

Robert Strothmann, 5040218
Jonas Scholz, 5153815
David Ueberle, 4903184

Jonas.Scholz@fu-berlin.de
Robert.Strothmann@fu-berlin.de
Ueberleda@zedat.fu-berlin.de

Laborbericht / Versuchsprotokoll

S4-Photoabsorption von molekularem Iod

Datum der Versuchsdurchführung: 4. Juni 2018
Datum der Protokolleinreichung: 18. Juni 2018
Assistent/in: Herr Dr. Patoka
Dateiname:S4-5040218-5153815-4903184-1

Mit der Einreichung wird versichert, dass das Protokoll von den oben eingetragenen Personen in gemeinschaftlicher Arbeit angefertigt worden ist und dass sämtliche Quellen, die zur Erstellung des Protokolls genutzt wurden, im 6. Teil des Protokolls (Literatur) kenntlich gemacht worden sind.

1 Einleitung

Befasst man sich mit der Spektroskopie, so betrachtet man im wesentlichen die Beschreibung von Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie. Dieses Teilgebiet der Physik findet in jeder Naturwissenschaft, bis hin zur Medizin, große Anwendungsmöglichkeiten, z.B als Analysemethode. In der organischen und anorganischen Chemie kann unter anderem durch geeignete Messungen die Reinheit eines Stoffes überprüft werden. Neben der Anwendung ist die Theorie der Spektroskopie, insbesondere der Molekülspektroskopie, für das Verständnis von photoneninduziertem Energietransportprozesse in einem chemischen System essenziell. Viele physikochemische Probleme konnten erst durch eine Betrachtung über die Spektroskopie gelöst werden, was ein tiefgreifendes Verständnis von Spektroskopie motivieren kann.

2 Theoretische Grundlagen^[1]

Die Quantisierung der energetischen Zustände eines Moleküls lassen sich in Abhängigkeit von dem benötigten Energiebetrag $E = h \cdot \nu$ zu einer diskreten Anregung verstehen. So entspricht zum Beispiel die benötigte Energie, um ein rotatorisch angeregten Zustand zu induzieren, dem Bereich der Mikrowellenstrahlung, also dem Frequenzbereich von 0.5-100 GHz (abhängig vom betrachteten Molekül). Schwingungsniveaus benötigen hingegen höherenergetische Strahlung um im Allgemeinen angeregt zu werden, also elektromagnetische Wellen im infraroten Spektralbereich. Die elektronische Anregung eines Moleküls benötigt die größte Energiemenge und liegt im Bereich von 1 bis 10eV, was einem Wellenlängenintervall von ungefähr 125 nm bis 1250 nm entspricht. Es ist somit ersichtlich, dass die elektronische Anregung zum großen Teil im Bereich des sichtbaren Lichtes stattfindet, für das menschliche Auge somit wahrzunehmen ist. Da das menschliche Auge jedoch kein gutes Spektrometer ist, bedienen sich physikalische Chemiker in der heutigen Zeit an digitalen Messeinheiten um z.B die elektronische Anregung eines Moleküls zu beobachten.

$$E_{el} > E_{Vib} > E_{rot} \quad (1)$$

Wird ein beliebiger Stoff erhitzt, so erhöht sich ferner die Gesamtenergie des Systems. In einer makroskopischen Betrachtung führt dies zum Beispiel zu einer Druckerhöhung bei konstantem Volumen gemäß dem idealen Gasgesetz als Zustandsfunktion. Insbesondere wird auf einer mikroskopischen Betrachtung die beteiligten Moleküle bzw. Atome in einem energetisch höheren Zustand vorliegen – z.B ein rotatorisch, schwingungs bzw. elektronisch angeregter Zustand. Durch die zuvor getätigte Überlegung wird klar, dass die benötigten Energien für einen Übergang der quantisierten Zustände (gemäß der Relation $E = h \cdot \nu$) diskret und ferner wohldefiniert ist.

