$P_{\text{RAKTIKUM FÜR FORTGESCHRITTENE}}$ 

# **UV-VIS - Spektralanalyse**

Martin Mücke

Matthias Kreier

10. Juli 2003

# Inhaltsverzeichnis

# 1 Einleitung

1.1 Skizze des Aufbaus	3
2 Auswertung	
2.1 Aufbau der ontischen Anordnung	4

2.1 Aufbau der opfischen Anorunung	4
2.2 Kalibrierung der Wellenlängenskale	4
2.3 Praktisch erreichbares Auflösungsvermögen mit der Cr/Ne-Lampe	6
2.4 Spektrale Position der Linien der Balmer-Serie und Rydbergkonstante	7
2.5 Spektrale Position und relative Intensität von 10 bis 12 Linien der Hg-Lampe	9
2.6 Linienform 577 nm des Hg-Spektrums, Halbwertsbreite	10

# Anlagen

1 Termschema von Quecksilber

2 Termwerte der elektronischen Niveaus von Quecksilber

3 relative Intensitäten der Spektrallinien von Quecksilber

4 Kalibrierspektrum Cr-Ne 490-660 nm

5 Kalibrierspektrum Cr-Ne 310-490 nm

6 Technische Daten der verwendeten Geräte

### Meßprotokoll

# 1 Einleitung

Das Ziel des Versuches UV-VIS Spektroskopie besteht darin, in die Technik der Spektroskopie im Bereich der sichtbaren und ultravioletten Strahlung eingeführt zu werden. Grundlage ist die Wechselwirkung atomarer Systeme mit elektromagnetischer Strahlung, daraus lassen sich Rückschlüsse auf die Energieniveauschema und innere Potentiale ableiten. In unserem untersuchten Spektralbereich ist dies auf Übergänge zwischen elektronischen Energieniveaus zurückzuführen.

Die von uns untersuchten atomaren Systeme bzw. Lichtquellen sind ionisierte Gase, deren Strahlung mittels Linsen und Spiegeln (Czerny-Turner Anordnung) fokussiert, mit 2 umschaltbaren Gittern spektral zerlegt und mithilfe einer CCD-Kamera ausgewertet wird. Die Kenndaten der verwendeten Geräte sind in Anlage 6 aufgeführt.

# 1.1 Skizze des Aufbaus



Durch eine geeignete Versuchsanordnung soll die Apparatur optimal auf das Öffnungsverhältnis des Spektrometers eingerichtet werden. In ausreichender Entfernung vom der Strahlenquelle kann der Strahl als parallel angesehen werden und dann bündelt die Sammellinse im Brennpunkt im Abstand der angegebenen Brennweite. In diesem Abstand stellten wir die Linse vom Eingangsspalt auf und positionierten sie so, daß sie den Spalt genau traf.

# 2 Auswertung

#### 2.1 Aufbau der optischen Anordnung

Wir haben auf der optischen Bank nur eine einzelne Linse mit einer Brennweite von 75,8 mm verwendet. Für die theoretische Betrachtung des Strahlenganges können wir durch den relativ großen Abstand der Spektrallampe von der Linse von parallelem Licht ausgehen. Um das erforderliche Öffnungsverhältnis von 5:1 zu erreichen, benötigen wir dann eine Linse mit ca. der fünffachen Brennweite ihres Durchmessers. Da unsere verwendete Linse einen Durchmesser von 15 mm besaß, eignete sie sich gut für unsere Messungen. Auch in der Praxis bestätigten sich oben genannte Annahmen, der Streulichtanteil beeinflusste unsere Messungen nur unmerklich, die verbleibende Intensität war für alle Messungen ausreichend.

#### 2.2 Kalibrierung der Wellenlängenskale

Für unsere weiteren Messungen benötigen wir zur Orientierung eine Grobkalibrierung unseres Aufbaues, um anhand der Gitterstellung  $(D_{\lambda})$  und Pixelposition (pix#) der CCD-Kamera die ungefähre Wellenlänge der entsprechenden Spektrallinie zu bestimmen. Dazu kann die folgende Formel verwendet werden:

$$\lambda = \lambda_0 - a \cdot D_\lambda - b \cdot pix \# \tag{1}$$

Die Koeffizienten dieser Ebenengleichung haben wir bestimmt, indem wir jeweils einen Parameter konstant gelassen haben. Für jedes Gitter haben wir daher aus dem Spektrum der Hg-Lampe die Linien herausgesucht, die einen möglichst weiten Bereich der CCD-Kamera abdecken. Im Fall von Gitter 1 (beschriftet mit 149 nm) waren dies die Spektrallinien zwischen 297 nm und 436 nm.

