

INAUGURAL – DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht – Karls – Universität
Heidelberg

Vorgelegt von:

Diplom-Chemiker Michael Burkart

geboren in Heidelberg

wohnhaft in Oftersheim

Tag der mündlichen Prüfung: 15. März 2002

Thema:

Druckverbreiterung von Spektrallinien

Gutachter: Prof. Dr. Bernhard Schramm

Prof. Dr. Gerhard K. Wolf

Abstract

In this thesis the pressure broadening of a spectral line of formaldehyde was investigated. The intention was to find out, which factors are involved in the pressure broadening. Therefore the pressure broadening in pure formaldehyde and the broadening in gas mixtures containing constant formaldehyde pressure and increasing foreign gas pressures were measured. The spectral line was at $2770,5452 \text{ cm}^{-1}$ ($4_{14} \rightarrow 5_{15}$).

The following conclusions could be drawn of the measured line broadenings:

- The shape of the molecule is more important than the mass of the molecule
- The dipole moment has important influence on line broadening.

The measured gases could be brought in the following order in increasing line broadening:

Noble gases < O_2 < D_2 < $\text{SF}_6 \approx \text{CH}_4 \approx \text{CF}_4$ < N_2 < NO < HCl < H_2 < N_2O < C_2H_4 < CO_2 < C_2H_2 < CH_3F < CHF_3 < CH_2F_2

Inhaltsverzeichnis

1.0 Zusammenfassung	1
2.0 Einleitung	3
3.0 Theorie.....	4
3.1 Spektroskopie	4
3.1.1 Das Spektrum von Formaldehyd.....	4
3.1.2 Die Schwingungsstruktur des Spektrums von Formaldehyd.....	6
3.1.3 Die Rotationsstruktur des Spektrums von Formaldehyd	7
3.1.4 Die Kernspinisomere des Formaldehyd	10
3.1.5 Das Vibrations-Rotations-Spektrum.....	12
3.2 Zwischenmolekulare Kräfte.....	14
3.2.1 Dipole.....	14
3.2.2 Die Van-der-Waals-Wechselwirkung	16
3.2.3 Polarisierbarkeit	19
3.2.4 Stoßtheorie	20
3.3 Linienbreiten	23
3.3.1 Natürliche Linienbreite	23
3.3.2 Dopplerverbreiterung	27
3.3.3 Stoßverbreiterung von Spektrallinien	33
3.3.4 Vorgänge während eines Stoßes.....	38
3.3.5 Homogene und inhomogene Linienverbreiterung	40
4.0 Apparate und Methoden	41
4.1 Halbleiterlaser.....	41
4.2 Gitter und Monochromatoren	45
4.3 Halbleiterdetektoren.....	46
4.4 Die Befüllungsapparatur	48
4.5 Die Messapparatur.....	50
4.6 Der Aufbau der Zellen.....	51
4.7 Darstellung von Formaldehyd	53
4.8 Lage und Auswahl der Linie.....	54
4.9 Messwertaufnahme.....	55
4.10 Messwertaufbereitung.....	56
4.11 Vorgehensweise bei Verbreiterungsmessungen.....	62

4.12	Verwendete Gase	63
5.0	Ergebnisse und Diskussion.....	64
5.1	Schwierigkeiten.....	64
5.2	Übersichtsspektrum	65
5.3	Sättigungsverbreiterung.....	67
5.4	Eigenverbreiterung.....	69
5.5	Fremdverbreiterung	71
5.5.1	Einatomige Gase	72
5.5.2	Zweiatomige unpolare Gase	75
5.5.3	Zweiatomige polare Gase	78
5.5.4	Mehratomige unpolare kugelförmige Gase	80
5.5.5	Mehratomige unpolare längliche Moleküle.....	82
5.5.6	Mehratomige polare Moleküle.....	84
6.0	Zusammenfassende Diskussion	87
7.0	Literatur.....	91
8.0	Abbildungsverzeichnis	92
9.0	Danksagung.....	95
10.0	Eidesstattliche Erklärung	96

1.0 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Druckverbreiterung einer Spektrallinie von Formaldehyd gemessen. Ziel war es, zu klären, welche Faktoren die Druckverbreiterung begünstigen. Deshalb wurde hier die Verbreiterung einer Formaldehydlinie bei ansteigendem Eigendruck und die Verbreiterung bei konstantem Formaldehyddruck und ansteigendem Druck eines Fremdgases bestimmt. Die verwendete Linie war ein $4_{14} \rightarrow 5_{15}$ - Übergang.

Folgende Ergebnisse lassen sich feststellen.

- Eher sterische Gründe als die Masse begünstigen die Druckverbreiterung.
- Dipolmomente beeinflussen die Druckverbreiterung am stärksten.

Anhand der gemessenen Gase konnte folgende Reihenfolge der gemessenen Gase in Punkto Wechselwirkung getroffen werden:

Edelgase < O_2 < D_2 < $SF_6 \approx CH_4 \approx CF_4$ < N_2 < NO < HCl < H_2 < N_2O < C_2H_4 < CO_2 < C_2H_2 < CH_3F < CHF_3 < CH_2F_2 < CH_2O

In folgender Tabelle werden die gemessenen Linienbreiten für den Übergang dargestellt:

Art des Gases	Druckverbreiterung [cm⁻¹/mbar]
Formaldehyd	$(7,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$
Helium	$(1,02 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$
Neon	$(8,89 \pm 0,25) \cdot 10^{-5}$
Argon	$(1,24 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$
Krypton	$(1,29 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$
Wasserstoff	$(3,06 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$
Deuterium	$(1,94 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$
Sauerstoff	$(1,37 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$
Stickstoff	$(1,94 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$
Chlorwasserstoff	$(2,88 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$
Stickstoffmonoxid	$(2,34 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$
Schwefelhexafluorid	$(1,70 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$
Methan	$(1,59 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$
Tetrafluorkohlenstoff	$(1,70 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$
Kohlendioxid	$(3,46 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$
Ethylen	$(2,93 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$
Acetylen	$(4,88 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$
Lachgas	$(4,07 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$
Difluormethan	$(1,34 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$
Monofluormethan	$(9,11 \pm 0,24) \cdot 10^{-4}$
Trifluormethan	$(1,03 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$

2.0 Einleitung

Zwischenmolekulare Kräfte: Was passiert eigentlich, wenn zwei Moleküle zusammenstoßen?

Wie wirkt sich eine unterschiedliche Struktur von beiden Molekülen aus?

In den letzten Jahrzehnten wurden viele Untersuchungen gemacht, um herauszufinden, wie sich die Linienbreiten einzelner Moleküle verhalten, wenn man verschiedene Drücke von Fremdgasen zu einem Gas hinzufügt.

Wenn man in der Astronomie im interstellaren Raum einzelne Spuren untersuchen will^[1], muss man Spektroskopie betreiben, um herauszufinden, was dort vorhanden ist und wie viel davon. Dazu braucht man aber verlässliche Grunddaten, um zu wissen, wie sich ein Molekül bei welchem Druck und bei welchen Bedingungen verhält. Formaldehyd ist eines dieser Moleküle. In den vergangenen Jahren wurden mehrere Arbeiten über die Druckverbreiterung von Spektrallinien des Formaldehyds durchgeführt. Diese befassten sich aber nur mit wenigen Fremdgasen.

Ziel dieser Arbeit war es nun, Formaldehyd mit einer Vielzahl von Fremdgasen zu messen, um Tendenzen herauszufinden. Wie verhält sich Formaldehyd, ein polares Molekül, ein prolater Kreisel, wenn man es mit Argon, einem unpolaren Edelgas, zusammenbringt? Oder man bringt es mit dem eher länglichen unpolaren Ethylen zusammen, oder auch mit Methylenfluorid, einem sehr polaren Molekül.

Was macht die Verbreiterung aus? Die Masse? Die Struktur? Das Dipolmoment? Zur Klärung dieser Fragen wurden in dieser Arbeit die Druckverbreiterung von Formaldehyd gemessen.

Aufgabenstellung war:

- Umbau einer Vakuumapparatur zum Abfüllen von Formaldehyd und Fremdgasen
- Aufbau der Messapparatur mit einem Diodenlaser
- Messen der Druckverbreiterung von Formaldehyd, der Eigendruckverbreiterung und der Fremdverbreiterung.

3.0 Theorie

3.1 Spektroskopie

Allgemein geht bei der Spektroskopie ein Molekül von einem Zustand unter Aufnahme oder Abgabe von Energie in einen anderen Energiezustand über. Bei der Emissionsspektroskopie wird beim Übergang zwischen einem höheren Zustand in einen niedrigeren Zustand Energie in Form eines Photons freigesetzt^[2].

$$h\nu = E_1 - E_2$$

Gleichung 1

Im Gegensatz dazu steht die Absorptionsspektroskopie, hier wird Energie in Form eines Photons aufgenommen und ein Molekül in einen höheren Energiezustand versetzt, man misst hierbei die Absorption eines Moleküls in Abhängigkeit von der Frequenz ν .

Alternativ zur Frequenz gibt man auch die Vakuumwellenlänge $\lambda=c/\nu$ oder die Wellenzahl $\tilde{\nu}=\frac{\nu}{c}$ (die Einheit hierzu ist cm^{-1}) an.

Wenn hier ein Übergang zwischen zwei Zuständen stattfinden soll, muss es zu einer Wechselwirkung zwischen Molekül und elektromagnetischer Strahlung kommen, d.h. das Dipolmoment des Moleküls muss sich ändern.

3.1.1 Das Spektrum von Formaldehyd

Formaldehyd^[3] ist in seinem Grundzustand ein planares Molekül und besitzt eine zweizählige Rotationsachse und zwei zueinander senkrecht stehende Spiegelebenen σ_{xz} und σ_{yz} . Es gehört damit zur Punktgruppe C_{2v} .

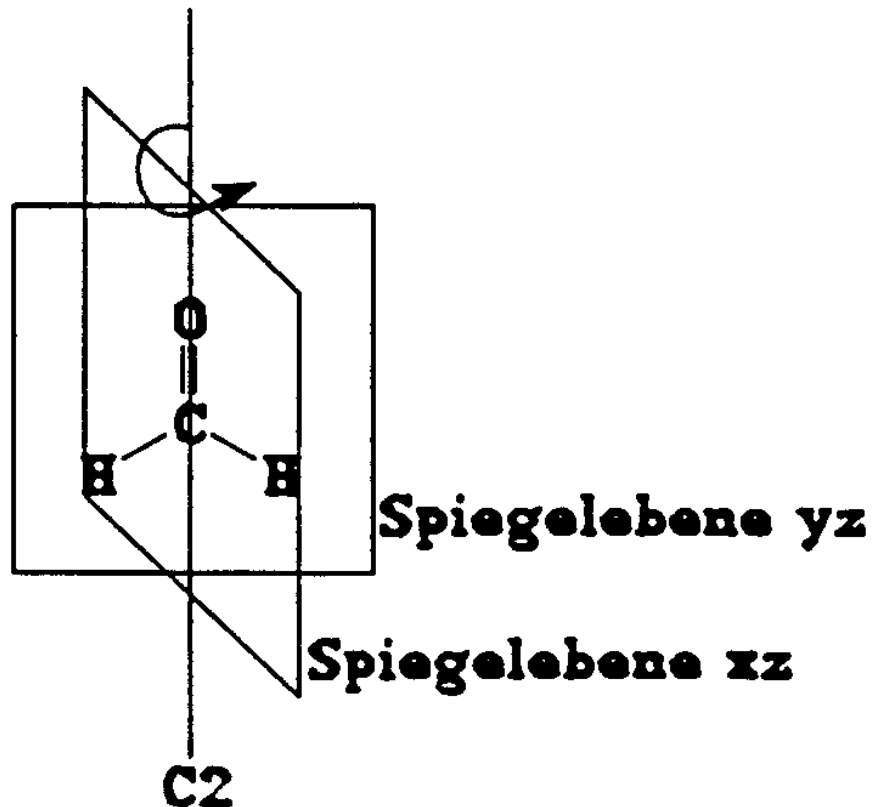


Abbildung 1: Symmetrieelemente des Formaldehyds

Somit besitzt Formaldehyd vier irreduzible Darstellungen (A1, A2, B1, B2) mit den verschiedenen Kombinationen der beiden Charaktere +1 und -1 bezüglich eines erzeugenden Elementpaares ^[4]:

C_{2v}	E	C2	σ_{xz}	σ_{yz}	
A1	1	1	1	1	T_z
A2	1	1	-1	-1	R_z
B1	1	-1	1	-1	T_x, R_y
B2	1	-1	-1	1	T_y, R_x

3.1.2 Die Schwingungsstruktur des Spektrums von Formaldehyd

Formaldehyd ist ein planares, vieratomiges Molekül und besitzt 6 Normalschwingungen, welche alle IR-aktiv sind (siehe Tabelle^[5]).

Schwingung	Name	Irreduzible Darstellung	Wellenzahl [cm ⁻¹]
v ₁	C-H-Valenzschwingung, symm.	A1	2766,0
v ₂	C=O-Valenzschwingung	A1	1746,1
v ₃	CH ₂ -Spreizschwingung	A1	1500,6
v ₄	Inversionsschwingung	B1	1167,1
v ₅	C-H-Valenzschwingung, anti-symm.	B2	2843
v ₆	CH ₂ -Pendelschwingung	B2	1251,2

Die Schwingungsenergie des Moleküls ergibt sich als Summe

$$E_{vib} = \sum \left(h\nu_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \right)$$

Gleichung 2

Die Intensität eines Schwingungsübergangs ist gegeben als

$$R_{v'} = \int \Psi'_{v'} \mu \Psi''_v dx$$

Gleichung 3

Mit μ : Übergangsdipolmoment

$\Psi'_{v'}$, Ψ''_v : Wellenfunktionen des unteren und oberen Niveaus

Damit dieser Übergang stattfinden kann, muss die Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$ erfüllt sein. Dabei ist $\Delta v = v(\text{oben}) - v(\text{unten})$. Das entspricht hier $v' - v''$.

Bei normalen Temperaturen wird die Intensität der Übergänge mit zunehmenden v'' sehr schnell kleiner, denn die Besetzungszahl N_v des v -ten Schwingungsniveaus nimmt nach dem Boltzmann-Verteilungsgesetz wie folgt exponentiell ab:

$$N_v / N_0 = e^{\left(-E_v / kT\right)}$$

Gleichung 4

Bei dem Spektrum, um das es sich hier handelt, gilt allerdings immer nur der Übergang $v''=0$ und $v'=1$. Aus diesem Grund wird die Anharmonizität der Schwingung und die daraus resultierenden kleiner werdenden Abstände der Energieniveaus nicht berücksichtigt.

Die Schwingungsübergänge werden als Banden bezeichnet. Rotationsübergänge heißen Linien und finden während eines Schwingungsüberganges statt. Sie ergeben die Feinstruktur des Schwingungsübergangs, welche allerdings nur in gasförmigen Proben zu sehen ist^[3].

3.1.3 Die Rotationsstruktur des Spektrums von Formaldehyd

Formaldehyd besitzt drei unterschiedliche Trägheitsmomente (I_a , I_b , I_c) und gehört somit in die Gruppe der asymmetrischen Kreisel. Die Konstanten sind mit den Trägheitsmomenten in folgender Weise verknüpft^[3]:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_b}$$

$$C = \frac{h}{8\pi^2 I_c}$$

Gleichung 5

Trägheitsmoment	Rotationskonstanten
$I_A = 2,9276 \cdot 10^{-40} \text{ gcm}^2$	$A = 9,405 \text{ cm}^{-1}$
$I_B = 21,65 \cdot 10^{-40} \text{ gcm}^2$	$B = 1,2954 \text{ cm}^{-1}$
$I_C = 24,62 \cdot 10^{-40} \text{ gcm}^2$	$C = 1,1342 \text{ cm}^{-1}$

Damit wird das Formaldehydmolekül als ein asymmetrischer Kreisel definiert. Der Asymmetrieparameter nach Ray ist $\kappa = (2B-A-C)/(A-C) = -0,96$, da $B \approx C \ll A$. Das Molekül kann daher mit guter Näherung als prolater symmetrischer Kreisel behandelt werden.

Die Lage eines solchen Kreisels im Raum wird in zwei Koordinatensystemen beschrieben^[5]: X,Y,Z sei ein raumfestes System, x, y, z seien molekülfest, die z-Achse falle mit der Vorzugsrichtung des Moleküls, im Falle des Formaldehyds mit der C₂-Achse, zusammen. Die Rotation eines Moleküls wird dann durch den Eulerschen Winkel beschrieben: Φ für die Rotation um die Z-Achse, θ für die Rotation um die x-Achse und χ für die Rotation um die z-Achse. Die Winkel Φ und θ entsprechen dann den üblichen Polarkoordinaten für die Position einer molekülfesten Achse relativ zu einem raumfesten Koordinatensystem. Die Lösung der Schrödingergleichung für dieses Problem führt zu Rotationswellenfunktionen der Form

$$\Psi = \Theta(\theta) e^{iM\Phi} e^{iK\chi},$$

Gleichung 6

(Mit den Quantenzahlen M und K.)

wobei die magnetische Quantenzahl $M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ die Quantisierung der Projektion des Gesamtdrehimpulses auf eine raumfeste Vorzugsrichtung, z.B. gegeben durch ein äußeres Magnetfeld, angibt und die Quantenzahl $K = 0, \pm 1, \dots, \pm J$ die Quantisierung der Komponente des Gesamtdrehimpulses in Richtung der molekülfesten C₂-Achse. Den Theta-Faktor erhält man ebenfalls aus der Lösung der Schrödingergleichung, ist aber kompliziert und wird hier nicht angegeben. Er enthält die Quantisierung des Gesamtdrehimpulses mit der Quantenzahl J.

Mit dieser Wellenfunktion folgen die Energieeigenwerte:

$$E_{\text{rot}} = DJ(J+1) - (A-D)K^2$$

Gleichung 7

Mit $D = 1/2(B+C)$ für das leicht asymmetrische Formaldehydmolekül.

A,B,C sind die Rotationskonstanten des Moleküls.

Zustände mit verschiedener magnetischer Quantenzahl M sind in Abwesenheit eines Magnetfelds entartet, so dass jeder J-Zustand (2J+1)-fach entartet ist. Durch die quadratische K-Abhängigkeit in Gleichung 7 kommt es nochmals zu einer (J+1)-fachen Entartung. Die Einführung der Korrekturfaktoren für die Anharmonizität der Schwingung und für den nichtstarrten Rotator führt zu den Energieeigenwerten

$$E_{\text{rot}} = D(v)J(J+1) + (A(v) - D(v))K^2 - \Delta_j J^2(J+1)^2 - \Delta_{jk} J(J+1)K^2 - \Delta_k K^4$$

Gleichung 8

Mit den Korrekturtermen^[6] für den Schwingungsgrundzustand:

$$\Delta_j = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{cm}^{-1}$$

$$\Delta_{jk} = 43 \cdot 10^{-6} \text{cm}^{-1}$$

$$\Delta_k = 647 \cdot 10^{-6} \text{cm}^{-1}$$

A(v), D(v): Rotationskonstanten, abhängig von der Schwingungsquantenzahl.

Im reinen Rotationsspektrum gilt die Auswahlregel $\Delta K = 0$ und $\Delta J = 0, \pm 1$. Daher unterscheidet sich das Mikrowellenspektrum eines symmetrischen Kreisels in erster Näherung nicht von dem eines zweiatomigen Moleküls.

Das Infrarotspektrum zeigt zwei Typen von Banden^[4]: Die Parallelbanden mit $\Delta K = 0$ ($\Delta J = \pm 1$ für $K = 0$ / $\Delta J = 0, \pm 1$ für $K \neq 0$), welche im Schwingungsspektrum eine Struktur mit P-, Q- und R-Zweig zeigen und die Senkrechtbanden mit $\Delta K = \pm 1$ ($\Delta J = 0, \pm 1$), welche keine eindeutige Struktur aufweisen.

Die Intensität eines Rotationsübergangs ist proportional zum Quadrat des Übergangsmoments, welches definiert ist als

$$R_r = \int \Psi'_r \mu \Psi''_r d\tau$$

Gleichung 9

Die Intensität eines Übergangs ist damit nur von Null verschieden, wenn obige Auswahlregeln erfüllt sind. Dieser Übergang wird allerdings nur sehr wenig von der Quantenzahl J beeinflusst, allerdings um so mehr von der Besetzungszahl des unteren Energieniveaus bei einem Rotationsübergang. Die Population N_J des J -ten Niveaus relativ zu N_0 ist durch das Boltzmann-Verteilungsgesetz gegeben:

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1)e^{\left(-E_r/kT\right)}$$

Gleichung 10

3.1.4 Die Kernspinisomere des Formaldehyd

Die beiden Wasserstoffatome des Formaldehyds können durch Drehung um 180° um die C_2 -Achse ineinander überführt werden. Die Wasserstoffatome besitzen die Kernspinquantenzahl $\frac{1}{2}$ und folgen der Fermi-Dirac-Statistik. Das Pauli Prinzip fordert daher, dass die Gesamtwellenfunktion des Moleküls antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der beiden Atome ist.

Nachdem man die Translation separiert hat, kann man die Gesamtwellenfunktion eines Moleküls wie folgt als Produkt schreiben^[7]:

$$\Psi = \Psi_{el} \Psi_{vib} \Psi_{rot} \Psi_{spin}$$

Gleichung 11

Mit Ψ_{el} elektronischer,

Ψ_{vib} Schwingungs-,

Ψ_{rot} Rotations-,

Ψ_{spin} Kernspinwellenfunktion.

Die Parität der Gesamtwellenfunktion ergibt sich dann als das Produkt der Paritäten der einzelnen Wellenfunktionen in dem jeweils eingenommenen Quantenzustand.

Dies wird hier für den Schwingungsgrundzustand dargestellt: Der elektronische Grundzustand des Formaldehyds ist totalsymmetrisch (A₁) mit positiver Parität. Ebenfalls ist der Schwingungsgrundzustand des Moleküls symmetrisch bezüglich der Rotation um die C₂-Achse. Daher folgt, dass das Produkt der Rotations- und der Kernspinwellenfunktion ausschlaggebend für die Parität der Gesamtwellenfunktion wird.

Die Kernspinwellenfunktion Ψ_{spin} resultiert aus der Kombination der beiden einzelnen Kernspinwellenfunktionen der Wasserstoffatome, welche $\alpha(1)$ und $\alpha(2)$ bzw. $\beta(1)$ und $\beta(2)$ für die beiden Atome und die verschiedenen Spinfunktionen α und β heißen. Ohne auf die Normierung zu achten, ergeben sich mit der Gesamtkernspinzahl $I_{ges} = 1$ drei symmetrische Kombinationen:

$$\begin{array}{ll} \varphi_1 = \alpha(1) \alpha(2) & M_1 = 1 \\ \varphi_2 = \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) & M_1 = 0 \\ \varphi_3 = \beta(1)\beta(2) & M_1 = -1 \end{array}$$

Und eine antisymmetrische Kombination mit $I_{ges} = 0$:

$$\varphi_4 = \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \quad M_1 = 0$$

Gleichung 12

In Analogie zum Wasserstoffmolekül H₂ wird auch beim Formaldehyd zwischen zwei verschiedenen Arten unterschieden: Formaldehydmoleküle mit symmetrischer Kernspinwellenfunktion werden als ortho-Formaldehyd, diejenigen mit antisymmetrischer Funktion als para-Formaldehyd bezeichnet. Der Übergang zwischen beiden Isomeren ist verboten, da dieser nur unter Umkehrung der Gesamtkernspinquantenzahl vonstatten gehen könnte. Das Verhältnis der symmetrischen zu den antisymmetrischen Funktionen 3 : 1 gibt auch das Verhältnis wieder, das der Konzentration der beiden Isomere im thermodynamischen Gleichgewicht bei genügend hohen Temperaturen entspricht. Bei Raumtemperatur ist dies der Fall.

Die Symmetrien der Rotationszustände ergeben sich aus der Wellenfunktion $\Psi_{rot}=f(\theta, \Phi)e^{iK\chi}$ durch Rotation um den Winkel $\chi = 180^\circ$. Die Parität für diese Funktionen ist für gerade Quantenzahlen K und für $K=0$ gleich $+1$ und für ungerade K gleich -1 . Ortho-Formaldehyd nimmt daher in seinem Schwingungsgrundzustand einen Rotationszustand mit ungerader Quantenzahl K ein und para-Formaldehyd einen Zustand mit gerader Quantenzahl K . Für angeregte vibronische Zustände des Moleküls kann analog eine eindeutige Zuordnung zwischen Kernspinzustand und Rotationszustand gemacht werden.

Monomeres Formaldehyd ist somit ein Gemisch zweier Kernspinisomere, welche bei Raumtemperatur im Verhältnis $3 : 1$ vorliegen und unterschiedliche Rotationsterme besitzen. Dies kann man in der Rotationsstruktur der Schwingungsbanden an der Intensitätsalternierung der Linien sehen^[3; 8-10].

3.1.5 Das Vibrations-Rotations-Spektrum

Formaldehyd besitzt sowohl Schwingungs- als auch Rotationsenergie. Die Gesamtenergie S setzt sich dabei dann additiv aus den beiden einzelnen Energien zusammen:

$$S = E_{vib} + E_{rot}$$

Gleichung 13

Formaldehyd weist im Grundzustand einen elektronischen Bahndrehimpuls auf, deshalb gilt hier für die Parallelbande die Auswahlregel $\Delta J=0, \pm 1$. Dabei unterscheidet man den Q-Zweig mit $\Delta J=0$ (Bandenzentrum), den R-Zweig mit $\Delta J= 1$ und den P-Zweig mit $\Delta J= -1$.

Für die Senkrechtbande gilt, wie oben erwähnt; $\Delta K = \pm 1$; $\Delta J = 0, \pm 1$.

Druckverbreiterung von Spektrallinien

Formaldehyd besitzt nach der Formel $3N-6$ Freiheitsgrade, die Normalschwingungen.

Nach Abzug der Rotation und der Translation bleiben noch folgende Schwingungen mit ihren Rassen übrig:

A1: 3, B1: 1, B2: 2 (alle IR-aktiv)

Bei einer Parallelbande liegt das Übergangsmoment entlang der zweizähligen Achse, d.h. alle Schwingungen mit A1-Symmetrie haben solche Banden. Bei Formaldehyd sind das die Schwingungen ν_1 , ν_2 und ν_3 .

ν_4 , ν_5 und ν_6 zeigen Senkrechtbanden.

3.2 Zwischenmolekulare Kräfte

In einem Gas treffen zwei Teilchen aufeinander, sie stoßen. Es treten Wechselwirkungen auf. Ein Atom besteht aus einem positiv geladenen Kern und einer negativ geladenen Elektronenhülle, beim Molekül sind dies mehrere Kerne und eine größere Hülle mit je nach Molekülform unterschiedlicher räumlicher Ausdehnung. Beim Annähern zweier Teilchen kommen sich also die Ladungen der Moleküle näher, sie wechselwirken. Wie sie dies tun, hängt von der Struktur der Teilchen und ihrer Ladung ab.

3.2.1 Dipole

Bei einem zweiatomigen Molekül, das aus zwei unterschiedlichen Elementen besteht, z.B. Chlorwasserstoff (HCl) gibt es eine unterschiedliche Polarisierung der beteiligten Atome. Das elektroneivere Chlor ist eher negativ und das weniger elektronegative Wasserstoffatom eher positiv geladen. Man hat also einen Dipol, ein Paar benachbarter Ladungen, der ein elektrostatisches Feld um sich hat^[11]. In **Abbildung 2: Feldlinien und Potentialflächen eines Dipols** sind die Feldlinien und Äquipotentiallinien um einen Dipol dargestellt.

