiter beachten können, sodaß wir große Ungenauigkeiten für die Intensität erhalten. Ob während des Versuchs Probleme auftraten, können wir erneut nicht beurteilen, da wir ja die Meßwerte der anderen Gruppe auswerten. Da bei uns spätestens bei diesem Versuchsteil das HCl entwichen war, maßen wir nur ein nettes Rauschen:

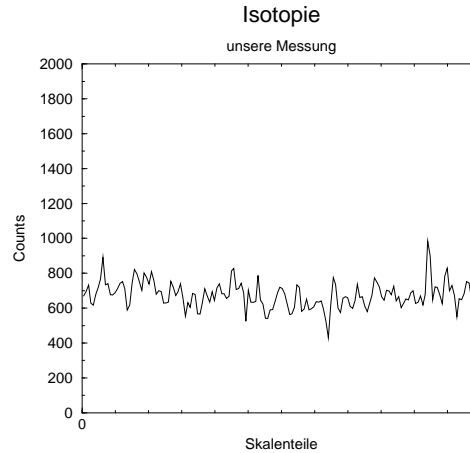


Abbildung 2.8: Unsere Isotopiemessung

Verlassen wir nun das Verhältnis der Cl-Isotope und wenden uns der Isotopieaufspaltung zu. Dies ist folgende Größe:

$$\Delta \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{35}} - \frac{1}{\lambda_{37}} \stackrel{\text{vgl. (1.14)}}{=} (1,0007516 - 1) \cdot \frac{1}{\lambda_{35}} \approx 7,516 \cdot 10^{-4} \cdot 2885 \frac{1}{\text{cm}} .$$

Wir erhalten mit unseren Meßwerten den Mittelwert $2,197 \pm 0,097 \text{ cm}^{-1}$ für die Isotopieaufspaltung. Dieser liegt sehr nahe am Literaturwert von $2,105 \text{ cm}^{-1}$. Da wir bei kleineren Wellenlängen unter der Bandlücke gemessen haben, ist es sogar klar, daß unser Meßwert ein wenig zu groß sein mußte. Somit konnten wir den Isotopieeffekt sehr gut nachvollziehen und nachweisen, wenngleich wir bei dem Intensitätsverhältnis doch arg danebenliegen, weil die Intensitätsbestimmung stark willkürlich bleibt.

Literaturverzeichnis

Im folgenden wollen wir auf die Versuchsprotokolle der anderen Experimente im Fortgeschrittenenpraktikum, die von uns durchgeführt wurden und das vorliegende Protokoll hinsichtlich der theoretischen Grundlagen ergänzen, verweisen¹. Außerdem stellen wir eine Liste der Literatur auf, die wir am stärksten (nicht als einzige) zur Vorbereitung und Auswertung nutzten.

- [Fol] O. Flimm, U. Münch: *Rotationsschwingungsspektren von HCl*, Seminarvortrag über den Versuch 17 im Fortgeschrittenenpraktikum am II. Physikalischen Institut. Übersichtsfolien. Köln, 1994
- [Fest-1] O. Flimm, U. Münch: *Phasenempfindliche Gleichrichtung*, Versuch 1 im Fortgeschrittenenpraktikum am II. Physikalischen Institut. Versuchsprotokoll. Köln, 1994
- [AP-W7] O. Flimm, O. Klar bzw. U. Münch, C. Wolf: *Thermische Ausdehnung*, Versuch W 7 im Anfängerpraktikum am I. Physikalischen Institut. Versuchsprotokoll. Köln, 1991
- [FP-5] O. Flimm, U. Münch: *Gamma-Szintillation*, Versuch 5 im Fortgeschrittenenpraktikum am Institut für Kernphysik. Versuchsprotokoll. Köln, 1994
- [PHY-5] Prof. H. Micklitz: *Physik V: Festkörperphysik I*. Vorlesungsmitschrift von U. Münch. Köln, WS 1992/92
- [TP3] Prof. J. Zittartz: *Theoretische Physik III: Quantenmechanik I*. Vorlesungsmitschrift von U. Münch. Köln, WS 1992/92
- [Jän] K. Jänich: *Analysis für Physiker und Ingenieure*. 2. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1990
- [Herz] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Volume I, second edition. New York: D. van Nostrand Company, 1950
- [M-D] Mansel Davies (editor): *Infra-red Spectroscopy and Molecular Structure*. Amsterdam, 1963
- [Mar] A. E. Martin: *Infra Red Instrumentation and Techniques*. Amsterdam, 1966

¹Wir möchten darauf hinweisen, daß wir hier auch Quellen angeben, die nicht allgemein verfügbar sind, bzw. gar nicht veröffentlicht wurden. Dies geschieht *ausschließlich*, damit *wir*, die Praktikanten, später noch wissen, wo sich in unseren Materialien noch ergänzende Hinweise befinden. Wir bitten den Betreuer des Versuches über solche Literaturzitate hinwegzusehen; wir sind natürlich bereit, auch solche Stellen z.B. als Kopie zur Verfügung zu stellen, wenn dies gewünscht wird.

Index

- Absorption
 - diskrete, 7
 - kontinuierliche, 7
- Absorptionsfilter, 2
- Analogiebetrachtung, 7
- anharmonischer Oszillator, 10
- Anharmonizitätsmaß, 11
- Auswahlregeln
 - Rotation, 8
 - Schwingung, 10
- Bewegungsfreiheitsgrade, 6
- Brown'sche Bewegung, 6
- Detektor
 - Halbleiter-, 5
 - Photokathode, 5
 - Thermoelement, 5
- diatomare Moleküle, 6
- Dipolmoment, 8
- diskrete Absorption, 7
- Eichung, 17
- Energiefreiheitsgrade, 6
- Freiheitsgrade, 6
 - Bewegungs-, 6
 - Energie-, 6
- Gitter, 2
- Halbleiterdetektor, 5
- harmonischer Oszillator, 9
- Hermite-Polynome, 10
- Intensitäten, 19
- Interferometer, 2
- Isotopenverhältnis, 16
- Isotopie-Effekt, 16
- Isotopieaufspaltung, 26
- kontinuierliche Absorption, 7
- Küvettenfenster, 4
- Kugelflächenfunktionen, 8
- Legendre-Polynome, zugeordnete, 8
- Masse, reduzierte, 6
- Moleküle, diatomare, 6
- Monochromatoren, 2
- Morse-Potential, 10
- nicht-starrer Rotator, 12
- Oszillator
 - anharmonischer, 10
 - harmonischer, 9
 - rotierender, 13
- P*-Zweig, 14
- Photokathode, 5
- Polystyrolfolie, 17
- Prismen, 2
- Quarz-Jod Lampe, 4
- R*-Zweig, 14
- reduzierte Masse, 6
- Rotationskonstante, 9, 13
- Rotator
 - nicht-starrer, 12
 - starrer, 7
- rotierender Oszillator, 13
- Spiegel, 4
- starrer Rotator, 7
- taylor-entwickeltes Potential, 11
- Terme, 9
- Thermoelement, 5
- Verschiebungsgesetz, Wien'sches, 4
- Versuchsaufbau, 5
- Wellenzahl, 9
- Wien'sches Verschiebungsgesetz, 4
- Zentrifugalpotential, 8
- zugeordnete Legendre-Polynome, 8
- Zweige, 14