

Rotations-Schwingungsspektroskopie und Elektronen-Schwingungsspektroskopie

Gruppe 1: Alexander Zulauf und Sven Siebler

07.11.2003

Einleitung:

Moleküle können genauso wie Atome elektromagnetische Strahlung emittieren und absorbieren. Hierfür sind Übergänge von energetisch höheren Zuständen in energetisch niedrige Zustände (oder umgekehrt) verantwortlich. Mit Hilfe von Spektren können Informationen über diese unterschiedlichen Energieniveaus erhalten werden.

In unserem Versuch werden nur zweiatomige Moleküle betrachtet. Diese können Energie auf drei verschiedene Weisen aufnehmen: als elektronische Anregung, in Form von Schwingung der Atome und als Rotation des Moleküls.

Da die Energien der Schwingung und Rotation deutlich geringer sind als die der elektronischen Anregung, gliedert sich der Versuch in zwei Teilabschnitte.

Es werden die Rotations-Schwingungsspektren von Chlorwasserstoff(g) und Kohlenmonoxid aufgenommen und hieraus die mittleren Kernabstände und Oszillatorenstärken berechnet.

Im zweiten Teil wird eine Iod Probe bei 50°C in die Gasphase gebracht und es wird ein UV-Vis Spektrum aufgenommen. Hieraus werden die Bandensysteme ermittelt und die Abstände der Energieniveaus berechnet.

1.1 Theorie zur Rotations-Schwingungsspektroskopie:

Für reine Rotationsübergänge gibt es eine allgemeine Auswahlregel, die besagt, dass das betrachtete Molekül ein permanentes Dipolmoment besitzen muss. Dies bedeutet zwangsläufig, dass es für ein reines Rotationspektrum polar sein muss, da das Molekül in diesem Fall bei der Rotation als fluktuierender Dipol erscheint.

Die spezielle Auswahlregel für die Rotation lautet $\Delta J = \pm 1$. Dieses Ergebnis erhält man, wenn man den Unterschied der Übergangsdipolmomente der beiden Rotationszustände berechnet. Dieser ist nämlich genau für den o.g. Fall verschieden von Null. Hierbei entspricht der $\Delta J = +1$ einer Absorption und $\Delta J = -1$ einer Emission.

Mit Rotation ist die Bewegung des Moleküls um seinen Schwerpunkt gemeint. Hierbei spielt das Trägheitsmoment und die reduzierte (effektive) Masse des Moleküls eine entscheidende Rolle. Das Trägheitsmoment für ein zweiatomiges Molekül ist gegeben durch:

$$I = m \cdot r^2, \quad \text{mit} \quad m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (1)$$

I = Trägheitsmoment; m = Masse der Atome; r = Abstand von der Rotationsachse; μ = reduzierte Masse

Nach der klassischen Mechanik ist die Energie eines rotierenden Körpers:

$$E = \frac{1}{2} I \mathbf{v}^2 \quad (2)$$

Mit dieser Beziehung kann man nun eine Gleichung für die Rotationsenergieniveaus herleiten¹:

$$E = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} = J(J+1) \cdot hcB, \quad \text{mit} \quad B = \frac{\hbar}{4\pi c I} \quad (3)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad h = \text{Planck'sche Wirkungsquantum}; \quad B = \text{Rotationskonstante}; \quad I = \text{Trägheitsmoment}; \quad J =$$

Rotationsquantenzahl; c = Lichtgeschwindigkeit

¹ detaillierte Herleitung siehe Peter W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Aufl., 2001, S. 524ff

Üblicherweise wird dies nach Division durch $h \cdot c$ als Wellenzahl (Rotationsterm) angegeben:

$$\tilde{\nu} = BJ(J + 1) \quad (4)$$

Der Abstand zwischen zwei benachbarten Niveaus beträgt damit genau

$$\tilde{\nu}(J) - \tilde{\nu}(J - 1) = 2B \quad (5)$$

und die Energiedifferenz ist dementsprechend gegeben durch

$$\Delta E = E_J - E_{J-1} = 2B(J + 1) \quad (6)$$

Die Intensitäten der Signale hängen zusammen mit den Besetzungszahlen der verschiedenen Rotationsniveaus. Zur Berechnung dieser Besetzungszahlen wird der Boltzmann'sche Verteilungssatz verwendet. Dieser liefert für die Anzahl der sich in einem Quantenzustand J befindlichen Moleküle:

$$N_J = N_0 (2J + 1) e^{\frac{-E_J}{kT}} \quad (7)$$

N_J = Anzahl Teilchen im Zustand J; N_0 = Anz. Teilchen im untersten Zustand; k = Boltzmann Konstante; T = abs. Temperatur

Der Vorfaktor $(2J+1)$ wird als Entartungsfaktor bezeichnet. Aus der Gleichung erkennt man dass die Besetzungszahl abhängig ist von der Temperatur und der Energie des jeweiligen Rotationsniveaus.

Das Niveau mit der größten Besetzungszahl muss jedoch nicht unbedingt, das intensivste Signal aufweisen, da die beobachtete Absorption nur die Differenz zwischen einer Absorption und Emission ist, und beide von der Rotationsquantenzahl J abhängen. Es gilt vielmehr für das am stärksten besetzte Niveau

$$J_{\max} = \left(\frac{kT}{2hcB} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \quad (8)$$

Wenn man nun die Energie von Rotationsübergängen in unterschiedlichen Schwingungszuständen betrachtet erhält man folgendes:

$$\begin{aligned} E_J(\mathbf{n} = 0) &= BJ(J + 1) + \frac{1}{2} h\mathbf{n}_0 \\ E_J(\mathbf{n} = 1) &= BJ(J + 1) + \frac{3}{2} h\mathbf{n}_0 \end{aligned} \quad (9)$$

Hierbei betrachten wir nur die Schwingungsniveaus vom Grundzustand $\mathbf{n} = 0$ und den ersten angeregten Zustand $\mathbf{n} = 1$ (Auswahlregel $\Delta\mathbf{n} = \pm 1$), da bei Raumtemperatur die meisten Moleküle im Schwingungsgrundzustand vorliegen.

Für die erlaubten Anregungsenergien erhält man daraus nun zwei Ergebnisse. Zum einen für der sog. R-Zweig ($\Delta J = +1$):

$$\begin{aligned} \Delta E_{J,R} &= E_{J+1}(\mathbf{n} = 1) - E_J(\mathbf{n} = 0) \\ &= h\mathbf{n}_0 + 2B(J + 1) \end{aligned} \quad (10)$$

und für den P-Zweig ($\Delta J = -1$):

$$\begin{aligned}\Delta E_{J,P} &= E_{J-1}(\mathbf{n} = 1) - E_J(\mathbf{n} = 0) \\ &= h\mathbf{n}_0 - 2BJ\end{aligned}\quad (11)$$

Diese zwei resultierenden Zweige bestehen aus mehreren Peaks. Der Abstand dieser Signale sollte laut Theorie konstant sein und dem Wert $2B$ entsprechen. Allerdings ist die Voraussetzung des harmonischen Oszillators in der Realität nur näherungsweise gegeben. Dadurch verändert sich der Abstand mit größer werdender Rotationsquantenzahl zusehends. Im P-Zweig werden die Abstände größer, während sie im R-Zweig kleiner werden.

Mit höheren Schwingungsquantenzahlen verstärkt sich dieser Effekt natürlich noch, da die Anharmonizität immer mehr an Bedeutung gewinnt.

Außer den bisher erwähnten kann es noch einen dritten Zweig geben, den sog. Q-Zweig für den gilt: $\Delta J = 0$. Hierbei handelt es sich um einen reinen Schwingungsübergang. Dies ist nach den normalen Auswahlregeln nicht erlaubt, kann aber unter bestimmten Umständen möglich werden, wenn z.B. wie beim NO ungepaarte Elektronen vorliegen. Diesen Q-Zweig können wir auch im Spektrum der aufgenommenen Hintergrundmessung sehen. Verantwortlich hierfür ist die Deformationsschwingung des CO_2 .

Auch für die Schwingungsübergänge gibt es wieder Auswahlregeln. Die allgemeine Auswahlregel besagt in diesem Fall, dass sie das Dipolmoment des Moleküls zwingend ändern muss. Hierzu muss kein permanenter Dipol vorliegen. Es reicht auch wenn ein Dipol induziert werden kann.

Somit wird klar, dass ein homoatomares zweiatomiges Molekül immer IR-inaktiv ist, da sein Dipolmoment unabhängig der Bindungslänge immer Null ist. Während hingegen ein heteroatomares zweiatomiges Molekül immer IR-aktiv ist, da dort das Dipolmoment sehr wohl von der Bindungslänge abhängt.