Wellenlänge in nm	297	313	366	405	408	436
Pixelnummer pix#	985	875	527	259	238	47

Durch Geradenausgleich erhalten wir den Anstieg und damit den Koeffizienten b:

$$b = (0, 1485 \pm 0, 0006) nm$$

Nun haben wir eine spezielle Spektrallinie durch Veränderung der Gitterposition  $D_{\lambda}$  auf unterschiedliche Positionen der CCD-Kamera abgebildet. Gleichung (1) entsprechend umgestellt ergibt die folgende Geradengleichung mit der Konstanten ( $\lambda - \lambda_0$ ):

$$b \cdot pix #=-a \cdot D_{\lambda} - (\lambda - \lambda_0)$$

Aus dem Anstieg läßt sich der Koeffizient a bestimmen. In die Berechnung fließt zwar der Fehler von b mit ein, dieser ist jedoch im Verhältnis eine Größenordnung kleiner. In der Praxis ist auch die Gitterposition die schwerwiegendste Fehlerquelle. Auch wir hatten den Eindruck, daß sich im Laufe der Messungen, des Umschaltens der Gitter und über den Zeitraum zwischen den Versuchstagen die Gitterposition verändert. Mit der Grobabschätzung in dieser Aufgabe sind noch immer Fehler im Bereich einiger nm möglich. Doch für den Einsatzbereich einer Grobabschätzung erfüllt es seine Aufgabe. Im späteren Versuchsverlauf war es nämlich notwendig, den richtigen Spektrumabschnitt des Cr/Ne-Spektrums herauszufinden. Dabei erwiesen sich die Ergebnisse dieser Grobabschätzung als sehr hilfreich.

$\lambda - 436 \text{ nm}$	$D_{\lambda}$ in mm	12,44	12,77	13,11	13,45	13,80	14,16	$a = -(86.5 \pm 0.4)$
<i>A</i> =450 IIII	pix#	11	202	399	599	801	1013	a – (00,5±0,4)
$\lambda = 546 \text{ nm}$	$D_{\lambda}$ in mm	13,74	14,15	14,56	15,00	15,40		$a = -(883 \pm 0.4)$
	pix# 11		255	499	757	999		$a = -(00, 5 \pm 0, 4)$

Die rechnerisch ermittelten Werte von a weichen leider stark voneinander ab, sie überlappen sich nicht einmal innerhalb ihres Fehlerintervalles. Dabei wurde bereits der Einfluß durch den Fehler bei der Bestimmung von b mit eingerechnet, der Geradenausgleich liefert uns einen absoluten Fehler von 0,2. Das ist ein Indiz darauf, daß der lineare Ansatz in Formel (1) den realen Sachverhalt nur unzureichend annähert. Da es uns aber nur um eine grobe Abschätzung gehen soll, nehmen wir den Mittelwert aus beiden Anstiegen und bestimmen den Fehler aus der Differenz beider Werte. Damit erhalten wir:

$$a = -(87, 4 \pm 0, 9) nm/mm$$

Mit den beiden Koeffizienten und einigen festen Wellenlängen erhalten wir auch die Konstante  $\lambda_0$  für Gleichung (1):

$$\lambda_0 = -(651 \pm 7)nm$$

Nach dem gleichen Schema sind wir für Gitter 2 (Beschriftung: 44 nm) verfahren und haben die folgenden Werte bestimmt:

$$b = (0,04786 \pm 0,00015)nm$$
  

$$a = (28,2\pm 1,5)nm/mm$$
  

$$\lambda_0 = (721\pm 8)nm$$

Wir haben die Kalibrierung mit den Spektrallinien der Cr/Ne-Lampe nicht fortgeführt, da keine signifikante Verbesserung der Genauigkeit unserer Koeffizienten zu erwarten war. Die Ursache für die Ungenauigkeiten liegen in der Mechanik des Aufbaus (z. B. Reproduzierbarkeit einer Gitterposition mittels Mikrometerschraube) begründet und nicht in der unzureichenden Schärfe oder geringen Anzahl der Spektrallinien. Überdies sind unsere ermittelten Werte im Rahmen einer Grobkalibrierung ausreichend.

