

Skript zum Versuch

F61

Elektronische Absorption des Iod-Moleküls: Elektronenschwingungsspektren

Nov. 2019

Herausgeber: Institut für Physikalische Chemie

1 Aufgabe

Es ist das elektronische Absorptionsspektrum mit Schwingungsfineinstruktur von Iod-Dampf mit einem NIR/UV/VIS-Gitterspektrometer aufzuzeichnen. Aus dem Spektrum ist die Dissoziationsenergie von I_2 im elektronischen Grundzustand zu bestimmen.

2 Was man wissen sollte

Potenzialkurven zur Repräsentation von chemischen Bindungen, harmonischer und anharmonischer Oszillator, Besetzung von Energiezuständen im thermischen Gleichgewicht, Übergangsdipolmoment und Auswahlregeln, Born-Oppenheimer-Näherung und Franck-Condon-Prinzip, Birge-Sponer-Extrapolation.

3 Theoretische Grundlagen

Bestrahlt man Moleküle mit Licht bzw. Photonen geeigneter Energie $h\nu$, so können sie in einen elektronisch angeregten Zustand überführt werden. Da diese Übergänge in aller Regel im sichtbaren und im ultravioletten Spektralbereich auftreten, spricht man von UV/VIS-Spektroskopie. Während man bei der elektronischen Anregung von Atomen in der Gasphase scharfe Absorptionslinien beobachtet (z. B. die berühmten Na-D-Linien: der Natrium-Nachweis in der Bunsenbrennerflamme!), findet bei Molekülen auch Schwingungs- und Rotationsanregung statt und man erhält im Spektrum mehr

oder weniger breite Absorptionsbanden. Während die Rotationsfeinstruktur in der Regel nicht aufgelöst werden kann, so ist die Schwingungsfeinstruktur zugänglich und bietet wertvolle Einblicke in die Eigenschaften des untersuchten Moleküls.

In diesem Experiment soll die Schwingungsfeinstruktur der elektronischen Absorptionsbande eines zweiatomigen, homonuklearen Moleküls – nämlich I_2 – in der Gasphase aufgezeichnet und ausgewertet werden. Im Spektrum werden Anregungen aus mindestens drei Schwingungszuständen des elektronischen Grundzustands in viele verschiedene Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustands sichtbar. In der sogenannten Dipolnäherung ist Absorption und Emission eine Folge der Wechselwirkung der elektrischen Feldkomponente der anregenden elektromagnetischen Strahlung mit dem elektrischen Dipolmoment des Moleküls. Die Ableitung der zugehörigen Auswahlregeln erfolgt mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie. Nach dieser Theorie wird die Wahrscheinlichkeit einer Anregung von einem Anfangszustand i (für „initial“) in einen Endzustand f (für „final“) durch das Übergangsdipolmoment μ_{fi} (auch Übergangsmoment oder Übergangsmatrixelement genannt) beschrieben:

$$\mu_{fi} = \int \Psi_f^*(R, r) \hat{\mu} \Psi_i(R, r) d\tau = \langle \Psi_f | \hat{\mu} | \Psi_i \rangle \quad (1)$$

Hierin ist die jeweilige Gesamtwellenfunktion Ψ abhängig von den Kernkoordinaten R und den Elektronenkoordinaten r . Elektronische Anregungen laufen erheblich schneller ab als Kernbewegungen. Dieses Erkenntnis ist Grundlage der Born-Oppenheimer-Näherung,¹ die besagt, dass man die Kern- und Elektronenbewegungen entkoppeln und unabhängig behandeln kann.

- Schätzen Sie ab, auf welcher Zeitskala Elektronen- und Kernbewegungen stattfinden. Hinweis: Elektronenanregungen findet man im UV/VIS-Spektralbereich, Kernanregungen (Schwingungsanregungen) im IR-Spektralbereich.

