

UNIVERSITÄT REGENSBURG

F-Praktikum

VERSUCH:
OPTISCHE ABSORPTION



Anleitung überarbeitet 10.03.2022

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung	3
2	Vorbereitung	3
2.1	Wichtige physikalische Konzepte und Begriffe	3
2.2	Vorbereitungsfragen	4
3	Versuchsaufbau	6
4	Versuchsdurchführung	8
4.1	Durchführung einer Messung	8
4.2	Eichung des Wellenlängenzählers	8
4.2.1	Abschätzung des Fehlers durch Hysterese	9
4.2.2	Bestimmung des Wellenlängenoffsets	9
4.3	Aufnahme der Probenspektren	10
4.3.1	Referenzspektrum der Halogen-Quartz Lampe	10
4.3.2	Absorption von Brom	11
4.3.3	Absorption von Iod	11
5	Auswertung	12
5.1	Aufbereiten der Messdaten	12
5.1.1	Wellenlängenumrechnung	12
5.1.2	Systematische Fehler	12
5.1.3	Plotten der Daten	13
5.2	Analyse des Absorptionsspektrums von Iod	13
5.2.1	Zuordnung der Übergänge	13
5.2.2	Berechnung der Molekülkonstanten	14
5.3	Form des Protokolls	16

1 Aufgabenstellung

Die Spektroskopie von Molekülen mit Hilfe von optischer Absorption stellt eine bewährte Methode zur Bestimmung wichtiger stoffspezifischer Parameter dar.

In diesem Versuch sollen Absorptionsspektren von gasförmigen Brom und Iod aufgenommen werden und in der Auswertung das Spektrum des Iod-Moleküls genauer analysiert werden. Den Absorptionsmaxima im Spektrum können dabei verschiedenen molekulare Übergänge zugeordnet werden. Aus diesen Ergebnissen können die Schwingungsfrequenzen, die Anharmonizitätskonstante sowie die Dissoziationsenergie des Iod-Moleküls bestimmt werden.

2 Vorbereitung

Macht euch zunächst mit den für diesen Versuch wichtigen Themen vertraut. Dazu findet ihr in diesem Kapitel zunächst eine stichpunktartige Liste mit Begriffen und wichtigen physikalischen Effekten. Schlagt euch nicht bekannte Begriffe nach, sodass euch alle Begriffe und die dahinter stehenden Konzepte vertraut sind. Danach findet ihr im zweiten Teil des Kapitels Vorbereitungsfragen, die euch bei der Vorbereitung auf das Vorgespräch helfen.

2.1 Wichtige physikalische Konzepte und Begriffe

Energiearten in Atomen & Molekülen

- Elektronenenergien
- Feinstruktur
- LCAO Methode
- Schwingungsenergien/Vibrationsenergien
- Normalmode
- harmonische Näherung
- Morse Potential
- Rotationsenergien
- starrer Rotator
- nicht-starrer Rotator

Molekülspektren

- Dipolnäherung
- optische Auswahlregeln
- Born-Oppenheimer Näherung
- Rotationsspektrum
- Vibrations-Rotationsspektrum
- Franck-Condon-Prinzip
- Boltzmann-Statistik
- Bestimmung der anharmonischen Molekülkonstanten

Experimentelle Methoden

- optische Spektroskopie
- Gittermonochromator
- spektrale Auflösung
- Photomultiplier
- Transmissionsspektrum
- Emissionsspektrum
- Spektrum Halogen-Quartz Lampe
- Spektrum Quecksilberdampfampe

2.2 Vorbereitungsfragen

1. Welche Formen der inneren Energie gibt es, die es einem Atom ermöglichen Energie zu speichern?
2. Wie kann man Elektronenenergien in Atomen berechnen?
3. Welche Effekte können zusätzlich mittels störungstheoretischem Ansatz betrachtet werden, um eine Verfeinerung der elektronischen Energieniveaus in Atomen zu erreichen?
4. Welche chemischen Bindungsarten gibt es?

