E101: Balmer-Serie

Jürgen Päpke Akın Wingerter

6./7. Dezember 1999

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

1 Ziel des Versuchs

In diesem Versuch messen wir mit einem Prismenspektrographen die Balmerserie des Wasserstoffatoms und bestimmen daraus die Rydbergkonstante.

2 Theorie

Auf das überholte und mit an den Haaren herbeigezogenen Annahmen behaftete Bohrsche Atommodell gehen wir im folgenden nicht ein, sondern nutzen den Theorieteil lieber zur (korrekten) quantenmechanischen Herleitung der Energieniveaus des Wasserstoffatoms. Wenn man sich nicht durch den mathematischen Formalismus blenden läßt, ist diese Herleitung nicht allzu schwierig.

2.1 Das Wasserstoffatom

Wir wollen die Energieniveaus des Wasserstoffatoms bestimmen. Dazu schreiben wir die zeitunabhängige Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom hin:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{r}\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

Wie an der Form des Potentials zu sehen ist, rechnen wir in Gauß-Einheiten.

Um diese Gleichung zu lösen, drücken wir den Laplace-Operator in Kugelkoordinaten aus:

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{r^2}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)$$

Wie man sich durch direkte Rechnung leicht überzeugen kann ([La], p. 84), ist der Operator für das Quadrat des Drehimpulses bis auf einen Faktor gleich dem Winkelanteil des Laplace-Operators:

$$\hat{\ell}^2 = -\left[\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right]$$

Wenn wir in der Schrödinger-Gliechung den Laplace-Operator in Kugelkoordinaten ausdrücken und den Winkelanteil des Laplace-Operators gemäß der letzten Gleichung ersetzen, erhalten wir:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left[-\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{\hat{\ell}^2}{r^2}\psi\right] - \frac{e^2}{r}\psi = E\psi$$

Mit dem Separationsansatz

$$\psi(\vec{r}) = R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

geht die vorige Gleichung wegen $\hat{\ell}^2 Y_{lm} = \ell(\ell+1)Y_{lm}$ über in die die radiale Schrödingergleichung

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}R + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E + \frac{e^2}{r}\right]R = 0.$$

Wir führen atomare Einheiten ein, d.h. die Maßeinheiten für Masse, Länge, Zeit sind von nun an

$$m, \frac{\hbar^2}{me^2}, \frac{\hbar^3}{me^4}.$$

Die Gleichung in der neuen Gestalt ist (wir haben außerdem ausdifferenziert)

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}R + 2\left(E + \frac{1}{r}\right)R = 0.$$

Wir führen statt des Parameters E und der Variablen r die neuen Größen

$$n = \frac{1}{\sqrt{-2E}}, \quad \rho = \frac{2r}{n}$$

ein. Nach Einsetzen in die vorige Gleichung erhalten wir

$$R'' + \frac{2}{\rho}R' + \left[-\frac{1}{4} + \frac{n}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right] R = 0.$$

Diese Gleichung kann man durch die Substitution $R = \rho^\ell e^{-\rho/2} w(\rho)$ in die Gleichung

$$\rho w'' + (2\ell + 2 - \rho)w' + (n - \ell - 1)w = 0$$

überführen, deren Lösung gegeben ist durch die konfluente hypergeometrische Funktion ([La], p. 631)

$$w = F(-n + \ell + 1, 2\ell + 2, \rho).$$

Aus physikalischen Gründen interessiert uns nur diejenige Lösung $R(r)$, die im unendlichen verschwindet. Eine Lösung, die dieser Endlichkeitsforderung genügt, erhält man nur für negative ganzzahlige Werte von $-n + \ell + 1$, und in diesem Fall reduziert sich die Funktion auf ein Polynom ($\rightarrow$ zugeordnete Laguerre-Polynome). Also ist n eine positive ganze Zahl, und es gilt

$$n \geq \ell + 1.$$

Nach der Definition des Parameters n folgt

$$E = -\frac{1}{2n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

oder in normalen Einheiten

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}.$$

Für einen festen Wert von n kann der Bahndrehimpuls ℓ die Werte $\ell = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ annehmen. Alle Zustände mit gleichem n und verschiedenem ℓ haben die gleiche Energie ($\rightarrow$ Entartung). Zu jedem ℓ gehören $2\ell + 1$ verschiedene m, deshalb ist der Entartungsgrad des n-ten Energieniveaus

$$\sum_{\ell=0}^{n-1}(2\ell + 1) = n^2.$$

2.2 Die Balmer-Serie

Ein angeregtes Atom kann seine Energie abgeben, indem ein Elektron von einem energetisch höheren Niveau in ein tieferes übergeht und dabei ein Photon aussendet. Da das Photon den Spin 1 hat, muß sich die Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ um 1 ändern ($\rightarrow$ Auswahlregel $\Delta\ell = \pm 1$). Die Energie des Photons entspricht dabei der Energiedifferenz zwischen den Niveaus. Mit der im vorigen Abschnitt abgeleiteten Formel für die Energieniveaus können wir also schreiben:

$$h \cdot \nu = \frac{me^4}{2\hbar^2}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

Wir bringen $h = 2\pi\hbar$ auf die andere Seite. Die Balmer-Serie, die im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt, ist gerade gegeben durch die Übergänge von höheren Niveaus in das zweite, wir setzen folglich $n = 2$:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{4\pi c\hbar^3}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2}\right) \tag{1}$$

Ich betone nochmal, daß ich Gauß-Einheiten verwende. Im mks-System lautet die Formel

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{64\epsilon_0^2\pi^3\hbar^3 c}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2}\right).$$

Die Rydberg-Konstante ist nun definiert als der Faktor vor der Klammer:

$$R_H = \frac{me^4}{4\pi c\hbar^3}$$

Hierbei ist m nicht die Elektronenmasse, sondern die reduzierte Masse. Damit ergibt sich für den Zahlenwert $R_H = 109677.5810\ \mathrm{cm}^{-1}$.

