

UV/VIS-Spektroskopie von I₂

Esther Öhlschlägel und Christopher Regali

May 30, 2010(SS2010)

Contents

1	Theorie	2
1.1	Makroskopische Betrachtung (Lambert-Beer-Gesetz)	2
1.2	Quantenphysikalische Betrachtung	2
1.2.1	Dipole	2
1.2.2	Statistik	3
1.3	Franck-Condon-Prinzip	3
1.4	Morse-Potential	3
2	Zielsetzung	5
3	Auswertung	6
3.1	DesLandres Tabelle	7
3.2	Birge-Sponer-Plot	8
3.3	Bestimmung von $\tilde{\nu}_e'$ und χ_e'	8
3.4	Bestimmung von $\tilde{\nu}_e''$ und χ_e''	9
3.5	Bestimmung von D'_0	10
3.5.1	Graphisch	10
3.5.2	Rechnerisch	10
3.6	Bestimmung der Grundzustandsdissoziationsenergie D''_0	11
3.7	Die Kraftkonstanten f' und f''	11
3.8	Die Morse-Potentialfunktionen	12
3.8.1	Bestimmung von D'_e , D''_e , α' und α''	12
3.8.2	Die Lage der Schwingungsniveaus	13
3.8.3	Abstand der Potentialkurven	13
3.8.4	Die Morsefunktion	14
3.9	Die Besetzungszahlen	15
4	Diskussion	16
5	Literaturverzeichnis	17
6	Anhang	17

1 Theorie

1.1 Makroskopische Betrachtung (Lambert-Beer-Gesetz)

Generell kann man elektronisch nur Schwingungen anregen bei denen sich das Dipolmoment ändert.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon cl} \quad (\text{Lambert-Beer-Gesetz})$$

Makroskopisch kann man dieses Gesetz benutzen, um die Absorption von Licht in Materie zu berechnen. Man kann es leicht wie folgt herleiten:

$$\begin{aligned} -dI &= k \cdot I \cdot dx \\ \int \rightarrow \\ \Rightarrow \ln \frac{I_0}{I} &= k \cdot l \\ \xrightarrow{k=\epsilon \cdot c \cdot \exp()} \\ \Rightarrow \frac{I}{I_0} &= e^{-\epsilon cl} \end{aligned} \quad (1)$$

Die einzige Annahme für die Herleitung war $\frac{dI}{dx} = \text{const} \cdot I$, welche in der Natur oft vorkommt, und sich mit den Experimenten deckt.

1.2 Quantenphysikalische Betrachtung

1.2.1 Dipole

Eine quantenmechanische Absorption setzt mindestens ein Dipolmoment voraus. Ohne ein solches ist keinerlei Wechselwirkung mit elektromagnetischen Wellen möglich. Ein Molekül kann durch mehrere Anregungen sein Dipolmoment ändern. Beispielsweise:

- Rotation
- Schwingung

Die Rotation setzt jedoch voraus, dass das Molekül ansich bereits ein Dipol ist. Bei der Schwingung ist dies anders. Ein schwingendes zweiatomiges Molekül kann durch die Veränderung des Schwingungszustands den Kernabstand verändern und damit den Ladungsschwerpunkt verschieben. Dies induziert immer eine Änderung des Dipolmoments. Daher können auch unpolare Moleküle, wie das hier vermessene I_2 -Molekül durch Schwingung elektromagnetisch Wechselwirken. Außerdem ist ein I_2 -Molekül relativ schwer, das Trägheitsmoment der Rotation ist also hoch. Die Rotationsbanden rücken so eng zusammen, dass man sie mit dem verwendeten Spektrometer einfach nicht mehr vermessen könnte. Deshalb beschränken wir uns hier ausschliesslich auf die Schwingungszustände.

1.2.2 Statistik

Es gibt noch eine weitere Voraussetzung für die Absorption: Um Teilchen von E_g nach E_e anzuheben muss eine zunächst überhaupt eine große Menge an Teilchen im Zustand E_g vorliegen. Für diese einfachen Prozesse bei hohen Temperaturen bietet sich immer ein Rückgriff auf die thermodynamische Statistik und damit auf die Boltzmannverteilung an:

$$N_i \propto N \cdot e^{\frac{E_i}{k_b \cdot T}} \quad (\text{Boltzmann-Verteilung})$$

Auf ein Ensemble angewendet und durch die Gesamtzahl geteilt ergeben sich folgende Gleichungen:

$$f_i = \frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z} = g_j \exp\left(\frac{-\epsilon_i}{kT}\right) \quad (2)$$

Mit Z der Zustandssumme, die für Rotation oder Vibration jeweils unterschiedlich aussieht. Für die Vibration ergibt sie sich wie folgt:

$$Z_{vib} = \frac{\exp\left(\frac{-hc\tilde{\nu}}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-hc\tilde{\nu}}{kT}\right)} \quad (3)$$

Die Rotation wird hier nicht angeführt, da sie, wie bereits erwähnt, mit unseren Methoden nicht vermessen werden kann und daher die Auswertung nicht nötig ist. Was für unsere Statistik noch fehlt, ist der Energieeigenwert, der sich wie folgt ergibt. Man setzt hierzu die Formel für $\tilde{\nu}_e''(v)$ in die ϵ_i Formel ein:

$$\epsilon_i = hc\tilde{\nu}(v'') = hc \left[\tilde{\nu}_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e'' \chi_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (4)$$

1.3 Franck-Condon-Prinzip

Da die Geschwindigkeiten der elektronischen Anregung viel größer ($10^{-15} \text{ s} \leftrightarrow 10^{-13} \text{ s}$) sind, als eine Kernschwingungsperiode, ändert sich der Kernabstand während der Anregung praktisch nicht. Daher kann man eine Anregung als eine vertikale Linie zwischen den Zuständen einzeichnen. Daher sind Anregungen bevorzugt, wo sich die Amplitudenquadrate bei gleichem Kernabstand am besten überlappen. (Siehe Fig. 1).

