

1 Aufgaben

1. Aufnahme des Photoabsorptionsspektrums von molekularem Iod im Spektralbereich $500 \text{ nm} < \lambda < 650 \text{ nm}$.
2. Bitte bringen Sie zum Praktikumstermin einen »USB-Stick« mit, um die aufgenommenen Daten kopieren zu können.
3. Tabellarische Darstellung der Peak-Maxima zusammen mit den beiden zugehörigen Quantenzahlen ν'' und ν' , sortiert nach ν'' -Progressionen.
4. Graphische Darstellung der Abstände benachbarter Schwingungsniveaus der beobachteten Progressionen als Funktion der Wellenzahl (Birge-Diagramm).
5. Graphische Darstellung der $\nu'' = 0 \rightarrow \nu'$ -Progression in einem Birge-Sponer-Diagramm.
6. Bestimmung der Dissoziationsenergie des B-Zustandes von molekularem Iod.
7. Bestimmung der Dissoziationsenergie des X-Zustandes von molekularem Iod.
8. Bestimmung der molekularen Konstanten ω_e und $\omega_e x_e$ des B-Zustandes in molekularem Iod.
9. Abschätzung der Schwingungskonstante ω im elektronischen Grundzustand von molekularem Iod.

2 Grundlagen

Das Photoabsorptionsspektrum von molekularem Iod (Gasphase) wird seit langem als Standardbeispiel zur Demonstration grundlegender Charakteristika der Elektronenschwingungsspektroskopie zweiatomiger Moleküle verwendet (vgl. Ref. 1).

Die relevanten Potentialkurven des Moleküls sind in der Abb. 1 graphisch dargestellt. Im Wellenlängenbereich $500 \text{ nm} < \lambda < 650 \text{ nm}$ wird der Übergang

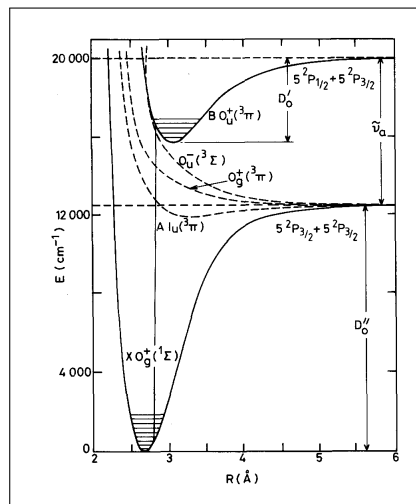


Abbildung 1: Potentialkurven von molekularem Iod nach Ref. 3. Der B-X-Übergang erfolgt zwischen den mit durchgezogenen Linien dargestellten elektronischen Zuständen. Beide Zustände können durch Morse-Potential-Funktionen in guter Näherung beschrieben werden. Für beide Zustände sind nur die untersten vibrationellen Niveaus (Grundzustand: v'' ; angeregter Zustand: v') eingezeichnet. *Hinweis: diese Abbildung sollten Sie diskutieren können.*

$X(^1\Sigma) \rightarrow B(^3\Pi)$ beobachtet (vgl. das der Literatur entnommene Spektrum in Abbildung 2).

Im X-Zustand (elektronischer Grundzustand) sind bei Raumtemperatur die vibrationellen Niveaus $v'' = 0, 1, 2$ populiert (Boltzmann-Verteilung). Es werden dementsprechend *drei* v' -Progressionen gefunden, von denen die Progression $v'' = 0 \rightarrow v'$ am intensivsten absorbiert.

Wegen der günstigen Franck-Condon-Faktoren können für die Progressionen mit

$v'' = 0$ und $v'' = 1$ sämtliche Übergänge vom 0-0-Übergang bis zum Einsetzen der direkten Photodissoziation des B-Zustandes bei hinreichendem Signal-Rauschverhältnis beobachtet werden.

