

Physikalisches Institut der Rheinischen Friedrich-Wilhelms- Universität Bonn

Protokoll zu

A243 - Jodabsorptionsspektrum

Fortgeschrittenen Praktikum II

Sommersemester 1999

Von

Christian Funke, Torge Szczepanek

Gruppe α 8

Semesterzahl: 8

Hauptfach: Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie des Versuchs	3
2	Versuchsaufbau	7
3	Versuchsauswertung	9
3.1	Eichung der Apparatur	9
3.2	Aufnahme des Absorptionsspektrums	10
3.3	Relative Zuordnung der Vibrationsquantenzahlen	11
3.4	Absolute Zuordnung der Vibrationsquantenzahlen	13
3.5	Bestimmung der Vibrationskonstanten ω'_e und $\omega_e x'_e$	14
3.6	Bestimmung von ω''_e	18
3.7	Bestimmung des elektronischen Energieterms	19
3.8	Bestimmung der Dissoziationsgrenze und -energie	20
3.8.1	Beobachtete Dissoziationsgrenze	20
3.8.2	Birge-Sponer-Extrapolation	20
3.8.3	Le-Roy-Bernstein-Plot	21
3.9	Bestimmung der Dissoziationsenergie des Grundzustandes	22
3.10	Bestimmung von $\omega_e x''_e$	22
3.11	Plot der Potentialkurven	23
A	Anhang: Tabelle der Mewerte in Skt.	24
B	Anhang: Tabelle der abs. Zuordnung	25
C	Anhang: Tabelle der Wellenzahlen ν	26
D	Verschiedenes	27

1 Theorie des Versuchs

Im Theorieteil werden natürliche Einheiten verwendet, d.h. $c = \hbar = 1$.

Da die exakte Beschreibung des Jod-Moleküls durch Lösen der Schrödingergleichung aufgrund der großen Anzahl der Freiheitsgrade nicht möglich ist muß mit einem Näherungsverfahren gearbeitet werden. Wir verwenden hier die Born-Oppenheimer Näherung, die folgende Annahmen umfaßt:

- Da die Kernmassen des Moleküls sehr viel größer sind, als die Elektronenmassen können die Kerne als ruhend angenommen werden.
- Die De-Broglie Wellenlänge der Kerne ist im Vergleich zu der der Elektronen sehr klein, d.h. sie werden als punktförmig angenommen.
- Die Relaxation von Hüllenzuständen läuft wesentlich schneller ab als die Kernbewegung.

Das eigentliche Näherungsverfahren läuft nun folgendermaßen ab:

1. Die Kerne werden in einem bestimmten Abstand R fixiert.
2. Die Schrödingergleichung für das Elektronensystem wird mit Hilfe eines numerischen Verfahrens gelöst

Dies wird für alle Abstände R wiederholt. Somit erhält man für jeden Elektronischen Anregungszustand die Energie in Abhängigkeit vom Kernabstand R . Dieses Ergebnis läßt sich nun als Potentialverlauf interpretieren, der qualitativ den in Abb.1 gezeigten Verlauf. Eine qualitativ recht genaue Näherung dieses Potentialverlaufs bildet das Morsepotential. Es ist definiert:

$$V(R)_{Morse} = D_e \cdot (1 - \exp(-a(R - R_e)))^2 \quad (1)$$

Dabei sind $a = \omega_e \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot \mu}{D_e}}$, μ = die reduzierte Masse der Kerne und D_e , R_e und ω_e Molekülkonstanten die zu bestimmen sind.

Durch die Born-Oppenheimer Näherung vereinfacht sich die Schrödingergleichung zu:

$$H\Phi(\vec{S}, \vec{R}) = E\Phi(\vec{S}, \vec{R}) \quad (2)$$

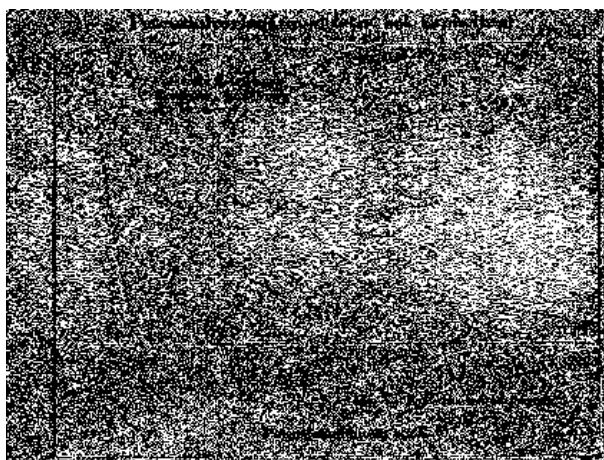


Abbildung 1: Qualitativer Potentialverlauf

Hierbei sind \vec{S} respektive \vec{R} die Schwerpunkts- bzw. die Relativkoordinate des Moleküls. Der Hamilton-Operator besteht aus folgenden Anteilen:

$$H = \frac{P_s^2}{2m_{ges}} + H(\vec{R}) \approx \frac{P_s^2}{2m_{ges}} + H_{rot} + H_{vibr} \quad (3)$$

Hierbei ist zu beachten, daß der Potentialverlauf und konsequenterweise damit auch der Hamiltonoperator vom elektronischen Anfangszustand des Moleküls abhängt. Außerdem beeinflussen sich, bedingt durch das Trägheitsmoment des Moleküls, die Rotation und die Vibration gegenseitig da durch die bei der Rotation auftretende Zentrifugalkraft der Kernabstand verändert wird. Die kinetische Schwerpunktsenergie ist wie erwartet ein Kontinuum, wohingegen die anderen Terme ein diskretes Spektrum aufweisen, die sich über das Absorptionsspektrum nachweisen lassen. Unter Berücksichtigung der Dehnung durch Rotation und des nichtlinearen Verhaltens des Vibrationsoszillators (Die Parabelform stellt nur eine Näherung 1.Ordnung dar), erhält man mit den aus der Quantenmechanik bekannten Eigenwerten für den harmonischen Oszillator und den Drehimpuls folgende Energieeigenwerte (in 2.Näherung):

$$E = E_{kin} + B_e J(J+1) + D_e J(J+1) + \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + x_e \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (4)$$

Hierbei bezeichnet J die Drehimpulsquantenzahl und ν die Vibrationsquantenzahl. x_e bezeichnet die Anharmonizitätskonstante, deren Vorzeichen man aus folgender Überlegung erhält: Das Potential zeigt bei höheren Energien keinen Parabelverlauf mehr, sondern weitet sich auf. Daraus

folgt, daß der Potentialgradient sinkt, d.h die Eigenwerte rücken näher zusammen. Somit muß gelten: $x_e > 0$.