1.4 Morse-Potential

Das Morsepotential ist eine Näherung für die anharmonische Oszillation zweiatomiger Moleküle. Die Formel dafür lautet:

$$E(\Delta r) = D_e [1 - \exp(-\alpha \Delta r)]^2 \quad (\text{Morse-Potential})$$

Mit: $\Delta r = r - r_0$ wobei r der Kernabstand und r_0 der Gleichgewichtsabstand ist. D_e ist die Dissoziationsenergie und α ein Maß für die Krümmung der Kurve sowie die Energieeigenwerte.

Damit, und mit dem Franck-Condon-Prinzip, ergibt sich für die Anregungsfrequenzen folgende Gleichung:

$$\tilde{\nu}_{v',v''} = \sigma_e + \tilde{\nu}_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e' \chi_e'' \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 + \tilde{\nu}_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + \tilde{\nu}_e'' \chi_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (5)$$

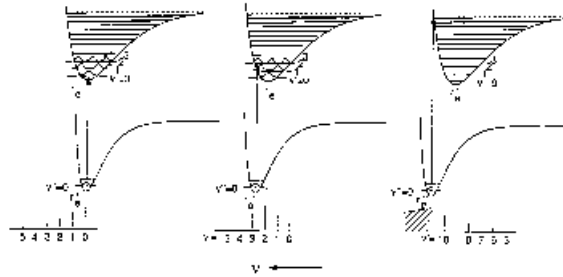


Figure 1: Anregung nach dem Franck-Condon-Prinzip

Aufgrund der hohen Masse des Jod-Moleküls und der schwachen Bindung muss man hier beachten, dass bei Raumtemperatur nicht nur $v'' = 0$ besetzt ist, sondern auch noch $v'' = 1$ und $v'' = 2$. Zu welchen Teilen genau werden wir in der Auswertung mithilfe der Statistik klären.

2 Zielsetzung

Hier noch einmal die Arbeitsanweisungen, welche auch im Skript zu finden sind, zusammengefasst:

1. Erstellung einer Deslandres-Tafel
2. Berechnung der Gleichgewichtsschwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}'_e$ und $\tilde{\nu}''_e$ und der Anharmonizitätskonstanten χ'_e und χ''_e
3. Berechnung der Dissoziationsenergie D'_0 des I_2 im Zustand B
4. Berechnung von D''_0 im Zustand X
5. Berechnung der harmonischen Kraftkonstanten f' und f'' des I_2 im angeregten Zustand B sowie im nichtangeregten Zustand X
6. Berechnung der Morsepotentialfunktion der Zustände B und X im Intervall $-0.4\text{\AA} \leq \Delta r \leq 2.5\text{\AA}$
7. Berechnung der Lage der Schwingungsniveaus $v'' = 0, 1, 2$ und $v' = 0, 1, 2, 10, 20, 30, 40$
8. Grafische Bestimmung des Abstands der Potentialkurven
9. Ableitung der Lage der Potentialkurven anhand der Bandenintensitäten der Übergänge $v'' = 0 \rightarrow v'$
10. Bestimmung des Bindungsabstandes r'_e im elektronisch angeregten Zustand
11. Berechnung der prozentualen Besetzungszahlen der Schwingungszustände $v'' = 0, 1, 2$

3 Auswertung

Mit einem UV/VIS-Spektrometer wurde das Absorptionsspektrum von gasförmigem Iod aufgenommen. Die Messküvette wurde dazu auf etwa 40°C gebracht, um einen höheren Anteil des Iods zu sublimieren. Anschließend wurde die Absorption im Wellenlängenbereich von 500 nm bis 650 nm aufgenommen. Zur Auswertung wurden die Peaks aus der Tabelle im Anhang ihren jeweiligen Anregungen zugeordnet. Dies wurde wie folgt durchgeführt:

Zunächst wurden alle Wellenlängen λ in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ umgerechnet. Anschließend wurden charakteristische Peaks für Anregungen aus den Grundniveaus heraus gesucht. Diesen wurde mithilfe von Literaturwerten anschließend der passende angeregte Zustand zugewiesen. Von diesen "Köpfen" aus wurde nun nach rechts und links durchnummeriert. Aus den Wellenzahlen der Peaks wurde anschließend die DeLandres Tabelle erstellt.