Die spezielle Auswahlregel besagt das nur Übergänge erlaubt sind, für die $\Delta \mathbf{n} = \pm 1$ gilt.

Da wir für die Schwingung das Modell des harmonischen Oszillators verwenden ist die reduzierte Masse eine wichtige Größe.

$$\mathbf{m} = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}, \quad (12)$$

da nur so die Betrachtung der Schwingung eines Teilchens gegen eine starre Wand möglich ist.

Da in der Quantenmechanik zur Beschreibung von Schwingungen Wellenfunktionen verwendet werden, kann man durch Lösen der Schrödinger Gleichung für zwei bewegte Massen (analog der Betrachtung bei der Rotation) die erlaubten Schwingungsniveaus berechnen²:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot h\nu, \quad \text{mit} \quad \nu = \left(\frac{k}{\mathbf{m}}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ und } \mathbf{n} = 0,1,2,\dots \quad (13)$$

² siehe Peter W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Aufl., 2001, S. 535

ν = Schwingungsquantenzahl; k = Boltzmann Konstante; μ = reduzierte Masse; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$; h = Plank'sches

Wirkungsquantum

Division durch $h \cdot c$ liefert das Ergebnis wieder als Wellenzahl bzw. Schwingungsterm:

$$G(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \cdot \tilde{\nu}, \quad \text{mit } \tilde{\nu} = \frac{\mathbf{v}}{2\pi c} \quad (14)$$

Somit hängt der Schwingungsterm nur von der reduzierten Masse ab.

Die Energiedifferenz der benachbarten Schwingungsniveaus erhalten wir durch:

$$\Delta E = E_{\nu+1} - E_{\nu} = \left(\nu + \frac{3}{2}\right) \cdot \hbar \mathbf{v} - \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar \mathbf{v} = \hbar \mathbf{v} \quad \text{mit } \Delta \nu = \pm 1 \quad (15)$$

Im Falle eines zweiatomigen Moleküls gibt es nur einen Schwingungsfreiheitsgrad, bei dem die Moleküle gegeneinander um ihre Ruhelage schwingen. Hierbei bleibt der Schwerpunkt des Moleküls erhalten.

Bei einem dreiatomigen Molekül gibt es schon vier Arten der Schwingung. Zum einen die symmetrische Valenzschwingung. Hierbei schwingen die beiden äußeren Atome symmetrisch um das Zentralatom. Dieses bleibt dabei in Ruhe.

Zum anderen gibt es asymmetrische Valenzschwingung, bei der die beiden äußeren Atome in dieselbe Richtung schwingen und das Zentralatom in dem Maße in die Gegenrichtung schwingt, so dass der Molekülschwerpunkt unverändert bleibt.

Des Weiteren gibt es noch Deformationsschwingungen, bei denen der Bindungswinkel eine Änderung erfährt. Diese Schwingung kann in zwei zueinander senkrecht stehenden Richtungen ausgeführt werden und liefert somit zwei Freiheitsgrade.

Die oben angeführten Schwingungen werden auch als Normalschwingungen bezeichnet. Allgemein gilt für die Zahl der Normalschwingungen bei Molekülen mit N Atomen:

$$\begin{aligned} &\text{für lineare Moleküle } 3N - 5 \\ &\text{für gewinkelte Moleküle } 3N - 6. \end{aligned}$$

Bisher haben wir immer nur den Fall des harmonischen Oszillators betrachtet. Dieser gilt jedoch nur für kleine Auslenkungen, wie wir bei der Rotation schon gesehen haben. Aufgrund dessen, wird bei höheren Schwingungszuständen das Morsepotential verwendet:

$$V = hcD_{eq} \left(1 - e^{-a(R-R_{eq})}\right)^2, \quad \text{mit } a = \sqrt{\frac{m}{2hcD_{eq}}} \cdot \mathbf{v} \quad (16)$$

D_{eq} = Dissoziationsenergie; V = pot. Energie; R_0 = Gleichgewichtsabstand; c = Lichtgeschwindigkeit; μ = reduzierte Masse; h = Plank'sche Wirkungsquantum

Durch Lösen der Schrödinger Gleichung für das Morsepotential erhalten wir die erlaubten Energieniveaus:

$$G(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu} - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \cdot \tilde{\nu} \cdot \mathbf{c}_{eq} \quad (17)$$

ν = Schwingungsquantenzahl; \mathbf{c}_{eq} = Anharmonizitätskonstante;

1.2 Versuchsaufbau und –durchführung:

Das verwendete FT-IR-Gerät arbeitet mit einem Michelson Interferometer. Hierbei wird das eingestrahlte Licht durch einen Strahlteiler aufgespalten und an zwei Spiegeln zurückreflektiert. Einer der beiden Spiegel ist beweglich, so dass das Licht unterschiedliche Weglängen zurücklegen muss. Dies führt zu Interferenzerscheinungen. Auf diese Art und Weise können die Frequenzen des polychromatischen Lichtes getrennt werden. Das das Interferometer verlassende Licht wird nun durch die Probe geschickt. Zur exakten Bestimmung der Spiegelposition und somit der Weglängendifferenz und der Frequenz des Lichtes wird ein Laser eingesetzt. Da dieser eine sehr kohärente Lichtquelle darstellt, ist eine sehr genaue Messung der Spiegelposition möglich.

Dies Verfahren erlaubt es heutzutage ein IR Spektrum in wenigen Minuten aufzunehmen. Ermöglicht wurde dies allerdings erst durch die so genannte Fourier-Transformation. Mit ihr ist es möglich die überlagerten Wellen im Interferogramm aufzutrennen und als Spektrum darzustellen.

Vor jeder Messung wird eine Hintergrundmessung durchgeführt. Hierzu wird die jeweilige Küvette evakuiert, ins IR-Gerät eingesetzt und die Hintergrundmessung gestartet. Hiernach wird nur die Küvette mit dem Probegas befüllt und die eigentliche Messung gestartet. Es werden nun alle Wellenzahlen von 500 bis 4000cm⁻¹ gemessen

und die jeweiligen Intensitäten ermittelt. Aus dem Quotienten I_0/I wird der die jeweilige Transmission berechnet und aufgetragen.

1.3 Auswertung:

Bei der Auswertung der FT-IR Spektren fiel auf, dass bei der Hintergrund Messung noch Spuren von HCl zu verzeichnen waren. Anscheinend wurde die Küvette nicht vollständig evakuiert. Weiterhin traten geringe Spuren von Wasser im Spektrum auf, bei ca. 3700-3800 cm⁻¹. Des Weiteren lag ein Signal bei 667 cm⁻¹ vor. Hierbei handelt es sich um die Deformationsschwingung des CO₂. Bei einer Vergrößerung erkennt man deutlich den Q-Zweig, der aufgrund des durch die Schwingung erzeugten Dipolmomentes erlaubt ist. Die dazugehörige Valenzschwingung des CO₂ tritt bei ca. 2350 cm⁻¹ auf.

Im Folgenden sollen nun aus den aufgenommenen Spektren die mittleren Abstände d₀ und d₁ des HCl und des CO bestimmt werden. Beide vorliegenden Chlor Isotope werden dabei getrennt betrachtet.

Hierzu werden die Differenzen der Anregungsenergien

$$\Delta E_{R,J} = h\nu_0 + \frac{h^2}{8p^2 m} \left(\frac{1}{d_1^2} (J+1)(J+2) - \frac{1}{d_0^2} J(J+1) \right) \text{ für } \Delta J = +1 \quad (18)$$

und

$$\Delta E_{P,J} = h\nu_0 + \frac{h^2}{8p^2 m} \left(\frac{1}{d_1^2} J(J-1) - \frac{1}{d_0^2} J(J+1) \right) \text{ für } \Delta J = -1 \quad (19)$$

gebildet.

Man erhält:

$$\mathbf{a}_J = (\Delta E_{R,J} - \Delta E_{P,J}) \cdot \frac{8p^2 m}{h^2} = \frac{1}{d_1^2} (4J + 2) \quad (20)$$

$$\text{und } \mathbf{b}_J = (\Delta E_{R,J-1} - \Delta E_{P,J+1}) \cdot \frac{8p^2 m}{h^2} = \frac{1}{d_0^2} (4J + 2) \quad (21)$$

Aus diesen Differenzen können nun graphisch die mittleren Bindungsabstände berechnet werden. Hierzu trägt man \mathbf{a}_J bzw. \mathbf{b}_J gegen J auf und erhält als Steigung

$$m = \frac{4}{d^2} \Leftrightarrow d = \sqrt{\frac{4}{m}} \quad (22)$$

Experimentell wurden die Wellenzahlen gemessen. Aus diesen werden über die Plank'sche Beziehung

$$E = hc\tilde{n} \quad (23)$$

die benötigten Energien $\Delta E_{R,J}$ und $\Delta E_{P,J}$ berechnet.