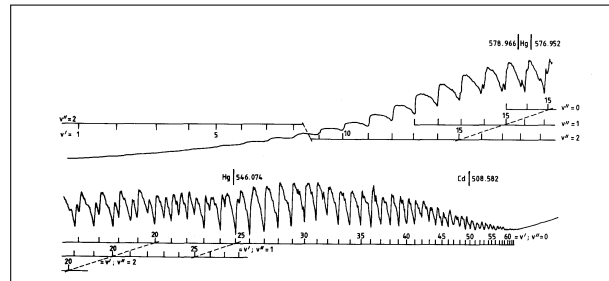


Abbildung 2: Photoabsorptionsspektrum von molekularem Iod gemäß Ref. 3. Beachten Sie die Wellenlängen-Bereiche, in denen Übergänge aus $v'' = 1, 2$ und 3 erfolgen.

In Folgenden werden einige wichtige Gesetzmäßigkeiten der Elektronenschwingungsspektren zweiatomiger Moleküle unter Nutzung der als bekannt vorausgesetzten Standard-Nomenklatur kurz rekapituliert; für ein tiefer gehendes Verständnis wird auf entsprechende Vorlesungen und auf die Literatur verwiesen (vgl. Ref. 4).

Gesamtenergie und Schwingungsenergie molekularer Zustände Die Gesamtenergie (ausgedrückt in Wellenzahlen) T eines elektronischen Zustandes setzt sich zusammen aus drei Termen:

$$T = T_e + G + F.$$

Die *elektronische Energie* T_e des Zustandes ist eine Konstante. Sie bezieht sich auf das *Minimum* der Potentialkurve. Die elektronische Energie des elektronischen Grundzustandes wird willkürlich gleich Null gesetzt.

Die Schwingungsenergie G lässt sich näherungsweise wie folgt beschreiben:

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (1)$$

mir der Schwingungsquantenzahl v , der harmonischen Schwingungskonstante ω_e und der Anharmonizitätskonstante $\omega_e x_e$. Für die rotatorische Energie F gibt es gesonderte Ausdrücke, die hier irrelevant sind.

Ermittlung molekularer Konstanten.- Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ eines Absorptionsübergangs aus einem vibrationellen Niveau v'' des elektronischen Grundzustandes in ein vibrationelles Niveau v' eines anderen elektronisch angeregten Zustandes ist¹

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} &= T' - T'' \\ &= (T'_e - T''_e) + (G' - G'') \\ &= \Delta T_e + \Delta G \\ &= \tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}_v \\ &= \tilde{\nu}_e + \omega'_e \cdot \left(v' + \frac{1}{2}\right) - \omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 \\ &\quad - \left[\omega''_e \cdot \left(v'' + \frac{1}{2}\right) - \omega''_e x''_e \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 \right].\end{aligned}$$

In der Differenz $\Delta\tilde{\nu}$ der Wellenzahlen zweier benachbarter Übergänge (Banden) $(v', v' - 1)$ derselben v' -Progression treten die Ausdrücke mit v'' nicht mehr auf (subtrahieren sich weg). Es bleibt übrig:

$$\begin{aligned}\Delta\tilde{\nu}(v', v' - 1) &= \omega'_e \cdot \left(v' + \frac{1}{2}\right) - \omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 \\ &\quad - \left[\omega'_e \cdot \left(v' - \frac{1}{2}\right) - \omega'_e x'_e \left(v' - \frac{1}{2}\right)^2 \right]\end{aligned}$$

Durch Auflösen der Klammern und Umstellen ergibt sich:

$$\boxed{\Delta\tilde{\nu} = \omega'_e - 2 \omega'_e x'_e \cdot v'}. \quad (2)$$

¹Die folgenden Rechenschritte sind trivial, aber umständlich. Bitte selbst kleinschrittig nachrechnen!