5. Welche Formen der inneren Energie gibt es, die es einem Molekül ermöglichen Energie zu speichern? Was ist der zentrale Unterschied zwischen der inneren Energie im Atom und Molekül?
6. Wie kann man elektronische Energien in Molekülen berechnen? Was ist die LCAO Methode?
7. Wie funktionieren Schwingungen/Vibrationen in Molekülen? Wie kann man komplexe Molekülschwingungen, wie in der Praxis auftreten, mathematisch einfach beschreiben?
8. Wie viele Normalmoden gibt es allgemein in einem Molekül? Wie viele Normalmoden gibt es in Br_2 bzw. I_2 Molekülen?
9. Was besagt die Born-Oppenheimer Näherung?
10. Wie sieht das Schwingungspotential für Molekülschwingungen aus? Unter welchen Umständen kann man das anharmonische Schwingungspotential in Molekülen mit dem harmonischen Potential oder dem Morse-Potential nähern? Woher kommt die Abweichung des Morse-Potentials vom harmonischem Potential?
11. Was ist die Dissoziationsenergie?
12. Wie berechnet man in diatomaren homonuklearen Molekülen wie Br_2 oder I_2 die charakteristischen Molekülparameter wie Schwingungsfrequenz/Schwingungswellenzahl, Anharmonizitätskonstante oder Dissoziationsenergie?
13. Was besagt das Franck-Condon Prinzip und in welchen Fällen wird es angewandt?
14. Welche Methoden gibt es, um die Rotation von Molekülen zu beschreiben? Welche Energieeigenwerte folgen aus den verschiedenen Betrachtungsmöglichkeiten?
15. Was heißt IF-aktiv und IF-inaktiv? Welche Moleküle sind IF-aktiv und welche IF-inaktiv?
16. Woraus folgen im Allgemeinen Auswahlregeln?
17. Welche Auswahlregeln gibt es bezüglich der elektronischen Quantenzahl, der Schwingungsquantenzahl und der Rotationsquantenzahl und unter welchen Bedingungen gelten diese Auswahlregeln explizit? Unter welchen Umständen verfällt die Gültigkeit der Auswahlregeln?
18. Was gibt es für Arten von messbaren Spektren in Molekülen und aus welchen Übergängen resultieren diese? In welchem Spektralbereich liegen die jeweiligen Spektren?
19. Gibt es reine Vibrationsspektren? Wie sieht ein typisches vibronisches Spektrum aus?

20. Wie werden die Besetzungszahlen von Energieniveaus in einem Gas bei einer festen Temperatur beschrieben?
21. Wie funktioniert konventionelle optische Spektroskopie mithilfe eines Gittermonochromators?
22. Wie funktioniert ein Gittermonochromator? Was ist unter der Kenngröße spektrale Auflösung bzw. dem spektralen Auflösungsvermögen gemeint?
23. Wie funktioniert ein Photomultiplier? Warum verwenden wir einen Photomultiplier?
24. Ist es experimentell sinnvoller ein Transmissionspektrum oder ein Emissionsspektrum zu messen?
25. Wie sieht das Spektrum einer Halogen-Quartz Lampe aus? Wie sieht das Spektrum einer Quecksilberdampfampe aus? Was ist der zentrale Unterschied der beiden Spektren?

3 Versuchsaufbau

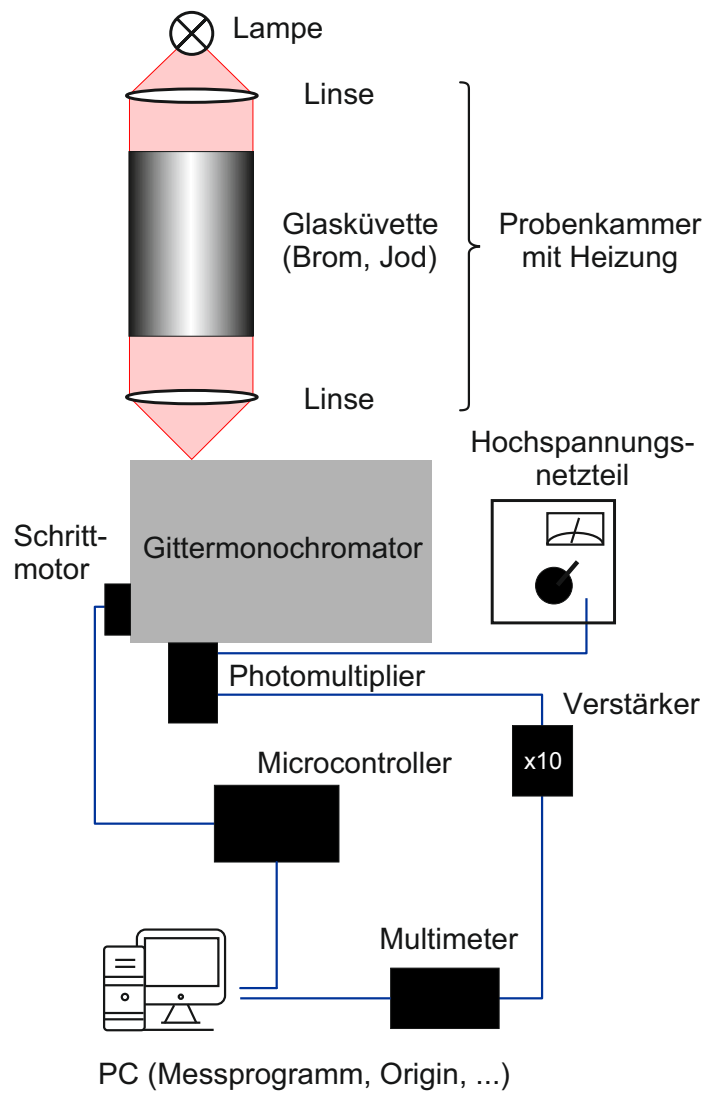
Die untenstehende Abbildung skizziert den experimentellen Aufbau zum Messen der Transmissionspektren von gasförmigen Brom und Iod.

Im Versuch werden zwei verschiedene Lampen verwendet. Für das Aufnehmen der Spektren wird eine Halogen-Quartz Lampe mit einem kontinuierlichen Spektrum im sichtbaren Bereich verwendet. Für das Kalibrieren des Gittermonochromators wird eine Hg-Lampe mit diskretem Linienspektrum verwendet.