Beispielrechnung für J=1:

$$\Delta E_{R,J} = 6,626076 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 292559 \text{ m}^{-1} = 5,81168 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$\Delta E_{P,J} = 6,626076 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 286483 \text{ m}^{-1} = 5,691 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Für \mathbf{b}_J werden $\Delta E_{R,J-1}$ und $\Delta E_{P,J+1}$ analog berechnet.

$$\mathbf{a}_J = (5,81168 \cdot 10^{-20} \text{ J} - 5,691 \cdot 10^{-20} \text{ J}) \cdot \frac{8p^2 \cdot 1,623355 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{(6,626076 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^2} = 3,52 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}$$

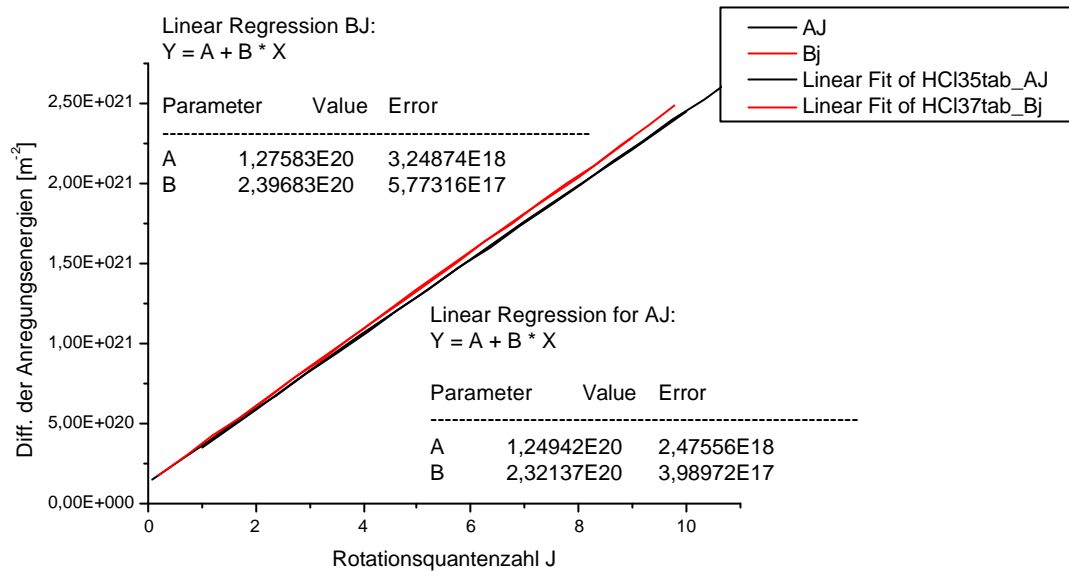
$$\mathbf{b}_J = (5,77256 \cdot 10^{-20} \text{ J} - 5,64813 \cdot 10^{-20} \text{ J}) \cdot \frac{8p^2 \cdot 1,623355 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{(6,626076 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^2} = 3,63 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}$$

Auf diese Weise erhalten wir die folgenden Tabelle für $H^{35}Cl$:

Rot.zahl J	R-Zweig		P- Zweig		$\mathbf{a}_J [\text{m}^{-2}]$	$\mathbf{b}_J [\text{m}^{-2}]$
	Wellenzahl [cm^{-1}]	$E_{R,J} [\text{J}]$	Wellenzahl [cm^{-1}]	$E_{P,J} [\text{J}]$		
0	2905,97	5,77E-20				
1	2925,59	5,81E-20	2864,83	5,69E-20	3,52E+20	3,63E+20
2	2944,59	5,85E-20	2843,33	5,65E-20	5,87E+20	6,05E+20
3	2962,98	5,89E-20	2821,27	5,60E-20	8,22E+20	8,46E+20
4	2980,7	5,92E-20	2798,66	5,56E-20	1,06E+21	1,09E+21
5	2997,77	5,95E-20	2775,5	5,51E-20	1,29E+21	1,33E+21
6	3014,15	5,99E-20	2751,8	5,47E-20	1,52E+21	1,57E+21
7	3029,84	6,02E-20	2727,55	5,42E-20	1,75E+21	1,81E+21
8	3044,81	6,05E-20	2702,79	5,37E-20	1,98E+21	2,04E+21
9	3059,07	6,08E-20	2677,54	5,32E-20	2,21E+21	2,28E+21
10	3072,62	6,10E-20	2651,8	5,27E-20	2,44E+21	2,51E+21
11			2625,55	5,22E-20		

Tab. 1.1

Die Graphische Auftragung ergibt:



(Abb. 1.1)

Somit gilt:

$$d_1 = \sqrt{\frac{4}{m}} = \sqrt{\frac{4}{2,34724 \cdot 10^{20} m^{-2}}} = 1,313 \cdot 10^{-10} m \equiv 131,27 pm \pm 0,1 pm$$

$$d_0 = \sqrt{\frac{4}{m}} = \sqrt{\frac{4}{2,3931 \cdot 10^{20} m^{-2}}} = 1,293 \cdot 10^{-10} m \equiv 129,29 pm \pm 0,26 pm$$

Analog werden die Berechnungen für $H^{37}Cl$ und CO durchgeführt.

Für $H^{37}Cl$ gilt:

Rot.zahl J	R-Zweig		P- Zweig		$a_j [m^{-2}]$	$\beta_j [m^{-2}]$
	Wellenzahl [cm^{-1}]	$E_{R,J} [J]$	Wellenzahl [cm^{-1}]	$E_{P,J} [J]$		
0	2903,9	5,77E-20				
1	2923,5	5,81E-20	2862,8	5,69E-20	3,53E+20	3,63E+20
2	2942,49	5,85E-20	2841,36	5,64E-20	5,87E+20	6,05E+20
3	2960,84	5,88E-20	2819,35	5,60E-20	8,22E+20	8,46E+20
4	2978,52	5,92E-20	2796,75	5,56E-20	1,06E+21	1,09E+21
5	2995,56	5,95E-20	2773,61	5,51E-20	1,29E+21	1,33E+21
6	3011,91	5,98E-20	2749,94	5,46E-20	1,52E+21	1,57E+21
7	3027,57	6,01E-20	2725,72	5,41E-20	1,75E+21	1,81E+21
8	3042,53	6,04E-20	2701	5,37E-20	1,98E+21	2,04E+21
9	3056,77	6,07E-20	2675,76	5,32E-20	2,21E+21	2,28E+21

Tab. 1.2

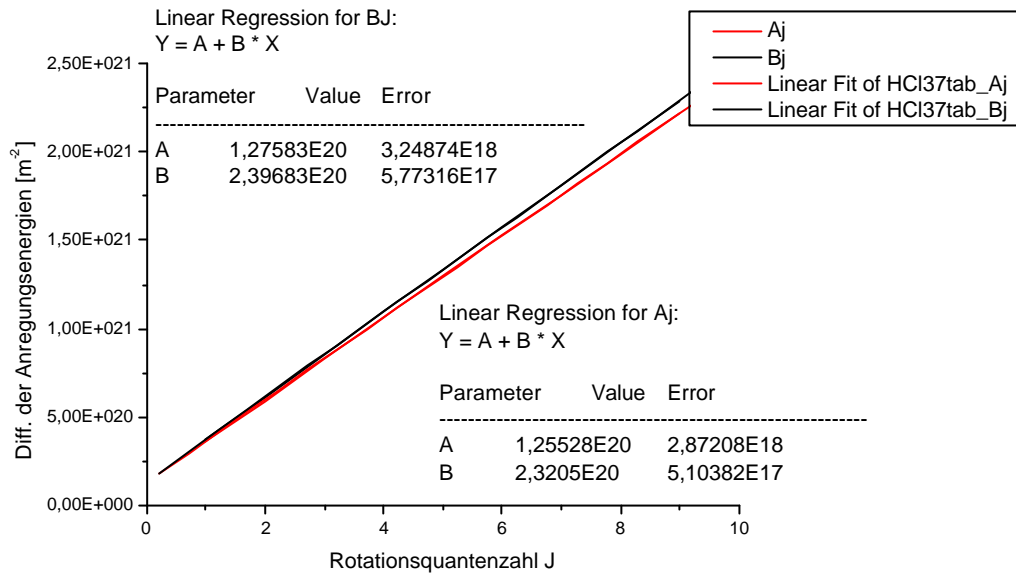


Abb. 1.2

Somit ergibt sich ein Bindungsabstand von:

$$d_1 = \sqrt{\frac{4}{m}} = \sqrt{\frac{4}{2,3205 \cdot 10^{20} m^{-2}}} = 1,313 \cdot 10^{-10} m \equiv 131,29 pm \pm 0,1 pm$$

$$d_0 = \sqrt{\frac{4}{m}} = \sqrt{\frac{4}{2,39683 \cdot 10^{20} m^{-2}}} = 1,292 \cdot 10^{-10} m \equiv 129,19 pm \pm 0,1 pm$$