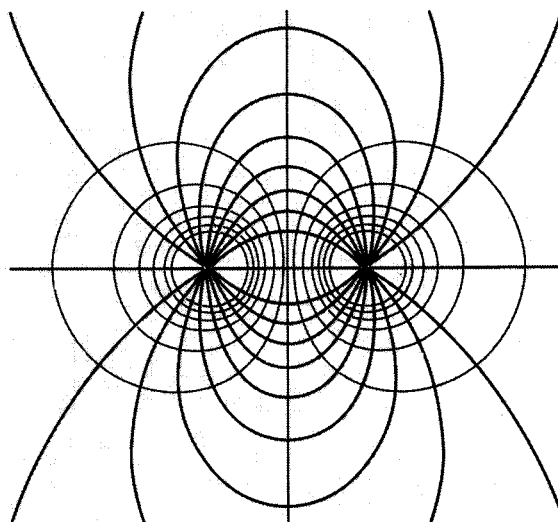


Abbildung 2: Feldlinien und Potentialflächen eines Dipols

An einem Punkt P in diesem Feld herrscht ein Potential U, dieses ist bestimmt durch den Abstand l der beiden Ladungen, vom Abstand r ($r \gg l$) vom Dipol zum Punkt und vom Winkel ϑ zur Achse des Dipols. Die Ladungen seien +Q und -Q. Das Potential am Punkt P ist die Differenz der beiden Punktladungspotentiale ($U_0 = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r}$):

$$U = \frac{dU_0}{dr} \Delta r = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r^2} l \cos \vartheta.$$

Gleichung 14

ϵ_0 ist die Influenzkonstante.

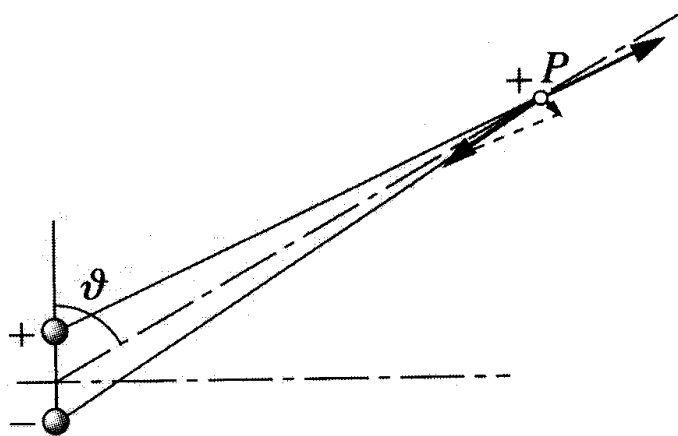


Abbildung 3: Geometrie der Wechselwirkung

Die Eigenschaften Q und l des Dipols werden einschließlich seiner Richtung (von - nach +) zum Dipolmoment p zusammengefasst:

$$p = Ql.$$

Gleichung 15

Das Potential lautet dann:

$$U = \frac{p \cos \vartheta}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{\vec{p}\vec{r}}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

Gleichung 16

p: Dipolmoment

Das Potential im Feld ist also abhängig vom Ort im Feld.

Bringt man einen zweiten Dipol in die Nähe, versucht dieser, sich antiparallel auszurichten, um die maximale Annäherung hervorzurufen. Die beiden Dipole beeinflussen sich also.

3.2.2 Die Van-der-Waals-Wechselwirkung

In diesem Falle sind die Atome oder Moleküle nach außen hin neutral. Betrachtet wird ein Edelgasatom. Hier sind die Elektronenschalen vollständig besetzt und kugelsymmetrisch um den Kern verteilt. Das elektrostatische Potential der positiven Protonen im Kern und der negativen Elektronen in der Hülle heben sich gegenseitig auf^[2].

Durch die Bewegung der Elektronen um den Kern ist es aber möglich, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt ein Dipolmoment vorhanden ist. Ein solches Dipolmoment p_1 erzeugt ein mit der dritten Potenz abfallendes Feld E , das an der Stelle eines zweiten Atoms, welches sich im Abstand r befindet, den Wert

$$E = \frac{2p_1}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

Gleichung 17

hat^[19]. Ist die Polarisierbarkeit des zweiten Atoms α , so wird durch dieses Feld im zweiten Atom ein Dipolmoment p_2

$$p_2 = \alpha E = \frac{2\alpha p_1}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

Gleichung 18

induziert. Da die potentielle Energie des Dipols im Feld E durch das Produkt aus Dipolmoment und Feldstärke gegeben ist, gilt für die potentielle Energie:

$$V_{(r)\text{anziehend}} = -p_2 E = -\frac{p_1^2 \alpha}{4\pi^2 \epsilon_0^2 r^6}$$

Gleichung 19

Dies ist eine anziehende Wechselwirkung.

Bringt man die Atome immer näher aneinander heran, so kommt es zu einer Überlappung der Elektronenhüllen. Da alle Orbitale gefüllt sind, kommt es zu einer Abstoßung. Hierfür wurde ein mit der 12. Potenz des Abstands abfallendes Potential angenommen:

$$V_{(r)\text{abstossend}} = \frac{b}{r^{12}}$$

Gleichung 20

Das gesamte Potential zwischen beiden Teilchen wird gegeben durch:

$$V(r) = \frac{b}{r^{12}} - \frac{a}{r^6}$$

Gleichung 21

Dieses Potential bezeichnet man als Lennard-Jones-Potential. Man schreibt es häufig in der Form:

$$V = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

Gleichung 22

ε ist hier die Tiefe des Potentialtopfes und σ der Abstand R , für den $V = 0$ gilt, das Minimum liegt bei $R_{\min} = 2^{1/6}\sigma$.

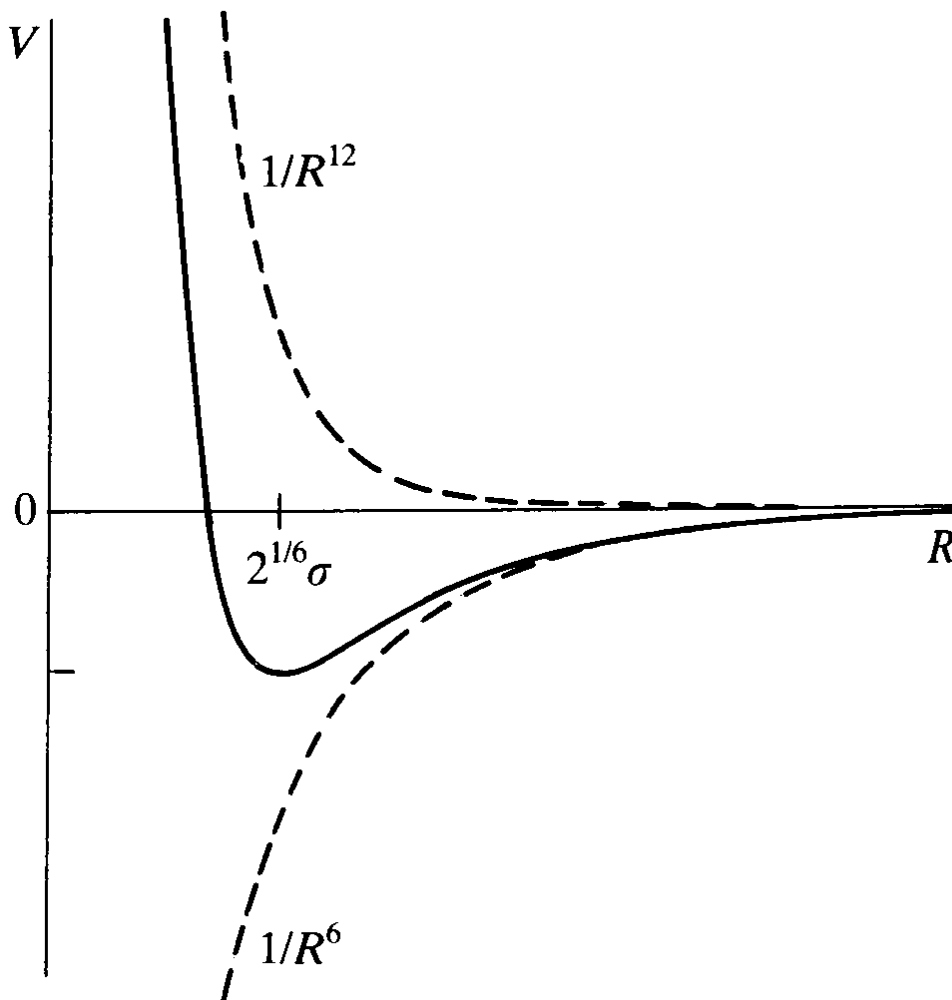


Abbildung 4: Lennard-Jones-Potential

Hinzuzufügen ist, dass die Van-der-Waals-Wechselwirkung nicht so weitreichend ist wie eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

3.2.3 Polarisierbarkeit

Bei neutralen Molekülen hat man die Verschiebungspolarisation. Die Ladungen in einem Atom oder Molekül sind nicht starr verbunden, sondern durch Kräfte, die in erster Näherung elastisch (proportional zur Ausdehnung) sind, an die Ruhelage gebunden^[11]:

$$F = -kx$$

Gleichung 23

Ein äußeres Feld E übt also auf eine Ladung Q eine Kraft QE aus und lenkt sie um

$x = \frac{F}{k} = \frac{QE}{k}$ aus. Dadurch entsteht ein Dipolmoment:

$$p = Qx = \frac{Q^2}{kE} = \alpha E .$$

Gleichung 24

Die Polarisierbarkeit $\alpha = \frac{Q^2}{k}$ ist charakteristisch für das Atom bzw. das Molekül.

Moleküle, die schon ein Dipolmoment im feldfreien Raum besitzen, zeigen die Orientierungspolarisation. Hier sind die Dipolmomente aufgrund der Wärmebewegung in alle Richtungen regellos verteilt, sie zeigen nach außen hin keine Polarisation. Ein elektrisches Feld zwingt diese Teilchen in eine Vorzugsrichtung, und zwar um so mehr, je stärker das Feld und je tiefer die Temperatur ist, da die Wärmebewegung die Einstellung der Dipole stört.

3.2.4 Stoßtheorie

Das einfachste Modell, das man für einen Stoß zwischen zwei Teilchen machen kann, ist der Stoss zwischen zwei harten Kugeln. Molekül B mit dem Radius r_B sei in Ruhe, Molekül A mit dem Radius r_A bewege sich auf Molekül B mit einer mittleren Relativgeschwindigkeit v_{AB} zu ^[2].

Das Molekül A wird mit Molekül B stoßen, wenn der Mittelpunkt von B höchstens um den Abstand $r_{A,B} = r_A + r_B$ von der Bahn des Mittelpunkts von A entfernt ist, d.h. es handelt sich um einen Zylinder mit der Grundfläche

$$\sigma = \pi r_{A,B}^2 = \pi (r_A + r_B)^2.$$

Gleichung 25

Dieses σ nennt man den Stoßquerschnitt. Eine andere wichtige Größe ist der Stoßparameter b . Er bezeichnet den Abstand der Mittelpunkte der Teilchen bei größter Annäherung, falls keine Ablenkung stattfinden würde. Die Streuung hängt in diesem Falle davon ab, wie groß der Stoßparameter b im Vergleich zu $r_{A,B}$ ist. Bei $b > r_{A,B}$ tritt keine Wechselwirkung auf. Bei $0 < b < r_{A,B}$ wird Molekül A gestreut, d.h. man findet die Moleküle auf Kegelflächen um die ursprüngliche Bahn. Wenn $b = 0$ wird das Molekül zurückgestreut.

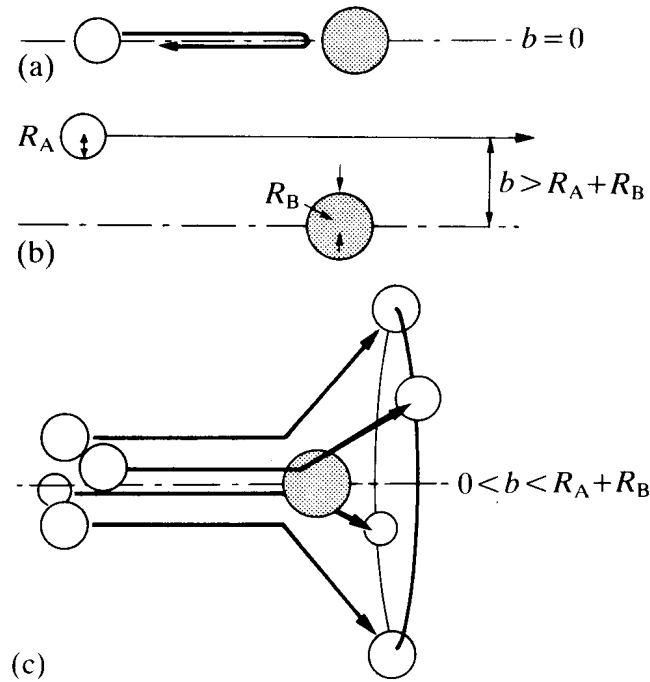


Abbildung 5: Stöße zwischen zwei harten Kugeln bei veränderlichem Stoßparameter

Reale Moleküle sind hingegen keine starren Kugeln. Hier muss man das zwischenmolekulare Potential berücksichtigen. Vor allem auch die Anisotropie, also die unterschiedlichen Strukturen je nach Form des Moleküls bzw. des Dipolmoments.

Der Streuvorgang hängt auch davon ab, mit welcher Relativgeschwindigkeit sich die Teilchen nähern, ein sehr schnelles Teilchen kann durch den Wechselwirkungsbereich fliegen, ohne dass sich seine Bahn groß ändert.

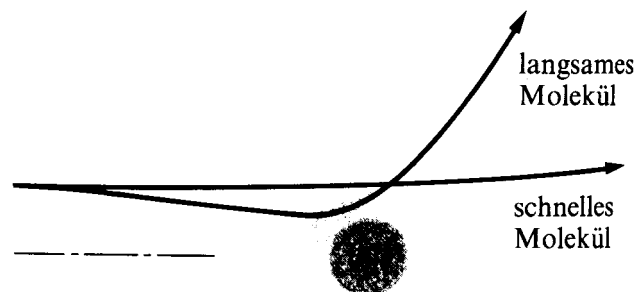


Abbildung 6: Schnelle und langsame Moleküle bei der Wechselwirkung

Im Gegensatz dazu kann ein langsames Teilchen die Wechselwirkung umso stärker erfahren. Es gibt mehrere Möglichkeiten der Wechselwirkung. Ein Teilchen kann sich dem Anziehungsbereich des Potentials soweit nähern, dass es in den abstoßenden Bereich hineingezogen wird. Von dort wird es durch den anziehenden Bereich hindurch wieder hinausgeworfen, so dass es seinen ursprünglichen Flug in Vorwärtsrichtung fortsetzt, wie ein Teilchen mit zu großem Stoßparameter.

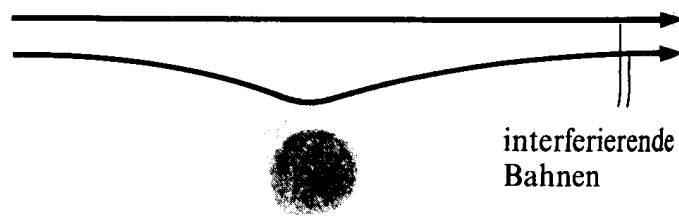


Abbildung 7: Interferierende Bahnen

Die nächste Möglichkeit ist die Ablenkung. Bei kleineren Stoßparametern werden die Teilchen abgelenkt.

Bei abnehmenden b wird der Winkel ϑ zur ursprünglichen Richtung bis zu einem Maximum immer größer, bis er wieder zurückgeht.

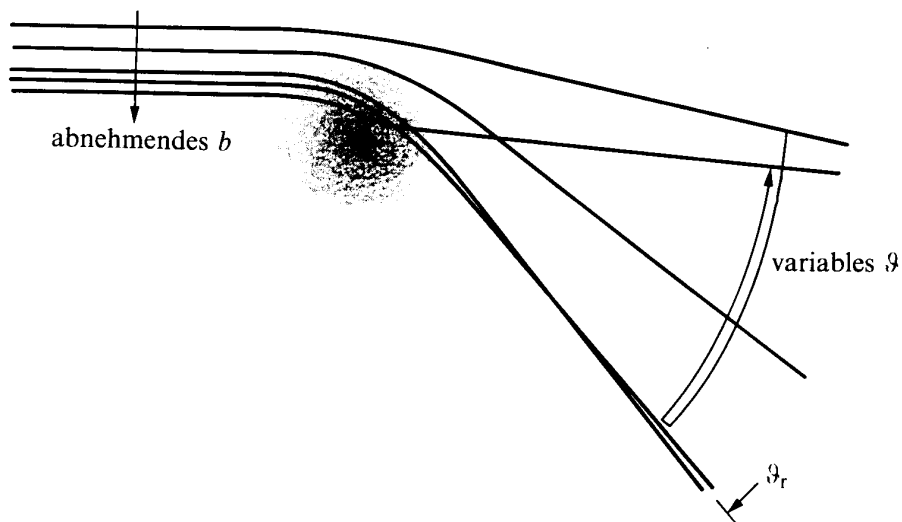


Abbildung 8: Streuung von Teilchen bei der Wechselwirkung

3.3 Linienbreiten

3.3.1 Natürliche Linienbreite

Ein angeregtes Atom oder Molekül kann seine Anregungsenergie in Form von elektromagnetischer Strahlung wieder abgeben (spontane Emission). Dabei geht es von einem Zustand der Energie in einen tieferen Zustand. Klassisch kann man dieses durch das Modell des harmonischen Oszillators beschreiben, den man aber noch durch die Dämpfung erweitern muss. Dieses bringt eine gewisse Energieunschärfe bei beiden Niveaus, die zu einer Verbreiterung führt (siehe Abbildung 9). Deshalb kann man auch bei dem Übergang zwischen zwei Niveaus nicht mit einer genauen Energiedifferenz rechnen, hier tritt ein Energiebereich auf, d.h. das ausgestrahlte Licht ist nicht mehr streng monochromatisch. Dieses bezeichnet man als natürliche Linienbreite^[12].

Die Schwingung kann man wie folgt in einer Differentialgleichung beschreiben:

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = 0$$

Gleichung 26

Hier ist $\omega_0^2 = D/m$ und γ die Dämpfungskonstante. Die reelle Lösung mit den Anfangsbedingungen $x(0) = x_0$ und $\dot{x}(0) = 0$ lautet:

$$x(t) = x_0 e^{-(\gamma/2)t} [\cos \omega t + (\gamma/2) \sin \omega t] \text{ mit } \omega = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2 / 4}$$

Gleichung 27

Für kleine Dämpfungen ist $\gamma \ll \omega_0$. Wir können dann $\omega \cong \omega_0$ setzen und den zweiten Term vernachlässigen. Die Eigenfrequenz $\omega = 2\pi\nu_0$ des ungedämpften Oszillators entspricht im atomaren Bild einem Übergang $E_k \rightarrow E_i$ zwischen zwei Energieniveaus mit $\hbar\omega_0 = \hbar\omega_{ki} = E_k - E_i$.

Wegen der zeitlich abklingenden Schwingungsamplitude ist die Frequenz der abgestrahlten elektromagnetischen Welle nicht mehr monochromatisch, wie bei einer zeitlich unbegrenzten, ungedämpften Schwingung, sondern zeigt ein Frequenzspektrum, das man durch eine Fouriertransformation der Funktion $x(t)$ erhält. Man kann $x(t)$ als Überlagerung der verschiedenen Frequenzanteile mit den Amplituden $A(\omega)$ beschreiben, d.h.

$$x(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} A(\omega) e^{i\omega t} d\omega$$

Gleichung 28

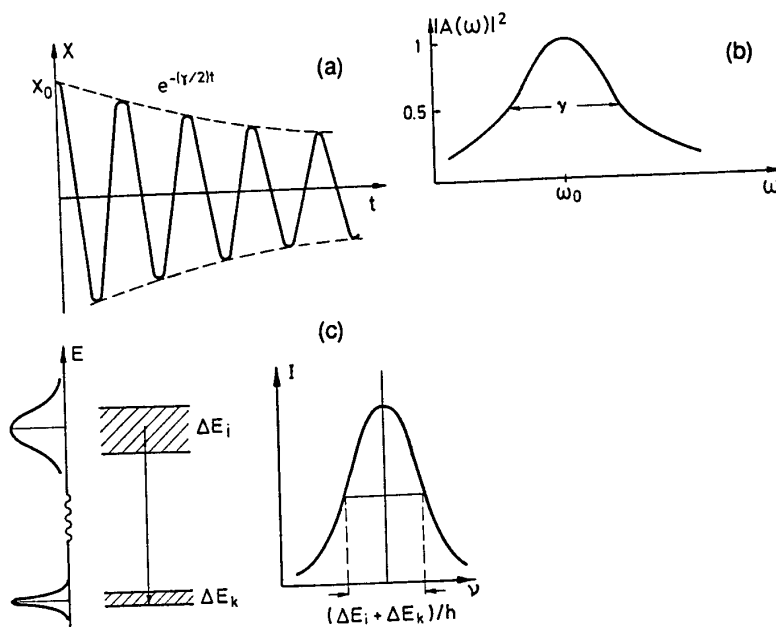


Abbildung 9: Energieunschärfe bei Niveauübergängen

und erhält dann $A(\omega)$ durch die Fouriertransformation

$$A(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x_0 e^{-(\gamma/2)t} \cos(\omega_0 t) e^{-i\omega t} dt$$

Gleichung 29

wobei $x(t) = 0$ für $t < 0$ gesetzt wurde.

Die Integration ist elementar ausführbar, und man erhält die komplexe Amplitude $A(\omega)$. Die reelle Intensität $I(\omega)$ ist proportional zu $A(\omega) \cdot A^*(\omega)$. Die einfache Rechnung ergibt in der Umgebung von ω_0 , wo $(\omega - \omega_0)^2 \ll \omega_0^2$ ist,

$$I(\omega - \omega_0) = \frac{C}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}.$$

Gleichung 30

Die Konstante C wird so gewählt, dass die Gesamtintensität

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega - \omega_0) d(\omega - \omega_0) = \int_0^{\infty} I(\omega) d\omega = I_0$$

Gleichung 31

wird. Dies ergibt für die Konstante $C = I_0 \gamma / 2\pi$. Man nennt das normierte Intensitätsprofil

$$g(\omega) = \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad \text{mit} \quad \int_0^{\infty} g(\omega) d\omega = 1$$

Gleichung 32

ein **Lorentz-Profil**. Die volle Halbwertsbreite heißt natürliche Linienbreite und ergibt sich zu

$$\delta\omega_n = \gamma \quad \text{bzw.} \quad \delta\nu_n = \gamma/2\pi.$$

Gleichung 33

Mit diesem normierten Lorentz-Profil $g(\omega)$ kann man schreiben

$$I(\omega) = I_0 g(\omega)$$

Gleichung 34

Um die natürliche Linienbreite $\delta\omega_n$ mit der Lebensdauer τ der am Übergang beteiligten Atome zu verknüpfen, dient die klassische Überlegung: Multipliziert man die ursprüngliche Differentialgleichung mit $m\dot{x}$, so erhält man

$$m\ddot{x}\dot{x} + m\omega_0^2 x\dot{x} = -\gamma m\dot{x}^2.$$

Gleichung 35

Die linke Seite lässt sich als zeitliche Ableitung der Gesamtenergie W [kinetische und potentielle Energie] darstellen, so dass man schreiben kann:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{m}{2} \dot{x}^2 + \frac{m}{2} \omega_0^2 x^2 \right] = \frac{dW}{dt} = -\gamma m\dot{x}^2$$

Gleichung 36

Setzt man x ein, so erhält man für den zeitlichen Verlauf der ausgestrahlten Leistung, wenn man $\gamma \ll \omega_0$ annimmt,

$$dW/dt = -\gamma m x_0^2 \omega_0^2 e^{-\gamma t} \sin^2 \omega_0 t.$$

Gleichung 37

Der Mittelwert über eine Periode ist wegen ($\sin^2 \omega t = 1/2$)

$$dW/dt = -(1/2) \gamma m x_0^2 \omega_0^2 e^{-\gamma t}.$$

Gleichung 38

Man kann aus dieser Gleichung ableiten, dass die emittierte Intensität $I(t) \propto (dW/dt)$ nach der Zeit $\tau = 1/\gamma$ auf $1/e$ des Anfangswerts abgesunken ist.

3.3.2 Dopplerverbreiterung

Die natürliche Linienbreite wird normalerweise von der Dopplerverbreiterung überdeckt. Diese entsteht dadurch, dass sich die Atome/Moleküle relativ zum Auge des Betrachters bewegen. Dadurch sieht man nur eine durch den Dopplereffekt bestimmte Frequenzspanne^[12].

Bei Gasen mit niedrigem Druck ist die Dopplerverbreiterung die dominierende Ursache der beobachteten Linienbreite.

Bewegt sich ein angeregtes Molekül mit der Geschwindigkeit $v = (v_x, v_y, v_z)$, so wird die Mittenfrequenz ω_0 des vom Molekül in Richtung K emittierten Lichts für einen ruhenden Beobachter infolge des Dopplereffekts verschoben. Für Geschwindigkeiten v , die sehr viel kleiner sind als die Lichtgeschwindigkeit, also im nichtrelativistischen Fall, misst der Beobachter die Emissionsfrequenz

$$\omega = \omega_0 + Kv \quad \text{mit} \quad |K| = 2\pi/\lambda$$

Gleichung 39

Auch die Absorptionsfrequenz eines Moleküls, das sich mit der Geschwindigkeit v gegen eine Lichtquelle mit dem Wellenfaktor K und der Kreisfrequenz ω_L bewegt, ist verschoben. Die Frequenz ω_L im Laborsystem erscheint als $\omega' = \omega_L - Kv$ im System des bewegten Moleküls. Das Molekül absorbiert genau auf seiner Eigenfrequenz ω_0 , wenn $\omega' = \omega_0$, d.h. wenn die im Laborsystem gemessene Lichtfrequenz ω_L die Bedingung

$$\omega_L = \omega_0 + Kv$$

Gleichung 40

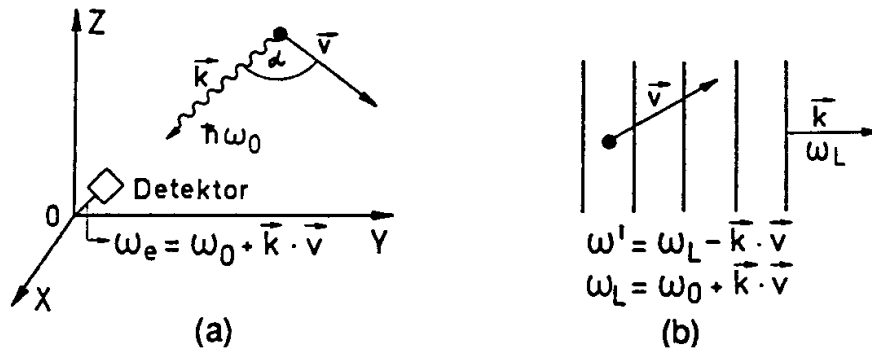


Abbildung 10: Dopplerverbreiterung von Emissionsfrequenzen (a) und Absorptionsfrequenzen (b)

erfüllt. Fällt die Lichtwelle in z-Richtung ein ($K = \{0,0,K_z\}$), so verschiebt sich die Absorptionsfrequenz ω_0 des ruhenden Moleküls zu

$$\omega = \omega_0 + K_z v_z = \omega_0 (1 + v_z/c).$$

Gleichung 41

Im thermischen Gleichgewicht haben die Moleküle eines Gases eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung. Bei der absoluten Temperatur T ist dann die Dichte $n_i(v_z)$ der Licht emittierenden bzw. absorbierenden Moleküle im Zustand $\langle i \rangle$ mit einer Geschwindigkeitskomponente v_z innerhalb des Intervalls v_z bis v_z+dv_z

$$n_i(v_z)dv_z = \frac{N_i}{v_w \sqrt{\pi}} e^{-(v_z/v_w)^2} dv_z,$$

Gleichung 42

wobei $v_w = (2kT/m)^{1/2}$ die wahrscheinlichste Geschwindigkeit ist, N_i die Gesamtzahl aller Moleküle im Zustand E_i pro Volumeneinheit, m die Molekülmasse und k die Boltzmannkonstante.

