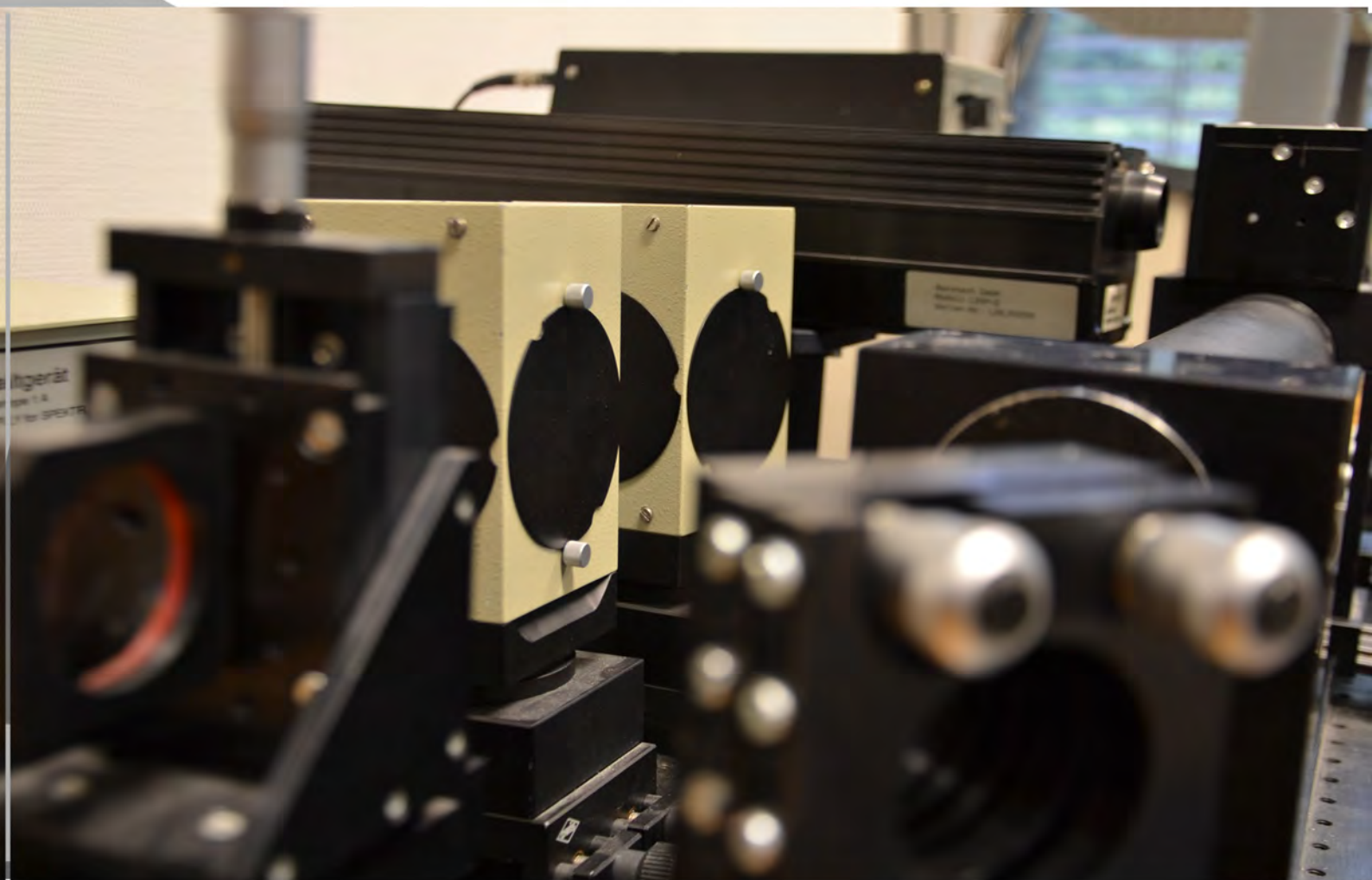




Universität Freiburg

Versuchsanleitung
**Fortgeschrittenen
Praktikum**
Teil I

J₂-Molekül



J₂-Molekül

INSTITUT FÜR MATHEMATIK UND PHYSIK
ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT
FREIBURG IM BREISGAU

11. AUGUST 2014

Inhaltsverzeichnis

1	Ziel des Versuchs	1
2	Aufgabenstellung	1
3	Theorie	2
3.1	Elektronische Übergänge	2
3.2	Franck- Condon- Prinzip	2
3.3	Born-Oppenheimer-Näherung	3
3.4	Morse- Potential	3
3.5	Das Jod- Rohr	4
3.6	CCD- Spektrometer	5
4	Versuchsanordnung	6
4.1	Lampen	6
4.2	SpectraSuite	7
5	Versuchsdurchführung	7
5.1	Kalibrierung des Spektrometers	7
5.2	Spektrum der Halogenlampe	7
5.3	Absorptionsspektrum von Jod	7
6	Auswertung	8
7	Literatur	10

1 Ziel des Versuchs

Dieser Versuch stellt eine Einführung in die Molekülspektroskopie dar. Am Beispiel des J₂ Moleküls soll erlernt werden, wie aus den Spektren Informationen über Molekülkonstanten und damit über die innermolekularen Wechselwirkungskräfte gewonnen werden können.

2 Aufgabenstellung

1. Untersuchen Sie das Spektrometer mithilfe der Spektrallampen auf eventuelle lineare Abweichungen (Kalibrierung).
2. Bestimmen Sie das charakteristische Spektrum einer Halogenlampe.
3. Nehmen Sie das Absorptionsspektrum von Iod auf.
4. Identifizieren Sie die Schwingungsübergänge des Jod- Moleküls anhand des aufgenommenen Spektrums.