Nun haben wir aus den technischen Parametern des Spektrometers die spektrale Breite s der gesamten Sensorzeile bestimmt. Sie ergibt sich allgemein entweder aus dem Produkt der Elementeanzahl z mit unserem bereits bestimmten Koeffizienten b (Wellenlängendifferenz zwischen zwei Pixeln der CCD-Zeile) oder aus dem Produkt der Sensorlänge 1 mit der linearen Dispersion d des jeweiligen Gitters. Man schreibt also:

$$s = l \cdot d = b \cdot z \quad \rightarrow \quad b = \frac{l \cdot d}{z}$$

Für unsere beiden Gitter ergibt sich aus den Herstellerangaben:

	Gitter 1 (149 nm)	Gitter 2 (44 nm)
Sensorlänge l in mm	25,6	25,6
lineare Dispersion d in nm/mm	6	2,2
Elementeanzahl z	1024	1024
theoretisches b in nm	0,150	0,055
experimentell ermitteltes b in nm	$(0,1485\pm0,0006)$	$(0,04786\pm0,00015)$

Die theoretischen Werte liegen nicht im Fehlerbereich unserer experimentell bestimmten Werte, aber das sollte uns nicht verwundern. Zum einen sind uns keine Fehler für die Sensorlänge l und die lineare Dispersion d angegeben. Für Gitter 1 beträgt die Differenz auch nur ein Prozent. Im Fall von Gitter 2 ist die Abweichung schon gravierender. Allerdings ist bereits die Beschriftung des Gitters mit 44 nm ein Hinweis darauf, daß es wahrscheinlich eine andere lineare Dispersion besitzt als die angegebene. Es wäre also erforderlich, die Herstellerangaben zu überprüfen. Der Vergleich hat uns zumindest die Richtigkeit unserer Messungen bestätigt.

#### 2.3 Praktisch erreichbares Auflösungsvermögen mit der Cr/Ne-Lampe

Um noch zwei Spektrallinien unterscheiden zu können (also 2 Maxima) muß zwischen ihnen mindestens ein Minima mit der Breite eines Pixels liegen. Damit müssen sie also mindestens 2 Pixel auseinanderliegen, also 2 x b. Wenn wir das theoretisch in 2.2 ermittelte b verwenden, so ergibt sich für Gitter 1 ein theoretisches Auflösungsvermögen von 0,3 nm und für Gitter 2 von 0,11 nm. In der Beschreibung des Herstellers findet sich ebenfalls eine Angabe über die maximale Auflösung, sie soll < 0,1 nm sein. Das werden wir den tatsächlichen Ergebnissen gegenüberstellen.

Um das praktische Auflösungsvermögen zu ermitteln, haben wir dicht nebeneinander liegende Spektrallinien des Cr/Ne-Spektrums herausgesucht und überprüft, ob wir sie mit unserer Anlage noch eindeutig auflösen konnten.

Für Gitter 1 haben wir die beiden Linien bei  $\lambda_1$ =421,619 nm und  $\lambda_2$ =421,976 nm vermessen, also ein  $\Delta\lambda$ =0,356 nm. Diese beiden Linien waren nicht mehr getrennt auflösbar. Dahingegen konnte man die beiden Linien  $\lambda_1$ =591,363 nm und  $\lambda_2$ =591,891 nm in einem Abstand von 3 Pixeln unterscheiden, das entspricht einem  $\Delta\lambda$ =0,528 nm. Wenn wir den Mittelwert als praktisches Auflösungsvermögen ansetzen, so liegt dies für Gitter 1 bei (0,44±0,08) nm, also um fast 50 % schlechter als theoretisch angenommen.

Für Gitter 2 haben wir die folgenden Linien untersucht, sie ließen sich alle eindeutig unterscheiden, beim letzten Linienpaar betrug der Abstand zwischen den Maxima 3 Pixel.