3.1 DesLandres Tabelle

<i>DesLandres Tabelle</i>				----- Differenzen -----			
<i>v'</i>	<i>v''</i>	0	1	2	0	1	2
	-	-	-	-			
8 -							
9 -							
10 -							
11 -				16575			106
12 -				16681			106
13 -				16787			104
14 -	17318			16891	100		101
15 -	17418	17205		16992	100	98	
16 -	17518	17303			96	97	
17 -	17614	17400			96	96	
18 -	17710	17496			92	93	
19 -	17802	17589			92	93	
20 -	17894	17682			90	88	
21 -	17984	17770			88	88	
22 -	18072	17858			85	85	
23 -	18157	17943			83	84	
24 -	18240	18027			81	82	
25 -	18321	18109				79	
26 -		18188				79	
27 -		18267				75	
28 -		18342					

Figure 2: DesLandres Tabelle

\mathbf{v}^3+1	$\Delta\tilde{\nu}$	\mathbf{v}^3+1	$\Delta\tilde{\nu}$
11	106	19	92.5
12	106	20	89
13	104	21	88
14	101	22	85
15	99	23	83.5
16	96.5	24	81.5
17	96	25	79
18	92.5	26	79
		27	75

Table 1: Finaler Datensatz für lineare Regression

3.2 Birge-Sponer-Plot

Aus dieser Tabelle kann nun ein Birge-Sponer-Plot erstellt werden, indem man die Differenzen der Wellenzahlen gegen die Anregungsschwingungszustände aufträgt. Normalerweise könnte man für jeden der drei Grundzustände eine lineare Regression durchführen. Dies ist hier aber nicht sinnvoll, da aus der Theorie folgt, dass die Geradengleichungen identisch wären. Daher bietet es sich an, die Differenzen zu mitteln und eine Regression mit dem daraus resultierenden großen Datensatz durchzuführen. Die Regression wird dadurch genauer, und die Fehlerabschätzung durch die Least-Squares-Methode besser. Der finale Datensatz mit dem Regression durchgeführt wurde, findet sich in Tabelle 1 (s. S. 8). Die grafische Auftragung der Messwerte und der Regressionsgeraden findet sich in Figure 3 (s. S. 18).

3.3 Bestimmung von $\tilde{\nu}_e'$ und χ_e'

Die lineare Regression mit GNUPlot liefert für $f(x) = a \cdot x + b$ einen sehr guten Parametersatz, welcher in Tabelle 2 zu finden ist.

Variable	Wert	S_{abs}	S_{rel}
a	-1.962	0.039	1.97
b	128.661	0.76	0.6

Table 2: Finaler Regressionsparametersatz aus GNUPlot

Damit ergibt sich $\tilde{\nu}_e'$ direkt mit statistischen Fehlern aus dem Achsenabschnitt zu:

$$\tilde{\nu}_e' = (128.66 \pm 0.76) \text{ cm}^{-1} \quad (6)$$

Für die Berechnung von χ_e' ergibt sich:

$$\chi_e' = -\frac{a}{2 \cdot \tilde{\nu}_e'} = 0.00762 \quad (7)$$

Die Fehler für diesen Wert lassen sich mit der Gaußschen Fehlerfortpflanzung ermitteln:

$$s_X = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial x_i} \cdot s_{xi} \right)^2} \quad (\text{Gau\ss'sches Fehlerfortpflanzungsgesetz})$$

Wendet man dies auf Gleichung 7 an, so erh\u00e4lt man:

$$s_{\chi_e} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{2 \cdot \tilde{\nu}_e'} \right)^2 + \left(\frac{a \cdot s_{\tilde{\nu}_e}}{4 \cdot \tilde{\nu}_e'^2} \right)^2} = 0.00023 \quad (8)$$

Damit ergibt sich die gesamte Suszeptibilit\u00e4t zu:

$$\chi_e' = 0.00762 \pm 0.00023 \quad (\text{Suszeptibilit\u00e4t})$$

3.4 Bestimmung von $\tilde{\nu}_e''$ und χ_e''

Hierzu braucht man die Differenz der Spalten in den einzelnen Zeilen der Deslandrestabelle (s. Fig. 2 auf S. 7). Errechnet man alle m\u00f6glichen Werte und mittelt diese, so erh\u00e4lt man folgendes Ergebnis:

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} &= 213.5 \\ \Delta \tilde{\nu}_{1 \rightarrow 2} &= 213 \end{aligned} \quad (9)$$

Nun folgt aus dem Skript:

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{\nu}'' &= \tilde{\nu}_{v'+1, v''}'' - \tilde{\nu}_{v'+1, v''+1} \\ &= \tilde{\nu}_{v', v''} - \tilde{\nu}_{v', v''+1} \\ &= \tilde{\nu}_e'' - 2 \cdot \tilde{\nu}_e'' \chi_e'' (v'' + 1) \end{aligned} \quad (10)$$

Setzt man nun $\nu'' = 0, 1$ in Gleichung 10 ein, ergibt sich folgendes lineares Gleichungssystem:

$$\Delta \tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} = \tilde{\nu}_e'' - 2 \tilde{\nu}_e'' \chi_e'' = 213.5 \quad (11)$$

$$\Delta \tilde{\nu}_{1 \rightarrow 2} = \tilde{\nu}_e'' - 2 \tilde{\nu}_e'' \chi_e'' = 213 \quad (12)$$

Das sind zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten, aus diesem Grund kann das System sofort gel\u00f6st werden zu:

$$\tilde{\nu}_e'' = 2 \cdot \Delta \tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} - \Delta \tilde{\nu}_{1 \rightarrow 2} = 214 \text{ cm}^{-1} \quad (13)$$

$$\chi_e'' = \frac{1}{4} \cdot -\frac{\Delta \tilde{\nu}_{1 \rightarrow 2}}{4 \cdot \tilde{\nu}_e''} = 0.0622 \quad (14)$$