Strahlungs-(Absorptions-)Übergänge im sichtbaren Bereich erhält man durch Übergänge zwischen den verschiedenen Rotations- und Vibrationsniveaus des elektronischen Grundzustandes und eines angeregten Hüllenzustandes. Hierbei gelten folgende Auswahlregeln:

$$\Delta J = \pm 1, 0 \quad (\text{nicht } J = 0 \rightarrow J = 0)$$

$$\Delta \nu = \dots - 2, -1, 0, +1, +2 \dots$$

Dies ist qualitativ in Abb.2 dargestellt, wobei allerdings die Rotationsniveaus nicht eingezeichnet

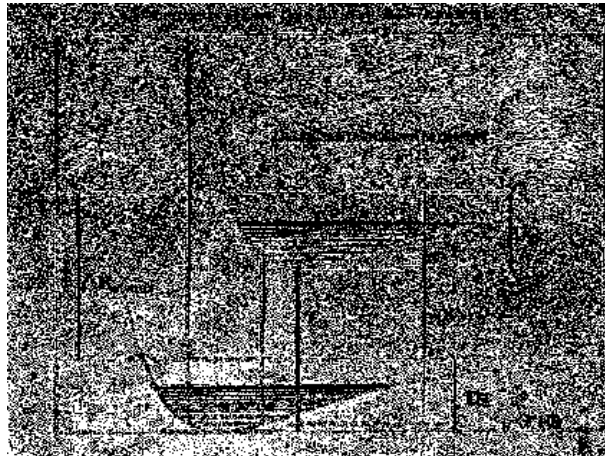


Abbildung 2: Qualitativer Potentialverlauf, zwei Hüllenniveaus

net sind, da sie sich mit der uns hier zur Verfügung stehenden Apparatur nicht auflösen ließen, sondern nur als verschmierte Banden zu beobachten sind. Allerdings kann man auch diesen nicht auflösbaren Banden Informationen gewinnen. Je nachdem wie die Potentialminima der angeregten Zustände (R') und des Grundzustandes (R'') relativ zueinander liegen läßt sich folgendes beobachten:

- Die Banden weisen eine scharfe Kante in langwelliger Richtung auf (violettschattiert):
 $\rightarrow R'' > R'$
- Die Banden weisen keine Kante auf (nicht schattiert): $\rightarrow R'' = R'$

- Die Banden weisen eine scharfe Kante in kurzweiliger Richtung auf (rotschattiert): $\rightarrow R'' < R'$ (s. Abb.2)

Für den Versuch von Interesse sind indes jedoch die Vibrationseigenwerte. Für einen Strahlungs- (Absorptions-)Übergang zwischen dem Grundzustand (") und einem angeregten Zustand (') folgt:

$$\tilde{\nu}(\nu', \nu'') = T'_e + \omega'_e(\nu' + \frac{1}{2}) + x'_e\omega'_e(\nu' + \frac{1}{2})^2 - \omega''_e(\nu'' + \frac{1}{2}) + x''_e\omega''_e(\nu'' + \frac{1}{2})^2 \quad (5)$$

Hierbei bezeichnet T_e die elektronische Anregungsenergie des Moleküls und nicht des Atoms, die wird im weiteren mit ΔE_{atomic} bezeichnet. Man ordnet nun das Bandenspektrum zu Serien mit konstantem ν'' . Da ein Absorptionsspektrum beobachtet werden soll hängt die Intensität der Linien stark von den Besetzungszuständen des jeweiligen Vibrationsniveaus im Grundzustand ab. Bei Raumtemperatur ($kT \approx 25meV$) sind deshalb höchstens die ersten drei Banden beobachtbar. Innerhalb einer Serie gilt für die Wellenzahldifferenzen (Wellenzahl: $\frac{1}{\lambda}$ [cm^{-1}]):

$$\Delta G = \tilde{\nu}(\nu' + 1, \nu'') - \tilde{\nu}(\nu', \nu'') = 2\omega'_e - x'_e\omega'_e(\nu' + 1) \quad (6)$$

Weiterhin ist noch zu bemerken, daß zwar die Auswahlregeln keinen Übergang verbieten zwischen beliebigen ν' und ν'' verbieten, aber ihre Häufigkeit nicht gleichmäßig verteilt ist. Zu erklären ist dies damit, daß bei einem Strahlungsübergang die Kerne des Moleküls aufgrund ihrer Masse ihren Ort nicht merklich ändern. Daraus folgt, daß nur Übergänge zwischen Niveaus stattfinden können, die sich (z.B. in Abb.2) senkrecht überlappen. Dies wurde durch Modellrechnungen bis auf eine gewisse Unschärfe bestätigt.

Eine weitere in diesem Versuch zu bestimmende Größe ist die Dissoziationsenergie sowohl des Grundzustandes, als auch des angeregten Zustandes. Aus Abb.2 folgt:

$$D''_e = \tilde{\nu}(K) + G''(0) - \Delta E_{atomic} \quad (7)$$

$$D'_e = \tilde{\nu}(K) + G'(0) - T'_e \quad (8)$$

Hierbei ist $\tilde{\nu}(K)$ die sog. Dissoziationsgrenze, d.h. der kurzweilige Limes des Bandenspektrums.

