

Übungen in physikalischer Chemie für B.Sc.-Studierende	
Versuch Nr.: W10	Version 2019 (210819)
Kurzbezeichnung: Polyenspektren	

UV-Absorptionsspektren konjugierter π -Elektronensysteme

Aufgabenstellung

Messen Sie die Absorptionsspektren von vier Diphenylalkenen und ermitteln Sie experimentell und theoretisch die jeweilige Länge ihres (zunehmenden) konjugierten π -Elektronensystems (eindimensionaler Fall eines „Teilchens im Kasten“)!

Grundlagen

Das π -Elektronensystem eines konjugierten Systems - wie verschiedener Azofarbstoffe oder der hier untersuchten Diphenylalkene – kann nach KÜHN in guter Näherung mit dem eindimensionalen Fall eines „Teilchens-im-Kasten“ modelliert werden. Die delokalisierten Elektronen werden vereinfacht als Teilchen betrachtet, die sich unabhängig voneinander entlang der konjugierten Kette von C-Atomen (oder C- und Heteroatomen) in einem eindimensionalen Kasten der Länge L frei bewegen. Für diesen gelten die üblichen Annahmen, d.h. die potentielle Energie sei innerhalb des Kastens konstant oder werde gar gleich Null und gehe außerhalb gegen unendlich. Die quantenmechanische Lösung der diskreten Energieniveaus E_n ergibt sich zu:

$$E = V_0 + \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m L^2} = \frac{\hbar^2 n^2}{8m L^2} + V_0 \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

(\hbar : PLANCK sches Wirkungsquantum, m : Masse des Elektrons, L : Länge des Kastens
 V_0 : potentielle Energie).

Aufgrund des PAULI-Prinzips ergeben sich bei einem konjugierten System mit $2N$ π -Elektronen im Grundzustand N vollständig besetzte Energieniveaus. Die Absorption eines Lichtquants ermöglicht üblicherweise die Anregung eines Valenzelektrons aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO: $n_1 = N$) in das niedrigste unbesetzte (LUMO: $n_2 = N + 1$), so dass für die Energieänderung ΔE gilt:

$$\Delta E = E_{N+1} - E_N = \underbrace{\frac{(N+1)^2 \cdot \hbar^2}{8m_e \cdot L^2}}_{\text{LUMO}} - \underbrace{\frac{N^2 \cdot \hbar^2}{8m_e \cdot L^2}}_{\text{HOMO}} = \frac{(2N+1) \cdot \hbar^2}{8m_e \cdot L^2} = \underbrace{h \cdot \nu}_{\text{Quanten-energie}} = \underbrace{h \cdot c \cdot \tilde{\nu}}_{\text{Term-wert}} = h \cdot c \cdot \frac{1}{\lambda} \quad (2).$$

Die Quantenenergie des (langwelligsten) Absorptionsmaximums wird dann entsprechend Gleichung (2) der Differenz zwischen HOMO- und LUMO- Energien gleichgesetzt und hängt nur noch von N und L ab. Häufig wird statt der Wellenlänge λ deren Kehrwert in cm^{-1} verwendet, der sogenannte Termwert $\tilde{\nu}$, der der Quantenenergie direkt proportional ist. Bei Verlängerung der Kette wird L größer, d.h. alle Niveaus verlieren an Energie, aber da auch N größer wird, werden noch höhere Niveaus wieder besetzt. Da N nur etwa proportional zu L steigt, nimmt die Quantenenergie bei Kettenverlängerung trotzdem ab, und die Absorptionswellenlänge zu. Häufig wird L durch einen Ansatz der Form

$$L = 2m \cdot R + 2L_0 \quad (3)$$

beschrieben. Dabei ist $2m$ die Zahl der C-C-Bindungen in dem konjugierten System zwischen den Phenylringen, R die Länge einer solchen Bindung projiziert auf den Kasten, und L_0 die effektive Länge der Endgruppen, die an die Kette an beiden Seiten anschließen.

Literatur: C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 3. Auflage, 2009, Kap. 3.3
 Peter W. Atkins und Julio de Paula,
 Kurzlehrbuch Physikalische Chemie 4. vollständig überarbeitete Auflage,
 WILEY-VCH Verlag 2008

Vorbereitungsfragen

- Informieren Sie sich über das (BOUGUER-) LAMBERT-BEER'sche Gesetz und die Bedingungen für dessen Gültigkeit.
- Was versteht man unter einem „Chromophor“, einem „Auxo-“, bzw. „Antiauxochrom“ ?
- Welche Verschiebung im Intensitäts-Wellenlänge-Diagramm werden durch die Begriffe „Hypo-“, und „Hyperchromie“ sowie „Hypso-“, und „Bathochromie“ beschrieben ?