Den Fehler kann man abermals mit dem Gau\ss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz bestimmen. Da f\u00fcr $\Delta \tilde{\nu}_{1 \rightarrow 2}$ nur ein Wert vorliegt, kann hier keine Standardabweichung berechnet werden. F\u00fcr $\Delta \tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1}$ liegt die Standardabweichung bei $s_{\Delta \tilde{\nu}_{1 \rightarrow 2}} = 0.97$. Nach Gau\ss ergibt sich folgender Fehler:

$$s_{\tilde{\nu}_e''} = \sqrt{(2 \cdot s_{\Delta \tilde{\nu}_{1 \rightarrow 2}})^2} = 2 \text{ cm}^{-1} \quad (15)$$

$$s_{\chi_e''} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \tilde{\nu}_{1 \rightarrow 2}}{16 \cdot \tilde{\nu}_e''^2} \right)^2} = 0.01 \quad (16)$$

Damit ergeben sich die Endergebnisse zu:

$$\tilde{\nu}_e'' = (214 \pm 2) \text{ cm}^{-1} \quad (17)$$

$$\chi_e'' = 0.06 \pm 0.07 \quad (18)$$

3.5 Bestimmung von D'_0

3.5.1 Graphisch

Da die Dissoziationsenergie D'_0 der Fläche unter dem Birge-Sponer-Plot entspricht, kann man sie einfach durch Integration der Regressionsgeraden erhalten. Eine komplizierte Summation wie im Skript vorgeschlagen ist hierzu nicht nötig:

$$\begin{aligned}
 f(x) &= a \cdot x + b \\
 &\Rightarrow \int \Rightarrow \\
 F(x) &= \frac{1}{2}a \cdot x^2 + b \cdot x \\
 &\Rightarrow [\text{Auswerten}] \Rightarrow \\
 D'_0 &= [0.5 \cdot a \cdot x^2 + b \cdot x]_0^{f(x)=0} \\
 D'_0 &= 4218.86
 \end{aligned} \tag{19}$$

Der Fehler darauf ist hierbei gegeben durch die Gaußfehlerfortpflanzung auf den Endwert der Stammfunktion:

$$s_{D'_0} = \sqrt{(x \cdot s_a)^2 + s_b^2} = 2.6 \text{ cm}^{-1} \text{ (mit } x = 65.5) \tag{20}$$

Damit ergibt sich die graphisch bestimmte Dissoziationskonstante zu:

$$D'_0 = (4219 \pm 3) \text{ cm}^{-1} \tag{21}$$

3.5.2 Rechnerisch

Die andere Methode die Dissoziationsenergie D'_0 zu bestimmen ist die folgende. Man benutzt Gleichung 10 um sie einer "Quasigrenzwertbetrachtung" zu unterziehen. Setzt man in diese Gleichung $v' = n$ ein, so dass von $v' = n - 1$ zu $v' = n$ das Molekül dissoziiert, dann muss $\Delta \tilde{v}' = 0$ gelten! Daraus folgt:

$$0 = \tilde{v}'_e - 2 \cdot \tilde{v}'_e \chi'_e (n + 1) \tag{22}$$

Die gesamte Dissoziationsenergie D'_0 ist also gegeben durch die Energiedifferenz zwischen dem tiefsten angeregten Zustand und dem dissoziierten Zustand. Dies lässt sich wie folgt schreiben:

$$D'_0 = \tilde{E}'_n - \tilde{E}'_0 = \tilde{v}'_e n - \tilde{v}'_e \chi'_e n^2 - \tilde{v}'_e \chi'_e n \tag{23}$$

Setzt man dieses Ergebnis in Gleichung 22 ein, ergibt sich:

$$D'_0 = \frac{\tilde{v}'_e}{4} (\chi'^{-1}_e - 2) = 4167.9 \text{ cm}^{-1} \tag{24}$$

Der Fehler lässt sich hier wie folgt durch Gauß'sche Fehlerfortpflanzung ermitteln:

$$s_{D'_0} = \sqrt{[0.25 \cdot (\chi'^{-1}_e - 2) \cdot s_{\tilde{v}'_e}]^2 + \left[\frac{\tilde{v}'_e}{4} \cdot \left(\frac{1}{2 \cdot \chi'^2_e} - 2 \right) \cdot s_{\chi'_e} \right]^2} = 216.4 \text{ cm}^{-1} \tag{25}$$

Damit ergibt sich die rechnerische Dissoziationskonstante zu:

$$D'_0 = (4168 \pm 216) \text{ cm}^{-1} \tag{26}$$

3.6 Bestimmung der Grundzustandsdissoziationsenergie D''_0

Zur Bestimmung der Grundzustandsdissoziationsenergie D''_0 macht man sich zu Nutze, dass die Konvergenzgrenze $E^* = D'_0 + \tilde{\nu}_{0,0}$ ist. $\tilde{\nu}_{0,0}$ lässt sich aus jeder Bande der ersten Serie der Deslandres-Tafel wie folgt bestimmen:

$$\tilde{\nu}_{0,0} = \tilde{\nu}_{v',0} - (\tilde{E}'_{v'} - \tilde{E}'_0) \quad (27)$$

Daraus folgt:

$$E^* = D'_0 + \tilde{\nu}_{v',0} - \tilde{\nu}'_e(v' + 0.5) + \tilde{\nu}'_e \chi'_e(v' + 0.5)^2 + \frac{\tilde{\nu}'_e}{2} - \frac{\tilde{\nu}'_e \chi'_e}{4} \quad (28)$$