Da elementares Iod unter Normalbedingungen als Feststoff vorliegt muss dieser für eine Analyse in der Gasphase erst sublimiert werden. Wird polychromatisches Licht als Energiequelle verwendet existieren eine Vielzahl von Photonenenergien, somit wird ebenfalls eine Vielzahl von diskreten Zuständen, neben den bereits thermisch populierten Zuständen, angeregt. Um dies zu vermeiden, und sich vollständig auf den zu

untersuchenden Energiebereich konzentrieren zu können, wird durch ein Gitter die verwendete elektromagnetische Strahlung als polychromatische Strahlung in monochromatische gebeugt. Somit können Energiebereiche von besonderem Interesse gezielt beobachtet werden, indem z.B zuerst das Gitter Licht in einen Energiewert beugt, und anschließend durch langsames Drehen des Gitters ein beliebiges Energieintervall in beliebiger Geschwindigkeit abgebildet werden kann.

Mit zuvor getätigter Überlegung, insbesondere Gleichung 1, lässt sich die Gesamtenergie (in Wellenzahlen) eines elektronischen Zustandes wie folgt definieren :

$$T = T_e + G + F \quad (2)$$

wobei T_e den Energiebeitrag der elektronischen Anregung, F den rotatorischen Teil sowie G den Schwingungstherm meint. G als Schwingungsenergie ist beschrieben als :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (3)$$

In guter Näherung kann der Energiebeitrag für den rotatorischen Teil aufgrund seines verhältnismäßig geringen Betrags vernachlässigt werden. Ferner wird berücksichtigt, dass die elektronische Energie für jeden Zustand gerade einer Konstante entspricht und diese Null ist, wenn sich das System im elektronischen Grundzustand befindet. Wird nun die Differenz zweier Gesamtenergietherme aufgestellt ergibt sich :

$$T' - T'' = \Delta \tilde{v} = \Delta T_e + \Delta G... \quad (4)$$

$$... = v_e + \omega'_e \cdot \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \left[\omega''_e \cdot \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e x''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) \right]$$

Innerhalb einer Progression vereinfacht sich der Therm zu :

$$\Delta \tilde{v} = \omega'_e - 2\omega'_e x'_e \cdot v' \quad (5)$$

Bildet man nun die Ableitung aus Gleichung 5 folgt die Änderung der Abstände bezogen auf die Variable der Wellenzahl v' innerhalb einer Progression :

$$\frac{d}{dv'} \Delta \tilde{v} = \Delta^2 \tilde{v} = \omega'_e x'_e \quad (6)$$

Der Zusammenhang ist linear mit den Schwingungskonstanten ω_e sowie x_e .

Wird betrachtet, dass die Dissoziationsenergie D_0 gerade die Summe aller $\Delta \tilde{v}$ ist, und

ein linearer Zusammenhang aus den zuvor getätigten Einschränkungen folgt, dann kann durch einfache Messung einer kleinen Anzahl unterschiedlicher $\Delta\tilde{\nu}$ die Dissoziationsenergie angenähert werden. Durch eine lineare Regression und anschließender Integration als Fläche unterhalb der Kurve (über infinitesimale Summe aller $\Delta\tilde{\nu}$) wird somit D_0 näherungsweise bestimmt.

3 Durchführung

Eine Gaszelle in der sich Iod befindet wurde auf 50°C erhitzt um das Iod zu sublimieren. Anschließend wurde die Zelle in ein JASCO V-750 Universal-Zweistrahl-Spektrophotometer eingesetzt. Als Referenz wurde eine Quarzglas-Küvette eingesetzt. Die Messung wurde mit dem Programm *Spectra Measurment* gestartet. Hierbei wurde die Transmission zwischen 500 und 650 nm mit einer Scangeschwindigkeit von 10 nm/min gemessen. Die Messung wurde insgesamt vier mal durchgeführt und ein Mittelwert aus den Spektren gebildet.