2.3 Feinstruktur des Wasserstoffatoms

Wie wir weiter oben gesehen haben, ist das n-te Energieniveau n^2-fach entartet. Bei diesen Überlegungen haben wir allerdings Wechselwirkungen außer Acht gelassen, die wir nun genauer betrachten wollen.

Feinstruktur

Die Elektronen haben Spin S und koppeln an den Bahndrehimpuls L (LS-Kopplung oder auch Russel-Saunders-Kopplung genannt). Der diese Kopplung beschreibende Term im Hamiltonian bewirkt eine Aufspaltung der Energieniveaus, nämlich jeder Zustand $|nl>$ spaltet in zwei Zustände $|nl, j = l + 1/2 >$ und $|nl, j = l - 1/2 >$ auf.

relativistische Effekte

Zur Feinstruktur zählt man auch die relativistische Korrektur zur kinetischen Energie. Wenn man den relativistischen Ausdruck für die Energie $E^2 = m^2c^4 + p^2c^2$ nach Potenzen von p^2/m^2c^2 entwickelt, erhält man in nullter Ordnung die Ruhemasse mc^2, in erster Ordnung die uns vertraute kinetische Energie $\frac{p^2}{2m}$ und in zweiter Ordnung die Korrektur zur kinetischen Energie $\frac{p^4}{8m^3c^2}$.

Hyperfeinstruktur

Unter dem Begriff Hyperfeinstruktur faßt man die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, den Kontaktterm und die elektrische Quadrupolwechselwirkung zusammen. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist die Wechselwirkung des Magnetfeldes am Kernort mit dem magnetischen Moment des Kerns und enthält zwei Beiträge, nämlich das Magnetfeld von der Bahn des Elektrons und dasjenige vom Spin des Elektrons. Für s-Elektronen, die eine am Kernort nicht verschwindende Aufentaltswahrscheinlichkeit haben, ergibt sich hieraus der Fermi-Kontaktterm. Die elektrische Quadrupolwechselwirkung tritt bei schwereren Atomen auf, deren Ladungsverteilung von der Kugelform abweicht.

Lamb-Shift

Der Lamb-Shift ist ein Effekt, der erst durch die Quantenelektrodynamik verstanden werden kann und den Rahmen der klassischen Quantenmechanik sprengt. Anschaulich kann man ihn sich so vorstellen, daß das Elektron ständig Photonen emittiert und wieder absorbiert, wodurch Energieverschiebungen der atomaren Niveaus hervorgerufen werden.

2.4 Linienbreite

Daß wir die oben beschriebenen Aufspaltungen in unserem Experiment nicht beobachten können, liegt zum einen an der Linienverbreiterung und zum anderen am Auflösungsvermögen der verwendeten optischen Geräte (siehe Abschnitt 2.5 auf der nächsten Seite).

Natürliche Linienbreite

Bei der Absorbtion oder Emission von Licht, die zu einem Übergang zwischen zwei Energieniveaus des atomaren Systems führen, ist die Frequenz der entsprechenden Spektrallinie nicht streng monochromatisch. Auch bei beliebig guter Auflösung beobachtet man eine Frequenzverteilung. Diese Verteilung können wir uns im semiklassischen Bild erklären, indem wir uns vorstellen, daß sich das Elektron wie ein harmonischer Oszillator verhält, der gedämpfte Schwingungen ausführt. Wegen der zeitlich abklingenden Schwingungsamplitude ist dann die Frequenz nicht mehr monochromatisch. Eine in unseren Augen bessere Erklärung ist die Energie-Zeit-Unschärfe $\Delta E \cdot \Delta t \simeq \hbar$. Wegen der endlichen Lebensdauer des Energieniveaus kann der Zustand keine scharf definierte Energie, d.h. Frequenz, haben. Die natürliche Linienverbreiterung ist immer vorhanden, man kann sie durch experimentelle Tricks nicht verkleinern oder zum verschwinden bringen.

Dopplerverbreiterung

Bewegt sich ein Atom mit einer bestimmten Geschwindigkeit, so wird sich seine Frequenz für einen ruhenden Beobachter von seiner Frequenz im Ruhezustand unterscheiden. Im thermischen Gleichgewicht haben die Geschwindigkeiten eine Maxwellsche Verteilung. Diese Verteilung ergibt für die Frequenz der emittierten oder absorbierten Strahlung eine Gaußkurve. Die Dopplerverbreiterung überdeckt meistens die Effekte der natürlichen Linienbreite.

Stoßverbreiterung

Nähert sich ein Atom einem anderen, so werden infolge der Wechselwirkung die Energieniveaus beider Atome verschoben. Diese Energieverschiebung hängt ab von der Struktur der Elektronenhülle der beiden Atome und von deren gegenseitigem Abstand. In einem Gasgemisch sind die Abstände statistisch verteilt, und somit ist auch die Frequenz der absorbierten oder emittierten Strahlung um einen Wert $\bar{\nu}$ statistisch verteilt.