Die von der Lampe emittierte Strahlung wird zunächst von einer Linse parallelisiert und danach durch eine Glasküvette gefüllt mit gasförmigen Brom oder Iod geleitet. Dort kommt es zur wellenlängenabhängigen Absorption von Lichtphotonen durch die Br_2 und I_2 Moleküle. Das transmittierte (d.h. nicht absorbierte) Licht wird dann von einer weiteren Linse in den Gittermonochromator fokussiert.

Im Gittermonochromator wird das Licht spektral aufgespalten, sodass nur Licht mit einer bestimmten einstellbaren Wellenlänge den Ausgang des Monochromators verlässt. Fest am Ausgang des Monochromators montiert befindet sich ein hochempfindlicher Photomultiplier, mit dem selbst geringe Lichtintensitäten gemessen werden können.

Das Ausgangssignal des Photomultipliers wird noch durch einen Tiefpassfilter gefiltert und in einem Vorverstärker mit regelbarem Verstärkungsfaktor verstärkt. Danach wird es mittels eines elektronischen Multimeters gemessen. Das Multimeter wird per GPIB vom Mess-PC ausgelesen.



4 Versuchsdurchführung

4.1 Durchführung einer Messung

Durch die Rotation des Brechungsgitters im Monochromator kann die Wellenlänge des durchgelassenen Lichtes durchgestimmt werden. Somit ist es möglich, das spektrale Intensitätsprofil der transmittierten Strahlung aufzunehmen. Das Brechungsgitter des Monochromators wird über einen Schrittmotor gesteuert, welcher wiederum über einen Mikrocontroller an die serielle Schnittstelle des Messcomputers angeschlossen ist.

Vor jeder Messung muss der Gittermonochromator mithilfe der Schrittmotorsteuerung per Hand auf einen festen Startwert eingestellt werden. Während einer Messung misst das Messprogramm dann automatisch die eingestellte Anzahl an Messpunkten mit der eingestellten Schrittweite nach unten, d.h. zu tieferen Wellenlängen hin.

Die Schrittmotorsteuerung befindet sich links oben auf dem Bedienfeld des Messprogrammes. Über das Drücken der Tasten „höher“ und „tiefer“ kann die durchgelassene Wellenlänge des Monochromators nach oben bzw. unten korrigiert werden. Die Geschwindigkeit des Schrittmotors kann mit dem Regler „Geschwindigkeit“ eingestellt werden. Zu beachten ist hierbei, dass es sich um einen Teilungsfaktor handelt, d.h. die Einstellung 1 bezeichnet die höchste Geschwindigkeit und die Einstellung 1000 die langsamste Geschwindigkeit.

Die Messung wird dann über die Schaltfläche „Start“ gestartet. Vor jeder Messung muss in der Adresszeile der Pfad zur Messdatei definiert werden, in welche die Daten abgespeichert werden sollen. Dabei kann eine Dateierweiterung (wie z.B. .dat oder .txt) verwendet werden oder auch darauf verzichtet werden. Die vom Messprogramm geschriebene Datei ist in jedem Fall eine ASCII Datei, die mithilfe eines Texteditors geöffnet werden kann. Die Messdaten werden während der Messung on-the-fly nach jedem aufgenommenen Datenpunkt in die Messdatei geschrieben. Dies ist von Vorteil, da selbst im Falle eines Stromausfalles so keine Messdaten verloren gehen können. Allerdings erfordert dieses Vorgehen, dass das Messprogramm zu jedem Zeitpunkt der Messung die vollen Schreibrechte an der Messdatei haben muss! D.h. die Messdatei der aktuell laufenden Messung sollte während des Messvorgangs auf keinen Fall mit anderen Programmen geöffnet werden, da sonst neue Datenpunkte nicht korrekt abgespeichert werden können und verloren gehen!

4.2 Eichung des Wellenlängenzählers

In der Praxis zeigt sich, dass die tatsächlich vom Monochromator durchgelassene Strahlung eine andere Wellenlänge besitzt, als von der analogen Wellenlängenanzeige des Monochromators angezeigt. Die tatsächliche Wellenlänge ist um einen konstanten Betrag, der im weiteren Verlauf als Offset bezeichnet wird, verschoben gegenüber der Wellenlängenanzeige. Zudem besitzt die Anzeige eine geringfügige Hysterese, die von einem

gewissen „Spiel“ der verbauten Zahnradmechanik herrührt.

Im ersten Versuchsteil muss deswegen zunächst der Monochromator kalibriert werden. D.h. zum einen muss der Offset zwischen der analogen Wellenlängenanzeige und der tatsächlich durchgelassenen Wellenlänge bestimmt werden und zum anderen abgeschätzt werden, welchen Messfehler die Hysterese der Wellenlängenanzeige mit sich zieht.