Die elektronischen Anregungen können demnach in einem Schema, bei dem die potenzielle Energie des molekularen Systems als Funktion des Kernabstands dargestellt wird (siehe Abb. 1), als senkrechte Übergänge eingezeichnet werden. Auf der Grundlage der Born-Oppenheimer-Näherung wählt man zur Trennung der Kern- und Elektronenbewegungen für die Gesamtwellenfunktion einen Produktansatz:

$$\Psi(R, r) = \psi(r)\phi(R) \quad (2)$$

mit $\psi(r)$ der elektronischen Wellenfunktion und $\phi(R)$ der Kernwellenfunktion, die den Schwingungszustand beschreibt. Die weitere Ableitung, die in den Lehrbüchern der Physikalischen Chemie nachvollzogen werden kann, hat als Ergebnis:

$$\mu_{fi} = \langle \Psi_f | \hat{\mu} | \Psi_i \rangle = \underbrace{e \langle \psi_f(r) | r | \psi_i(r) \rangle}_{\mu_{fi}^e} \underbrace{\langle \phi_{v'}(R) | \phi_{v''}(R) \rangle}_{S(v', v'')}, \quad (3)$$

¹Max Born (1882-1970, dt. Physiker, Nobelpreis 1954) war maßgeblich an der Entwicklung der Quantenmechanik beteiligt. Robert Oppenheimer (1904-1967), US-amerik. Physiker, wissenschaftlicher Leiter des Manhattan-Projekts, vorher Doktorand bei M. Born.

mit: Elementarladung e , dem Übergangsdipolmoment des elektronischen Übergangs μ_{fi}^e und dem Überlappungsintegral $S(v', v'')$ der beiden Schwingungszustände im elektronischen Grundzustand, $\phi_{v''}$, und im elektronisch angeregten Zustand, $\phi_{v'}$.² Die Intensität, mit der ein Elektronenschwingungsübergang im Spektrum beobachtet werden kann, ist proportional zum Quadrat des Überlappungsintegrals $S(v', v'')$, dem so genannten *Franck-Condon-Faktor*.³

Da bei elektronischen Übergängen vibratorisch hoch angeregte Zustände bis hin zur Dissoziation erreicht werden können, müssen der elektronische Grundzustand und der elektronisch angeregte Zustand durch anharmonische Wechselwirkungspotenziale charakterisiert werden. Ein geeignetes Modellpotential ist z. B. das Morsepotential. Es trägt sowohl dem Phänomen der Dissoziation Rechnung als auch den mit steigenden Schwingungsquantenzahlen v'' bzw. v' sukzessive geringer werdenden Energieabständen zwischen den Schwingungsniveaus (Im Unterschied dazu: der harmonische Oszillator kann die Dissoziation nicht erklären, die Abstände zwischen den Schwingungsniveaus bleiben gleich!):

$$\begin{aligned} V(R) &= E_D \left[1 - \exp \left(-\frac{2\pi\nu_0\sqrt{\mu} (R - R_{Gl})}{\sqrt{2E_D}} \right) \right]^2 \\ &= E_D \left[1 - \exp \left(-\sqrt{\frac{k}{2E_D}} (R - R_{Gl}) \right) \right]^2, \end{aligned} \quad (4)$$

mit: $V(R)$ potenzielle Energie, E_D Differenz zwischen Potenzialminimum und Dissoziationsgrenze, ν_0 und k sind die Frequenz und die Kraftkonstante des harmonischen Oszillators, der im Potenzialminimum die gleiche Krümmung aufweist wie das Morsepotential, μ reduzierte Masse, R Ortskoordinate der Kerne und R_{Gl} Kernabstand im Potenzialminimum. Die Parameter k , E_D , ν_0 und R_{Gl} sind natürlich für den elektronischen Grundzustand und den angeregten Zustand verschieden!

Löst man für dieses anharmonische Potenzial die Schrödingergleichung, so erhält man die zugehörigen Energieeigenwerte und die Wellenfunktionen. Anders als im Fall des harmonischen Oszillators sind die Energieeigenwerte nicht äquidistant, sondern man erhält für den elektronischen Grundzustand und den elektronisch angeregten Zustand:

$$\begin{aligned} E'' &= h\nu_0'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0'' x'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \\ E' &= h\nu_0' \left(v' + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0' x' \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2, \end{aligned} \quad (5)$$

mit den Anharmonizitätskonstanten

²In der Spektroskopie ist es üblich, die Parameter des Grundzustands mit $''$ und die des angeregten Zustands mit $'$ zu kennzeichnen

³James Franck (1882-1964, Nobelpreis 1925, deutscher Physiker, 1933 in die USA emigriert), Edward Condon (1902-1974, US-amerik. Physiker)

$$x' = \frac{h\nu'_0}{4E'_D} \quad \text{und} \quad x'' = \frac{h\nu''_0}{4E''_D}. \quad (6)$$

Mit zunehmender Quantenzahl werden die Energiedifferenzen immer kleiner, an der Dissoziationsgrenze werden sie Null.

