

Versuch Nr. 2

Optische Bestimmung der Dissoziationsenergie von I₂

Stichworte Jablonski-Diagramm, Fluoreszenz, Phosphoreszenz, spontane Emission, stimulierte Emission, Franck-Condon-Prinzip, Auswahlregeln für elektronische Übergänge, Termsymbole, LS-Kopplung (Russell-Saunders-Kopplung), Hundse Kopplungsfälle; Linienformen, homogene Linienbreite, Druck- und Sättigungsverbreiterung, harmonischer Oszillator, Morse-Potential Dissoziationsenergie, Termenergien, Progressionen, Bandenstruktur, Fortrat-Diagramm; UV-Spektrometer, Gitter- bzw. Prismenspektrometer; Interne Konversion, Interkombination (Intersystem Crossing); Prädissociation, Photodissociation

Zusammenfassung Im Rahmen des Versuchs sollen das Absorptionsspektrum von I₂-Dampf im Bereich von 630 - 500 nm aufgenommen und die im Spektrum beobachteten Bandensysteme den v'' -Progressionen mit $v'' = 0, 1$ und 2 zugeordnet werden. Aus der $v'' = 0$ Progression sollen mit Hilfe einer linearen Regressionsanalyse der Wellenzahldifferenzen benachbarter Banden die Wellenzahl des Grenzübergangs und hieraus die Dissoziationsenergie von I₂ im elektronischen Grundzustand berechnet werden.

Einleitung

Moleküle können Energie sowohl zur Rotations- und Schwingungsanregung, als auch zur Elektronenanregung aufnehmen, d. h. zum Übergang eines Elektrons von einem Orbital in ein anderes, energetisch höher gelegenes. Die mit dem Elektronen-Übergang verbundenen Energieänderungen liegen im sichtbaren ($\lambda = 770 - 390$ nm) bzw. ultravioletten ($\lambda = 390 - 190$ nm) Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Für diese Spektroskopie-Art sind daher die Ausdrücke Elektronen-Spektroskopie bzw. UV/VIS-Spektroskopie gebräuchlich.

Elektronenspektren resultieren aus Übergängen ausgehend von den Rotationsniveaus der verschiedenen Schwingungsniveaus eines Elektronenzustandes in Rotations- und Schwingungs-

niveaus eines anderen elektronischen Zustandes. Elektronische Übergänge in gasförmigen Molekülen führen zu außerordentlich linienreichen Spektren.

Dieser Versuch beschäftigt sich mit den elektronischen Bandenspektren von I₂-Molekülen, d. h. mit elektronischen Übergängen, die von Änderungen des molekularen Schwingungs- und Rotationszustandes begleitet werden. Aufgrund der geringen Dispersion des benutzten Spektrometers kann die Rotationsfeinstruktur nicht aufgelöst werden. Der Einfluß der Rotation ist aber deutlich aus einer Kantenstruktur der Banden ersichtlich.

Grundlagen

1. Klassifizierung elektronischer Zustände

Zur Beschreibung der Übergänge ist es notwendig, die Energieniveaus der Moleküle zu kennzeichnen. Dies geschieht mit Hilfe der Termsymbole. In der Spektroskopie bezeichnet man eine Gruppe von Zuständen mit sehr eng beieinanderliegenden Energien als Term. Ein Termsymbol stellt eine kurze Charakterisierung eines spektroskopischen Terms dar.

Zur Beschreibung der Elektronenkonfiguration von Atomen benötigt man die Haupt- und Nebenquantenzahlen (n bzw. l) sowie die magnetische Quantenzahl m_l und die Spinquantenzahl s . Der Bahndrehimpuls \vec{L} und der Spin \vec{s} eines Eielektronensystems koppeln aufgrund ihrer magnetischen Momente zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} . In einem Mehrelektronensystem sind die Bahndrehimpulse \vec{L}_i und Spins \vec{s}_i der Elektronen zu berücksichtigen. Der Index i kennzeichnet die einzelnen Elektronen. Die Kopplung der Drehimpulse zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} kann mit Hilfe von zwei unterschiedlichen Kopplungsschemata beschrieben werden. In dem für leichte Atome gültigen LS-Kopplungsschema (Russel-Saunders-Kopplung) werden zunächst aus den Einzelbahndrehimpulsen \vec{L}_i und Einzelspinn \vec{s}_i durch Vektoraddition der entsprechende Gesamtbahndrehimpuls $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$ und der Gesamtspin $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ gebildet. Durch

Addition von \vec{L} und \vec{S} erhält man den Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Es gilt: $|\vec{J}| = \hbar \sqrt{J(J+1)}$ mit $J = |J+S|, \dots, |J-S|$. Die z -Komponente ist gegeben durch $J_z = \hbar M_J$ mit $M_J = J, J-1, \dots, -J$. Bei der jj -Kopplung addieren sich die Bahndrehimpulse \vec{L}_i und die Spins \vec{s}_i für jedes einzelne Elektron zum Drehimpuls \vec{j}_i . Die Bildung des Gesamtdrehimpulses \vec{J} erfolgt dann durch Kopplung der Einzeldrehimpulse $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$. Diese Kopplungsform ist

hauptsächlich zur Beschreibung schwerer Atome geeignet. Ein Atomterm wird durch seine Drehimpulsquantenzahlen S , L und J gekennzeichnet, die in einer besonderen Schreibweise zusammengefaßt werden:

$$^{2S+1}X_J \text{ z. B. für den Grundzustand des I-Atoms: } ^2P_{3/2}$$

L =	0	1	2	3	4	5	6	7	...
X =	S	P	D	F	G	H	I	K	...

Die Hund'schen Regeln erlauben eine Vorhersage, welcher Term einer gegebenen Konfiguration eines Atoms die tiefste Energie besitzt und somit energetisch am günstigsten ist. Die 1. Regel besagt, daß der Term mit der höchsten Multiplizität ($2S + 1$; dem größten Betrag des Gesamtspins S) energetisch am tiefsten liegt. Für eine gegebene Multiplizität liegt die Energie des Terms mit dem größten Bahndrehimpuls L am tiefsten (2. Regel). Die 3. Regel besagt, daß für eine bestimmte Multiplizität und einen bestimmten Betrag des Bahndrehimpulses das Niveau mit dem kleinsten (größten) Betrag des Gesamtdrehimpulses J energetisch am tiefsten liegt, wenn die Valenzschale weniger (mehr) als halb gefüllt ist.

