B-Praktikum Rotationsspektroskopie

Versuchsanleitung

I. Physikalisches Institut, Universität zu Köln



Betreuer: Kristina Jansen kjansen2@uni-koeln.de

Inhaltsverzeichnis

| 1 | Motivation | 3 |
|---|-----------------------------|----|
| 2 | Vorbereitung | 4 |
| 3 | Theoretische Grundlagen | 5 |
| | 3.1 Lineare Moleküle | 6 |
| | 3.1.1 Starrer Rotator | 6 |
| | 3.1.2 Zentrifugalaufweitung | 8 |
| | 3.1.3 Auswahlregeln | 9 |
| | 3.1.4 Intensitäten | 10 |
| | 3.1.5 Bindungsabstand | 11 |
| 4 | Der Experimentelle Aufbau | 12 |
| 5 | Durchführung | 15 |
| 6 | Auswertung | 19 |
| 7 | Anhang | 20 |

Tabellenverzeichnis

| 1 | Übergangsfrequenzen von $^{12}C^{16}O$ im Grundzustand $\ \ldots \ \ldots$ | 20 |
|-----|--|----|
| Abb | ildungsverzeichnis | |
| 1 | Modell des starren Rotators | 6 |
| 2 | Übergänge zwischen den Energieniveaus | 7 |
| 3 | Spektrum von CO | 7 |
| 4 | Modell nichtstarrer Rotator | 8 |
| 5 | Vergleich der Linienabstände bei den verschiedenen Modellen | 9 |
| 6 | Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus | 12 |
| 7 | Komponenten der Strahlungsquelle | 13 |
| 8 | Schottky-Detektor und Hornantenne | 13 |
| 9 | Empfängersystem | 14 |
| 10 | Desktop-Verknüpfung des Messprogramms | 15 |
| 11 | Steuerprogramm: Instruments-Einstellung | 15 |
| 12 | Steuerungsprogramm: Initialize-Einstellung | 16 |

1 Motivation

In diesem Versuch soll ein Einblick in die, in der Forschung eine wichtige Rolle spielende, Millimeterwellenspektroskopie gegeben werden. Im Millimeterwellenbereich werden Rotationsübergänge angeregt, welche detektiert und in Absorbtionsspektren sichtbar gemacht werden. Mit dieser Methode lässt sich ein Molekül charakterisieren und die Struktur von Molekülen kann untersucht werden.

Erkenntnisse, die aus Untersuchungen dieser Art gewonnen werden, spielen in vielen anderen Wissenschaften, wie zum Beispiel in der Astrophysik, eine wichtige Rolle. Durch die in Laborversuchen gewonnenen Spektren der Moleküle und ihr Verhalten unter bestimmten Bedingungen erhält man eine Art Fingerabdruck des Moleküls. Die spezifische Beschreibung der Spektren ermöglicht zusammen mit den Vorhersagen zu den Linienintensitäten eine eindeutige Identifizierung der Moleküle im interstellaren Raum.

Zur Demonstration und Einführung in die Rotationsspektroskopie soll in diesem Versuch das lineare Molekül Kohlenstoffmonoxid (CO) untersucht und aus dem gewonnenen Spektrum Eigenschaften des Moleküls ableitet werden.

2 Vorbereitung

Um sinnvoll auf den Versuch vorbereitet zu sein, sollten Sie sich mit den untenstehenden Themen und Fragen auseinandersetzen:

- Rotationsspektroskopie allgemein
- Rotationsübergänge linearer Moleküle (Modell: "starrer Rotator" + Zentrifugalaufweitung)
- Einflüsse auf die Breite der Spektrallinie (natürliche Linienbreite, Druckverbreiterung,...)
- Kohlenstoffmonoxid (Struktur, Parameter, Isotope,...)
- Experimenteller Aufbau und Messverfahren

3 Theoretische Grundlagen

Im Folgenden wird eine Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen gegeben. Es empfiehlt sich jedoch trotzdem noch einmal selber in der Literatur nachzuschlagen.