4.2.1 Abschätzung des Fehlers durch Hysterese

Zunächst soll sich mit der Wellenlängenanzeige und der Schrittmotorsteuerung des Monochromators vertraut gemacht werden. Stellt man die Schrittmotorsteuerung im Messprogramm auf die minimalste Geschwindigkeit (Teilungsfaktor 1000), so kann man die kleinsten quantisierten Schritte hören, mit denen der Schrittmotor das Brechungsgitter im Inneren verfährt. Jeder dieser „Klicks“ entspricht jeweils einem Wellenlängenintervall von $0,125 \text{ \AA}$.

Steuert man einen festen Wert jeweils einmal über die Taste „höher“ von unten (d.h. von kleineren Wellenlängen aus) an und anschließend noch einmal über die Taste „tiefer“ von oben (d.h. von größeren Wellenlängen aus) an, so stellt man fest, dass die Anzeige eine geringe Hysterese aufweist. Durch hin und herfahren und abzählen der „Klicks“ des Schrittmotors kann nun eine Abschätzung der Hysterese gemacht werden. Die Anzahl der Klicks wird dann in Angström umgerechnet und als systematischer Fehler des Aufbaus berücksichtigt.

4.2.2 Bestimmung des Wellenlängenoffsets

Zur Bestimmung des Offsets zwischen der von der analogen Wellenlängenanzeige angezeigten und der tatsächlich ausgegebenen Wellenlänge des Monochromators wird das Emissionsspektrum der Quecksilberdampfampe gemessen. Die Hg-Lampe besitzt ein diskretes Linienspektrum, das aus verschiedenen strahlenden Übergängen zwischen den atomaren Elektronenniveaus von Hg resultiert. Im Folgenden sind einige Literaturwerte von starken Linien im sichtbaren Bereich gegeben:

Hg Spektrallinien:

$4358,35 \text{ \AA}$ → blau

$4916,04 \text{ \AA}$ → blau/grün

$5460,74 \text{ \AA}$ → grün

$5769,60 \text{ \AA}$ → gelbe Doppellinie

$5790,70 \text{ \AA}$ → gelbe Doppellinie

Im gemessenen Spektrum können die oben angegebenen Linien zugeordnet werden und anschließend aus der Differenz der gemessenen Wellenlängen und den Literaturwerten der jeweiligen Linien der Wellenlängenoffset berechnet werden. Dazu wird zunächst für

jede Linie separat ein Offset $\Delta\lambda_i$ berechnet. Anschließend kann ein mittlerer Offset

$$\overline{\Delta\lambda} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta\lambda_i \quad (4.2.1)$$

berechnet werden, indem über alle Linien gemittelt wird. Die Standardabweichung σ der einzelnen Offsets $\Delta\lambda_i$ vom Mittelwert $\overline{\Delta\lambda}$ gibt dann ein Maß für die Streuung der Offsetwerte und kann als Fehler im finalen Offset verrechnet werden. Die Standardabweichung ist gegeben durch

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\overline{\Delta\lambda} - \Delta\lambda_i)^2} . \quad (4.2.2)$$

Der finale Offset ist somit mit $\overline{\Delta\lambda} \pm \sigma$ gegeben.

Bitte beachten:

Es sollte tunlichst vermieden werden, direkt in die Hg-Lampe zu schauen!

Für die Messung des Spektrums der Hg-Lampe soll der Verstärkungsfaktor (Gain) am Vorverstärker auf 1 gestellt werden, damit die sehr intensiven Linien der Hg-Lampe korrekt aufgelöst werden und nicht sättigen.

4.3 Aufnahme der Probenspektren

Nun folgt die Aufnahme der Transmissionsspektren der Iod und der Brom Probe.

Dafür wird zunächst die Hg-Lampe durch die Halogen-Quartz Lampe ausgetauscht. Die Hg-Lampe wird im weiteren Verlauf nicht mehr benötigt und kann ausgeschaltet werden. Achtung, die Hg-Lampe wird, sobald sie warmgelaufen ist, sehr heiß!

Da die spektrale Intensität der Halogen-Quartz Lampe geringer als die der Hg-Lampe ist, wird für die folgenden Messungen ein Verstärkungsfaktor (Gain) von 10 auf dem Vorverstärker eingestellt.

4.3.1 Referenzspektrum der Halogen-Quartz Lampe

Zunächst muss das Emissionsspektrum der Halogen-Quartz Lampe gemessen werden. Dieses dient später als Referenzspektrum für die Umrechnung der gemessenen Transmissionsspektren in Absorptionsspektren.

Zur Aufnahme des Referenzspektrums wird einfach eine Messung ohne eingelegte Probe durchgeführt. Dabei sollte möglichst dieselbe Messschrittweite verwendet werden wie für die anschließenden Transmissionsspektren von Brom und Iod. Dies erleichtert das Umrechnen der Spektren im Nachhinein.

4.3.2 Absorption von Brom

Nun wird das Transmissionspektrum des Bromgases gemessen. Dazu wird die Küvette mit dem gasförmigen Brom in die Probenkammer gelegt und anschließend bei Raumtemperatur gemessen.