5. Bestimmen Sie die Schwingungskonstanten und die Dissoziations-Energien des angeregten und des Grundzustands.
6. Zeichnen Sie das Morse- Potential für den angeregten Zustand.

3 Theorie

Physikalische Grundlagen

3.1 Elektronische Übergänge

Der Grundzustand des Jodmoleküls heißt $^1\Sigma_{og}^+$.

Folgende Auswahlregeln muss man berücksichtigen, wenn man mögliche Übergänge identifizieren will:

- $g \leftrightarrow u, g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u$
- $\Delta M_J = 0, +1, -1$
- $\Delta \Lambda = 0, +1, -1$
- $\Delta S = 0$

Hierbei bezeichnet M_J die magnetische Quantenzahl, Λ den Gesamtdrehimpuls und S den Gesamtspin der Elektronen.

Wenn man sich nun noch die Intensitäten der in Betracht kommenden Übergänge anschaut, bleibt schließlich nur noch ein Übergang übrig, der von unserem Spektrometer erfasst werden kann [1]



Die Struktur von Molekülübergängen sieht folgendermaßen aus:

Der gesamte elektronische Übergang besteht aus einem System von Schwingungsbanden, deren relative Intensitäten durch die Franck- Condon- Faktoren (s.u.) gegeben sind.

Innerhalb dieser Schwingungsbanden gibt es weitere Linien, die von den Rotationsübergängen herrühren. Diese Rotationsübergänge sind allerdings für unseren Versuch nicht relevant.[7]

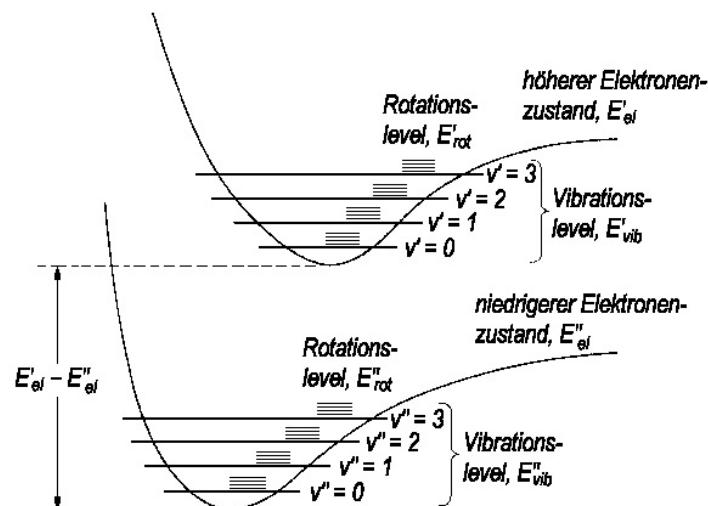


Abbildung 1: Veranschaulichung von elektronischen, Schwingungs- und Rotationsübergängen
Quelle: [12]