In einem zweiatomigen Molekül (z. B. I_2) erfolgt die Beschreibung der Kopplung der Drehimpulse analog der Russel-Saunders-Kopplung für Atome. Alle Bahndrehimpulse \vec{l}_i koppeln zum Gesamt-Bahndrehimpuls \vec{L} und alle Elektronenspins \vec{s}_i koppeln zum Gesamt-Spin \vec{S} . Durch das Vorhandensein eines zweiten Atoms ist für den Bahndrehimpuls \vec{L} der Elektronen eine Vorzugsrichtung gegeben. Der Vektor \vec{L} präzediert um die Kernverbindungsachse. Aufgrund der hohen Präzessionsfrequenz ist die Länge von \vec{L} nicht genau definiert, d. h. L ist keine „gute“ Quantenzahl mehr. Definiert ist lediglich die Komponente $\Lambda\hbar$ ($\Lambda=0,1,2,\dots,L$) entlang der Kernverbindungsachse (z-Achse). Diese Verhältnisse sind in Abbildung 1 veranschaulicht.

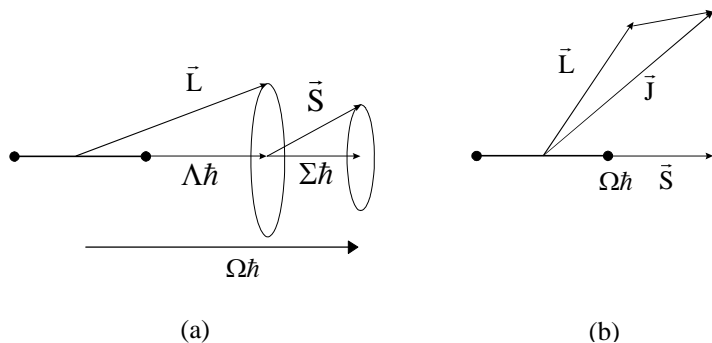


Abbildung 1:

Kopplung von \vec{L} und \vec{S} in einem zweiatomigen Molekül bei schwacher (a) bzw. starker (b) Spin-Bahn-

Kopplung.

Alle Zustände in einem zweiatomigen Molekül mit $\Lambda > 0$ sind zweifach entartet. Analog zu den Atomtermen bezeichnet man die Molekülterme mit $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ (entsprechend $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$).

Abbildung 1 zeigt weiterhin, daß die Komponente von \vec{S} entlang der Kernverbindungsachse $\Sigma\hbar$ beträgt. Die Kopplung von \vec{S} an die Kernverbindungsachse wird durch ein internes Magnetfeld entlang der Achse (aufgrund der Bahnbewegung des Elektrons) bewirkt. Σ kann die Werte $\Sigma = S, S-1, \dots, -S$ annehmen. S bleibt eine „gute“ Quantenzahl. Analog zu den Atomen wird auch bei den Molekülen die Multiplizität $2S + 1$ links oben an das Termsymbol geschrieben. Der elektronische Gesamtdrehimpuls entlang der Kernverbindungsachse beträgt

$\Omega\hbar$. Die Quantenzahl Ω kann die Werte $\Omega = \Lambda + \Sigma, \dots, |\Lambda - \Sigma|$ annehmen und wird im Termsymbol als Index mit angegeben. Enthält das Molekül mindestens ein Atom mit hoher Kernladungszahl, findet eine sehr starke Spin-Bahn-Wechselwirkung statt: \vec{L} und \vec{S} koppeln nun nicht mehr über das elektrostatische Feld der beiden Kerne, sondern untereinander zu einem Gesamtdrehimpuls \vec{J} . \vec{J} seinerseits koppelt an die Kernverbindungsachse mit einer Komponente $\Omega\hbar$ entlang dieser Achse. Im Gegensatz zum Fall (a) ist Λ nun keine „gute“ Quantenzahl mehr. Die elektronischen Zustände dieser Moleküle werden nun durch den Wert von Ω klassifiziert. Trotzdem werden die elektronischen Zustände nach den Werten von Λ bezeichnet, die Λ hätte, wenn es eine „gute“ Quantenzahl wäre.

Zur Formulierung der Auswahlregeln für elektronische Übergänge sind die Quantenzahlen Λ , Σ und Ω nicht ganz ausreichend. Es müssen noch Symmetrieeigenschaften der elektronischen Wellenfunktion berücksichtigt werden. Die erste Eigenschaft ist das Symmetrieverhalten bezüglich einer Inversion am Molekülzentrum. Weil nur die homonuklearen zweiatomigen Moleküle ein Inversionszentrum besitzen, wird nur bei den Zuständen dieser Moleküle zusätzlich ein Index "g" (gerade) bzw. "u" (ungerade) rechts unten an das Termsymbol geschrieben. Mit "g" wird angedeutet, daß die Wellenfunktion symmetrisch bezüglich dieser Symmetrieeigenschaft ist, und mit "u" werden antisymmetrische Wellenfunktionen bezeichnet. Das zweite Kriterium gilt für alle zweiatomigen Moleküle: Hiermit wird charakterisiert, ob sich die Wellenfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich einer Spiegelebene durch die Kernverbindungsachse verhält. Ist die Wellenfunktion symmetrisch bezüglich dieser Spiegelebene, wird ein "+" rechts oben an das Termsymbol geschrieben. Antisymmetrisches Verhalten wird mit einem "-" gekennzeichnet. Diese Bezeichnungsweise wird üblicherweise nur für Σ -Zustände verwendet.

2. Auswahlregeln für elektronische Übergänge

Die elektronischen Übergänge sind wie die Vibrationsübergänge elektrische Dipolübergänge. Die Auswahlregeln lauten für den Fall einer schwachen Spin-Bahn-Kopplung:

1) $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$

Beispielsweise sind $(\Sigma - \Sigma)$ -, $(\Pi - \Sigma)$ - und $(\Delta - \Pi)$ -Übergänge erlaubt, aber $(\Delta - \Sigma)$ - oder $(\Phi - \Pi)$ -Übergänge nicht.

2) $\Delta S = 0$

Diese Auswahlregel verliert mit zunehmender Kernladungszahl immer mehr an Gültigkeit.

3) $\Delta\Sigma = 0$ und $\Delta\Omega = 0, \pm 1$

für Übergänge zwischen Multiplettkomponenten.

4) $+ \leftrightarrow +$ und $- \leftrightarrow -$

Diese Auswahlregel ist nur für $(\Sigma - \Sigma)$ -Übergänge relevant.

5) $g \leftrightarrow u$

Beispielsweise ist ein $(\Sigma_g^+ - \Sigma_g^+)$ -Übergang verboten.

Für den Fall einer starken Spin-Bahn-Kopplung gelten etwas andere Auswahlregeln. Zwar sind die Regeln 2 und 5 weiterhin gültig, aber die Regel 1 und die Bedingung $\Delta\Sigma=0$ in Regel 3 können hier nicht angewendet werden, weil Λ und Σ keine „guten“ Quantenzahlen mehr sind. Regel 4 kann nur angewendet werden, wenn $\Omega=0$ ist.