4.3.3 Absorption von Iod

Abschließend soll das Transmissionsspektrum der Iod-Probe gemessen werden. Bei genauer Betrachtung der Küvette ist zu erkennen, dass sich das Iod bei Raumtemperatur als kristalliner Feststoff an den Wänden der Küvette befindet. Da aber die Gasphase von Iod untersucht werden soll, muss die Probe erhitzt werden. In der isolierten Küvette herrschen Druckverhältnisse, die dazu führen, dass das kristalline Iod bei Erwärmung direkt in die Gasphase sublimiert.

Je höher die Temperatur, desto mehr Iod befindet sich in der Gasphase und desto mehr Photonen können von den gasförmigen Iodmolekülen absorbiert werden. Man erwartet also höhere Absorptionsraten bei höheren Temperaturen. Dies soll gezeigt werden, indem das Transmissionspektrum der Iod Probe in drei verschiedenen Temperaturbereichen gemessen wird. Das Spektrum soll bei Raumtemperatur, bei ca. 50 °C und bei ca. 80 °C aufgenommen werden.

Die Temperatur innerhalb der Probenkammer wird von einem Regelgerät gesteuert. Innerhalb der Probenkammer unter der Probenhalterung befinden sich mehrere in Reihe geschaltete ohmsche Widerstände. Das Regelgerät kann die Temperatur in der Probenkammer erhöhen mittels einer Regelung des Stromflusses durch die Widerstände und der damit verbundenen Steuerung der elektrischen Abwärme. Da aber keine Kühleinheit verbaut ist, kann das Regelgerät die Temperatur nur nach oben regeln. Aufgrund der thermischen Trägheit der Widerstände kommt es dadurch allerdings zu einem Übersteuern des eingestellten Temperaturwertes. Die Probenkammer wird anschließend nur langsam durch Wärmeausgleich mit der Umgebung abkühlen. Dadurch ist nur eine Stabilisierung innerhalb eines groben Temperaturbereiches möglich. Dies ist aber für den geplanten Versuch vollkommen ausreichend, da die drei Messungen in sehr weit auseinanderliegenden Temperaturbereichen vorgenommen werden sollen. Vor jeder Messung sollte mindestens ein Zyklus des Übersteuerns und anschließenden Abkühlens abgewartet werden.

Betrachtet zudem die Position des Temperatursensors innerhalb der Probenkammer. Wie ist die am Regelgerät angezeigte Temperatur genau zu interpretieren? An welcher Temperatur ist man für die Messung eigentlich interessiert? Wie wird diese Temperatur von der gemessenen Temperatur abweichen?

Versucht dies auch im Protokoll so zu beschreiben, dass jemand der den Versuchsaufbau nicht gesehen hat, dies nachvollziehen kann.

5 Auswertung

5.1 Aufbereiten der Messdaten

Im Versuch wurden die Transmissionsspektren von Brom und Iod unter Verwendung einer Halogen-Quartz Lampe gemessen. Aus diesen Daten sollen nun in diesem Abschnitt stoffspezifische Absorptionsspektren berechnet werden und daraus die Molekülparameter von Iod extrahiert werden.

5.1.1 Wellenlängenumrechnung

Zunächst müssen aber die aufgenommenen Rohdaten aufbereitet werden. Da die analoge Wellenlängenanzeige des Monochromators nicht digital ausgelesen werden kann, wird in der Messdatei jeder Messpunkt mit einer Laufnummer versehen. Der erste akquirierte Messpunkt wird mit der Laufnummer 0 versehen und mit jedem weiteren aufgenommenen Messpunkt wird die Laufnummer um 1 erhöht. Dadurch, dass der erste Messpunkt jeder Messung stets beim Startwert der Wellenlänge aufgenommen wird und die Schrittweite zwischen zwei Messpunkten aus dem Messprogramm bekannt ist, kann im Nachhinein aus der Laufnummer die konkrete Wellenlänge des jeweiligen Messpunktes berechnet werden. Der n -te Messpunkt y_n wurde demnach bei einer Wellenlänge von

$$\lambda(y_n) = \text{STARTWERT} - n \cdot \text{SCHRITTWEITE} \quad (5.1.1)$$

aufgenommen.

Die Schrittweite kann im Messprogramm in der Einheit steps/point eingestellt werden. Hierbei meint ein step die kleinste quantisierte Einheit, mit dem das Brechungsgitter verfahren werden kann, d.h. ein step entspricht $0,125 \text{ \AA}$. Ein point bezeichnet einen Messpunkt.

Da die Wellenlängenanzeige des Monochromators zudem noch systematisch um den in Versuchsteil 4.2.2 berechneten Offset $\overline{\Delta\lambda} \pm \sigma$ von der tatsächlich durchgelassenen Wellenlänge des Monochromators abweicht, muss anschließend die Wellenlänge noch mit dem Offset verrechnet werden.

Bitte erwähnt bei den im Protokoll gezeigten Kurven in der Bildunterschrift, ob in diesem Plot der Wellenlängenoffset herausgerechnet wurde oder nicht. Generell ist es vernünftiger Plots mit herausgerechnetem Wellenlängenoffset, d.h. mit einer physikalisch korrekten Wellenlängenskala, zu zeigen.

5.1.2 Systematische Fehler

Zusätzlich zum Fehler des Offsets muss noch der in Versuchsteil 4.2.1 bestimmte systematische Fehler durch die Hysterese der Wellenlängenanzeige eingerechnet werden.