Für CO gilt:

Rot.zahl J	R-Zweig		P- Zweig		a _j [m ⁻²]	β _j [m ⁻²]
	Wellenzahl [cm ⁻¹]	E _{R,J} [J]	Wellenzahl [cm ⁻¹]	E _{P,J} [J]		
0	2146,84	4,26E-20				
1	2150,54	4,27E-20	2139,18	4,25E-20	4,62E+20	4,71E+20
2	2154,31	4,28E-20	2135,26	4,24E-20	7,75E+20	7,85E+20
3	2157,99	4,29E-20	2131,24	4,23E-20	1,09E+21	1,10E+21
4	2161,64	4,29E-20	2127,35	4,23E-20	1,40E+21	1,41E+21
5	2165,27	4,30E-20	2123,4	4,22E-20	1,70E+21	1,72E+21
6	2168,86	4,31E-20	2119,39	4,21E-20	2,01E+21	2,03E+21
7	2172,42	4,32E-20	2115,31	4,20E-20	2,32E+21	2,35E+21
8	2175,94	4,32E-20	2111,22	4,19E-20	2,63E+21	2,66E+21
9	2179,44	4,33E-20	2107,07	4,19E-20	2,94E+21	2,97E+21
10	2182,89	4,34E-20	2102,96	4,18E-20	3,25E+21	3,28E+21
11	2186,32	4,34E-20	2098,8	4,17E-20	3,56E+21	3,59E+21
12	2189,71	4,35E-20	2094,58	4,16E-20	3,87E+21	3,91E+21
13	2193,07	4,36E-20	2090,33	4,15E-20	4,18E+21	4,22E+21
14	2196,38	4,36E-20	2086,06	4,14E-20	4,49E+21	4,53E+21
15	2199,66	4,37E-20	2081,73	4,14E-20	4,80E+21	4,84E+21
16	2202,9	4,38E-20	2077,37	4,13E-20	5,11E+21	5,15E+21

17	2206,11	4,38E-20	2073,06	4,12E-20	5,41E+21	5,46E+21
18	2209,27	4,39E-20	2068,68	4,11E-20	5,72E+21	5,72E+21
19	2212,4	4,39E-20	2065,57	4,10E-20	5,97E+21	5,90E+21
20	2215,5	4,40E-20	2064,19	4,10E-20	6,16E+21	6,13E+21
21	2218,54	4,41E-20	2061,68	4,10E-20	6,38E+21	6,34E+21
22	2221,55	4,41E-20	2059,73	4,09E-20	6,58E+21	6,54E+21
23	2224,51	4,42E-20	2057,71	4,09E-20	6,79E+21	6,77E+21
24	2227,44	4,42E-20	2055,22	4,08E-20	7,01E+21	6,95E+21
25	2230,34	4,43E-20	2053,76	4,08E-20	7,19E+21	7,19E+21
26	2233,18	4,44E-20	2050,66	4,07E-20	7,43E+21	7,50E+21
27	2236,01	4,44E-20	2045,97	4,06E-20	7,73E+21	7,80E+21
28	2238,76	4,45E-20	2041,51	4,06E-20	8,03E+21	8,10E+21
29	2241,53	4,45E-20	2036,92	4,05E-20	8,33E+21	8,36E+21
30			2033,28	4,04E-20		

Tab. 1.3

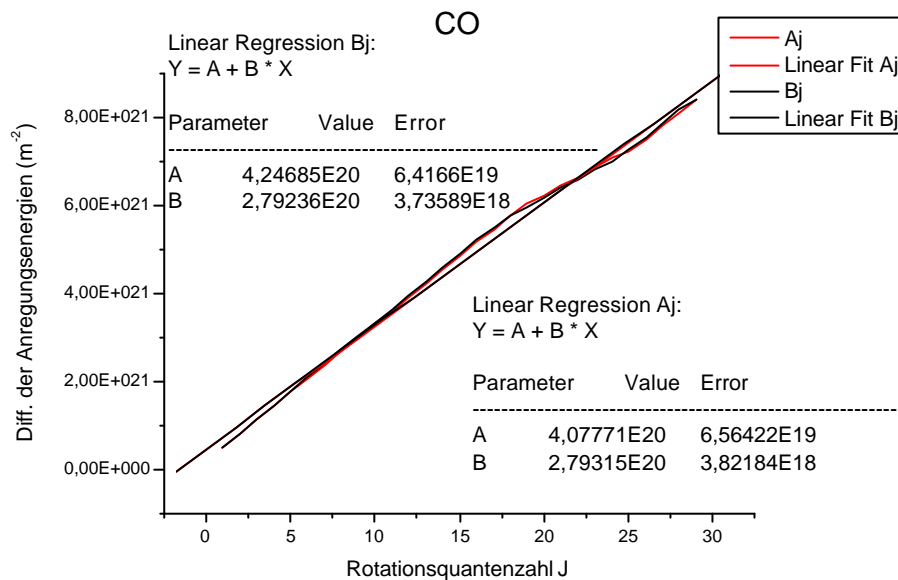


Abb. 1.3

$$d_1 = \sqrt{\frac{4}{m}} = \sqrt{\frac{4}{2,79315 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}}} = 1,197 \cdot 10^{-10} \text{ m} \equiv 119,67 \text{ pm} \pm 0,8 \text{ pm}$$

$$d_0 = \sqrt{\frac{4}{m}} = \sqrt{\frac{4}{2,79236 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}}} = 1,197 \cdot 10^{-10} \text{ m} \equiv 119,69 \text{ pm} \pm 0,8 \text{ pm}$$

Übersicht der experimentellen Ergebnisse und Literaturvergleich:

	H^{35}Cl			H^{37}Cl			CO		
	Exp.	Lit. ³	Fehler	Exp.	Lit. ⁴	Fehler	Exp.	Lit. ⁵	Fehler
d_0 [pm]	$129,29 \pm 0,26$	127,45	1,44%	$129,19 \pm 0,1$	127,45	1,37%	$119,69 \pm 0,8$	112,83	6,08%
d_1 [pm]	$131,27 \pm 0,1$		3,00%	$131,29 \pm 0,1$		3,01%	$119,67 \pm 0,8$		6,06%

³ CRC Press, *Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Edition 2000 – 2001, David R. Lide, **2000**, Tab. 9-20

⁴ CRC Press, *Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Edition 2000 – 2001, David R. Lide, **2000**, Tab. 9-20

⁵ CRC Press, *Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Edition 2000 – 2001, David R. Lide, **2000**, Tab. 9-19

Wie aus der vorangehenden Tabelle ersichtlich ist, sind unsere Ergebnisse mit einem Fehler von 1,5% bis 6% recht nahe am Literaturwert. Es konnten leider keine Literaturdaten für den d_1 Abstand gefunden werden.