- TOWNES, C.H. und SCHAWLOW A.L., Microwave Spectroscopy, Dover Publications, Inc.,1975
- \bullet DEMTRÖDER, WOLFGANG: Experimental physik 3, Springer 2010
- BERNATH, PETER F., Spectra of Atoms and Molecules, Oxford University Press, 1995
- HAKEN und WOLF, Molekülphysik und Quantenchemie

Lineare Moleküle 3.1

3.1.1 **Starrer Rotator**

Man kann ein lineares zweiatomiges Molekül nährungsweise durch einen starren Rotator beschreiben (Abbildung 1), wobei Atom A die Masse m_1 und Atom B die Masse m_2 hat.

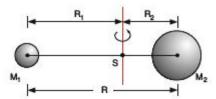


Abbildung 1: Modell des starren Rotators [Quelle: Demtröder, Experimentagphysik 3

Aus den Experimentalphysik Vorlesungen weiß man, dass die Energie eines solchen starren Rotators bei Rotation um die Schwerpunktachse mit Winkelgeschwindigkeit w gegeben ist durch:

$$E_{rot} = \frac{1}{2}Iw^2 = \frac{\mathbf{J}^2}{2I}$$

Hierbei ist I der Trägheitsmoment, welcher durch $I = m_1 R_1^2 + m_2 R_2^2$ gegeben ist. Mit Hilfe der reduzierten Masse $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ und dem Gesamtabstand $R = R_1 + R_2$ kann man den Trägheitsmoment auch durch $I = \mu R^2$ ausdrücken.

Aufgrund der Energiequantelung kann das Betragsquadrat des Drehimpulses J nur diskrete Werte annehmen. Es gilt:

$$\mathbf{J}^2 = J(J+1)\hbar^2$$

J kann die Werte $J=0,1,2,\ldots$ annehmen und heißt Rotationsquantenzahl. Man erhält also beim Gleichgewichtsabstand $R = R_e$ folgende Formel für die Rotationsenergie:

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

Zur Beschreibung der Energieniveaus werden in der Spektroskopie zumeist die Termwerte $F(J)=\frac{E(J)}{hc}$ in der Einheit cm^{-1} angegeben. Im Falle des Modells eines starren Rotators ist der Termwert durch Glei-

chung (1) gegeben.

$$F(J) = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_o^2 hc} \tag{1}$$

Man fasst nun noch $\frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2 hc}$ als Rotationskonstante B_e zusammen und erhält somit

$$F(J) = B_e J(J+1).$$

Die Abstände zwischen zwei benachbarten Energieniveaus sind gegeben durch

$$\Delta E_{rot} = E_{rot}(J+1) - E_{rot}(J) = \frac{(J+1)\hbar^2}{I}.$$

Es ist zu erkennen, dass die Abstände linear mit J zunehmen.

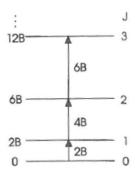


Abbildung 2: Übergänge zwischen den Energieniveaus [Quelle: Bernath, Spectra of Atoms ans Molecules]

Die zugehörigen Übergangsfrequenzen lassen sich dann wie folgt bestimmen:

$$\nu_{rot} = \frac{(E(J+1) - E(J))}{h} = \frac{(J+1)\hbar^2 2}{2h\mu R_e^2} = \frac{(J+1)\hbar^2}{h\mu R_e^2}$$
(2)

und sind in Wellenzahleinheiten cm⁻¹ gegeben durch:

$$\overline{\nu}_{rot}(J) = 2B_e(J+1)$$

Abbildung 3 zeigt das theoretische Rotationsspektrum von CO.

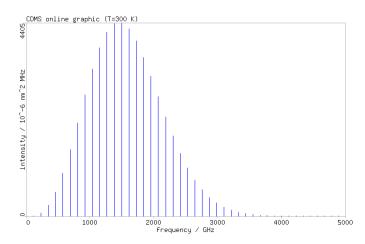


Abbildung 3: Spektrum von CO bei 300 K [Quelle: CDMS]

3.1.2 Zentrifugalaufweitung

Aufgrund der Rotation kommt es jedoch durch die Zentrifugalkraft zu einer Aufweitung des Moleküls.