Ein Elektronenschwingungsspektrum entsteht durch die Anregung eines Moleküls aus dem elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand. Es ist zu beachten, dass die Besetzung der Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands im thermischen Gleichgewicht durch die Boltzmannstatistik beschrieben wird. Im konkreten Beispiel erkennt man drei Spektren, nämlich die mit den Start-Schwingungszuständen des Iods mit $v'' = 0$, $v'' = 1$ und $v'' = 2$. Alle drei Schwingungszustände sind im thermischen Gleichgewicht nennenswert besetzt. Die Spektren aus $v'' = 1$ und 2 nennt man *hot-bands*. Im vorliegenden Fall sind sie eher störend, da sie Teile des „Hauptspektrum“ aus dem Schwingungsgrundzustand verdecken. Es ist z. B. nicht erkennbar, wo das Spektrum mit dem Übergang $v' = 0 \leftarrow v'' = 0$ beginnt.

Welche Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustands erreicht werden, regelt das Franck-Condon-Prinzip. In vielen Fällen – wie auch beim I_2 -Molekül – kann die daraus resultierende Schwingungsfeinstruktur im Spektrum aufgelöst werden. Die Bandenform jeder einzelnen Linie ergibt sich aus den Rotationszuständen in den verschiedenen Schwingungszuständen.

Legende und Erläuterung zur Abbildung 1:

In der Abbildung werden die Potenzialkurven des elektronischen Grundzustands (HOMO: highest occupied molecular orbital) und die des elektronisch angeregten Zustands (LUMO: lowest unoccupied molecular orbital) gezeigt. Alle Größen, die den elektronischen Grundzustand betreffen, sind mit einem Doppelstrich " versehen, die des elektronisch angeregten Zustands mit einem einfachen '.

Die Potenzialkurven unterscheiden sich in mehrfacher Hinsicht:

1. Die Minima der beiden Kurven sind um die elektronische Anregungsenergie vertikal gegeneinander verschoben.
2. Da die chemische Bindung des elektronisch angeregten Zustands in der Regel schwächer ist als die des Grundzustands, ist sie zum einen flacher und weniger stark gekrümmt⁴
3. und zum anderen ist der Gleichgewichtsabstand im angeregten Zustand größer.

⁴Die Bedeutung der Krümmung (die zweite Ableitung nach R !) der Potenzialkurve lässt sich am einfachsten am harmonischen Oszillator illustrieren:

$$V(R)_{\text{harm}} = \frac{1}{2}k R^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial V(R)}{\partial R} = k R \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 V(R)}{\partial R^2} = k \quad (7)$$