Als nächstes sollen nun die Oszillatorenstärken theoretisch ermittelt werden. Da die Oszillatorenstärken proportional zur Besetzungszahl, zur Anregungsenergie und zum Quadrat des Übergangsmomentes sind, gilt folgende Gleichung:

$$f = \text{const.} \cdot N_J \cdot \Delta E \cdot M^2 \quad (24)$$

N_J = Besetzungszahl; M = Übergangsmoment; E = Anregungsenergie

Für das Quadrat des Übergangsdipolmomentes gilt:

$$M^2 = \frac{J+1}{2j+1} \mathbf{m}_{perm} \quad (25)$$

Für den Fall der Rotation gilt für die Anregungsenergie Gleichung (6):

$$\Delta E = 2B \cdot (J+1)$$

und für die Besetzungszahl mit Hilfe der Boltzmann Verteilung Gleichung (7):

$$N_J = (2J+1) \cdot e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}}$$

Durch Kombination aller obigen Gleichungen erhalten wir die folgenden Ausdrücke:

Für der R-Zweig:

$$f = \text{const.} \cdot (J+1) \cdot \exp\left[-\frac{E_J(\mathbf{n}=0)}{kT}\right] \quad (26)$$

$$\Rightarrow f = \text{const.} \cdot (J+1) \cdot \exp\left[-\frac{BJ(J+1)}{kT}\right]$$

Für den P-Zweig:

$$f = \text{const.} \cdot J \cdot \exp\left[-\frac{E_J(\mathbf{n}=0)}{kT}\right] \quad (27)$$

$$\Rightarrow f = \text{const.} \cdot J \cdot \exp\left[-\frac{BJ(J+1)}{kT}\right]$$

Zur Berechnung der Oszillatorenstärke benötigen wir also nur noch die Rotationskonstante B . Diese lässt sich sehr einfach aus dem Spektrum ermitteln. Wie schon in der Theorie erwähnt beträgt der Abstand der Signale im Spektrum genau $2B$. Da dies jedoch nur in der Theorie genau stimmt, verwenden wir jeweils den ersten Rotationsübergang des P bzw. R-Zweiges. Dies entspricht genau dem Abstand des fehlenden Q-Zweiges. Dieser beträgt genau den doppelten Abstand, also $4B$ da er zwei Übergängen entspricht. An dieser Stelle ist der Fehler der durch die Anharmonizität hervorgerufen wird am geringsten.

Wir erhalten also für die Rotationskonstante folgende Werte:
Gerechnet am Beispiel des $H^{35}Cl$:

$$B = \frac{E_{1 \leftarrow 0} - E_{0 \leftarrow -1}}{4} = \frac{5,77256 \cdot 10^{-20} - 5,69083 \cdot 10^{-20}}{4} = 2,043 \cdot 10^{-22} \text{ J} \quad (28)$$

Damit erhalten wir für die Oszillatorstärken folgende Tabelle:

Rot.zahl J	Oszillat.stärke f_R	Oszillat.stärke f_P
0	5,53E+03	
1	1,00E+04	5,36E+03
2	1,23E+04	8,80E+03
3	1,22E+04	9,80E+03
4	1,02E+04	8,78E+03
5	7,48E+03	6,68E+03
6	4,81E+03	4,42E+03
7	2,74E+03	2,57E+03
8	1,40E+03	1,33E+03
9	6,35E+02	6,12E+02
10	2,59E+02	2,52E+02
11	9,47E+01	9,31E+01

Tab. 1.5

Graphische Auftrugung:

Hierbei wird der R-Zweig mit negativem J dargestellt, um beide Zweige in einem Diagramm darstellen zu können.

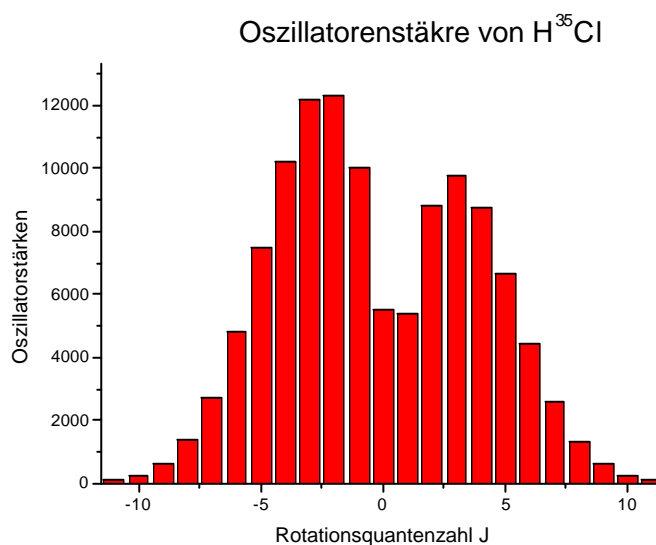


Abb. 1.4

Oszillatorenstärke für $H^{37}Cl$:

$$B = 2,04107 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

Rot.zahl J	Oszillat.stärke f_R	Oszillat.stärke f_P
0	7,83E+02	
1	1,42E+03	7,09E+02
2	1,75E+03	1,16E+03
3	1,73E+03	1,30E+03
4	1,45E+03	1,16E+03
5	1,06E+03	8,85E+02

6	6,83E+02	5,86E+02
7	3,90E+02	3,41E+02
8	1,99E+02	1,76E+02
9	9,03E+01	8,13E+01
10	3,69E+01	3,35E+01

Tab. 1.6

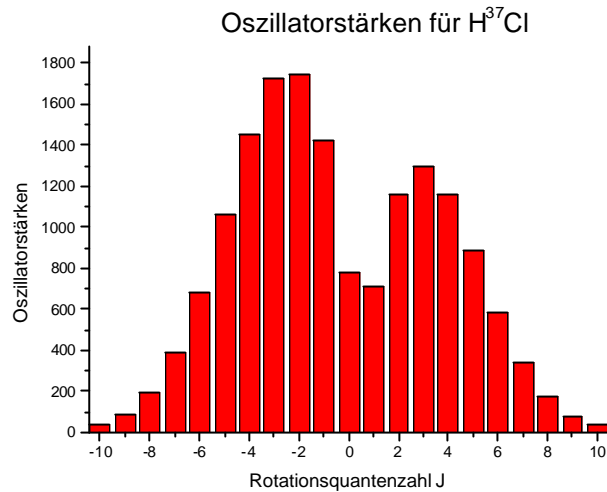


Abb. 1.5

Berechnung für CO:

$$B = 3,80405 \cdot 10^{-23} \text{ J}$$

Rot.zahl J	Oszillat.stärke f_R	Oszillat.stärke f_P
0	9,50E+03	
1	1,86E+04	9,32E+03
2	2,70E+04	1,80E+04
3	3,40E+04	2,55E+04
4	3,95E+04	3,16E+04
5	4,32E+04	3,60E+04
6	4,51E+04	3,87E+04
7	4,53E+04	3,96E+04
8	4,39E+04	3,91E+04
9	4,13E+04	3,72E+04
10	3,78E+04	3,44E+04
11	3,37E+04	3,08E+04
12	2,92E+04	2,70E+04
13	2,47E+04	2,30E+04
14	2,05E+04	1,91E+04
15	1,65E+04	1,55E+04
16	1,31E+04	1,23E+04
17	1,01E+04	9,55E+03
18	7,65E+03	7,25E+03
19	5,67E+03	5,39E+03
20	4,11E+03	3,92E+03
21	2,92E+03	2,79E+03
22	2,03E+03	1,95E+03
23	1,39E+03	1,33E+03
24	9,28E+02	8,91E+02
25	6,08E+02	5,85E+02
26	3,90E+02	3,76E+02
27	2,46E+02	2,37E+02
28	1,52E+02	1,47E+02

29	9,19E+01	8,88E+01
30		5,28E+01

Tab. 1.7

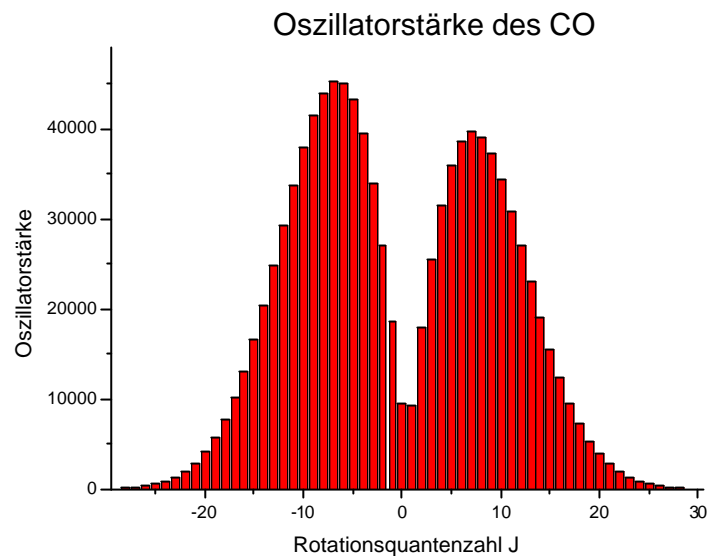


Abb. 1.6

Wie man sieht laufen die Oszillatorstärken aufgrund der Boltzmann Verteilung und des Entartungsfaktors über ein Maximum. Man kann feststellen, dass die Intensitäten im R-Zweig unter denen im P-Zweig liegen und zudem bei steigendem J schneller abnehmen. Dies wird durch unser experimentelles Ergebnis bestätigt.

