

Robert Strothmann, 5040218  
Jonas Scholz, 5153815  
David Ueberle, 4903184

Jonas.Scholz@fu-berlin.de  
Robert.Strothmann@fu-berlin.de  
Ueberleda@zedat.fu-berlin.de

## **Laborbericht / Versuchsprotokoll**

### **S3-Rotations-Schwingungsspektroskopie**

Datum der Versuchsdurchführung: 19. Juni 2018  
Datum der Protokolleinreichung: 3. Juli 2018  
Assistent/in: Tim Küllmey  
Dateiname: S3-5040218-5153815-4903184-1

Mit der Einreichung wird versichert, dass das Protokoll von den oben eingetragenen Personen in gemeinschaftlicher Arbeit angefertigt worden ist und dass sämtliche Quellen, die zur Erstellung des Protokolls genutzt wurden, im 6. Teil des Protokolls (Literatur) kenntlich gemacht worden sind.

# 1 Einleitung

Befasst man sich mit der Spektroskopie, so betrachtet man im wesentlichen die Beschreibung von Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie. Dieses Teilgebiet der Physik findet in jeder Naturwissenschaft, bis hin zur Medizin, große Anwendungsmöglichkeiten, z.B als Analysemethode. In der organischen und anorganischen Chemie kann unter anderem durch geeignete Messungen die Reinheit eines Stoffes überprüft werden. Neben der Anwendung ist die Theorie der Spektroskopie, insbesondere der Molekülspektroskopie, für das Verständnis von photoneninduziertem Energietransportprozesse in einem chemischen System essenziell. Viele physikochemische Probleme konnten erst durch eine Betrachtung über die Spektroskopie gelöst werden, was ein tiefgreifendes Verständnis von Spektroskopie motivieren kann.

## 2 Theoretische Grundlagen<sup>[1]</sup>

Die Quantisierung der energetischen Zustände eines Moleküls lassen sich in Abhängigkeit von dem benötigten Energiebetrag  $E = h \cdot \nu$  zu einer diskreten Anregung verstehen. So entspricht zum Beispiel die benötigte Energie, um ein rotatorisch angeregten Zustand zu induzieren, dem Bereich der Mikrowellenstrahlung, also dem Frequenzbereich von 0.5-100 GHz (abhängig vom betrachteten Molekül). Schwingungsniveaus benötigen hingegen höherenergetische Strahlung um im Allgemeinen angeregt zu werden, also elektromagnetische Wellen im infraroten Spektralbereich. Die elektronische Anregung eines Moleküls benötigt die größte Energiemenge und liegt im Bereich von 1 bis 10eV, was einem Wellenlängenintervall von ungefähr 125 nm bis 1250 nm entspricht. Es ist somit ersichtlich, dass die elektronische Anregung zum großen Teil im Bereich des sichtbaren Lichtes stattfindet.

$$E_{el} > E_{Vib} > E_{rot} \quad (1)$$

Ferner lässt sich sagen, dass bei einer Anregung von Schwingungsniveaus immer auch rotatorische Niveaus angeregt werden, da diese einen kleiner Energiebetrag zur Anregung benötigen. Aus der Modellierung eines zweiatomigen Moleküls mithilfe des starren Rotator wird folgenden Energieausdruck für die rotatorische Energie gefunden :

$$E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = BJ(J+1) \quad (2)$$

Die konstanten dieser Funktion werden zusammengefasst und als Rotationskonstante  $B$  bezeichnet,  $J$  stellt die Rotationsquantenzahl da. Der Trägheitsmoment  $I$  wird beschrieben als :

$$I = \mu \cdot r^2 \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (3)$$

Die Schwingungsenergie ergibt sich unter Annahme des harmonischen Oszillators als :

$$E_{vib} = hv_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (4)$$

Hier wird  $v_0$  als harmonische Schwingfrequenz und  $v$  die Schwingungsquantenzahl.