Die Auswahlregeln lauten nun:

$$0^+ \leftrightarrow 0^+ \quad \text{und} \quad 0^- \leftrightarrow 0^-,$$

wobei "0" sich auf den Wert von Ω bezieht.

Bei dem in diesem Versuch untersuchten Übergang $B^3\Pi_{0^+u} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ (siehe unten) ist die Komponente $\Omega=0$ des B-Zustandes beteiligt. Die Wellenfunktion dieser Komponente ist symmetrisch bezüglich jeder Spiegelebene, die die Kernverbindungsachse enthält. Es handelt sich also um die 0^+ -Komponente. Der Übergang ist wegen der Auswahlregel $0^+ \leftrightarrow 0^+$ erlaubt. Zu beachten ist, daß beim I_2 -Molekül mit seiner sehr hohen Kernladungszahl die Auswahlregel $\Delta S=0$ nicht mehr gilt. In der Tat ist dieser Übergang sehr intensiv, findet im sichtbaren Bereich statt und ist die Ursache für die violette Farbe des Ioddampfes.

3. Vibrationsstruktur

Die Energie eines Moleküls (ohne Translationsenergie) läßt sich in guter Näherung als Summe von Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsenergie darstellen:

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (1)$$

Sowohl für den elektronischen Grundzustand als auch für (bindende) angeregte Elektronenzustände ist die Schwingungs- und Rotationsenergie quantisiert, wobei die potentielle Energie für die Kernschwingung vom jeweiligen Elektronenzustand abhängt.

Mit Kennzeichnung eines Schwingungs- bzw. Rotationszustandes mit den Quantenzahlen v und J läßt sich für die Übergangsfrequenz ν (bzw. Wellenzahl $\bar{\nu} = \nu/c = 1/\lambda = \Delta E/hc$) näherungsweise schreiben:

$$\Delta E = \bar{\nu}hc = E'_{el} - E''_{el} + E'_{vib}(v') - E''_{vib}(v'') + E'_{rot}(J') - E''_{rot}(J'') \quad (2)$$

In Gleichung (2) sind die Zustände mit höherer Energie mit einem Strich und die tieferen Energiezustände mit zwei Strichen gekennzeichnet.

Mit Einführung der sogenannten Terme $\frac{E}{hc}$ für Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsenergie

$$\begin{aligned} T_{el} &= E_{el}/hc \\ G(v) &= E_{vib}(v)/hc \\ F(J) &= E_{rot}(J)/hc \end{aligned} \quad (3)$$

ist

$$\begin{aligned} \bar{\nu} &= T'_{el} - T''_{el} + G'(v') - G''(v'') + F'(J') - F''(J'') \\ &= \Delta T_{el} + \Delta G + \Delta F \end{aligned} \quad (4)$$

Im allgemeinen gilt:

$$\Delta T_{el} \gg \Delta G \gg \Delta F \quad (5)$$

Aufgrund der geringen Dispersion des benutzten Spektrometers ($\Delta\lambda_{\min} = 0.2 \text{ nm}$) lassen sich einzelne Rotations-Bandenlinien nicht trennen. Die Rotationsterme $F(J)$ werden daher zunächst nicht weiter betrachtet. Ihr Einfluß ist aber in einer Kantenstruktur der Banden ersichtlich (Aufgabe 10).

Für die Dissoziation ist die Schwingung der Atome im Molekül maßgebend. Die potentielle Energie ist für zweiatomige Moleküle lediglich eine Funktion des Kernabstandes. Diese Funktion hängt vom jeweiligen Elektronenzustand ab.

Für kleine Schwingungsamplituden gilt näherungsweise das Hookesche Gesetz:

$$F = -k\xi, \quad (6)$$

(F : rücktreibende Kraft, ξ : Auslenkung aus der Gleichgewichtslage, k : Kraftkonstante)

und die potentielle Energie beschreibt einen harmonischen Oszillator:

$$V = \frac{1}{2}k\xi^2 \quad (7)$$

Die Schwingungsterme eines harmonischen Oszillators ergeben sich zu:

$$G(v) = \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (8)$$

mit

$$\bar{\nu}_e = \left(\frac{1}{2\pi c} \right) \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad (9)$$

($m_r = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$): reduzierte Masse)

$\bar{\nu}_e$ ist die Wellenzahl der Eigenschwingung des harmonischen Oszillators.

Bei der Betrachtung höherer Zustände läßt sich die potentielle Energie, die zur Veränderung des Kernabstandes aufgebracht werden muß, nicht mehr durch das Hookesche Gesetz beschreiben; bei Verkleinerung von r unter den Gleichgewichtsabstand r_e steigt V steiler an, als aus dem Hookeschen Gesetz zu erwarten ist, bei Vergrößerung von r ist der Anstieg kleiner, und bei sehr großen Abständen ist V sogar unabhängig von r (d. h. $F = 0$). Dieser Sachverhalt ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt.

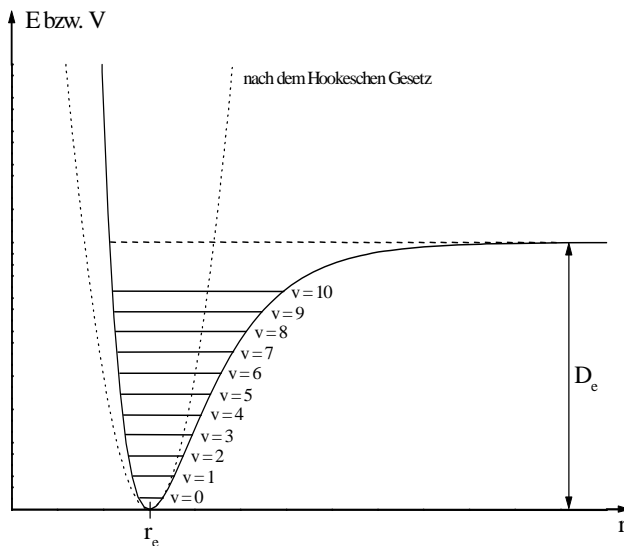


Abbildung 2:

Potentielle Energie V und Schwingungsenergie E eines zweiatomigen Moleküls

r_e Gleichgewichtsabstand

D_e Dissoziationsenergie

Ein häufig verwendeter empirischer Ansatz für V , der mit der Erfahrung gut übereinstimmt, ist das sogenannte Morse-Potential:

$$V(r) = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2 \quad (10)$$

Für kleine Schwingungsamplituden ähnelt der Kurvenverlauf des Morse-Potentials dem des harmonischen Oszillators. Die für das betreffende Molekül spezifische Größe a hängt mit der Schwingungsfrequenz ν_e des harmonischen Oszillators wie folgt zusammen:

$$a = 2\pi \nu_e \sqrt{\frac{m_r}{2D_e}} \quad (11)$$

Der Potentialparameter D_e gibt die Energiedifferenz zwischen dem Minimum der potentiellen Energie und der Energie, die den ruhenden Atomen nach der Dissoziation zuzurechnen ist, wieder; die für die Dissoziation eines Moleküls aufzuwendende Energie hängt aber von dem jeweiligen Schwingungszustand ab und ist daher stets kleiner als D_e (s. u.).