Druckverbreiterung von Spektrallinien

Drückt man jetzt in dieser Gleichung v_z und dv_z durch ω und $d\omega$ aus, so erhält man die Anzahl der Moleküle, deren Emission bzw. Absorption in den Bereich zwischen ω und $\omega+d\omega$ fällt, d.h.

$$n_i(\omega)d\omega = N_i \frac{c}{v_w \omega_0 \sqrt{\pi}} e^{\left[-\left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0 v_w / c} \right)^2 \right]} d\omega.$$

Gleichung 43

Da die emittierte bzw. absorbierte Intensität $I(\omega)$ proportional zu $n_i(\omega)$ ist, wird das Intensitätsprofil der Doppler-verbreiterten Spektrallinie

$$I(\omega) = I(\omega_0) e^{\left[-\left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0 v_w / c} \right)^2 \right]}.$$

Gleichung 44

Dies ist eine Gauß-Funktion, deren Halbwertsbreite $\delta\omega_D = |\omega_1 - \omega_2|$ man aus der Bedingung $I(\omega_1) = I(\omega_2) = I(\omega_0)/2$ erhält:

$$\delta\omega_D = 2(\ln 2)^{1/2} \omega_0 v_w / c$$

Gleichung 45

oder mit $v_w = (2kT/m)^{1/2}$

$$\delta\omega_D = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{m}},$$

Gleichung 46

so dass man für das Linienprofil wegen $(4\ln 2)^{-1/2} \approx 0,6$ erhält

$$I(\omega) = I(\omega_0) e^{-\left[\frac{\omega - \omega_0}{0,6 \delta \omega_D} \right]^2}.$$

Gleichung 47

Man sieht hier, dass die Dopplerbreite linear mit der Frequenz ansteigt und bei gegebener Temperatur besonders für Moleküle mit kleiner Masse groß wird.

Die Dopplerverbreiterung übertrifft im sichtbaren Bereich die natürliche Linienverbreiterung um ca. 2 Größenordnungen ^[12].

Jedoch geht ein Gauß-Profil an den Linienflügeln schneller gegen Null als ein Lorentzprofil, deshalb kann man aus extremen Linienflügeln noch Informationen über die natürliche Linienverbreiterung bekommen.

Eine genauere Betrachtung zeigt, dass eine Doppler-verbreiterte Spektrallinie eigentlich kein reines Gauß-Profil aufweist. Atome mit der gleichen Geschwindigkeitskomponente in der Beobachtungsrichtung emittieren oder absorbieren nicht alle auf derselben Frequenz $\omega' = \omega_0(1+v_z/c)$, sondern zeigen auf Grund der endlichen Lebensdauern ihrer Niveaus eine Lorentzverteilung

$$g(\omega - \omega') = \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma/2)^2}$$

Gleichung 48

um die Frequenz ω' . Es sei $n(v_z)dv_z$ die Moleküldichte mit Geschwindigkeitskomponenten im Intervall v_z bis v_z+dv_z . Dann erhält man die spektrale Intensitätsverteilung der Gesamtabsorption bzw. Emission aller Moleküle in einem Übergang

$$I(\omega - \omega_0) = I_0 \int g(\omega - \omega') n(v_z) dv_z .$$

Gleichung 49

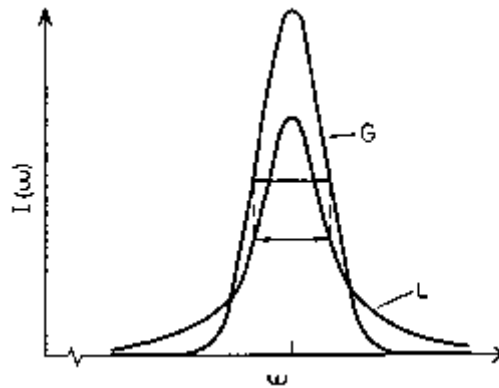


Abbildung 11: Vergleich zwischen Lorentz- und Gaußbreite bei gleicher Halbwertsbreite

Setzt man für $g(\omega - \omega')$ und für $n(\omega')$ entsprechendes ein, so ergibt dies:

$$I(\omega) = C \int_0^{\infty} \frac{e^{-c2(\omega - \omega')^2 / (\omega'^2 v_w^2)}}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma/2)^2} d\omega' .$$

Gleichung 50

Mit $C = \gamma I_0 N_i c / (2\pi^{3/2} \omega_0 v_w)$. Man nennt diese Faltung aus **Lorentz-** und **Gauss-Profil** ein **Voigt-Profil**.

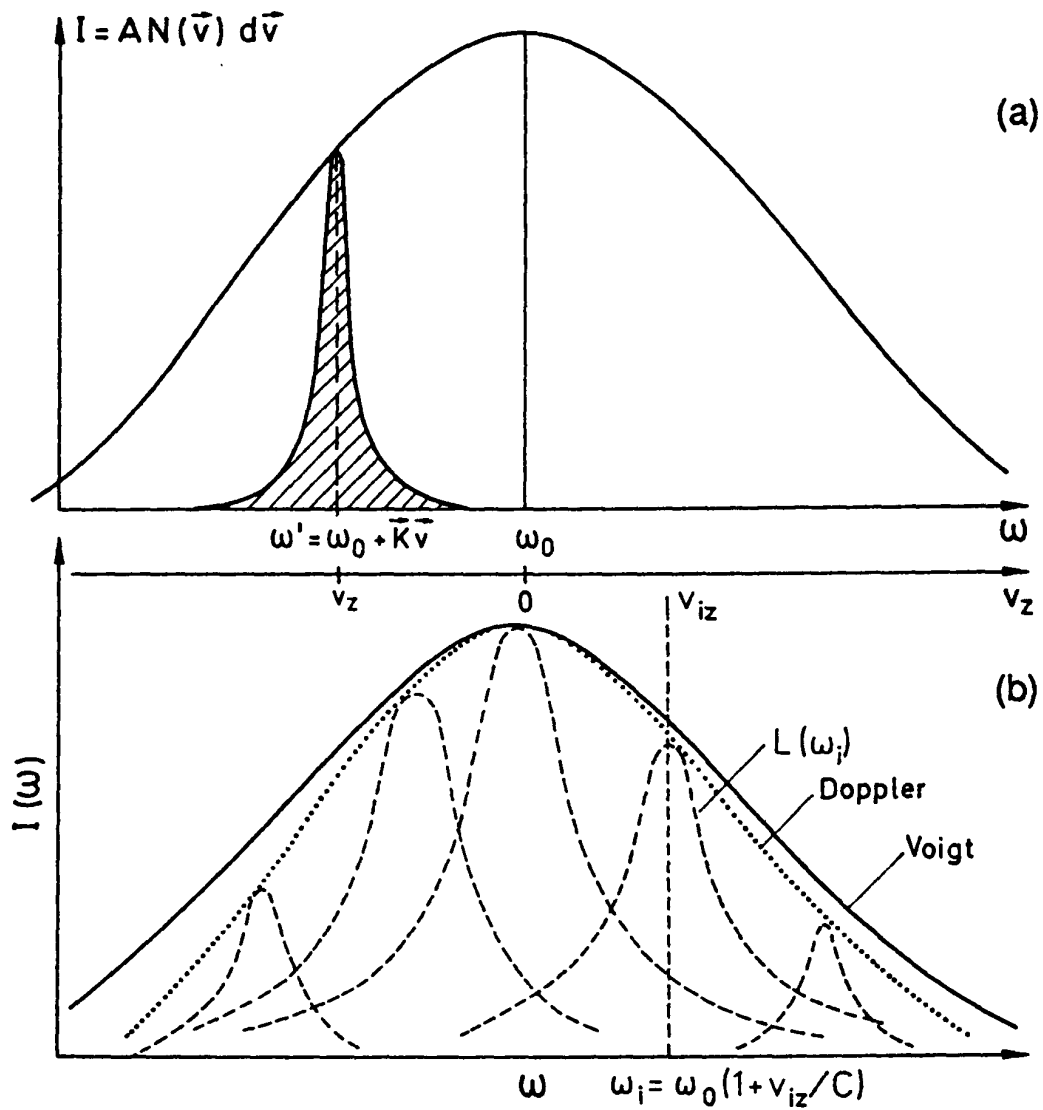


Abbildung 12: Voigtprofil als einhüllende von Lorentzprofilen

3.3.3 Stoßverbreiterung von Spektrallinien

Beim Annähern zweier Moleküle ändern sich infolge der Wechselwirkung auch die Energieniveaus der beteiligten Moleküle. Diese Energieverschiebung hängt von der Struktur der Elektronenhülle und dem Abstand der Moleküle ab ^[12]. Die Energieverschiebung kann für die verschiedenen Energieniveaus verschieden groß sein, ebenfalls kann die Änderung der Energieverschiebung positiv oder negativ sein.

Bei einem strahlenden Übergang zwischen den Niveaus E_i und E_f während eines Stoßes hängt die Frequenz ν_{if} des emittierten bzw. absorbierten Lichtes gemäß $h\nu_{if} = |E_f(R) - E_i(R)|$ vom Abstand R zwischen A und B während der Lichtemission ab. In einem Gasgemisch sind die Abstände statistisch um einen Mittelwert r verteilt, der von Temperatur und Druck abhängig ist. Dadurch sind dann auch die Frequenzen ν_{if} um einen Mittelwert verteilt, der im Allgemeinen gegenüber der Frequenz ν_0 des ungestörten Atoms verschoben ist. Die Verschiebung $\Delta\nu = \nu_0 - \nu$ ist ein Maß für die Energieverschiebung der beiden Niveaus E_i und E_f bei einem Abstand R_m , bei dem das Maximum der Lichtemission liegt. Das Profil der stoßverbreiterten Spektrallinie gibt Informationen über die R -Abhängigkeit der Potentialkurvendifferenz $E_f(R) - E_i(R)$ und damit über die Differenz der Wechselwirkungspotentiale $V[A(E_f)B] - V[A(E_i)B]$.

Bei den hier betrachteten Prozessen war das Niveau nur während der Wechselwirkung verschoben und danach wieder auf dem ursprünglichen Quantenzustand mit Energie E_i . Dieses nennt man **elastische Stöße**.

Außer den elastischen Stößen kann es auch zu **inelastischen Stößen** kommen. Bei diesen wird z.B. die Anregungsenergie zu E_f ganz oder teilweise in die Energie des Stoßpartners umgewandelt. Darum nennt man solche Stöße auch löschende Stöße, weil sie die Besetzungszahl vom Niveau E_f und damit die vom Niveau e_i ausgesandte Fluoreszenz vermindern (engl. **quenching collisions**). Die Wahrscheinlichkeit für eine Übertragung auf den Stoßpartner ist besonders groß, wenn der Stoßpartner wegen vieler Schwingungs-Rotations-Niveaus in den verschiedenen elektronischen Zuständen viele erlaubte Übergänge hat.

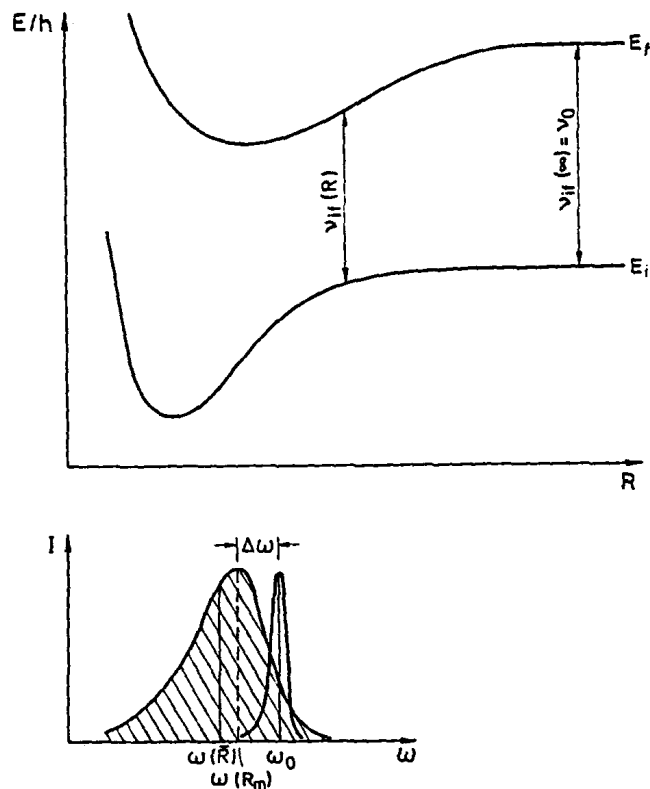


Abbildung 13: Erklärung der Stoßverbreiterung und Verschiebung aus den Potentialkurven des Stoßpaares

Die Wahrscheinlichkeit von einem stoßinduzierten Übergang hängt von der Dichte N_B der Moleküle B, von der Relativgeschwindigkeit v , beider Stoßpartner und vom Stoßquerschnitt σ_{km} ab. Mit der Geschwindigkeitsverteilungsfunktion $f(v)$ erhält man

$$S_{km} = N_B \int_0^{\infty} f(v) \sigma_{km}(v) dv \approx N_B \overline{v \sigma_{km}}$$

Gleichung 51

wenn σ unabhängig von v ist. Im thermischen Gleichgewicht ist die mittlere Relativgeschwindigkeit bei der Temperatur T gegeben durch

$$\overline{v_f} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}$$

Gleichung 52

so dass die stoßinduzierte Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde für den Übergang $E_k \rightarrow E_m$

$$S_{km} = N_B \sigma_{km} \sqrt{\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)}$$

Gleichung 53

ist, wobei $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ die reduzierte Masse der Stoßpartner ist. Die effektive Lebensdauer $\tau_{\text{eff}} = 1/A_k$ (A_k : Übergangswahrscheinlichkeit) des Niveaus E_k wird also durch die Stöße verkürzt. Dadurch wird die Linienbreite der Strahlung ebenfalls größer. Da die Linienbreite linear mit dem Druck ansteigt, nennt man diesen Effekt auch **Druckverbreiterung**. Sind nur Atome oder Moleküle derselben Sorte anwesend, nennt man das **Eigendruckverbreiterung**.

Sowohl elastische als auch inelastische Stöße führen also zu einer Linienverbreiterung, wobei die elastischen Stöße noch zusätzlich zu einer Linienverschiebung führen. Beide Prozesse kann man im Rahmen eines klassischen Modells eines harmonischen Oszillators betrachten. Die inelastischen Stöße ändern hier die Amplitude der Oszillatorschwingung. Dies kann man zusätzlich durch eine Dämpfungskonstante $\gamma_{\text{Stoß}}$ (außer der durch Strahlung bedingten Dämpfung γ_n) beschreiben und erhält dann ein Lorentz-Profil mit der Linienbreite $\delta\omega = \gamma_n + \gamma_{\text{Stoß}}$.

Die elastischen Stöße ändern hier nicht die Schwingungsamplitude, sondern durch Frequenzverstimmung während des Vorbeiflugs nur die Phase der Oszillatorschwingung. Deshalb nennt man sie auch Phasenstörungsstöße. Ist der Phasensprung während eines Stoßes groß genug, so besteht keine Korrelation mehr zwischen der Schwingung vor und nach dem Stoß, man erhält also auch voneinander unabhängige Wellenzüge, deren mittlere Länge von der mittleren Zeit zwischen zwei Stößen bestimmt wird.

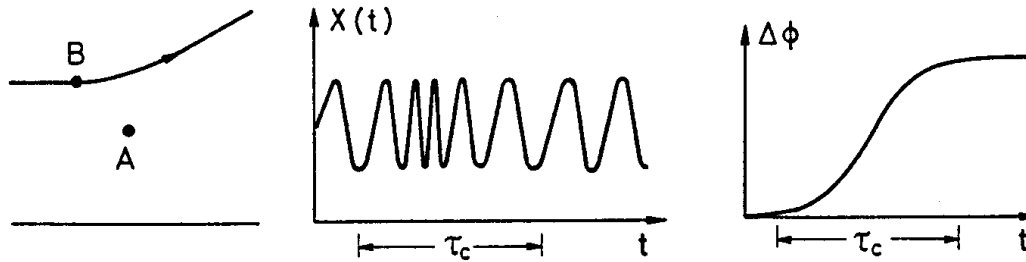


Abbildung 14: Klassisches Modell der Phasenstörung beim Stoß zw. angeregtem Atom A und Stoßpartner B

Als Ergebnis der elastischen Stöße erhält man den Ausdruck:

$$I(\omega) = I_0 \frac{\left(\frac{\gamma}{2} + N_B \cdot \bar{v} \sigma_b\right)^2}{\left(\omega - \omega_0 - N_B \bar{v} \sigma_s\right)^2 + \left(\frac{\gamma}{2} + N_B \bar{v} \sigma_b\right)^2},$$

Gleichung 54

wobei $\gamma = \gamma_n + \gamma_{inel}$ die Summe von natürlichen und durch inelastische Stöße bedingten Linienbreiten, N_B die Dichte der stoßenden Moleküle B, \bar{v} die mittlere Relativgeschwindigkeit und $I_0 = I(\omega'_0)$ die Intensität im Linienmaximum bei der verschobenen Frequenz $\omega'_0 = \omega_0 + N_B \bar{v} \sigma_s$ ist. Die Größen

$$\sigma_b = 2\pi \int_0^{\infty} [1 - \cos \Phi(R)] dR \quad \text{und} \quad \sigma_s = 2\pi \int_0^{\infty} [\sin \Phi(R)] dR$$

Gleichung 55

sind ein Maß für die Linienverbreiterung („broadening“) bzw. Verschiebung („shift“) durch die elastischen Phasenstörungsstöße. Während $\sigma_b > 0$, kann die durch σ_s beschriebene Linienverschiebung $\delta\omega = N_B \bar{v} \sigma_s$ je nach Stoßpartner B sowohl positiv als auch negativ sein. Die Frequenzverstimmung des Oszillators A während des Vorbeiflugs von B und damit die Phasenänderung $\Delta\Phi$ durch den Stoß hängt vom Wech-

selwirkungspotential $V(R)$ zwischen den Stoßpartnern ab. $V(R)$ bestimmt somit das Linienprofil. In Potentialkurvenbild (Abbildung 13) gehört zu jedem Abstand R bis $R + dR$ ein entsprechendes Frequenzintervall ν bis $\nu + d\nu$. Man verdeutliche sich die Intensitätsverteilung der stoßverbreiterten Spektrallinie und ihre Abhängigkeit von $V(R)$: Im thermischen Gleichgewicht ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Stoßpartner B den Abstand R bis $R + dR$ vom Atom A hat, proportional zum Volumen $4\pi R^2 dR$ der Kugelschale um A und außerdem proportional zum Boltzmann-Faktor $e^{-V(R)/kT}$.

Die Dichte der Stoßpaare AB mit dem Abstand R ist deshalb

$$n_{AB}(R)dR = CR^2 e^{-V(R)/kT} dR$$

Gleichung 56

Da die Intensität einer Spektrallinie proportional zur Dichte der absorbierenden bzw. der emittierenden Atome ist, entspricht dieser Dichteverteilung wegen

$$\nu = [V_i(R) - V_k(R)] / h \Rightarrow d\nu = [d(V_i - V_k) / dR] dR / h$$

Gleichung 57

eine spektrale Intensitätsverteilung z.B. einer Absorptionslinie

$$I(\nu)d\nu = C * R^2 e^{\left[\frac{-V_i(R)}{kT}\right]} \frac{d}{dR} [V_i(R) - V_k(R)] dR$$

Gleichung 58

Man setzt an dieser Stelle verschiedene Modellpotentiale $V(R)$ ein und vergleicht das Ergebnis der Rechnung mit den gemessenen Linienprofilen. Viele Rechnungen wurden mit einem Lennard-Jones-Potentialansatz

$$V(R) = \frac{a}{R^{12}} - \frac{b}{R^6}$$

Gleichung 59

gemacht, dessen Koeffizienten so bestimmt wurden, dass die Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung optimal wurde.

3.3.4 Vorgänge während eines Stoßes

Zwei isolierte Teilchen im Raum kann man durch zwei Hamiltonoperatoren \overline{H}_1 und \overline{H}_2 beschreiben. Diese Operatoren bestehen aus der Summe der elektronischen, Schwingungs-, Rotations-, Spin- und Translationsoperatoren^[22]:

$$\overline{H}_n = \overline{H}_{n,elec} + \overline{H}_{n,rot} + \overline{H}_{n,spin} + \overline{H}_{n,trans}$$

Gleichung 60

Nähern sich diese beiden Teilchen einander an, so schreibt man für das wechselwirkende System:

$$\overline{H} = \overline{H}_1 + \overline{H}_2 + \overline{V},$$

Gleichung 61

Außer den beiden Energiefunktionen der Teilchen tritt also noch das Wechselwirkungspotential \bar{V} auf. Dieses kann man als Summe der Wechselwirkungen aller Elektronen und Kerne beider Teilchen betrachten. Es wird folgendermaßen beschrieben:

$$\bar{V} = \sum_{i < 1} \sum_{k < 2} \frac{e_i e_k}{|R + r_k - r_i|} = \sum_{i < 1} \sum_{k < 2} \frac{e_i e_k}{r_{ik}}$$

Gleichung 62

Hier laufen die Suffixe i und k über die Elektronen und Kerne in Molekül 1 und 2. Es hängt also davon ab, wie sich beide Teilchen einander annähern. Einerseits, in welchem Winkel voneinander, bei nichtkugelförmiger Symmetrie und dann natürlich auch von der Rotation und Schwingung. Die Störung, die beim Stoß auftritt, hängt davon ab.

Moleküle nehmen Strahlung auf oder geben sie ab, dabei ändern sie ihren Energiezustand. Die Frequenz der beim Übergang $n \rightarrow m$ auftretenden Strahlung streut dabei um eine Mittelfrequenz^[23]:

$$\nu_{nm} = \frac{E_m - E_n}{h}$$

Gleichung 63

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist dann am größten, wenn $\nu_e = \nu_{nm}$ ist (ν_e ist hier die auftretende Strahlung) und nimmt mit zunehmenden Abstand ab.

Die Halbwertsbreite $\delta\nu$ ist umgekehrt proportional zu der mittleren Lebensdauer τ :

$$2\pi\delta\nu = \frac{1}{\tau}$$

Gleichung 64

Und diese ist wiederum umgekehrt proportional zur dritten Potenz der bei dem Übergang auftretenden Frequenz:

$$\frac{1}{\tau} \approx \frac{\nu^3}{c^3 \hbar} \mu_{nm}^2$$

Gleichung 65

Hier ist μ_{nm}^2 das Übergangsmoment.

Die Halbwertsbreite hängt also von der mittleren Lebensdauer der Teilchen ab. Und diese wiederum vom Übergangsmoment.

Wird dieser Übergang durch die Wechselwirkung zweier Teilchen beim Stoß gestört, ändert sich auch das Übergangsmoment und damit auch die Lebensdauer und Halbwertsbreite. Wie stark, hängt von der Wechselwirkung beider Teilchen ab.

3.3.5 Homogene und inhomogene Linienverbreiterung

Ist die Wahrscheinlichkeit für die Emission bzw. Absorption von Licht der Frequenz ω , die einen bestimmten Übergang bewirkt für alle Moleküle bei einem Übergang gleich groß, so nennt man das Strahlprofil **homogen** und die entsprechende Emissions- oder Absorptionslinie auch **homogen verbreitert**. Als Beispiel kann man hier die natürliche Linienverbreiterung ansehen. Ein weiteres Beispiel hierfür ist die Stoßverbreiterung.

Ein Beispiel für die **inhomogene** Verbreiterung ist die Dopplerverbreiterung. Hier ist die Wahrscheinlichkeit für die Emission nicht für alle Moleküle gleich groß, sondern ist für jede Geschwindigkeit eines Moleküls verschieden.

4.0 Apparate und Methoden

4.1 Halbleiterlaser

Wenn man durch die Grenzschicht zwischen einem p- und einem n-dotierten Halbleiter in Durchlassrichtung einen Strom schickt, rekombinieren Elektronen und Löcher in der pn-Grenzschicht und strahlen die Rekombinationsenergie in Form von Licht aus^[12].

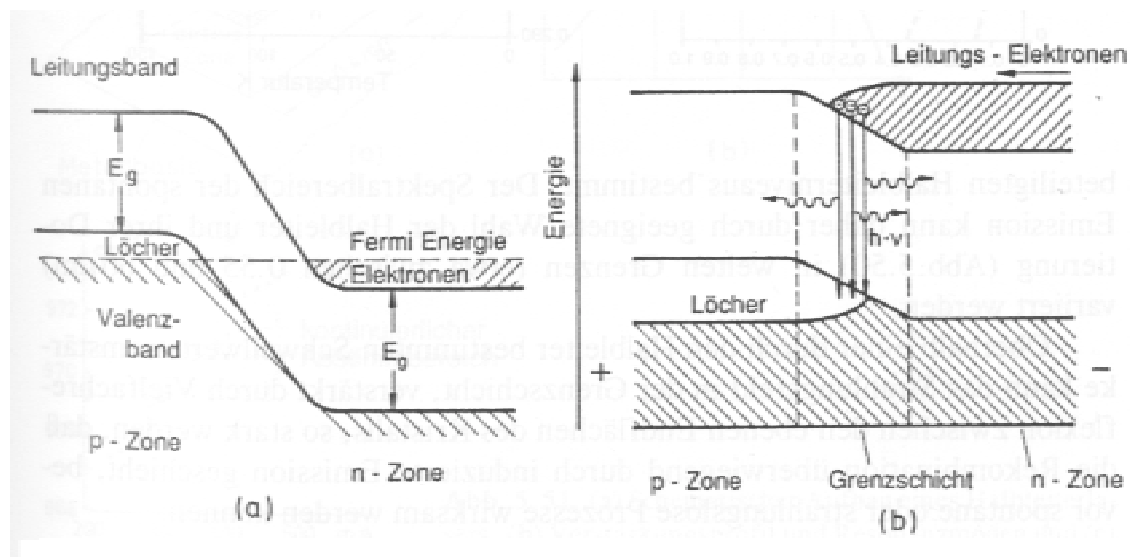


Abbildung 15: Schematische Darstellung zur Illustration des Grundprinzips eines Halbleiterlasers (a) pn-Grenzschicht ohne äußere Spannung, (b) in Durchlassrichtung angelegte äußere Spannung

Die Linienbreite dieser spontanen Emission beträgt einige hundert cm^{-1} , und ihre Wellenlänge ist durch die Energiedifferenz zwischen den an der Emission beteiligten Halbleiterniveaus bestimmt. Der Spektralbereich der spontanen Emission kann daher durch geeignete Wahl der Halbleiter und ihrer Dotierung in weiten Grenzen (etwa zwischen $0,55$ und $60 \mu\text{m}$) variiert werden. Oberhalb einer durch den Halbleiter bestimmten Schwellwertstromstärke kann das Strahlungsfeld in der Grenzschicht, verstärkt durch Vielfachreflexion zwischen den ebenen Endflächen des Kristalls so stark werden, dass die Rekombination überwiegend durch induzierte Emission geschieht, bevor strahlungslose Prozesse wirksam werden. Die Wellenlänge der Laseremission

ist durch den Spektralbereich des Verstärkungsprofils und durch die Eigenresonanz des Resonators bestimmt.