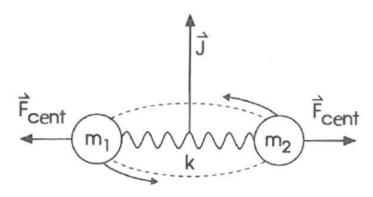


Abbildung 4: Modell nichtstarrer Rotator [Quelle: Bernath, Spectra of Atoms and Molecules]

Zu der kinetischen Energie des starren Rotators kommt dadurch zusätzlich noch eine potentielle Energie, so dass die Rotationsenergie gegeben ist durch:

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} - \frac{J^2(J+1)^2\hbar^4}{2\mu^2kR_e^6} + \frac{3J^3(J+1)^3\hbar^6}{2\mu^3k^2R_e^{10}} \pm \dots$$

Mit den Molekülkonstanten

$$B_e = \frac{\hbar}{4\pi c \mu R_e^2}$$

$$D_e = \frac{\hbar^3}{4\pi c k \mu^2 R_e^6}$$

$$H_e = \frac{3\hbar^5}{4\pi c k^2 \mu^3 R_e^{10}}$$

lauten die zugehörigen Termwerte dann

$$F_{rot} = B_e J(J+1) - D_e J^2 (J+1)^3 + H_e J^3 (J+1)^3 \pm \dots$$
 (3)

Bei größer werdendem J spielen also auch der zweite und der dritte Term in Gleichung (3) eine Rolle. Im Grundzustand liegen die Konstanten für das Molekül CO bei:

$$B(\nu = 0) = 57,6359683 \text{ GHz}$$

 $D(\nu = 0) = 0,1835055 \text{ MHz}$
und $H(\nu = 0) = 1,725 \cdot 10^{-7} \text{ MHz}.$

In Wellenzahleinheiten sind die Übergangsfrequenzen durch

$$\overline{v}_{rot}(J) = F(J+1) - F(J) = 2B_e(J+1) - 4D(J+1)^3 = 2[B - 2D(J+1)^2](J+1)$$

gegeben. Anschaulich kann man sich den Einfluss der Zentrifugalaufweitung so erklären, dass durch diese das Trägheitsmoment größer wird und somit bei gleichem Drehimpuls die Rotationsenergie kleiner wird (Abbildung 3.1.2).

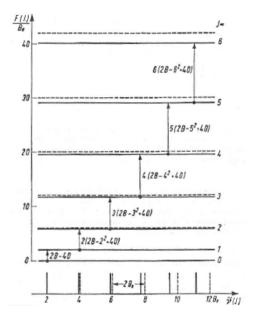


Abbildung 5: Vergleich der Linienabstände bei den verschiedenen Modellen [Hellwege, Einführung in die Physik der Molekeln]

3.1.3 Auswahlregeln

Voraussetzung dafür, dass Moleküle Strahlung auf reinen Rotationsübergängen absorbieren können ist, dass sie ein Dipol- bzw. Quadrupolmoment besitzen. Meistens handelt es sich hierbei um ein elektrisches Dipolmoment. Desweiteren folgt aus Betrachtungen der Übergangswahrscheinlichkeiten und somit des Dipolmatrixelementes, dass für J, $\Delta J = \pm J$ gelten muss, da ansonsten das Dipolmatrixelement null wird.

3.1.4 Intensitäten

Die Linienintensität der einzelnen Rotationsübergänge ist abhängig vom Entartungsgrad der beteiligten Energieniveaus, von der thermischen Besetzung und von den Auswahlregeln.

Durch die oben beschriebenen Auswahlregeln wird festgelegt, welche Übergänge zwischen den Energieniveaus überhaupt möglich sind. Bei den möglichen Übergängen interessiert man sich dafür, welche Ausgangszustände für eine Absorption bei der vorherrschenden Temperatur vorhanden sind. Da die thermische Energie bei Raumtemperatur ungefähr $\frac{1}{40}$ eV^1 bzw. 200 cm^{-1} entspricht, ist sie groß gegenüber der Rotationskonstante B und also auch gegenüber dem Abstand der untersten Rotationsterme. Dies führt dazu, dass im thermischen Gleichgewicht viele Rotationsniveaus besetzt sind.