2.5 Auflösungsvermögen von Prismen

Dem Prisma ist durch die Beugung eine Grenze für das Auflösungsvermögen gesetzt. Für maximales Auflösungsvermögen sollte der Bündelquerschnitt a des Strahls maximal und die Spaltbreite b minimal sein. Für das Auflösungsvermögen erhalten wir allgemein

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{1}{3}a\frac{d\theta}{d\lambda},$$

und wenn wir die Dispersionsrelation für das Prisma einsetzen, ergibt sich

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} \leq \frac{L}{3}\frac{dn}{d\lambda},$$

wobei L die Basisbreite des Prismas und n der Brechungsindex ist ([Dem]).

3 Versuchsaufbau

In Abbildung 1 haben wir schematisch den Versuchsaufbau wiedergegeben.

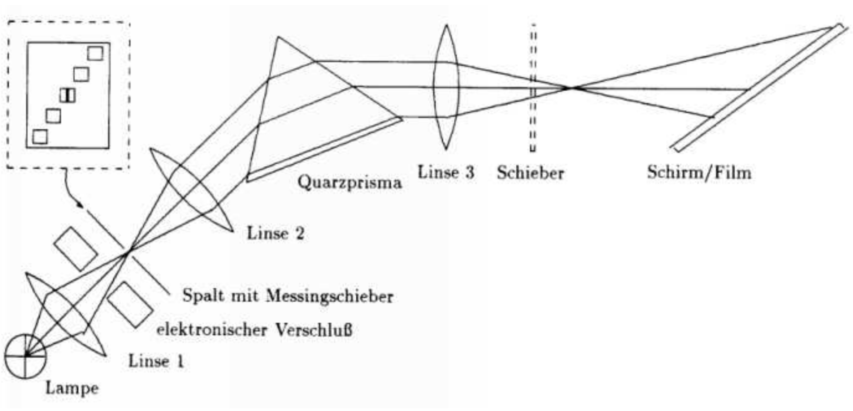

Abbildung 1: Versuchsaufbau

Das Licht einer Gasentladungslampe wurde durch eine Linse scharf auf einen Spalt abgebildet, dessen Breite mit einer Mikrometerschraube variiert werden konnte. An dieser Einstellung haben wir nichts geändert. Der Spalt wurde durch eine weitere Linse auf das Prisma abgebildet, welches das Licht abhängig von der Wellenlänge ablenkte. Das abgelenkte Licht schließlich wurde durch eine dritte Linse auf den Schirm (bzw. später im Versuch auf die Photoplatte) abgebildet.

Um die Belichtungszeit genau einstellen zu können, befand sich hinter dem Spalt eine elektronisch geregelte Blende, deren Öffnungsdauer man einstellen konnte.

Damit man bei aufeinander folgenden Messungen diese nicht bewegen mußte, haben wir mit einem Messingblech, in dem diagonal quadratische Löcher eingearbeitet waren (Hartmann-Schieber, siehe Abbildung 1), die Position der abgebildeten Strahlung auf der Photoplatte in vertikaler Richtung geändert.

Da wir in diesem Versuch auch im UV-Bereich messen, verwendeten wir Quarz für die optischen Komponenten.

Im Versuch verwendeten wir drei Gasentladungslampen, nämlich eine H-, Hg- und Cd-Lampe. Normalerweise wird im Versuch statt der Cd-Lampe eine HgCd-Lampe verwendet, diese stand uns aber nicht zur Verfügung.

Der Versuchsaufbau zwischen Linse 2 und dem Schirm war in einem schön verarbeiteten Holzkasten unserer Neugier entzogen, wir konnten deshalb insbesondere zur Bestimmung des Auflösungsvermögens nicht die Basislänge des Quarzprismas ausmessen. Wir sind dann anders verfahren.

4 Versuchsdurchführung

4.1 Justieren des Prismenspektrographen

Zur Justierung der Apparatur benutzten wir die Hg-Lampe, weil sie im sichtbaren Bereich die intensivste Strahlung abgibt. Wir haben eine Position für die Hg-Lampe gefunden, in der der Spalt optimal ausgeleuchtet war und haben dann das Bild auf dem Szintillationsschirm betrachtet und es scharf gestellt.

Die Kunst bestand nun darin, eine Einstellung des Apparats für alle drei Lampen zu finden, in der das Bild auf dem Schirm scharf war und genügend viele Linien im Spektrum zu sehen waren. Das ist wichtig, weil beim Aufnehmen des Photos Dunkelheit herrscht und der Apparat nicht nachjustiert werden kann. Nach ca. einer Stunde waren wir so weit und konnten dazu übergehen, die photographische Aufnahme vorzubereiten.

4.2 Aufnahme des Photos

Zunächst begaben wir uns ins Photolabor, wo wir unter völliger Dunkelheit den Film in die Kasette gelegt haben. Da der Film auch für Licht außerhalb des sichtbaren Spektrums empfindlich war, durften wir auch keine Infrarotlampe einschalten.

Wir dunkelten den Raum ab und machten lediglich eine Tischlampe am entfernten Ende des Zimmers an. Dann tauschten wir den Schirm gegen die Photokasette aus. Während der Aufnahmezeit war auch die Tischlampe ausgeschaltet. Wir wählten die Belichtungszeiten 1.5 s für Hg, 4 s für Cd und 60 min für H. Um später auf dem Photo die Linien besser ablesen bzw. vergleichen zu können, haben wir in der Reihenfolge Hg-Cd-H-Cd-Hg belichtet (nach jeder Belichtung den Hartmann-Schieber eins weiter geschoben, um auf dem Film eine Zeile weiter nach unten zu kommen).