2 Versuchsaufbau

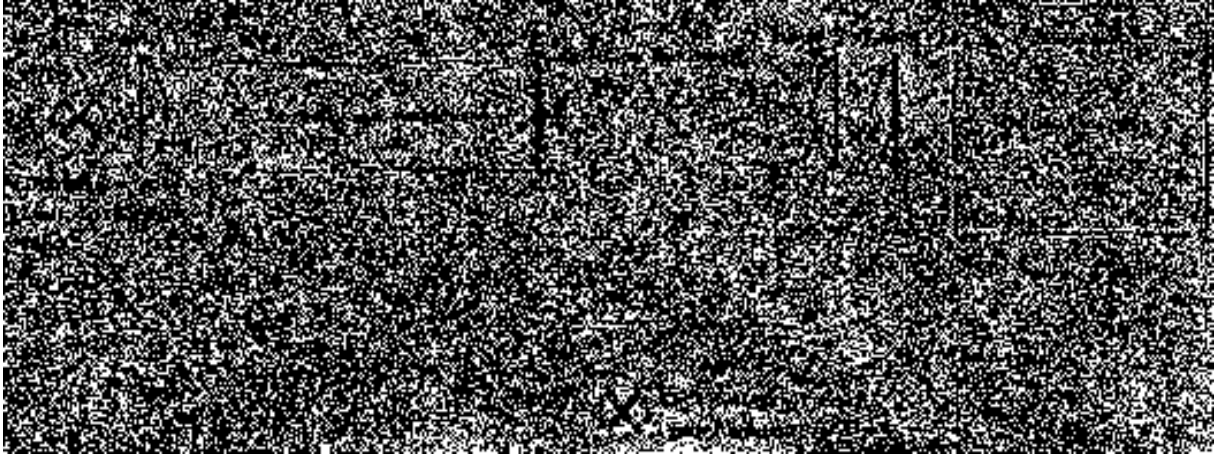


Abbildung 3: Aufbau der Apparatur

Wie man sieht stehen für diesen Versuch zwei Lichtquellen zu Verfügung. Die Hg-Cd-Dampfampe dient zur Eichung des Monochromators, da diese diskrete Spektrallinien bekannter Wellenlänge aufweist. Die Glühlampe strahlt mit einem kontinuierlichen Spektrum, welches zum Teil vom im Glasrohr befindlichen Jod-Dampf absorbiert wird. Diese Absorptionslinien sind dann ebenfalls mit dem Monochromator zu vermessen.



Abbildung 4: Aufbau des Monochromators

Der Monochromator arbeitet nach folgendem Prinzip: Je nach Stellung des Echelette-Gitters gelangt nur das Licht einer bestimmten Wellenlänge in das Auge des Experimentators. Der Vorteil des Echelette-Gitters ist die bei einer sehr hohen Auflösung noch erzielte Lichtausbeute (wir betrachten hier die Beugungsfiguren in 2. Ordnung). Durch schwenken des Gitters kann somit ein bestimmter Wellenlängenbereich durchgemessen werden. Die Eichung der in Skalenteilen unterteilten Gitterstellung erfolgt wie erwähnt mit der Hg-Cd-Lampe. Mit dieser Eichung lassen sich dann den beobachteten Absorptionslinien die richtigen Wellenlängen zuordnen.

3 Versuchsauswertung

3.1 Eichung der Apparatur

Der Versuchsaufbau nach Abb.3, sowie die Justierung der optischen Komponenten war bis auf den Einbau der Hg-Cd-Lampe bei Versuchsbeginn bereits vorgenommen. Diese wurde noch so justiert, daß sie den kompletten Spiegel ausleuchtete. Nun wurde das Spektrum der Lampe aufgenommen, dabei wurden die Farbe der Linie und ihre Intensität (geschätzt) notiert. Dieser Vorgang wurde zweimal durchgeführt. Anschließend wurden die Linien mit Hilfe der Tabelle im Skript bekannten Linien zugeordnet. Es sich:

Farbe	Intensität	Messung 1	Messung 2	zug. Wellenlänge [Å]
violett	4	4983	4982	4678,2
blau	6	5382	5378	4799,91
türkis	3	5763	5767	–
grün	10	6320	6317	5085,82
grün-gelb	2	6547	6543	–
gelb-grün	10	7563	7558	5460,73
gelb	8	8605	8590	5769,6
gelb	8	8673	8667	5790,66

Tabelle 1: Aufnahme des Eich-Spektrums

Der Einstellfehler der Apparatur wurde von uns auf 6 Skt. abgeschätzt, da dies die übliche Variationsbreite unserer Messungen war. Von den 8 von uns gefundenen Linien konnten 6 einer bestimmten Wellenlänge zugeordnet werden. Mit diesen Werten wurde eine gewichtete lineare Regression durchgeführt bei der die Wellenlängen gegen die Einstellung in Skt. aufgetragen wurden (s. Abb. 5). Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang der Form:

$$\lambda[\text{Å}] = a \cdot x[\text{Skt}] + b$$

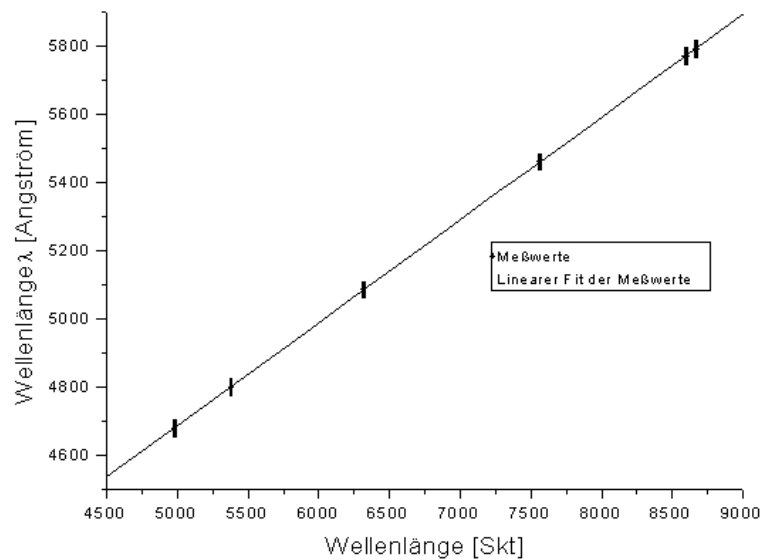


Abbildung 5: Eich-Gerade

Als Ergebnis erhielten wir:

$$a = 0,3016 \pm 4,9138E - 4$$

$$b = 3177,63687 \pm 3,47423$$

Damit ist es uns möglich den Meßwerten die zugehörige Wellenlänge zu zuordnen.

3.2 Aufnahme des Absorptionsspektrums

Nach Entfernen des Spiegels wurde das Absorptionsspektrum des Jod-Moleküls zweimal vermessen. Dabei konnten drei Vibrationsserien den elektrischen Übergängen $\nu''=0, 1$ und 2 beobachtet werden. Dies sind die drei Zustände die bei Raumtemperatur für eine Beobachtung hinreichend besetzt sind. Die Rotationsstruktur konnte wie erwartet nicht aufgelöst werden. Sie machte sich jedoch durch die deutliche Rotschattierung (s. Theorie) bemerkbar. Aufgrund des relativ schlechten Kontrastes waren der Beginn der $\nu''=0$ Serie, sowie die Enden der beiden anderen Serien nur schwer zu beobachten.