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Kernschwingung im Morsepotential liefert die Energierme:

$$G(v) = \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (12)$$

Die Anharmonizitätskonstante x_e ergibt sich zu:

$$x_e = \frac{\bar{\nu}_e}{4\bar{D}_e} \quad \text{mit} \quad \bar{D}_e = \frac{D_e}{hc} \quad (13)$$

x_e ist immer positiv, und man findet meist Werte bei 0.01. Mit steigender Quantenzahl v wird der Abstand benachbarter Energieniveaus immer kleiner, bis bei einer maximalen Quantenzahl v_{\max} die Dissoziationsgrenze erreicht wird. Die Gesamtzahl $v_{\max} + 1$ von diskreten Schwingungsenergieniveaus ergibt sich also aus:

$$\bar{\nu}_e \left[\left(v_{\max} + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(v_{\max} + \frac{1}{2} \right)^2 \right] = \bar{D}_e \quad (14)$$

Form und Lage der Potentialkurve und die Energieniveaus nach (9) und (10) hängen maßgeblich von den Bindungsverhältnissen zwischen den Atomkernen und damit von dem jeweiligen

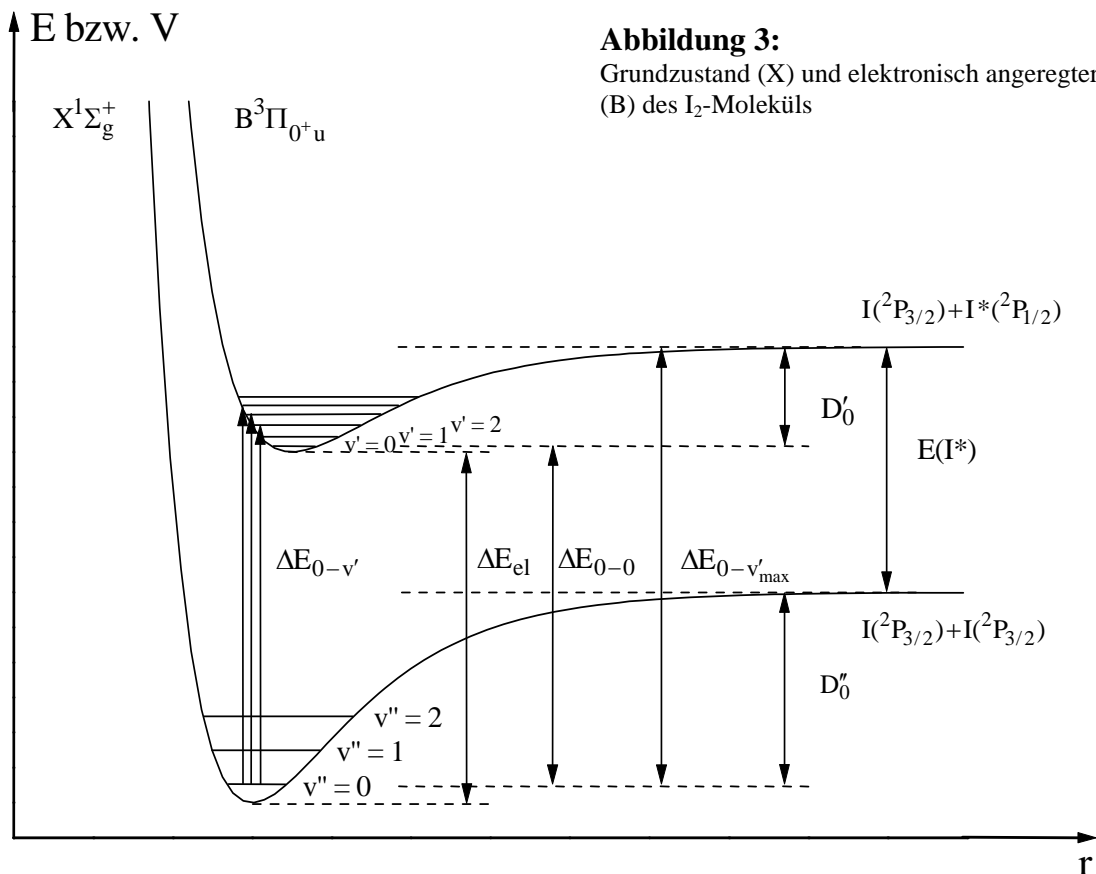


Abbildung 3:
Grundzustand (X) und elektronisch angeregter Zustand (B) des I₂-Moleküls

Elektronenzustand ab. Damit gehören zu verschiedenen Elektronenzuständen verschiedene Potentialkurven und verschiedene v_e , D_e und r_e (Abbildung 3).

Für die Wellenzahlen eines mit Änderung der Schwingungsenergie gekoppelten Elektronensprunges ergibt sich:

$$\bar{\nu}_{(v'' \rightarrow v')} = \frac{\Delta E_{el}}{h c} + G'(v') - G''(v''), \quad (15)$$

d. h. mit (3) und (12):

$$\bar{\nu}_{(v'' \rightarrow v')} = \Delta T_{el} + \bar{\nu}'_e \left[\left(v' + \frac{1}{2} \right) - x'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \bar{\nu}''_e \left[\left(v'' + \frac{1}{2} \right) - x''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (16)$$

Weil ein reiner Elektronenterm nicht auftritt, sondern immer der $v'=0$ bzw. $v''=0$ entsprechende Schwingungszustand die jeweils unterste Energiestufe darstellt, wird die Nullpunktsenergie der Schwingungen zu ΔT_{el} hinzugenommen:

$$\bar{\nu}_{el} = \Delta T_{el} + \bar{\nu}'_e \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} x'_e \right) - \bar{\nu}''_e \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} x''_e \right), \quad (17)$$

und man erhält:

$$\bar{\nu}_{(v'' \rightarrow v')} = \bar{\nu}_{el} + \bar{\nu}'_e \left[(1 - x'_e) v' - x'_e v'^2 \right] - \bar{\nu}''_e \left[(1 - x''_e) v'' - x''_e v''^2 \right] \quad (18)$$

bzw.