4 Auswertung

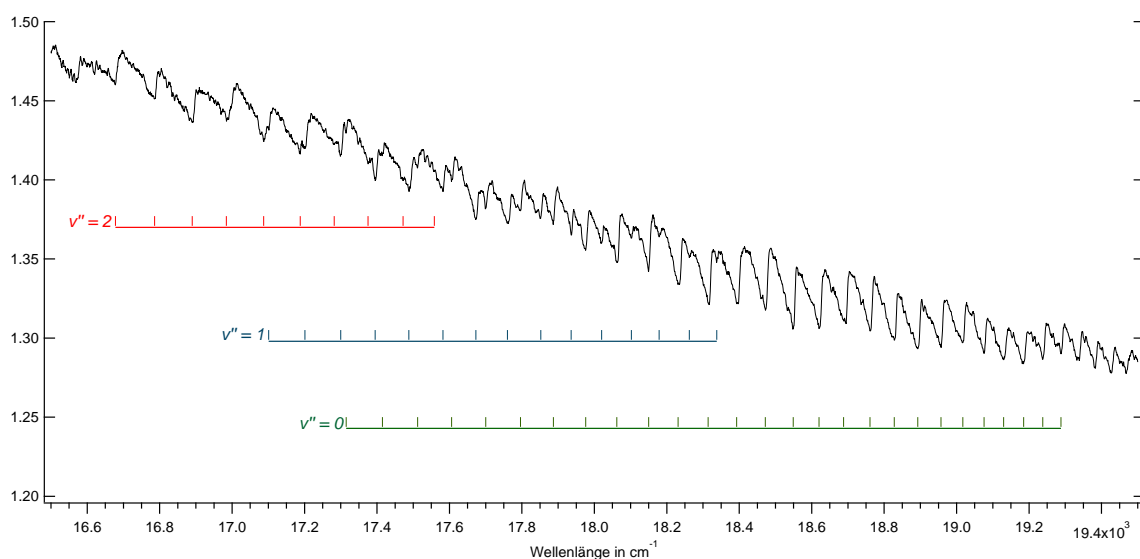


Abbildung 4.1: Ausschnitt des aufgenommenes Spektrum von 16500 bis 19500 Wellenzahlen [cm^{-1}]. Die verschiedenen gefunden Progressionen wurden farblich kenntlich gemacht. Die Abbildung wurde mit Igor Pro 6.37 erstellt.

Aus dem aufgenommenen Spektrum in Abbildung 4.1 wurden die Progressionen für $v'' = 0$, $v'' = 1$ und $v'' = 2$ abgelesen. Eine Zuordnung gelang mit den im Skript gegebenen Schwingungsquantenzahlen und den zugehörigen Wellenlängen der gesuchten Progressionen. Die erhaltenen Daten wurden in den Tabellen 4.1, 4.2 und 4.3 zusammengetragen.

Tabelle 4.1: Aus dem Spektrum in Abbildung 4.1 erhaltene Progression mit $v'' = 0$. Die Daten wurden per Hand mit Hilfe von Igor Pro 6.37 ausgelesen. Der Fehler für die Wellenzahl ergab sich über den relativen Fehler der erhaltenen Wellenlängen. Der Fehler für die Wellenlänge wurde mit 0.25 cm^{-1} durch den Abstand zu nächsten Punkt veranschlagt.

v'	$\nu \pm \Delta\nu$ [cm^{-1}]	$\lambda \pm \Delta\lambda$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu} \pm \Delta(\Delta\tilde{\nu})$ [cm^{-1}]
14	17315 ± 8	577.5 ± 0.25	
15	17415 ± 8	574.2 ± 0.25	100.00 ± 0.09
16	17512 ± 8	571.0 ± 0.25	97.00 ± 0.08
17	17606 ± 8	568.0 ± 0.25	94.00 ± 0.08
18	17700 ± 8	565.0 ± 0.25	94.00 ± 0.08
19	17796 ± 8	561.9 ± 0.25	96.00 ± 0.09
20	17887 ± 8	559.1 ± 0.25	91.00 ± 0.08
21	17976 ± 8	556.3 ± 0.25	89.00 ± 0.08
22	18062 ± 8	553.6 ± 0.25	86.00 ± 0.08
23	18150 ± 8	551.0 ± 0.25	88.00 ± 0.08
24	18231 ± 9	548.5 ± 0.25	81.00 ± 0.07
25	18314 ± 9	546.0 ± 0.25	83.00 ± 0.08
26	18393 ± 9	543.7 ± 0.25	79.00 ± 0.07
27	18472 ± 9	541.4 ± 0.25	79.00 ± 0.07
28	18549 ± 9	539.1 ± 0.25	77.00 ± 0.07
29	18620 ± 9	537.1 ± 0.25	71.00 ± 0.07
30	18688 ± 9	535.1 ± 0.25	68.00 ± 0.06
31	18761 ± 9	533.0 ± 0.25	73.00 ± 0.07
32	18828 ± 9	531.1 ± 0.25	67.00 ± 0.06
33	18893 ± 9	529.3 ± 0.25	65.00 ± 0.06
34	18957 ± 9	527.5 ± 0.25	64.00 ± 0.06
35	19017 ± 9	525.8 ± 0.25	60.00 ± 0.06
36	19076 ± 9	524.2 ± 0.25	59.00 ± 0.06
37	19130 ± 9	522.7 ± 0.25	54.00 ± 0.05
38	19185 ± 9	521.2 ± 0.25	55.00 ± 0.05
39	19238 ± 10	519.8 ± 0.25	53.00 ± 0.05
40	19288 ± 10	518.5 ± 0.25	50.00 ± 0.05