4.3 Entwickeln des Photos

Nachdem die Aufnahme beendet worden war, haben wir das Photo vorsichtig und gut eingewickelt ins Photolabor transportiert und bei völliger Dunkelheit in die Entwicklungsdose gelegt und die in der Versuchsanleitung beschriebenen Schritte zum Entwickeln des Films durchgeführt. Der Film wurde über nacht zum trocknen aufgehängt. Unsere Aufnahme ist in Abbildung 2 auf der nächsten Seite zu sehen.

5 Versuchsauswertung

5.1 Ausmessen der Spektren

Zur Auswertung unserer Messung fixierten wir das Photo mit Klebeband auf dem Komparator. Der Komparator ist im Prinzip eine mit einem Mikroskop fest verbundene Längenskala. Zunächst stellten wir das Mikroskop grob auf die H_α-Linie des Wasserstoffs ein und nahmen dann die Feineinstellung vor, indem wir durch das Mikroskop auf diese Linie blickten und sie in die Mitte des Fadenkreuzes legten. Auf der Skala konnten wir die Position des Fadenkreuzes in Centimetern bis auf die dritte Nachkommastelle genau ablesen. Für den Ablesefehler haben wir $\Delta d = 0.002$ cm angenommen.

Bei den anderen Spektrallinien gingen wir vollkommen analog vor. Um die gemessenen Linien leichter zuordnen zu können, gaben wir uns eine Skala von 1 bis 6 für die Intensitäten vor. Dabei bedeutete 6 die höchste Intensität. Unsere Meßwerte sind in Tabelle 1 auf Seite 14 wiedergegeben.

Die Zuordnung der Linien zu verschiedenen Wellenlängen erfolgte mit der im Praktikumsskript gegebenen Tabelle. Wir haben zunächst die Cd-Linien zugeordnet, von denen es nur 7 Stück gab und die leicht zu unterscheiden waren. Danach haben wir die lichtstärksten Hg-Linien zugeordnet. Die Ergebnisse der Zuordnung ist in Tabelle 1 auf Seite 14 dargestellt. Einige Linien konnten nicht zugeordnet werden, wir vermuten, daß diese durch Verunreinigungen in der Lampe oder durch andere als atomare Übergänge zustande kommen. Die glatte Form der Eichkurve wird a posteriori bestätigen, daß wir die richtigen Linien zur Eichung herangezogen haben.

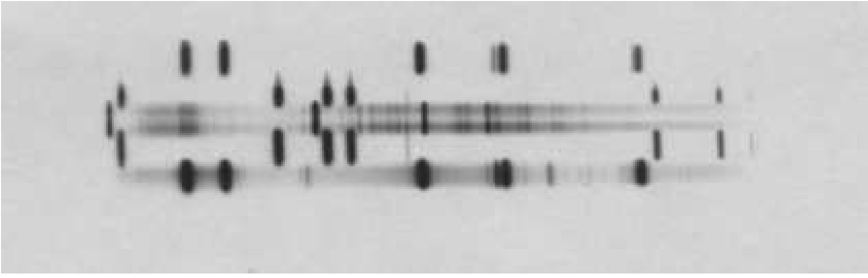

Abbildung 2: Unser Photo

5.2 Graphische Auswertung

Wir tragen die Abstände zwischen den Linien gegen die diesen Linien zugeordneten Wellenlängen auf und erhalten die in Abbildung 3 dargestellte Eichkurve. Um eine glatte Kurve zu bekommen, haben wir die Meßpunkte durch Splines verbunden. Dies erleichtert erheblich das folgende Ablesen.

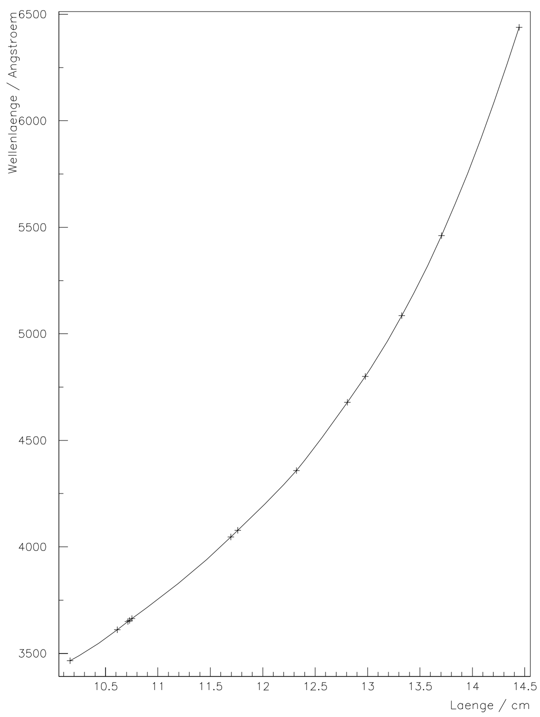

Abbildung 3: Eichkurve

Nicht alle beobachteten H-Linien gehören zu atomaren Anregungen. In der Gasentladungslampe befindet sich moleklares Wasserstoff, dessen Anregungsspektrum die typische Bandenstruktur hat, die wir auf dem Photo deutlich erkennen.

Das Ablesen der Wellenlänge haben wir mit dem vlocate-Befehl von PAW [1] vorgenommen. Durch genaues Positionieren des Mauszeigers in der Graphik haben wir eine große Genauigkeit beim Ablesen erzielt, die sonst nicht erreicht werden könnte. Die abgelesenen Wellenlängen haben wir in Tabelle 1 auf Seite 14 eingetragen. Den Fehler beim Ablesen der Wellenlänge schätzen wir auf ca. 100 Å.