Durchführung

Die folgenden Verbindungen werden als Lösung in Küvetten gefüllt.

A: trans-Stilben

B: 1,4-Diphenyl-1,3-butadien

C: 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien

D: 1,8-Diphenyl-1,3,5,7-octatetraen

Messen Sie mit Hilfe der am Spektrometer ausliegenden Betriebs- und Messanleitung für jede dieser Lösungen das UV/VIS-Spektrum im Wellenlängenbereich von 200 nm bis max. 500 nm (Siehe ausführliche Messanleitung am Spektrometer!).

Die anschließende Vorauswertung liefert die Wellenlängen des langwelligsten Energieübergänge (HOMO-LUMO-Übergang) für jedes der Spektren.

Hinweise zur Versuchsauswertung

Unter Verwendung der angegebenen Gleichungen sind die experimentell ermittelten Längen L_{exp} der jeweiligen Potentialkästen (zwischen den Phenylringen!) der vier Verbindungen zu berechnen, über die Anzahl der C-C-Bindungen (zwischen den Phenylringen!) aufzutragen und durch lineare Regression (vgl. Gl. 3) experimentelle Werte für R und L_0 zu ermitteln. Anhand der Strukturformeln sind die theoretischen Längen der Potentialkästen (zwischen den Phenylringen!) aus Literaturwerten (z.B. *H.P.Latscha, H.A.Klein, M.Mutz, Allgemeine Chemie, 10., vollst. überarb. Aufl., Springer, Heidelberg Dordrecht London New York, 2011, S94*) für die C-C-Bindungen zu berechnen. Die Plausibilität des verwendeten Modells ist anhand der relativen Abweichungen zwischen den theoretischen und den ermittelten Längen zu diskutieren.

Nachbereitungsfragen

Ist die Annahme eines konstanten Potentials entlang der konjugierten Doppelbindungen gerechtfertigt?

Welche Aussage trifft das Teilchen-im-Kasten-Modell über die Energie, die man braucht, um ein Elektron vollständig vom Molekül zu entfernen? Ist diese Aussage realistisch? Wie heißt die gesuchte Energie?

Symbole

Symbol	Bezeichnung
λ	Wellenlänge des langwelligsten Absorptionsmaximums
c	Lichtgeschwindigkeit
L	Länge des Potentialkastens zwischen den Phenylringen, aber inkl. der Bindungen zu den Phenylringen
h	Wirkungsquantum
N	Anzahl der π -ElektronenPAARE im konjugierten System <i>zwischen</i> den Phenylringen
m_e	Elektronenmasse
2m	Anzahl der C-C-Bindungen im konjugierten System <i>zwischen</i> den Phenylringen, dabei sind aber die Bindungen zu den Phenylringen einzurechnen und die Gleichwertigkeit der Bindungen anzunehmen.

Anhang: Herleitung von Gleichung 1

Für eine beliebige Welle gilt, dass sich die Auslenkung y sowohl räumlich als auch zeitlich periodisch wiederholt:

$$y=f_1(x,t)=f(x+vt)$$

$$y=f_2(x,t)=f(x-vt)$$

Die Phasengeschwindigkeit v ergibt sich aus der Zeit Δt , die verstreicht, bis der Wert y an einer bestimmten Ortskoordinate erneut erreicht wird und der von der Welle zurückgelegten Strecke, also der Wellenlänge:

$$v = \frac{\lambda}{\Delta t} = \lambda v$$

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{\partial f_1(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial f_2(x,t)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 f_{1,2}(x,t)}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \frac{\partial f_1(x,t)}{\partial t} = v \frac{\partial f_1(x,t)}{\partial(vt)}$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \frac{\partial f_2(x,t)}{\partial t} = -v \frac{\partial f_2(x,t)}{\partial(vt)}$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 f_1(x,t)}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 f_1(x,t)}{\partial(vt)^2}$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 f_2(x,t)}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 f_2(x,t)}{\partial(vt)^2}$$

$$\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 f_{1,2}(x,t)}{\partial vt^2} = \frac{\partial^2 f_{1,2}(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}$$

$$\boxed{\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}}$$

Dies ist die d'Alambert'sche Wellengleichung.

