RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

Theoretische Chemie
Praktikum für Fortgeschrittene

V04: Theoretische UV/VIS-Spektroskopie

Gunnar Schmitz
Matrikelnummer: 108008104064

1 Aufgabenstellung

In diesem Versuch sollen angeregte Zustände des $Cr(H_2O)_6^{3+}$ berechnet werden und mittels der Ergebnisse für die Grundzustandsenergie dieses Moleküls die Absorbitionslinien bestimmt werden. Des Weiteren soll untersucht werden inwiefern der Abstand der Cr-O Bindung einen Einfluss auf die Absorbition hat. Dazu wird ausgehend vom Hexaqua Chromkomplex ein Modell für den Rubin betrachtet, indem der Cr-O Abstand geändert wird. Des Weiteren soll mit diesem Modell eines Rubins die Niveuas eines Rubin-Lasers berechnet werden.

2 Versuchsdurchführung

Details der Rechnungen

Für die Rechnungen wurde im 6-31G** Basissatz gerechnet er enthält folgende Anzahl an Basisfunktionen:

- **6-31G****
  Besteht aus 189 Basisfunktionen gebildet aus einer Linearkombination von 356 primitive Gaußfunktionen.

Erstellung der Startstruktur

Mittels Molden wird die Z-Matrix für die Berechnungen mittels Gaussian03 erstellt. Als erstes Atom wird Cr gesetzt. Die O-Atome werden oktaedrisch um das Cr angeordnet d.h. in 90 und 180° Winkeln. Die Wasserstoffe der Wassermoleküle werden in einem Winkel von 127,75 zum Cr-O-Gerüst ausgerichtet. Mittels einer Single-Point Rechnung auf HF-Niveau mit STO-3G Basissatz wird überprüft ob die Struktur die richtige Symmetrie (T_h-Punktgruppe) aufweist.

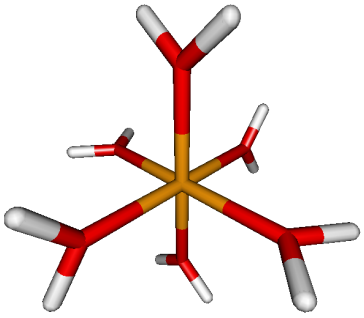

Abbildung 1: Graphische Darstellung der Startstruktur des Chromkomplexes

Berechnung des elektronischen Grundzustandes von $Cr(H_2O)_6^{3+}$

Mit der Startstruktur wird eine Single Point ROHF-Rechnung (**R**estricted **O**pen-Shell **H**atree **F**ock) mittels 6-31G** Basissatz durchgeführt. Dabei beträgt die Gesamtladung des Moleküls +3 und weist eine Spinmultiplizität von 4 auf. Damit die Integrale genau genug berechnet werden, wird der Parameter SCF=Tight an Gaussian über die Eingabedatei übergeben. Des Weiteren wird von der Single-Point Rechnung eine Checkpoint-Datei erstellt um bei späteren Rechnungen über den Parameter Geom=Check die Struktur aus der Checkpointdatei einzulesen.

Im Anschluss an die Rechnung muss überprüft werden ob die richtigen Orbitale besetzt sind. Im Cr^{3+}-Ion sind die t_{2g}-Orbitale jeweils einfach besetzt und müssen die höchsten besetzten Orbitale sein. Mittels der Populationsanlyse in der Gaussian-Ausgabedatei kann dies überprüft werden. Wenn es nicht der Fall ist, können mit der Anweisung Guess(Read,Alter) die Orbitale so vertauscht werden, dass die richtige Reihenfolge erreicht wird.

Anschließen kann eine Geometrieoptimierung (mit den richtigen Orbitalen) durchgeführt werden. Die Struktur wird dann in der Checkpoint-Datei gesichert und kann dann in den nächsten Rechnungen genutzt werden.

Berechnung der d-d-Übergänge in $Cr(H_2O)_6^{3+}$

Betrachtet man das Oktaedrische Ligandenfeld und überlegt sich welche Quartett-Zustände mit den 3 Elektronen möglich sind, kommt man auf 10 verschiedene Zustände bei dem einer der Grundzustand ist:

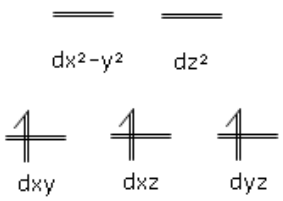

Abbildung 2: Quartett-Grundzustand

Die übrigen Zustände unterteilen sich in zwei energetisch gleiche Gruppen, wenn man Effekte wie Jahn-Teller-Verzerrung vernachlässigt. Man erhält ein Niveau, welches 6-fach entartet ist:

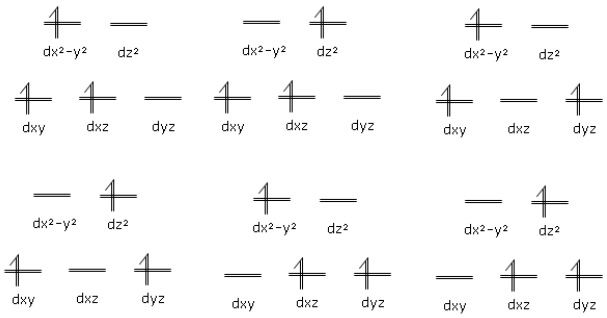

Abbildung 3: Quartett-Zustände

Und ein Niveau, welches 3-fach entartet ist:

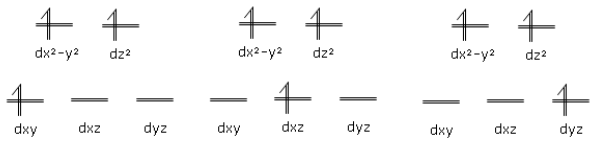

Abbildung 4: Quartett-Zustände

Diese Zustände lassen sich nicht durch eine einzige Slaterdeterminante ausdrücken. Mittels einer CASSCF-Rechnung (**C**omplete **A**ctive **S**pace SCF) können die Energien der 10 Quartett-Zustände berechnet werden. Der aktive Raum enthält dabei 5 Orbitale und zwar die 5 d-Orbitale (t_{2g} und e_g). Vor der Rechnung muss überprüft werden ob die richtigen Orbitale im aktiven Raum sind, d.h. es muss auch überprüft werden ob die beiden ersten virtuellen Orbitale e_g Symmetrie aufweisen und die drei obersten besetzten Orbitale t_{2g}. Wenn dies nicht der Fall ist muss zunächst die richtige Reihenfolge durch Vertauschung der Orbitale hergestellt werden.
Des Weiteren sollen alle 10 Zustände gleich gewichtet werden. Dies ergibt eine Gewichtung für jeden einzelnen Zustand von $\frac{1}{10} = 0.1$.

Berechnungen für einen kürzeren Cr-O Abstand

Bei Rubin handelt es sich um Al_2O_3 bei dem weniger als 8% der Al-Ionen durch Cr-Ionen ersetzt wurden. Der Al-O Abstand beträgt 1,85 Å. Wir wollen hier den bisherigen Komplex als Modell für den Rubin benutzen. Bei geringen Kozentrationen von Cr im Rubin wird der Cr-O Abstand ebenfalls $1,85$ sein. Aus diesem Grund wird eine neue CASSCF-Rechnung für den Cr-Wasserkomplex durchgeführt, bei welcher der Abstand auf 1,85 Å verkürzt wird. Wie bei der ersten CASSCF-Rechnung muss zunächst eine Single-Point ROHF Rechnung durchgeführt werden und überprüft werden ob sich die richtigen Orbitale im aktiven Raum befinden, wenn dies nicht der Fall ist werden sie wieder vertauscht.

Drei Niveau-Laser

Der Rubinlaser ist ein 3 Niveau-Laser. Das heißt das durch äußere optische Anregung ein Elektron auf ein hohen kurzlebigen Anregungszustand gebracht wird aus dem es spontan in einen niedrigeren aber langlebigen (metastabilen) Anre-

gungszustand fällt. Erst durch induzierte Emission gelangt das Atom wieder in den Grundzustand und kann erneut von außen angeregt werden. Auf diese Weise stehen sehr viele angeregte Atome im metastabilen Zustand für die induzierte Emission zur Verfügung.
Hier sollen dazu die untersten 5 Duplett Zustände berechnet werden. Dazu kann die Checkpointdatei der Quartettrechnung benutzt werden, da es sich auch bei CAS Rechnungen auch um SCF Methoden handelt. Die Orbtiale werden so lange angepasst bis sich mit dem Feld der Elektronen konsistent sind. In diesen Interationszyklen zur Selbstkonvergenz stellt man quasi den Übergang dar. Ein weiterer Vorteil ist, dass nach der CASSCF Quartett Rechnung die Orbitale bereits in der richtigen Reihenfolge sind. Es werden wieder alle Eigenwerte gleich gewichtet. Die ergibt dieses mal für jedes einzelne Gewicht $\frac{1}{5} = 0.2$.