$$v_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{D}{\mu}} \quad \text{wobei : } D = \text{Direktionskonstante} \quad (5)$$

Wird also sowohl vibratorischer als auch rotatorischer Teil angeregt, dann folgt die Gesamtenergie als Summe :

$$E = E_{rot} + E_{vib} \quad (6)$$

Eine Änderung der Schwingungsquantenzahl  $v$  lässt eine Geometrieänderung resultieren, welche direkten Einfluss auf die Rotationskonstante  $B$  nimmt, da diese reziprok mit dem Trägheitsmoments des Moleküls zusammen hängt. Es ergeben sich folglich zwei Rotationskonstanten als  $B'_v$  wenn  $v = 0$  und  $B''_v$  wenn  $v = 1$ . Diese Änderung lässt sich mithilfe folgender Gleichung definieren :

$$B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (7)$$

Wobei  $\alpha_e$  ein Wichtungskoeffizienten des Einflusses der Geometrieänderung bezogen auf einen Schwingungsübergang beschreibt. Die Energien werden, wie in der Spektroskopie üblich, in Schwingungsthermen dargestellt. Hierfür werden diese mithilfe von  $E = hv$  umgeformt. Durch die Auswahlregel für rotatorische Übergänge mit  $\Delta J = \pm 1$  folgen zwei disjunkte Möglichkeiten als  $R$ -Zweig für  $\Delta J = 1$  sowie als  $P$ -Zweig mit  $\Delta J = -1$ . Wird also jetzt die Summe der beiden Energien in Form eines Schwingungsthermes gemäß zuvor getätigter Überlegung für den  $P$  und  $R$  Zweig berechnet, ergeben sich :

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + 2B'_v + (3B'_v - B''_v) \cdot J + (B'_v - B''_v) \cdot J^2 \quad (8)$$

$$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_0 - (B'_v + B''_v) \cdot J + (B'_v - B''_v) \cdot J^2 \quad (9)$$

wobei  $J \in \mathbb{N}$  im ersten Fall und  $J \in \mathbb{N} \setminus \{0\}$  im zweiten Fall.

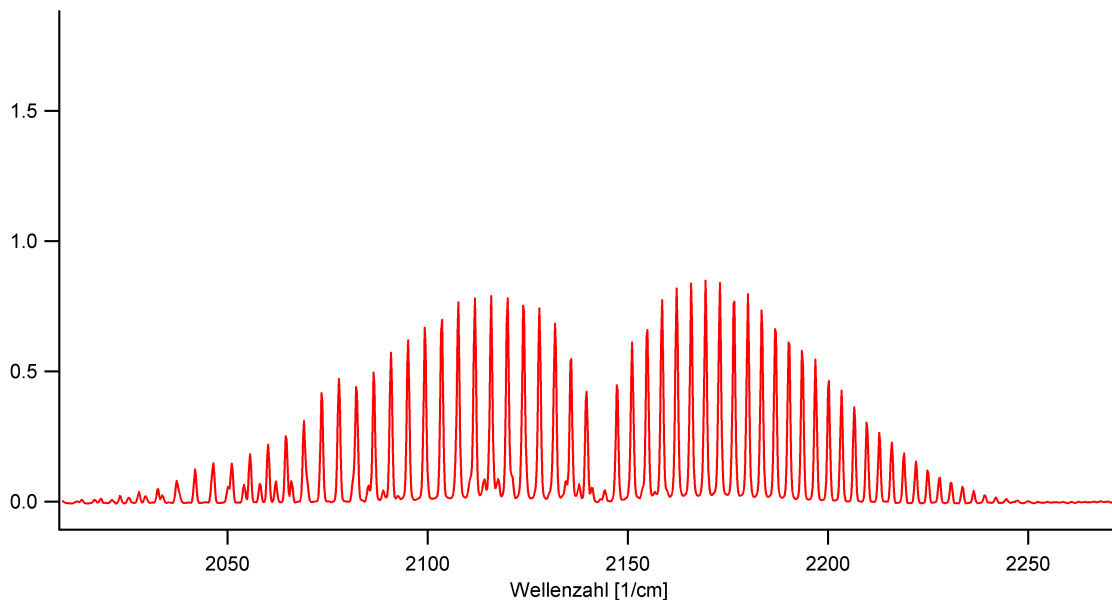
Wird erneut die harmonische Schwingfrequenz aus Gleichung 5 betrachtet, so ist ersichtlich, dass diese umgekehrt Proportional zur Wurzel der reduzierten Masse des betrachteten Systems ist. Liegen also Isotope in der Probe vor, so ändern sich ebenfalls die Ergebnisse der Rotations-Schwingungsübergänge.