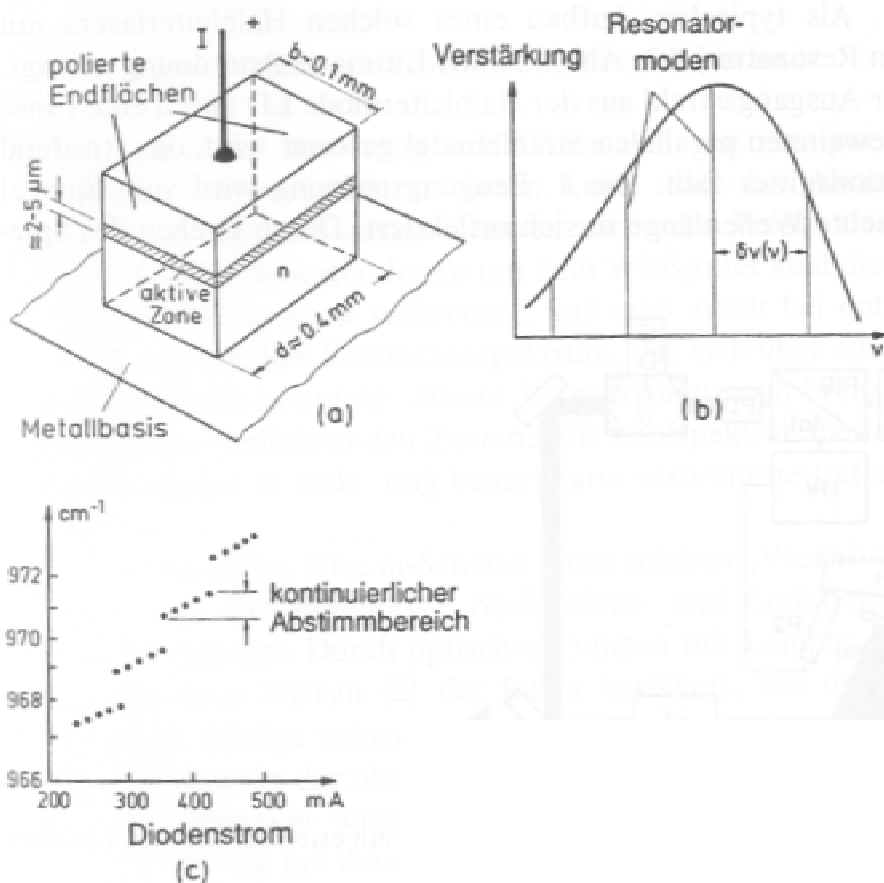


Abbildung 16: (a) schematischer Aufbau eines Halbleiterlasers (b) Verstärkungsprofil und Resonanzmoden (c) Modensprünge beim Durchstimmen eines kontinuierlichen PbSe-Halbleiterlasers

Werden die polierten Endflächen des Halbleiterkristalls als Resonatorspiegel verwendet, so ist der freie Spektralbereich $\delta\nu \approx c/(2nL)$ wegen der kurzen Resonatorlänge L sehr groß. Für $L = 1 \text{ mm}$ ergibt sich $\delta\nu \approx 6,1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ bei einem Brechungsindex $n=3$. Innerhalb des Verstärkungsprofils liegen daher nur wenige Moden. Zur Wellenlängendurchstimmung kann man alle Parameter ausnutzen, die den Energieabstand zwischen den Laserniveaus ändern. Meistens werden eine Temperaturänderung, eine Variation des Diodenstroms, ein äußeres Magnetfeld oder die Anwendung von mechanischem Druck auf den Halbleiter benutzt, um eine Wellenlängenschiebung zu bewirken. Im Allgemeinen erreicht man aber damit keine echte kontinuierliche Wellenlängendurchstimmung über den gesamten, im Prinzip möglichen

Bereich. Nach einer kontinuierlichen Verstimmung von wenigen Wellenzahlen treten diskontinuierlich Modensprünge auf, die daher rühren, dass die Resonatormoden nicht synchron mit den Verstärkungsprofilen verschoben werden.

Bei der Wellenlängendurchstimmung durch Variation des Diodenstroms beeinflusst die resultierende Temperaturänderung ΔT sowohl den Brechungsindex n , als auch den Energieniveauabstand ΔE . Die Resonatoreigenfrequenz $\nu = mc/2nL$ ($m \in \mathbb{N}$) verschiebt sich um

$$\Delta \nu = \frac{\partial \nu}{\partial n} \frac{dn}{dT} \Delta T + \frac{\partial \nu}{\partial L} \frac{dL}{dT} \Delta T = -\nu \left(\frac{1}{n} \frac{dn}{dT} + \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \right) \Delta T,$$

Gleichung 66

wobei der 1. Term im allgemeinen viel größer als der zweite ist. Das Maximum des Verstärkungsprofils verschiebt sich aber (durch die Veränderung des Bandabstandes und der Fermienergie mit der Temperatur) wesentlich stärker als die Resonatorfrequenz ν . Sobald dieses Maximum während der Temperaturänderung die nächste, ursprünglich nicht oszillierende Mode eingeholt hat, ist die Verstärkung für diese Mode stärker geworden und die Laseremission springt auf diese Mode über.

Wenn man nun eine echte kontinuierliche Durchstimmung erreichen will, nimmt man äußere Resonatorspiegel, deren Abstand man kontrollieren kann. Der Modenabstand wird hier durch die größere Resonatorlänge L kleiner und man muss zusätzlich wellenlängenselektierende Elemente in den Resonator einbringen, um einen Einmodenbetrieb zu gewährleisten. Außerdem muss man die Endflächen der Dioden entspiegeln, um Reflexionsverluste zu vermeiden und um zu verhindern, dass die Diodenendflächen als 2. Resonator wirken.

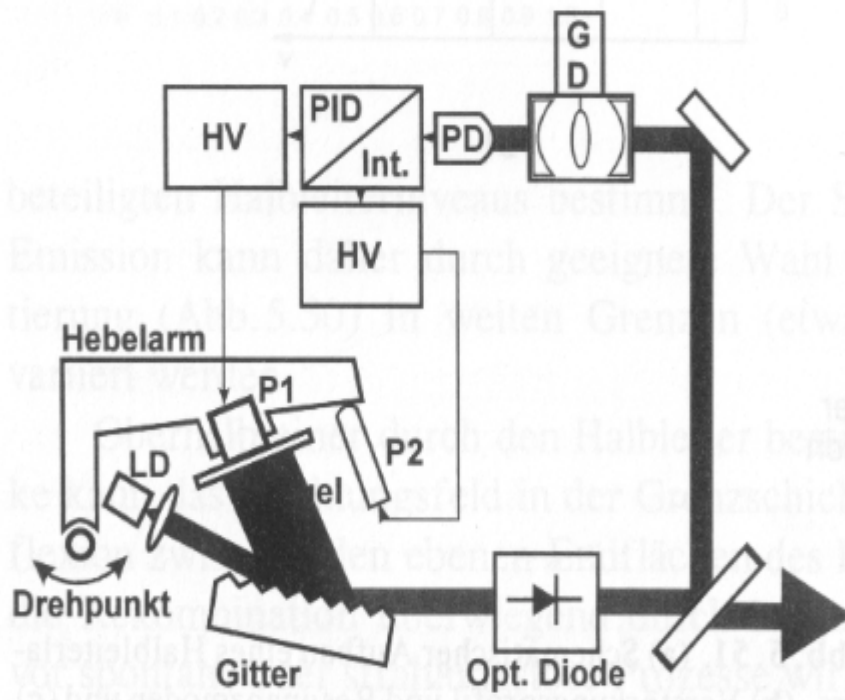


Abbildung 17: Durchstimmbarer Ein-Moden-Halbleiterlaser mit externem Resonator in einer Littman-Anordnung

4.2 Gitter und Monochromatoren

Um die Strahlung einer Lichtquelle aufzulösen, braucht man Hilfsmittel. Man kann die Strahlung durch ein Prisma oder einen Monochromator aufspalten^[12].

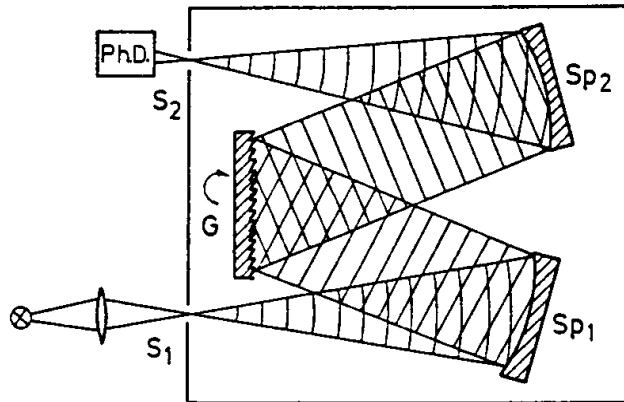


Abbildung 18: Gittermonochromator

Ein Monochromator ist ein Gitterspektrograph, d.h. man trennt die eintretende Strahlung durch ein Reflexionsgitter auf. Dieses besteht aus sehr vielen (ca. 10^5) kleinen Furchen, die parallel in eine Glasunterlage geritzt sind

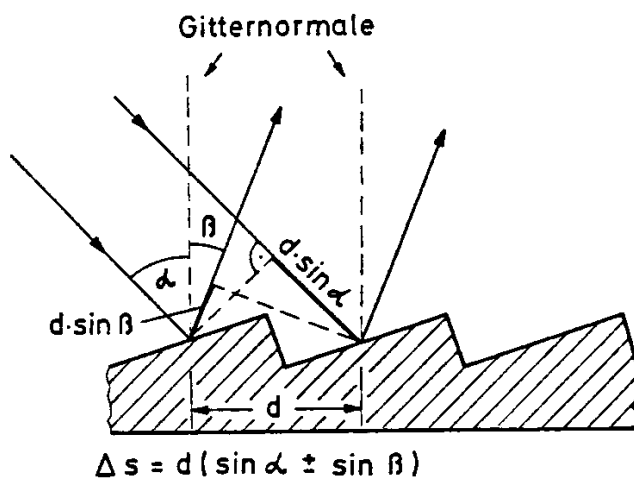


Abbildung 19: zur Illustration der Gittergleichung

und das eintretende Licht reflektieren. Diese Furchen kann man auch als kohärente Lichtquellen ansehen, deren reflektierte Anteile sich kohärent überlagern und je nach Richtung und Wellenlänge zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz führen. Ist α der Einfallswinkel der ebenen Welle gegen die Gitternormale, so erhält man als konstruktive Interferenz für alle Richtungen β , für welche die Gittergleichung ($d(\sin \alpha + \sin \beta) = m\lambda$) gilt. Der Winkel β ist positiv, wenn er auf derselben Seite der Gitternormalen liegt wie α , sonst ist β negativ. Die ganze Zahl m heißt Interferenzordnung.

4.3 Halbleiterdetektoren

Für spektroskopische Probleme ist der empfindliche Nachweis von Licht und die genaue Messung seiner Intensität von zentraler Bedeutung^[12].

In dieser Arbeit wurde ein Halbleiterdetektor (auch als Photodiode bezeichnet) verwendet, bei der durch Bestrahlung mit Licht ein Photostrom induziert wird.

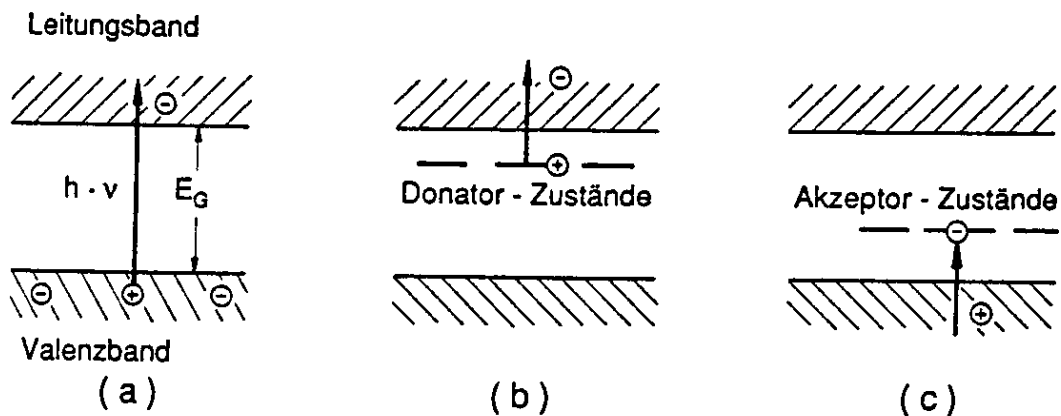


Abbildung 20: direkte Bandabsorption in einem undotiertem Halbleiter (a) und Übergänge durch Photoabsorption zwischen Störstellen (Donatoren (b) und Akzeptoren (c)) und Leitungs- und Valenzband

Die Photospannung eines reinen Halbleiters lässt sich wie in Abbildung 20 ansetzen. Durch Absorption eines Photons mit $h\nu > E_G$ kann ein Elektron den Bandabstand E_G überwinden und aus dem Valenzband ins Leitungsband gebracht werden. Hier können sowohl das entstandene Loch als auch das bewegliche Elektron zur Leitung bei-

tragen. Die Wahrscheinlichkeit für eine solche Absorption hängt von den Zustandsdichten im Valenz- und Leitungsband ab. Durch Dotierung von Halbleitern mit Atomen, deren Wertigkeit größer (Donatoren) oder geringer (Akzeptoren) als die der Wirtsgitteratome sind, werden neue Elektronenzustände innerhalb der Bandlücke geschaffen, so dass die Lichtabsorption bereits bei kleineren Photonenenergien einsetzen kann. Um thermische Effekte auszuschließen, also dass thermische Strahlung eine Spannung verursacht, werden die Detektoren oft gekühlt. Der hier verwendete Indium-Antimon-Detektor wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

4.4 Die Befüllungsapparatur

Monomerer Formaldehyd ist ein sehr reaktives Gas. Spuren von Wasser oder anderen polaren Verbindungen führen zur schnellen Polymerisation. Deswegen wurde eine Vakuumapparatur aufgebaut, die durch entsprechende Vakuumdichtigkeit die Polymerisation verhindern kann. Die in der Abbildung skizzierte Apparatur wird durch eine Öldiffusionspumpe Leybodiff 170 (Leybold) mit einer zweistufigen Ölpumpe Typ Pascal 2010 (Alcatel) als Vorpumpe evakuiert.

Der Druck in der Apparatur kann mit einem Quecksilberdifferenzmanometer (0,5 – 760 Torr), zwei Kapazitätsmanometern Typ Baratron (MKS Instruments, 0,05-10 Torr und 0,5 bis 1000 Torr), einem Thermovac (10^{-3} bis 10^3 mbar) und einer Kaltkathode (10^{-2} mbar bis 10^{-8} mbar, Balzers-Pfeiffer) gemessen werden. Die Formaldehydabfüllung wurde mit den Baratrons überwacht. Das erreichte Endvakuum liegt bei $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Die Bedingungen waren ausreichend, um eine Polymerisation des Formaldehyds zu vermeiden.

Zusätzlich konnten noch über ein Nadelventil Fremdgase zur Messung der Fremdverbreiterung eingefüllt werden. Da die Apparatur gleichzeitig für zwei verschiedene Experimente genutzt wurde, kam es zu Verzögerungen bei der Fremdgasabfüllung. Deswegen wurde noch ein Pumpstand zur Fremdgasabfüllung aufgebaut. Dieser bestand aus einer Edwardsdiffusionspumpe 63/150M und einer Edwards-Drehschieberölpumpe „Rotary Pump RVS“. Zur Druckmessung diente ein Baratron (0-1000 mbar) und eine Kaltkathode.

Druckverbreiterung von Spektrallinien

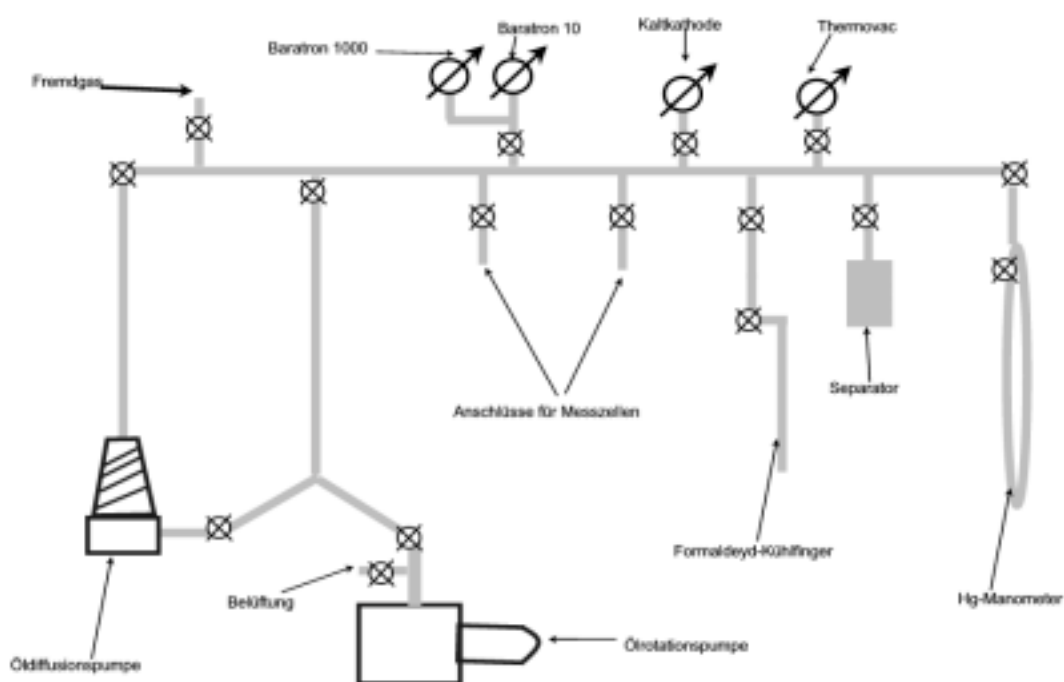


Abbildung 21: Die Vakuumanlage zur Befüllung mit Formaldehyd

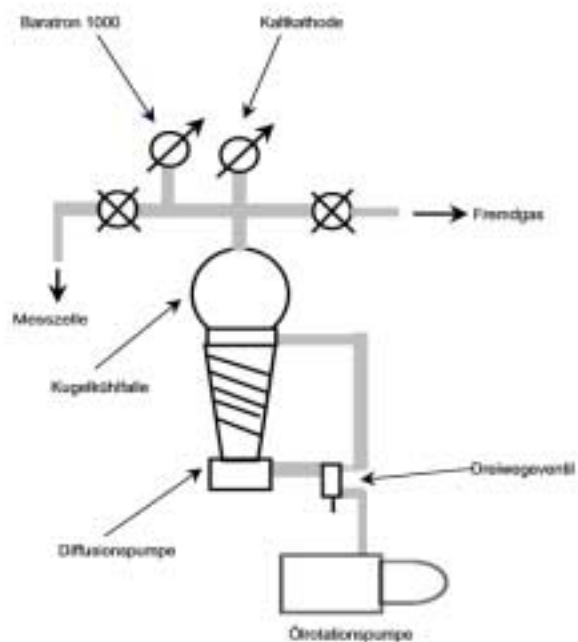


Abbildung 22: Vakuumanlage zur Befüllung mit Fremdgas

4.5 Die Messapparatur

Zur Messung der Absorption wurde ein Diodenlaser der Firma Laser Analytics verwendet. Die Dioden befinden sich hier in einem Dewar, Typ L5736 (dieser wird zum Erreichen der Betriebstemperatur der Dioden mit N_2 (l) gekühlt und alle 90 Tage auf einen Enddruck von unter $2 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert.) . Die Steuerung der Diode erfolgt durch einen Controller Typ L5830. Der Strahl der Diode wird mit einem Hohlspiegel gesammelt und in einen Monochromator Typ L5120 geleitet. Für die Verbreiterungsmessung wird der Monochromator nicht benutzt, nach Messen der Wellenlänge des emittierten Lichts wurde eine Spiegeleinheit entfernt, um eine größere Leistung des Strahles zu erreichen. Nach dem Monochromator wird der Strahl durch die Messzelle über einen Spiegel und Hohlspiegel auf einen InSb-Detektor (J10-m20403-R-01M-10, 1mm^2 Detektoroberfläche, 10 Grad Öffnungswinkel, Judson Technologies) geschickt. Das hier erhaltene Signal wird durch einen Vorverstärker (PA750, 150kHz; EG&G Instruments) verstärkt und an ein Oszilloskop (Tektronix) weitergegeben. Die Triggerung erfolgt durch das vom Controller gelieferte Referenzsignal zum Anfang einer Rampe. Die Messdaten werden nun über Schnittstelle an den Messrechner weitergegeben und zur weiteren Bearbeitung digital gespeichert. Die Messung der Wellenlänge erfolgt über ein Germanium-Etalon mit $0,05\text{ cm}^{-1}$ Fringeabstand. Zur Messung der Intensität des Laserstrahls ist dem Detektor ein Chopper vorgeschaltet.

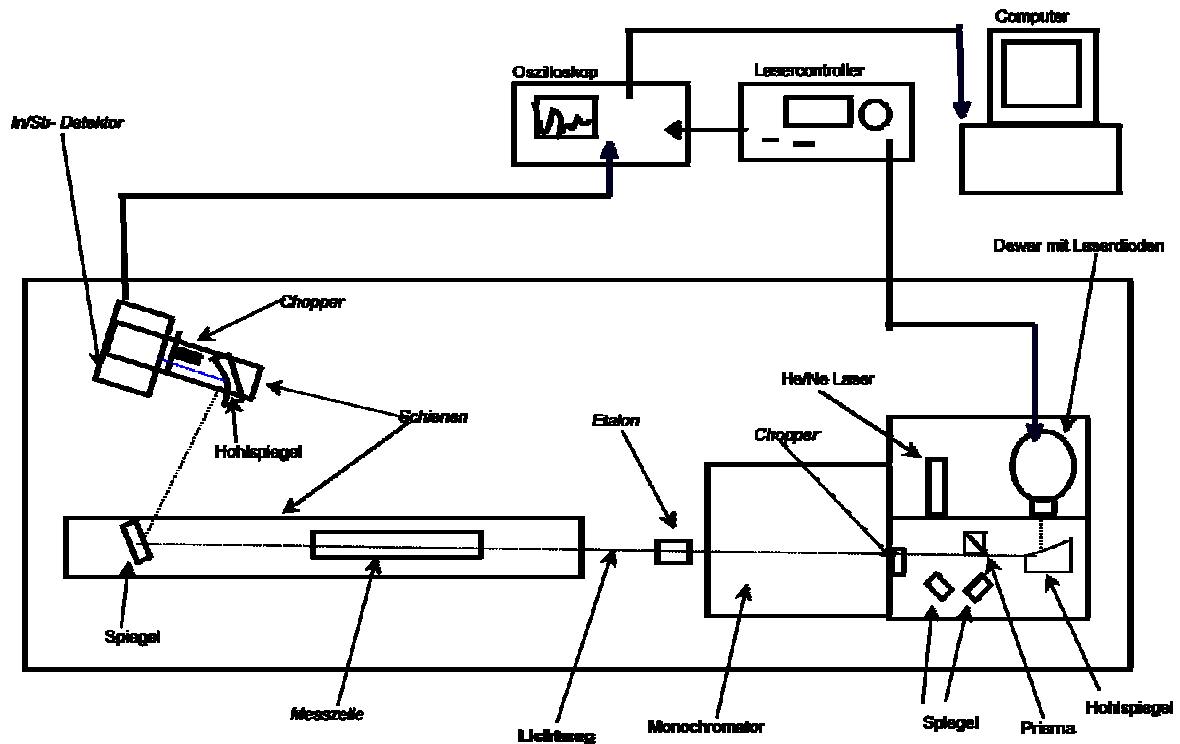


Abbildung 23: Schematische Zeichnung der Messanordnung

4.6 Der Aufbau der Zellen

Zur Messung der Linienbreiten wurden mehrere Zellen aufgebaut. Der grundsätzliche Aufbau der Messzellen besteht aus einem Glasrohr, einem Teflonhahn und zwei Calciumfluoridfenstern. Durch die Variation des Formaldehyddruckes ergaben sich Probleme mit der Sättigungsverbreiterung, bei höheren Drücken mussten kürzere Weglängen in der Zelle genommen werden, um eine auswertbare Halbwertsbreite zu erreichen. Die Längen der Zellen betragen deshalb 50; 30; 5 und 2 cm.

Als Material für die Fenster wurde CaF_2 gewählt, dieses geschah aus mehreren Gründen. Zum einen ist Calciumfluorid in dem benutzten Wellenlängenbereich (ca. $3,6 \mu\text{m}$) durchlässig, zum anderen ist es im Gegensatz zu Kochsalz nicht hygroskopisch und deshalb auch leichter aufzubewahren. Die Fixierung der Fenster auf dem Glas-

Druckverbreiterung von Spektrallinien

rohr erfolgte mit dem Zweikomponentenkleber „UHU plus endfest“. Die Fenster wurden nicht in einem Winkel von 90° zur Hauptachse der Zelle befestigt, um eine Reflexion von auftreffendem Licht in die ursprüngliche Richtung zu vermeiden, deshalb waren die Fenster um wenige Grad geneigt. Um Etaloneffekte zu vermeiden, wurden die Fenster nicht parallel, sondern windschief zueinander montiert.



Abbildung 24: die 5cm-Zelle

4.7 Darstellung von Formaldehyd

Der monomere Formaldehyd wird nach R. Spence und W. Will^[13] durch thermische Depolymerisation des polymeren Paraformaldehyds (Merck, Darmstadt) bei 120° C dargestellt. Das Produkt der Spaltung ist monomerer Formaldehyd, verunreinigt mit Wasser, kurzkettigen Polyoxymethylenverbindungen und Trioxan. Deshalb muss noch eine Reinigung durch fraktionierte Destillation erfolgen, da die Verunreinigungen wieder zur Polymerisation führen können. Dies geschieht in einem aus drei U-Rohren bestehenden Separator, dessen oberer Teil auf 100°C geheizt wird, während der untere Teil in Methanol/Trockeneis eintaucht. Hier kondensieren die Verunreinigungen aus. Die erste Fraktion des Produkts wird durch die Ölrotationspumpe abgezogen. Danach wird der monomere Formaldehyd in einem Kühlfinger unter flüssigem Stickstoff (N₂ (l)) kondensiert. Dieser wird darauf nochmals umkondensiert, indem man den Kolben in Methanol/Trockeneis stellt und das Produkt in einen zweitem Kühlfinger in N₂ (l) auffängt. Die Aufbewahrung des Produktes erfolgt unter N₂ (l).

Die Heizung des Kolbens und des Separators erfolgt elektrisch durch Heizdrähte, mit denen die Apparatur umwickelt ist. Die Temperatur wird durch einen NTC (Halbleiter mit abnehmendem Widerstand bei steigender Temperatur) gemessen. Zur thermischen und elektrischen Isolation sind die geheizten Bereiche mit Glasfaserband umwickelt.

Zum Abfüllen des Produktes wird die Kühlung des mit Formaldehyd gefüllten Kühlfingers entfernt. Der auftauende und in den Gaszustand übergehende Formaldehyd expandiert in die evakuierte Apparatur mit Messzelle. Bei gewünschtem Druck wird der Hahn des Kühlfingers geschlossen und der Kühlfinger wieder mit N₂ (l) gekühlt. Danach wird der Absperrhahn der Messzelle nach zwei Minuten bei konstantem Druck geschlossen.

4.8 Lage und Auswahl der Linie

Die gemessene Linie befindet sich bei $2770,5452 \text{ cm}^{-1}$ [14; 15]. Sie stellt einen $4_{14} \leftarrow 5_{15}$ Übergang dar, hat also $\Delta J = 1$ und $\Delta K = 0$, entstammt also einem R-Zweig.

Auswahlkriterien für die gewählte Linie waren folgende:

Die Linie musste sich soweit isoliert befinden, dass bei größerer Verbreiterung keine Überlagerung mit benachbarten Linien stattfindet. Die Linie sollte sich außerdem in der Nähe eines charakteristischen Bereichs befinden, so dass man sie leicht identifizieren konnte, da die Diode des Lasers nicht kontinuierlich strahlte, sondern sich immer wieder veränderte. Man musste also öfter Temperatur und Stromstärke verändern.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit mehreren Linien experimentiert, die Tendenzen zur Druckverbreiterung stimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die erhaltenen Daten gelten aber nur für die angegebene Linie.

In Abbildung 25 sieht man einen Ausschnitt aus dem Übersichtsspektrum (vgl. Kapitel 5.2), dieses ist bei hohem Druck aufgenommen. Dadurch stimmen die Intensitätsverhältnisse der Linien nicht überein, die kleine Linie links der gemessenen Linie geht bei den Messbedingungen im Grundrauschen unter.

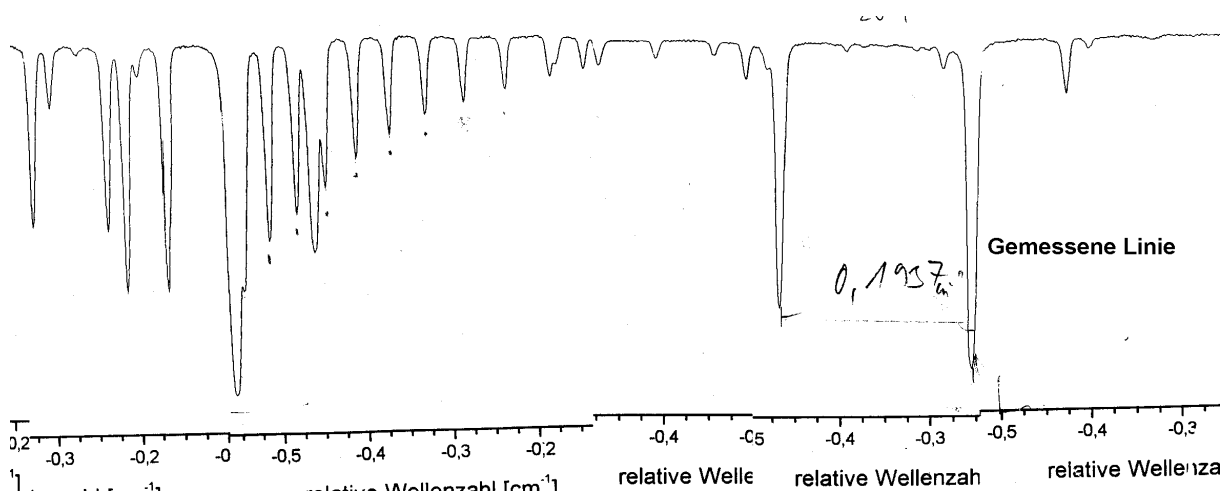


Abbildung 25: Ausschnitt aus dem Übersichtsspektrum mit der gemessenen Linie

4.9 Messwertaufnahme

Zur Vorbereitung einer Messung musste zuerst der Strahlengang justiert werden. Mit Hilfe des zuschaltbaren He-Ne-Lasers wurde zuerst der Weg durch den Monochromator, durch die Messzelle und auf den Detektor kontrolliert und eventuell nachjustiert. Nach Einschalten des Stromes des Diodenlasers (Die Heizung lief schon ca. 5 Minuten, um eine konstante Temperatur des Diodenraumes zu ermöglichen) wurden zuerst die Einstellungen des Hohlspiegels an der Diode durch Manipulieren der Justierschrauben optimiert. Hierzu lief der eingebaute Chopper, und man stellte ihn auf das Maximum des am Detektor erhaltenen und am Oszilloskop angezeigten Sinus-signals ein. Danach wurde die Einstellung des Sammelspiegels vor dem Detektor ebenfalls auf ein Maximum optimiert.