Tabelle 2: Schwingungsquantenzahlen einiger Banden im Absorptionsspektrum von I₂.

v'	v''	λ/nm	v'	v''	λ/nm	v'	v''	λ/nm
27	0	541.2	18	1	571.6	13	2	595.7
28	0	539.0	19	1	568.6	14	2	592.0
29	0	536.9	20	1	565.6	15	2	588.5

Hierin ist v' das *obere* der beiden benachbarten vibrationellen Niveaus im elektronisch angeregten Zustand, deren Abstand $\Delta\tilde{\nu}$ betrachtet wird.

Die Abstände $\Delta\tilde{\nu}$ zwischen *benachbarten Übergängen derselben Progression* nehmen also linear mit v' ab. Die Abstände ändern sich linear.

Sei $\Delta^2\tilde{\nu}$ die *Änderung* des Abstandes zweier Linien, so ist

$$\Delta^2\tilde{\nu} = 2\omega'_e x'_e. \quad (3)$$

Die Änderung des Abstandes benachbarter Übergänge derselben Progression ist (näherungsweise) konstant und enthalten die Anharmonizitätskonstante $\omega_e x_e$ (Die zweite Ableitung einer quadratischen Funktion ist eine Konstante).

Zur Bestimmung von ω'_e wird auf Gleichung 2 zurückgegriffen. Wird $\Delta\tilde{\nu}$ über v' aufgetragen, so erhält man eine Gerade, deren Achsabschnitt ω'_e entspricht. Die Bestimmung der harmonischen Konstante ω_e gem. Gl. 2 ist aber nur möglich, wenn die Schwingungsquantenzahl v' *absolut* bekannt ist (relative Zahlenwerte genügen nicht, weil der Achsabschnitt dann nur bis auf eine unbekannte Konstante bestimmt ist). Die korrekte Zuordnung der Quantenzahl v' zu den beobachteten Übergängen der $v'' = 0 \rightarrow v'$ -Progression ist mit elementaren Mitteln aber nicht möglich. Eine eindeutige Bestimmung absoluter Quantenzahlen v' gelingt durch eine Kombination der Untersuchung von Isotopie-Effekten in hochaufgelösten Spektren mit einer Franck-Condon-Analyse der relativen Intensitäten der einzelnen Banden der v' -Progressionen. Hieraus ergibt sich eine Nummerierung der Banden wie in Tabelle 2 gezeigt.

Experimentelle Bestimmung der Dissoziationsenergie des B-Zustandes Die Dissoziationsenergie D_0 eines Zustandes ist die Energiedifferenz zwischen dem Niveau $v = 0$ des Zustandes und der horizontalen Asymptoten, die der Dissozia-

tion in die freien Atome entspricht (vgl. Abb. 1).

Aus Gl. 2 ergibt sich für D_0 :

$$D_0 = \sum \Delta\tilde{\nu}. \quad (4)$$

$\Delta\tilde{\nu}$ ist der Abstand zwischen den beobachteten Banden der betrachteten v'' -Progression. Gemäß Gl. 2 nimmt dieser Abstand linear ab. Wir beobachten aber nur einen Ausschnitt aus der $v'' = 0 \rightarrow v'$ -Progression, weil wir die ersten vibrationellen Übergänge wegen der ungünstigen Franck-Condon-Faktoren nicht finden. Die gefundenen Werte für $\Delta\tilde{\nu}$ werden über dem *oberen* v' aufgetragen und nach $v' = 1$ und nach $\Delta\tilde{\nu} = 0$ linear extrapoliert. Die Fläche unter der linearen Extrapolation (es handelt sich um die Fläche eines Dreiecks!) entspricht D_0 ². Eine entsprechende Zeichnung ist in der Abb. 3 gezeigt.