$$\bar{\nu}_{(v'' \rightarrow v')} = \bar{\nu}_{el} + (a' v' - b' v'^2) - (a'' v'' - b'' v''^2) \quad (19)$$

mit $a = \bar{\nu}_e (1 - x_e)$ und $b = \bar{\nu}_e x_e$

Die Intensitäten der Absorptionslinien für Übergänge $v'' \rightarrow v'$ hängen von den Besetzungen der Schwingungsniveaus im elektronischen Grundzustand und der Überlappung der Schwingungswellenfunktionen von Grundzustand und angeregtem Zustand ab (Franck-Condon-Prinzip, siehe Kapitel 0). Bei merklicher Besetzung höherer Schwingungszustände (z. B. I_2) können daher außer den Banden für Übergänge $0 \rightarrow v'$ auch weitere Banden $1 \rightarrow v'$ und $2 \rightarrow v'$ auftreten. Im elektronischen Grundzustand des I_2 sind bei Raumtemperatur die ersten 3 Schwingungsniveaus merklich besetzt.

Die entsprechenden Bandensysteme bezeichnet man als v'' -Progressionen (**Abbildung 4**). Mit Messung von mehr als einer v'' -Progression lassen sich auch Informationen über die Schwingungsterme des elektronischen Grundzustandes erhalten.

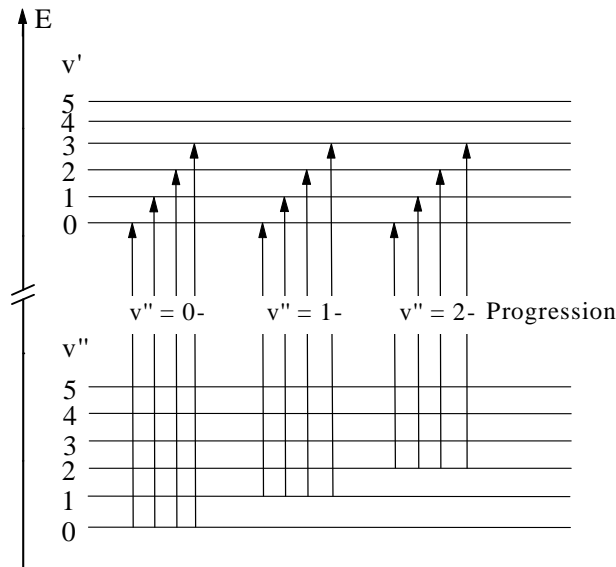


Abbildung 4:

Einteilung der Schwingungsbanden bei Absorption in v'' -Progressionen (schematisch)

3.1 Franck-Condon-Prinzip

Für jeden Elektronenzustand eines zweiatomigen Moleküls kann man eine spezifische Potentialkurve für die potentielle Energie der Kern-Konfiguration als Funktion der Abstands-Koordinate erwarten, die dem Morse-Potential qualitativ ähnelt. Die Gleichgewichtsabstände r_e sind meistens in den angeregten Elektronenzuständen größer als im Grundzustand, da die Bindung bei Elektronenanregung meistens schwächer wird.

Wie bereits beschrieben rührt die Bandenstruktur daher, daß die elektronischen Übergänge von Änderungen der Schwingungsquantenzahl begleitet sind. Es gibt keine Auswahlregel der Schwingung mehr. Stattdessen bestimmt u. a. das Franck-Condon-Prinzip die Intensität der Schwingungsübergänge. Dieses Prinzip macht von der Tatsache Gebrauch, daß die Elektronenbewegung wesentlich schneller als die Kernbewegung erfolgt (Born-Oppenheimer-Näherung). Während eines elektronischen Überganges wird sich deshalb die Lage der Kern-Koordinaten nicht merklich ändern. Elektronenübergänge erfolgen dementsprechend unter Erhaltung des Kernabstandes. Eine quantenmechanische Betrachtung ergibt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit durch das sog. Franck-Condon-Integral bestimmt ist. Dieses Integral ergibt sich als Überlappungsintegral der Wellenfunktionen für die Kernschwingungen in den beteiligten Zuständen, wobei über den gesamten Kernabstand zu integrieren ist. Das Integral ist ein Maß dafür, wie stark die beiden Wellenfunktionen der Schwingung überlappen. Das Quadrat dieser Größe ist als Franck-Condon-Faktor bekannt.

4. Rotationsfeinstruktur

Es wurde bereits beschrieben, daß Elektronenspektren Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen sind, wobei sich auch die Zustände der Rotation und Schwingung ändern können. Obwohl die Rotationsfeinstruktur im vorhandenen I₂-Absorptions-Experiment nicht aufgelöst werden kann, besteht jeder Vibrationsübergang aus einem P- ($\Delta J = -1$) und einem R- ($\Delta J = +1$) Zweig.

Nach Gleichung (2) gilt für die Änderung der Wellenzahl innerhalb einer Schwingungsbande aufgrund der Rotationsfeinstruktur:

$$\bar{\nu}_{\text{rot}} hc = E'_{\text{rot}}(J') - E''_{\text{rot}}(J'') \quad (20)$$

Die Rotationsenergie-Niveaus in den beiden beteiligten elektronischen Zuständen sind unter Vernachlässigung von Zentrifugalverzerrungseffekten gegeben durch:

$$E_{\text{rot}}(J) = hc B J(J+1) \quad \text{mit} \quad B = B', B''; J = J', J'' \quad (21)$$

In Gleichung (21) kennzeichnen B' bzw. B'' die Rotationskonstanten des I₂-Moleküls im oberen bzw. unteren Zustand. Somit ergibt sich für $\bar{\nu}_{\text{rot}}$:

$$\bar{\nu}_{\text{rot}} = B' J'(J'+1) - B'' J''(J''+1) \quad (22)$$

Für den P-Zweig ($\Delta J = -1; J' = J'' - 1$) gilt somit:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_{\text{rot}} &= B'(J''-1)J'' - B''J''(J''+1) \\ &= B'(J''^2 - J'') - B''(J''^2 + J'') \\ &= (B' - B'')J''^2 - (B' + B'')J'' \end{aligned} \quad (23)$$

Da die Rotationskonstante im oberen angeregten Zustand kleiner ist als im Grundzustand, gilt $B' - B'' < 0$. Man sieht deshalb sofort, daß die P-Zweig-Übergänge in Bezug auf die reinen Schwingungsübergänge zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind.