Da wir nur die Linien H_α, H_β, H_γ,H_δ, H_ϵ und H_ζ sicher von der Bandenstruktur des molekularen Wasserstoffs unterscheiden und atomaren Übergegängen zuornden können, haben wir bei allen folgenden Berechnungen nur diese Linien verwendet. Da ferner die H_α-Linie mit einer zu großen Unsicherheit

[1] Physical Analysis Workstation, ein am CERN entwickeltes Programm zur Datenanalyse und Darstellung

behaftet ist, haben wir sie ebenfalls außer Acht gelassen.

Die Rydberg-Konstante R_H bestimmen wir nun aus der Wellenlänge gemäß der Beziehung

$$R_H = \frac{4n^2}{\lambda(n^2-4)},$$

die wir erhalten, wenn wir Gleichung 1 auf Seite 3 nach m auflösen und m in n umbennen. Die berechneten Werte sind in Tabelle 1 auf Seite 14 zu finden.

Mittelung über die aus den Linien H_β, H_γ,H_δ, H_ϵ und H_ζ berechneten Werte von R_H ergibt den Wert $R_H = 109724.26 \pm 221.45$ cm^{-1}. Der Fehler ist die Standardabweichung.

Die graphische Auswertung zur Bestimmung der Wellenlänge und der Rydberg-Konstanten ist ungenau, und die Fehler lassen sich schwer abschätzen. Wir haben deshalb an dieser Stelle darauf verzichtet, die berechneten Wellenlängen in die Werte fürs Vakuum umzurechnen oder die R_H mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate genauer zu bestimmen. Diese Rechnungen haben wir für das Hartmann-Verfahren in Abschnitt 5.3 durchgeführt, wo die Wellenlängen und ihre Fehler mit größerer Genauigkeit bestimmt werden konnten, und es Sinn macht, ausgefeiltere Auswertetechniken anzuwenden.

5.3 Auswertung mit dem Hartmann-Verfahren

Im Hartmann-Verfahren bestimmen wir die Wellenlänge einer Linie, indem wir uns 3 Linien mit bekannter Wellenlänge suchen, die die unbekannte Linie einschließen, und dann interpolieren. Wir nehmen dabei an, daß die Wellenlängen in der Form

$$\lambda_i = A + \frac{B}{d_i - C}$$

ausgedrückt werden können, wobei d_i die Entfernung der Linien von einem festen Ursprung ist. A, B und C sind Konstanten, die wir bestimmen können, wenn 3 Wellenlängen gegeben sind (3 Gleichungen mit 3 Unbekannten):

$$A = \lambda_i + \frac{B}{C - d_i} \qquad B = -(\lambda_1 - \lambda_2)\frac{(C-d_1)(C-d_2)}{d_1 - d_2} \qquad C = \frac{Rd_1 - d_3}{R-1},$$

wobei

$$R := \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_3} \cdot \frac{d_2 - d_3}{d_1 - d_2}.$$

Die Wellenlänge der unbekannten Linie ist dann gegeben durch

$$\lambda = A + \frac{B}{d - C},$$

wobei d die Entfernung der Linie von einem festen Ursprung ist. Natürlich müssen wir d_1, d_2, d_3 und d auf denselben Ursprung beziehen.

Wir suchen uns nun in Tabelle 1 auf Seite 14 zu jeder H-Linie 3 Linien aus dem Hg- oder Cd-Spektrum, welche die uns interessierende H-Linie einschließen, und wenden das Hartmann-Verfahren an. In Tabelle 2 auf Seite 15 sind unsere Ergebnisse dargestellt.

Zu bemerken ist, daß für die H_α-Linie keine Linien existieren, welche diese Linie einschließen, deshalb haben wir einfach die nächsten benachbarten genommen. Dies hat zur Folge, daß der Fehler der Wellenlängenbestimmung bei H_α besonders groß ist.

Da die Hartmann-Methode ziemlich genau ist, macht es Sinn, die in Luft berechneten Wellenlängen λ umzurechnen in die Werte λ_v fürs Vakuum:

$$\lambda_v = n\lambda$$

Den Brechungsindex n entnehmen wir dem Praktikumsskript. Wir haben den Wert von n für diejenige Wellenlänge genommen, die der betrachteten H-Linie am nächsten lag, und haben nicht interpoliert. Der zu erwartende Gewinn an Genauigkeit rechtfertigte den Aufwand der Interpolation nicht.

Der Fehler von λ_v wurde nach Gaußscher Fehlerpropagation ermittelt:

$$\Delta f(x,y) = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 (\Delta x)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 (\Delta y)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 (\Delta z)^2}$$

Dabei haben wir einen Ablesefehler für d_1, d_2, d_3 und d von 0.002 cm angenommen und hieraus die Fehler ΔR, ΔA, ΔB, ΔC und $\Delta\lambda_v$ berechnet. Aus der Wellenlänge λ_v und deren Fehler $\Delta\lambda_v$ bestimmten wir die Rydberg-Konstante R_H mit Fehler ΔR_H. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 auf Seite 15 dargestellt.

Um einen Wert für R_H zu finden, der dem tatsächlichen Wert möglichst nahe kommt, kann man auf verschiedene Art und Weise verfahren. Wir geben hier drei Möglichkeiten an.