Wie schon in der Theorie erwähnt und im Experiment beobachtet, entspricht das Modell des harmonischen Oszillators nicht der Realität. Aufgrund dessen variieren die Abstände der Spektrallinien. Dies hat unter anderem mit den Zentrifugalkräften zu tun. Diese bewirken eine Verlängerung des Kernabstandes. Infolgedessen ändert sich das Trägheitsmoment des Moleküls, da dieses nach Gleichung (1) $I = m \cdot r^2$ direkt mit dem Kernabstand zusammenhängt. Aus Gleichung (3) ist ersichtlich dass das Trägheitsmoment umgekehrt proportional zur Rotationsquantenzahl ist. Wenn sich dieses also verringert, erhöht sich die Rotationsquantenzahl und somit der Abstand der Spektrallinien.

Als nächste Aufgabe soll beurteilt werden, ob die Annahme, dass sich bei Zimmertemperatur praktisch alle Moleküle im untersten Schwingungszustand befinden, erfüllt ist. Hierzu verwenden wir wieder die Boltzmann Statistik, die uns Aussagen über die Besetzungszahlen erlaubt:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{hn_0}{kT}} \quad \text{mit} \quad n_0 = \frac{1}{2p} \sqrt{\frac{D}{m}}$$

Für $H^{35}Cl$:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{h \cdot \frac{1}{2p} \sqrt{\frac{D}{m}}}{kt}} = \exp \left[-\frac{6,62608 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{1}{2p} \sqrt{\frac{516}{1,623355 \cdot 10^{-27}}}}{1,38066 \cdot 10^{-23} \cdot 298,15} \right] = e^{-14,44} = 5,34 \cdot 10^{-7}$$

	μ [kg]	Kraftkonstante ⁶ D [N/m]	N_1/N_0
H ³⁵ Cl	1,623355*10 ⁻²⁷	516	5,34*10 ⁻⁷
H ³⁷ Cl	1,62581*10 ⁻²⁷	516	5,4*10 ⁻⁷
CO	1,139059*10 ⁻²⁶	1902	2,84*10 ⁻⁵

Tab. 1.8

Da die Quotienten sehr klein sind, ist es klar, dass das unterste Schwingungsniveau eine sehr große Besetzungszahl aufweisen muss. Somit war die Annahme korrekt.

2.1 Theorie zur Elektronenschwingungsspektroskopie:

In diesem Versuch werden wie schon erwähnt Elektronenschwingungen untersucht. Hierzu ist eine deutlich höhere Energie notwendig als in für die zuvor behandelten Rotations- und Schwingungsspektren von Molekülen. Deshalb werden die zu untersuchenden I₂ Moleküle in diesem Versuch mit energiereichem UV-Licht bestrahlt.

Durch Aufnahme von energiereichen Photonen werden die Elektronen aus ihrem Grundzustand in einen energetisch höheren Zustand angeregt.

Allerdings kann dieser Übergang in mehrere angeregte Schwingungs- und Rotationszustände erfolgen. Deshalb sieht man keine scharfen Banden wie bei Atomen, sondern breitere Absorptionsbanden, da mehrere Schwingungsübergänge stattfinden.

Aufgrund des Frank-Condon-Prinzips geschieht diese Anregung so schnell, dass die Atomkerne aufgrund ihrer größeren Masse keine Zeit haben, sich auf diesen Elektronenübergang einzustellen. Da nach vollzogenem Übergang ein anderes Kraftfeld auf die Kerne wirkt, fangen diese an zu Schwingen.

Es kommt zu einem senkrechten Übergang ohne Veränderung des Kernabstandes (vertikaler Übergang). Im Grundzustand erfolgt der wahrscheinlichste Übergang aus dem Gleichgewichtsabstand heraus, da hier die höchste Wahrscheinlichkeitsdichte liegt. Das Molekül geht mit größter Wahrscheinlichkeit in den Schwingungszustand über, der dem elektronischen Grundzustand am meisten ähnelt. Da die Wahrscheinlichkeitsdichte allerdings am Rand der Wellenfunktion nicht Null ist, kommen auch Übergänge in benachbarte Schwingungsniveaus vor.

Die Potentialkurve für den Übergang lässt sich in guter Näherung mit dem Morse-Potential beschreiben:

$$V = E_D \left[1 - e^{-k(d-d_0)} \right]^2 \quad \text{mit} \quad k = \sqrt{\frac{D}{2E_D}} \quad (29)$$

E_D = Dissoziationsenergie, D = Kraftkonstante der Bindung,
 d = Kernabstand, d_0 = Gleichgewichtsabstand

⁶ CRC Press, *Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Edition 2000 – 2001, David R. Lide, 2000, Tab. 9-76

Für die Energie E eines anharmonischen Oszillators mit der Quantenzahl v erhält man durch Lösen der Schrödinger-Gleichung unter Berücksichtigung des Morse-Potentials:

$$E = h\nu_0 \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{h\nu_0}{4E_D} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots ; \quad (30)$$

$\nu_0 =$ Schwingungsfrequenz

Hieraus ergibt sich der Abstand der benachbarten Energieniveaus:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = h\nu_0 - \frac{(h\nu_0)^2}{2E_D} - \frac{(h\nu_0)^2}{2E_D} \cdot n \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots ; \quad (31)$$

Aus Gleichung (31) wird deutlich, dass der Abstand zwischen benachbarten Energieniveaus mit steigender Schwingungsquantenzahl zunehmend kleiner wird. Es gibt also nur eine endliche Anzahl an Schwingungsniveaus. Oberhalb einer Schwingungsquantenzahl v_{\max} dissoziiert das Molekül.

Die Berechnung der Anregungsenergie vom elektronischen Grundzustand in den ersten Schwingungszustand des elektronisch angeregten Zustandes erfolgt mit Hilfe des Energieunterschieds der Minima der beiden Potentialkurven und ist gegeben durch:

$$\Delta E_{0 \rightarrow v^*} = E_p + h\nu_0^* \left[\left(v^* + \frac{1}{2} \right) - \frac{h\nu_0^*}{4E_D^*} \left(v^* + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - h\nu_0 \left[\frac{1}{2} - \frac{h\nu_0}{16E_D} \right] \quad v = 1, 2, 3, \dots ; \quad (32)$$

Bei unserer Messung von I_2 erfolgen allerdings auch noch weitere Übergänge, z.B. $\Delta E_{1 \rightarrow v^*}$, $\Delta E_{2 \rightarrow v^*}$ usw.

2.2 Aufbau und Durchführung:

Mit Hilfe von einem UV-Spektrometer wird ein Elektronenschwingungsspektrum von I_2 aufgenommen. Dieses muss hierzu bei 50°C verdampft werden, da die Elektronenschwingungen nur in der Gasphase zu sehen sind. Zuerst wird eine Grobmessung von 400 bis 700 nm mit einer Auflösung von 0,2 nm durchgeführt. Anschließend wurde die Feinmessung über einen Bereich von 650 bis 510 nm eingengt. Die erhaltenen Ergebnisse wurden abgespeichert.

2.3 Auswertung:

Aufgabe 1:

Es soll gezeigt werden, dass mit Gleichung (29) wirklich das Morsepotential erhalten wird. Des Weiteren soll gezeigt werden, dass für kleine Auslenkungen das Morsepotential eines anharmonischen Oszillators übergeht in den Fall des harmonischen Oszillators.

Trägt man nun die potentielle Energie V gegen den Molekülabstand $d-d_0$ auf erhält man folgende Kurve:

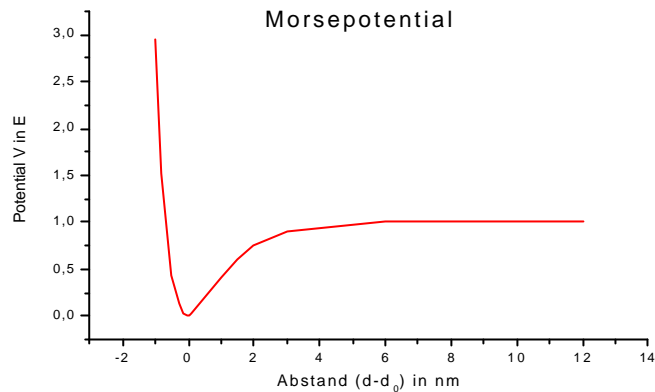


Abb. 2

Für kleine Auslenkungen geht die Gleichung (29) in folgende Gleichung über

$$V = \frac{1}{2} D \cdot (d - d_0)^2.$$

Dies ist damit zu begründen, dass die Exponentialfunktion über eine Taylor Reihe angenähert werden kann:

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}$$

Somit brauchen nur die ersten beiden Glieder beachtet werden, da alle Folgenden für kleine x gegen null streben. Damit erhalten wir aus Gleichung (29):

$$V = -k^2 E_D \cdot (d - d_0)^2$$

Mit $k = \sqrt{\frac{D}{2E_D}}$ erhält man die potentielle Energie des harmonischen Oszillators:

$$V = \frac{1}{2} D \cdot (d - d_0)^2$$

Aufgabe 2:

Es soll begründet werden, warum der Bindungsabstand d_0^* im Allgemeinen größer ist als d_0 .