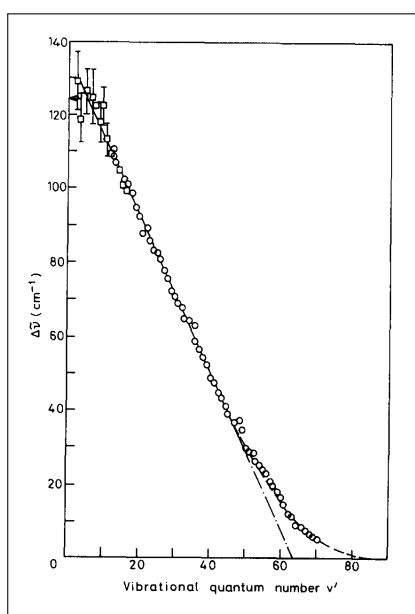


Abbildung 3: Abschätzung der Dissoziationsenergie durch Auftragung der Abstände $\Delta\tilde{\nu}$ der Banden über der Schwingungsquantenzahl. Das gezeigte Beispiel bezieht sich auf Messungen an molekularem Iod nach Ref. 3.

Berechnung der Dissoziationsenergie des Grundzustandes.- Das in der Abb. 1 gezeigte Anregungsschema zeigt, Die Photodissoziation des X-Zustandes liefert beide freien Atome im elektronischen Grundzustand $^2P_{3/2}$; die Photodisso-

²Die Größe $\Delta\tilde{\nu}$ wird in der Literatur auch mit $\Delta G_{v+1/2}$ bezeichnet.

ciation des B-Zustandes ergibt die Bildung von $^2P_{1/2} + ^2P_{1/2}$, also eines Atoms im Grundzustand und eines Atoms in einem elektronisch angeregten Zustand. Ist D_0^B das Dissoziationslimit des B-Zustandes und Λ die Anregungsenergie der freien Atome nach Dissoziation des B-Zustandes, so ist die Dissoziationsenergie D_0^0 des Grundzustandes gegeben zu

$$D_0^0 = D_0^B - \Lambda. \quad (5)$$

2.1 Experimenteller Aufbau

Apparative Komponenten.- Das Experiment weist die folgenden Komponenten auf:

1. eine temperierbare Gaszelle, die mit einem Thermostaten verbunden ist. Die Zelle ist auf einem Küvettenhalter vormontiert. Die Temperatur der Gaszelle im Betriebszustand beträgt 50 °C.
2. Ein kommerzielles Spektrophotometer JASCO V-750. Es handelt sich um ein typisches Universal-Zweistrahl-Spektrometer, das in verschiedenen Betriebsmodi betrieben werden kann. Im hier genutzten Spektroskopie-Modus registriert das Gerät mittels eines Photomultipliers die Intensität I des dispergierten Lichtes nach dem Durchlaufen der Gaszelle *und außerdem* die Intensität I_0 eines Referenzstrahls gleicher Wellenlänge. Die Datenausgabe erfolgt in der photometrisch wichtigen Einheit $\%T = I/I_0 \cdot 100$.
3. Ein Messrechner, mit dem das Spektrometer angesteuert wird. Der Rechner verfügt außerdem über das Datenanalyse-Programm Igor Pro.

Praktische Durchführung der Messungen.-

1. Jede Studierendengruppe soll ein Laptop mit installierter Software »Igor Pro« mitbringen.
2. Montieren Sie die Gaszelle mit Hilfe des Laborassistenten in das Spektrometer.
3. Schalten Sie das Spektrometer am Hauptschalter ein. Warten Sie eine Minute, damit sich das Gerät initialisieren kann. Das Spektrometer ist mit einem Messrechner verbunden, der die gesamte Steuerung übernimmt.