Der Fehler der Messung wurde wie schon im vorherigen Teil auf ± 6 Skt. abgeschätzt. Aus den beiden Meßreihen wurden die Mittelwerte gebildet und diese dann mit den zugehörigen Fehlern in die zugehörige Wellenlänge umgerechnet. Die Tabellen mit diesen Ergebnissen befinden sich in Anhang A.

3.3 Relative Zuordnung der Vibrationsquantenzahlen

Wie schon erwähnt sind bei Raumtemperatur nur die Niveaus mit $\nu'' = 0$, $\nu'' = 1$ und $\nu'' = 2$ besetzt. Die Bandenserie die neben der Dissoziationsgrenze liegt muß die $\nu'' = 0$ -Serie sein. Dieser Serie wird eine vorläufige Numerierung ($\nu' = 0, 1, 2, 3, \dots$) zugeordnet. Dann werden aus dem Spektrum für alle Serien die Abstände

$$\Delta G = \tilde{\nu}(\nu' + 1, \nu'') - \tilde{\nu}(\nu', \nu'')$$

gebildet. Diese werden in die sog. Deslandres-Tabellen eingetragen. Für wachsende ν' müssen die Niveaus enger zusammenrücken und damit die Abstände kleiner werden.

Weiterhin muß gelten:

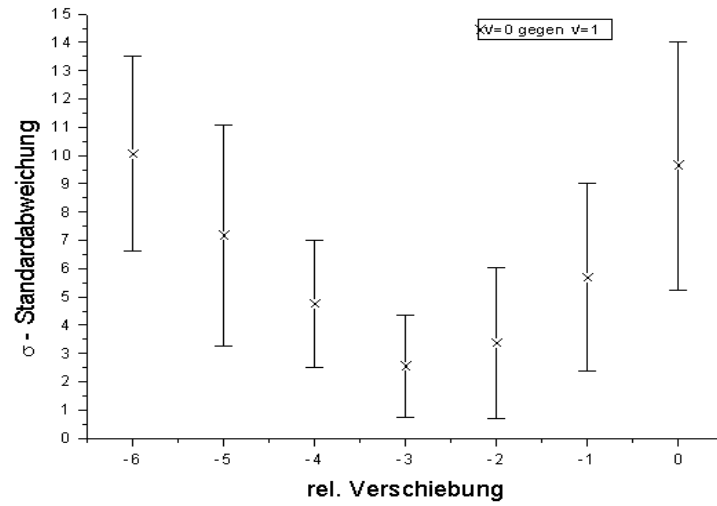
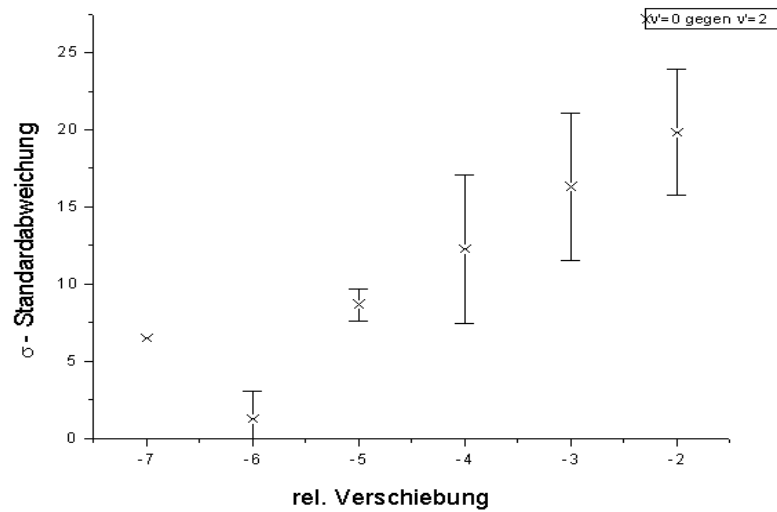
$$\Delta G(\nu'' = 0, \nu' = 0) = \Delta G(\nu'' = 1, \nu' = 0) = \Delta G(\nu'' = 2, \nu' = 0)$$

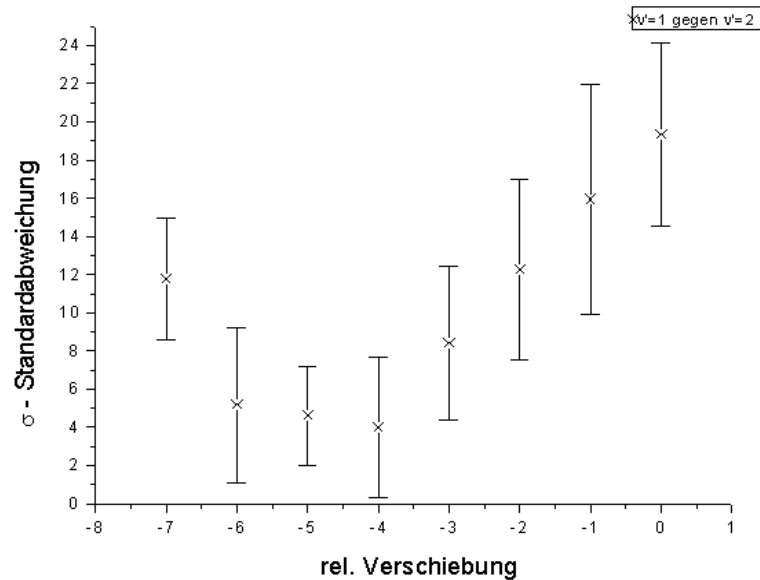
Analoges gilt für $\nu' = 1, 2, 3, \dots$. Somit ergibt sich eine Möglichkeit der relativen Zuordnung der Serien, indem man die Werte der drei Serien solange gegeneinander verschiebt bis die ΔG übereinstimmen. Da natürlich auch die ΔG -Werte fehlerbehaftet sind wird eine komplette Übereinstimmung natürlich nicht zu erreichen sein. Um trotzdem zu Aussagekräftigen Ergebnissen zu kommen definieren wir die Größe σ zu:

$$\sigma = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\Delta G(\nu'' = 0, \nu'_i) - \Delta G(\nu'' = 1, \nu'_i)| \quad (9)$$

Diese Funktion muß nun durch verschieben der Werte gegeneinander minimiert werden. Diese Rechnung muß ebenfalls für $\nu'' = 1$ gegen $\nu'' = 2$ und $\nu'' = 0$ gegen $\nu'' = 2$ durchgeführt werden. Diese Verschiebungen wurden grafisch geplottet.