Diese E^* können nun für jede Bande bestimmt und ausgerechnet werden. Dies wurde in Tabelle 3 (s. S. 11) durchgeführt. Als Fehler wird hier die Standardabweichung dem Gaußfehler vorgezogen, da die Population ausreichend mächtig ist und die Gaußfehler der eingehenden Größen teilweise ungenau sind.

v'	$\nu_{v',0}$	E^*
14	17318	19940
15	17418	19940
16	17518	19943
17	17614	19944
18	17710	19946
19	17802	19947
20	17894	19949
21	17984	19951
22	18072	19954
23	18157	19955
24	18240	19957
25	18321	19958
Mittelwert:		19949
Stdabw:		6.3

Table 3: Energietabelle

Die Konvergenzgrenze ergibt sich also zu:

$$E^* = (19949 \pm 6.3) \text{ cm}^{-1} \quad (29)$$

Nun kann man direkt D''_0 berechnen:

$$\begin{aligned} D''_0 &= E^* - E(A^*) \\ &\xrightarrow{\leftarrow E(I^*) = 7599 \text{ cm}^{-1} \rightarrow} \\ &= (12350 \pm 6.3) \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (30)$$

3.7 Die Kraftkonstanten f' und f''

Für den harmonischen Oszillator gilt folgender Zusammenhang:

$$\nu_{\text{harm}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (31)$$

Nun trifft man die Näherung, dass das Molekül sich wie ein harmonischer Oszillator verhält. Dies verändert die Formel zu:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_e &= \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \\ \Leftrightarrow \\ f &= 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}_e^2 \mu\end{aligned}\tag{32}$$

Mit μ der reduzierten Masse von Iod:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_I^2}{2m_I} = \frac{m_I}{2} = 63.45 \text{ u} = 1.05 \cdot 10^{-25} \text{ kg}\tag{33}$$

Damit ergeben sich die Kraftkonstanten zu:

$$f' = 6.18 \cdot 10^{-7} \frac{N}{m}\tag{34}$$

$$f'' = 1.71 \cdot 10^{-6} \frac{N}{m}\tag{35}$$

Die Fehler darauf lassen sich wieder durch Gauß'sche Fehlerfortpflanzung ermitteln:

$$s_{f'/f''} = 8\pi^2 c^2 \mu s_{\tilde{\nu}_e'/\tilde{\nu}_e''} = (4 \cdot 10^{-8} / 2 \cdot 10^{-8}) \frac{N}{m}\tag{36}$$

Damit kann man f' und f'' final angeben als:

$$f' = (6.18 \pm 0.4) \cdot 10^{-7} \frac{N}{m}\tag{37}$$

$$f'' = (1.71 \pm 0.02) \cdot 10^{-6} \frac{N}{m}\tag{38}$$

3.8 Die Morse-Potentialfunktionen

Die Verlauf der potentiellen Energie zweiatomiger Moleküle, wie etwa I_2 , wird näherungsweise durch das Morse-Potential beschrieben:

$$E = D_e [1 - \exp(-\alpha \Delta r)]^2\tag{39}$$

3.8.1 Bestimmung von D'_e , D''_e , α' und α''

D_e ist hierbei die Dissoziationsenergie, bezogen auf das Minimum der Potentialkurve. Diese liegt bei E_0 höher als D_0 . Man kann sie mit folgender Gleichung bestimmen:

$$D_e = D_0 + \frac{1}{2} \tilde{\nu}_e - \frac{1}{4} \tilde{\nu}_e \chi_e\tag{40}$$

Die Fehler werden erneut durch Gaußfehler ermittelt:

$$s_{D_e} = \sqrt{\left[\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} \chi_e \right) \cdot s_{\tilde{\nu}_e} \right]^2 + \left[\frac{1}{4} \tilde{\nu}_e \cdot s_{\chi_e} \right]^2}\tag{41}$$

Für die α' und α'' Konstanten gilt:

$$\alpha = 0.12177 \cdot \tilde{\nu}_e \cdot \sqrt{\frac{\mu}{D_e}} \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}\tag{42}$$

Der Fehler ergibt sich hier zu:

$$s_\alpha = \sqrt{\left[1.2177 \cdot 10^7 \sqrt{\frac{\mu}{D_e}}\right]^2 \cdot s_{\tilde{\nu}_e}^2 + \left[6.0886 \cdot 10^6 \tilde{\nu}_e \mu \cdot \left(\sqrt{\frac{\mu}{D_e}} \cdot D_e^2\right)^{-1}\right]^2 \cdot s_{D_e}^2} \quad (43)$$

Damit ergeben sich diese zu:

$$\begin{aligned} D'_e &= (4232 \pm 211) \text{ cm}^{-1} \\ D''_e &= (12453 \pm 465) \text{ cm}^{-1} \\ \alpha' &= (1.918 \pm 0.204) \text{ cm}^{-1} \\ \alpha'' &= (1.860 \pm 0.322) \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (44)$$

3.8.2 Die Lage der Schwingungsniveaus

Mit folgender Formel wurde Tabelle 4 erstellt:

$$\tilde{\nu}(v) = \tilde{\nu}_e(v + \frac{1}{2}) - \tilde{\nu}_e \chi_e(v + \frac{1}{2})^2 \quad (45)$$

