

Fortgeschrittenenpraktikum – Vorbereitung

# Optische Messungen am OH-Radikal

Erik Streb\*

21. Mai 2007

Betreuer: Herr Dr. Otto

## 1 Energien in einem zweiatomigen Molekül

Bei der Beschreibung der Zustände eines zweiatomigen Moleküls wird üblicherweise zwischen drei verschiedenen Beiträgen zur Gesamtenergie unterschieden. Dies sind die Energie der Elektronenhülle (d. h. die Zustände der Elektronen im Feld der Atomkerne), die Vibrationsenergie der Schwingung der Kerne gegeneinander und die Rotationsenergie des Moleküls.

$$E = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

Entsprechend dieser Einteilung lässt sich das elektromagnetische Spektrum des Moleküls durch drei Arten von Übergängen darstellen.

- **Rotationsspektrum** Übergänge zwischen Rotationszuständen in einem festen Schwingungs- und Elektronenzustand. Die Energiedifferenz zwischen Rotationszuständen liegt üblicherweise im Mikrowellenbereich.
- **Rotationsschwingungsspektrum** Übergänge zwischen Schwingungs- und Rotationszuständen in einem Elektronenzustand. Die Energiedifferenzen liegen im Bereich infraroten Lichts.
- **Elektronenspektrum** Übergänge von Rotationsniveaus eines Schwingungsniveaus in einem Elektronenzustand zu einem anderen Elektronenzustand. Die Energiedifferenzen liegen im Bereich des sichtbaren Lichts.

---

\*E-Mail: mail@erikstreb.de

## 1.1 Elektronische Zustände

Für die Beschreibung der elektronischen Zustände im zweiatomigen Molekül werden eine Reihe von Quantenzahlen definiert. Die Operatoren dieser Quantenzahlen werden abhängig von der Beschaffenheit der Atome im Molekül auf verschiedene Art gekoppelt (Vektormodell). In der folgenden Beschreibung wird die z-Achse des Koordinatensystems in die Verbindungsachse der beiden Atome gelegt.

### 1.1.1 Die Quantenzahlen

- Als  $\vec{L}$  wird der Gesamtdrehimpuls der Elektronen im Molekül bezeichnet. Er setzt sich additiv aus den Drehimpulsen der einzelnen Elektronen zusammen. Die Eigenwerte der Projektion von  $\vec{L}$  auf die z-Achse haben die Werte ganzzahliger Vielfacher von  $\hbar$  und sind wie folgt definiert.

$$\langle \vec{L}_z \rangle = \Lambda \hbar = \left| \sum_i \lambda_i \right| \hbar = \left| \sum_i \vec{l}_z \cdot \vec{l}_i \right| \hbar$$

Die Zustände  $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$  werden analog zu den Zuständen eines wasserstoffähnlichen Atoms mit großen griechischen Buchstaben  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  bezeichnet.

- Der Gesamtspin  $\vec{S}$  der Elektronenhülle ist die Summe der Spins aller Elektronen. Es wird wieder die Projektion auf die z-Achse betrachtet. Die Eigenwerte von  $\vec{S}_z$  sind  $\hbar \Sigma$  mit  $\Sigma = S, S - 1, \dots, -S$ . Dabei ist  $S$  die zu  $\vec{S}^2$  gehörige Quantenzahl.
- Die Wechselwirkung des magnetischen Moments der Bahn der Elektronen mit dem magnetischen Moment, das aus dem Spin der Elektronen resultiert, wird durch die Spin-Bahn-Kopplung beschrieben. Aus der Kopplung von  $\vec{L}$  und  $\vec{S}$  ergibt sich die neue Quantenzahl

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|.$$

- Der Drehimpuls des Moleküls betrachtet als starrer Rotator wird als  $\vec{N}$  bezeichnet.

## 1.2 Die Hund'schen Kopplungsfälle a und b

- Im Hund'schen Kopplungsfall a ist die Kopplung von  $\vec{L}$  und  $\vec{S}$  an die Verbindungsachse der Atome sehr stark. Sie folgen ihr deshalb bei ihrer Bewegung im Raum. Da die Elektronen sich sehr schnell um diese Achse bewegen, haben sie trotz ihres kleinen Trägheitsmoments einen großen Drehimpuls. Die Molekülachse nutiert in diesem Fall um den konstanten Gesamtdrehimpuls  $\vec{J} = \vec{N} + \vec{\Omega}$ . Der Hund'sche Kopplungsfall a tritt vor allem bei schweren Kernen in  $^2\Sigma$ - und  $^2\Pi$ -Zuständen<sup>1</sup> auf.
- Der Hund'sche Kopplungsfall b ist gewissermaßen konträr zum Hund'schen Kopplungsfall a. Die Kopplung des Drehimpulses der Elektronen an die Molekülachse ist nur schwach.  $\vec{L}$  koppelt zuerst an den Drehimpuls der Atomkerne  $\vec{N}$  zu einem

---

<sup>1</sup>Die 2 steht dabei für einen Elektronenspin  $S = 0$ . s. u.