Für den R-Zweig ($\Delta J = +1; J' = J'' + 1$) sind die Verhältnisse etwas komplizierter:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_{\text{rot}} &= B'(J''+1)(J''+2) - B''J''(J''+1) \\ &= B'(J''^2 + 3J'' + 2) - B''(J''^2 + J'') \\ &= (B' - B'')J''^2 + (3B' - B'')J'' + 2B' \end{aligned} \quad (24)$$

Aus Gleichung (24) ist ersichtlich, daß für kleine Werte von J'' die Summe der beiden letzten Terme gegenüber dem ersten Term überwiegt und somit die Übergänge gegenüber dem reinen Schwingungsübergang zu größeren Wellenzahlen verschoben sind. Erst für große J'' überwiegt der erste Term. Dies führt zu einem Wellenzahlen-Maximum und einer Umkehr innerhalb der Progression.

Zum Experiment

1. UV/VIS-Spektrometer

Konventionelle Spektrometer im ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich bestehen aus den Komponenten Lichtquelle, Monochromator (Dispersionselement) und Empfänger.

1.1 Lichtquelle

Im Spektrometer befindet sich als Lichtquelle ein Kontinuumstrahler. Für den ultravioletten Spektralbereich kommen Wasserstoff/Deuterium-Lampen und im sichtbaren Bereich Halogenlampen zum Einsatz. Soll der gesamte Spektralbereich mit einer einzigen Lampe genutzt werden können, so ist dies mit Xenonlampen möglich. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß alle diese Lichtquellen in den jeweils langwelligen Grenzbereichen eine wesentlich verringerte Lichtintensität aufweisen. Dies gilt auch für Wasserstoff/Deuterium-Lampen über 400 nm bzw. für Halogenlampen schon unter 300 nm. Auch die Xenonlampen bieten unterhalb 220 nm nur eine geringe Strahlungsleistung.

1.2 Monochromator

Das „weiße“ Licht der Lampen wird durch einen Monochromator örtlich sequentiell aufgefächert. Die Monochromatoren enthalten heute meist Gitter, deren Qualität unter anderem durch die Größe und die Strichzahl bestimmt wird. Für die Spaltfunktion ist wichtig, daß Austritts- und Eintrittsspalt des Monochromators gleichzeitig auf verschiedene spektrale Spaltbreiten einstellbar sind. Bei konventionellen Anordnungen wird durch den Austrittsspalt ein sehr schmaler Wellenlängenbereich aus dem Spektrum ausgeblendet („Monochromasie“). Dieser fällt in den Probenraum. Dabei wird im Gegensatz zur IR-Spektroskopie der Probenraum hinter dem Dispersionselement angeordnet, um die Probe möglichst wenig hochenergetischer Strahlung auszusetzen. Die Geometrie des Strahlenganges muß so gewählt sein, daß auch bei Küvetten mit größeren Schichtdicken der Strahlengang die Küvettenränder nicht berührt.

1.3 Detektor

Als Empfänger dienen entweder Photomultiplier oder Photodioden. Die teureren und empfindlicheren Photomultiplier verstärken über Dynoden kaskadenförmig die Elektronen, die durch die Photonen wegen des Photoeffektes aus der Photokathode herausgeschlagen werden. Ihre Anzahl ist über einen weiten Intensitätsbereich proportional zur Anzahl der auftref-

fenden Photonen. Diese vervielfachte Anzahl von Elektronen erzeugt an der Anode ein Signal. Photodioden sind wesentlich billiger, haben aber im Augenblick noch schlechtere Empfindlichkeiten. Bei diesen kleinen Halbleiterelementen verursachen auftreffende Photonen einen Photostrom, der verstärkt werden muß.

Bei den konventionellen Geräten unterscheidet man Ein- und Zweistrahlenspektrometer. Die Einstrahlgeräte benötigen weniger optische Komponenten (keine Strahlenteilung, weniger Spiegel) und sind mechanisch auch weniger aufwendig. Dadurch sind Preis und Verschleiß niedriger. Allerdings können Meßgenauigkeiten durch Stabilität der Lichtquellen und Verstärkerelektronik im Zeitraum der Vergleichs- und Probenmessung auftreten. Darüber hinaus ist bei ihnen die Meßzeit wesentlich länger, da sie sich aus einem Zyklus von Messung des Vergleiches, Rücklauf der Wellenlänge und anschließender Messung der Probe zusammensetzt. Von Photometern spricht man, wenn nur bei diskreten Wellenlängen gemessen werden kann. Die einzelnen Wellenlängen können entweder durch eine Kombination von Linienlampen oder durch Verwendung von Kontinuums-Strahlern mit Filtern erhalten werden. Erstere Geräte sind schmalbandig, letztere breitbandig.

2. Messungen

2.1 Aufbau des verwendeten Spektrometers

Das UV-2101 der Firma Shimadzu ist ein rechnergestütztes Spektrometer, welches den Bereich von 190 bis 900 nm abdeckt. Es ist sowohl ein Betrieb als Ein- und Zweistrahl-Spektrometer als auch als Photometer für quantitative Analytik möglich.

Der schematische Aufbau ist in Abbildung 5 gezeigt. Das Licht der Strahlungsquelle (Deuterium-Lampe (D) oder Halogen-Lampe (WI)) wird an den beiden Spiegeln M1 und M2 reflektiert und auf den Monochromator projiziert. Je nach der verwendeten Wellenlänge wird automatisch die benötigte Strahlungsquelle verwendet. Für den Bereich von 190 nm bis 300 nm wird die Deuterium-Lampe und für den Bereich von 300 nm bis ca. 900 nm wird die Halogen-Lampe verwendet. Bis auf die Lichtquelle sind alle anderen optischen Elemente mit Hilfe der Fenster W hermetisch von der Atmosphäre abgeschlossen. Der Monochromator setzt sich aus dem Eintrittsspalt S1, den Spiegeln M3 und M4, dem Gitter G und dem Austrittsspalt S2 zusammen. Die in Abbildung 5 gezeigte Anordnung der optischen Elemente wird als Czerny-Turner-Anordnung bezeichnet. Auf dem Gitter befinden sich 1.600 Furchen/mm. Der aus dem Monochromator austretende Lichtstrahl wird mit Hilfe eines halbdurchlässigen Spiegels M6 in einen Vergleichs- und einen Probenstrahl geteilt und mit Hilfe des Zerhackers CH 50 Hz moduliert. Nach Durchtritt durch die Referenz- bzw. Probenzelle werden beide Strahlen mit Hilfe des Photomultipliers PM detektiert.