3.2 Franck- Condon- Prinzip

Das Franck- Condon- Prinzip beruht darauf, dass ein elektronischer Übergang so schnell vor sich geht, dass er die langsamer ablaufende Bewegung und die kinetische Energie des Kerns nicht beeinflusst. Daher erscheint der elektronische Übergang im Potentialkurvendiagramm als senkrechte Linie (vgl. Abbildung 2).

Das Franck-Condon-Prinzip trifft eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs. Ein elektronischer Übergang ist umso wahrscheinlicher, desto ähnlicher sich die Potentialkurven des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands sind (besonders wichtig ist, dass die Minima ungefähr beim gleichen Kernabstand liegen).

Quantenmechanisch ist die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang durch den Franck-Condon-Faktor

$$FC(v_i, v_k) = \left| \int \psi_{vib}(v_i) \psi_{vib}(v_k) dR \right|^2 \quad (2)$$

bestimmt. Hier bezeichnet ψ_{vib} die normierte Schwingungswellenfunktion, v_i und v_k bezeichnen den Grundzustand und den angeregten Zustand [7].

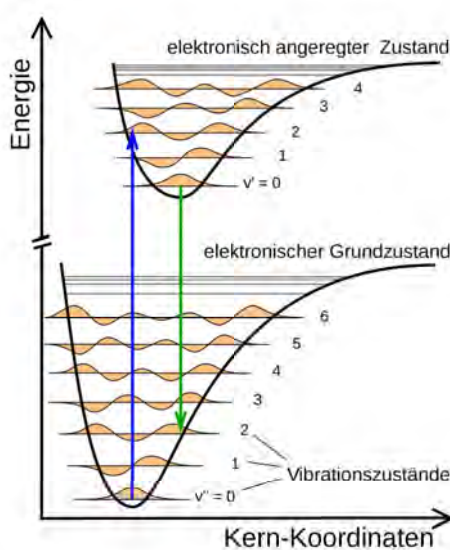


Abbildung 2: Veranschaulichung des Franck-Condon-Prinzips

Quelle: <http://de.wikipedia.org/wiki/Franck-Condon-Prinzip>

3.3 Born-Oppenheimer-Näherung

Diese Näherung vereinfacht die Wellenfunktion eines Moleküls, indem Kern- und Elektronenbewegung getrennt betrachtet werden. So kann die Gesamtwellenfunktion als Produkt der Einzelfunktionen geschrieben werden:

$$\Psi(r_i, R_j) = \chi(R_j) \cdot \Psi_k^0(r_i, R_j) \quad (3)$$

Mit:

$\chi(R_j)$: Wellenfunktion der Kernbewegung

$\Psi_k^0(r_i, R_j)$: elektronische Wellenfunktion

Grundlage dieser Näherung ist die Tatsache, dass die Kernbewegung aufgrund der sehr viel höheren Masse sehr viel langsamer abläuft als die der Elektronen. Die Elektronenhülle kann sich also sofort auf einen neuen Kernabstand einstellen und wird durch die Geschwindigkeit der Kernbewegung kaum beeinflusst [7].

3.4 Morse-Potential

Für ein nicht rotierendes Molekül hängt die Schwingungswellenfunktion nur noch von der Form der potentiellen Energie ab. Um das reale Potential möglichst gut zu nähern, kann man ein Parabelpotential verwenden. Dieses beschreibt den Verlauf sehr gut in der Nähe des Minimums, weicht jedoch gerade für

große Kernabstände deutlich vom realen Verlauf ab.

Um das Potential - und vor allem seine Annäherung an die Dissoziationsenergie für große Kernabstände - besser beschreiben zu können, benutzt man das Morse-Potential:

$$E_{\text{pot}}(R) = E_D \times [1 - e^{-a(R-R_e)}]^2 \quad (4)$$

Diese Näherung beschreibt das reale Potential sehr gut für $R \rightarrow \infty$ und in der Nähe des Minimums $R = R_e$. Für $R \ll R_e$ ist die Näherung nicht gut.