Drehimpuls  $\vec{K}$ . Der Gesamtspin der Elektronenhülle koppelt dann mit diesem  $\vec{K}$  zum Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$ . Die Quantenzahl  $\Omega$  ist in diesem Fall nicht definiert. Im Vektormodell lässt sich dies als eine Präzession von  $\vec{L}$  und  $\vec{N}$  um  $\vec{K}$  und von  $\vec{K}$  und  $\vec{S}$  um den Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  verstehen.

### 1.3 Rotatorische Zustände

Die Beschreibung der rotatorischen Zustände des zweiatomigen Moleküls in der Quantenmechanik basiert analog zur klassischen Mechanik auf dem Modell des starren Rotators. Der Abstand der Kerne zueinander ist dabei fest. Der Schwerpunkt des Moleküls wird in den Ursprung gelegt, es führt dann Rotationen um den Schwerpunkt aus. Die Energie dieses Rotators ist mit dem Trägheitsmoment  $\Theta = mR^2$  und dem Drehimpuls  $\vec{L}$  gegeben durch

$$E_{\text{rot}} = \frac{\vec{L}^2}{2\Theta}.$$

man bezeichnet die reduzierte Masse der beiden Atomkerne. Ersetzt man nun  $\vec{L}^2$  durch die Quantenzahlen  $J$ , erhält man

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

mit positivem, ganzzahligem  $J$ . Für die späteren Messungen ist es bequem, die Energie in Einheiten der Wellenzahl  $\text{cm}^{-1}$  auszudrücken.

$$F(J) = \frac{E_{\text{rot}}}{\hbar c} = B J(J+1) \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c \Theta}$$

Die Auswahlregeln bei den Übergängen im Molekül zwischen verschiedenen Rotationszuständen bei der Emission eines Photons sind  $\Delta J = \pm 1, 0$ . Die Übergänge  $\Delta J = 0$ ,  $\Delta J = -1$  und  $\Delta J = 1$  werden als Q-, R- und P-Zweig bezeichnet.

Die Näherung, dass der Atomabstand fest ist, ist nur für kleine Rotationsfrequenzen befriedigend, da andernfalls die Zentrifugalkraft nicht vernachlässigbar ist. Um dies zu korrigieren, wird in  $F(J)$  ein Term höherer Ordnung eingeführt.

$$F(J) = B J(J+1) - D J^2(J+1)^2 \quad D = \frac{\hbar^2}{4\pi k \Omega^2 R^2 c}$$

Die Größe  $k$  bezeichnet die Federkonstante der Rückstellkraft  $F = k(\Delta R)$ .

### 1.4 Vibratonische Zustände

Die Vibrationen (periodische Variationen des Kernabstandes) werden empirisch durch das Morse-Potential beschrieben. Es ist anschaulich klar, dass das Potential *nicht* harmonisch sein kann, denn für große Abstände, d. h. freie, getrennte Atome, sollte sich die Energie der Atome im Potential der Dissoziationsenergie nähern. Das Morse-Potential ist gegeben durch

$$V(R) = D_{\text{Dissoziation}} \cdot (1 - e^{a(R_0 - R)})^2.$$

Die Größe  $a = \frac{m\omega_0}{2D}$  ist molekilspezifisch und  $\omega_0$  die Resonanzfrequenz des Systems. Für die Genauigkeit der Messungen ist es allerdings ausreichend, die Energie in einer Potenzreihe in Termen des harmonischen Oszillators bis zur zweiten Ordnung zu entwickeln.

$$E_{\text{vib}} = \omega_0 \hbar \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_l \omega_0 \hbar \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

Die Auswahlregel bei Übergängen zwischen vibratonischen Zuständen ist  $v \in \mathbb{Z}$ .

## 2 Die Messgleichungen

Der Darstellung in diesem Abschnitt liegt dem Praktikumsordner beiliegenden Artikel *The Ultraviolet Bands of OH* von G. H. Dieke und H. M. Crosswhite zugrunde. Für die in Abschnitt 1.3 beschriebenen Q-, P- und R-Zweige gilt

$$\begin{aligned} P_1(K) &= F_1(K-1) - f_1(K) \\ P_2(K) &= F_2(K-1) - f_2(K) \\ Q_1(K) &= F_1(K-1) - f'_1(K) \\ Q_2(K) &= F_2(K-1) - f'_2(K) \\ R_1(K) &= F_1(K+1) - f_1(K) \\ R_2(K) &= F_2(K+1) - f_2(K). \end{aligned}$$