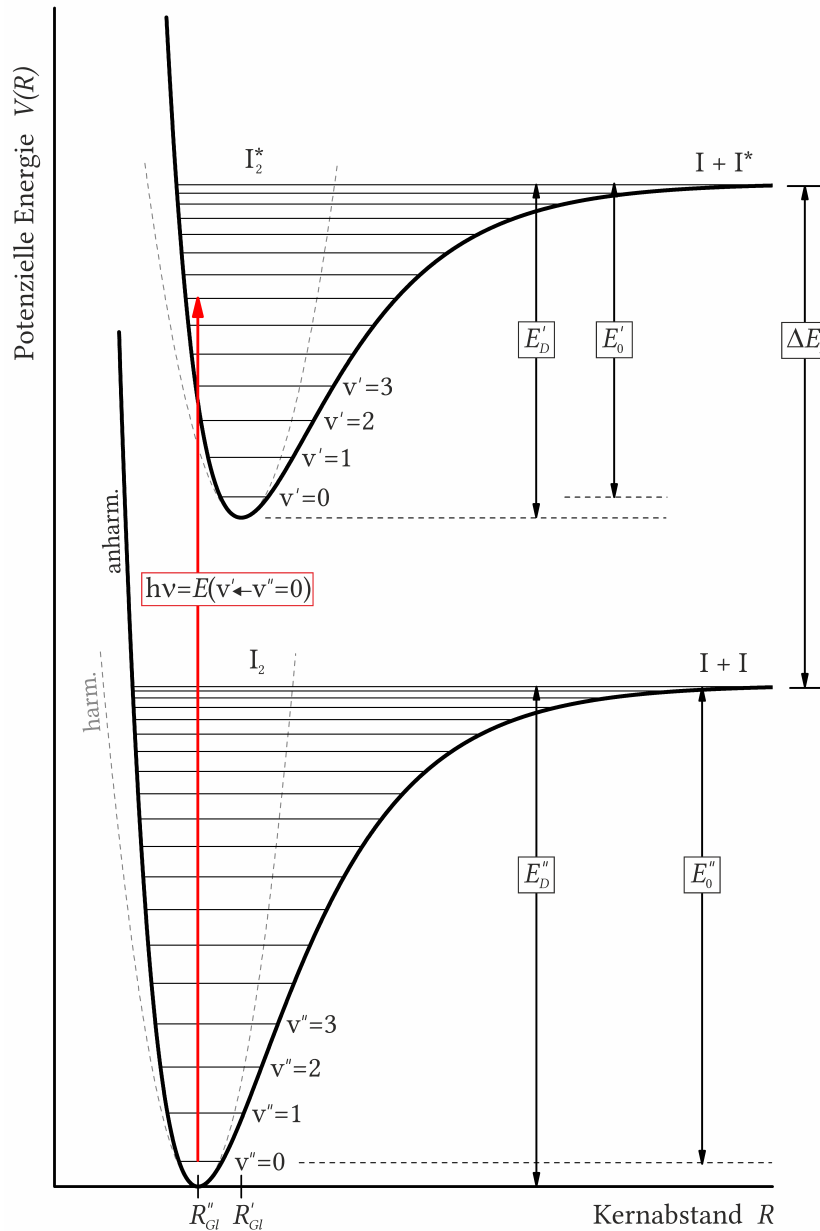


Abbildung 1: Vereinfachtes und nicht maßstäbliches Energieschema des Iod-Molekül

E''_D und E'_D sind die Parameter, die das anharmonische Potenzial beschreiben (siehe Gl. 4) und die im strengen Sinne keine Dissoziationsenergien sind, da eine Dissoziation immer nur von einem Schwingungszustand aus gemessen werden kann. Aus den Zuständen $v'' = 0$ und $v' = 0$ sind das die Energien E''_0 und E'_0 . Sie unterscheiden sich von E''_D und E'_D durch die Nullpunktsenergie.

Im Bereich großer Kernabstände beschreiben die Kurven das dissoziierte Iod-Molekül. Im unteren Zustand sind das zwei Iod-Atome im elektronischen Grundzustand, im elektronisch angeregten Zustand liegen ein Iodatome im Grundzustand und ein Iodatome im

elektronisch angeregten Zustand vor. Die Energie für die Anregung des Iodatoms ist in der Abbildung mit ΔE_I und in Gleichung 8 (siehe Kap. Aufgabenstellung und Auswertung) mit ΔE_{Atom} bezeichnet.

4 Experimentelles

4.1 Kurzbeschreibung des Spektrometers

Das Spektrometer besteht aus zwei separaten Komponenten:

- PC mit dem Programm *Lambda-SPX* zur Steuerung des Spektrometers und zur Datenerfassung
- Spektrograph mit Lampen, Monochromator, Probenraum und Detektor

Die Qualität der Spektren wird durch die Spaltbreite am Monochromator, durch die Aufnahmegeschwindigkeit und durch die einstellbare elektronisch Dämpfung zur Rauschunterdrückung bestimmt.

► Überlegen Sie qualitativ, wie diese Größen miteinander in Beziehung stehen.