Nun wurde am Laser die Stromversorgung auf Rampe umgestellt, d.h. es wurde ein Sägezahnprofil eingestellt. Durch lineares Erhöhen des Stromes über einen eingestellten Stromwert und Absinken auf diesen (Frequenz 115 Hz) wird so ein kontinuierliches Abfahren des gewünschten Wellenlängenbereiches ermöglicht. Je nach Breite der Linie lag die Größe der Rampe zwischen 10 und 20 mA, eine kleinere Rampe war wegen der Nichtlinearität des Sägezahnes am Rand nicht möglich, größere Rampen ergaben sich durch verbreiterte Linien, da für die Auswertung der Linie ein größerer Grundlinienbereich notwendig war. Jetzt wurde bei integriertem Monochromator die Linie gesucht, die Rampe befand sich hier zwischen 25 und 40 mA, um die Linie durch die benachbarten Strukturen zu identifizieren. Eine weitere Kontrolle war die Wellenzahleinstellung des Monochromators.

Die Rampe wurde nun auf das nötige Maß reduziert. Wenn sich die Rampe nun am Rande einer Lasermode befand oder sich eine Doppelmode ergab, wurde durch Ändern der Temperatur und der Stromstärke nach einer besseren Kombination dieser Parameter gesucht. Typische Einstellungen waren zwischen 500 und 700 mA und zwischen 88 und 92 K.

Der Monochromator wurde darauf durch Entfernen der zentralen Spiegeleinheit deaktiviert, um eine bessere Leistungsausbeute zu erreichen, eventuell wurde der Hohlspiegel am Detektor noch nachjustiert.

Die Linie wurde durch Veränderung des Stromes jetzt auf die Mitte des Oszilloskops gebracht und das am Oszilloskop erhaltene Bild je nach Stärke des Rauschens mindestens zwanzigmal zur Mittelung mit dem Messrechner aufgezeichnet und als ASCII-Tabelle abgespeichert. Hierzu diente ein von Dipl.-Chemiker Joachim Lamp entwickeltes Programm^[16].

Danach wurde der Chopper vor dem Detektor eingeschaltet, damit man ein Maß für die Totalintensität des Strahles I_0 hatte. Hiervon wurden nun mindestens 15 Aufnahmen gemacht.

Nach Ausschalten des Choppers wurde die Messzelle entfernt und das Etalon in den Strahlengang gebracht. Hiervon wurden mindestens 10 Aufnahmen gemacht.

4.10 Messwertaufbereitung

Die bei den Messungen erhaltenen Daten wurden mit Microcal OriginTM importiert und bis auf die Chopperbilder (der Chopper lief nicht synchron zur Frequenz der Rampe, deshalb konnten sich Schwankungen in der Intensität ergeben, darum mussten mehrere Chopperbilder übereinandergelegt werden, um die richtige Intensität zu ermitteln) zur Verminderung des Rauschens gemittelt.

Zuerst wurde nun bei der Etalonaufnahme der Abstand zwischen zwei Maxima bzw. Minima gemessen, um in einen Faktor für die Skala des Oszilloskops zu erhalten.

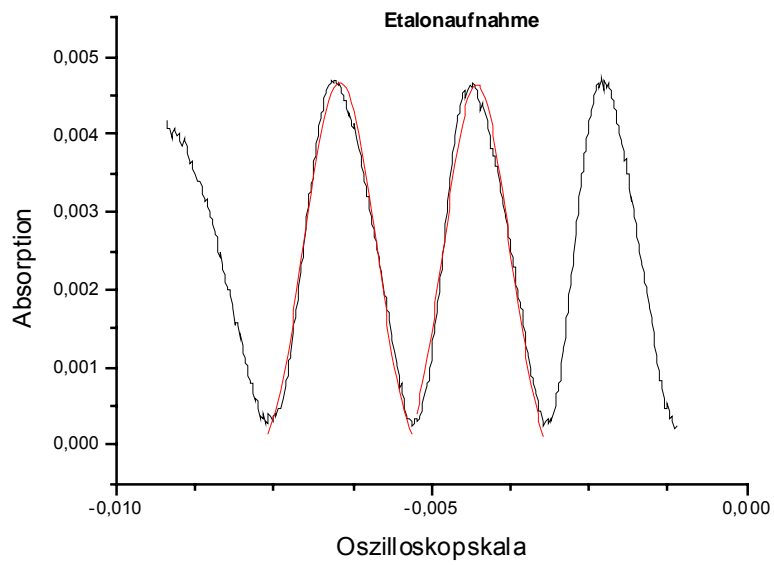


Abbildung 26: Etalonaufnahme

Ähnlich wurde bei den Aufnahmen des Choppers verfahren, nur dass man hier den Intensitätsunterschied beim Schließen des Strahlengangs nahm, was I_0 ergibt, um die Absorption später mit dem hier erhaltenen Wert normieren zu können.

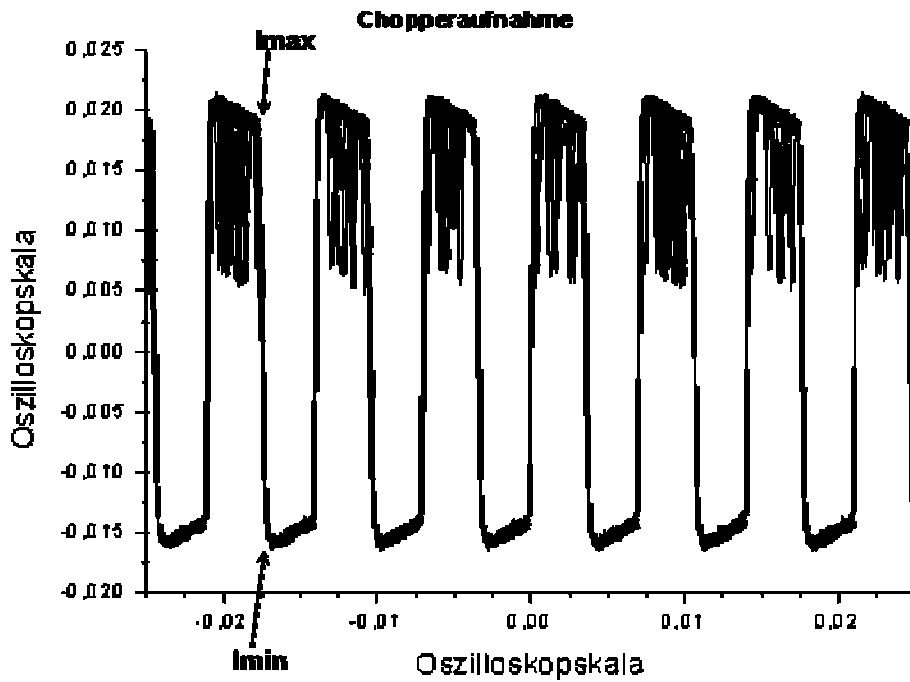


Abbildung 27: Chopperaufnahme

Bei den Aufnahmen der Linie wurde zuerst die X-Achse mit dem Faktor aus den Eta-Ionbildern multipliziert, um eine relative Wellenzahlskala zu erhalten.

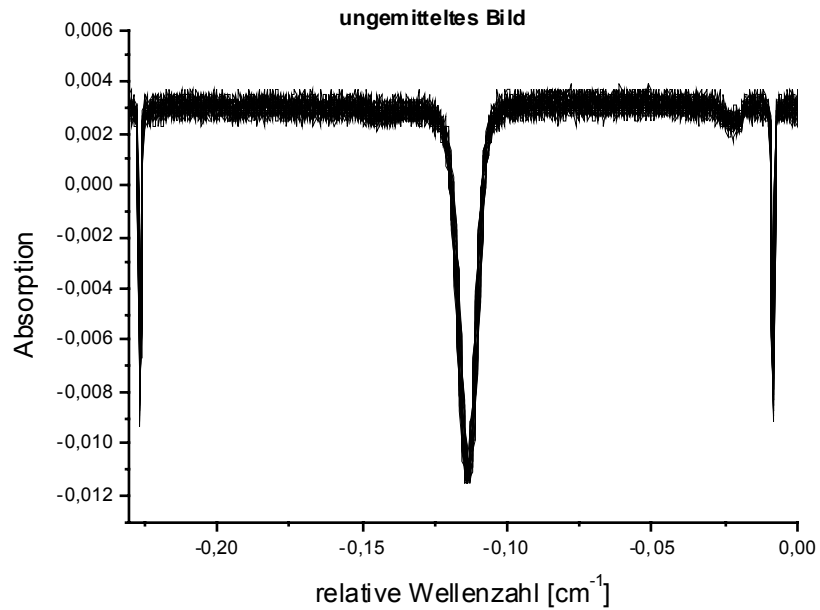


Abbildung 28: Ungemittelttes Linienbild

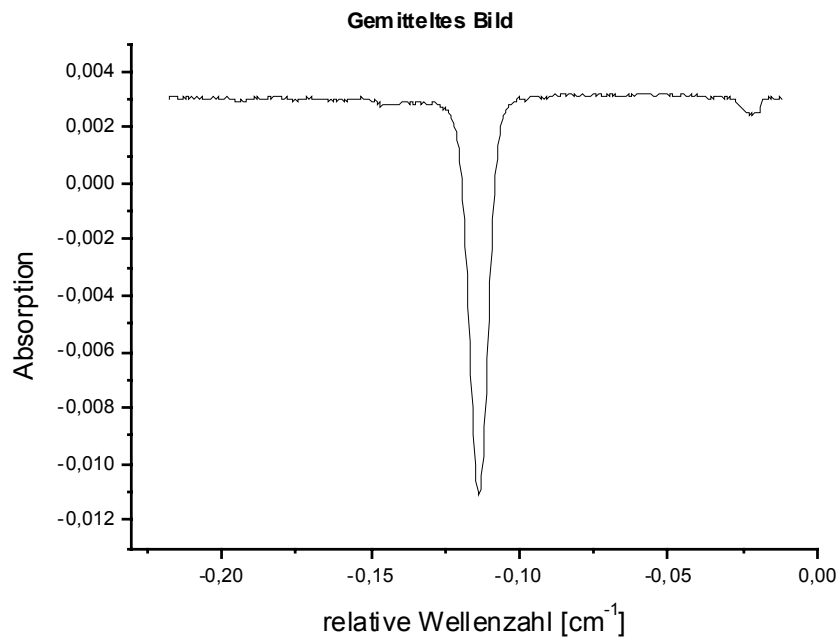


Abbildung 29: gemittelttes Linienbild

Druckverbreiterung von Spektrallinien

Bei den gezeigten Schaubildern wurde eine Grundlinie eingefügt und von dem Graph abgezogen, da die Grundlinie nicht bei Null lag. Die Werte wurden jetzt durch den Wert I_0 aus den Chopperbildern geteilt, um eine relative Absorption zu erhalten. Danach addierte man mit 1, um ein Transmissionsschaubild zu erhalten.

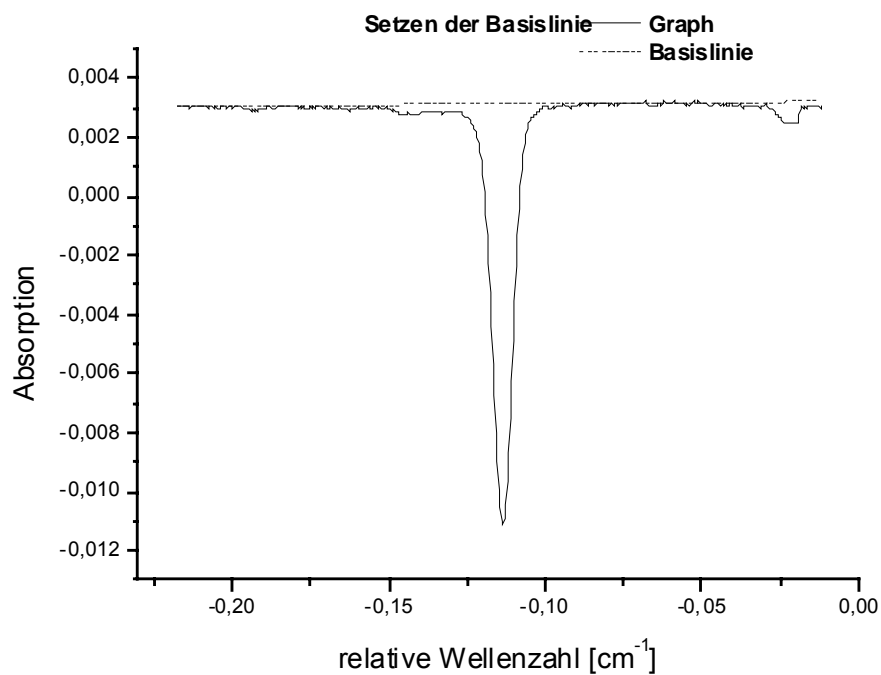


Abbildung 30: Schaubild nach Einfügen der Basislinie

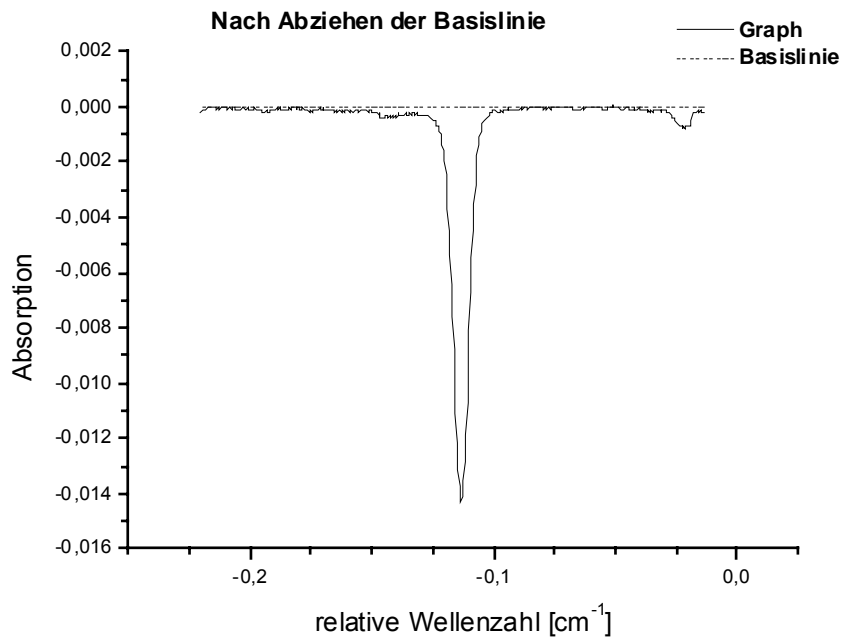


Abbildung 31: Schaubild nach Abziehen der Basislinie

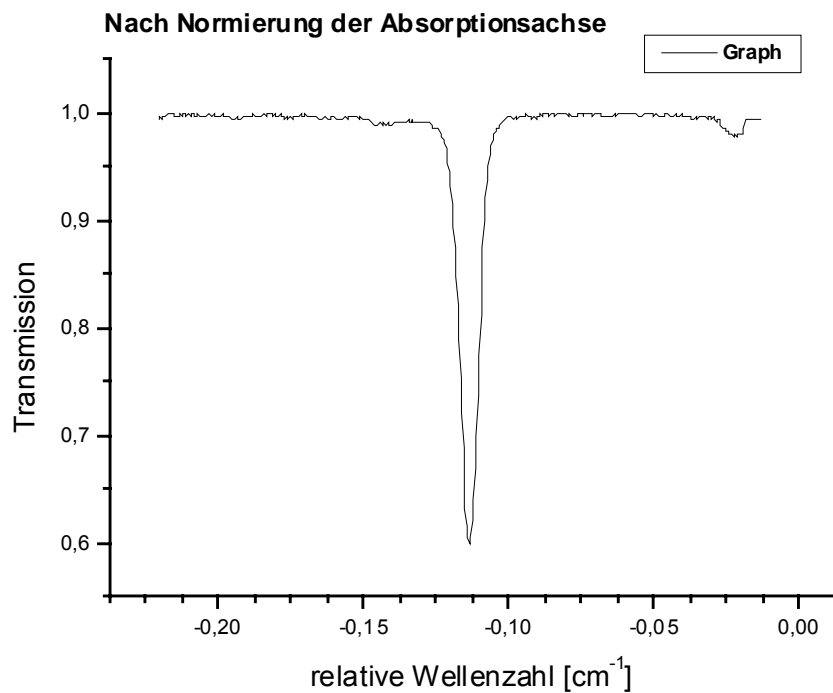


Abbildung 32: Schaubild nach Intensitätsnormierung

Um die tatsächliche Absorption nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz ($I=I_0e^{-\epsilon cd}$) zu erhalten, wurde nun der natürliche Logarithmus gebildet.

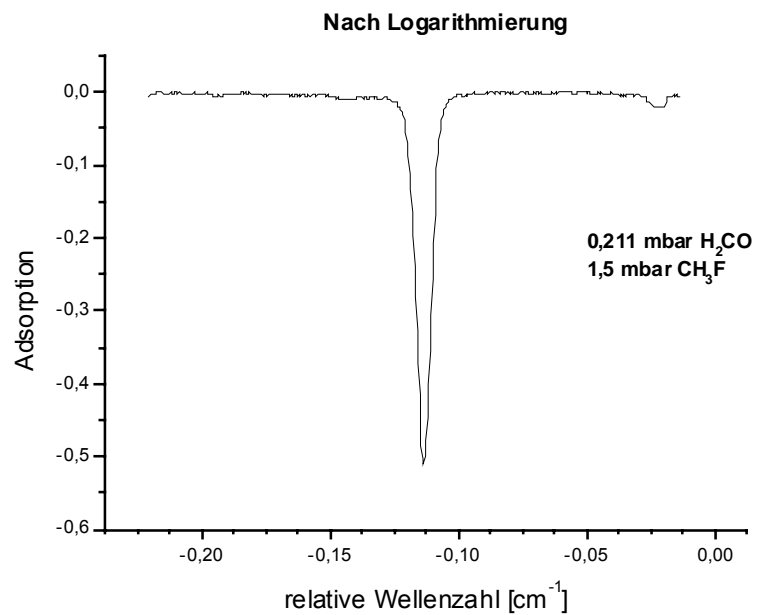


Abbildung 33: Schaubild nach Logarithmierung

Die erhaltenen Graphiken wurden nun so ausgedruckt, dass die Linien im Schaubild so breit wie möglich waren. Die Halbwertsbreite (FWHM, Full Width at Half Maximum) wurde manuell mit einer Schieblehre ermittelt und die Werte zur weiteren Verarbeitung in den Computer eingegeben.

4.11 Vorgehensweise bei Verbreiterungsmessungen

Als erstes wurde die Formaldehydlinie (0,206 bis 0,212 mbar) ohne Fremdgas vermessen. Danach wurde zwischen 1 und 2 mbar Fremdgas zusätzlich eingefüllt, dieser Druck gab im allgemeinen noch keine messbare Verbreiterung. Standardmäßig wurde dann der Fremdgasdruck bei der nächsten Füllung auf 10 mbar erhöht. Hier ergaben sich erste Änderungen. Bei erwarteter „schwacher“ Verbreiterung wurden in Schritten von jeweils ca. 50, 150, 200, 300 mbar die nächsten Füllungen vorgenommen, bis die relative Absorption auf unter 10% abfiel.

Bei erwarteter „stärkerer“ Verbreiterung wurden kleinere Schritte gewählt, bzw. auch mit neuer Formaldehydfüllung (mit dem gleichen Druck) und 5 mbar Fremddruck als Zwischenschritte gemessen.

Auch konnte es vorkommen, dass Spektrallinien des Fremd gases auftauchten. Hier wurden ebenfalls kleinere Schritte gewählt, und wenn die Linien mit der Formaldehydlinie zusammenfielen, das Fremd gas bei identischen Drücken vermessen, um sie von der vorher erhaltenen Mischlinie abzuziehen.

4.12 Verwendete Gase

Die in dieser Arbeit benutzten Gase sind in der unten stehenden Tabelle mit Hersteller und Reinheit zusammengefasst, sie kamen aus Beständen des Physikalisch-Chemischen Instituts.

<u>Gasart</u>	<u>Reinheit</u>	<u>Lieferant</u>
Stickstoff	2.6	Messer Griesheim
Wasserstoff	3.0	Messer Griesheim
Sauerstoff	5.6	Messer Griesheim
Argon	5.0	Messer Griesheim
Helium	5.6	Messer Griesheim
Lachgas	2.0	Messer Griesheim
Deuterium	2.0	Messer Griesheim
Methan	2.5	Messer Griesheim
Kohlendioxid	4.5	Messer Griesheim
Acetylen	?	Messer Griesheim
Ethylen	2.7	Messer Griesheim
Krypton	4.0	Messer Griesheim
Neon	4.0	Messer Griesheim
Tetrafluorkohlenstoff	UHP	Messer Griesheim
NO	2.5	Messer Griesheim
Methylenfluorid	?	ABCR
Schwefelhexafluorid	3.0	Messer Griesheim
Fluoroform	?	Solvay
Chlorwasserstoff	5.0	Messer Griesheim
Methylfluorid	?	ABCR

5.0 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Schwierigkeiten

Bis zum Erhalten von verlässlichen Messdaten gab es mehrere Probleme zu bewältigen.

Die Aufbereitung der Messwerte geschah anfangs durch Importieren der Messdaten in Microsoft Excel und darauffolgendes manuelles Auswerten. Dies stellte sich als schwer handhabbar und zeitaufwendig dar. Der Umstieg auf Microcal Origin minimierte die Arbeit, ebenso wie die Anschaffung eines schnelleren Rechners.

Es wurde versucht, die Linien mit Origin anzufitten, d.h. eine Kurve mit Gauß-, Lorentz- oder Voigt-Profil darüberzulegen. Dies stellte sich als schwierig heraus. Die Linienbreiten waren bei Wechsel der Profile nicht konsistent (Bei Erhöhen des Druckes wechselt das Linienprofil von Gauß auf Lorentz, als Zwischenstufe fungiert das Voigtprofil). Das in Origin gemessene Voigtprofil stellte außerdem nicht die vollständige Gleichung dar, sondern nur eine ungenügende Annäherung, mit der man keine verlässlichen Halbwertsbreiten bestimmen konnte. Deshalb wurde hier wieder auf manuelles Auswerten zurückgegriffen.

Apparativ gesehen gab es mehrere Schwierigkeiten.

Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis war zu Beginn ungünstig. Der am Anfang benutzte Detektor hatte eine zu große Detektorfläche von 1 cm^2 . Durch Anschaffung eines Detektors mit 1 mm^2 Fläche und Fokussierung des Strahles mit einem Hohlspiegel konnte dieses Problem gelöst werden.

Ein weiteres Problem war die Sättigungsverbreiterung, hierauf wird in Kapitel 5.3 näher eingegangen.

Hierbei spielte aber die Art und Lage des Choppers eine große Rolle. Der in der Lasereinheit eingebaute Chopper war nicht regelbar und lief zu schnell, außerdem ist

durch die große Ausdehnung des Laserstrahls an dieser Stelle die Unschärfe zu groß, da an den Randbereichen nur ein kleiner Teil ausgeblendet wird. Dies wurde durch einen regelbaren Chopper, der im Bereich des fokussierten Strahles angebracht wurde, behoben.

5.2 Übersichtsspektrum

Um die Linien besser lokalisieren zu können, wurde ein Übersichtsspektrum aufgenommen. Gründe dafür waren:

- Selbst bei Rampen von 20 oder 40 mA wird nur ein kleiner Teil des Spektrums gezeigt, die Breite des Ausschnitts beträgt hier weniger als eine Wellenzahl. Eine größere Rampe verfälscht die Intensität der Linien, da der Monochromator nicht mehr alles durchlässt. So werden, je nach Einstellung des Monochromators, entweder die Außenbereiche oder die Innenbereiche teilweise oder ganz unterdrückt.
- Der Vergleich mit der Literatur war zu dem Zeitpunkt nicht gegeben. Eine Fehleichung des Monochromators durch den Hersteller ergab eine um ca. 80 cm^{-1} niedrigere Anzeige der Wellenzahl des Monochromators im Vergleich zur tatsächlichen. Nach der Neueichung des Monochromators stellte sich eine Übereinstimmung des gemessenen Spektrums mit den aus der Literatur bekannten Spektren heraus. Bei den gemessenen Spektren war es aber nicht möglich, die relativen Intensitäten der Linien zueinander aufrechtzuerhalten. Grund dafür ist der Monochromator. Dadurch, dass er nur begrenzte Intensitäten durchlässt, kann man keine genaue Wiedergabe der Intensitäten erreichen. Eine Eichung zu der maximalen Intensität (also I/I_0) war deshalb ebenso nicht möglich. Eine komplette Messung I/I_0 lässt sich nur bei kleinen Rampen ($\leq 10 \text{ mA}$) erreichen. Bei größeren Rampen filtert der Monochromator Randbereiche heraus. Das Herausnehmen des Monochromators verbietet sich schon deswegen, weil Mehrfachmoden ein falsches Spektrum gegeben hätten. Das gemessene Spektrum bietet trotzdem ein gutes Bild, um sich im Spektrum zurechtzufinden.

Druckverbreiterung von Spektrallinien

Das Spektrum wurde auf folgende Weise aufgenommen: Zuerst wurden einzelne Bilder aufgenommen, die zugehörigen Wellenzahlen wurden mit dem Etalon bestimmt, ausgedruckt und aneinandergesetzt. Dadurch bekam man ein immer besseres Bild des Spektrums. Fehlende Bereiche, die sich durch Modensprünge ergaben, wurden dann nach und nach durch Variation der Betriebstemperatur der Laserdiode aufgespürt und eingefügt. Die Aufnahme des Spektrums dauerte 3 Monate. Der Druck in der Messzelle (0,7 mbar) lag über dem bei Verbreiterungsmessungen gebräuchlichem Druck, deshalb kann man die Intensitäten nicht miteinander vergleichen, da einige Linien in der Sättigungsverbreiterung liegen.

Die folgenden Abbildungen zeigen drei Ausschnitte aus dem Übersichtsspektrum.