Im  ${}^2\Pi$  Zustand mit  $\Lambda \neq 0$  sind  $f_1$  und  $f_2$  gegeben durch

$$\begin{aligned} f_1(K) &= B_\nu^\Pi \left( (K+1)^2 - 1 - \frac{1}{2} \sqrt{4(K+1)^2 + a(a-4)} \right) - D_\nu^\Pi K^2 (K+1)^2 \\ f_2(K) &= B_\nu^\Pi \left( K^2 - 1 - \frac{1}{2} \sqrt{4K^2 + a(a-4)} \right) - D_\nu^\Pi K^2 (K+1)^2. \end{aligned}$$

Für  $F_1$  und  $F_2$  im  ${}^2\Sigma$ -Zustand mit  $\Lambda = 0$  gilt:

$$\begin{aligned} F_1(K) &= B_\nu^\Sigma K(K+1) - D_\nu^\Sigma K^2(K+1) + R \left(K + \frac{1}{2}\right) \\ F_2(K) &= B_\nu^\Sigma K(K+1) - D_\nu^\Sigma K^2(K+1) + R \left(K - \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

Um nun die Molekülkonstanten  $D_\nu^\Sigma$ ,  $B_\nu^\Sigma$  und die Resonanzfrequenz  $\omega_0^\Sigma$  zu bestimmen, betrachtet man die Energien der einzelnen Zweige. So gilt zum Beispiel für den  $Q_1$ -Zweig beim Übergang zwischen zwei vibratonischen Zuständen  $\nu'$  und  $\nu''$  in Abhängigkeit der Quantenzahl  $J = K + \frac{1}{2}$

$$Q_1^{\nu' \rightarrow \nu''}(J) = \omega_0^\Sigma \left(\nu' + \frac{1}{2}\right) - \omega_0^\Pi \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right) + \Delta B (J + J^2).$$

Daraus folgt

$$\omega_0^\Sigma = Q_1^{0 \rightarrow 0}(J) - Q_1^{0 \rightarrow 1}(J)$$

und

$$\omega_0^{\Pi} = Q_1^{1 \rightarrow 0}(J) - Q_1^{0 \rightarrow 0}(J).$$

Aus der Differenz

$$\begin{aligned} R_1(K) - P_1(K) &= F_1(K+1) - F_1(K-1) \\ &= 2B_{\nu}^{\Sigma} K(K+1) - 4D_{\nu}^{\Sigma} (2K^3 + 3K^2 + 3K + 2) + R(2K+1) \end{aligned}$$

ergibt sich für eine Näherung bei  $B_{\nu}^{\Sigma} \gg D_{\nu}^{\Sigma}$ ,  $B_{\nu}^{\Sigma} \gg R$  und kleine  $K$

$$B_{\nu}^{\Sigma} = \frac{1}{4K+2} (R_1(K) - P_1(K)).$$

Auf gleiche Weise folgt bei großem  $K$

$$D_{\nu}^{\Sigma} = \frac{R_1(K) - P_1(K) + 2B_{\nu}^{\Sigma} K(K+1)}{(2K+1)^3 + 3(2K+1)}.$$

Aus

$$R_2(K-1) - P_2(K+1) + R_1(K-2) - P_1(K) = 8KB_{\nu}^{\Pi} - 8D_{\nu}^{\Pi}K(K^2+3)$$

für  $B_{\nu}^{\Pi} \gg D_{\nu}^{\Pi}$  und kleine  $K$  erhält man näherungsweise

$$B_{\nu}^{\Pi} = \frac{1}{8K} (R_2(K-1) - P_2(K+1) + R_1(K-2) - P_1(K)).$$

Aus obigen Ausdrücken ergeben sich dann die Molekülkonstanten  $\alpha^{\Sigma, \Pi}$  und  $B^{\Sigma, \Pi}$ :

$$\begin{aligned} \alpha^{\Sigma, \Pi} &= B_1^{\Sigma, \Pi} - B_0^{\Sigma, \Pi} \\ B^{\Sigma, \Pi} &= \frac{1}{2} (3B_1^{\Sigma, \Pi} - B_0^{\Sigma, \Pi}) \end{aligned}$$

### 3 Versuchsaufbau

Der Aufbau des Versuchs besteht aus einem Hohlraumresonator, in dem eine Gasentladung von Wasserdampf durch eingestrahlte Microwellen aufrechterhalten wird. Der Wasserdampf wird dabei durch Unterdruck erzeugt. Die Gasentladung muss anfangs mit einer Hochspannung gezündet werden, ist danach allerdings stabil. Im Wasserdampf entstehen permanent OH-Radikale, die durch Stöße angeregt werden und deren Spektrum von 3000 Å bis 3600 Å untersucht werden kann. Mit einem Monochromator kann dieser Spektralbereich abgefahren werden, das Ausgangssignal wird mit einem Photomultiplier verstärkt und kann dann an einem Computer aufgezeichnet werden. Wahlweise kann eine Quecksilberdampfampe vor dem Monochromator angebracht werden, anhand deren Spektrum eine Eichung der Apparatur vorgenommen wird.