4.2 Inbetriebnahme und Bedienung des Spektrometers

- Starten Sie den PC
- Erstellen Sie einen Ordner mit Ihrer Gruppennummer unter `C:\Praktikum\F61\„Praktikumsbezeichnung“\Gruppe „Nr.“`
- Schalten Sie das Spektrometer ein. Der Initialisierungsvorgang des Spektrometers dauert einige Minuten.
- Öffnen Sie das Programm Lambda-SPX auf dem Desktop und wählen Sie anschließend Scan, oder warten Sie kurz, bis sich das Fenster öffnet, das in Abb. 2 dargestellt ist.
- Nehmen Sie zuallererst eine Basislinie auf, damit die UV-Lampe des Spektrometers ausgeschaltet wird (mögliche Ozonbildung). Verwenden Sie die Parameter: Scanintervall 450 bis 650 nm, Intervall 1 nm, Scangeschwindigkeit 60 nm/min. Messen Sie dann ein erstes Übersichtsspektrum.
- Stellen Sie anschließend unter dem Menüpunkt „Optionen“ den von Ihnen erstellten Ordner als Speicherort der Daten ein.
- Wählen Sie als Methode F61.msc

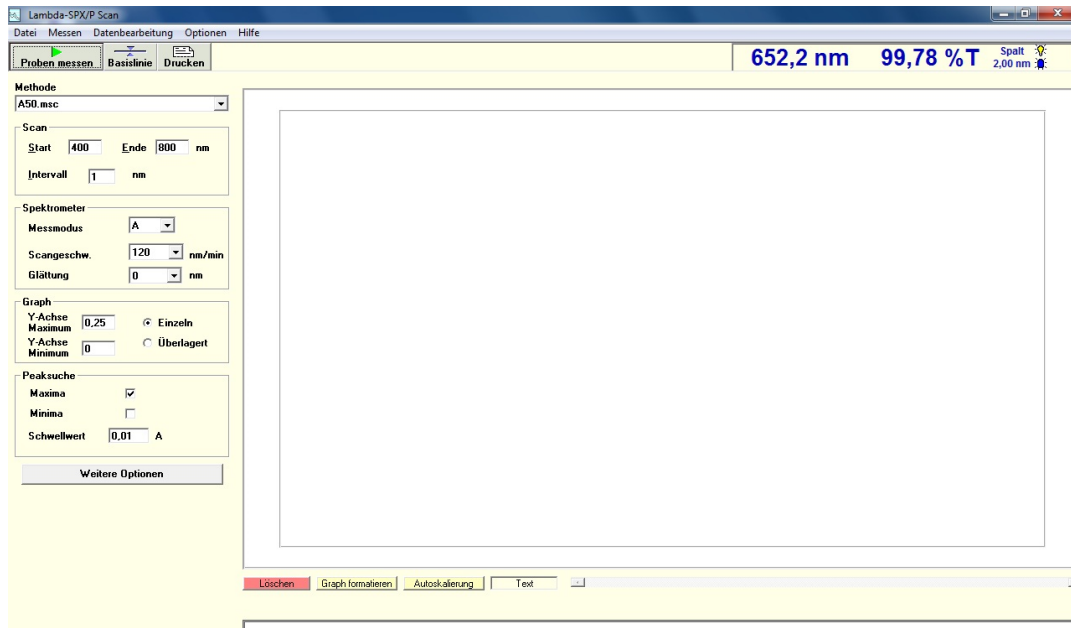


Abbildung 2: Startbildschirm des Programms „Lambda-SPX“: es sollte oben rechts im Fenster nach der Kalibrierung der Wert 652,2 nm angezeigt werden. Weicht der angezeigte Wert stark davon ab, informieren Sie bitte den/die Assistent*in, da dann die Kalibrierung mittels der Deuterium-Lampe nicht möglich war und entweder die Lampe kaputt ist oder der Strahlengang nicht frei war.