3 Ergebnisse und Auswertung

Geometrie

Bei der Geometrieoptimierung wird der eingestellte Cr-O Abstand auf 2,023917 Å vergrößert.

d-d Übergänge

Bei der CASSCF-Rechnung erhält man zum einen den Grundzustand (1. Eigenwert) und jeweils 3 Paare von entarteten Zuständen. Man erhält also nicht die progonsitizerte Anzahl an entarteten Orbitalen. Dies zeigt, dass dieses einfache Modell der Oktaederaufspaltung nicht ausreicht um die Realität zu beschreiben. Man muss bedenken, dass hier Verzerrungen wie z.B. der Jahn-Teller Effekt eine Rolle spielen. Des Weiteren
Aus der Differenz der Eigenwerte erhält man die Energie des entsprechenden Überganges. Diese Energie kann man dann in Wellenzahlen umrechnen um zu ermitteln in welchem Bereich das Molekül Licht absorbiert und dann feststellen welche Farbe wahrgenommen wird.

Tabelle 1: Ergebnisse der Rechnung für den Chrom-Komplex mit einem Cr-O Bindungsabstand von $2,023917$

index	$E[E_h]$	$\Delta E[E_h]$	$\Delta E[J]$	$f[Hz]$	$\nu[cm^{-1}]$
1	-1498,53769				
2	-1498,47703	0,06065736	$2,64451 \cdot 10^{-19}$	$3,9911 \cdot 10^{14}$	13312,765
3	-1498,47703	0,06065736	$2,64451 \cdot 10^{-19}$	$3,9911 \cdot 10^{14}$	13312,765
4	-1498,47703	0,06065736	$2,64451 \cdot 10^{-19}$	$3,9911 \cdot 10^{14}$	13312,765
5	-1498,44048	0,09720615	$4,23794 \cdot 10^{-19}$	$6,3959 \cdot 10^{14}$	21334,3037
6	-1498,44048	0,09720615	$4,23794 \cdot 10^{-19}$	$6,3959 \cdot 10^{14}$	21334,3037
7	-1498,44048	0,09720615	$4,23794 \cdot 10^{-19}$	$6,3959 \cdot 10^{14}$	21334,3037
8	-1498,37942	0,15826741	$6,90006 \cdot 10^{-19}$	$1,0414 \cdot 10^{15}$	34735,716
9	-1498,37942	0,15826741	$6,90006 \cdot 10^{-19}$	$1,0414 \cdot 10^{15}$	34735,716
10	-1498,37942	0,15826741	$6,90006 \cdot 10^{-19}$	$1,0414 \cdot 10^{15}$	34735,716

Der erste Übergang von $13312,765 cm^{-1}$ ist entscheidend. Er zeigt, dass das Molekül eine grün-blaue Farbe haben sollte. Laut Lietartur [1] sollte der Komplex Licht im Bereich von $17,400 cm^{-1}$ absorbieren und demnach violett sein. Dies

[1] Ion compression and the colour of ruby, Nature, Juni 29, 1957 Vol. 179

deckt sich auch mit Angaben in ander Literatur z.B. dem Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Die hier erbrachten theoretischen Ergebnisse zeigen also starke Diskrepanz mit den experimentellen Daten. Man kann vermuten, dass z.B. nicht nur die erste Ligandenspähre zur Farbe beiträgt. Des Weiteren ist est etwas unklar inwiefern sich die Werte in der Literatur auf die Gasphase beziehen, für welche die Rechnung durchgeführt wurde. Allerdings sind die Werte insofern sinnvoll, dass viele salzartige Chromverbindungen grün sin.

Berechnungen für einen kürzeren Cr-O Abstand

Wird der Cr-O Abstand auf 2 Å verkürzt und führt die CASSCF-Rechnung erneut durch erhält man folgende Werte an Energiedifferenzen und Wellenzahlen:

Tabelle 2: Ergebnisse für die Berechnung mit einem kürzeren Cr-O Abstand

index	$E[E_h]$	$\Delta E[E_h]$	$\Delta E[J]$	$f[Hz]$	$\nu[cm^{-1}]$
1	-1498,474987				
2	-1498,377056	0,097931	$4,2695 \cdot 10^{-19}$	$6,44354 \cdot 10^{14}$	21493,33
3	-1498,377056	0,097931	$4,2695 \cdot 10^{-19}$	$6,44354 \cdot 10^{14}$	21493,33
4	-1498,377056	0,097931	$4,2695 \cdot 10^{-19}$	$6,44354 \cdot 10^{14}$	21493,33
5	-1498,331863	0,143124	$6,2398 \cdot 10^{-19}$	$9,41711 \cdot 10^{14}$	31412,11
6	-1498,331863	0,143124	$6,2398 \cdot 10^{-19}$	$9,41711 \cdot 10^{14}$	31412,11
7	-1498,331863	0,143124	$6,2398 \cdot 10^{-19}$	$9,41711 \cdot 10^{14}$	31412,11
8	-1498,252985	0,222001	$9,6787 \cdot 10^{-19}$	$1,4607 \cdot 10^{15}$	48723,71
9	-1498,252985	0,222001	$9,6787 \cdot 10^{-19}$	$1,4607 \cdot 10^{15}$	48723,71
10	-1498,252985	0,222001	$9,6787 \cdot 10^{-19}$	$1,4607 \cdot 10^{15}$	48723,71