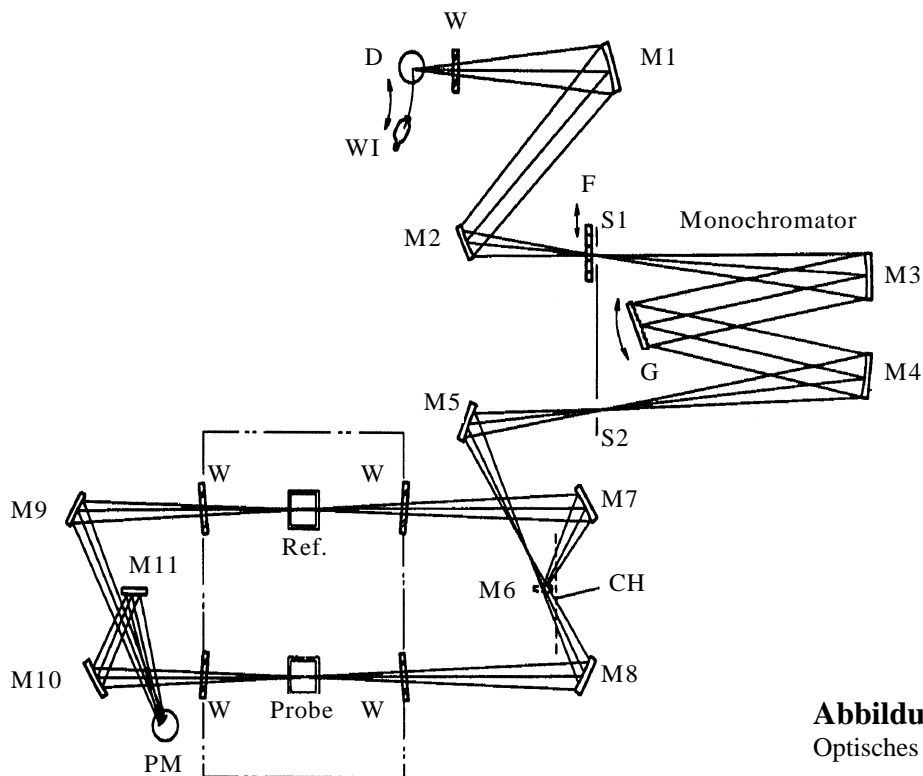


Abbildung 5:
Optisches System des UV-2101

2.2 Durchführung der Messungen

2.2.1 Hinweis

Lesen Sie vor Versuchsbeginn die beiliegende Bedienungsanleitung sorgfältig durch.

2.2.2 Messen des Absorptionsspektrum

Messen Sie das Absorptionsspektrum von I_2 -Dampf im Bereich von 630 - 500 nm.

2.2.3 Zuordnung der Spektren

Ordnen Sie die Bandenkanten von ca. 570 - 500 nm der $v''=0$ -Progression, von ca. 585 - 545 nm der $v''=1$ -Progression und von ca. 628 - 572 nm der $v''=2$ -Progression zu. Die Lage der Bandenkanten läßt sich am genauesten aus den Minima in der zweiten Ableitung des Spektrums bestimmen. Geben Sie tabellarisch die Lage der Bandenkanten für jede Progression in Wellenlänge und Wellenzahl an.

2.2.4 Bestimmung der Dissoziationsenergie

Ermitteln Sie aus der $v''=0$ -Progression mit Hilfe einer linearen Regressionsanalyse der Wellenzahldifferenzen benachbarter Banden die Wellenzahl des Grenzübergangs $\bar{\nu}$ ($v''=0 \rightarrow v'_{\max}$) und hieraus die Dissoziationsenergie des elektronischen Grundzustandes in cm^{-1} , eV und kJ/mol.

Für die Differenzen benachbarter Übergänge gilt nach (19) mit $v''=0$:

$$\Delta\bar{\nu}_{v'} = \bar{\nu}_{(0 \rightarrow v'+1)} - \bar{\nu}_{(0 \rightarrow v')} = (a' - b') - 2b'v' \quad (25)$$

(25) ist die Gleichung einer Geraden, bei der auf der Abszisse v' und auf der Ordinate $\Delta\bar{\nu}_{v'}$ aufgetragen wird. Da a und b ($b \ll a$) positiv sind, wird $\Delta\bar{\nu}_{v'}$ mit zunehmenden v' immer kleiner, bis für ein bestimmtes $v' (=v'_{\max})$ $\Delta\bar{\nu}_{v'}$ (ungefähr) Null wird. Bei diesem v'_{\max} ist die Dissoziationsgrenze im angeregten Elektronenzustand erreicht.

Für die Auswertung trägt man die Wellenzahldifferenz zweier benachbarter Banden gegen einen willkürlichen Numerierungsindex n auf, da man die absoluten Quantenzahlen v' der Banden nicht kennt. Der ersten ausgemessenen Bande (mit kleinster Wellenzahl und Quantenzahl v'_0) wird dabei die Zahl $n=0$ zugeordnet, d. h. $v' = v'_0 + n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$).

Damit wird

$$\Delta\bar{\nu}_n = (a' - b') - 2b'(v'_0 + n) = A - Bn \quad (26)$$

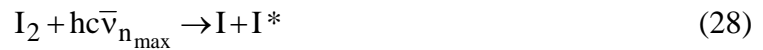
mit: $A = a' - b'(1 + 2v'_0)$ mit $B = 2b'$

Die Lage der Geraden durch die Meßpunkte ermittelt man durch eine Ausgleichsrechnung, die einen Wert für den Achsenabschnitt A und die Steigung B liefert. Die Seriengrenze ist für $\Delta\bar{\nu}_{\max} = 0$, d. h. $n_{\max} = A/B$ erreicht ($n_{\max} = \bar{\nu}'_{\max} - \bar{\nu}'_0$). Die Anzahl der Differenzen von der ersten ausgemessenen Bande bis zur Seriengrenze ist dann durch n_{\max} gegeben, und für den Wellenzahlabstand von der ersten ausgemessenen Bande zur Seriengrenze ergibt sich:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_{n_{\max}} - \bar{\nu}_0 &= (\bar{\nu}_{n_{\max}} - \bar{\nu}_{n_{\max}-1}) + (\bar{\nu}_{n_{\max}-1} - \bar{\nu}_{n_{\max}-2}) + \dots + (\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1) + (\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_0) \\ &= \Delta\bar{\nu}_{n_{\max}-1} + \Delta\bar{\nu}_{n_{\max}-2} + \dots + \Delta\bar{\nu}_1 + \Delta\bar{\nu}_0 \\ &= [A - B(n_{\max}-1)] + [A - B(n_{\max}-2)] + \dots + [A - B] + A \\ &= An_{\max} - B(n_{\max}-1 + n_{\max}-2 + \dots + 1) \\ &= An_{\max} - Bn_{\max}(n_{\max}-1)/2 \\ &= \frac{A^2}{B} - \frac{A\left(\frac{A}{B}-1\right)}{2} = \frac{A}{2}\left(\frac{A}{B}+1\right) \end{aligned} \quad (27)$$

$$\text{bzw. } \bar{\nu}_{n_{\max}} = \bar{\nu}_0 + \frac{A}{2}\left(\frac{A}{B}+1\right)$$

