

Versuch F5: „Polarisierte UV-Spektroskopie-Schwingungsprogression“

1. Problemstellung:

Mit Hilfe der Absorption von linear polarisiertem Licht (linearer Dichroismus) sollen Elektronenübergänge in einem orientierten (geordneten) Ensemble von Molekülen untersucht werden. Dazu dienen Absorptionsmessungen an orientierten Molekülen in gestreckten Folien. Es sollen jeweils eine Messung mit zur Streckrichtung parallel polarisiertem Licht und eine mit zur Streckrichtung senkrecht polarisiertem Licht vorgenommen werden. Die Frequenz des Lichts ist in einem bestimmten Bereich zu variieren, und die Frequenzabhängigkeit der Absorption ist in Form von Schwingungsprogressionen zu analysieren.

2. Theoretische Grundlagen:

Bestrahlt man mehratomige Moleküle mit elektromagnetischer Strahlung im UV-Bereich, so erfolgt Schwingungs- und Elektronenanregung. Dabei gibt es mehrere mögliche, erlaubte Übergänge, die alle mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit angeregt werden. Gemäß dem Franck-Condon-Prinzip ist bei einer Schwingungsanregung derjenige Übergang am wahrscheinlichsten, bei dem die Überlappung der Wellenfunktionen von Grund- und Anregungszustand am besten ist. Den Übergang bei der kleinsten Wellenzahl (ν_{00}) bezeichnet man als 00-Übergang. Bei einer Schwingungsprogression findet man weitere Übergänge ($0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$ usw.) bei folgenden Wellenzahlen:

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_{00} + \nu_i \cdot \bar{\nu}_i, \quad \nu_i = 0, 1, 2, \dots \text{ (Laufzahl)}; \quad i = 1, 2, 3, \dots \text{ (Normalcoordinate)} \quad \mathbf{1}$$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_{00} + \bar{\nu}_j + \nu_k \cdot \bar{\nu}_k, \quad \nu_k = 0, 1, 2, \dots; \quad k = 1, 2, 3, \dots, N-6; \quad k \neq j$$

Haben die Moleküle in der zu vermessenden Lösung eine bestimmte Vorzugsrichtung, so ist die Absorption abhängig vom Winkel zwischen Vorzugsrichtung des Moleküls und der Polarisationssebene des eingestrahlten Lichts. Diese Eigenschaft spiegelt sich im sogenannten Anisotropiegrad R wider, der wie folgt definiert ist:

$$R(\nu) = \frac{E_p(\nu) - E_s(\nu)}{E_p(\nu) + 2E_s(\nu)} \quad \mathbf{2}$$

mit: E_p = E parallel
 E_s = E senkrecht

Born-Oppenheimer-Näherung:

Bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung und Abseparation der Rotationen des Moleküls, kann der nicht-relativistische Hamilton-Operator wie folgt geschrieben werden:

$$\hat{H} = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2 \cdot m_k} \cdot \nabla_k^2 - \frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot \sum_i \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{k>l} \frac{Z_k \cdot Z_l}{R_{kl}} - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{r_{ik}} \right)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne}$$

Er besteht aus der kinetischen Energie der Kerne, der kinetischen Energie der Elektronen und den Coulombwechselwirkungen zwischen Elektron-Elektron-, Kern-Kern- und Elektron-Kern-Paaren.

$\hat{T}_n$: kinetische Energie der Kerne

$\hat{T}_e$: kinetische Energie der Elektronen

$\hat{V}_{ee}$: Coulombwechselwirkung zwischen $e^- - e^-$ - Paaren

$\hat{V}_{nn}$: Coulombwechselwirkung zwischen Kern - Kern - Paaren

$\hat{V}_{ne}$: Coulombwechselwirkung zwischen e^- - Kern - Paaren

- die Indizes k, l beziehen sich auf die Kerne und die Indizes i, j auf die Elektronen
- $r_{ij} = |\underline{r}_i - \underline{r}_j|$, $\underline{r}_i$, $\underline{r}_k$ sind Ortsvektoren der Elektronen bzw. der Kerne

Schwingungsprogressionen:

In Flüssigkeiten kann die Rotationsstruktur nicht mehr aufgelöst werden, so dass ein kontinuierliches Absorptionsspektrum entsteht. Es hat die Form von abfolgenden, breiten Peaks, die man Schwingungsprogressionen nennt.