Abbildung 3 zeigt die drei Potentiale im Vergleich [7].

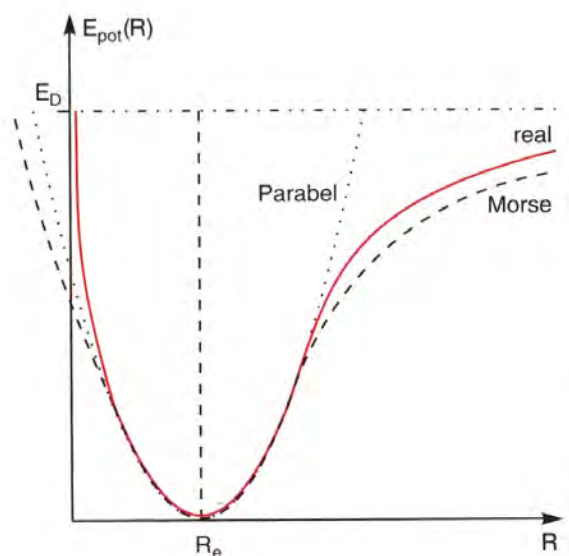


Abbildung 3: Vergleich von Parabelpotential, Morsepotential und realem Potential
Quelle: [7]

Messtechnik

3.5 Das Jod- Rohr

Das Jod-Rohr besteht aus einem Glasrohr mit 50 cm Länge und 4 cm Durchmesser, in dem sich einige Jodkörnchen befinden. Der Dampfdruck im Rohr liegt bei Raumtemperatur bei 0,5 Torr. Um dieses Rohr herum befindet sich ein Metallzylinder, der vor Streulicht schützen soll. Am hinteren Ende des Zylinders befindet sich eine Lochblende, mit der die aus dem Rohr austretende Intensität reguliert werden kann. Der Aufbau oben auf dem Rohr ist für diesen Versuch nicht relevant.

Jod steht im Periodensystem der Elemente an 53. Stelle, hat eine relative Atommasse von 126,9u und eine Dichte von $4,93 \text{ g cm}^{-3}$. Die Siedetemperatur von Jod liegt bei $184,4^\circ \text{C}$.

Für diesen Versuch wurde das Jodmolekül ausgesucht, da es im sichtbaren Spektralbereich ausgedehnte Absorptionsbandensysteme besitzt. Anders als bei Brom und Chlor, auf die diese Eigenschaft ebenfalls zutrifft, hat Jod den zusätzlichen Vorteil, dass es in der Natur nur ein einziges stabiles Isotop gibt. Wenn mehrere Isotope eines Moleküls vorliegen, vermischen sich die Bandenstrukturen und sind nicht mehr so gut zu erkennen.

Trotz der hohen Siedetemperatur liegen auch bei Raumtemperatur schon genug der Jod- Moleküle in der Gasphase vor, so dass man gute Messergebnisse bekommt. Ein zusätzliches Heizen des Rohres führt zu einigen technischen Problemen, so dass im Versuchsaufbau darauf verzichtet wurde [1].

3.6 CCD- Spektrometer

Als *Charge Coupled Device* (CCD) bezeichnet man ein lichtempfindliches, elektronisches Bauteil, das auf dem inneren Photoeffekt beruht. Es besteht aus dotierten Halbleitern. Ein einfallendes Photon erzeugt ein Elektronen- Loch- Paar. Das Elektron kann aufgrund der angelegten Spannung jedoch nicht abfließen, sondern wird im Potentialtopf gespeichert. Die gespeicherte Menge an Elektronen ist direkt proportional zur Photonenmenge. Durch Öffnen des Potentialtopfes kann die gespeicherte Menge Elektronen ausgelesen werden.

Eingesetzt werden diese Bauteile zum Beispiel in Digitalkameras, Scannern und Spektrometern.