Bei einem elektronischen Übergang findet meistens ein Übergang von einem bindenden in ein antibindendes oder nicht bindendes Orbital statt. Das bedeutet dass die Bindung zwischen den Atomen geschwächt wird und demzufolge eine Verlängerung des Abstandes eintritt.

Allerdings kann unter Umständen auch eine Bindungsverkürzung auftreten. Hierzu muss allerdings eine Anregung in ein bindendes Orbital erfolgen.

Aufgabe 3:

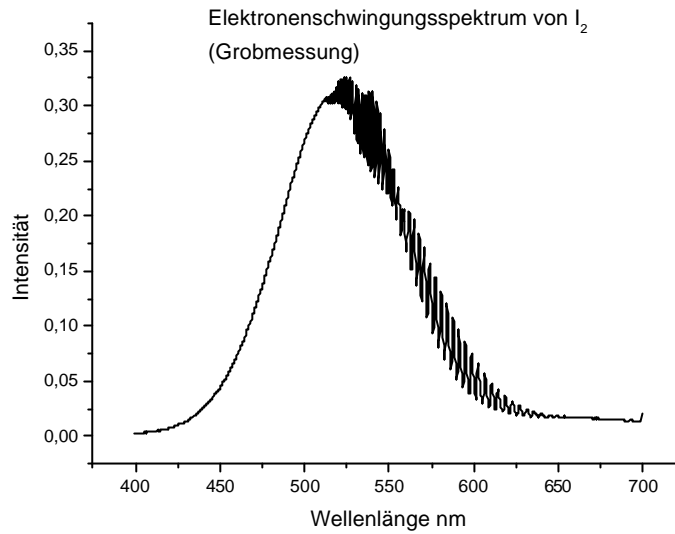


Abb. 2.1

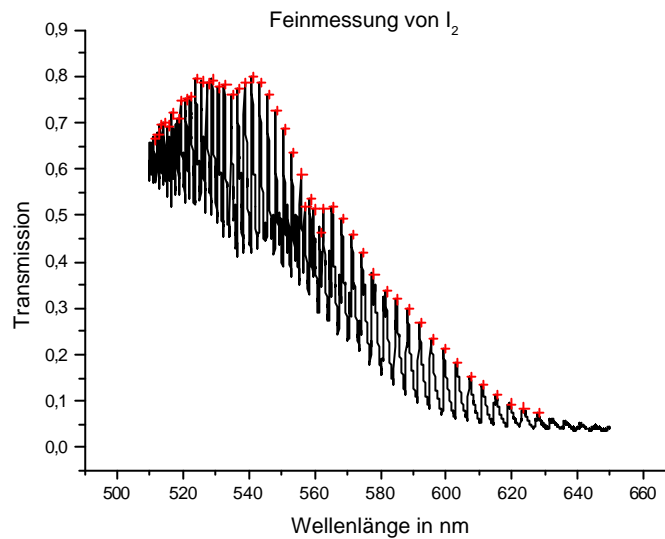


Abb. 2.2

Aufgabe 4:

Man ermittle aus dem Spektrum die Bandensysteme, die Übergängen von $v = 0$, $v = 1$ und $v = 2$ entsprechen und berechne daraus $\Delta E_{0 \rightarrow v_{Diss}^*}$, $\Delta E_{1 \rightarrow v_{Diss}^*}$ und $\Delta E_{2 \rightarrow v_{Diss}^*}$.

Hierzu wird die im Skript angegebene Gleichung (B8) verwendet:

$$A = \Delta E_{0 \rightarrow (v^*+1)} - \Delta E_{0 \rightarrow v^*} = hv_0^* - \frac{(hv_0^*)^2}{2E_D^*} - \frac{(hv_0^*)^2}{2E_D^*} \cdot v^*$$

Wenn man nun den experimentell ermittelten Abstand A gegen v^* aufträgt erhält man folgenden Graphen:

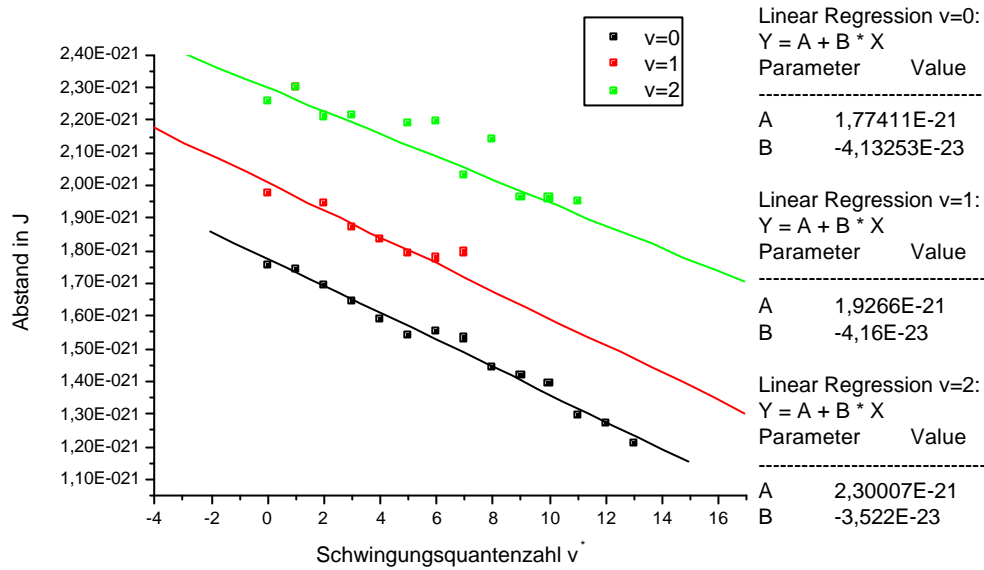


Abb. 2.3

Aus diesem Graphen kann nun E_D^* einfach aus der Steigung berechnet werden:

$$B = -\frac{(hv_0^*)^2}{2E_D^*} \leftrightarrow E_D^* = -\frac{(hv_0^*)^2}{2B},$$

wobei hv_0^* gegeben ist durch den Y-Achsenabschnitt A und die Steigung B:

$$A = hv_0^* - \frac{(hv_0^*)^2}{2E_D^*} = hv_0^* - \frac{2B(hv_0^*)^2}{2(hv_0^*)^2} = hv_0^* - B$$

$$\Rightarrow hv_0^* = A + B$$

v_{Diss}^* kann aus dem X-Achsenabschnitt berechnet werden, da das Molekül dissoziiert, wenn der Abstand Null wird.

Man erhält folgende Ergebnisse:

	?=0	?=1	?=2
v_{Diss}^*	43	46	76
E_{Diss}^* [J]	$3,633 \cdot 10^{-20}$	$4,271 \cdot 10^{-20}$	$7,28 \cdot 10^{-20}$
$\Delta E_{n \rightarrow n_{Diss}^*}$ [J]	$4,1853 \cdot 10^{-19}$	$3,9731 \cdot 10^{-19}$	$4,122 \cdot 10^{-19}$

Tab. 2.1

$\Delta E_{n \rightarrow n_{Diss}^*}$ ergibt sich dabei durch Addition der Energie des Absorptionsmaximums für den Übergang in das Schwingungsniveau $v^* = 0$ und der Energie von E_{Diss}^* .

Aufgabe 5:

Nun sollen mit Hilfe der in Aufgabe 4 berechneten Daten näherungsweise ν_0 , D und E_D berechnet werden. Aus diesen wird dann das Morse Potential für I_2 gezeichnet und die Dissoziationsenergie berechnet.

Nach der folgenden Gleichung

$$\Delta E_{v \rightarrow v+1} = \Delta E_{v \rightarrow v_{Diss}^*} - \Delta E_{v+1 \rightarrow v_{Diss}^*} = h\nu_0 \left[1 - \frac{h\nu_0}{2E_D} \right] \quad (33)$$

kann aus den in Aufgabe 4 berechneten Werten die Differenz der Niveaus im elektronischen Grundzustand berechnet werden.