5.3.1 Gewichtete Mittelung

Wie bereits erwähnt, hat die H_α-Linie einen großen Fehler, wir schließen sie folglich von der Mittelung aus. Mit Werten für die Linien H_β, H_γ,H_δ, H_ϵ und H_ζ aus Tabelle 2 auf Seite 15 erhalten wir

$$\bar{R}_H = \frac{\sum R_{H,i}/\sigma_i^2}{\sum 1/\sigma_i^2} = 109697.044$$

mit dem Fehler

$$\Delta\bar{R}_H = \sqrt{\frac{1}{\sum 1/\sigma_i^2}} = 10.677.$$

5.3.2 Lineare Regression (numerisch)

Wenn wir die inverse Wellenlänge $1/\lambda$ gegen $1/n^2$ auftragen, erhalten wir gemäß Gleichung 1 auf Seite 3 einen linearen Zusammenhang:

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

Die Rydberg-Konstante R_H erhalten wir als die Steigung dieser Geraden. Für die lineare Regression benutzen wir (aus denselben Gründen wie oben dargelegt) die Linien H_β, H_γ,H_δ, H_ϵ und H_ζ aus Tabelle 2 auf Seite 15.

Die gewichtete lineare Regression ergibt[2] $R_H = 109000 \pm 49$ cm^{-1}. Mit diesem Wert sind wir ganz und gar unzufrieden, er weicht erheblich vom Literaturwert $R_H = 109677.58$ cm^{-1} ab. Wir rechnen also im nächsten Abschnitt die Steigung "per Hand" aus.

5.3.3 Methode der kleinsten Fehlerquadrate (rechnerisch)

Die lineare Regression, die im vorigen Abschnitt durchgeführt wurde, basiert auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, aber die Minimierung erfolgt durch numerische Algorithmen. Wir wollen nun die

[2] Wir haben das Programm PAW benutzt

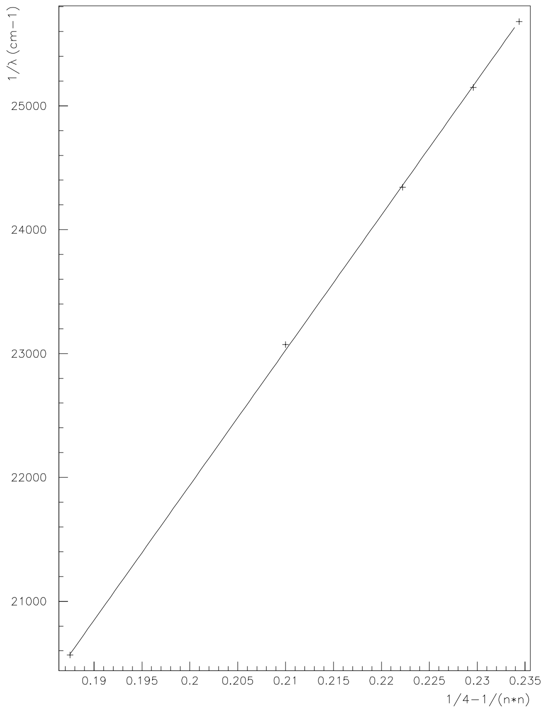

Abbildung 4: Lineare Regression zur Bestimmung von R_H

Steigung der Geraden rechnerisch bestimmen:

$$\chi^2 = \sum \left[\frac{\frac{1}{\lambda_i} - R_H \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{n_i^2}\right]}{\sigma_i} \right] \quad \to \quad \text{min !}$$

$$\to \quad \frac{d\chi^2}{dR_H} = 0$$

$$\to \quad \sum \left(2 \cdot \frac{1/\lambda_i - R_H \left[1/4 - 1/n_i^2\right]}{\sigma_i} \cdot \frac{1}{\sigma_i} \left(-\frac{1}{4} + \frac{1}{n_i^2} \right) \right) = 0$$

$$\to \quad \sum \left(\frac{1}{\lambda_i} \left[-\frac{1}{4} + \frac{1}{n_i^2} \right] + R_H \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{n_i^2} \right]^2 \right) = 0$$

$$\to \quad R_H \sum \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n_i^2} \right)^2 = \sum \frac{1}{\lambda_i} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\to \quad R_H = \frac{\sum \frac{1}{\lambda_i} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n_i^2} \right)}{\sum \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n_i^2} \right)^2}$$

$$\to \quad R_H = \frac{\sum \frac{1}{\lambda_i} \frac{n_i^2 - 4}{4n_i^2}}{\sum \left(\frac{n_i^2 - 4}{4n_i^2} \right)^2}$$

$$\to \quad R_H = \frac{\sum \frac{1}{\lambda_i \rho_i}}{\sum \left(\frac{1}{\rho_i^2} \right)} \qquad \text{mit} \qquad \rho_i := \frac{4n_i^2}{n_i^2 - 4}.$$

Es sei darauf hingewiesen, daß das Ergbenis unserer Rechnung im Widerspruch steht zur Gleichung in [Me], p. 37. Die dort angegebene Formel ist hčhstwahrscheinlich falsch.

Der Fehler von R_H berechnet sich wie folgt:

$$\Delta R_H = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial}{\partial \lambda_i} \frac{\sum \frac{1}{\lambda_i \rho_i}}{\sum \left(\frac{1}{\rho_i^2} \right)} \right)^2 (\Delta \lambda_i)^2}$$

Wenn wir die Werte λ_i und $\Delta\lambda_i$ für H_β, H_γ,H_δ, H_ϵ und H_ζ aus Tabelle 2 auf Seite 15 einsetzen, erhalten wir $R_H = 109632.625 \pm 22.34\ \mathrm{cm}^{-1}$. Dieser Wert kommt dem tatsächlichen Wert schon näher.