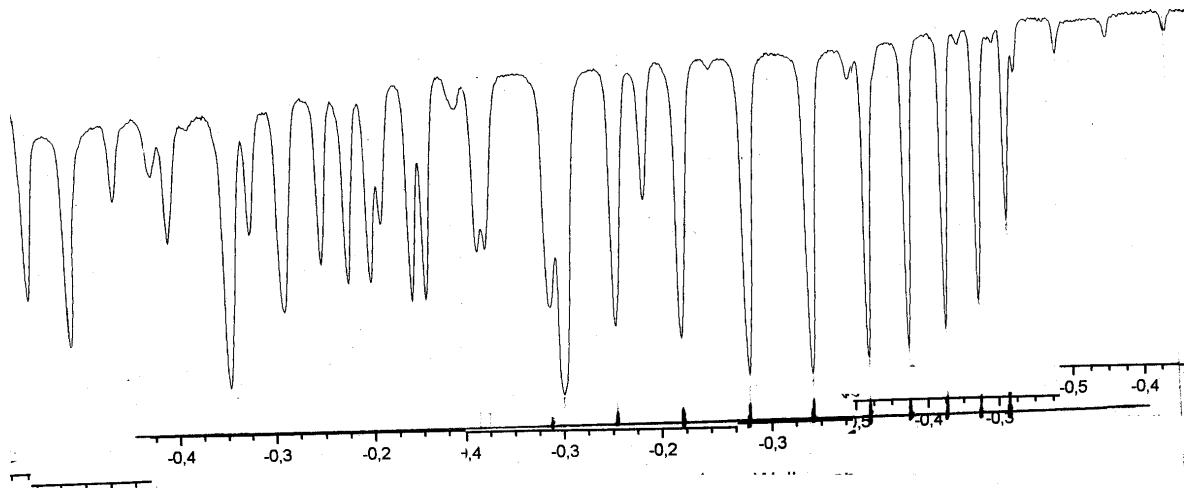


Abbildung 34: Ausschnitt aus dem Übersichtsspektrum bei 2769 cm^{-1}

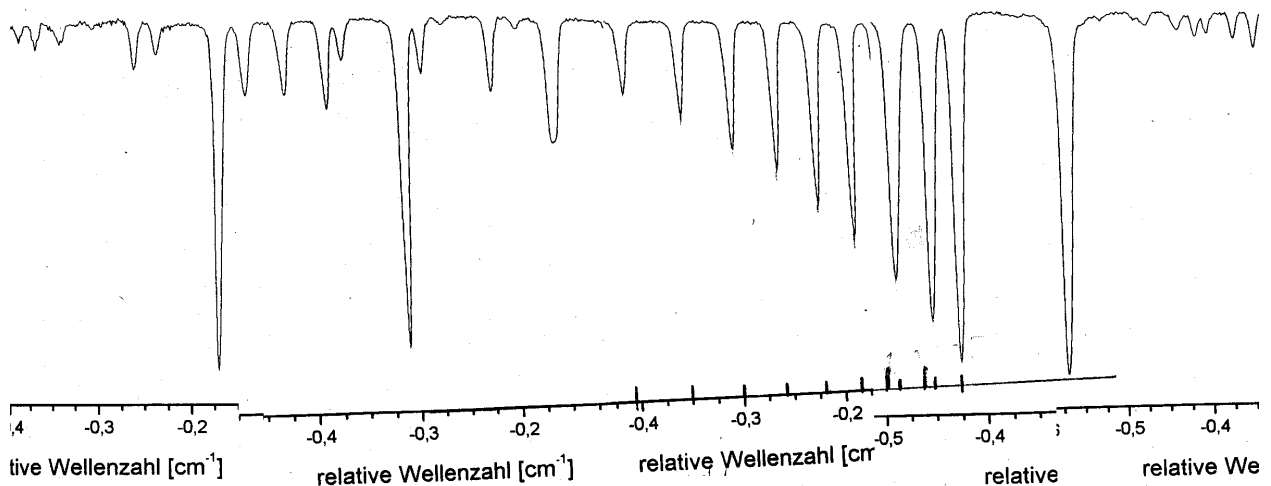


Abbildung 35: Ausschnitt aus dem Übersichtsspektrum bei 2777 cm^{-1}

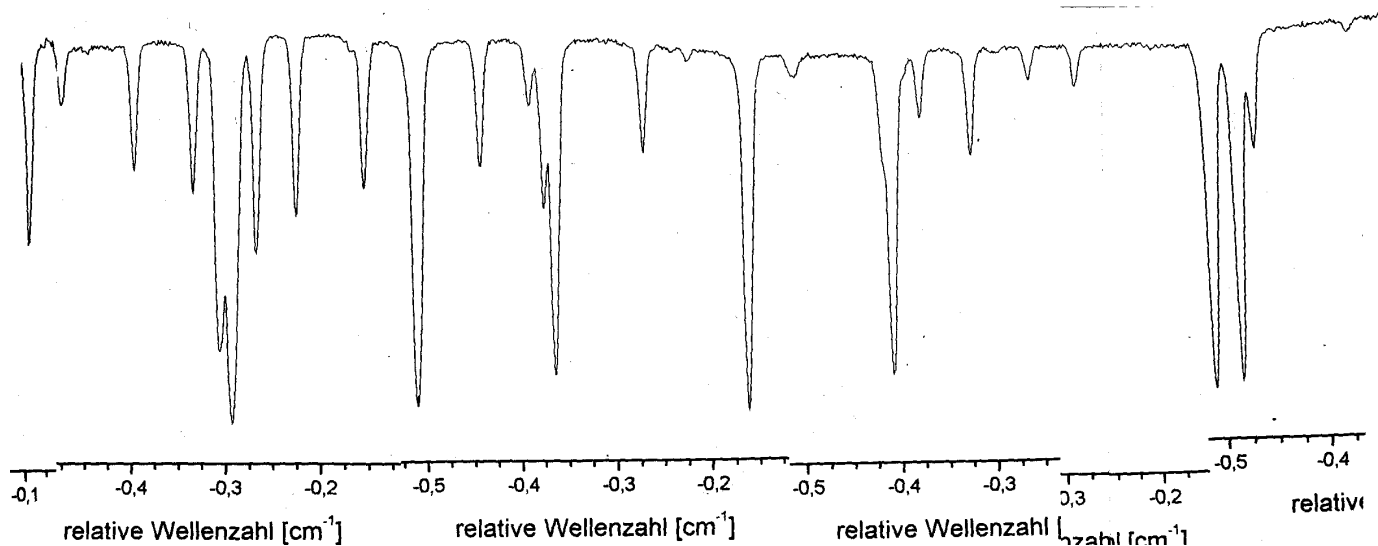


Abbildung 36: Ausschnitt aus dem Übersichtsspektrum bei 2784 cm^{-1}

5.3 Sättigungsverbreiterung

Bei anfänglichen Messungen der Eigendruckverbreiterung ergaben sich oft widersprüchliche Ergebnisse. Es gab keinen einheitlichen Anstieg der Halbwertsbreite bei ansteigendem Formaldehyddruck, bei den gemessenen Linien war vielmehr festzustellen, dass es willkürliche Zunahmen und Abnahmen der Halbwertsbreite gab. Eine genaue Festlegung der Druckverbreiterung ließ sich deshalb nicht treffen. Nachdem Unsicherheiten wie ein zu ungenaues Signal-zu-Rausch-Verhältnis und fehlerhafte Auswertung ausgeschlossen waren, wurde die Sättigungsverbreiterung als Ursache angenommen; das heißt im Strahlengang der Zelle befinden sich zu viele Formaldehydmoleküle, so dass die gesamte Strahlung absorbiert wird, dadurch kommt es zu falschen Linienprofilen, die eine andere Konzentration bzw. Druck widerspiegeln. Bei Messung der relativen Absorption ergaben sich Werte zwischen 90 und 100% Absorption bei den als ungenau angesehenen Werten. Um diese mögliche Fehlerquelle zu eliminieren, wurden die 30 cm und 50 cm-Zellen parallel mit demselben Druck gefüllt und die gemessenen Linienbreiten verglichen.

Es ergab sich nun folgendes Bild. Bei der großen Zelle (50 cm Länge) konnte man nur bei Drücken unter 0,22 mbar Halbwertsbreiten messen, die innerhalb der Fehlergrenzen mit den gemessenen Halbwertsbreiten der 30cm-Zelle übereinstimmten.

Die gemessenen relativen Absorptionen betragen ca. 70%. Bei höheren Absorptionen der gemessenen Linien ergaben sich zu große Fehler.

Für die späteren Messungen der Halbwertsbreite ergab sich hieraus, dass man für die Eigendruckverbreiterung bei höheren Drücken kleinere Zellen verwenden musste, d.h. es mussten kleinere Zellen konstruiert werden. Dies geschah mit zwei Zellen mit je 2 und 5 cm Länge.

Für die weiteren Messungen war auch ausschlaggebend, dass man eine genügend große Intensität der Linien brauchte, da bei einer zu geringen Intensität das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu gering wurde und der daraus resultierende Messfehler wegen ungenauer Grundlinienbestimmung zu groß wurde.

Für die Messung der Fremdverbreiterung wurde deshalb ein Druck von wenig mehr als 0,2 mbar (0,207 – 0,212 mbar) in der 50cm-Zelle gewählt. Hier liegt die relative Absorption der Linie ohne Fremdgaszugabe bei nahezu 70%. Bei ansteigendem Fremdgasdruck nimmt die Halbwertsbreite aufgrund der höheren Zahl von Stößen zu und damit nimmt die Stärke der Linie ab, da die Fläche unter der Kurve der Konzentration entspricht.

5.4 Eigenverbreiterung

Bei der Messung der Eigendruckverbreiterung von Formaldehyd gab es mehrere Probleme zu bewältigen. Zum einen war dies die bereits erwähnte Sättigungsverbreiterung.

Ebenfalls ist die Polymerisation von Formaldehyd bei Drücken von mehr als 13 mbar eine weitere Schwierigkeit. Im Gegensatz zur Fremdgasverbreiterung kann man nicht über einen größeren Druckbereich messen und dadurch relativ klare Verbreiterungen bekommen. Es müssen hier in einem relativ kleinen Bereich sehr viele Messpunkte aufgenommen werden. Die gemessenen Werte zeigen eine hohe Streuung, deshalb ist hier der Messfehler der Linienverbreiterung mit rund 10 % am höchsten. Die Druckverbreiterung hat den Wert $(7,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{mbar}$. Die Druckverbreiterung liegt im Bereich der stärksten gemessenen Verbreiterungen. Formaldehyd hat ein Dipolmoment von 2,33 Debye^[18]. Durch hohe Dipolwechselwirkungen kann hier auch eine starke Verbreiterung auftreten.

Von Nerf et al wurden für einen $2_{21} \leftarrow 3_{22}$ -Übergang im Infrarot eine Druckverbreiterung von 30,2 MHz/Torr ($7,55 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{mbar}$) gemessen^[17]. Dieser Wert liegt in derselben Größenordnung wie der gemessene Wert. Ein genauer Vergleich lässt sich aber aufgrund der verschiedenen Übergänge nicht treffen, da die Größe der Druckverbreiterung für jede Linie verschieden ist.

Im Mikrowellenbereich wurde eine Druckverbreiterung von $0,525 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ ($5,35 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{mbar}$) für einen $7_{26} \leftarrow 7_{25}$ -Übergang gemessen^[20]. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der hier gemessenen Verbreiterung, ist aber nicht vergleichbar.

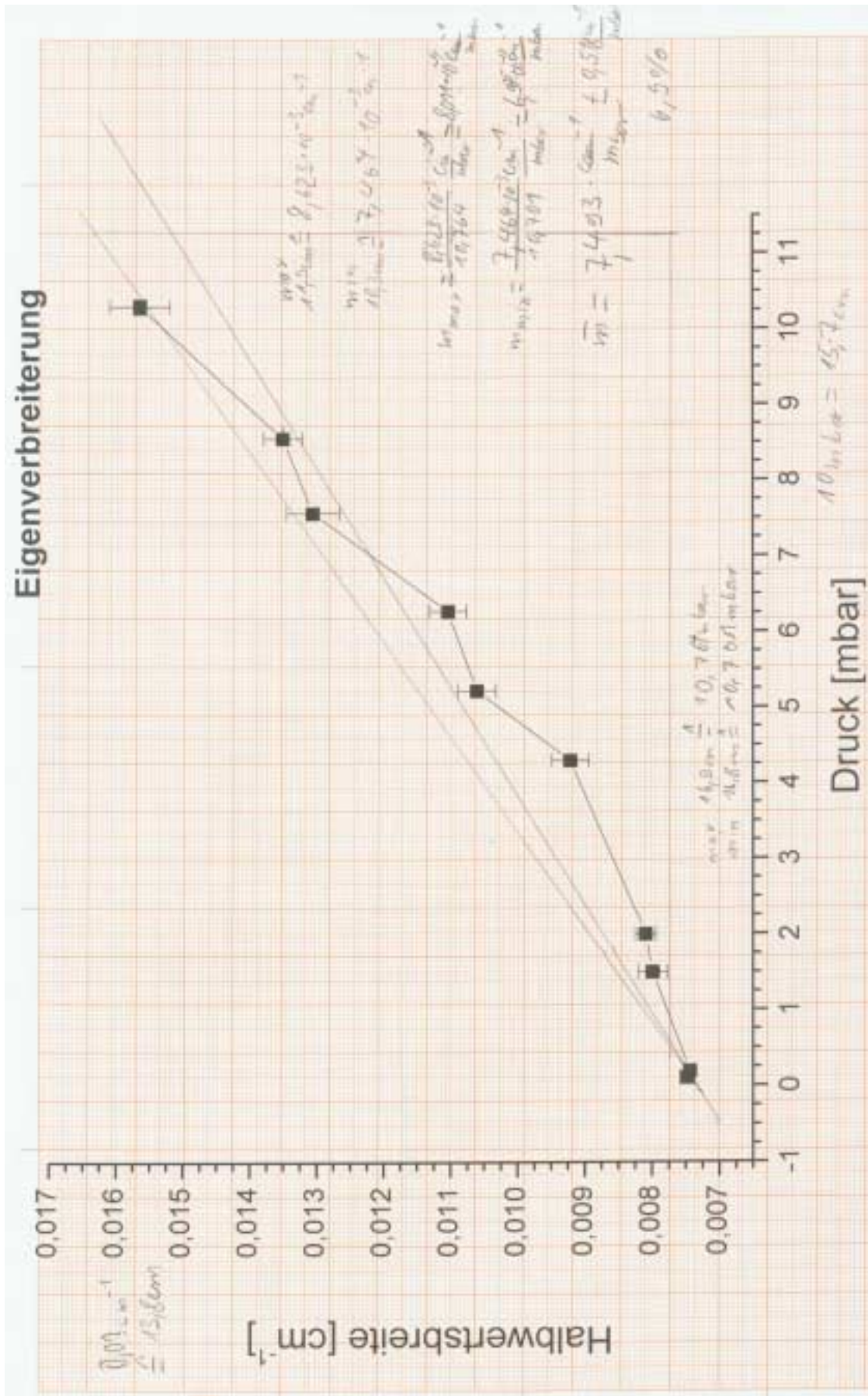


Abbildung 37: Eigenverbreiterung von Formaldehyd

5.5 Fremdverbreiterung

Die Auswahl der Gase zur Messung der Fremdverbreiterung wurde durch folgende Faktoren beeinflusst:

- Unterschiedliche Strukturen der Fremdgase (kugelförmige, längliche)
- Unterschiedliche Massen
- Vorhandensein bzw. Fehlen von Dipolmomenten
- Reaktionsfähigkeit mit Formaldehyd

Die ersten Messungen wurden mit Argon durchgeführt. Hier wurden mehrere Messreihen aufgenommen, um mögliche Fehlerquellen zu erkennen. Als Vorgehensweise wurde gewählt, dass zuerst Formaldehyd eingefüllt wurde und danach die Zelle geschlossen. Die Apparatur wurde wieder evakuiert und mit dem Fremdgas befüllt, daraufhin wurde die Zelle mehrmals kurz bis zur Druckkonstanz geöffnet. Nach der Messung wurde die Zelle wieder an die Apparatur gehängt, der Weg bis zum Zellenhahn wieder evakuiert, danach wurde die Apparatur wieder mit einem höheren Fremdgasdruck gefüllt und der Hahn der Zelle wie oben beschrieben wieder geöffnet.

Bei Argon wurden mehrere Messreihen aufgenommen. Die gemessenen Werte für die Druckverbreiterung ergänzten sich.

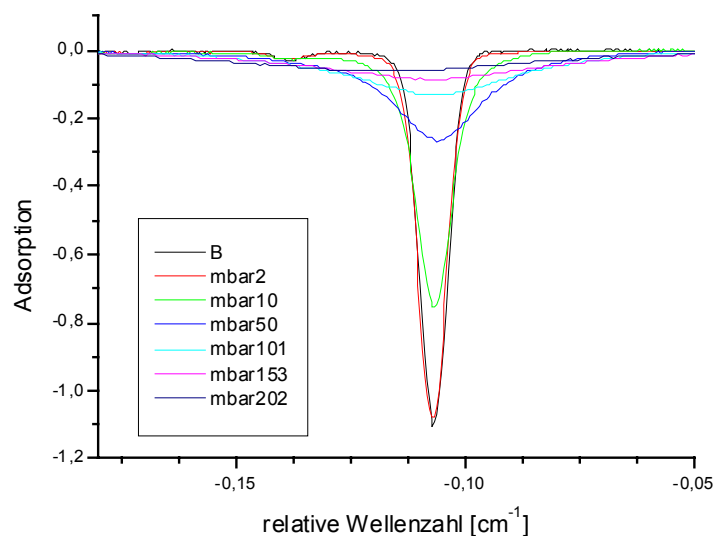


Abbildung 38: Zusammenfassung der Linien aus der CO₂-Verbreiterung

5.5.1 Einatomige Gase

He, Ne, Ar, Kr

Gasart	Druckverbreiterung [$\text{cm}^{-1}/\text{mbar}$]
He	$1,02 \cdot 10^{-4}$
Ne	$8,89 \cdot 10^{-5}$
Ar	$1,42 \cdot 10^{-4}$
Kr	$1,29 \cdot 10^{-4}$

Diese Gase zeigen eine im Vergleich zu den anderen Gasen geringe Tendenz zur Druckverbreiterung. Eine Zunahme der Werte nach zunehmender Masse lässt sich nicht feststellen, eher sind die Werte innerhalb der Fehlergrenzen auf einem Niveau. Aufgrund der Struktur der Edelgase, sie sind einatomige Moleküle, ist eine größere Wechselwirkung nicht zu erwarten.

Für Helium wurden im Mikrowellenbereich 2,75 MHz/Torr ($6,88 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}/\text{mbar}$) für einen $3_{12} \leftarrow 3_{13}$ -Übergang gemessen^[21]. Dieser Wert entspricht ungefähr der Hälfte des in dieser Arbeit gemessenen Wertes, lässt sich aber nicht genau vergleichen.

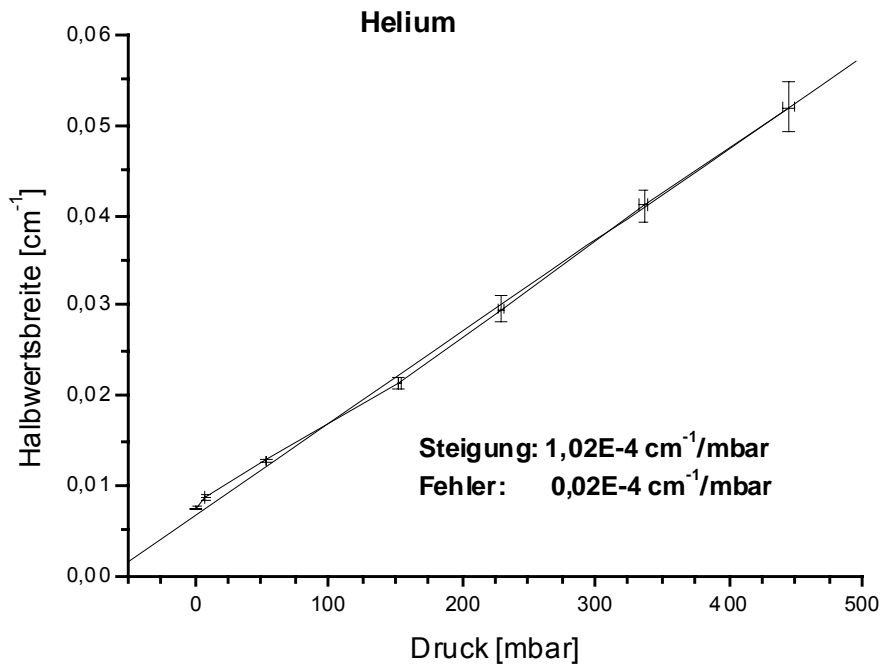


Abbildung 39: Heliumverbreiterung

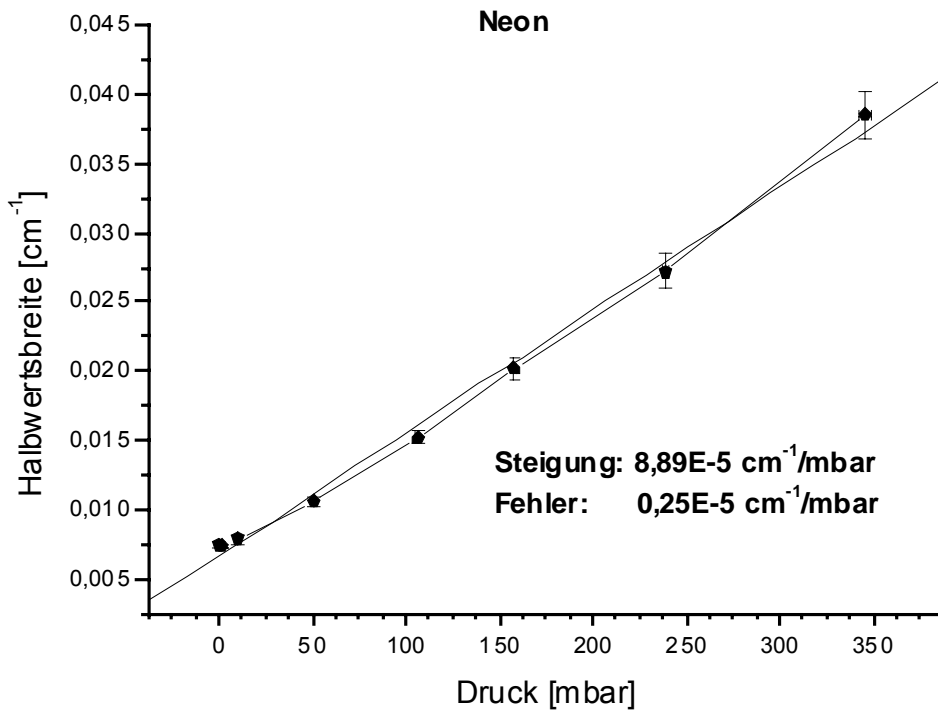


Abbildung 40: Verbreiterung durch Neon

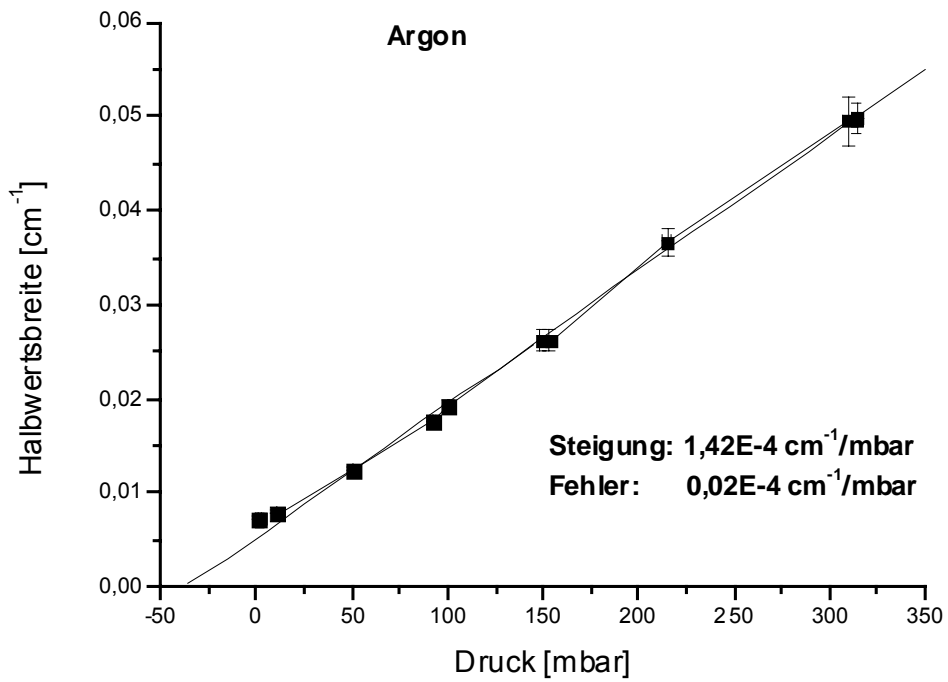


Abbildung 41: Verbreiterung durch Argon

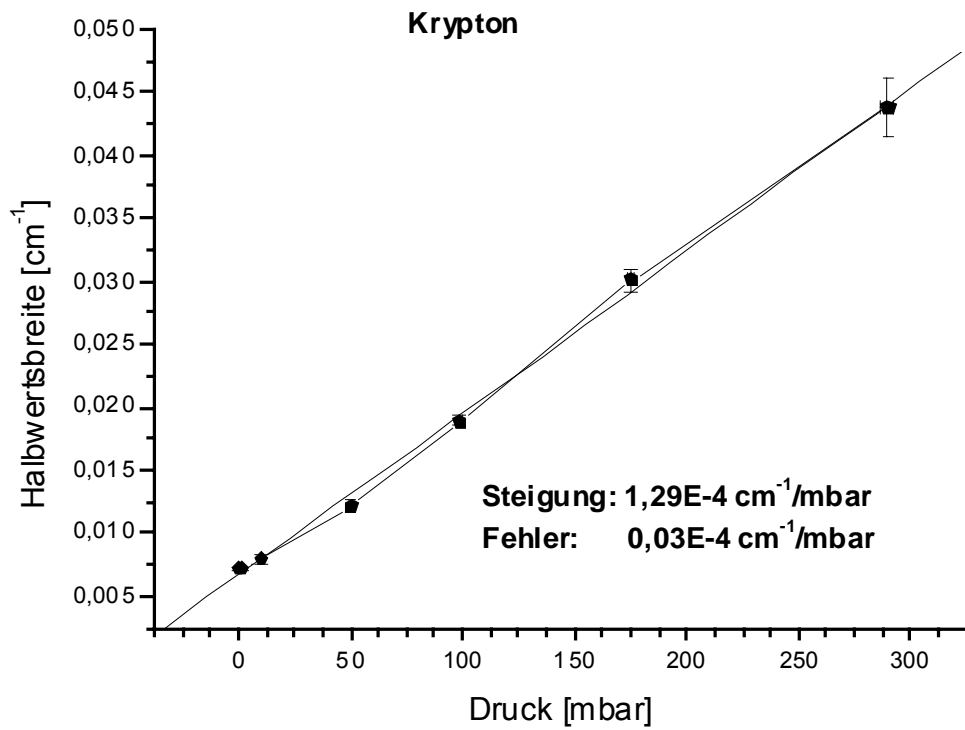


Abbildung 42: Verbreiterung durch Krypton

5.5.2 Zweiatomige unpolare Gase

H₂, D₂, O₂, N₂

Gasart	Druckverbreiterung [cm ⁻¹ /mbar]
H ₂	3,08*10 ⁻⁴
D ₂	1,59*10 ⁻⁴
O ₂	1,37*10 ⁻⁴
N ₂	1,94*10 ⁻⁴

Bis auf Wasserstoff zeigen die hier gemessenen Gase keine sehr viel größeren Verbreiterungen als die Edelgase, eine etwas größere Tendenz zur Verbreiterung ist dennoch festzustellen. Die zweiatomigen Gase sind etwas größer gebaut und länglich. Daraus resultiert eine bessere Polarisierbarkeit und die bessere Möglichkeit zur Wechselwirkung. Das erklärt die etwas höher liegenden Werte.

Auffällig sind hier mehrere Verhaltensweisen. Zum einen zeigt Stickstoff einen größeren Einfluss auf die Druckverbreiterung als der paramagnetische Sauerstoff, obwohl es das leichtere Gas ist. Der Paramagnetismus des Sauerstoffs scheint hier eher einen dämpfenden Einfluss auf die Druckverbreiterung zu haben.

Ebenfalls hervorzuheben ist, dass bei Wasserstoff eine fast doppelt so große Verbreiterung auftritt als bei Deuterium, die höhere Geschwindigkeit durch die geringere Masse des Wasserstoffs scheint hier einen großen Einfluss beim Stoß zu haben.

Für Wasserstoff wurden im Mikrowellenbereich 5,226 MHz/Torr (1,3*10⁻⁴ cm⁻¹/mbar) für einen 3₁₂←3₁₃-Übergang gemessen^[21]. Der in dieser Arbeit gemessene Wert liegt also in derselben Größenordnung wie in der Literatur.