Anisotropie der Absorption:

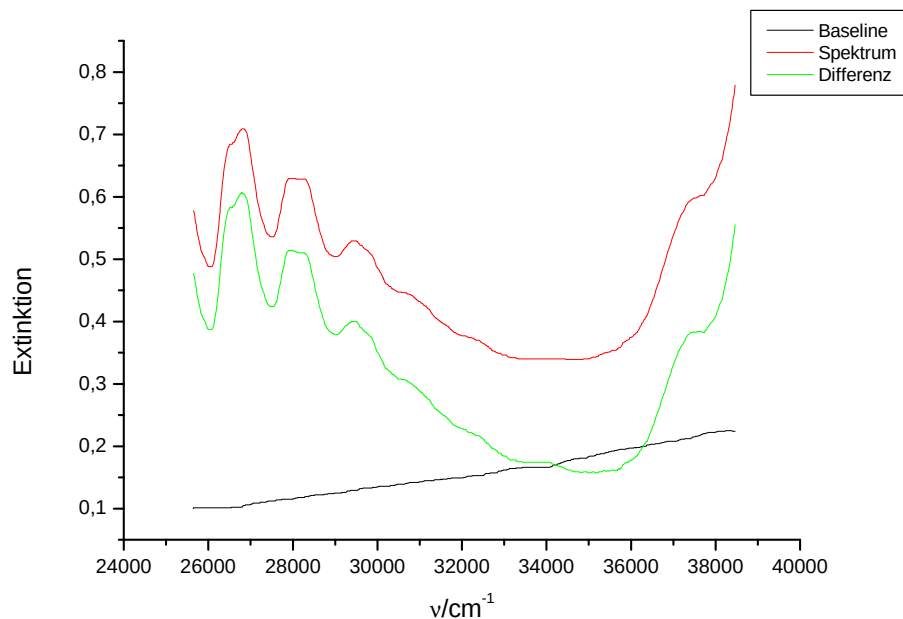
Haben Moleküle keine isotrope Orientierungsverteilung, sondern ihre Ausrichtung korreliert mit der Ausbreitungsrichtung und/oder der Polarisationssebene des Lichts, führt das Skalarprodukt $\underline{E} \cdot \underline{\mu}$ zu einer Winkelabhängigkeit der Absorption. Diese Winkelabhängigkeit erlaubt Rückschlüsse auf die Richtung des Übergangsmomentvektors in einem molekülfesten Koordinatensystem.

3. Versuchsdurchführung:

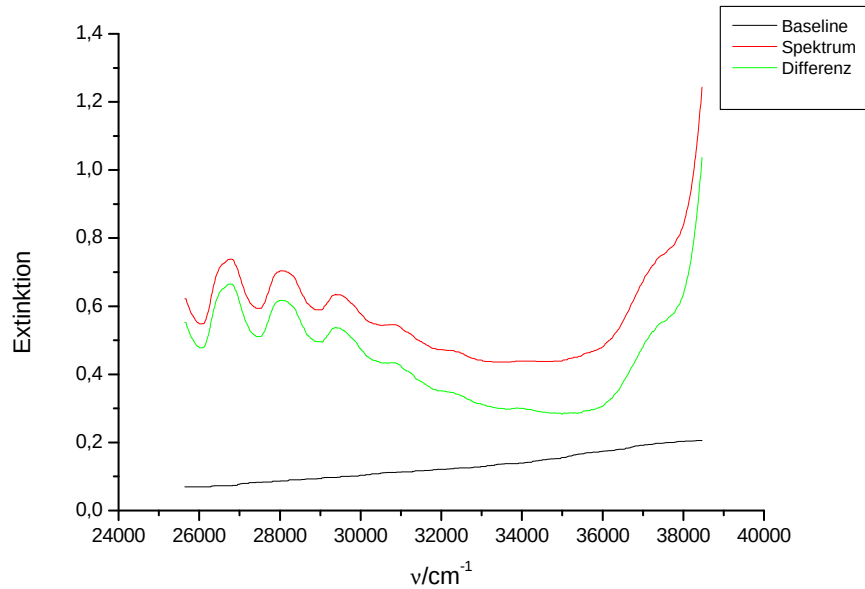
In einer Folienstreckapparatur werden zwei Polyethylenfolien auf das vierfache ihrer ursprünglichen Länge gestreckt. Nach dem Verstrecken der Folien werden diese in einer Folienhalterung befestigt. Eine der zwei Folien wird in den Mess-, die andere in den Vergleichsstrahl des UV-Spektrometers gebracht. Man misst nun die Grundlinie bei zwei verschiedenen Winkelstellungen der Polarisatoren (E-Vektor des linear polarisierten Lichtes parallel bzw. senkrecht zur Streckrichtung der Folie). Für die nächsten Messungen lässt man in eine der beiden Folien (Referenzfolie) 30 Minuten reines Chloroform eindiffundieren, die andere Folie wird über die gleiche Zeitdauer in eine Lösung von 4g Anthracen in einem Liter Chloroform gebracht. Man lässt die Folien trocknen und bringt sie wieder ins UV- Gerät. Man misst nun erneut die Absorption für die beiden vorher eingestellten Winkel (0 und 90°).