Quantitativ gilt für die Besetzungszahlen N_J der Niveaus mit der Rotationsquantenzahl J:

$$\frac{N_J}{N_0} = \frac{g_J}{g_0} e^{\frac{-(E_J - E_0)}{kT}} = (2J + 1) e^{\frac{-BhcJ(J+1)}{kT}}$$
(4)

 g_J und g_0 sind die Gewichtungsfaktoren der Zustände mit der Quantenzahl J bzw. J=0. Sie entsprechen dem Entartungsgrad, welcher durch 2J+1 gegeben ist, da jedes Energieniveau mit der Quantenzahl J bezüglich der magnetischen Quantenzahl m, 2J+1-fach entartet ist. Der Faktor $e^{\frac{-BhcJ(J+1)}{kT}}$ beschreibt die thermische Besetzung und ergibt sich aus dem Boltzmannfaktor. Dieser ist proportional zu der Wahrscheinlichkeit, einen Zustand mit der Energie E anzutreffen und ist für den Zustand N_J durch

$$W(N_J) \propto^{\frac{-E_J}{kT}} \tag{5}$$

gegeben. k heißt Boltzmann-Konstante. Setzt man nun für E_J das Ergebnis aus den vorherigen Abschnitten ein, so erhält man den in Formel (5) auftretenden Faktor für die thermische Besetzung.

Das Intensitätsverhältnis der Absorptionslinien ist dem Verhältnis der Besetzungszahlen $\frac{N_J}{N_0}$ proportional. Damit lässt sich nun auch das in Abbildung 3 dargestellte Absorptionsprofil erklären.

Befindet man sich bei kleineren J, so wächst die Intensität der Linien mit wachsendem J, da der Gewichtsfaktor anwächst, während bei größeren J die Exponentialfunktion überwiegt und die Intensität wieder abnimmt. Dazwischen liegt ein Intensitätsmaximum, welches sich nährungsweise durch Ableiten und Null setzen der Gleichung (4) zu

$$J_{max} \approx \sqrt{\frac{kT}{2hcB} - \frac{1}{2}}$$

ergibt.

¹Haken und Wolf, Molekülphysik und Quantenchemie

Die Rotationsquantenzahl J_{max} , bei der die höchste Intensität zu erwarten ist, ist nun diejenige ganze Zahl, die dem berechneten Wert am nächsten kommt.

Trotzdem gibt die Gleichung (4) nur näherungsweise die Lage des intensivsten Überganges an, da die Intensitätsverteilung auch vom Quadrat des Übergangsmomentes abhängt, welches sich aus Ausgangs- und Endzustand berechnet und somit ebenfalls von J abhängt.

3.1.5 Bindungsabstand

Anhand der erhaltenen Spektren von zweiatomigen Molekülen kann man auf den Bindungsabstand des jeweiligen Moleküls schließen.

Betrachtet man den Übergang $J=0 \to J=1$ so kann die Zentrifugalverzerrung noch in guter Nährung vernachlässigt werden.

Da für die Frequenz eines Übergangs gilt:

$$v_{rot} = \frac{(E(J+1)-E(J))}{h} = \frac{2(J+1)\hbar^2}{2h\mu R_e^2} = \frac{(J+1)\hbar^2}{h\mu R_e^2}$$

erhält man für diesen speziellen Übergang folgende Bestimmungsformel für die Frequenz:

$$v_{rot} = \frac{h}{4\pi^2 \mu R_e^2}$$

Wenn die reduzierte Masse bekannt ist, kann man also mit Hilfe der Übergangsfrequenz den Bindungsabstand berechnen.

Für verschiedene Isotopologe ist R_e in guter Nährung konstant, wodurch das Produkt $v_{rot}\mu$ isotopeninvariant ist.

4 Der Experimentelle Aufbau

Der Grundaufbau des Versuches setzt sich zusammen aus einer Strahlungsquelle, einer fünf Meter langen Glaszelle und einem Detektor am anderen Ende der Glaszelle. Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abbildung 6 dargestellt.