Anmerkung: Um die weitere Unsicherheit, die durch die Umrechnung der Differenzen von Skt. nach Å entsteht zu umgehen wurden für diese Rechnung noch die Differenzen in Skt. verwendet. (s. Skala der Graphen).

Abbildung 6: $\nu'' = 0$ gegen $\nu'' = 1$ Abbildung 7: $\nu'' = 0$ gegen $\nu'' = 2$

Abbildung 8: $\nu'' = 1$ gegen $\nu'' = 2$

Aus diesen Werten ergibt sich (mit einer gewissen Unsicherheit , bedingt durch die relativ großen Fehler, die mit Hilfe des Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetztes bestimmt wurden) die für die weitere Auswertung verwendete relative Zuordnung: Eine weitere Möglichkeit wäre

	$\nu'' = 0$ gegen $\nu'' = 1$	$\nu'' = 0$ gegen $\nu'' = 2$	$\nu'' = 1$ gegen $\nu'' = 2$
opt. Verschiebung	-2	-6	-4

Tabelle 2: Optimale rel. Verschiebung

auch eine Verschiebung um -3,-7 und -4 gewesen. Wir haben uns aber für diese Verschiebung entschieden, da diese uns am zutreffendsten erschien.

3.4 Absolute Zuordnung der Vibrationsquantenzahlen

Die absolute Zuordnung erfolgt unter Zuhilfenahme der Angabe aus dem Skript:

Die Linie des Absorptionsspektrums, die der gelb-grünen Hg-Linie am nächsten liegt, ent-

spricht dem ($\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 25$)-Übergang.

Bei uns trifft das für Linie bei $5456,83 \text{ \AA}$ zu. Damit wird die provisorische Vibrationsquantenzahl $\nu' = 9$ zur absoluten Zahl $\nu'' = 25$.

Die Dissoziationsgrenze schätzten wir zu $5056,15 \pm 3,95 \text{ \AA} \rightarrow 19777,89 \pm 23,47 \text{ cm}^{-1}$ ab.

Die Tabellen zu den in den zwei letzten Sektionen gemachten Angaben befinden sich in Anhang B.

3.5 Bestimmung der Vibrationskonstanten ω'_e und $\omega_e x'_e$

Die Vibrationskonstanten ω'_e und $\omega_e x'_e$ des angeregten Zustandes sollen mit Hilfe der folgenden Gleichung bestimmt werden:

$$\Delta G = \tilde{\nu}(\nu' + 1, \nu'') - \tilde{\nu}(\nu', \nu'')|_{\nu''=\text{konst.}} = 2\omega'_e - x'_e \omega'_e (\nu' + 1)$$

Hierbei wird ΔG in der Einheit $[\text{cm}^{-1}]$ verwendet. Wie man sieht besteht in linearer Zusammenhang zwischen den ΔG und den gesuchten Konstanten. Es wird also ΔG gegen $\nu + 1$ aufgetragen. Der Fehler in ΔG berechnet sich über:

$$\Delta(\Delta G) = \sqrt{\Delta(\tilde{\nu}(\nu' + 1))^2 + \Delta(\tilde{\nu}(\nu'))^2}, \text{ Mit } \tilde{\nu} = \frac{10^8}{\lambda[\text{\AA}]} \text{ und } \Delta\tilde{\nu} = \frac{10^8 \cdot \Delta\lambda}{\lambda^2}$$

Dies wird für alle drei Serien durchgeführt. Anschließend wird durch eine lineare Regression die Steigung und der Ordinatenabschnitt ermittelt (Abb. 9-11). Es ergab sich:

$$\nu'' = 0 : a = -2,10841 \pm 0,05064 \quad b = 135,01345 \pm 1,82003$$

$$\nu'' = 1 : a = -2,43826 \pm 0,21369 \quad b = 143,07616 \pm 4,61799$$

$$\nu'' = 2 : a = -1,95448 \pm 0,40787 \quad b = 134,64985 \pm 6,15349$$

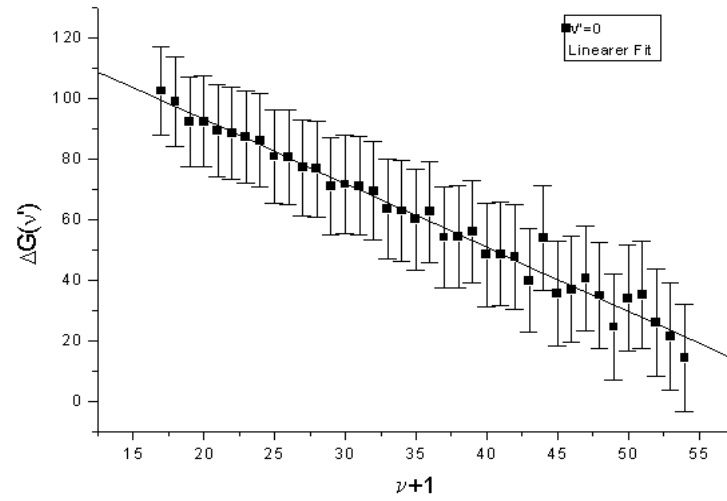


Abbildung 9: $\nu'' = 0$: $\nu' + 1$ gegen ΔG

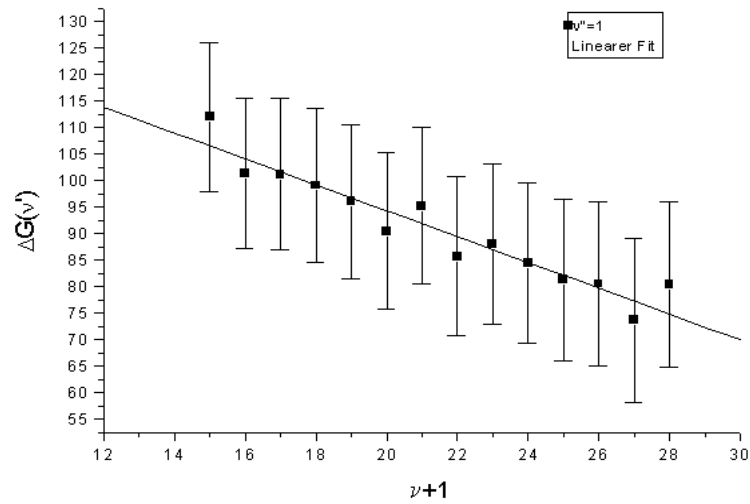
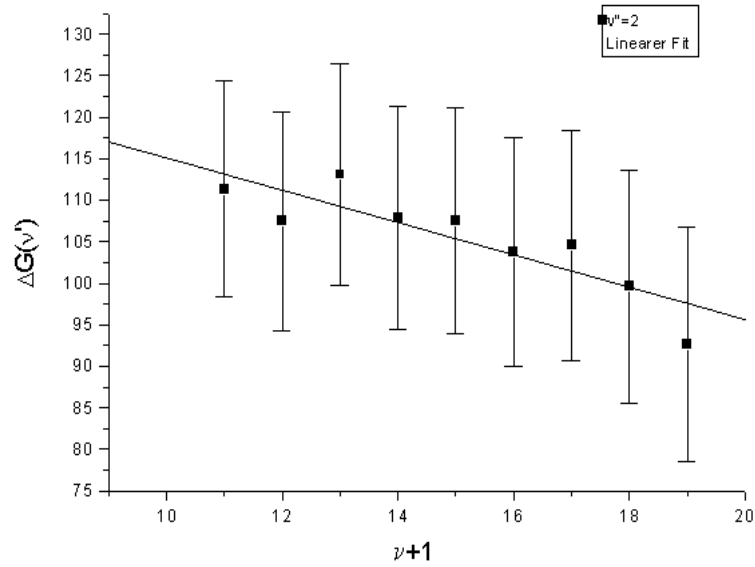


Abbildung 10: $\nu'' = 1$: $\nu' + 1$ gegen ΔG

Abbildung 11: $\nu'' = 2: \nu' + 1$ gegen ΔG

Aus den so ermittelten Werten wurde dann der anhand der Fehler gewichtete Mittelwert gebildet (Abb. 12-13). Die Mittelwerte ergaben sich zu:

$$a = -2,12348 \pm 0,05392 \text{ cm}^{-1}$$

$$b = 135,99555 \pm 1,89335 \text{ cm}^{-1}$$

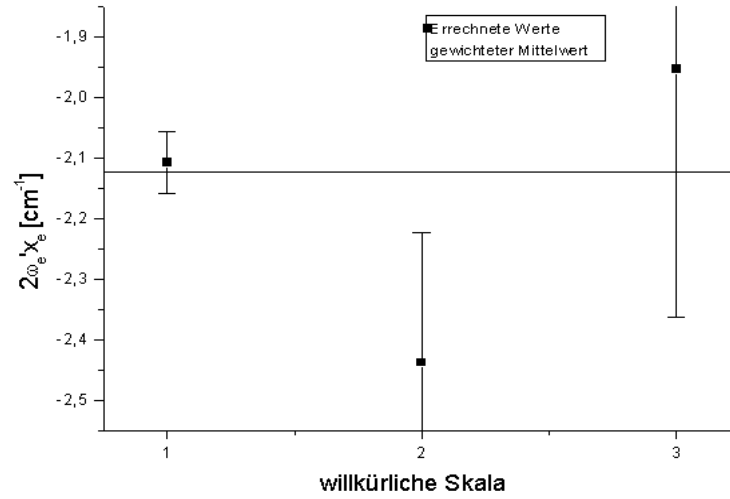


Abbildung 12: gewichteter Mittelwert: $2 \cdot \omega_e \cdot x_e'$

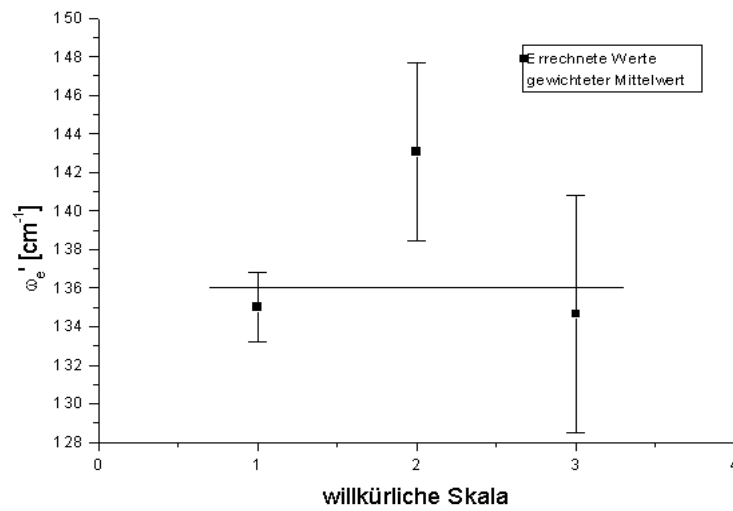


Abbildung 13: gewichteter Mittelwert: ω_e'

Mit der oben angegebenen Formel ergeben sich daraus folgende Werte:

$$\begin{aligned}\omega_e x'_e &= 1,0614 \pm 0,02696 \text{cm}^{-1} \\ \omega'_e &= 135,99555 \pm 1,89335 \text{cm}^{-1}\end{aligned}$$

Im Vergleich hierzu lauten die Literaturwerte:

$$\begin{aligned}\omega_e x'_e &= 0,79 \text{cm}^{-1} \\ \omega'_e &= 125,89 \text{cm}^{-1}\end{aligned}$$

Wie man sieht liegen unsere Werte deutlich über den Literaturwerten. Auch sind die von uns errechneten Fehler als zu optimistisch einzuschätzen. Möglich Gründe für die Abweichung sind die Vernachlässigung höherer anharmonischer Terme. Weiterhin könnte die absolute Zuordnung der Vibrationsquantenzahlen fehlerhaft sein, ebenso die relative. Dies würde insbesondere den Wert für ω_e beeinflussen.

Anmerkung: Die Tabellen zur obigen Sektion befinden sich in Anhang C

3.6 Bestimmung von ω''_e

Es soll nun die Vibrationskonstante ω''_e des Grundzustandes bestimmt werden. Diese läßt sich leider nicht wie ω'_e zeichnerisch bestimmen, da für jedes feste ν' höchstens 3 Werte für ν'' zur Verfügung stehen.

Stattdessen bilden wir die Differenz:

$$\Delta G(\nu'') = \tilde{\nu}(\nu'' + 1, \nu' = \text{konst.}) - \tilde{\nu}(\nu'', \nu' = \text{konst.})$$

Diese wird für alle ν' gebildet die sowohl bei $\nu'' = 0$ als auch bei $\nu'' = 1$ eine Linie haben. Gleiches gilt auch für $\nu'' = 1$ und $\nu'' = 2$.