Unser CCD- Spektrometer ist das USB2000+ von der Firma ocean optics. Durch den Eintrittsspalt gelangt das Licht ins Innere des Spektrometers, wo es über einen Spiegel auf ein Gitter gelenkt wird. Durch das Gitter wird das Licht spektral aufgespalten und über einen weiteren Spiegel auf das CCD reflektiert, so dass das Spektrum ausgelesen werden kann. Das Spektrometer wird über ein USB- Kabel mit dem Computer verbunden und das Spektrum kann mit der Software *SpectraSuite* weiterverarbeitet werden.

Unser Spektrometer verfügt über einen 50 μm Eintrittsspalt, hat einen Wellenlängenbereich von 421-617 nm und eine spektrale Auflösung von 0,6 nm.



Abbildung 4: Innerer Aufbau des USB2000+ Spektrometers
Quelle: OceanOptics Germany GmbH

4 Versuchsanordnung

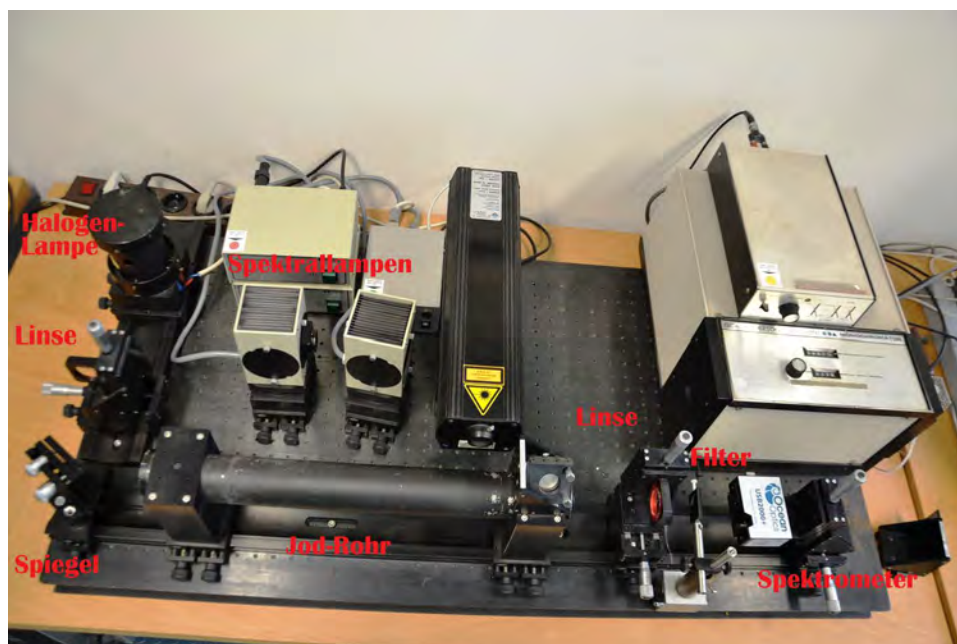


Abbildung 5: Versuchsanordnung für die Aufnahme des Absorptionsspektrums von oben

Die Versuchsanordnung besteht aus einer Lampe, einer Linse und einem Spiegel, die das Licht der Halogenlampe als paralleles Lichtbündel in das Jodrohr lenken, einer Linse, die das aus dem Rohr tretende Licht auf das Spektrometer fokussiert und einem Neutralsichtfilter, mit dem man die Intensität des Lichts abschwächen kann.

Beide Linsen haben eine Brennweite von 70mm und sind mithilfe von zwei Schrauben horizontal und vertikal verstellbar. Auch der Spiegel ist in zwei Ebenen verkippt. Der Neutralsichtfilter schwächt das ankommende Licht gleichmäßig und ohne Wellenlängenabhängigkeit ab. Das Jodrohr und das Spektrometer sind im Theorieteil detailliert beschrieben.

4.1 Lampen

Die **Halogenlampe** wurde hier als Lichtquelle für die Absorptionsspektroskopie gewählt, da sie kontinuierliches Licht in ausreichender Intensität auf dem kompletten betrachteten Spektralbereich aussendet. In den Bereichen, in denen das Jod auf dem Übergang absorbiert, ist die nachgewiesene Intensität der Lampe verringert.