4. Starten Sie das Programm »Spectra Measurement«; ein symbolischer Link befindet sich auf der virtuellen Schreibtisch-Oberfläche des Computers.
5. Das gestartete Programm stellt eine Kommunikation mit dem Spektrometer her. Es verfügt über eine Reihe von Unterprogrammen.
6. Starten Sie durch Doppelklick das Unterprogramm »Spectra Measurement«.
7. Im Fenster des Programms »Spectra Measurement« wählen sie im Menü »Measure« den Menüpunkt »Parameter« aus.
8. In der Dialogbox »Parameter« sind Eintragungen vorzunehmen, die für ein hochaufgelöstes Spektrum denen in der Abb. 4 entsprechen sollten.
9. Nach der Aufnahme eines Spektrums muss dieses in das Programm »Spectra Analysis« transferiert werden (Menü File → Send to Analysis), da nur dieses die Abspeicherung der Daten als Text-Datei erlaubt (Spectra Analysis → Menü »File« → Export → ASCII Files). Das ASCII File-Format speichert die genutzten Parameter in textueller Form in die Datei mit ein.

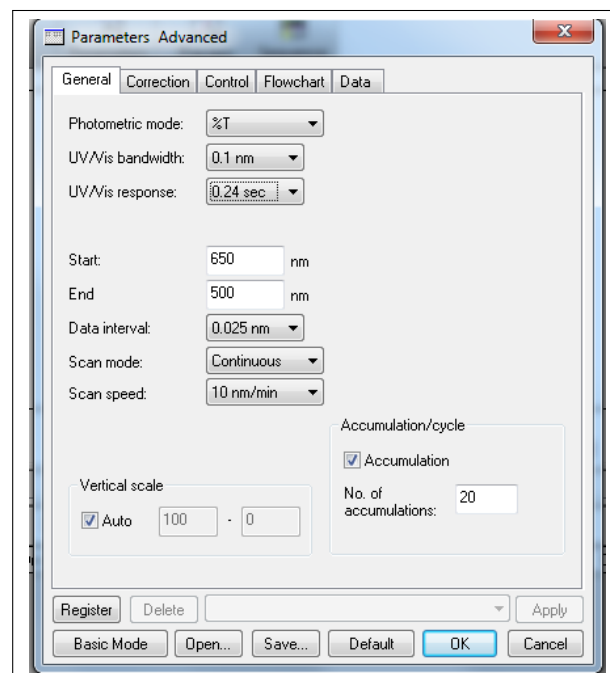


Abbildung 4: Typischer Parametersatz zur Aufnahme hochaufgelöster Spektren am Spektrometer »JASCO V-750«.

3 Auswertung

1. Importieren Sie die ASCII-Datei mit den Absorptionsdaten nach Igor Pro:
Igor Menu \rightarrow Data \rightarrow Load General Text; lesen Sie die Spalte, die die Wellenlänge enthält, in eine Wave „nm“ und die %T-Spalte in eine Wave „ProzenT“ ein.
2. Stellen Sie das Photoabsorptionsspektrum von molekularem Iod graphisch als Funktion der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ dar. Hierzu müssen Sie die Wellenlänge in die zugehörige Wellenzahl in der Einheit cm^{-1} umrechnen. Duplizieren Sie hierzu die Wave „nm“ in eine Wave „Wellenzahl“:
Duplicate nm Wellenzahl.
Rechnen Sie die Wellenzahl jeder Wellenlänge aus:
$$\text{Wellenzahl} = 1/\text{nm} * 1\text{E}7.$$
3. Fertigen Sie eine Tabelle ähnlich Tab. 2, in der Sie die Wellenzahlen aller beobachteten Banden für die Progressionen aus $\nu'' = 0, 1$ und 2 eintragen. Sie benötigen hierzu Cursor. Diese sind wie folgt zugänglich: Machen Sie in Igor die graphische Darstellung des Absorptionsspektrums zum aktiven Fenster (klicken Sie darauf). Wählen Sie nun in der Igor-Menüleiste Igor \rightarrow Graph \rightarrow Show Info. Es erscheint eine Informationsleiste unterhalb des Fensters, in der sich links zwei Cursor befinden. Sie können einen Cursor auf die Wave ziehen und in der Informationsleiste die Position des Cursors ablesen. Mit den Pfeiltasten Ihrer Tastatur können Sie die Position des Cursors verändern.
4. Öffnen Sie mit dem Befehl `edit` ein Tabellenfenster. Übertragen Sie für die aus $\nu'' = 0$ startende Progression die jeweilige Quantenzahl ν' und die Wellenzahl in die Tabelle. Geben Sie den Waves sinnvolle Namen.
5. Ermitteln Sie aus den Daten der Aufgabe 4 die *Differenz* der Wellenzahlen benachbarter Übergänge und schreiben Sie diese in eine Wave; der jeweilige Differenzwert soll bei der *höheren* der beiden Quantenzahl eingetragen werden. (Entweder mit dem Taschenrechner oder mit einem kleinen Igor-Programm.)
6. Tragen Sie die ermittelten Differenzen $\Delta\tilde{\nu}$ über der Schwingungsquantenzahl ν' graphisch auf (Birge-Sponer-Diagramm, vgl. Abb. 3). Die eingetragenen Werte sollten sich näherungsweise durch eine Gerade anpassen lassen. Ermitteln Sie die Ausgleichsgerade und extrapolieren Sie sie nach $\Delta\tilde{\nu} = 0$. Extrapolieren Sie außerdem nach $\nu' = 0$. Ermitteln Sie hieraus
 - a) die Anharmonizitätskonstante,