Nach de Broglie kann einem Teilchen mit dem Impuls p eine Materiewelle mit der

Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{p}$ zugeordnet werden.

Da den Elektronen eines π -Elektronensystems nur ein begrenzter Aufenthaltsraum zur Verfügung steht, muss man sie als stehende Wellen betrachten.

Dazu wird die Wellengleichung mit dem Ansatz $y=X(x)T(t)$ gelöst, man erhält dann

$$T(t) \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = \frac{1}{v^2} X(x) \frac{d^2 T(t)}{dt^2}$$

bzw.

$$\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = \frac{1}{T(t)v^2} \frac{d^2 T(t)}{dt^2}$$

Die Dgl. wird erfüllt, wenn beide Seiten stets gleich einer Konstanten sind:

$$\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = \text{const.}$$

$$\frac{d^2 X(x)}{dx^2} - \text{const.} X(x) = 0$$

Diese Differentialgleichung wird von Funktionen erfüllt, die nach zwei Ableitungen wieder dieselbe Form annehmen, z.B. Sin und/oder Cos.

Für eine stehende Welle muss nun $X(x)$ bei $x=0$ *und* bei $x=L$ verschwinden.

Verwendet man als Lösungsansatz den $A \sin(ax)$, erhält man

$$-a^2 A \sin(ax) - \text{const.} A \sin(ax) = 0$$

Daraus folgt:

$$1. a^2 = -\text{const.}$$

$$2. \text{ Wenn außer } \sin(ax) = 0 \text{ auch } \sin(aL) = 0 \text{ sein soll, muss } a = \frac{n\pi}{L} \text{ sein.}$$

Die Lösung lautet nun also:

$$y = A \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right)$$

$$\text{Daraus folgt auch, dass } L = n \frac{\lambda}{2} \text{ sein muss, also } a = \frac{2\pi}{\lambda} \text{ und } \text{const} = a^2 = \frac{4\pi}{\lambda^2}.$$

Die Energie eines Teilchen lässt sich nach

$$E = T(= E_{\text{kin}}) + V(= E_{\text{pot}}) = \frac{m}{2} v^2 + V = \frac{m^2 v^2}{2m} + V = \frac{p^2}{2m} + V$$

darstellen.

Für den Zusammenhang zwischen Impuls und Energie gilt demnach

$$p^2 = 2m(E - V)$$

$$\text{Nach de Broglie ist nun } \lambda^2 = \frac{h^2}{p^2}, \text{ daher } \text{const} = -a^2 = -\frac{4\pi p^2}{h^2} = -\frac{8\pi}{h^2} 2m(E - V)$$

Die eindimensionale zeitfreie Differentialgleichung stehender Materiewellen ergibt nun also

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} - \text{const.}\Psi = 0$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2}{h^2}m(E - V)\Psi = 0$$

$$-\frac{d^2\Psi}{dx^2} - \frac{8\pi^2}{h^2}m(E - V)\Psi = 0$$

$$-\frac{h^2}{2m4\pi^2} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V\Psi = E\Psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V\Psi = E\Psi$$

Dies ist die eindimensionale zeitfreie Schrödinger-Gleichung.

Unter Berücksichtigung der Randbedingungen (Ψ verschwindet für $x=0$ und $x=L$) und der Potentialfunktion $V=\text{const}=V_0$ kommt als Lösungsansatz auch hier wieder die Sinusfunktion in Betracht:

$$\Psi = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

$$\Psi'' = -\frac{n^2\pi^2}{L^2} A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V_0\Psi = E\Psi$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2\pi^2}{L^2} \cancel{A \sin(ax)} + V_0 \cancel{A \sin(ax)} = E \cancel{A \sin(ax)}$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2\pi^2}{L^2} + V_0 = \frac{h^2}{8m} \frac{n^2}{L^2} + V_0$$

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (n_2^2 - n_1^2) = \frac{h^2 n_2^2}{8mL^2} - \frac{h^2 n_1^2}{8mL^2}$$

Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der B.Sc.**Datenblatt: Polyenspektren****Gruppe:****Datum:**..... *Anmeldung nicht vergessen!*

Verbindung	λ_{Max} in
trans-Stilben	(Siehe
1,4-Diphenyl-1,3-butadien	Excel-
1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien	Daten-
1,8-Diphenyl-1,3,5,7-octatetraen	blatt)

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten in das Excel-Formular eingetragen und der Arbeitsplatz übergeben.

.....

(Unterschrift) *Abmeldung nicht vergessen!*