$\lambda_1$ in nm	$\lambda_2$ in nm	$\Delta\lambda$ in nm
442,252	442,480	0,228
458,036	458,225	0,189
453,775	453,631	0,144

Im Fall von Gitter 2 zeigt sich also, daß unser erreichtes Auflösungsvermögen um ca. 30% schlechter als das theoretisch mögliche ist. In einer späteren Messung bei der Balmer-Serie des Wasserstoffspektrums gibt es aufgrund des Deuteriumanteils tatsächlich 2 Maxima, die nur 2 Pixel voneinander entfernt sind. Wir können unsere Ergebnisse daher als mindestens erreichbare Auflösung einstufen. In diesem Grenzbereich wird der theoretische Wert also weitgehend erreicht.

Verwunderlich ist, daß mit den weniger auflösenden Gitter 1 die theoretische Auflösung stärker verfehlt wurde. Mit dem Gitter 2 wurde eine höhere Auflösung erreicht. Daher wird die Optik innerhalb des Czerny-Turner Spektrometers nicht ursächlich das Auflösungsvermögen begrenzen. Auch Beugungs- und Streueffekte innerhalb der Apparatur und in Verbindung mit dem einstellbaren Spalt am Eingang sind zwar als Einflußgrößen durchaus vorhanden, beeinflussen das Auflösungsvermögen aber ebenfalls nicht sehr stark. Vielmehr wird das mechanisch geritzte Gitter zusammen mit der Mechanik zur Verstellung desselben und die CCD-Zeile die ausschlaggebenden Bauelemente für das Auflösungsvermögen sein. Unter 2.6 wird erläutert, wieso es zur Linienverbreiterung kommt, es gibt also keine unend-

lich scharfe Spektrallinie. Die Zuordnung zu den diskreten Orten (Pixeln) der CCD-Zeile ist daher auch davon abhängig, inwieweit eine Spektrallinie zwei Pixel der CCD-Zeile belichtet. Der Experimentator am Gitterspektrometer kann mit geschickter Variation der Gitterposition eine solche Einstellung herausfinden, die ebendiese prinzipbedingte Unschärfe weitgehend umgeht. Damit sollte dann das theoretische Auflösungsvermögen der Apparatur erreicht werden (siehe 2.4, Deuterium).

#### 2.4 Spektrale Position der Linien der Balmer-Serie und Rydbergkonstante

Um die spektrale Position der Linien der Balmerserie des Wasserstoffs so genau wie möglich zu bestimmen, haben wir bei fester Gitterposition die pix#-Position des entsprechenden Maximums im Wasserstoffspektrum aufgenommen und zum Vergleich mehrere bekannte Nachbarlinien des Cr/Ne-Spektrums. Mit den berechneten Koeffizienten des Geradenausgleiches haben wir dann als Messergebnis die Wellenlängen der Balmerserie bestimmt. Dabei sind die Fehler des Geradenausgleiches nur insofern eingeflossen, als unsere Messung nur auf ein Pixel genau sein kann, die entsprechende Ungenauigkeit in der Wellenlänge liefert uns der Parameter a. Die Fehler für a und b zeigen uns vielmehr, inwieweit der lineare Ansatz zur Bestimmung der Wellenlänge aus der Pixelposition gerechtfertigt ist. In dem jeweiligen Meßbereich liegt der relative Fehler zwischen 0,1 und 0,6 Prozent. Gleichzeitig wird aus der Bandbreite an Werten von a in unterschiedlichen Spektralbereichen deutlich, daß die lineare Näherung aus Aufgabe 2.2 mit Formel (1) für den gesammten Spektralbereich wirklich nur eine grobe Näherung darstellt.

Linio	pix# der	Geradenausgleich: $\lambda$	$=a \cdot pix \# + b$	Wellenlänge der Balmerlinie in nm		
LIIIIe	Balmerlinie	a	b	Messergebnis	Literaturwert	
Ηα	213	$-(0,03940\pm0,00015)$	664,66±0,07	656,27±0,04	656,28	
D <sub>α</sub>	218	$-(0,03940\pm0,00015)$	664,66±0,07	656,07±0,04		
$H_{\beta}$	505	-(0,04578±0,00015)	509,19±0,07	486,07±0,05	486,13	
	571	$-(0,04651\pm0,00006)$	463,36±0,03	436,80±0,05		
	592	$-(0,0464\pm0,0001)$	463,34±0,06	435,87±0,05		
H <sub>y</sub>	629	$-(0,0490\pm0,0003)$	464,9±0,2	434,08±0,05	434,05	
$H_{\delta}$	762	$-(0,0483\pm0,00015)$	$446,9\pm0,1$	$410,\!15{\pm}0,\!05$	410,17	

Darüber hinaus stimmen unsere gemessenen Wellenlängen geradezu hervorragend mit den Literaturwerten überein. Mit dieser Methode wurde somit eine Genauigkeit erreicht, die das praktische Auflösungsvermögen des Czerny-Turner Gitterspektrometers übersteigt.