Zusätzlich zu dieser Lampe stehen noch zwei weitere Spektrallampen zur Verfügung: eine Natrium- und eine Quecksilberdampfampe. Die **Quecksilberdampfampe** hat ein diskretes Emissionsspektrum, das im Wellenlängenbereich von 421-617 nm folgende intensive Spektrallinien besitzt:

λ [nm]	435,83	546,07	576,96	579,07
Bezeichnung	g- Linie	e- Linie	orangene Doppellinie	

Tabelle 1: Sichtbare Spektrallinien der Hg- Lampe
Quelle: NIST atomic spectra database

Die **Natriumdampfampe** zeigt ebenfalls ein diskretes Emissionsspektrum, das dominiert wird von der sogenannten Natrium-D-Linie. Diese Spektrallinie ist ein Dublett aus den beiden Wellenlängen $D_1 = 589,00\text{nm}$ und $D_2 = 589,59\text{nm}$. Die D- Linie ist eine der stärksten Fraunhoferschen Absorptionslinien im Spektrum der Sonne.

Achtung! Die Lampen sollten nur sehr vorsichtig bewegt werden, wenn sie heiß sind, da sie leicht kaputt gehen können.

4.2 SpectraSuite

Die vom Spektrometer aufgenommenen Signale können mit der Software *SpectraSuite* am Computer ausgelesen werden. Das Icon zum Öffnen des Programms befindet sich auf dem Desktop.

Wichtig! Achten Sie darauf, dass das Spektrometer an den Computer angeschlossen ist, bevor Sie das Programm starten. Schließen Sie das Spektrometer erst im Nachhinein an, erkennt das Programm das Gerät nicht mehr als Datenquelle.

Ist das Spektrometer mit dem Computer verbunden, so erscheint es in der linken Spalte des Programmfensters. Man kann nun auf dem Bildschirm direkt das übermittelte Spektrum sehen.

Um das Spektrum weiter zu verbessern, kann man in der oberen Leiste einige Einstellungen vornehmen: **Integrationszeit:** Durch Einstellen der Integrationszeit legt man fest, über welche Zeitspanne die auf dem CCD ankommenden Photonen gezählt werden. Man kann hiermit also die Intensität des Spektrums verändern, um peaks mit geringer Intensität sichtbar zu machen, oder ein übersteuertes Signal herunter zu regeln.

Scans zur Mittelwertbildung: Mit dieser Einstellung wird festgelegt, wie viele Spektren vermessen werden sollen, um aus deren Mittelwert das angezeigte Spektrum zu ermitteln. Diese Funktion kann helfen eine glattere Kurve zu bekommen.

In der Symbolleiste direkt über dem Spektrum kann man mithilfe der Lupen in das Spektrum hinein und hinaus zoomen, oder einen interessanten Bereich zum Vergrößern auswählen (Lupe mit Kästchen).

5 Versuchsdurchführung

5.1 Kalibrierung des Spektrometers

Zur Kalibrierung des Spektrometers stehen eine Natrium- und eine Quecksilberdampfampe zur Verfügung. Das Emissionsspektrum beider Lampen wird mit dem Spektrometer bestimmt. Wählen Sie hierzu einen sinnvollen Aufbau (nicht den Aufbau aus Abbildung 5!). Die gemessenen Wellenlängen der dominanten Spektrallinien werden nun mit den Literaturwerten verglichen, um eine eventuelle lineare Abweichung des Spektrometers bestimmen zu können.

5.2 Spektrum der Halogenlampe

Der Aufbau zur Bestimmung des charakteristischen Spektrums der Halogenlampe erfolgt analog zur Kalibrierung des Spektrometers. Dieses Spektrum fungiert später als Referenzspektrum für die Absorptionsmessung.

5.3 Absorptionsspektrum von Jod

Der Aufbau für die Absorptionsmessung entspricht Abbildung 5. Mithilfe beider Linsen und dem Spiegel wird das Licht der Halogenlampe zunächst auf ein Blatt Papier (aufgestellt an der Stelle, an der später das Spektrometer stehen soll) fokussiert, so dass die Glühwendel der Lampe scharf zu sehen ist. Nun kann das Blatt durch das Spektrometer ersetzt werden.

Achtung! Der Spalt, auf den beim Spektrometer fokussiert werden muss, befindet sich nicht an der Eintrittsöffnung, sondern einige mm weiter innen!