Die Wellenzahl ist hierbei $21493,33cm^{-1}$ und deutet auf eine orange Farbe hin, jedoch ist ein Rubin rot und nicht orange. Man muss bedenken, dass nur ein Modell für den Rubin verwendet wurde und keine Rechnungen an der echten Struktur durchgeführt wurden. Dies könnte zu den Abweichungen zum realen Molekül führen. Des Weiteren muss man bedenken, dass die Wellenzahl von $21493,33cm^{-1}$ relativ nahe an dem Bereich liegt, in dem man eine rote Farbe wahrnimmt. Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass dynamische Korrelation bei CASSCF Rechnungen nicht berücksichtigt wird. Die führt zu Fehlern in den Anregungsenergien. Man kann keine spektroskopische Genauigkeit erwarten.

Drei Niveau-Laser

Die Ergebnisse der Duplett-Rechnungen liefern folgende Energieeigenwerte, dabei gibt es zwei Gruppen von entarteten Eigenwerten. Eine mit 3 Zuständen und eine mit 2 Zuständen.
Mit der Grundenergie aus der vorherigen CASSCF-Rechnung kann man die Energie der Übergänge ausrechnen und in Wellenzahlen bzw. Wellenlängen umrechnen. Mit diesen Werten kann man ein Energie-Niveau Schema für den Ru-

index	$E[E_h]$	$\Delta E[E_h]$	$f[Hz]$	$\nu[cm^{-1}]$	$\lambda[nm]$
1	-1498,389257	0,0857299	$5,64076 \cdot 10^{14}$	18815,55625	531,4751192
2	-1498,389257	0,0857299	$5,64076 \cdot 10^{14}$	18815,55625	531,4751192
3	-1498,384673	0,09031355	$5,94235 \cdot 10^{14}$	19821,55193	504,5013648
4	-1498,384673	0,09031355	$5,94235 \cdot 10^{14}$	19821,55193	504,5013648
5	-1498,384673	0,09031355	$5,94235 \cdot 10^{14}$	19821,55193	504,5013648

Tabelle 3: Berechnungen zum Rubin Laser

binlaser zeichnen. Man stellt fest, dass der Laser Licht von 531,47 nm emittiert.

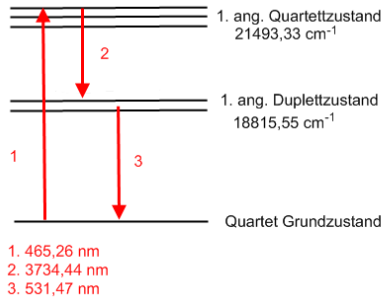

Abbildung 5: Energieniveau Diagramm des hier betrachteten 3 Niveau Lasers

Was einer Farbe von purpur entspricht. Der reale Rubinlaser emittiert Licht der Wellenlänge von 694,3 nm. Es kommt also auch hier zu Abweichungen zur Realität, allerdings gelten hier auch wieder die gleichen Einwände wie zuvor.

- Es wird nur ein Modell betrachtet.
- Man kann keine spektroskopische Genauigkeit erwarten.
- Die Rechnung wird für die Gasphase durchgeführt, wobei Rubin ein Festkörper ist.

4 Diskussion

Die Rechnungen zeigen den Einfluss des Cr-O Abstandes auf die Farbe des Moleküls. Je nach Abstand, wird eine andere Wellenlänge absorbiert. Die Änderungen sind teilweise sehr groß. Bei dem Wechsel des Abstandes von $2,023917\,\text{Å}$ auf $1,85\,\text{Å}$ ergibt sich folgender Unterschied:
Man kann feststellen, dass die Ligandenfeldstärke bei kürzerem Abstand größer

Tabelle 4: Prozentuelle Abweichung der Wellenzahlen der entartenten Quartettzustände bei den beiden Unterschiedlichen Cr-O Abständen

Zustand	2	3	4
Abw.[%]	-38,061	32,08255	-40,2698

wird und die Orbitale stärker aufspalten. Diese Änderung sind wie man sieht teilweise mit 40% sehr groß.