\mathbf{v}'	$\mathbf{E} [\text{cm}^{-1}]$	$s_E [\text{cm}^{-1}]$	\mathbf{v}''	$\mathbf{E} [\text{cm}^{-1}]$	$s_E [\text{cm}^{-1}]$
0	64.1	2.0	0	103.3	3.5
1	190.8	6.0	1	290.6	9.7
2	315.5	10.0	2	452.3	15.2
10	1242	40			
20	2226	70			
30	3012	95			
40	3602	113			

Table 4: Lage der Schwingungsniveaus

3.8.3 Abstand der Potentialkurven

Mit $E(v''=0)$ kann der Abstand zwischen den Minima σ_e der Potentialkurven des angeregten und des nichtangeregten Zustands berechnet werden.

$$\sigma_e = \tilde{\nu}_{v',0} - \tilde{\nu}'_e(v' + \frac{1}{2}) + \tilde{\nu}'_e \cdot \chi'_e(v' + \frac{1}{2}) + E(v'' = 0) \quad (46)$$

Der Fehler dazu:

$$s_{\sigma_e} = \sqrt{[s_{E(v''=0)}]^2 + [(v' + \frac{1}{2}) + \chi'_e(v' + \frac{1}{2})]^2 \cdot s_{\tilde{\nu}'_e}^2 + [\tilde{\nu}'_e(v' + \frac{1}{2})]^2 \cdot s_{\chi'_e}^2} \quad (47)$$

Das Ergebnis zeigt Tabelle 5.

Die Fehler werden hier der Statistik entnommen, welche der Gaußfortpflanzung vorgezogen wird. Damit ergibt sich die Differenz zu:

$$\sigma_e = (15388 \pm 132) \text{ cm}^{-1} \quad (48)$$

v'	ν	σ
14	17318	15570
15	17418	15543
16	17518	15515
17	17614	15483
18	17710	15452
19	17802	15416
20	17894	15381
21	17984	15343
22	18072	15303
23	18157	15261
24	18240	15216
25	18321	15169
	MW:	15388
	StdAbw:	132

Table 5: Abstand der Minima

3.8.4 Die Morsefunktion

Die Morsepotentialfunktion ist gegeben durch:

$$E(\Delta r) = D_e[1 - \exp(-\alpha \cdot \Delta r)]^2 \quad (49)$$

Für den elektronisch nicht angeregten Zustand haben wir bereits alle Parameter. Für den angeregten Zustand benötigen wir noch r'_e . Dieser lässt sich durch das Franck-Condon-Prinzip abschätzen. Dieses besagt, dass wir nur die Elektronenverschiebung berücksichtigen müssen. Mit dem Absorbanzmaximum ($v'' = 0 \rightarrow v' = 27$) kann E'_{max} berechnet werden. Die Energie kann man mit der Formel 45 zu $E'_{max} = (2796.7 \pm 88) \text{ cm}^{-1}$ ermittelt werden. Nun kann man die Morse-Gleichung nach Δr umstellen:

$$\Delta r = -\frac{1}{\alpha'} \ln \left(1 + \sqrt{\frac{E'_{max}}{D'_e}} \right) = -0.310 \text{ \AA} \quad (50)$$

Der Fehler ergibt sich nach Gauß zu:

$$\begin{aligned} s_{\Delta r} &= \left[-1/2 \alpha^{-1} \frac{1}{\sqrt{\frac{E'_{max}}{D}}} D_e^{-1} \left(1 + \sqrt{\frac{E'_{max}}{D'_e}} \right)^{-1} \right]^2 s_{E'_{max}}^2 \\ &+ \left[1/2 E'_{max} \alpha^{-1} \frac{1}{\sqrt{\frac{E'_{max}}{D'_e}}} D_e^{-2} \left(1 + \sqrt{\frac{E'_{max}}{D'_e}} \right)^{-1} \right]^2 \cdot s_{D'_e}^2 \quad (51) \\ &= 0.04 \end{aligned}$$

Nun kann man r'_e wie folgt berechnen:

$$r'_e = r_e + |\Delta r| = (2.97 \pm 0.04) \text{ \AA} \quad (52)$$

Nun sind alle Parameter für das Morsepotential bekannt, und man kann die Funktionen plotten. Das Ergebnis ist in Fig. 4 auf Seite 19 dargestellt.

3.9 Die Besetzungszahlen

Da dieses System der Maxwell-Boltzmann-Verteilung gehorcht, kann man mit ihr die Besetzungszahlen der Schwingungszustände berechnen. Dies wird für $v'' = 0, 1, 2$ durchgeführt. Hier gilt für das Besetzungsverhältnis f_i :

$$f_i = \frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z} = g_j \exp\left(\frac{-\epsilon_i}{kT}\right) \quad (53)$$

Z ist hier unsere Zustandssumme. Für die Vibration kann man die Zustandssumme wie folgt angeben:

$$Z_{vib} = \frac{\exp\left(\frac{-hc\bar{\nu}}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-hc\bar{\nu}}{kT}\right)} \quad (54)$$

Nun muss man noch den Energieeigenwert ϵ_i bestimmen:

$$\epsilon_i = hc\bar{\nu}(v'') = hc \left[\tilde{\nu}_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e'' \chi_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (55)$$

Damit ergeben sich die Besetzungszahlen, wie in Tabelle 6 angegeben.

v''	$E(v'')$ [cm^{-1}]	f_i	proz. Besetzung
0	106.95	0.635	63.5
1	319.64	0.235	23.5
2	530.78	0.088	8.8

Table 6: Auswertung der Statistik

Die Besetzung der höheren Zustände ist durch die schwache I-I-Bindung und der großen Masse des Iods möglich. Der Grundzustand ist mit 63.5% am deutlich stärksten besetzt, $v'' = 1$ ist mit 23.5% ebenfalls stark besetzt.