6 Auswertung

1. Zur Identifizierung der drei Progressionen, die auf Absorptionsübergänge ausgehend von den Grundniveaus $v'' = 0, 1$ und 2 zurückgehen, ist das Spektrum in einem Spektralbereich von 495-600 nm wichtig.

Als Hilfe soll verwendet werden, dass die Absorptionsbande bei einer Wellenlänge $\lambda = 545,8 \text{ nm}$ vom Übergang $v'' \rightarrow v' = 25$ herrührt. Dann nummeriere man zunächst nach oben und unten alle gemäß dem Frank-Condon-Prinzip weiter auftretenden Banden der Progression $v'' = 0$; anschließend identifiziere man die Progressionen $v'' = 1$ und 2 .

2. Danach sehe man jeden auftretenden Bandenkopf der drei betrachteten Progressionen mit Wellenlänge und Wellenzahl. Es ist üblich, die Wellenlänge auf das Vakuum zu reduzieren. Zur Bestimmung von λ_{vak} verwende man folgende Tabelle über das Verhalten des Brechungsindex von Luft:

$\lambda \text{ [nm]}$	680	600	540	500
$n_{\text{Luft}}^{-1} \cdot 10^{-4}$	2,76	2,77	2,78	2,79

Tabelle 2: Brechungsindex in Luft n_{Luft} für ausgewählte Wellenlängen λ

Numerieren Sie nun auch die Progressionen $v'' = 1$ und 2 .

3. In welchem Zustand hat das Molekül den größten Gleichgewichtsabstand? (Aus der 'Rotschattierung' der Banden erhält man eine Aussage über die Größenbeziehung der Rotationskonstanten der beiden Zustände. Daraus ergibt sich die Größenbeziehung der Gleichgewichtsabstände).
Wieso kann man für die Untersuchung der rotationslosen Schwingungsstruktur, was hier als Aufgabe vorliegt, die Wellenzahlen der Bandenköpfe anstelle der rotationslosen Nulllinien verwenden? (Schätzen Sie die Wellenzahldifferenz zwischen Bandenkopf und Nulllinie ab; $B''_e = 0,037 \text{ cm}^{-1}$, $B'_e = 0,029 \text{ cm}^{-1}$).
4. Man bestimme die Schwingungskonstanten ω'_e und $\omega'_e x'_e$ des angeregten Zustands.
Wieviel beträgt die klassische Oszillationsfrequenz für kleine Schwingungen? (Man stelle dazu für die drei Progressionen Birge-Sponer-Diagramme auf und entnehme daraus graphisch die beiden gesuchten Konstanten).
5. Man bestimme ω''_e und $\omega''_e x''_e$ des Grundzustandes. Was ist die Oszillationsfrequenz?
(Man betrachte dazu die Differenzen der Linien, die von den Übergängen aus den drei Grundniveaus $v'' = 0, 1$ und 2 zu ein- und demselben angeregten Niveau $v' = n$ herrühren, und mittlere die erhaltenen Werte für möglichst viele n .)
6. Man bestimme die Dissoziationsenergien D'_o und D'_e des Π -Zustandes auf zweierlei Weise:
 - (a) Man verwende die Formel aus der Theorie des Morse-Potentials:

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \quad (5)$$

- (b) Man bestimme D'_o graphisch aus dem Birge-Sponer-Diagramm für $v'' = 0$ gemäß (6) (Man schätze dazu v_{Diss} sowie ΔG für kleine und große Werte von v' durch Extrapolation ab).

$$D_o = \sum_{v=0}^{v_{\text{Diss}}} \Delta G \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (6)$$

7. Man bestimme die Anregungsenergie $\sigma_{00} = G'(v' = 0)$. (Man wähle aus der Progression $v'' = 0$ zwei benachbarte Übergänge zu $v' = n$ und $v' = n + 1$ mit möglichst kleinem n aus. Da für kleine

n das Birge-Sponer-Diagramm linear ist, erhält man $G'(v' = 0)$ zu: zu:

$$G'(v = 0) = G'(v = n) - n \frac{\Delta G'(\frac{1}{2}) + \Delta G'(v + \frac{1}{2})}{2} \quad (7)$$

Für Fleißige: Mit Hilfe der Ergebnisse von (2), (3) und (5) können im Spektrum Banden identifiziert werden, die zu höheren Progressionen gehören.