Zur Berechnung der Rydbergkonstante R benutzen wir die folgende Formel, in der n und m die Energieniveaus des Wasserstoffes bezeichnen und ë die emittierte Wellenlänge:

$$\frac{1}{\lambda} = R \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

Linie	m	Wellenlänge in nm	Rydbergkonstante R in 10 <sup>6</sup> m <sup>-1</sup>
Ηα	3	656,27±0,04	$10,9711 \pm 0,0007$
$H_{\beta}$	4	486,07±0,05	10,9724±0,0011
$H_{\gamma}$	5	434,08±0,05	10,9701±0,0013
$H_{\delta}$	6	410,15±0,05	10,9716±0,0013

Für die Balmerlinien gilt n=2 und wir erhalten:

Das gewichtete Mittel ergibt:  $R = (10,9713 \pm 0,0007) \cdot 10^6 m^{-1}$ 

Mit dem Fehlerintervall überdecken wir zwar nicht den Literaturwert  $R = 10,974 \cdot 10^6 m^{-1}$ , aber die Abweichung von nur 0,02 % zeugt von der hohen Genauigkeit dieser Meßmethode.

#### Anteile von Deuterium im Gas der Wasserstoffspektrallampe

In der Berechnung der Wellenlänge für eine Spektrallinie fließt die Rydbergkonstante mit ein. Diese ist jedoch für Deuterium aufgrund der doppelten Kernmasse größer als die Rydbergkonstante für Wasserstoff. Damit müsste die Wellenlänge für die Deuteriumlinien kleiner als die von Wasserstoff sein – unsere Messungen bestätigen dies.

In dem Gas der Wasserstoffspektrallampe ließen sich tatsächlich Anteile von Deuterium nachweisen. Besonders deutlich ist das Maxima neben der  $H_{\alpha}$ -Linie zu erkennen:



Auch neben der H<sub> $\beta$ </sub>-Linie läßt sich noch ein weiteres Maximum ausmachen, welches der D<sub> $\beta$ </sub>-Linie zugeordnet werden kann:



Aufgrund der Intensität kann man auf einen Anteil Deuterium von 20% schließen. Bereits ab 10% ist eine Auflösung der D<sub> $\beta$ </sub>-Linie schwer möglich. Die D<sub> $\alpha$ </sub>-Linie hebt sich hingegen sehr gut gegen die H<sub> $\alpha$ </sub>-Linie ab, bis zu einem Anteil von 1% sollte damit Deuterium spektroskopisch nachweisbar sein.

Aus den Angaben zu der verwendeten Balmer-Lampe geht hervor, daß sogar 1/3 des vorhandenen Wasserstoffes Deuterium sein soll. Aus unseren Messungen geht ein geringerer Anteil hervor, jedoch haben wir keine Abschätzung zu weiteren Einflußfaktoren getroffen. Insofern könnte also ein weiterer Fehler in der Annahme eines linearen Zusammenhanges zwischen Konzentration und Emissionsintensität liegen, denn in dem Plasma können weitere Effekte eine Rolle spielen. Daher können wir im Groben die Herstellerangabe von der Größenordnung her bestätigen.

#### 2.5 Spektrale Position und relative Intensität von 10 bis 12 Linien der Hg-Spektrallampe

Neben den 9 intensiven und in der Versuchsanleitung angegebenen Spektrallinien (siehe Anlage 3) haben wir noch 36 weitere Linien gefunden. Allerdings liegen 19 davon in dem Wellenlängenbereich bis 330 nm. In diesem Bereich ist es nicht möglich, direkte Vergleichswerte aus dem Spektrum der Cr/Ne-Lampe zu ziehen (siehe Anlage 4 und 5). Durch die Näherung der Formel (1) und Kalibrierung auf bekannte Spektralwerte haben wir die folgenden Wellenlängen und relativen Intensitäten in diesem Bereich erhalten (Intensität der 436 nm-Linie als 100% gesetzt):