4. Auswertung:

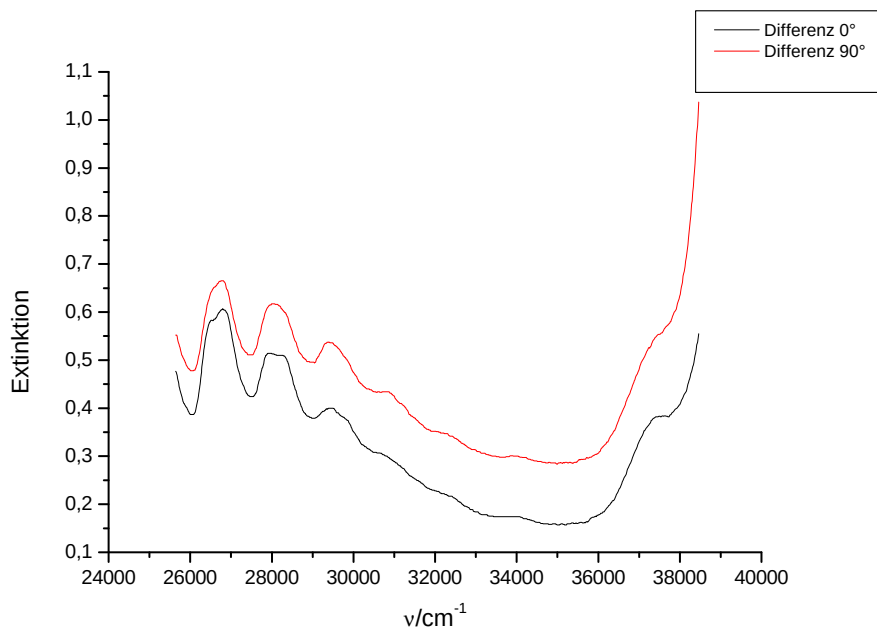
Spektrum von Anthracen bei einem Winkel von 0°. Es ist die Grundlinie zusammen mit dem gemessenen Spektrum und dem Spektrum abzüglich der Grundlinie aufgetragen:



Spektrum von Anthracen bei einem Winkel von 90° . Es ist die Grundlinie zusammen mit dem gemessenen Spektrum und dem Spektrum abzüglich der Grundlinie aufgetragen:

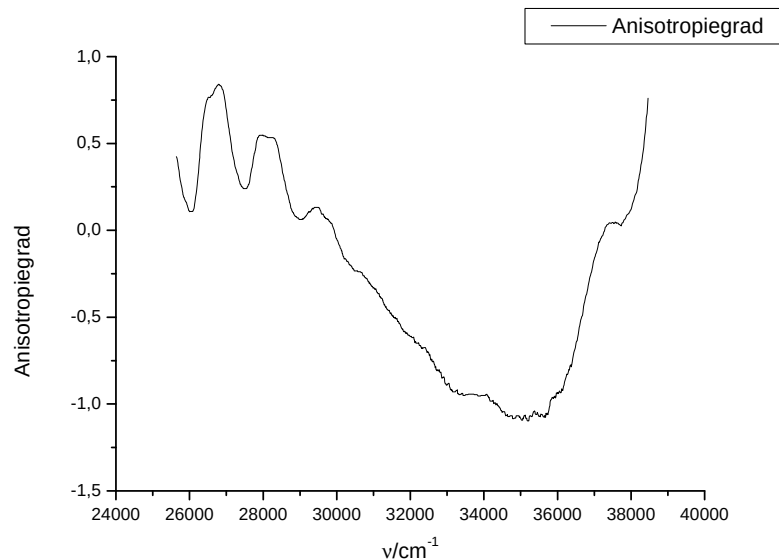


Auftragung beider Differenzspektren in einem Graphen:



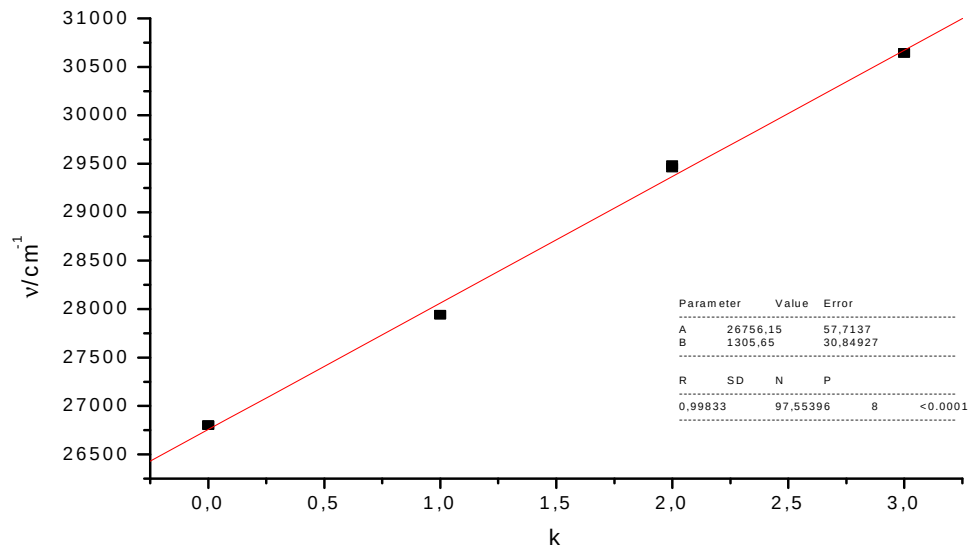
Bestimmung des Anisotropiegrades R:

Der Anisotropiegrad R wurde nach der Formel 2 im Abschnitt "Theoretische Grundlagen" berechnet:

**Analyse der Schwingungsprogressionen:**

Zu jedem Maximum wird die Dipolübergangsmomentrichtung aus dem Anisotropiegrad bestimmt. Hierzu wird zuerst der 00-Übergang festgelegt, welcher durch den langwelligsten Peak gekennzeichnet ist. Man bildet nun Differenzen zwischen den Wellenzahlen der einzelnen Peaks und dem 00-Übergang. Man stellt fest, ob mehrere Differenzen durch Vielfache darstellbar sind, dabei wird die Übergangsmomentrichtung als Hilfsmittel verwendet. Alle Glieder der gleichen Progression haben die gleiche Übergangsmomentrichtung. Man kann so die im Theorieteil beschriebenen Progressionen (Formel 1) aufstellen.

Wellenzahl / cm^{-1}	Differenz / cm^{-1}	k
26802	0	0
27941	1139	1
29485	2683	2
30644	3842	3



Mittels linearer Regression kann man die Gleichung der Ausgleichsgeraden bestimmen:

$$\bar{\nu} = 26756 \text{ cm}^{-1} + 1306 \text{ cm}^{-1} \cdot \nu_k$$

5. Fehlerbetrachtung:

Bei dem Versuch Schwingungsprogressionen können folgende Fehler auftreten:

- unregelmäßige Foliendicke durch ungleichmäßiges strecken
- ungleichmäßige Anthracenkonzentrationsverteilungen auf der Folie
- Konzentrationsfehler bei der Herstellung der Lösung
- Fehler bei der Bestimmung der Maxima aus den Spektren