Es wird näherungsweise angenommen, dass gilt:

$$\frac{h\nu_0}{E_D} \ll 1$$

Somit lässt sich ν_0 durch

$$\Delta E_{v \rightarrow v+1} = \Delta E_{v \rightarrow v_{Diss}^*} - \Delta E_{v+1 \rightarrow v_{Diss}^*} = h\nu_0$$

ermitteln:

$$\Delta E_{0 \rightarrow 1} = \Delta E_{0 \rightarrow v_{Diss}^*} - \Delta E_{1 \rightarrow v_{Diss}^*} = 4,1853 \cdot 10^{-19} - 3,9731 \cdot 10^{-19} = 2,122 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$\Delta E_{1 \rightarrow 2} = \Delta E_{1 \rightarrow v_{Diss}^*} - \Delta E_{2 \rightarrow v_{Diss}^*} = 3,9731 \cdot 10^{-19} - 4,122 \cdot 10^{-19} = -1,489 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$\Delta E_{\text{mittel}} = 3,165 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

An dieser Stelle dürfen wir den Mittelwert bilden, da wir vom harmonischen Fall ausgehen und die Energieniveaus als äquidistant angenommen werden.

Damit bekommen wir für ν_0

$$\nu_0 = \frac{\Delta E_{\text{mittel}}}{h} = \frac{3,165 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{6,62608 \cdot 10^{-34} \text{ Js}} = \underline{\underline{4,777 \cdot 10^{12} \text{ Hz}}}$$

Für die Kraftkonstante gilt die Beziehung:

$$\mathbf{n}_0 = \frac{1}{2\mathbf{p}} \sqrt{\frac{D}{m}}, \text{ mit } \mathbf{m}_{\text{Iod}} = 1,054 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$$

$$D = \mathbf{m} \cdot (\nu_0 \cdot 2\mathbf{p})^2 = 1,054 \cdot 10^{-25} \text{ kg} \cdot \left(4,777 \cdot 10^{12} \frac{1}{s} \cdot 2\mathbf{p} \right)^2 = \underline{\underline{94,94 \frac{N}{m}}}$$

Der Literaturwert⁷ beträgt $172 \frac{N}{m}$. Somit hat unser gemessener Wert eine Abweichung von 55,2 %.

Diese rel. große Abweichung liegt an unserer zu niedrigen Frequenz. Laut Literatur müsste diese eine ganze Größenordnung geringer ausfallen und im Bereich von $\nu_0 = 6 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$ liegen. Somit würde man auf ein plausibles Ergebnis kommen.

Zur Berechnung von E_D geht man vereinfacht davon aus, dass bei der Dissoziation eines der beiden Atome im Grundzustand verbleibt während das andere in den angeregten Zustand übergeht. Somit könnte man das Molekül im Grundzustand dissoziieren lassen und anschließend eines der beiden Atome anregen. Es ergibt sich dann für die Dissoziationsenergie:

$$E_D = \Delta E_{0 \rightarrow \nu_{Diss}^*} + h n_0 \left(\frac{1}{2} - \frac{h n_0}{16 E_D} \right) - \Delta E_{Atom}$$

Es wird wieder angenommen das gilt:

$$\frac{h \nu_0}{E_D} \ll 1$$

dann vereinfacht sich die Gleichung zu

$$E_D = \Delta E_{0 \rightarrow \nu_{Diss}^*} + \frac{1}{2} h n_0 - \Delta E_{Atom}$$

Hieraus kann nun E_D berechnet werden.

$$\Delta E_{\nu_{Diss} \rightarrow \nu_{Diss}^*} = 1,52 \cdot 10^{-19} \text{ J}^8$$

$$E_D = 4,1853 \cdot 10^{-19} \text{ J} + \frac{1}{2} \cdot 6,62608 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 4,777 \cdot 10^{12} \text{ Hz} - 1,52 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2,68 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Somit beträgt die molare Dissoziationsenergie für I_2 :

$$E_{D,mol} = E_D \cdot N_A = \underline{\underline{161,46 \frac{kJ}{mol}}}$$

Der Literaturwert⁹ für die Dissoziationsenergie von I_2 beträgt $151,088 \frac{kJ}{mol}$. Somit beträgt die Abweichung unseres Wertes lediglich 6,86 %.

Aus den berechneten Werten wird das dazugehörige Morsepotential gezeichnet:

⁷ CRC Press, *Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Edition 2000 – 2001, David R. Lide, **2000**, Tab. 9-76

⁸ Siehe Praktikumsprotokoll S.13

⁹ CRC Press, *Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Edition 2000 – 2001, David R. Lide, **2000**, Tab. 9-54

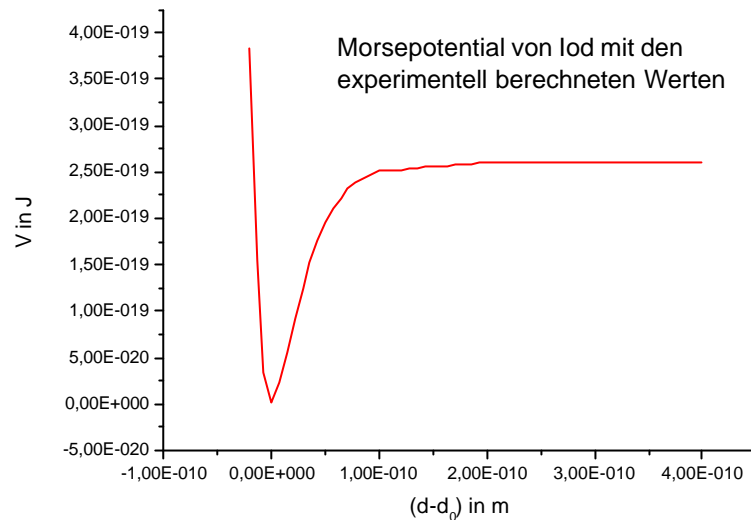


Abb. 2.4

Aufgabe 6:

Als letztes sollen die Besetzungszahlen der Zustände $v = 1, 2, 3 \dots$ aus v_0 berechnet werden. Hierzu wird der Boltzmann'sche e-Satz verwendet.

Die Boltzmann-Verteilung lautet allgemein:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\frac{e_i}{kT}}}{\sum_j g_j e^{-\frac{e_j}{kT}}}$$

Für den Fall der Schwingung ergibt sich:

$$\frac{n_v}{N} = \frac{e^{-\frac{h\nu_0}{kT}(v+\frac{1}{2})}}{\sum_j e^{-\frac{h\nu_0}{kT}(j+\frac{1}{2})}} = \frac{e^{-\frac{h\nu_0}{kT}(v+\frac{1}{2})}}{q_{vib}}$$

q_{vib} bezeichnet die Zustandssumme der Schwingung. Diese gibt die Zahl der zu besetzenden Zustände wider. Durch eine Reihenentwicklung erhält man für die Zustandssumme q_{vib} :

$$q_{vib} = \frac{e^{-\frac{h\nu_0}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}}$$

und somit:

$$\frac{n_v}{N} = e^{-\frac{v h n_0}{kT}} \cdot \left[1 - e^{-\frac{h n_0}{kT}} \right]$$

Bei einer Temperatur von 323,15 K (50°C) und $\nu_0 = 1,404 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$ erhält man

$$\frac{n_0}{N} = 87,57\% , \frac{n_1}{N} = 10,88\% , \frac{n_2}{N} = 1,35\%$$

Es ist zu sehen, dass sich die Iod-Moleküle bei 50°C zum Großteil noch im Schwingungsgrundzustand befinden. Dennoch ist der erste angeregte Zustand schon mit ca. 10% besetzt, was nicht zu vernachlässigen ist. Dies zeigt, dass die Elektronen des Iod-Moleküls anscheinend schon bei geringerer Energiezufuhr in den angeregten Zustand übergehen.

Das Gesamtergebnis spiegelt sich jedoch gut in unserem Spektrum wieder. Hier ist deutlich zu sehen, wie die Intensitäten in Richtung der höheren Schwingungsquantenzahlen abnehmen.

2.4. Fehlerbetrachtung:

Leider ist der Fehler der Kraftkonstanten in diesem Versuch mit über 300% sehr groß geraten. Dies liegt ganz einfach daran, dass durch die graphische Auswertung der Anregungsenergien eine etwa um eine Größenordnung zu große Frequenz ν_0 berechnet wurde. Wie aus Abb. 2.3 ersichtlich wird, liegt dies hauptsächlich an der Auswertung des Graphen für den Schwingungszustand $v=2$. Dieser Fehler pflanzt sich in der nachfolgenden Rechnung extrem fort und führt so zu dieser Abweichung. Die Messung war an sich nicht so schlecht, dies erkennt man unter anderem am berechneten E_D Wert, der mit einer Abweichung von knapp 3% sehr nahe am Literaturwert liegt. Hier spielt die Abweichung bei der Frequenz keine so große Rolle.