Für die Zuordnung der Spektrallinien der Hg-Lampe sollte zudem noch ein weiterer systematischer Fehler gleich der Schrittweite die zum Aufnehmen der Daten verwendet

wurde, d.h. \pm SCHRITTWEITE, berücksichtigt werden.

Dieser Fehler ergibt sich aus einer möglichen Verschiebung von Extrema in den aufgenommenen Kurven im Vergleich zum reellen Spektrum. Eine solche Verschiebung rührt her vom „abrastern“ des Signals mit einer endlichen Schrittweite. Des weiteren sollte dieser Fehler auch beim Auslesen der Wellenlängen von Extrema im Iodspektrum in den weiteren Auswertungsteilen berücksichtigt werden.

5.1.3 Plotten der Daten

Nach der oben beschriebenen Nachbehandlung der Messdaten können nun bereits unnormierte Transmissionspektren von Br_2 und I_2 geplottet werden. Da diese Transmissionskurven allerdings von den Intensitätsprofilen der verwendeten Lichtquelle abhängig sind, ist es zielführend sie mithilfe des Referenzspektrums der Halogen-Quartz Lampe zu normieren. Normierte Transmissions- bzw. Absorptionsspektren (gekennzeichnet durch *) ergeben sich mittels der Beziehungen

$$\text{TRANSMISSION}^* = \frac{\text{TRANSMISSION}}{\text{REFERENZ}} \quad (5.1.2)$$

$$\text{ABSORPTION}^* = 1 - \frac{\text{TRANSMISSION}}{\text{REFERENZ}} \quad (5.1.3)$$

Die so berechneten normierten Transmissions- und Absorptionsspektren sind somit unabhängig vom Emissionsspektrum der verwendeten Lampe.

Im Protokoll gezeigt werden sollen mindestens das aufgenommene Referenzspektrum bzw. Emissionsspektrum der Halogen-Quartz Lampe, das Emissionsspektrum der Hg-Lampe mit der Zuordnung der Spektrallinien, sowie das Absorptionsspektrum von Brom bei Raumtemperatur und ein Plot der die Absorptionsspektren von Iod für die verschiedenen Temperaturen enthält.

5.2 Analyse des Absorptionsspektrums von Iod

Im finalen Auswertungsteil soll nun das Absorptionsspektrum von Iod genauer untersucht werden und spezifische Übergänge zugeordnet werden. Aus der Zuordnung der Übergänge können dann stoffspezifische Parameter wie die Schwingungsfrequenz/Schwingungswellenzahl, die Anharmonizitätskonstante oder die Dissoziationsenergie berechnet werden.

5.2.1 Zuordnung der Übergänge

Zunächst müssen die Maxima der Absorptionsspektren den jeweiligen vibronischen Übergängen zugeordnet werden. Achtung, im Falle von Transmissionspektren handelt es sich um die Minima!

Hierfür sollen die folgenden Literaturwerte für die Übergangsenergien $\Delta E = E(\nu_f) - E(\nu_i)$ (angegeben in Wellenzahlen) von Übergängen $\nu_i \rightarrow \nu_f$ von einem Schwingungszustand ν_i im elektronischen Grundzustand in einen höheren Schwingungszustand ν_f im ersten elektronisch angeregten Niveau als Anhaltspunkt dienen:

Übergänge der Grundzustandsübergangsserie mit $\nu_i = 0$:

0 \rightarrow 17:	17 612 cm ⁻¹
0 \rightarrow 25:	18 321 cm ⁻¹
0 \rightarrow 27:	18 478 cm ⁻¹
0 \rightarrow 29:	18 626 cm ⁻¹

Übergänge der ersten angeregten Übergangsserie mit $\nu_i = 1$:

1 \rightarrow 14:	17 103 cm ⁻¹
1 \rightarrow 17:	17 400 cm ⁻¹
1 \rightarrow 25:	18 107 cm ⁻¹
1 \rightarrow 26:	18 188 cm ⁻¹

Übergänge der zweiten angeregten Übergangsserie mit $\nu_i = 2$:

2 \rightarrow 15:	16 956 cm ⁻¹
2 \rightarrow 18:	17 279 cm ⁻¹
2 \rightarrow 21:	17 565 cm ⁻¹

Zu beachten ist bei der Zuordnung, dass benachbarte Übergänge innerhalb derselben Übergangsserie, d.h. für Übergänge mit demselben Ausgangszustand ν_i , annähernd gleiche Amplituden haben. Mit anderen Worten, die Amplitude der Absorptionsmaxima verändert sich innerhalb einer Serie kontinuierlich und nicht sprunghaft.

Ob für die Darstellung der Spektren und die Zuordnung der Linien Wellenzahlen, Frequenzen oder Wellenlängen benutzt werden ist egal. Zu beachten ist nur die korrekte Umrechnung zwischen den Größen, insbesondere die korrekte Umrechnung differenzieller Größen.