Wellenlänge in nm	249,4	252,0	254,0	258,3	259,9	261,1	266,6	270,2	276,1	277,3	281,7	286,7	291,5	294,4	298,3	303,4	313,2	313,8	333,9
relative Intensität in %	0,17	0,77	0,54	0,16	0,17	0,85	2,98	0,30	0,20	4,39	0,61	1,34	2,05	0,56	10,52	12,78	23,98	33,92	3,36

Mithilfe des Referenzspektrums der Cr/Ne-Lampe haben wir dann 20 weitere Spektralwerte aufgenommen. Dabei sind 2 bereits bekannt, also haben wir 18 neue Spektrallinien. Diese mußten nun dem Termschema des Quecksilbers (Anlage 1 und 2) zugeordnet werden.

In Anlage 2 sind die 55 Termwerte für die elektronischen Niveaus in den Schalen des Quecksilbers angegeben. Ohne Beachtung von Auswahlregeln ergeben sich theoretisch 1485 Kombinationsmöglichkeiten, denen jeweils eine Wellenlänge zugeordnet werden kann. Zu beachten ist, daß im Quecksilberatom aufgrund veränderter Bindungsverhältnisse (jj-Kopplung statt LS-Kopplung) einige Auswahlregeln nicht mehr gelten.

Wenn wir allerdings unsere gemessenen Wellenlängen in Differenzen zwischen Termwerten umrechnen, so sind nur jene Übergänge relevant, die eine Differenz zwischen 17243 und 29953 cm<sup>-1</sup> liegen. Damit bleiben nur 6 Niveaus übrig, zu denen ein Übergang möglich ist: Die Niveaus mit n=6 in den Schalen 1P<sub>1</sub>, 3S<sub>1</sub>, 3P<sub>0</sub>, 3P<sub>1</sub> und 3P<sub>2</sub> sowie das (n=7)-Niveau der 1S<sub>0</sub>-Schale. Ohne Auswahlregeln ergeben sich rechnerisch noch immer 300 Termwert-Differenzen, allerdings passen nur 85 Differenzwerte zu unserem Wellenlängenbereich. Innerhalb dieser 85 Werte haben wir nun unter Berücksichtigung der Auswahlregeln  $\Delta J=0,\pm1$  (wobei J=0  $\rightarrow$  J=0 verboten ist),  $\Delta L=0,\pm1$  und  $\Delta S=0$  (bei Dipolstrahlung kein Spin-Umklappen) die weitere Zuordnung vorgenommen. Die Ergebnisse haben wir in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nr.	Wellenlänge in nm (Meßwert)	relative Intensität in Prozent	entsprechender Termwert in cm <sup>-1</sup>	Übergang	entsprechender Termwert in cm <sup>-1</sup>	Wellenlänge in nm
1	333,9	3,28	29953	$8 \ ^3S_1 \rightarrow 6 \ ^3P_2$	29915	334,3
2	354,3	0,05	28225			
3	356,2	0,04	28076			
4	364,9	13,78	27406	$6 \ ^3D_3 \rightarrow 6 \ ^3P_2$	27386	365,2
5	365,7	18,89	27343	$6 \ ^3D_2 \rightarrow 6 \ ^3P_2$	27351	365,6
6	366,2	56,39	27310	$6 \ ^3D_1 \rightarrow 6 \ ^3P_2$	27291	366,4
7	368,1	0,06	27163	$8 \ ^1P_1 \to 6 \ ^1P_1$	27164	368,1
8	370,6	0,06	26984	$9 \ ^1D_2 \to 6 \ ^1P_1$	26986	370,6
9	378,3	0,05	26434			
10	390,2	0,23	25630	$8 \ ^3D_3 \to 6 \ ^1P_1$	25631	390,1
11	390,6	0,05	25599	$8 \ ^3D_1 \rightarrow 6 \ ^1P_1$	25607	390,5
12	398,3	0,08	25106			
13	410,7	0,10	24348	$9 \ ^1S_0 \to 6 \ ^1P_1$	24333	411,0
14	433,9	1,23	23044	$7 \ ^3D_2 \rightarrow 6 \ ^1P_1$	23037	434,1
15	434,9	3,33	22994	$7 \ ^1D_2 \to 6 \ ^1P_1$	22993	434,9
16	491,4	0,59	20348	$8 \ ^1S_0 \to 6 \ ^1P_1$	20333	491,8
17	500,2	0,06	19992			
18	576,5	0,10	17345	$8 \ ^3D_2 \rightarrow 7 \ ^3S_1$	17340	576,7
19	577,8	18,91	17306	$8 \ ^1D_2 \rightarrow 7 \ ^3S_1$	17311	577,7
20	579,9	21,88	17243	$6 \ ^1D_2 \rightarrow 6 \ ^1P_1$	17262	579,3