5.4 Auflösungsvermögen des Prismenspektrographen

Wie in Abschnitt 2.5 auf Seite 5 dargelegt, gilt für das Auflösungsvermögen eines Prismas

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} \leq \frac{L}{3} \frac{dn}{d\lambda},$$

wobei L die ausgeleuchtete Basisbreite des Prismas ist (siehe [Dem]).

Die Basislänge konnte nicht ermittelt werden, weil das Prisma sich im Inneren der Versuchsapparatur befand und uns nich zugänglich war. Wir bestimmen das Auflösungsvermögen direkt durch den Quotienten aus $\Delta\lambda$ und λ.

Wir wollen das Auflösungsvermögen nach unten abschätzen. Dazu suchen wir uns aus Tabelle 1 auf Seite 14 zwei Linien heraus, die wir gerade noch unterscheiden können. Mit $\lambda_1 = 3650.150$ Å und $\lambda_2 = 3654.840$ Å erhalten wir

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} \geq 778.28$$

für das Auflösungsvermögen.

Um das Auflösungsvermögen nach oben abzuschätzen, suchen wir in der Tabelle 1 auf Seite 14 einen Wert, in dem zwei Wellenlängen aus der Tabelle in der Versuchsanleitung nicht mehr getrennt zu messen waren. Wir finden im Hg-Spektrum $\lambda_1 = 3663.280$ Å und $\lambda_2 = 3662.880$ Å. Mit diesen Werten erhalten wir

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} \leq 9157.20$$

für das Auflösungsvermögen.

6 Zusammenfassung

Abscließend wollen wir unsere Ergebnisse mit den Literaturwerten vergleichen.

	H_α [Å]	H_β [Å]	H_γ [Å]	H_δ [Å]	H_ϵ [Å]	H_ζ [Å]
Literaturwert	6564.7	4862.7	4341.7	4102.9	3971.2	3890.2
Eichkurve	6504.1	4863.5	4331.8	4091.6	3978.5	3893.9
Hartmann	6577.4 ± 1.1	4862.1 ± 0.7	4334.2 ± 0.9	4108.1 ± 1.1	3976.5 ± 0.8	3894.1 ± 3.1

Der Literaturwert wurde nach der Balmer-Formel mit dem richtigen R_H ausgerechnet. Wir sehen, daß das Hartmann-Verfahren die besten Ergebnisse liefert. Sogar der Wert für die H_α-Linie ist akzeptabel, weist aber erwartungsgemäß eine größere Abweichung vom tatsächlichen Wert auf als alle anderen Linien.

Die tatsächlichen Wellenlängen liegen außerhalb des 1σ-Fehlers der nach Hartmann berechneten Wellenlängen. Die Ursache hierfür ist vermutlich, daß wir mögliche Fehlerquellen der im Versuch verwendeten optischen Geräte nicht berücksichtigt haben. Da uns die Angaben hierzu fehlten und der Strahlengang, das Prisma etc. uns nicht zugänglich waren, konnten diese Informationen nicht in die Fehlerrechnung einfließen.

Das graphische Verfahren liefert für die H_α-Linie ein besonders schlechtes Ergebnis, weil wir zur Bestimmung dieser Wellenlänge die Eichkurve nach Ermessen fortsetzen mußten, was offensichtlich nur schlecht gelang.

Für die Rydberg-Konstante hatten wir in den vorangegangenen Abschnitten folgende Werte berechnet:

Literaturwert	$109677.58\ \mathrm{cm}^{-1}$
Eichkurve	$109755.40 \pm 389.3\ \mathrm{cm}^{-1}$
gewichtete Mittelung	$109697.04 \pm 10.68\ \mathrm{cm}^{-1}$
lineare Regression (Computer)	$109000.00 \pm 49.00\ \mathrm{cm}^{-1}$
kleinste Fehlerquadrate (Rechnung)	$109632.63 \pm 22.34\ \mathrm{cm}^{-1}$

Der Literaturwert stammt aus dem Buch [Ha], p. 102. Die beste Übereinstimmung zeigt die gewichtete Mittelung. Der Wert liegt innerhalb des 2σ-Fehlers. Von diesem Ergebnis sind wir überrascht, denn es deutet darauf hin, daß die Fehler vorwiegend statistischer Natur sind, die sich gut rausmitteln lassen (Fehler $\sim 1/\sqrt{N}$, wenn N die Anzahl der Meßwerte ist).

Erwartungsgemäß ist die Methode der kleinsten Fehlerquadrate gut geeignet, R_H genau zu bestimmen. Die Übereinstimmung mit dem Literaturwert ist zufriedenstellend. Warum die lineare Regression, die nichts anderes macht, als die Summe der Fehlerquadrate mit einem numerischen Algorithmus zu minimieren, so schlecht abschneidet, können wir uns nicht erklären. Die Regression wurde mit xmgr/ACE wiederholt, die Übereinstimmung war gleichermaßen schlecht.

Erfreulicherweise ist der Wert, den wir mit den Wellenlängen aus dem graphischen Auswerteverfahren bekommen, in guter Übereinstimmung mit dem tatsächlichen Wert. Der Fehler ist allerdings extrem groß, weil die Werte erheblich streuen. Für diese gute Übereinstimmung gibt es vermutlich keinen tiefsinnigen Grund, es ist aller Voraussicht nach bloßer Zufall.