b) die harmonische Schwingungskonstante und

c) die Dissoziationsenergie D_0^B des B-Zustandes.

Hierzu ist eine Fehlerrechnung anzufertigen.

7. Die Anregungsenergie des Zustandes $5s^25p^2 \ ^2P_{1/2}^0$ gegenüber dem Grundzustand des Atoms ($\ ^2P_{3/2}^0$) beträgt $\Lambda = 7602.970 \text{ cm}^{-1}$ gemäß Ref. 5. Ermitteln Sie hieraus die Dissoziationsenergie des elektronischen Grundzustandes von molekularem Iod.

8. Fassen Sie Ihre Ergebnisse in einer Tabelle ähnlich Tab. 8 zusammen.

Molekulare Konstanten von Iod			
Parameter	Experimentell	Literatur	% Abweichung
ω_e'			
$\omega_e x_e'$			
ω_e''			
D_0^B			
D_0^0			

4 Literatur

1. I. J. McNaught, *The Electronic Spectrum of Iodine Revisited*, J. Chem. Educ. **57**, 101 (1980).
2. S. George und N. Krishnamurthy, *Absorption spectrum of iodine vapor - An experiment*, Am. J. Phys. **57**, 850 (1989).
3. E. L. Lewis, C. W. P. Palmer und J. L. Cruickshank, *Iodine molecular constants from absorption and laser fluorescence*, Am. J. Phys. **62**, 350 (1994).
4. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I Spectra of Diatomic Molecules*, van Nostrand Reinhold, New York 1950.
5. E. Luc-Koenig, C. Morillon und J. Vergès, *Experimental and Theoretical Studies in Atomic Iodine: Infrared Arc Spectrum Observations, Classification and Hyperfine Structure*, Phys. Scr. **12**, 199 (1975).

5 Anhang

Zusatzaufgaben

1. Berechnen Sie für eine Temperatur von 50 ° und den elektronischen Grundzustand von Iod das Verhältnis der Iodmoleküle in den Zuständen $v'' = 2$ und $v'' = 1$ zur Anzahl der Iodmoleküle im schwingungslosen Grundzustand ($v'' = 0$)! Nutzen Sie hierzu die von Ihnen ermittelten Termwerte für die genannten Zustände und das Boltzmannsche Verteilungsgesetz

$$\frac{N_i}{N_0} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right).$$

Version 0.99 — R. Flesch, Dezember 2015

Dies ist eine **neue** Skripte. Wenn Ihnen Fehler irgendwelcher Art auffallen, bitte schreiben Sie eine E-Mail an die Praktikumsleitung.