### 3 Durchführung

Es wurde das Interferogramm von Kohlenmonoxid mit einem Michelson Interferometer gemessen. Dazu wurde die gegebene Gaszelle mit einem Druck von ca. 130 mbar mit Kohlenmonoxid befüllt. Für die Auswertung und Fourier-Transformation wurde Igor Pro verwendet. Um das Rauschen abzuschwächen wurde das Spektrum mit einer Fensterfunktion (Blackman) multipliziert.

### 4 Auswertung

Es wurde ein Rotationsschwingungsspektrum 4.1 von CO mittels eines Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometers (FTIR-Spektrometer) aufgenommen.



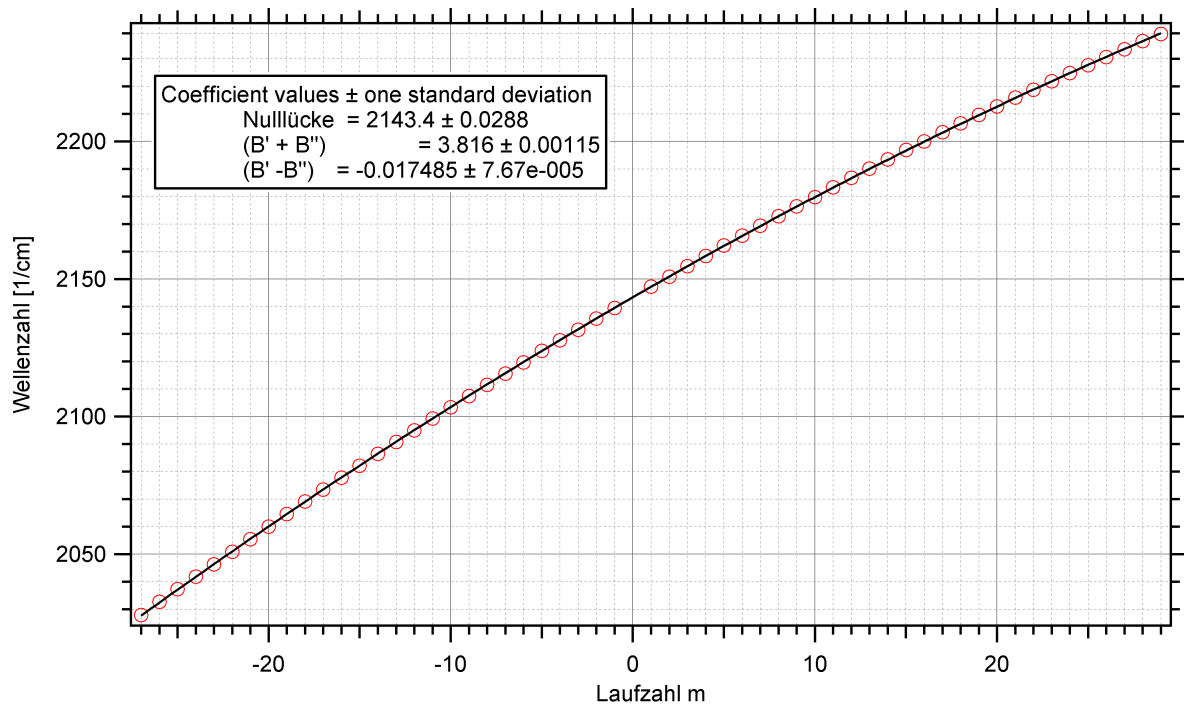
**Abbildung 4.1:** Rotationsschwingungsspektrum von CO. Die Daten wurden mit einem FTIR-Spektrometer aufgenommen und mit Igor Pro dargestellt