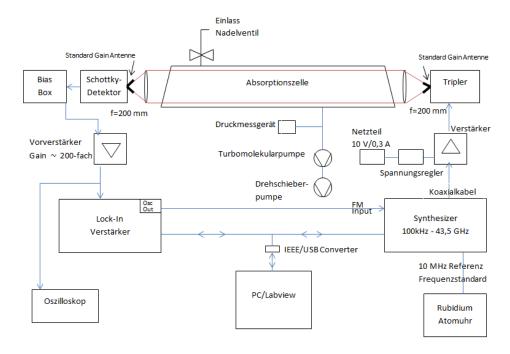
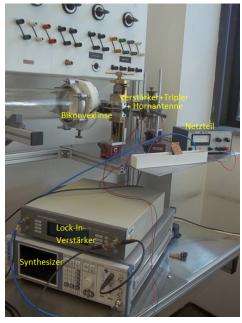


Abbildung 6: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus

Die Strahlungsquelle besteht aus einem Synthesizer, einem Verstärker und einem Frequenzverdreifacher (Abbildung 7).

Das vom Synthesizer generierte Signal wird frequenzmoduliert, wodurch die Nachweisempfindlichkeit erhöht wird. Die Modulationsvorgaben erhält er dabei vom Lock-In Verstärker. Anschließend wird dieses modulierte Signal verstärkt und vom Frequenzverdreifacher (Tripler) verdreifacht (dies ist der Grund, warum bei den späteren Messungen immer ein Drittel der zu untersuchenden Frequenz vorgegeben werden muss). Die so erzeugte divergente Strahlung wird durch eine Bikonvexlinse parallelisiert.



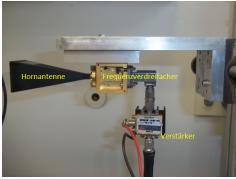


Abbildung 7: Komponenten der Strahlungsquelle

Nachdem die elektromagnetische Welle die Absorptionszelle durchlaufen hat wird sie von einer Schottky Diode erfasst (Abbildung 8) und über einen Vorverstärker (dient dazu störende Frequenzen aus dem Messsignal zu entfernen und das Signal zu verstärken) an den Lock-In Verstärker (siehe auch Abbildung 7) weitergeleitet (Abbildung 9).

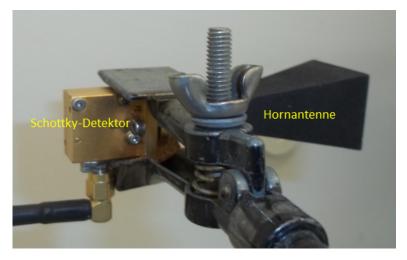


Abbildung 8: Schottky-Detektor und Hornantenne

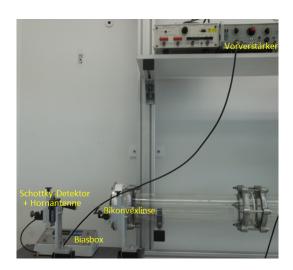


Abbildung 9: Empfängersystem

Der Lock-In Verstärker demoduliert das Signal und von dort gelangt es zum Messcomputer.

Der Lock-In Verstärker arbeitet hier im sogenannte 2F -Modus (F steht für Frequenzmodulation), da dieses Messverfahren eine hohe Empfindlichkeit hat. 2F bedeutet, dass bei der Messung die doppelte Modulationsfrequenz zum Nachweis der Linie verwendet wird. Dadurch erhält man bei der Messung Linien in Form der zweiten Ableitung der ursprünglichen Absorptionslinie. Man kann die typische Linienform als Gaußfunktion ansehen und die im 2F-Modus beobachtete Linienform mit der zweiten Ableitung dieser beschreiben.

Näheres zum Versuchsaufbau und zum Messverfahren sind der Staatsexamensarbeit K. Jansen zu entnehmen.