Tabelle 4.2: Aus dem Spektrum in Abbildung 4.1 erhaltene Progression mit $v'' = 1$. Die Daten wurden per Hand mit Hilfe von Igor Pro 6.37 ausgelesen. Der Fehler für die Wellenzahl ergab sich über den relativen Fehler der erhaltenen Wellenlängen. Der Fehler für die Wellenlänge wurde mit 0.25 cm^{-1} durch den Abstand zu nächsten Punkt veranschlagt.

v'	$\nu \pm \Delta\nu$ [cm^{-1}]	$\lambda \pm \Delta\lambda$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu} \pm \Delta(\Delta\tilde{\nu})$ [cm^{-1}]
14	17101 ± 7	584.8 ± 0.25	
15	17201 ± 7	581.4 ± 0.25	100.00 ± 0.09
16	17300 ± 7	578.0 ± 0.25	99.00 ± 0.09
17	17395 ± 8	574.9 ± 0.25	95.00 ± 0.08
18	17488 ± 8	571.8 ± 0.25	93.00 ± 0.08
19	17582 ± 8	568.8 ± 0.25	94.00 ± 0.08
20	17673 ± 8	565.8 ± 0.25	91.00 ± 0.08
21	17760 ± 8	563.1 ± 0.25	87.00 ± 0.08
22	17852 ± 8	560.2 ± 0.25	92.00 ± 0.08
23	17936 ± 8	557.5 ± 0.25	84.00 ± 0.08
24	18020 ± 8	554.9 ± 0.25	84.00 ± 0.08
25	18102 ± 8	552.4 ± 0.25	82.00 ± 0.07
26	18179 ± 8	550.1 ± 0.25	77.00 ± 0.07
27	18262 ± 8	547.6 ± 0.25	83.00 ± 0.08
28	18338 ± 8	545.3 ± 0.25	76.00 ± 0.07

Tabelle 4.3: Aus dem Spektrum in Abbildung 4.1 erhaltene Progression mit $v'' = 2$. Die Daten wurden per Hand mit Hilfe von Igor Pro 6.37 ausgelesen. Der Fehler für die Wellenzahl ergab sich über den relativen Fehler der erhaltenen Wellenlängen. Der Fehler für die Wellenlänge wurde mit 0.25 cm^{-1} durch den Abstand zu nächsten Punkt veranschlagt.

v'	$\nu \pm \Delta\nu$ [cm^{-1}]	$\lambda \pm \Delta\lambda$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu} \pm \Delta(\Delta\tilde{\nu})$ [cm^{-1}]
12	16678 ± 7	599.6 ± 0.25	
13	16786 ± 7	595.7 ± 0.25	108.00 ± 0.09
14	16890 ± 7	592.1 ± 0.25	104.00 ± 0.09
15	16984 ± 7	588.8 ± 0.25	94.00 ± 0.08
16	17087 ± 7	585.2 ± 0.25	103.00 ± 0.09
17	17188 ± 7	581.8 ± 0.25	101.00 ± 0.09
18	17282 ± 7	578.6 ± 0.25	94.00 ± 0.08
19	17375 ± 8	575.5 ± 0.25	93.00 ± 0.08
20	17472 ± 8	572.3 ± 0.25	97.00 ± 0.08
21	17558 ± 8	569.5 ± 0.25	86.00 ± 0.08

Die Daten der $v'' = 0$ Progression wurden gemäß Gleichung 5 in einem Birge-Diagramm aufgetragen.