Mit dem Igor Pro Peak-Picker wurden die lokalen Maxima des Spektrums gefunden, welche in Tabelle 4.1 dargestellt sind. Bei rund  $2143\text{ cm}^{-1}$  befindet sich die Nulllücke. Die Peaks bei höheren bzw. niedrigeren Wellenzahlen werden entsprechend positiv bzw. negativ mit der Laufzahl  $m$  durchnummeriert.

Durch Auftragen der Wellenzahlen gegen die Laufzahl der Peaks und eine Polynomregression zweiten Grades erhält man die exakte Position der Nulllücke sowie die Summe als auch die Differenz der Rotationskonstanten vom Grundzustand und vom angeregten Zustand.

**Tabelle 4.1:** Wellenzahl, Intensität und Laufzahl des Rotationsspektrums von CO. Die Auswertung der Daten erfolgten mit Igor Pro.

Wellenzahl [ $cm^{-1}$ ]	Intensität	Laufzahl $m$	Wellenzahl [ $cm^{-1}$ ]	Intensität	Laufzahl $m$
2027.88	0.0298	-27	2147.22	0.390804	1
2032.7	0.0419245	-26	2150.84	0.520884	2
2037.28	0.0800963	-25	2154.69	0.569379	3
2041.86	0.108158	-24	2158.31	0.638937	4
2046.2	0.13768	-23	2162.17	0.68343	5
2050.78	0.12754	-22	2165.78	0.699162	6
2055.36	0.143957	-21	2169.4	0.711813	7
2059.94	0.175645	-20	2172.78	0.690448	8
2064.52	0.218814	-19	2176.39	0.672499	9
2069.1	0.269178	-18	2179.77	0.664652	10
2073.44	0.362985	-17	2183.38	0.617512	11
2077.78	0.409497	-16	2186.76	0.579296	12
2082.12	0.405746	-15	2190.13	0.53833	13
2086.46	0.425813	-14	2193.51	0.494124	14
2090.8	0.4711	-13	2196.89	0.458531	15
2094.9	0.520347	-12	2200.02	0.398535	16
2099.24	0.575038	-11	2203.39	0.361041	17
2103.34	0.603483	-10	2206.53	0.305348	18
2107.44	0.654823	-9	2209.66	0.259686	19
2111.54	0.636419	-8	2212.8	0.22201	20
2115.64	0.61416	-7	2215.93	0.194417	21
2119.73	0.668546	-6	2218.82	0.162487	22
2123.83	0.682587	-5	2221.96	0.132927	23
2127.69	0.622256	-4	2224.85	0.107074	24
2131.55	0.600051	-3	2227.75	0.0835625	25
2135.65	0.459026	-2	2230.64	0.0688465	26
2139.5	0.346856	-1	2233.53	0.05248	27
2143.84	0.0266294	0	2236.43	0.0380294	28
			2239.08	0.0252758	29



**Abbildung 4.2:** Auftragung der Wellenzahlen der Peaks des Rotationsschwingungsspektrum von CO über der Laufzahl. Die Daten wurden mit mit Igor Pro dargestellt und mit einem Polynom zweiten Grades angepasst.