Druckverbreiterung von Spektrallinien

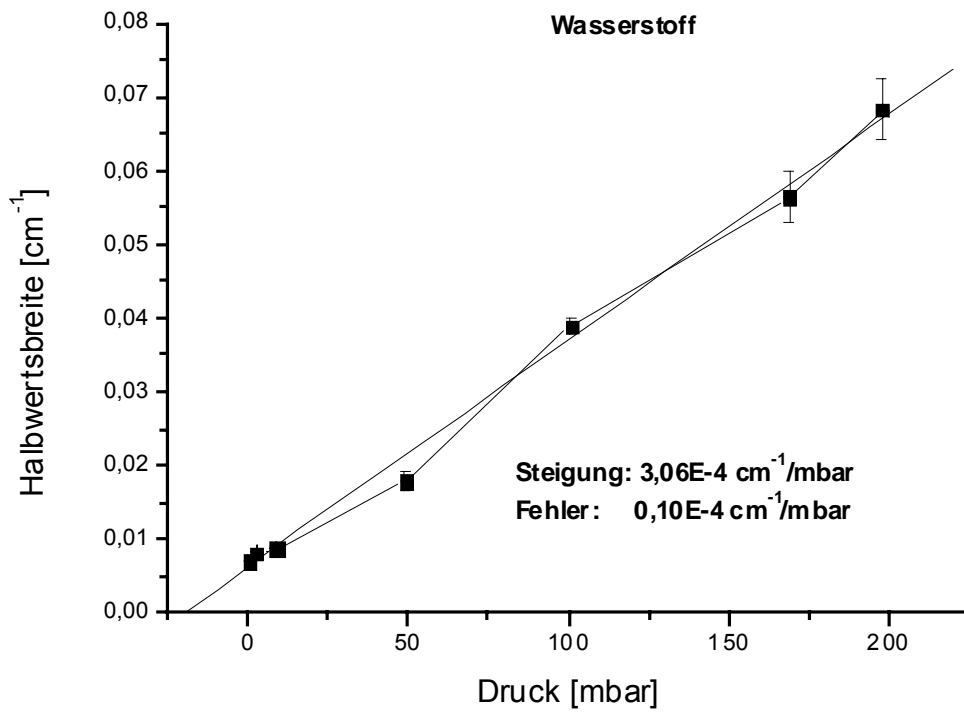


Abbildung 43: Verbreiterung durch Wasserstoff

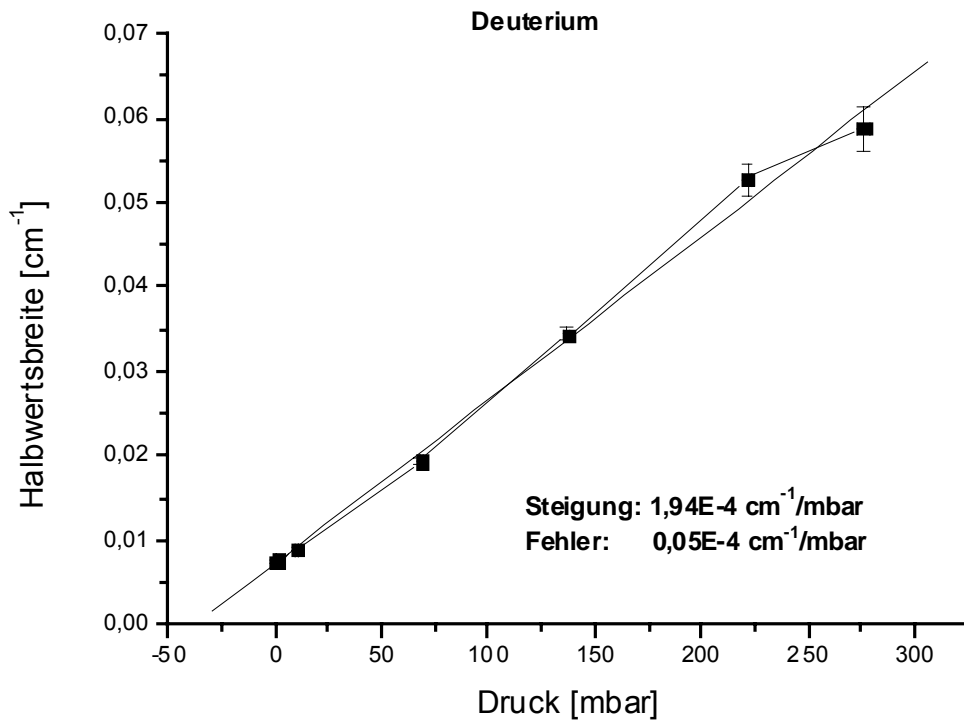


Abbildung 44: Verbreiterung durch Deuterium

Druckverbreiterung von Spektrallinien

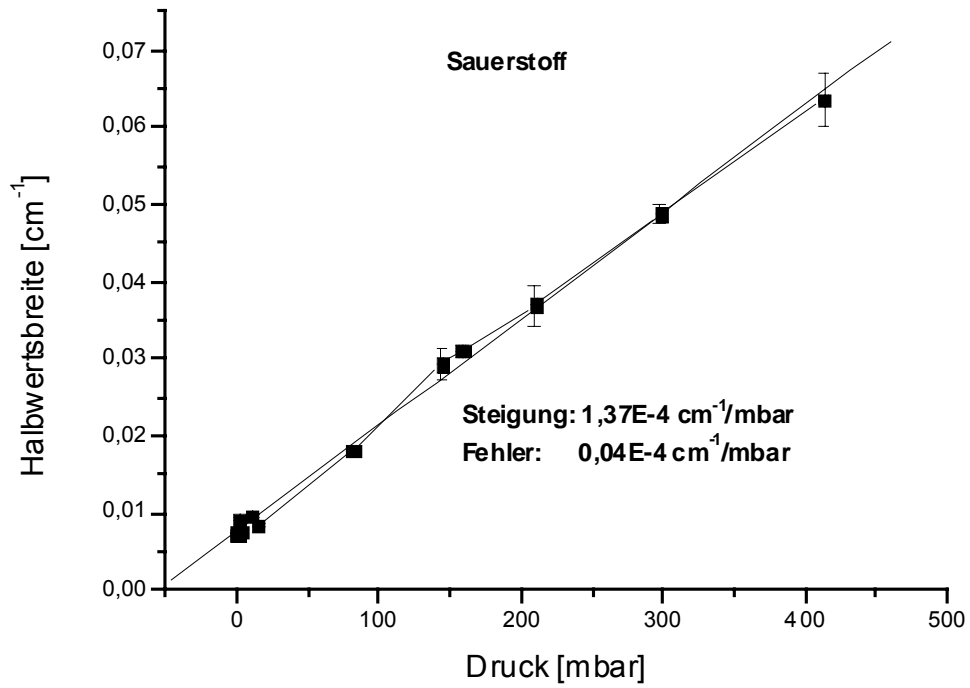


Abbildung 45: Verbreiterung durch Sauerstoff

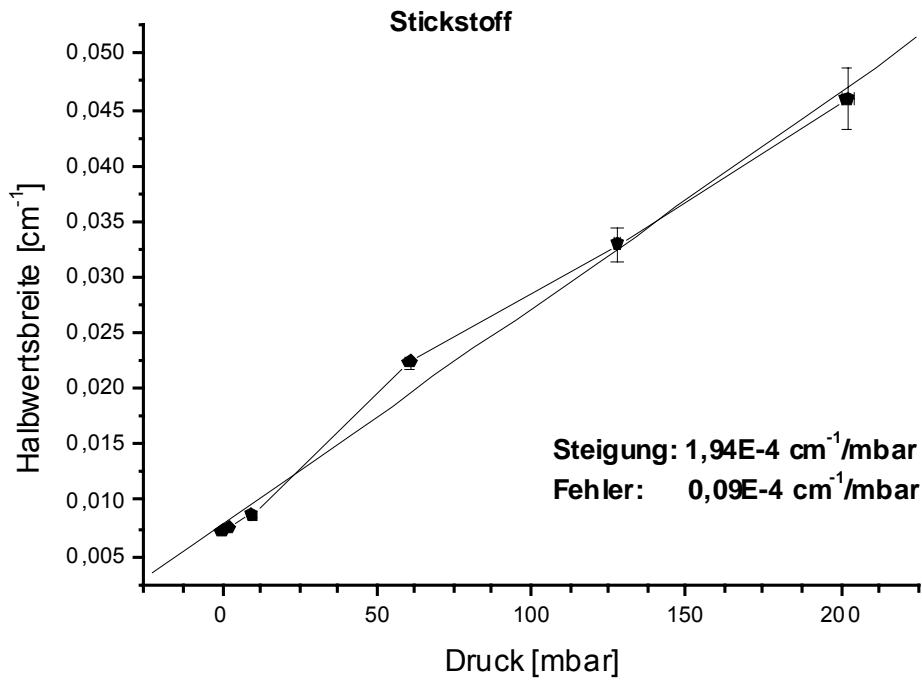


Abbildung 46: Verbreiterung durch Stickstoff

5.5.3 Zweiatomige polare Gase

HCl, NO

Gasart	Druckverbreiterung [$\text{cm}^{-1}/\text{mbar}$]	Dipolmomente ^[18] [Debye]
HCl	$2,87 \cdot 10^{-4}$	1,08
NO	$2,34 \cdot 10^{-4}$	0,153

Die polaren Moleküle zeigen eine größere Tendenz zur Druckverbreiterung als die unpolaren, dieses lässt sich auf das Dipolmoment zurückführen, was eine größere Wechselwirkung begünstigt.

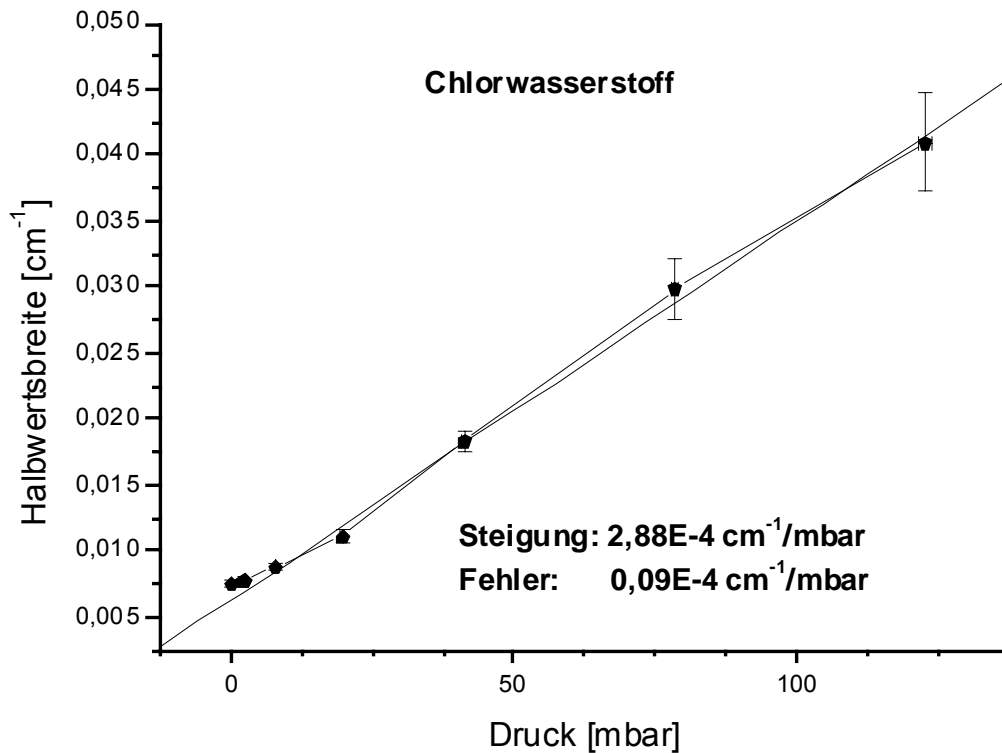


Abbildung 47: Verbreiterung durch HCl

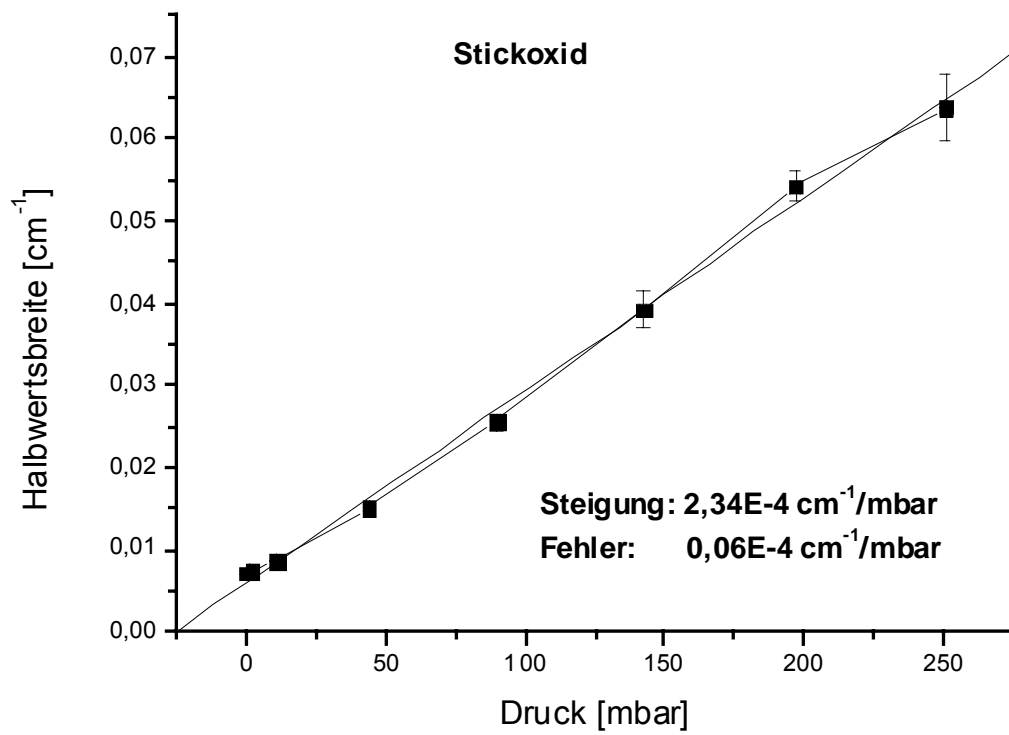


Abbildung 48: Verbreiterung durch Stickstoffmonoxid

5.5.4 Mehratomige unpolare kugelförmige Gase

SF₆, CH₄, CF₄

Gasart	Druckverbreiterung [cm ⁻¹ /mbar]
SF ₆	1,70*10 ⁻⁴
CH ₄	1,59*10 ⁻⁴
CF ₄	1,70*10 ⁻⁴

Alle in dieser Gruppe gemessenen Gase zeigen nach außen hin kein Dipolmoment. Man kann sie auch als Kugeln betrachten. Sie scheinen von ihrem Beitrag zur Verbreiterung keinen größeren Einfluss auf Formaldehyd zu nehmen. Die gemessenen Werte liegen im Bereich der unpolaren zweiatomigen Moleküle.

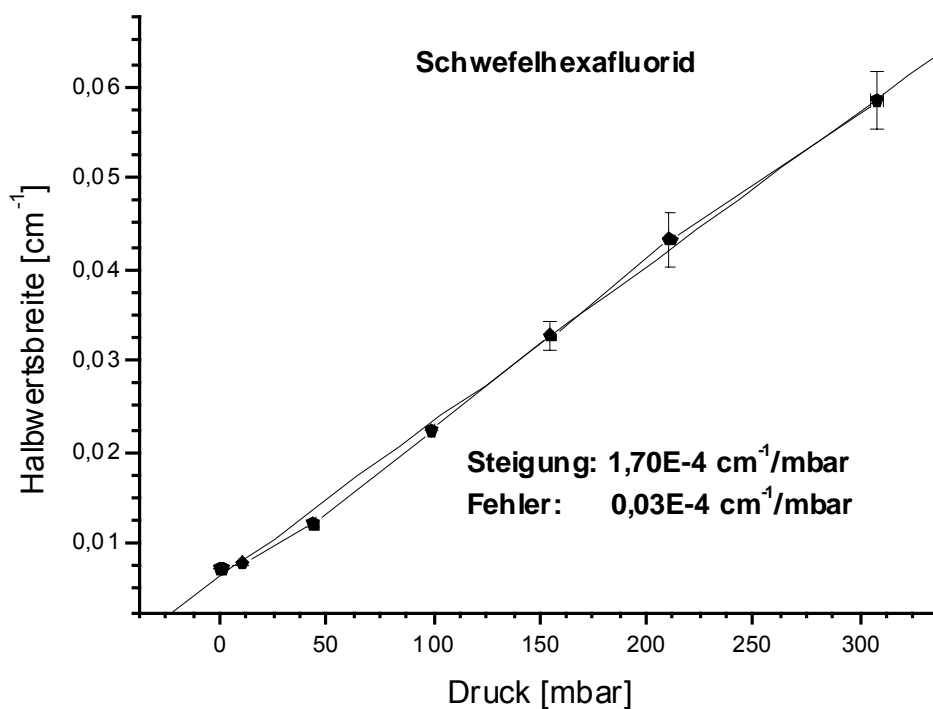


Abbildung 49: Verbreiterung durch SF₆

Druckverbreiterung von Spektrallinien

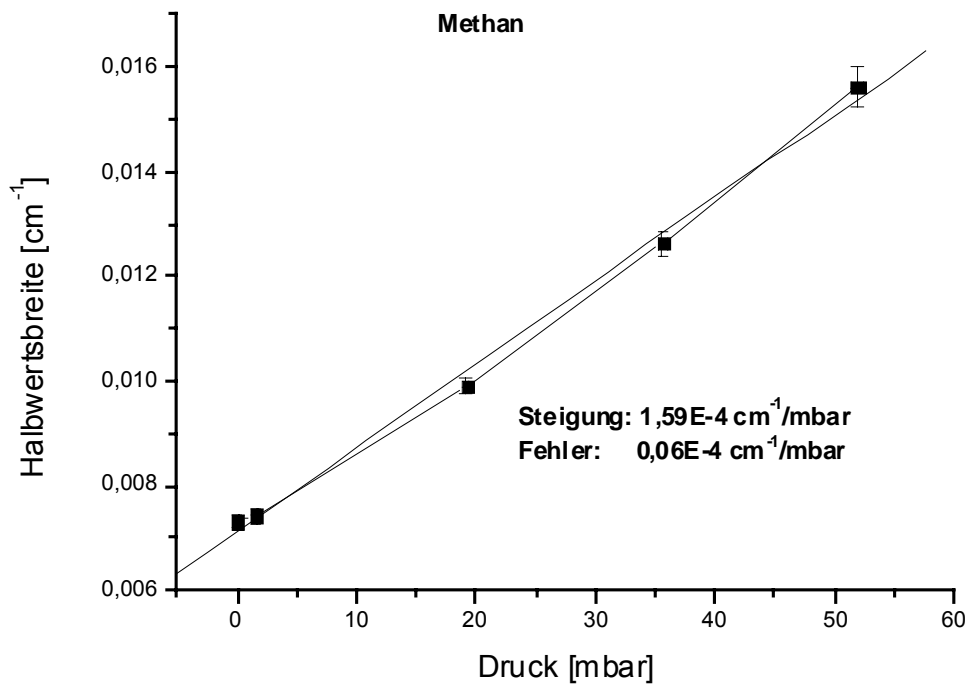


Abbildung 50: Verbreiterung durch Methan

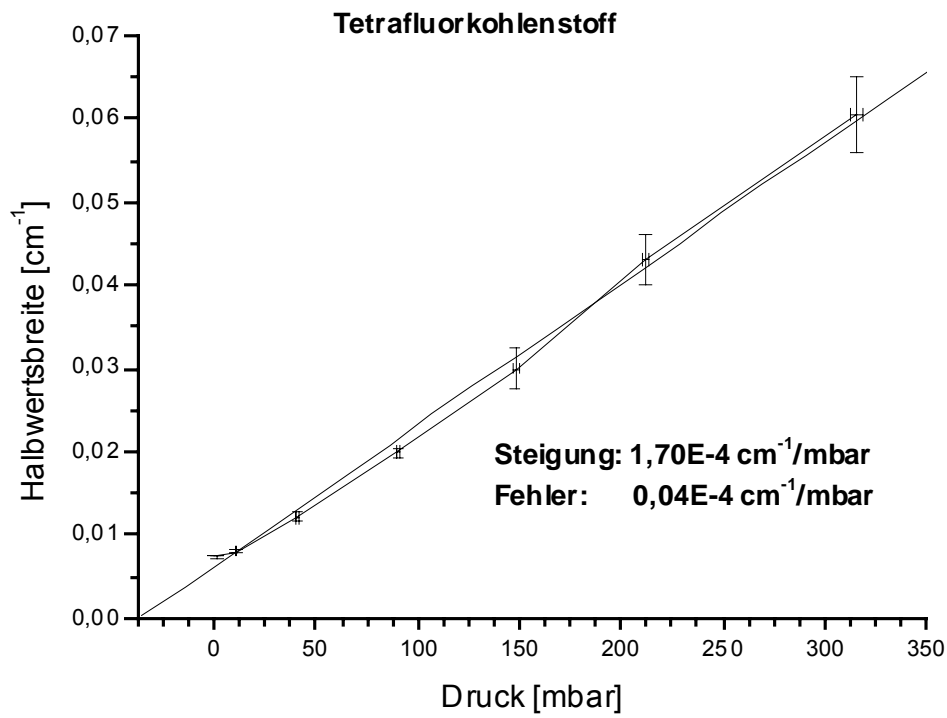


Abbildung 51: Verbreiterung durch Tetrafluorkohlenstoff

5.5.5 Mehratomige unpolare längliche Moleküle

CO₂, C₂H₄, C₂H₂

Gasart	Druckverbreiterung [cm ⁻¹ /mbar]
CO ₂	3,46*10 ⁻⁴
C ₂ H ₄	3,01*10 ⁻⁴
C ₂ H ₂	4,88*10 ⁻⁴

Die hier gemessenen Moleküle sind nach außen hin unpolar, sind aber eher stabförmig gebaut oder zeigen eine Ebene (Ethylen).

Die starke Winkelabhängigkeit des zwischenatomaren Potentials begünstigt die Rotationsenergieübertragung.

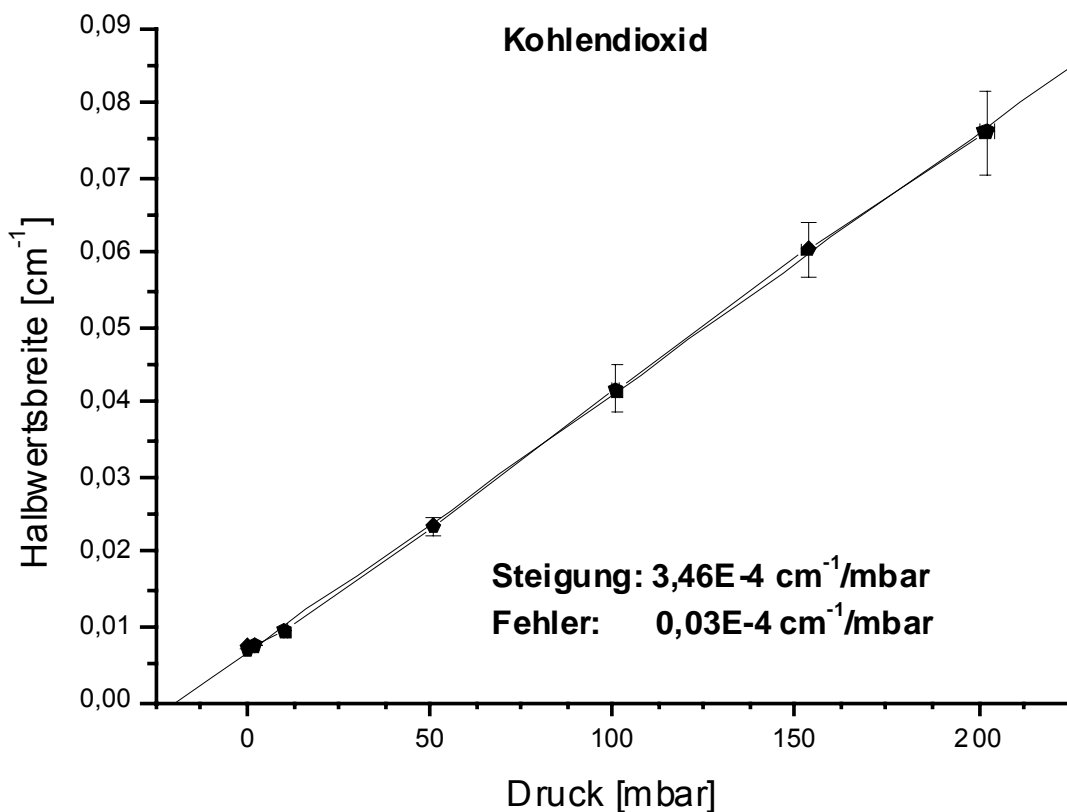


Abbildung 52 Verbreiterung durch Kohlendioxid

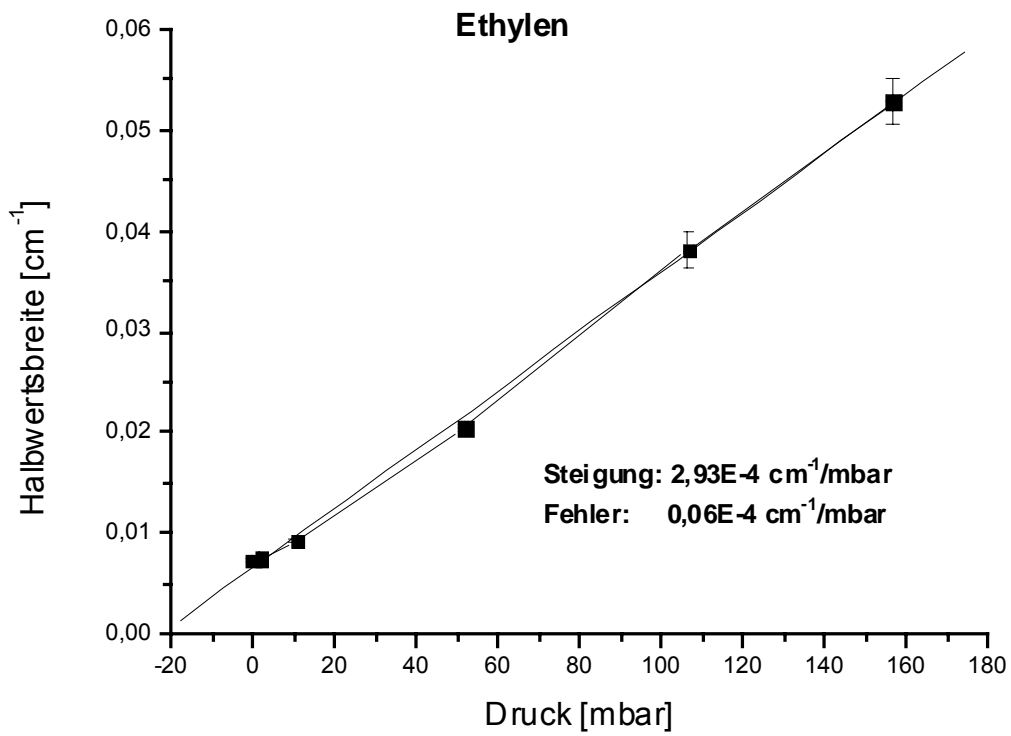


Abbildung 53: Verbreiterung durch Ethylen

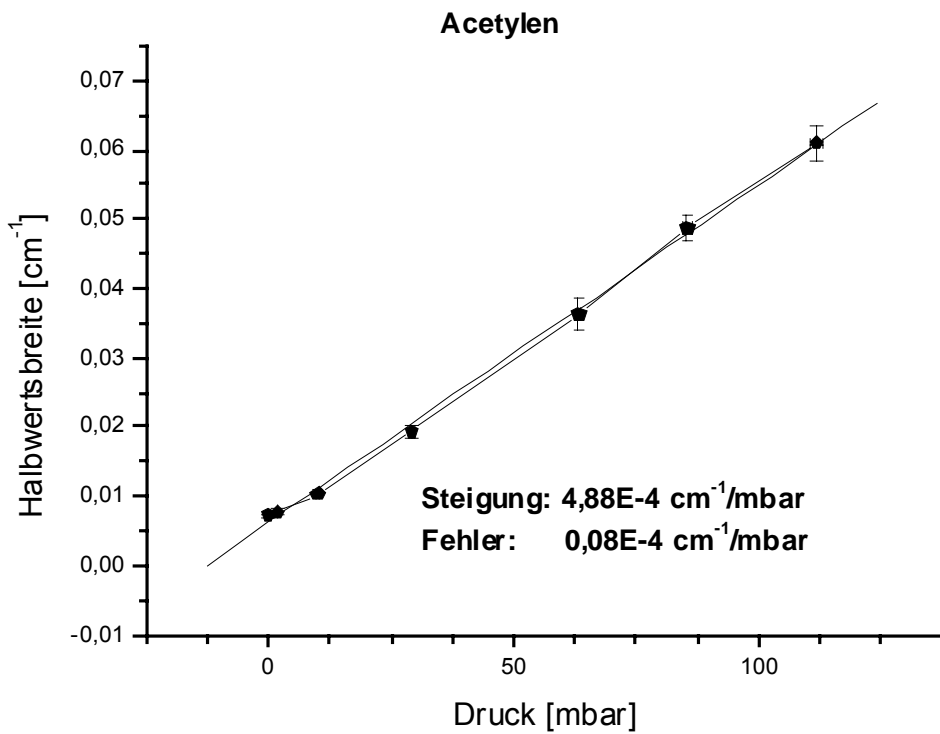


Abbildung 54: Verbreiterung durch Acetylen

5.5.6 Mehratomige polare Moleküle

N₂O, CH₃F, CH₂F₂, CHF₃

Gasart	Druckverbreiterung [cm ⁻¹ /mbar]	Dipolmoment ^[18] [Debye]
N ₂ O	4,07*10 ⁻⁴	0,167
CH ₃ F	9,11*10 ⁻⁴	1,85
CH ₂ F ₂	1,34*10 ⁻³	1,97
CHF ₃	1,05*10 ⁻³	1,65

Die hier gemessenen Moleküle zeigen die insgesamt größte Tendenz zur Begünstigung der Druckverbreiterung. Vor allem das zunehmende Dipolmoment spielt eine große Rolle. So zeigt das polarste Molekül, Difluormethan, die stärkste Verbreiterung, insgesamt eine Größenordnung höher als die Edelgase. Die weniger polaren Gase Methylfluorid (CH₃F) und Fluoroform (CHF₃) zeigen entsprechend der Abnahme ihres Dipolmoments eine geringere Tendenz zur Verbreiterung. Das ebenfalls polare Lachgas (N₂O) zeigt analog zu seinem im Vergleich sehr geringen Dipolmoment eine geringere Tendenz zur Druckverbreiterung, die aber doch merklich größer ist als bei Kohlendioxid.