5 Durchführung

Zu Beginn des Versuchs müssen zunächst die einzelnen Bestandteile in Betrieb genommen werden. Computer, Synthesizer, Lock-In Verstärker und das Netzteil müssen eingeschaltet werden. Das Netzteil versorgt den Verstärker mit einer Spannung von 10 V. Diese muss am Netzteil hochgeregelt werden. Anschließend wird der Detektor eingeschaltet. Um die Schottky-Diode vor Überspannung zu schützen, ist darauf zu achten, dass die Bias Box von der Diode getrennt ist bevor die Bias Box eingeschaltet wird. Außerdem sollte man sich vor einer Berührung erden. Wenn die Spannung an der Bias Box auf 0 V eingestellt ist, kann die Diode mit der Bias Box verbunden werden. Für eine optimale Arbeitsweise wird der Biasstrom auf 350 μ A hochgeregelt. Dies wird vom Assistenten übernommen.

Um dem Synthesizer die benötigten Informationen zu übermitteln, wird das Programm $TakeTHzSpek_Ver0.8.5.llb$ (Abbildung 10) geöffnet, welches sich auf dem Desktop befindet.



Abbildung 10: Desktop-Verknüpfung des Messprogramms

Um dem Programm mitzuteilen, wie es mit dem Synthesizer kommunizieren kann, muss man auf den Reiter "Instruments" klicken und dort HPE8257D auswählen (siehe Abbildung 11).

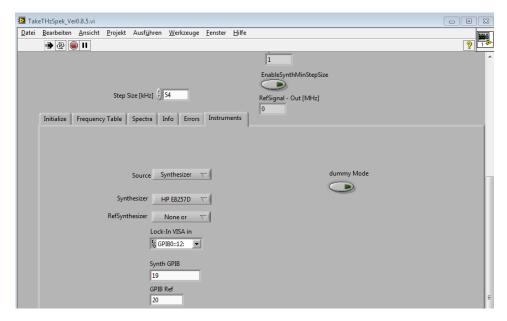


Abbildung 11: Steuerprogramm: Instruments-Einstellung

Wenn man nun auf den Reiter "Initialize" klickt, kommt man zu der Benutzeroberfläche. Dort können die verschiedene Einstellungen vorgegeben werden (siehe Abbildung 12).

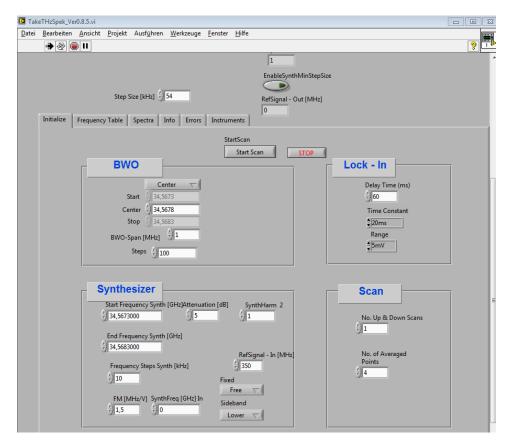


Abbildung 12: Steuerungsprogramm: Initialize-Einstellung

Erklärung der einzelnen Felder:

Center:

Hier wird die zu untersuchende Frequenz (bzw. ein Drittel dieser) in GHz eingegeben.

BWO-Span [MHz]:

In diesem Feld wird angegeben, welcher Bereich um die "Center-Frequenz" untersucht werden soll.

Steps:

Die Zahl legt fest, wieviele Messwerte pro Durchlauf des BWO-Span aufgenommen werden.

Delay-Time:

Der Wert gibt an, wie lange bis zur Messung gewartet wird, nachdem der Wert der zu untersuchenden Frequenz an den Synthesizer übermittelt wurde.

Time Constant:

Hier wird angegeben, wie lange die Signale integriert werden.

Range:

Der Wert gibt die maximale Amplitude an.

No. Up & Down Scans:

Gibt an, wie oft der BWO-Span durchlaufen wird.