Es gilt:

$$\Delta G(\nu'') = \omega''_e - 2\omega_e x''_e(\nu'' + 1) \approx \omega''_e$$

Den man kann für kleine ν'' den anharmonischen Wert vernachlässigen. Nun kann durch Mittelwertbildung über alle berechneten Terme ω''_e bestimmt werden. Es ergibt sich:

$$\omega''_e = 215,74908 \pm 2,61916 [\text{cm}^{-1}]$$

Als Fehler verwendeten wir die Standardabweichung des Mittelwertes. Der Literaturwert beträgt $\omega_e'' = 214,52\text{cm}^{-1}$. Unser Wert stimmt also innerhalb seiner Fehlergrenzen sehr gut mit dem Literaturwert überein.

3.7 Bestimmung des elektronischen Energieterms

Der elektronische Energieterm T_e' soll bestimmt werden nach:

$$T_e' \approx \tilde{\nu} - \omega_e'(\nu' + 1) + \omega_e x_e'(\nu' + \frac{1}{2})^2 + \omega_e''(\nu'' + \frac{1}{2})$$

wobei der anharmonische Term des Grundzustandes aus den im vorherigen Abschnitt genannten Gründen vernachlässigt wurde.

T_e' wird also unter Verwendung folgender Größen bestimmt:

- $\omega_e x_e' = (1,0614 \pm 0,02696)\text{cm}^{-1}$
- $\omega_e' = (135,99555 \pm 1,89335)\text{cm}^{-1}$
- $\omega_e'' = (215,74908 \pm 2,61916)\text{cm}^{-1}$

T_e' wird für alle Linien berechnet. Die Einzelergebnisse befinden sich in Anhang C.

Man sieht, daß T_e' tendenziell für steigende ν' und ν'' wächst. Dies liegt an der Vernachlässigung des anharmonischen Terms $-\omega_e x_e''(\nu'' + \frac{1}{2})^2$, sowie weiteren anharmonischen Termen höherer Ordnung.

Wir erhalten als Mittelwert:

$$T_e' = (15550,94 \pm 43,79)\text{cm}^{-1}$$

Der hier angegebene Fehler ist die Standardabweichung des einzelnen Werte. Im Vergleich hierzu beträgt der Literaturwert: $T_e' = 15769\text{cm}^{-1}$. Wie man sieht liegt unser Wert um ca. 1,5 % zu niedrig. Dies ist eine Folge der sehr großen Fehler bei der Bestimmung der Vibrationskonstanten, die natürlich aufgrund ihrer Herkunft aus einer linearen Regression miteinander korreliert sind so, daß hier nicht die Gaussche FFP verwendet werden kann. Trotzdem läßt sich sagen, daß unser Werte relativ gut mit dem Literaturwert übereinstimmt.

3.8 Bestimmung der Dissoziationsgrenze und -energie

3.8.1 Beobachtete Dissoziationsgrenze

Zuerst soll die Dissoziationsenergie D'_e anhand des angeregten Zustandes mit Hilfe der beobachteten Dissoziationsgrenze $\tilde{\nu}(K)$ (siehe Abschnitt 3.4) nach

$$D'_e = \tilde{\nu}(k) - T'_e + G''(\nu'' = 0) \quad \text{mit} \quad G''(\nu'' = 0) \approx \omega''_e$$

berechnet werden.

$\tilde{\nu}(K)$ wurde bereits bei der Aufnahme des Spektrums durch den ersten Absorptionspeak abgeschätzt. Die weiteren Werte wurden bereits weiter oben bestimmt. Sie lauten:

- $\tilde{\nu}(K) = (19777,89 \pm 23,47) \text{cm}^{-1}$
- $T'_e = (15550,94 \pm 43,79) \text{cm}^{-1}$
- $\omega''_e = (215,74908 \pm 2,61916) \text{cm}^{-1}$

Mit dem Fehler

$$\Delta D'_e = \sqrt{\Delta \tilde{\nu}(K)^2 + (\Delta T'_e)^2 + (\Delta G'')^2}$$

ergibt sich:

$$D'_e = (4443 \pm 49,75) \text{cm}^{-1}$$

Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Literaturwert von 4466cm^{-1} überein

3.8.2 Birge-Sponer-Extrapolation

Als nächstes soll die Dissoziationsenergie mit der Birge-Sponer-Extrapolation bestimmt werden:

$$D'_e \approx \frac{\omega'_e{}^2}{4\omega_e x'_e}$$

Mit dem Fehler

$$\Delta D'_e = \sqrt{\left(\frac{\omega_e}{2\omega_e x'_e} \Delta \omega_e\right)^2 + \left(\frac{\omega'_e{}^2}{4\omega_e x'_e{}^2} \Delta \omega_e x'_e\right)^2}$$

ergibt sich:

$$D'_e = (4356 \pm 171,1) \text{cm}^{-1}$$

Auch hier liegt der Literaturwert innerhalb der Fehlergrenzen. Der Wert ist deutlich kleiner, da die Birge-Sponer-Extrapolation ja auch nur eine Abschätzung nach unten liefert.

3.8.3 Le-Roy-Bernstein-Plot

Nun soll zum Schluß noch $\tilde{\nu}(K)$ mit Hilfe des Le-Roy-Bernstein-Plots bestimmt werden. Dazu werden für alle $\nu' > 50$ $(\Delta G)^{10/7}$ gegen $\tilde{\nu}$ aufgetragen. Durch eine lineare Regression wird dann schließlich der Schnittpunkt der Geraden mit der $\tilde{\nu}$ -Achse ermittelt. Dieser Wert stellt dann eine obere Abschätzung für die Dissoziationsgrenze dar. Die lineare Regression ergibt für $y=ax+b$:

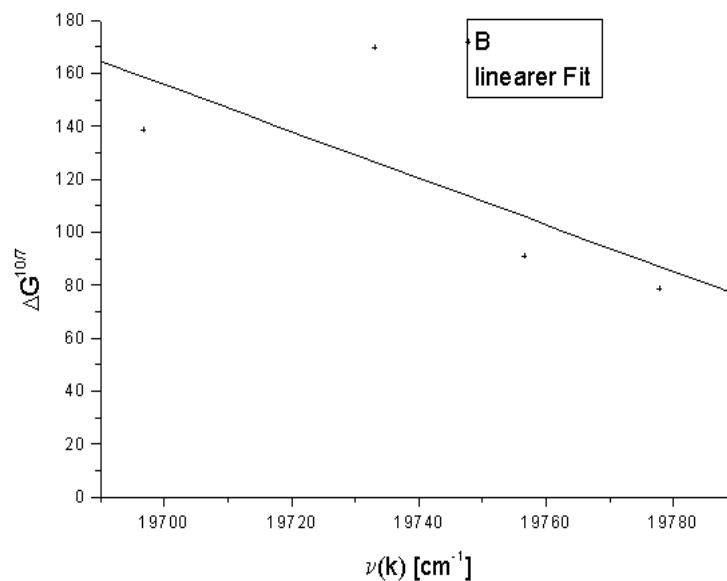


Abbildung 14: Le-Roy-Bernstein-Plot

$$a = -0,88264 \pm 0,59193$$

$$b = 17543,70404 \pm 11685,3274$$

Es ergibt sich:

$$\tilde{\nu}(K) = 19875 \text{ cm}^{-1}$$

Auf eine Fehlerrechnung wurde verzichtet, da wir nur 4 Punkte für den Plot zur Verfügung hatten und dementsprechend die Fehler immens sind. Dieser Wert ist nur als reine Abschätzung zu sehen und hat nur sehr geringe Signifikanz. Als Dissoziationsenergie ergibt sich hiermit:

$$D'_e = 4540 \text{ cm}^{-1}$$

Dieser Wert liegt eigentlich voll in der erwarteten Region oberhalb des Literaturwertes, da der Le-Roy-Bernstein-Plot eine Abschätzung der Energie nach oben liefert. Aber Aufgrund des immensen Fehlers ist dieser Wert eher als Zufallsprodukt zu betrachten.

3.9 Bestimmung der Dissoziationsenergie des Grundzustandes

D''_e soll mit Hilfe folgender Formel bestimmt werden:

$$D''_e = \tilde{\nu}(K) + G''(\nu'' = 0) - \Delta E_{atomic} \quad \text{mit} \quad \Delta E_{atomic} = (7603 \pm 20) \text{ cm}^{-1}$$

Mit dem Fehler

$$\Delta D''_e = \sqrt{\Delta \tilde{\nu}(K)^2 + \Delta(\Delta E_{atomic})^2 + \Delta G''^2}$$

erhält man:

$$D''_e = (12390,64 \pm 30,95) \text{ cm}^{-1}$$

3.10 Bestimmung von $\omega_e x''_e$

$\omega_e x''_e$ soll mit Hilfe der Birge-Sponer-Extrapolation berechnet werden:

$$D''_e \approx \frac{\omega_e''^2}{4\omega_e x''_e}$$

Mit dem Fehler

$$\Delta \omega_e x''_e = \sqrt{\left(\frac{\omega_e''}{2D''_e} \Delta \omega_e''\right)^2 + \left(\frac{\omega_e''^2}{4D''_e{}^2} \Delta D''_e\right)^2}$$

ergibt sich:

$$\omega_e x_e'' = (0,93917 \pm 0,02292) \text{cm}^{-1}$$

Der Literaturwert liegt bei $0,61 \text{cm}^{-1}$. Unser Wert liegt auch schon wie die anderen Konstanten zu hoch. Aber relativ zu diesen zeigt er die richtigen Abstände. Dies läßt auf einen systematischen Fehler unsererseits schließen.

3.11 Plot der Potentialkurven

Für die X-Achse wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit willkürliche Einheiten gewählt. Wie man sieht ist der Energie-Verlauf des angeregten Zustands nach rechts verschoben, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

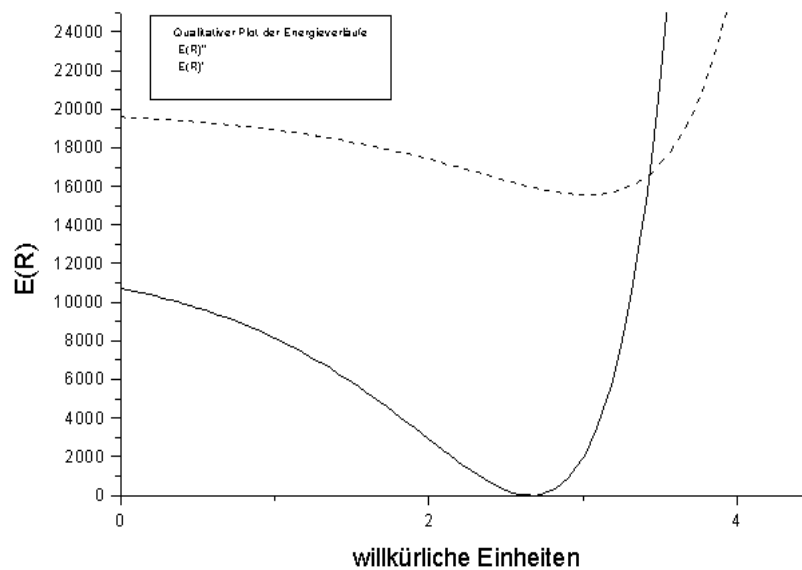


Abbildung 15: Qualitativer Verlauf der Energien

A Anhang: Tabelle der Mewerte in Skt.

B Anhang: Tabelle der abs. Zuordnung

C Anhang: Tabelle der Wellenzahlen ν

D Verschiedenes

Abbildungsverzeichnis

1	Qualitativer Potentialverlauf	4
2	Qualitativer Potentialverlauf, zwei Hüllenniveaus	5
3	Aufbau der Apparatur	7
4	Aufbau des Monochromators	7
5	Eich-Gerade	10
6	$\nu'' = 0$ gegen $\nu'' = 1$	12
7	$\nu'' = 0$ gegen $\nu'' = 2$	12
8	$\nu'' = 1$ gegen $\nu'' = 2$	13
9	$\nu'' = 0$: $\nu' + 1$ gegen ΔG	15
10	$\nu'' = 1$: $\nu' + 1$ gegen ΔG	15
11	$\nu'' = 2$: $\nu' + 1$ gegen ΔG	16
12	gewichteter Mittelwert: $2 \cdot \omega_e x'_e$	17
13	gewichteter Mittelwert: ω'_e	17
14	Le-Roy-Bernstein-Plot	21
15	Qualitativer Verlauf der Energien	23

Tabellenverzeichnis

1	Aufnahme des Eich-Spektrums	9
2	Optimale rel. Verschiebung	13