Im Hauptfenster lassen sich alle zur Aufzeichnung wichtigen Parameter einstellen:

| | |
|----------------------|---|
| Start/Ende | Stellt die Start- und Endwellenlänge der Messung ein; Niemals die Wellenlänge 0 nm anfahren, da der Monochromator in dieser Position in der nullten Ordnung arbeitet. Dadurch wird der Detektor überlastet. |
| Intervall | Stellt die Differenz der Messpunkte ein, klein wählen für hohe Genauigkeit |
| Messmodus | Kann auf Transmission oder Absorptions-/Extinktionsmessung eingestellt werden, für diesen Versuch wird A gewählt |
| Scan Geschwindigkeit | Klein für hohes Auflösungsvermögen |
| Glättung | Unterdrückt das Rauschen, kann aber auch zu einer unerwünschten Abflachung der Messkurve führen |
| Y-Achse Max./Min. | So einstellen das komplettes Spektrum sichtbar, „Einzeln“ wählen |
| Peaksuche Max./Min. | Gibt Werte für auftretende Peaks an |
| Schwellenwert | Bei 0,01 A belassen |

Unter dem Button weitere Optionen finden Sie folgende Einstellungsmöglichkeiten:

| | |
|-----------------------|--|
| Spalt | Stellt die Spaltbreite des Monochromators ein. Ein kleiner Spalt bedeutet hohe Monochromasie (warum?), aber weniger Licht am Detektor (verlängert die Messzeit für ein vorgegebenes Signal-zu-Rausch Verhältnis) |
| Vis-Lampe | Stellt die zur Messung benötigten Lampen ein und aus |
| UV-Lampe | UV-Lampe muss immer aus bleiben |
| Weitere Einstellungen | Bleiben unverändert |

Wenn Sie den Messbereich(Wellenlänge) ändern, muss vor jeder Messung eine Basislinie ohne Probe im Strahlengang aufgenommen werden. Bleibt der Messbereich über mehrere Messungen gleich, ist dies nicht notwendig.

Sie starten eine Messung mit eingelegter Probe durch „Probe Messen“. Im sich öffnenden Dialogfeld geben Sie als Bearbeiter ihre Gruppennummer, als Probe den Titel unter dem die Datei gespeichert werden soll; das Feld Beschreibung kann frei bleiben.

4.3 Durchführung

- Zeichnen Sie zunächst ein Übersichtsspektrum im sichtbaren Spektralbereich auf. Dabei kommt es noch nicht auf eine optimale Auflösung an. Es muss im Spektrum erkennbar sein, in welchem Wellenlängenintervall eine auswertbare Bande mit Schwingungsfeinstruktur zu erwarten ist. Speichern Sie dieses Spektrum. Sie können es später für Ihr Protokoll ausdrucken.
- Um ein auswertbares Spektrum zu erhalten müssen die Parameter „Intervall“ (legt fest wie viele Stützpunkte pro nm aufgezeichnet werden), „Spaltbreite“ (klein, für eine gute Auflösung des Spektrums), „Aufzeichnungsgeschwindigkeit“ (klein, wenn Spalt klein und Glättung hoch), „Glättung“ (Rauschunterdrückung) optimal einstellen. Das geht am besten im Wellenlängenbereich 575 nm bis 585 nm. Jetzt kommt es auf eine besonders gute Auflösung an!
- Zeichnen Sie mit diesen Einstellungen das gesamte Spektrum auf. Speichern Sie es. Es wird für die Auswertung gebraucht.
- Die Daten werden, wenn Sie wie oben beschreiben vorgehen, in Ihrem Ordner für jede Messung mit dem eingegebenen Probenamen im CSV-Format gespeichert, welches sich sowohl mit Origin als auch mit Excel bearbeiten lässt. Exportieren Sie zur Datenauswertung Ihre Daten auf einen USB-Stick.
- Nach Beendigung aller Messungen: Schließen Sie das Programm, schalten Sie das Spektrometer aus, vergewissern Sie sich, dass Sie alle Daten exportiert haben und fahren Sie den PC herunter.