No. of Averaged Points:

Gibt an, wie oft pro Messpunkt gemessen werden soll (anschließende Mittelwertbildung)

Im Rahmen des Praktikums sollen folgende Dinge untersucht bzw. gemessen werden:

1. Auswirkung des Drucks auf die erzielten Messergebnisse

Messen Sie bei 5 verschiedenen Drücken zwischen 10 mbar und 100 mbar den Übergang $J=0 \rightarrow J=1$ des Hauptisotopologs $^{12}C^{16}O$ (siehe Anhang). Benutzen Sie dazu die folgenden Einstellungen:

Delay Time: 60 ms, Time Constant: 20 ms,

Range: 1 mV,

No. Up & Down Scans: 1 No. of Averaged Points: 4

Untersuchen Sie die erhaltenen Ergebnisse, indem Sie die Messdaten mit der 2. Ableitung von Gauß fitten (z.B. mit gnuplot) und die Intensitäten und den FWHM (Full Width at Half Maximum)-Wert vergleichen. Überlegen Sie bei welchem Druck das beste Ergebnis erzielt wurde und verwenden Sie diesen Druck für die weiteren Messungen in Teil 2.

2. Isotopolog ¹³C¹⁶O

Leiten Sie mit Ihrem Wissen der Übergangsfrequenz von $^{12}C^{16}O$ bei $J=0 \rightarrow J=1$ die Übergangsfrequenz für das Isotopolog $^{13}C^{16}O$ her (Gleichung (2)). Nehmen Sie die berechnete Frequenz als "Center"-Frequenz und messen Sie zunächst mit einem größerem BWO- Span von 10 MHz das Spektrum um diese Frequenz. Benutzen Sie dazu folgende Einstellungen:

 $\begin{array}{l} \mbox{Delay Time: 0 ms,} \\ \mbox{Time Constant: 20 ms,} \end{array}$

Range: 1 mV,

No. Up & Down Scans: 1, No. of Averaged Points: 4.

Anhand dieses Spektrums erkennen Sie, wo die Frequenz des Übergangs ungefähr liegt. Messen Sie nun einen kleinen Bereich um die Absorptionslinie mit den folgenden Einstellungen erneut.

Delay Time: 0 ms, Time Constant: 50 ms,

Range: 1 mV,

No. Up & Down Scans: 4, No. of Averaged Points: 10.

Durch die veränderten Einstellungen wird nun mehrmals über den Übergang integriert, wodurch er besser zu erkennen ist.

6 Auswertung

1. Auswirkung des Drucks auf die erzielten Messergebnisse

- (a) Schildern Sie ihre, während des Versuchs gemachten Beobachtungen zu den verschiedenen Druckmessungen. Wie kommt es zu den Ergebnissen?
- (b) Bestimmen Sie die Mittelfrequenz der Absorptionslinie des Hauptisotopologs für den Übergang $J=0 \rightarrow J=1$, auf Basis der Messdaten des besten Ergebnisses. Fitten Sie dazu die Messdaten mit der zweiten Ableitung der Normalverteilung (z.B. mit gnuplot).
- (c) Wie groß ist der Abstand zwischen den Atomen C und O?

2. $^{12}C^{16}O$ und $^{13}C^{16}O$

- (a) Bestimmen Sie die Mittelfrequenz der Absorptionslinie für den Übergang des Isotopologs $^{13}C^{16}O$. Vergleichen Sie die erhaltene Frequenz mit der Literatur.
- (b) Bestimmen Sie das Verhältnis der verschiedenen Isotopologe des Kohlenstoffmonoxids in der Probe, indem Sie das Verhältnis der Intensitäten der $J=0 \rightarrow J=1$ -Übergänge ermitteln. Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit der theoretisch erwarteten Isotopenhäufigkeit.
- (c) Überprüfen Sie die Isotopeninvarianz ($v_{rot}\mu = \text{konstant}$).

7 Anhang

Ausschnitt der Übergangsfrequenzen von $^{12}C^{16}{\cal O}$ im Grundzustand

| Frequenz [MHz] | Übergang |
|----------------|-----------------------|
| 115271,202 | $J=1\leftarrow 0$ |
| 230538,000 | $J=2\leftarrow 1$ |
| 345795,990 | $J=3\leftarrow 2$ |
| 461040,768 | $J=4\leftarrow 3$ |
| 576267,931 | $J = 5 \leftarrow 4$ |
| 691473,076 | $J=6\leftarrow 5$ |
| 806651,801 | $J = 7 \leftarrow 6$ |
| 921799,704 | $J=8\leftarrow 7$ |
| 1036912,386 | $J=9\leftarrow 8$ |
| 1151985,445 | $J = 10 \leftarrow 9$ |