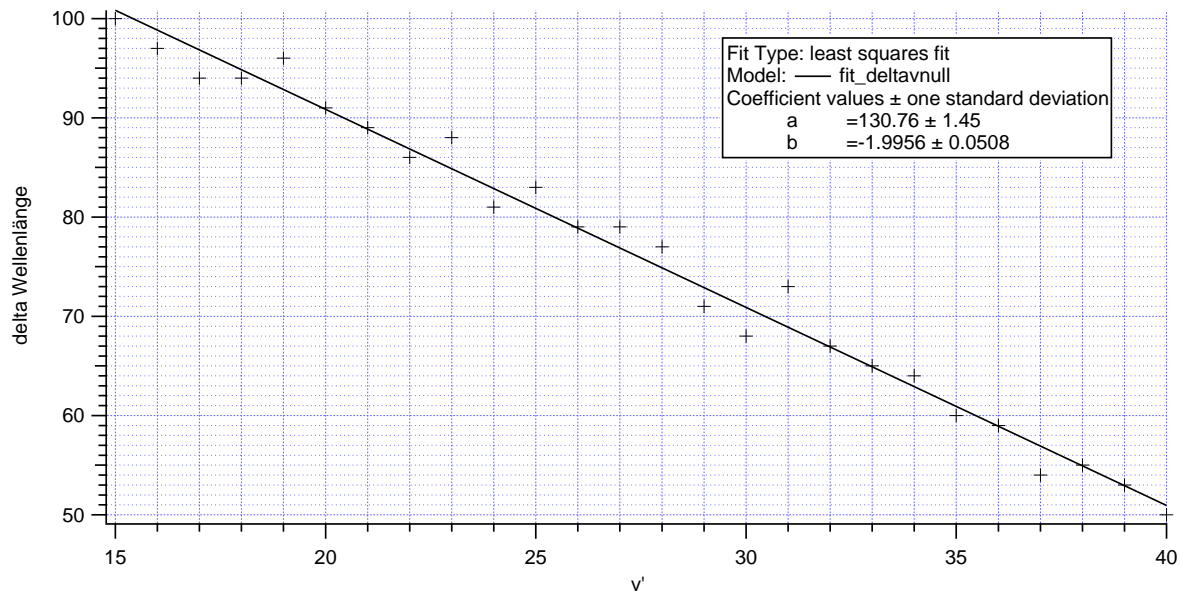


Abbildung 4.2: Birge-Diagramm aus der $v''=0$ Progressionen aufgetragene Differenzen der Wellenzahlen benachbarter Übergänge. Die Abbildung wurde mit Igor Pro 6.37 erstellt.

Berechnungen der Dissoziationsenergie und der Schwingungskonstanten des angeregten Zustandes

Wie in dem Birge-Diagramm in Abbildung 4.2 zu sehen, wurden die Differenz der Wellenzahlen benachbarter Übergänge über die Schwingungsquantenzahl v' der $v''=0$ Progression aufgetragen. Daraus ergibt sich folgende lineare Funktion:

$$f(\tilde{\nu}_{v'} - \tilde{\nu}_{v'-1}) = m - n \cdot v' = 130.76 - 1.9956 \cdot v' \quad (7)$$

So findet sich nach Gleichung 5 für die harmonische Schwingungskonstante ω_e' ein Wert von $130 \pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$ und für die Anharmonizitätskonstante $\omega_e'x_e'$ ein Wert von

$$2 \cdot \omega_e'x_e' = 1.9956 \quad \Rightarrow \quad \omega_e'x_e' = 1.0 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1} \quad (8)$$

Der Schnittpunkt mit der x Achse, also der Wert für v'_{max} , bei dem das Molekül dissoziiert, ergibt sich durch Nullsetzen der Funktion.

$$\begin{aligned} 0 &= 130.76 - 1.9956 \cdot v'_{max} \\ 1.9956 \cdot v'_{max} &= 130.76 \\ v'_{max} &= \frac{130.76}{1.9956} = 65 \end{aligned} \quad (9)$$

und der Fehler

$$\Delta v'_{max} = (\delta m + \delta n) \cdot 65 = 3 \quad (10)$$

Mit einer über Python geschriebene Prozedur konnte nun die Summe aller möglichen Differenzen der benachbarten Übergänge nach Gleichung 11 von $v' = 0$ bis $v' = 65$ ermittelt werden, woraus sich schließlich die Dissoziationsenergie ergibt

$$D_0^B = \sum_{v=1}^{65} (\tilde{v}_v - \tilde{v}_{v-1}) = 4350 \text{ cm}^{-1} \quad (11)$$

mit

$$\Delta D_0^B = \sum_{v=1}^{65} \left(\left| \frac{\partial f(\tilde{v}_v - \tilde{v}_{v-1})}{\partial n} \right| \cdot \Delta n + \left| \frac{\partial f(\tilde{v}_v - \tilde{v}_{v-1})}{\partial m} \right| \cdot \Delta m \right) = 200 \text{ cm}^{-1} \quad (12)$$