5 Aufgabenstellung und Auswertung

1. Drucken Sie das Spektrum aus. Zunächst die Übersicht, dann das detaillierte Spektrum, das Sie für die Auswertung benötigen.
2. Suchen Sie die Bande eines einzelnen Schwingungsübergangs aus und vergrößern Sie ihn zur Dokumentation der Bandenform formatfüllend, drucken Sie die Grafik aus.
3. Aus dem Iod-Spektrum sind die drei Bandenserien $v' \leftarrow v'' = 0$, $v' \leftarrow v'' = 1$ und $v' \leftarrow v'' = 2$ zu identifizieren. Alle erkennbaren Banden sind zu markieren und heraus zu lesen. Willkürlich mit der Quantenzahl $n = 1$ beginnend, sind sie nach aufsteigender Energie (Wellenzahlen!) geordnet tabellarisch und in einem Diagramm darzustellen. Die Quantenzahl n unterscheidet sich von v' durch einen unbekanntes Offset, da der Anfang des Spektrums durch die *hot-bands* verdeckt ist.
4. Anschließend wird die Energiedifferenz ΔE der Linie mit der Quantenzahl n und der Linie mit der Quantenzahl $n + 1$ gegen die Quantenzahl n aufgetragen. n ist die Schwingungsquantenzahl im elektronisch angeregten Zustand. Diese (Hilfs-)Quantenzahl n unterscheidet sich von v'' durch ein unbekanntes Offset, da die Lage von $v'' = 0$ im Spektrum nicht erkennbar ist. Den erhaltenen Graphen extrapoliert man auf den Wert $\Delta E = 0$ und erhält so die letzte Quantenzahl vor dem Dissoziationskontinuum n_{Diss} . Dieses Verfahren nennt man Birge-Sponer-Extrapolation.⁵
5. Nun integriere man den Graphen von $n = 1$ bis $n = n_{Diss}$, addiere sodann den Absolutwert der Energie der ersten berücksichtigten Bande ($n = 1$) und erhalte daraus die Energiedifferenz $E(v'_{Diss} \leftarrow v'')$. Dies führe man zunächst mit dem Bandensystem mit der Startquantenzahl $v'' = 0$ durch, da hier die beste Extrapolation zu erwarten ist (man kann bis zu 40 Absorptionslinien auswerten!). Die Extrapolation für die Bandensysteme $v'' = 1$ und $v'' = 2$ möge unter Verwendung der gleichen Steigung wie für $v'' = 0$ erfolgen.
6. Zur Berechnung der Dissoziationsenergie des Grundzustands gehe man von folgender Überlegung aus: Dissoziiert ein Iod-Molekül an der Dissoziationsgrenze des elektronisch angeregten Zustands, so entsteht ein Iod-Atom im Grundzustand und ein elektronisch angeregtes Iod-Atom. Dissoziiert hingegen ein Iod-Molekül im elektronischen Grundzustand, so entstehen zwei Iod-Atome im Grundzustand. Oder mit anderen Worten: die Dissoziationsgrenzen der beiden anharmonischen Potentiale unterscheiden sich aus Energieerhaltungsgründen um die Anregungsenergie eines Iod-Atoms $\Delta E_{Atom} = 7603 \text{ cm}^{-1}$.⁶

Es ergibt sich somit für die Dissoziationsenergie des elektronischen Grundzustands

⁵Hertha Sponer (1895-1968), dt. Physikerin, Emigration 1934; Raymond Thayer Birge (1887-1980), US-amerik. Physiker

⁶J. I. Steinfeld et al., *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 15.

$$E''_{Diss} = E(v'_{Diss} \leftarrow v'') - \Delta E_{Atom} + h\nu_0'' \left(\left(v'' + \frac{1}{2} \right) + x'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right) \quad (8)$$

7. Geben Sie eine qualitative Erklärung für die asymmetrische Form eines Schwingungsübergangs.
8. Berechnen Sie die Besetzung der ersten drei Schwingungszustände des Iodmoleküls im thermischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur. Wie kann $\Delta E(v'' = 1 \leftarrow v'' = 0)$ direkt gemessen werden?

6 Literatur

- Lehrbücher der Physikalischen Chemie
- H.-D. Försterling und H. Kuhn, *Praxis der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim 1999.
- D. P. Shoemaker, C. W. Garland, J. W. Nibler, *Experiments in Physical Chemistry*, McGraw-Hill, New York 2002.

(Andere Auflagen der oben genannten Werke sind ebenfalls geeignet)