8. Man bestimme die Energie E_{Diss} , unter der das Jod-Molekül im Experiment dissoziiert.
9. Man bestimme die Dissoziationsenergien D''_o und D''_e auf zweierlei Weise:
 - (a) Man nehme an, dass auch der Grundzustand gut durch die Morse-Funktion dargestellt wird.
 - (b) Nach der Dissoziation des Σ -Zustands liegen beide Atome im Grundzustand $^2P_{3/2}$ vor, während nach der Dissoziation des Π -Zustandes eines der Atome sich im ersten angeregten Zustand $^2P_{1/2}$ befindet. Die Energien der beiden atomaren Zustände unterscheiden sich um 7603 cm^{-1} .
10. Zeichnen Sie das Morse-Potential (8) für den angeregten Zustand.
 (D'_e liegt experimentell vor; a' kann man aus ω'_e und $\omega'_e x'_e$ berechnen; zur Abschätzung von r'_e muss man die Rotationskonstante $B'_e = 0,029 \text{ cm}^{-1}$ angeben, die man nur aus der Untersuchung der Rotationsstruktur erhalten kann.)

$$V(r) = D'_e \left(1 - e^{-a'(r-r'_e)} \right)^2 \quad (8)$$

7 Literatur

Wissenschaftliche Arbeiten

1. BITSCH, K.: *Aufbau einer Apparatur fürs Fortgeschrittenenpraktikum; 'Untersuchung der Schwingungsstruktur des $B\ ^3\Pi_{ou}^+ \leftarrow X\ ^1\Sigma_g^+$ -Übergangs beim J_2 -Molekül'*, Staatsexamensarbeit, Freiburg, 1977
2. RANK, D.; RAO, B.: *Molecular Constants of the Ground State of J_2* , Journal of Molecular Spectroscopy 13 (1964) p. 34-42
3. STEINFELD, J. ET AL: *Spectroscopic Constants and Vibrational Assignment for the $B\ ^3\Pi_{ou}^+$ State of Jodine*, Journal of Chemical Physics 42 (1965) p. 25-33
4. ZARE, R.: *Calculations of Intensity Distribution in the Vibrational Structure of electric Transitions*, Journal of Chemical Physics 40 (1964) p. 1934- 1944
5. <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4/>, Vorlesungsskript Kapitel III

Weiterführende Literatur

Zur Theorie des Jod-Moleküls:

6. HELLWEGE, K.H.: *Einführung in die Physik der Moleküle*, Kap. A, B, C, D, E.12, F.14 bis F.17, Springer Verlag, 1974 (komprimierte Darstellung)
7. DEMTRÖDER: *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*, Kapitel 9, 10
8. KING, G.W.: *Spectroscopy and Molecular Structure*, Kap. 4.1., 4.2., 4.3.; 5.1. bis 5.12; 6.1, 6.10 bis 6.17, Holt, Rinehardt and Winston, New York, 1964
9. HERZBERG, G.: *Spectra of Diatomic Molecules*, Kap. (II); III 1.(a), (b); 2.(a) bis (e); IV 1.; 2. bis Seite 157; 3. bis Seite 172; 4.(a) bis Seite 202; (gute, aber ausführliche und zeitraubende Darstellung)
10. RANK, D.H.; RAO, B.S.: *Molecular Constants of the Ground State of J_2* , die dem Versuch beiliegenden Paper enthalten Molekülkonstanten zum Vergleich
11. STEINFELD, J. ET AL: *Spectroscopic Constants and Vibrational Assignment for the $B\ ^3\Pi_{ou}^+$ State of Jodine*, Journal of Chemical Physics 42 (1965) p. 25-33
12. <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4/>, Kapitel III und IV

Zur spektroskopischen Methode:

13. BORN, M.: *Optik - Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie*, Springer-Verlag, Berlin, 1985
14. ALONSO, M.; FINN, E.: *Fundamental University Physics II, Fields and Waves*, Kap. 23.5; Addison-Wesley, 1968