Aus den in der Regression erhaltenen Werten lassen sich nun  $B_0$  und  $B_1$  und daraus gemäß Formel 10  $B_e$  berechnen.

$$B_e = B_0 + \frac{\alpha_e}{2} \quad \text{mit} \quad \alpha_e = B_0 - B_1 \quad (10)$$

Allgemein gilt:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 \cdot c \cdot \mu \cdot r^2} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_C m_O}{m_C + m_O} \quad (11)$$

Dies kann man nun nach  $r$  umstellen und die entsprechenden Werte für  $B$  einsetzen um die Abstände zu erhalten.

$$r = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \cdot c \cdot \mu \cdot B}} \quad (12)$$

Alle entsprechend den obigen Gleichungen berechneten Werte sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Alle Werte liegen außerhalb des doppelten Fehlerintervalls und sind somit nicht verträglich, jedoch stimmt die Größenordnung überein. Mögliche Gründe für die Abweichungen können durch Gerätefehler bzw. systematische Fehler in der Regression zustande gekommen sein. Ebenfalls kann vermutet werden, dass Isotopeneffekte zu Abweichung der Rotationskonstanten durch Änderung der Massen führen. Ferner könnte der Effekt der Zentrifugalverzerrung für hohe rotatorische Anregung

einen Einfluss haben. Da die Rotationskonstanten additiv bzw subtraktiv miteinander verknüpft sind, entsprechen die Fehler der Addition der absoluten Fehler, welche aus den Anpassungen in Igor entnommen wurden.

**Tabelle 4.2:** Zusammenfassung der berechneten Konstanten aus dem Rotationsschwingungsspektrum von CO.

Konstante	Einheit	Wert
$B_0$	$[cm^{-1}]$	$1.9167 \pm 0.0006$
$B_1$	$[cm^{-1}]$	$1.896 \pm 0.002$
$B_e$	$[cm^{-1}]$	$1.927 \pm 0.002$
$\alpha$	$[cm^{-1}]$	$0.081 \pm 0.003$
$r_e$	$[\text{\AA}]$	$1.129 \pm 0.0012$
$r_0$	$[\text{\AA}]$	$1.132 \pm 0.004$
$r_1$	$[\text{\AA}]$	$1.138 \pm 0.004$
$\nu_0$	$[cm^{-1}]$	$2143.40 \pm 0.03$

## 5 Zusammenfassung

Es wurde ein Rotationsschwingungsspektrum von CO mittels Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer aufgenommen. Durch das Auftragen der Wellenzahl der Peaks gegen die Laufzahl  $m$  konnte die Summe und Differenz der Rotationskonstanten vom Grund- und angeregten Zustand und die Position der Nullücke bestimmt werden, aus denen die entsprechenden Werte der beiden Zustände sowie die Rotationskonstante im Minimum der Potentialkurve und die drei dazugehörigen Abstände berechnet wurden. Sämtliche Werte sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

**Tabelle 5.1:** Zusammenfassung der berechneten Konstanten aus dem Rotationsschwingungsspektrum von CO.

Konstante	Einheit	Wert	Literatur <sup>[2]</sup>
$B_0$	$[cm^{-1}]$	$1.9167 \pm 0.0006$	1.68172
$B_1$	$[cm^{-1}]$	$1.896 \pm 0.002$	1.66268
$B_e$	$[cm^{-1}]$	$1.927 \pm 0.002$	1.69124
$\alpha$	$[cm^{-1}]$	$0.081 \pm 0.003$	0.01904
$r_e$	$[\text{\AA}]$	$1.129 \pm 0.006$	1.206
$r_0$	$[\text{\AA}]$	$1.132 \pm 0.004$	1.209
$r_1$	$[\text{\AA}]$	$1.138 \pm 0.004$	1.216
$\nu_0$	$[cm^{-1}]$	$2143.40 \pm 0.03$	

## Literatur

- [1] H.-J. F. G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalische Chemie*, 6. Aufl., Wiley-VCH Verlag, 2012.
- [2] NIST Chemistry WebBook, NIST WebBook, 2018.