Berechnungen der Dissoziationsenergie und der Schwingungskonstante des Grundzustandes

Für die Dissoziationsenergie des Grundzustandes muss als erstes der energetische Abstand des $v'' = 0 \rightarrow v' = 65$ Übergangs bestimmt werden. Es wurde als Ausgangspunkt der Übergang $\tilde{v}_{(v''=0 \rightarrow v'=14)}$ gewählt:

$$\tilde{v}_{(v''=0 \rightarrow v'=65)} = \tilde{v}_{(v''=0 \rightarrow v'=14)} + \sum_{v=15}^{65} (\tilde{v}_v - \tilde{v}_{v-1}) = 20010 \text{ cm}^{-1} \quad (13)$$

mit einem Fehler von

$$\Delta \tilde{v}_{(v''=0 \rightarrow v'=65)} = \Delta \tilde{v}_{(v''=0 \rightarrow v'=14)} + \Delta \sum_{v=15}^{65} (\tilde{v}_v - \tilde{v}_{v-1}) = 180 \text{ cm}^{-1} \quad (14)$$

Nun ergibt sich für das Dissoziationslimit D_0^0 des Grundzustandes mit der aus dem Skript gegebenen Anregungsenergie $\Lambda = 7602.970 \text{ cm}^{-1}$

$$D_0^0 = \tilde{v}_{(v''=0 \rightarrow v'=max)} - \Lambda = (20010 - 7602.970) \text{ cm}^{-1} = 12410 \text{ cm}^{-1} \quad (15)$$

und dem dazugehörigen Fehler

$$\Delta D_0^0 = \Delta \tilde{v}_{(v''=0 \rightarrow v'=65)} - \Lambda = 180 \text{ cm}^{-1} \quad (16)$$

Die harmonische Schwingungskonstante ω_e'' kann über die Differenz der ersten beiden benachbarten Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes ermittelt

werden.

$$\omega_e'' = \tilde{\nu}_{(v''=0 \rightarrow v'=n)} - \tilde{\nu}_{(v''=1 \rightarrow v'=n)} \quad (17)$$

So ergibt sich für $v' = 20$

$$\omega_e'' = (17887 - 17673) \text{ cm}^{-1} = 214 \text{ cm}^{-1} \quad (18)$$

mit einem Fehler von

$$\Delta\omega_e'' = \Delta\tilde{\nu}_{(v''=0 \rightarrow v'=n)} + \Delta\tilde{\nu}_{(v''=1 \rightarrow v'=n)} = (8 + 8) \text{ cm}^{-1} = 16 \text{ cm}^{-1} \quad (19)$$

5 Zusammenfassung

Es wurde das Photoabsorptionsspektrum von molekularem Iod aufgenommen und daraus die in Tabelle 5.1 aufgetragenen Molekularen Konstanten von Iod bestimmt.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Ergebnisse aus dem Versuch zur Photoabsorption von molekularem Iod. Die experimentellen, sowie die Literaturwerte sind in der Einheit $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben.

Parameter	Molekulare Konstanten von Iod		
	Experimentell	Literatur ^[2]	% Abweichung
ω_e'	130 ± 1.5	125	4
$\omega_e x_e'$	1.0 ± 0.3	0.744	35
ω_e''	214 ± 16	213.695	0.2
D_0^B	12410 ± 180	12440.9	0.3
D_0^0	4350 ± 200	4391	1

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die experimentell gefunden Werten gut mit den Literaturwerten übereinstimmen. Die vorliegende Abweichungen können durch die Vernachlässigung der rotatorischen Terme begründet werden.

6 Literatur

- [1] H.-J. F. G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalische Chemie*, 6. Aufl., Wiley-VCH Verlag, 2012.
- [2] E. L. Lewis, C. W. P. Palmer, J. L. Cruickshank, *American Journal of Physics* **1994**, 62, 350–356.