Somit können nun für alle gemessenen Übergangsserien die erkennbaren Absorptionsmaxima den jeweiligen Übergängen zugeordnet werden. Wählt dazu bitte eins der drei Iodspektren aus und plottet eine vergrößerte Darstellung des relevanten Wellenlängenbereichs. In diesem Plot könnt ihr die jeweiligen Maxima mit Pfeilen markieren. Hierbei bietet es sich an für unterschiedliche Übergangsserien unterschiedliche Pfeilfarben zu verwenden und für ausgewählte Übergänge (z.B. den Literaturwerten) das Ausgangs- und Endschwingungsniveau anzugeben, damit eure Zuordnung der Übergangslinien nachvollziehbar ist.

5.2.2 Berechnung der Molekülkonstanten

Aus der Zuordnung der Übergangsfrequenzen ω (oder der Übergangswellenzahlen $\tilde{\nu}$) zu den jeweiligen Übergängen $\nu_i \rightarrow \nu_f$ können nun die Molekülparameter bestimmt werden.

Dazu müssen die Übergangsfrequenzen/-wellenzahlen und die Schwingungsendzustände ν_f für die jeweiligen Übergangsserien jeweils passend aufgetragen werden. Hier existieren zwei verschiedene Auswertemethoden, die zwar unterschiedlich funktionieren, aber vergleichbare Ergebnisse liefern. Nähere Informationen zu beiden Methoden und die Herleitung der benötigten Umrechnungsformeln sind in [14] beschrieben.

In der parabolischen Fitmethode werden die Übergangsfrequenzen ω bzw. -wellenzahlen $\tilde{\nu}$ der einzelnen Übergänge $\nu_i \rightarrow \nu_f$ gegen die jeweiligen Schwingungsquantenzahlen ν_f des Endzustandes geplottet. Die resultierende Kurve $\omega(\nu_f)$ oder $\tilde{\nu}(\nu_f)$ wird mittels eines parabolischen Fits gefittet und aus den erhaltenen Fitparametern können anschließend die Molekülparameter berechnet werden. Oftmals werden stattdessen auch die Kurven $\omega(\nu_f + \frac{1}{2})$ oder $\tilde{\nu}(\nu_f + \frac{1}{2})$ geplottet und mittels eines parabolischen Fits gefittet. In diesem Fall müssen allerdings andere Umrechnungsformeln zwischen den Fitparametern und den Molekülparametern verwendet werden.

Bei der Birge-Sponer Methode werden die Differenzen $\Delta\tilde{\nu}_n = \tilde{\nu}_n - \tilde{\nu}_{n-1}$ (Übergangswellenzahlen oder analog -frequenzen) benachbarter Übergänge $\nu_i \rightarrow \nu_n$ und $\nu_i \rightarrow \nu_{n-1}$ innerhalb einer Serie i gegen die jeweilige Schwingungsquantenzahl des Endzustandes (d.h. ν_n oder ν_{n-1}) geplottet. Achtung, die Differenzen $\Delta\tilde{\nu}_n$ müssen für alle n konsistent immer entweder gegen die Endschwingungsquantenzahl des energetisch größeren (d.h. ν_n) oder kleineren Überganges (d.h. ν_{n-1}) geplottet werden. Beide Möglichkeiten sind legitim, jedoch sind in beiden Fällen andere Berechnungsformeln für die Molekülparameter anzuwenden. Die resultierende Kurve $\Delta\tilde{\nu}_n(\nu_n)$ oder $\Delta\tilde{\nu}_n(\nu_{n-1})$ wird dann mittels eines linearen Fits gefittet und aus den Fitparametern können die Molekülparameter berechnet werden.

Im Rahmen der Protokollauswertung reicht es eine der beiden Methoden zu benutzen. Aus den erhaltenen Fitparametern sollen die Schwingungswellenzahl $\tilde{\omega}'_e$, die Anharmonizitätskonstante x'_e und die Dissoziationsenergie D'_e berechnet werden. Die jeweiligen Abhängigkeiten der Molekülparameter von den Fitparametern sind zum einen von der verwendeten Methode (parabolischer Fit oder Birge-Sponer Methode) abhängig und zum anderen auch davon abhängig welche Größen gegen welche aufgetragen werden. So variieren die Umrechnungsformeln bei der parabolischen Fitmethode je nachdem, ob für die Herleitung der Formeln eine Fitparabel in Abhängigkeit von ν_f oder in Abhängigkeit von $\nu_f + \frac{1}{2}$ angenommen wird.

Die folgenden Literaturwerte sollen als Anhaltspunkt für die Werte der Molekülparameter in Iod dienen:

$$\begin{aligned} D'_e &= 4379 \text{ cm}^{-1} \\ x'_e &= 0,0065 \\ \tilde{\omega}'_e &= 127,1 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Während der Auswertung der Daten sollte auf eine stringente Fehlerbetrachtung geachtet werden, die dann am Ende die Angabe von Fehlergrenzen der berechneten Mo-

lekülparameter ermöglicht. Dazu ist es vonnöten, den Fehler der ausgelesenen Übergangsfrequenzen ω bzw. -wellenzahlen $\tilde{\nu}$ an das Fitprogramm zu übergeben, damit er in den Fehlergrenzen der Fitparameter berücksichtigt werden kann. Sollte der Fehler in ω bzw. $\tilde{\nu}$ dem Fitprogramm nicht korrekt übergeben werden vor dem Fitten, geht er während des Fitvorgangs verloren. Die Fehler der Fitparameter müssen dann im weiteren Verlauf der Berechnung der Molekülparameter mittels Fehlerfortpflanzung weiter verrechnet werden. Dies ermöglicht am Ende die Angabe von Fehlergrenzen für die berechneten Molekülparameter von Iod.