Die so ermittelte Energie $hc\bar{\nu}_{n_{\max}}$ ist nicht gleich der Energie, die man braucht, um ein im Grundzustand befindliches Molekül in zwei sich ebenfalls im Grundzustand befindende Atome zu zerlegen. Bei optischer Dissoziation zerfällt das I_2 -Molekül vielmehr in ein sich im Grundzustand befindendes Atom und ein elektronisch angeregtes Atom (siehe Abbildung 3):



Damit gilt für die Termdifferenz:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}'_{n_{\max}} &= \bar{\nu}_{(0 \rightarrow v'_{\max})} = \bar{\nu}_{(0 \rightarrow 0)} + D'_0 \\ &\text{bzw.} \\ \bar{\nu}_{(0 \rightarrow v'_{\max})} &= D''_0 + E(I^*), \end{aligned} \quad (29)$$

wobei $E(I^*)$ die (aus dem Atomspektrum von I entnommene) Anregungsenergie eines I-Atoms (in Wellenzahlen) bezeichnet: $E(I^*) = 7589 \text{ cm}^{-1}$.

2.2.5 Bestimmung der Daten für den angeregten Zustand

Die Bande bei 534,8 nm läßt sich dem Übergang $v'=30 \leftarrow v''=0$ zuordnen (Literaturangabe). Bestimmen Sie hiermit und mit den aus der Analyse zu (4) ermittelten Größen die Konstanten $\bar{\nu}'_e$, x'_e , die Termdifferenz für den Übergang $v''=0 \rightarrow v'=0$ und hieraus die Dissoziationsenergie D'_0 für den elektronisch angeregten Zustand (in cm^{-1} , eV und kJ/mol).

Aus der Geradenausgleichsrechnung zu Aufgabe (4) erhält man direkt $b' = B/2$ und a' nur mit Kenntnis von v'_0 . Hieraus ergeben sich mit (19) die Konstanten $\bar{\nu}'_e$ und x'_e , und es läßt sich auf den Übergang $\bar{\nu}_{(0 \rightarrow 0)}$ zurückrechnen:

$$\bar{\nu}_{(0 \rightarrow 0)} = \bar{\nu}_{(0 \rightarrow v'_0)} - (av'_0 - bv'^2_0) \quad (30)$$

D''_0 ergibt sich dann unmittelbar aus (29).

2.2.6 Strichspektrum

Tragen Sie ein Strichspektrum der gemessenen $v''=0$ - und $v''=1$ -Progressionen (Bandenkanten in Wellenzahlen) auf, und ermitteln Sie durch Verschieben der beiden Spektren (auf ungefähre Deckungsgleichheit) die gemeinsamen v' -Schwingungszustände beider Progressionen (s. **Abbildung 4**). Bestimmen Sie mit Hilfe der Wellenzahldifferenzen von Übergängen zu gleichem v' einen Mittelwert für die Termdifferenz $G''(v''=1) - G''(v''=0) = \Delta G'''(1-0) = \bar{\nu}''_e - 2\bar{\nu}''_e x''_e$.

2.2.7 Bestimmung der Daten für den Grundzustand

Bestimmen Sie für die Banden der gemessenen $v''=1$ - und $v''=2$ -Progressionen die Banden mit gemeinsamen v' -Schwingungsniveau (Hinweis: Benutzen Sie die aus (6) ermittelte Termdifferenz $\Delta G''(1-0) (\approx G''(v''=2) - G''(v''=1) = \Delta G''(2-1))$ als Anhaltspunkt). Bestimmen Sie aus der Wellenzahldifferenz von Übergängen zu gleichem v' einen Mittelwert für die Termdifferenz $\Delta G''(2-1)$. Ermitteln Sie aus $\Delta G''(1-0)$ und $\Delta G''(2-1)$ die Konstanten $\bar{\nu}_e$ und x_e'' für den elektronischen Grundzustand.

2.2.8 Morse-Potential

Ermitteln Sie den Potentialparameter a im Morse-Potential mit Hilfe von Gleichung (11). Zeigen Sie, daß (11) aus der Näherung kleiner Auslenkungen ($r-r_e$) im Morse-Potential folgt. Geben Sie für die ermittelten Konstanten eine Skizze der Morse-Potentiale von I_2 in beiden elektronischen Zuständen an ($r_e' = 0,297$ nm; $r_e'' = 0,267$ nm; Energieskala in cm^{-1}).

2.2.9 Boltzmann-Verteilung

Berechnen Sie die relativen Besetzungen der Schwingungsniveaus $v''=0,1$ und 2 bei $T = 298$ K.

2.2.10 Fortrat-Diagramm

Erläutern Sie das Auftreten von Bandenkanten in den aufgenommenen Spektren von I_2 mit Hilfe eines FORTRAT-Diagrammes. Benutzen Sie die angegebenen Gleichgewichtsabstände für beide elektronische Zustände, die Näherung eines starren Rotators ($E_{\text{rot}} = BJ(J+1)$, $B = B'$ oder B'') für die Rotationsenergie und die Auswahlregeln $J'' \rightarrow J' \pm 1$ (R- und P-Zweig) für Übergänge zwischen den Rotationsenergieniveaus.

2.2.11 Fehlerrechnung

Stellen sie eine gründliche Betrachtung zu möglichen Fehlern bei ihrer Analyse an. Bestimmen Sie speziell den Fehler der ermittelten Dissoziationsenergie D_0'' unter Zugrundelegung der aus der Geraden-Ausgleichsrechnung resultierenden Fehler.

Literatur

- [1] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 1 Spectra of Diatomic Molecules*, D. van Nostrand Comp. 1950 (Neuaufgabe: Krieger Publishing Comp. 1988).
- [2] R. D'alterio, R. Mattson, and R. Harris, *J. Chem. Educ.* 51, 282 (1974).
- [3] I. J. Naught, *J. Chem. Educ.* 57, 101 (1980).
- [4] H. M. Cartwright, *J. Chem. Educ.* 60, 607 (1983).
- [5] J. M. Hollas, *High Resolution Spectroscopy*, Butterworth & Co 1982.
- [6] J. Y. Steinfeld, *Molecules and Radiation*, Dover Publ. 1985.
- [7] *Spektroskopie im Ultravioletten und Sichtbaren (UV/VIS-Spektroskopie)*, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 37 (1989).
- [8] *Lehrbücher der Physikalischen Chemie.*