Hier traten bei mehreren Gasen Linien des Fremdgases auf. Bei N₂O lagen sie außerhalb der Formaldehydlinie, deshalb wurden hier kleinere Schritte bei den gemessenen Drücken gewählt und bei beginnendem Zusammenwachsen der Linien abgebrochen. Bei Methylenfluorid traten hier ebenfalls Linien des Fremdgases auf, diese wuchsen in die Formaldehydlinie hinein. Deshalb wurden die Methylenfluoridlinien bei identischem Druck nochmals ohne Formaldehyd vermessen und von der gemessenen Linie abgezogen.

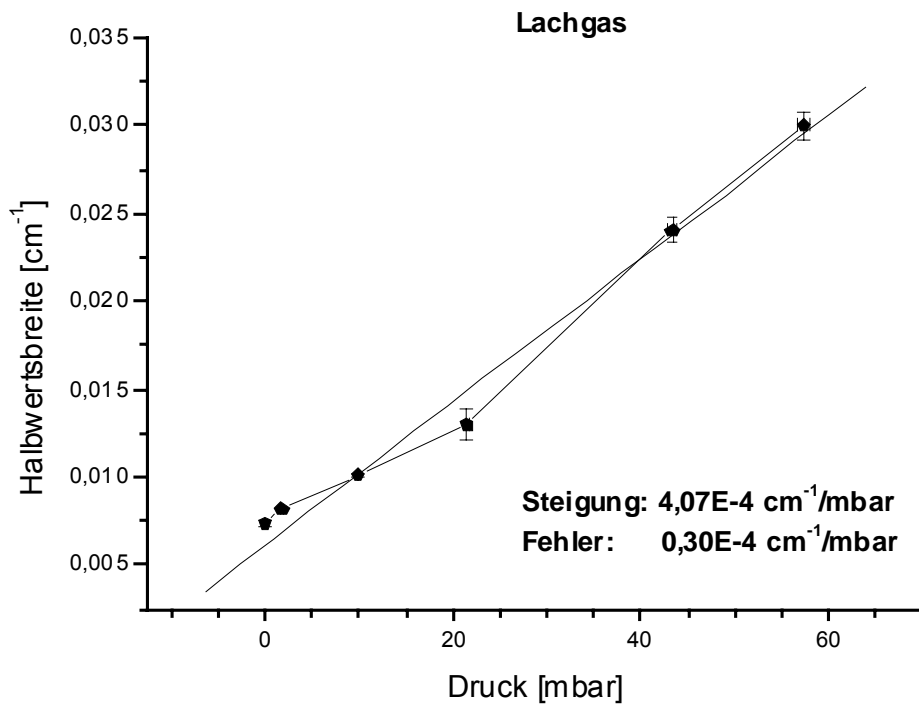


Abbildung 55: Verbreiterung durch Lachgas (N_2O)

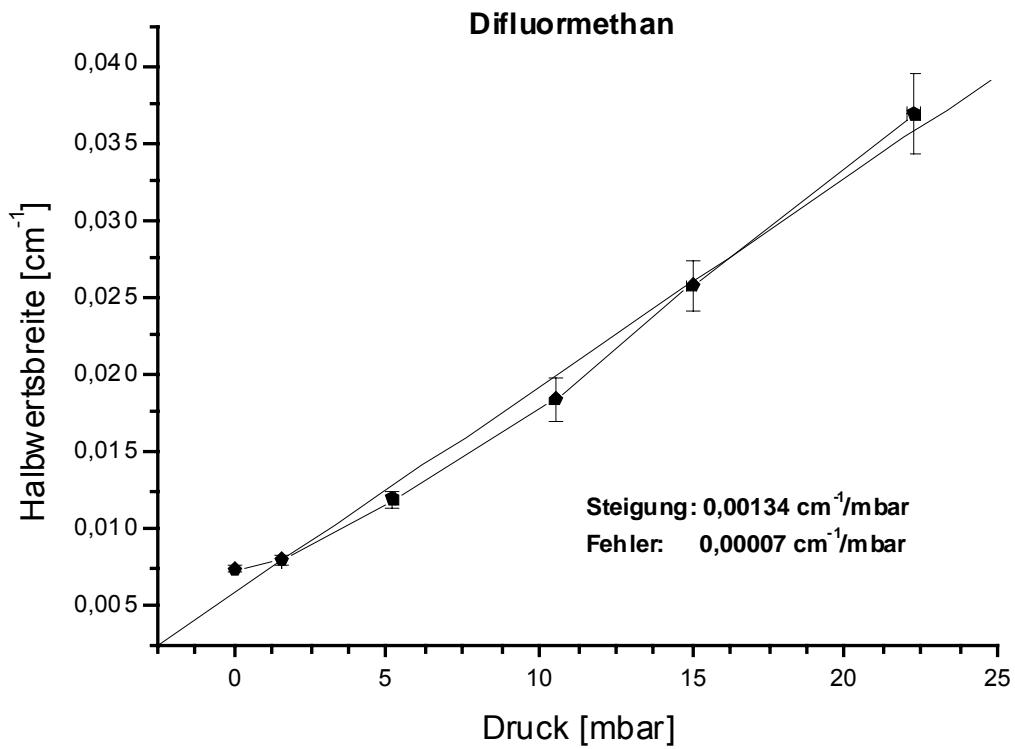


Abbildung 56: Verbreiterung durch Methylenfluorid (CH_2F_2)

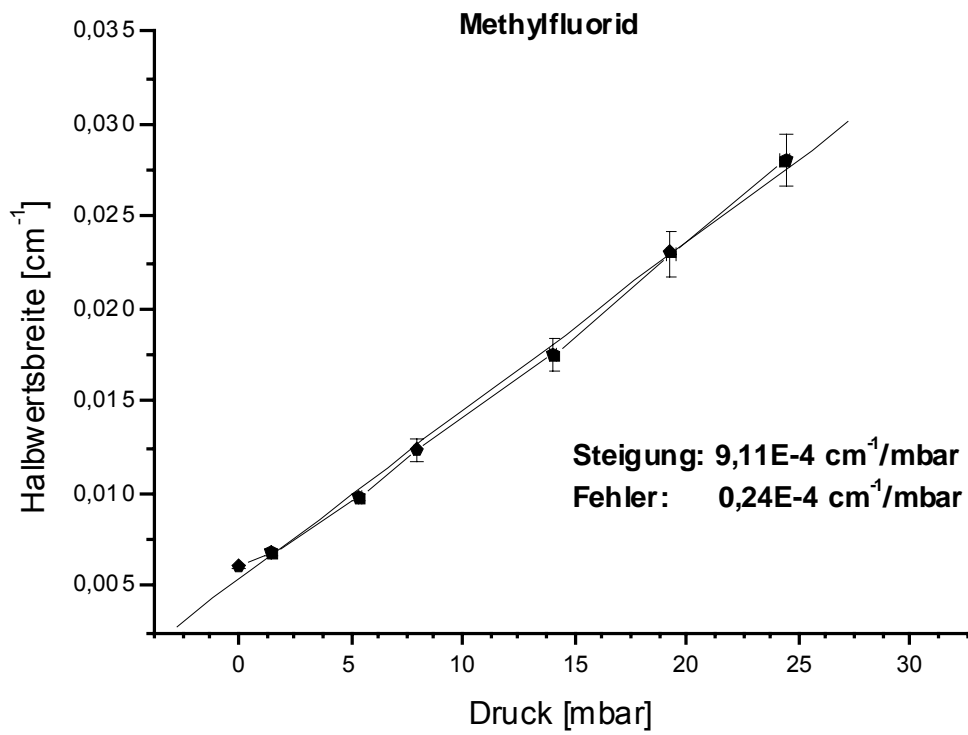


Abbildung 57: Verbreiterung durch Methylfluorid (CH_3F)

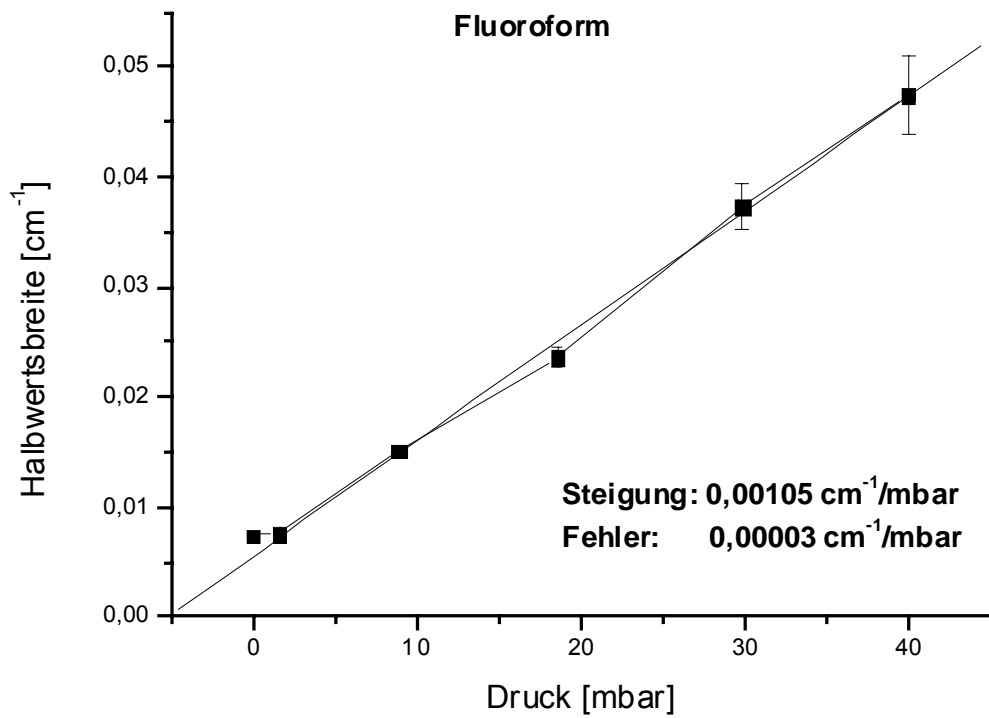


Abbildung 58: Verbreiterung durch Fluoroform (CHF_3)

6.0 Zusammenfassende Diskussion

Ziel dieser Arbeit war es, herauszufinden, welche Einflüsse Moleküle unterschiedlicher Form beim inelastischen Stoß mit Formaldehyd ausüben. Beim inelastischen Stoß werden die Energieniveaus des Übergangs unschärfer. Wie dieses sich auswirkt, wenn man verschiedene Moleküle einsetzt, die sich in Struktur, Masse und Dipolmoment unterscheiden, sollte untersucht werden.

Als erstes mussten apparative Schwierigkeiten überwunden werden. Der prinzipielle Aufbau, also Laser, Messzelle, Detektor bewährte sich. Die Messwertaufnahme mit Speicheroszilloskop war ebenfalls kein Hindernis. Bei ersten Untersuchungen stellte sich ein relativ ungünstiges Signal-zu-Rausch-Verhältnis als Problem dar, es konnte mit einem Detektor mit kleinerer Fläche und einem Fokussierspiegel gelöst werden.

Im Gaszustand vibrieren und rotieren die Gasmoleküle. Hier wendete man die Absorptionsspektroskopie an, d.h. von Formaldehyd wurden Lichtquanten absorbiert. Der verwendete Übergang liegt bei $2770,5452 \text{ cm}^{-1}$. Durch die Wechselwirkung beim Stoß wird nun die benötigte Energie für den Übergang verändert. Wie stark und auf welche Art, hängt von der Wechselwirkung der Moleküle ab. Formaldehyd ist ein längliches polares Molekül. Die Verbreiterung der Spektrallinie nimmt mit dem Druck zu, da auch die Zahl der Stöße zunimmt. Aber wie stark die Verbreiterung zunimmt, hängt von der Wechselwirkung mit dem Stoßpartner ab, d.h. vom inelastischen Stoßquerschnitt. Je größer dieser ist, desto stärker wird auch die Verbreiterung zunehmen. Wie stark die Verbreiterung ist, hängt von der Reichweite der Kräfte ab. Dipole werden über einen großen Bereich wechselwirken. Wie sich die Wechselwirkung bei unpolaren Molekülen auswirkt, sollte ebenfalls geklärt werden.

Folgende Tabelle zeigt die gemessenen Verbreiterungen für die gemessene Linie:

Art des Gases	Druckverbreiterung [cm⁻¹/mbar]
Formaldehyd	$(7,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$
Helium	$(1,02 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$
Neon	$(8,89 \pm 0,25) \cdot 10^{-5}$
Argon	$(1,24 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$
Krypton	$(1,29 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$
Wasserstoff	$(3,06 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$
Deuterium	$(1,94 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$
Sauerstoff	$(1,37 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$
Stickstoff	$(1,94 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$
Chlorwasserstoff	$(2,88 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$
Stickstoffmonoxid	$(2,34 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$
Schwefelhexafluorid	$(1,70 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$
Methan	$(1,59 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$
Tetrafluorkohlenstoff	$(1,70 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$
Kohlendioxid	$(3,46 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$
Ethylen	$(2,93 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$
Acetylen	$(4,88 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$
Lachgas	$(4,07 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$
Difluormethan	$(1,34 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$
Monofluormethan	$(9,11 \pm 0,24) \cdot 10^{-4}$
Trifluormethan	$(1,03 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$

Die aus den gemachten Messungen gewonnenen Erkenntnisse lassen Tendenzen erkennen. Die Edelgase verbreitern am wenigsten, sie sind klein und kugelförmig aufgebaut. Die kugelförmigen unpolaren Moleküle verbreitern etwas stärker. Ihre Fähigkeit zur Linienverbreiterung ist aufgrund der hier gemachten Messungen im Bereich der zweiatomigen unpolaren Moleküle anzusiedeln.

Die zweiatomigen unpolaren Moleküle verbreitern etwas stärker als die Edelgase, hier können besser Dipole induziert werden. Auffällig ist der Wasserstoff, er verbreitert stärker als Deuterium, was auf eine höhere Geschwindigkeit zurückzuführen scheint. Der Paramagnetismus des Sauerstoffs begünstigt die Verbreiterung offensichtlich nicht.

Bei sterisch anspruchsvolleren Molekülen treten stärkere Verbreiterungen auf, wie die unpolaren länglichen Moleküle zeigen. Hier scheinen schon größere Wechselwirkungen aufzutreten, wenn das längliche Formaldehyd auf diese länglichen Moleküle auftrifft. Die ausgeprägt winkelabhängigen Potentiale begünstigen die Rotationsenergieübertragung.

Das Dipolmoment von Molekülen hat einen großen Einfluss, wie die Messungen mit HCl und NO zeigen. Stickstoffmonoxid verbreitert schwächer als Chlorwasserstoff, was auf sein kleineres Dipolmoment zurückzuführen ist. Ein Einfluss des radikalischen Charakters lässt sich nicht erkennen.

Die größten Wechselwirkungen treten bei den großen polaren Molekülen auf, hier zeigt sich eine starke Verbreiterung. Den größten Wert findet man bei Methylenfluorid (CH_2F_2). Alle vermessenen polaren fluorierten Methane übertreffen sogar noch die Eigenverbreiterung des Formaldehyds.

Als Ergebnis kann man festhalten:

Die Wechselwirkung wird durch das Dipolmoment am stärksten beeinflusst. Bei neutralen Molekülen spielt die Form des Moleküls eine große Rolle bei der Stärke der Verbreiterung.

Eine Reihenfolge der Effekte lässt sich aufstellen:

Edelgase < O_2 < D_2 < $\text{SF}_6 \approx \text{CH}_4 \approx \text{CF}_4$ < N_2 < NO < HCl < H_2 < N_2O < C_2H_4 < CO_2 < C_2H_2 < CH_3F < CHF_3 < CH_2F_2 < CH_2O

In der Literatur finden sich nur sehr wenige Untersuchungen, die sich mit der Druckverbreiterung von Formaldehyd befassen, viele arbeiten nur im Mikrowellenbereich. Außerdem wurden bisher nur sehr wenige Fremdgase untersucht, Zum Vergleich der Messwerte kann man eine Messung von R.B. Nerf^[17] heranziehen, er erhielt für Wasserstoff 5,62 MHz/Torr ($1,41 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{mbar}$) und für Helium 2,55 MHz/Torr ($6,38 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}/\text{mbar}$) als Verbreiterungen bei einem $2_{21} \rightarrow 3_{22}$ -Übergang. Diese Werte kann man nicht direkt vergleichen, da die Verbreiterungen für jeden Übergang unterschiedlich sind. Erkennbar ist hier aber trotzdem die deutlich höhere Verbreiterung durch Wasserstoff, die hier aber nur ungefähr doppelt so groß ist, während sie in dieser Arbeit ungefähr das dreifache beträgt.

7.0 Literatur

- [1] R.B. Nerf, Pressure Broadening and Shifts in the Millimeter-Wave Spectrum of Formaldehyde, *J. Mol. Spec.* 58, (1975) 451-473
- [2] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie, VCh*, 2. Auflage 1990,
- [3] J. Michael Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Vieweg Braunschweig/ Wiesbaden, 2. Auflage 1995
- [4] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Verlag D. van Nostrand, Princeton New York, 1966
- [5] D. Clouthier, D. A. Ramsay, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 34 (1983) 31
- [6] B. Nagels et al, *J.Chem Phys.*, 103 (1995) 305
- [7] G. Herzberg, K. Franz, *Z. Phys.*, 76 (1932) 720
- [8] R. Mecke, , *Z. Phys.*, 28 (1924) 261
- [9] R. Mecke, *Z. Phys.*, 25 (1924) 575
- [10] R. Mecke, *Z. Phys.*, 31 (1925) 709
- [11] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, Springer Verlag, 21. Auflage 2001
- [12] Demtröder, *Laserspektroskopie*, Springer Verlag 3. Auflage 2000
- [13] R. Spence, W. Will, *J. Chem. Soc. London* 1935. 506
- [14] L.R. Brown et al, Wavenumbers, Line Strength, and Assignments in the Doppler-Limited Spectra of Formaldehyde from 2700 to 3000cm⁻¹, *J. Mol. Spec.*, 75 (1979) 406-428
- [15] A.S. Pine, Doppler-Limited Spectra of the C-H Stretching fundamentals of Formaldehyde, *J. Mol. Spec.*, 70 (1976) 167-178
- [16] Joachim Lamp Diplomarbeit, 1997, Universität Heidelberg
- [17] R.B. Nerf, Pressure Broadening and shift in the Millimetre wave Spectrum of Formaldehyde, *J. Mol. Spec.* 58 (1975) 451-473
- [18] *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th Edition 1983-1984, CRC Press Inc., Boca Raton Florida
- [19] Gerd Wedler *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCh 4. Auflage 1997
- [20] G.D.T. Tejwani, E.S. Yeung, Pressure-broadened linewidths of Formaldehyde, *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 4915-4918
- [21] C. Feuillade, J.G. Baker, *J. Phys. B, Mol. Phys.* 11 (1978) 2501-2510
- [22] T. Oka, Collision-Induced Transition between Rotational Levels, *Advances in Atomic and Molecular Physics*, 9, (1973) 127-206
- [23] C.J.H. Schutte, *The Theory of Molecular Spectroscopy*, North-Holland Publishing Company Amsterdam, Vol. 1, 1976

8.0 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Symmetrieelemente des Formaldehyds.....	5
Abbildung 2: Feldlinien und Potentialflächen eines Dipols.....	14
Abbildung 3: Geometrie der Wechselwirkung.....	15
Abbildung 4: Lennard-Jones-Potential.....	18
Abbildung 5: Stöße zwischen zwei harten Kugeln bei veränderlichem Stoßparameter	21
Abbildung 6: Schnelle und langsame Moleküle bei der Wechselwirkung.....	21
Abbildung 7: Interferierende Bahnen.....	22
Abbildung 8: Streuung von Teilchen bei der Wechselwirkung.....	22
Abbildung 9: Energieunschärfe bei Niveauübergängen.....	24
Abbildung 10: Dopplerverbreiterung von Emissionsfrequenzen (a) und Absorptionsfrequenzen (b).....	28
Abbildung 11: Vergleich zwischen Lorentz- und Gaußbreite bei gleicher Halbwertsbreite.....	31
Abbildung 12: Voigtprofil als einhüllende von Lorentzprofilen.....	32
Abbildung 13: Erklärung der Stoßverbreiterung und Verschiebung aus den Potentialkurven des Stoßpaares.....	34
Abbildung 14: Klassisches Modell der Phasenstörung beim Stoß zw. angeregtem Atom A und Stoßpartner B.....	36
Abbildung 15: Schematische Darstellung zur Illustration des Grundprinzips eines Halbleiterlasers (a) pn-Grenzschicht ohne äußere Spannung, (b) in Durchlassrichtung angelegte äußere Spannung.....	41
Abbildung 16: (a) schematischer Aufbau eines Halbleiterlasers (b) Verstärkungsprofil und Resonanzmoden (c) Modensprünge beim Durchstimmen eines kontinuierlichen PbSe-Halbleiterlasers.....	42
Abbildung 17: Durchstimmbarer Ein-Moden-Halbleiterlaser mit externem Resonator in einer Littmann-Anordnung.....	44
Abbildung 18: Gittermonochromator.....	45
Abbildung 19: zur Illustration der Gittergleichung.....	45
Abbildung 20: direkte Bandabsorption in einem undotiertem Halbleiter (a) und Übergänge durch Photoabsorption zwischen Störstellen (Donatoren (b) und Akzeptoren (c)) und Leitungs- und Valenzband.....	46
Abbildung 21: Die Vakuumanlage zur Befüllung mit Formaldehyd.....	49

Abbildung 22: Vakuumapparatur zur Befüllung mit Fremdgas	49
Abbildung 23: Schematische Zeichnung der Messanordnung	51
Abbildung 24: die 5cm-Zelle	52
Abbildung 25: Ausschnitt aus dem Übersichtsspektrum mit der gemessenen Linie ...	54
Abbildung 26: Etalonaufnahme	57
Abbildung 27: Chopperaufnahme	57
Abbildung 28: Ungemittelttes Linienbild	58
Abbildung 29: gemittelttes Linienbild.....	58
Abbildung 30: Schaubild nach Einfügen der Basislinie	59
Abbildung 31: Schaubild nach Abziehen der Basislinie	60
Abbildung 32: Schaubild nach Intensitätsnormierung	60
Abbildung 33: Schaubild nach Logarithmierung.....	61
Abbildung 34: Ausschnitt aus dem Übersichtsspektrum bei 2769 cm^{-1}	66
Abbildung 35: Ausschnitt aus dem Übersichtsspektrum bei 2777 cm^{-1}	66
Abbildung 36: Ausschnitt aus dem Übersichtsspektrum bei 2784 cm^{-1}	67
Abbildung 37: Eigenverbreiterung von Formaldehyd	70
Abbildung 38: Zusammenfassung der Linien aus der CO_2 -Verbreiterung	71
Abbildung 39: Heliumverbreiterung.....	73
Abbildung 40: Verbreiterung durch Neon.....	73
Abbildung 41: Verbreiterung durch Argon.....	74
Abbildung 42: Verbreiterung durch Krypton	74
Abbildung 43: Verbreiterung durch Wasserstoff	76
Abbildung 44: Verbreiterung durch Deuterium.....	76
Abbildung 45: Verbreiterung durch Sauerstoff.....	77
Abbildung 46: Verbreiterung durch Stickstoff.....	77
Abbildung 47: Verbreiterung durch HCl	78
Abbildung 48: Verbreiterung durch Stickstoffmonoxid	79
Abbildung 49: Verbreiterung durch SF_6	80
Abbildung 50: Verbreiterung durch Methan	81
Abbildung 51: Verbreiterung durch Tetrafluorkohlenstoff.....	81
Abbildung 52 Verbreiterung durch Kohlendioxid.....	82
Abbildung 53: Verbreiterung durch Ethylen	83
Abbildung 54: Verbreiterung durch Acetylen.....	83
Abbildung 55: Verbreiterung durch Lachgas (N_2O).....	85

Druckverbreiterung von Spektrallinien

Abbildung 56: Verbreiterung durch Methylenfluorid (CH_2F_2).....	85
Abbildung 57: Verbreiterung durch Methylfluorid (CH_3F).....	86
Abbildung 58: Verbreiterung durch Fluoroform (CHF_3).....	86

9.0 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen, die mich im Laufe dieser Arbeit unterstützt oder beraten haben, herzlich danken, insbesondere

Herrn Prof. Dr. Bernhard Schramm für die Bereitstellung des interessanten Themas und die hervorragende Betreuung während der Arbeit,

Herrn Manfred Schillinger für seine stete Hilfe im Labor und seine Diskussionsbereitschaft,

Herrn Dr. Joachim Lamp für seine Hilfe,

Herrn Dipl.-Phys. Christian Bechtel für seine Hilfe und seine Diskussionsbereitschaft,

Herrn Helmut Plonka für seine Hilfe beim Umbau der Vakuumapparatur,

Frau Elisabeth Auer für ihre Hilfe,

Herrn Dipl.-Chemiker Rainer Münz für das Korrekturlesen der Arbeit,

Den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt des Physikalisch-Chemischen Institutes, insbesondere Herrn Weis, für die Anfertigung vieler Arbeiten,

Den Glasbläsern Herrn Wolfbeisz und Herrn Erhard für so manche Neuanfertigung, manche Reparaturen an defekten Glasgeräten und die Hilfe beim Besorgen der Gase,

Herrn Uwe Branczyk für seine Hilfe, wenn mit der Elektronik oder Elektrik wieder nichts stimmte,

Meinen Eltern, dafür dass sie mich so lange „ertragen“ haben und ohne die mein Studium sicherlich nicht möglich gewesen wäre,

Herrn Ingo Staudt für die Rechtschreibungskorrektur

10.0 Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen, als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den

_____ (Michael Burkart)