4 Diskussion

Hier soll versucht werden unsere Ergebnisse mit denen der Literatur zu vergleichen. Die Ergebnisse nebst Literaturwerten sind in Tabelle 7 auf Seite 16 aufgelistet. Unsere Auswertungsergebnisse liegen problemlos in der gleichen Größenordnung wie die Literaturwerte. Noch dazu liegen viele innerhalb von ein oder zwei Standardabweichungen. Im Großen und Ganzen scheinen die Messwerte also in Ordnung zu sein, auch wenn sie stellenweise ein wenig mehr, als ihren doppelten Fehler abweichen.

Größe	exp. Wert	McNaught	Herzberg
$\tilde{\nu}'_e / [\text{cm}^{-1}]$	128.7 ± 0.8	132.11	128
$\tilde{\nu}''_e / [\text{cm}^{-1}]$	214 ± 2	213.4	
χ'_e	0.00762 ± 0.0003		
χ''_e	0.06 ± 0.07		3.7
$D'_0 / [\text{cm}^{-1}]$	4219 ± 3	4046	
$D''_0 / [\text{cm}^{-1}]$	12350 ± 7	12244	
$f' / [\text{N/m}]$	62 ± 4	65	
$f'' / [\text{N/m}]$	171 ± 2	170	
$D'_e / [\text{cm}^{-1}]$	4323 ± 211	4112	
$D''_e / [\text{cm}^{-1}]$	12453 ± 465	12244	
$\alpha' \cdot 10^8 / [\text{cm}^{-1}]$	1.981 ± 0.2	1.844	
$\alpha'' \cdot 10^8 / [\text{cm}^{-1}]$	1.86 ± 0.4		
$\sigma_e / [\text{cm}^{-1}]$	15388 ± 132	15730	
$r'_e / [\text{Å}]$	2.97 ± 0.04	2.971	

Table 7: Vergleich der Messwerte mit Literaturwerten

5 Literaturverzeichnis

1. G. Wedler, Lehrbuch der physikalischen Chemie, (Wiley-VCH), 1997.
2. E. Ohmes, J.-U. Weidner, I. Sieckmann-Bock, Physikalisch Chemisches Fortgeschrittenen Praktikum, Universität Freiburg, 2007
3. R. D'alterio, R. Mattson, R. Harris, J. Chem. Educ., 51, 1974, 282-284.
4. I. J. McNaught, J. Chem. Educ., 57, 1980, 101 - 105.
5. G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, 2nd Ed.,