5.3 Form des Protokolls

Da das Erstellen des Protokolls in den F-Praktikumsversuchen auf das Schreiben wissenschaftlicher Arbeiten vorbereiten soll, bietet es sich an, das Protokoll ähnlich zu gliedern wie eine Bachelor- oder Masterarbeit.

Zunächst soll das Protokoll mit einer Einleitung beginnen, die zum Thema hinführt und die zentralen Fragestellungen aufwirft.

Im zweiten Teil folgt dann die Beschreibung von Grundlagen, die für das Verständnis des Protokolls notwendig sind. Hier soll die physikalische Theorie zu den betrachteten Effekten eingeführt werden mit denen ihr euch im Rahmen der Vorbereitung und der Beantwortung der Vorbereitungsfragen beschäftigt habt. Zu beachten ist hier, dass dieses Kapitel **auf keinen Fall** eine chronologische Abarbeitung der Vorbereitungsfragen sein soll! Vielmehr sollt ihr euch anhand der Themen aus den Vorbereitungsfragen und den Themen des Vorgesprächs überlegen, was ihr als notwendig für das Verständnis der Thematik erachtet. Die Präsentation der ausgewählten Themen sollte einem roten Faden folgen und möglichst keine Vor- oder Nachgriffe beinhalten, sodass ein Lesefluss entstehen kann.

Im nächsten Teil präsentiert ihr die Resultate eurer Arbeit. Dies heißt zum einen, dass ihr erklären müsst, wie die Daten aufgenommen wurden und zum anderen beinhaltet dies auch eine ausführliche Beschreibung der Messergebnisse. Zudem müssen abschließend eure Ergebnisse auch diskutiert werden, d.h physikalisch interpretiert und mit der Theorie verglichen werden und es müssen mögliche Gründe für bestehende Diskrepanzen zwischen Theorie und Ergebnissen genannt werden, insofern Abweichungen vorhanden sind.

Abschließend ist ein Schluss zu schreiben, der eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse und eine Einordnung in den wissenschaftlichen Kontext beinhaltet.

Literatur

- [1] F. Schwabl, *Quantenmechanik (QM I)* (Springer Berlin Heidelberg, 2007), 10.1007/978-3-540-73675-2.
- [2] I. V. Hertel und C.-P. Schulz, *Atome, Moleküle und optische Physik 1* (Springer Berlin Heidelberg, 2017), 10.1007/978-3-662-53104-4.
- [3] H. Haken und H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer-Lehrbuch (Springer Berlin Heidelberg, 2004), 10.1007/978-3-642-18519-9.
- [4] H. Haken und H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer-Lehrbuch (Springer Berlin Heidelberg New York, 2006), 10.1007/3-540-30315-4.
- [5] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3* (Springer-Verlag, 2005), 10.1007/b139046.
- [6] K. H. Hellwege, *Einführung in die Physik der Molekeln*, Heidelberger Taschenbücher (Springer Berlin Heidelberg New York, 1974), 10.1007/978-3-642-96189-2.
- [7] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Molecular Spectra and Molecular Structure (D. Van Nostrand, 1950).
- [8] E. A. Meolwyn-Hughes, *Physikalische Chemie* (Georg Thieme Verlag, 1970), 10.1002/ange.19710831127.
- [9] F. Kohlrausch, *Praktische Physik: Zum Gebrauch für Unterricht, Forschung und Technik Band 2* (Vieweg+Teubner Verlag, 1996), 10.1007/978-3-322-87207-4.
- [10] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2* (Springer Berlin Heidelberg, 2013), 10.1007/978-3-642-29944-5.
- [11] R. Mecke, *Über Seriengesetzmäßigkeiten im Resonanzspektrum des Jods*, Zeitschrift für Physik **7**, 73–85 (1921) 10.1007/BF01332777.
- [12] H. Kuhn, *Absorptionsspektren und Dissoziationswärmen von Halogenmolekülen*, Zeitschrift für Physik **39**, 77–91 (1926) 10.1007/BF01321973.
- [13] F. E. Stafford, *Band spectra and dissociation energies: A physical chemistry experiment*, Journal of Chemical Education **39**, 626 (1962) 10.1021/ed039p626.
- [14] C. J. Pursell und L. Doezema, *The Electronic Absorption Spectrum of Molecular Iodine: A New Fitting Procedure for the Physical Chemistry Laboratory*, Journal of Chemical Education **76**, 839 (1999) 10.1021/ed076p839.
- [15] J. C. Williamson, *Teaching the Rovibronic Spectroscopy of Molecular Iodine*, Journal of Chemical Education **84**, 1355 (2007) 10.1021/ed084p1355.