Auf der Suche nach dem richtigen Übergang lagen zu einigen gemessenen Wellenlängen die nächsten theoretischen Wellenlängen mehr als einen nm entfernt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist damit eine Zuordnung nicht mehr möglich. Da es sich ausschließlich um sehr schwache Linien handelt, haben wir diesen Wellenlängen keine Übergänge zugeordnet, sondern vermuten, daß jene Spektrallinien auf unvermeidliche Verunreinigungen innerhalb der Hg-Lampe zurückzuführen sind. Dazu können prinzipbedingt andere Metalle im inneren Aufbau der Lampe gehören, die als Spurenelemente im Plasma auftreten und weitere Möglichkeiten für Übergänge darstellen.

#### 2.6 Linienform 577 nm des Hg-Spektrums, Halbwertsbreite

Mit dem zweiten Gitter haben wir wegen der höheren Auflösung die 577 nm-Linie des Hg-Spektrums aufgenommen. Dabei haben wir keine scharfe Linie gemessen, denn aufgrund der 3 folgenden Effekte kommt es zu einer Verbreiterung der Spektrallinien:

#### - natürliche Linienbreite

Aus der Energie-Zeit-Unschärferelation bzw. der Lebensdauer des Überganges ergibt sich eine Verbreiterung der Linien, die durch die sogenannte Lorentzverteilung beschrieben wird. Im Allgemeinen ist dies ein kleiner Effekt, zum Vergleich haben wir unsere Meßwerte mit einem Lorentzprofil überlagert:



#### - Linienverbreiterung durch Stöße

Dieser Prozeß ist druckabhängig und in den Umgebungsbedingungen, die wir betrachten, vernachlässigbar klein. Für Alkalimetalle ist die Linienverbreiterung durch Stöße mit ca. 0,1 MHz/Pa angegeben, bei einem Umgebungsdruck von 1 bar entspricht dies  $10^{10}$  Hz. Im Vergleich dazu liegt die Frequenz der 577 nm-Linie bei 5,2\*10<sup>14</sup> Hz. Die Abweichung beträgt also nur 0,02 % und würde unsere Linie nur um 0,1 nm aufweiten. Wir setzen dabei voraus, daß zumindest von der Größenordnung her ähnliche Gesetzmäßigkeiten wie bei den Alkalimetallen gelten.

#### - Dopplerverbreiterung

Die Dopplerverbreiterung der Linie wird durch die thermische Bewegung der strahlenden Atome verursacht. Diese Verbreiterung wird streng genommen durch das Voigtprofil beschrieben, im allgemeinen stellt die Gaußverteilung jedoch eine gute Approximation dar. Wegen der hohen Temperatur des strahlenden Hg-Plasmas sollte dieser Effekt überwiegen und die Anpassung an unsere Meßdaten am besten gelingen. Da es aber zu einer Überlagerung mehrerer Effekte kommt, gibt es kleine Abweichungen:



Aus den Meßdaten und dem Vergleich mit den unterschiedlichen Profilen ersehen wir, daß die Gaußverteilung unsere Linienverbreiterung am besten beschreibt. Daher ist der Dopplereffekt der dominierende Einfluß der Linienverbreiterung. Die von uns ermittelte Halbwertsbreite beträgt 0,95 nm.

# Literatur

- [1] W. Schmidt, Optische Spektroskopie, S. 124-137, VCH, Weinheim, New York
- [2] Niebuhr, Lindner, *Physikalische Meßtechnik mit Sensoren*, S. 287–309, R. Oldenbourg Verlag München Wien, 1994
- [3] K. Meißner, Spektroskopie, S. 28-39, 46-50, 69-78, Berlin, 1953
- [4] Bergmann, Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3: Optik, S. 300-315