6 Anhang

1. Original Messwerte: Peakliste
2. Original Messwerte: Vier Plots des Absorptionsspektrums

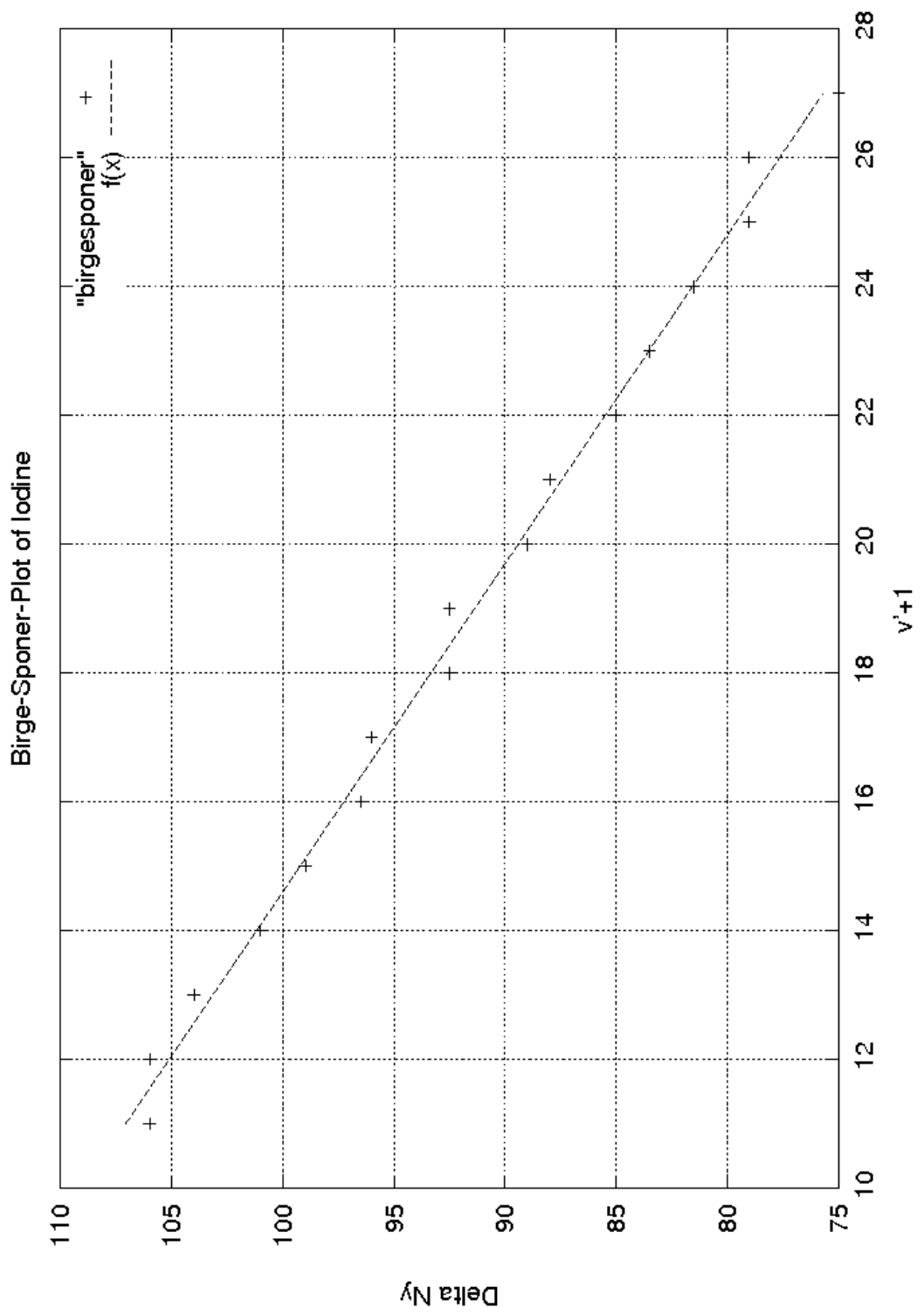


Figure 3: Birge-Sponer-Plot

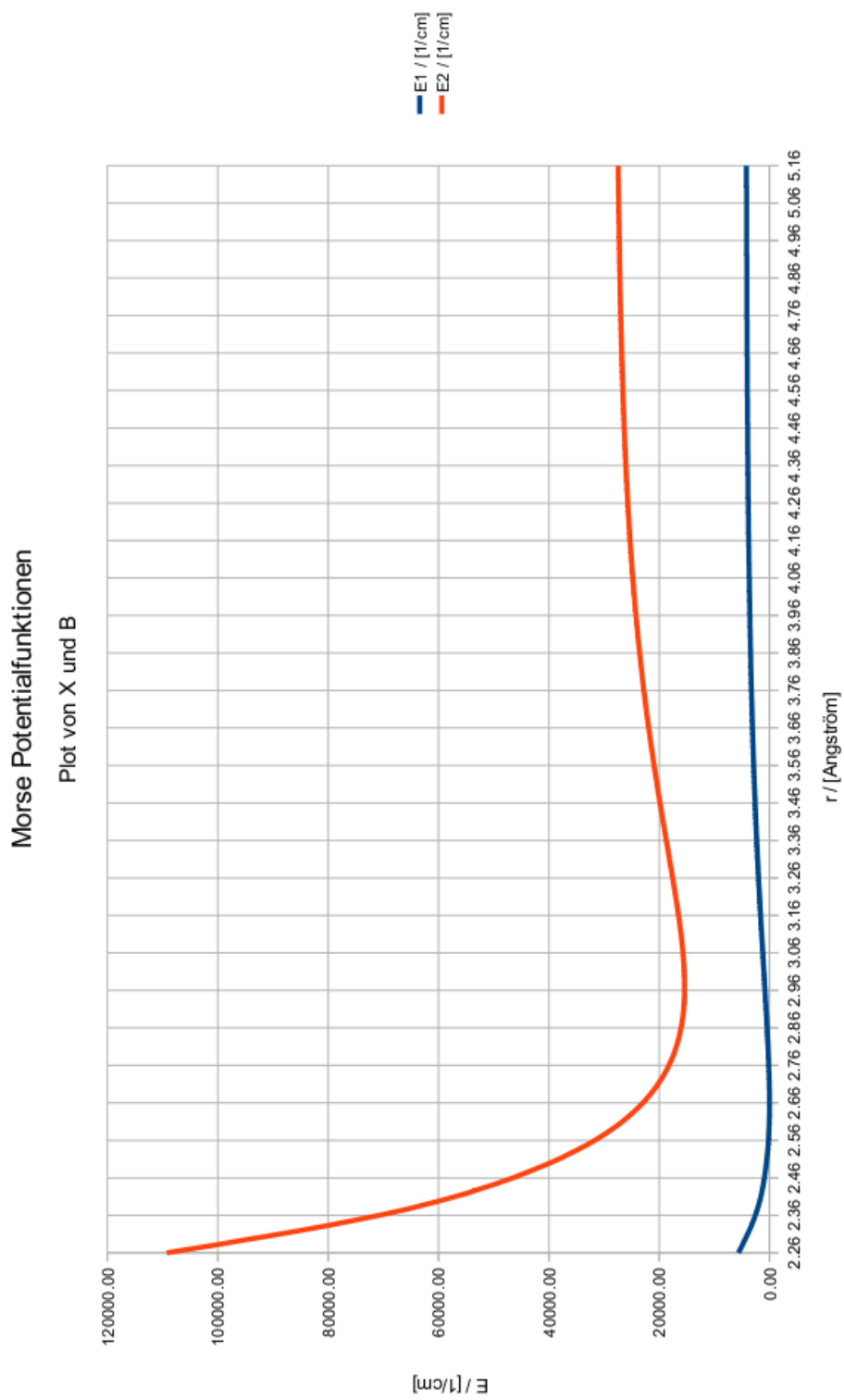


Figure 4: Plot der Morsefunktionen