Für das Auflösungsvermögen unseres Prismenspektrographen ergab sich ein Wert zwichen 778.28 und 9157.20. Eine genauere Eingrenzung des Wertes war uns nicht möglich, da wir nicht genug Linien im Spektrum von Hg oder Cd eindeutig zuordnen konnten. Wir kommen zurück auf die Frage der Linienaufspaltung durch Fein- und Hyperfeinstruktur. Die Feinstrukturaufspaltung liegt in der Größenordnung von 10^{-4} eV. Eine Überschlagsrechnung ergibt

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{c/\nu_1}{c/\nu_1 - c/\nu_2} = \frac{\nu_1}{\Delta\nu/\nu_1\nu_2} = \frac{h\cdot\nu_2}{h\cdot\Delta\nu} \simeq \frac{2\ \mathrm{eV}}{10^{-4}\ \mathrm{eV}} = 2\cdot 10^4$$

Das Auflösungsvermögen unseres Prismenspektrographen reicht also nicht aus, um die Effekte der Feinstruktur sichtbar zu machen.

Literatur

[Ba] R. J. Barlow *Statistics: A Guide to the Use if Statistical Methods in the Physical Sciences* Wiley, 1989

[La] L. D. Landau, E. M. Lifschitz *Quantenmechanik* Akademie-Verlag, Berlin, DDR, 1979

[Ha] H. Haken, H. C. Wolf *Atom- und Quantenphysik* Springer, 1993

[We] A. Weis *Vorlesung Atomphysik, Wintersemester 98/99* Bonn, 1999

[Dem] W. Demtröder *Laserspektroskopie* Springer, 1991

[Ku] H. G. Kuhn *Atomic Spectra* Longsmans, Green & Co. LTD., London, 1969

[May] T. Mayer-Kuckuck *Atomphysik* Teubner, 1997

[He] P. H. Heckmann, E. Träbert *Einführung in die Spektroskopie der Atomhülle* Vieweg, 1980

[Le] R. Leighton *Principles of Modern Physics* Vieweg, 1980

[Me] A. C. Melissinos *Experiments in Modern Physics* Academic Press, Orlando, Florida, 1966

[Be] Bergmann, Schäfer *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3: Optik* de Gruyter, 1993

Hg [cm]	Cd [cm]	H [cm]	Intensität	λ [Å]	λ [Å]	Linie	R_H [cm^{-1}]
		14.529	3		6504.13	H_α (n=3)	110698.89
	14.446		4	6438.470			
14.314			1				
13.981			6				
13.895			1				
13.706			6	5460.740			
13.614			1				
	13.402		1				
	13.328		5	5085.822			
13.166			1				
13.117			1				
		13.057	4		4863.50	H_β (n=4)	109660.40
	12.977		5	4799.912			
	12.807		5	4678.149			
	12.401		1				
12.321			5	4358.330			
		12.272	3		4331.80	H_γ (n=5)	109929.01
		11.821	2		4091.60	H_δ (n=6)	109981.43
11.824			1				
11.761			3	4077.830			
11.696			5	4046.560			
11.557			1				
		11.542	2		3978.54	H_ϵ (n=7)	109476.23
11.379			2				
		11.353	1		3893.86	H_ζ (n=8)	109574.22
		11.308	1		3865.62		
		11.287	1		3861.16		
11.277			1				
		11.223	1		3849.79	H_η (n=9)	109299.27
		11.145	1		3810.01		
		11.131	1		3804.32	H_θ (n=10)	109524.61
11.094			1				
		10.831	1		3702.02	H_ξ (n=16)	109764.18
10.801			1				
		10.800	1		3684.96	H_ψ (n=20)	109645.80
10.752			3	3663.280			
10.728			3	3654.840			
10.713			3	3650.150			
	10.620		2				
	10.612		3	3610.510			
	10.599		1				
10.402			1				
	10.162		3	3466.200			
	9.938		1	3403.650			
						$< R_H >$	109886.70
						σ	444.47

Tabelle 1: Unsere Messung des Hg-, Cd- und H-Spektrums

d_1 [cm]	λ_1 [A]	d_2 [cm]	λ_2 [A]	d_3 [cm]	λ_3 [Å]	d [cm]	λ [Å]	λ_v [Å]	$\Delta\lambda_v$ [Å]	Linie	$R_H[\mathrm{cm}^{-1}]$	$\Delta R_H[\mathrm{cm}^{-1}]$
14.446	6438.470	13.706	5460.740	13.328	5085.822	14.529	6575.623	6577.438	1.121	H_α	109495.324	265.506
13.328	5085.822	12.977	4799.912	12.807	4678.149	13.057	4860.735	4862.093	0.729	H_β	109722.786	16.464
12.321	4358.330	11.761	4077.830	11.696	4046.560	12.272	4332.962	4334.179	0.959	H_γ	109899.519	24.318
12.321	4358.330	11.761	4077.830	11.696	4046.560	11.821	4106.925	4108.085	1.084	H_δ	109571.034	28.910
11.761	4077.830	11.696	4046.560	10.752	3663.280	11.542	3975.332	3976.457	0.798	H_ϵ	109564.569	22.006
11.761	4077.830	11.696	4046.560	10.752	3663.280	11.353	3893.028	3894.131	3.103	H_ζ	109597.643	87.358
11.761	4077.830	11.696	4046.560	10.752	3663.280	11.223	3839.428	3840.542	5.401	H_η	109594.244	154.156
11.761	4077.830	11.696	4046.560	10.752	3663.280	11.131	3802.879	3803.959	7.328	H_θ	109566.104	211.115
11.761	4077.830	11.696	4046.560	10.752	3663.280	10.831	3691.012	3692.062	15.041	H_ξ	110091.544	448.636
11.761	4077.830	11.696	4046.560	10.752	3663.280	10.800	3680.048	3681.095	15.945	H_ψ	109792.143	475.697

Tabelle 2: Wellenlängenbestimmung mit dem Hartmann-Verfahren