

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: 28. August 2018
Assistent/in: Tim Küllmey
Dateiname: S3-5040218-5153815-4903184-2

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. Viele physikochemische Probleme konnten erst durch eine Betrachtung über die Spektroskopie gelöst werden, was ein tiefgreifendes Verständnis von Spektroskopie motivieren kann.

2 Theoretische Grundlagen^[1]

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 ν_0 als harmonische Schwingfrequenz und ν die Schwingungsquantenzahl.

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{D}{\mu}} \quad \text{wobei : } D = \text{Direktionskonstante} \quad (5)$$

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 ν 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'_ν wenn $\nu = 0$ und B''_ν wenn $\nu = 1$. Diese Änderung lässt sich mithilfe folgender Gleichung definieren :

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

Wobei α_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 $E = h\nu$ 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 :

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

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

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.

Funktionsweise des Interferometers:

Das verwendete Spektrometer als *IRAffinity-1, Shimadzu* beinhaltet ein Michelson- Interferometer. Der genutzte physikalische Effekt in diesem Bauteil ist die Interferenz. Hierfür wird der Strahlengang durch ein Strahlenteiler aufgeteilt wodurch zwei neue Strahlengänge entstehen. Diese werden jeweils an einem Spiegel vollständig reflektiert und an dem Strahlenteiler wieder vereinigt. Der entstehende Gangunterschied lässt messbare Interferenzen folgen.

Für die Bestimmung eines Spektrums muss die zu untersuchende Substanz zwischen Strahlenteiler und Detektor angebracht werden. Die Änderung der relativen Lage des Strahlenteilers zur Lichtquelle impliziert verschiedene Gangunterschiede durch unterschiedliche mögliche Weglängen der aufgeteilten Strahlengänge. Die Wechselwirkung der Substanz mit dem eintreffenden Licht in Zusammenhang mit der zu ändernden Variable (z.B des Drehens des Strahlenteilers) ergibt ein Interferogram als Funktion des Ortes. Dieses wird durch eine geeignete Fourietransformation in das gewünschte Spektrum transformiert, es folgt in der Regel ein Spektrum als Funktion der Wellenzahl.

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-Spektrometers) aufgenommen.

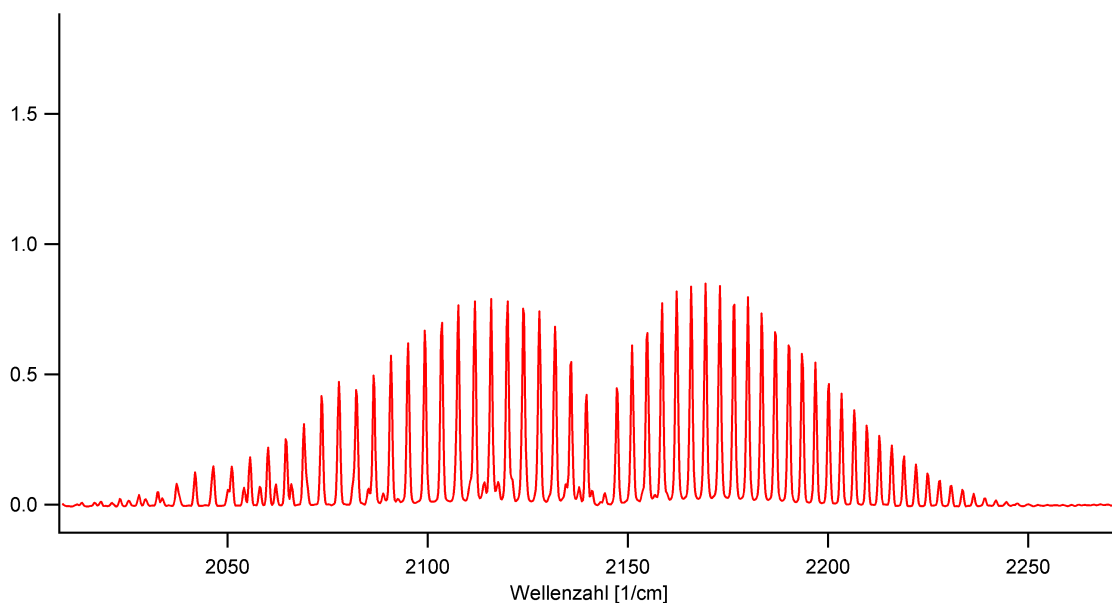


Abbildung 4.1: Rotationsschwingungsspektrum von CO. Die Daten wurden mit einem FTIR-Spektrometer aufgenommen und mit Igor Pro dargestellt

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

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
2027.88	0.0298	−27
2032.7	0.0419245	−26
2037.28	0.0800963	−25
2041.86	0.108158	−24
2046.2	0.13768	−23
2050.78	0.12754	−22
2055.36	0.143957	−21
2059.94	0.175645	−20
2064.52	0.218814	−19
2069.1	0.269178	−18
2073.44	0.362985	−17
2077.78	0.409497	−16
2082.12	0.405746	−15

2086.46	0.425813	−14
2090.8	0.4711	−13
2094.9	0.520347	−12
2099.24	0.575038	−11
2103.34	0.603483	−10
2107.44	0.654823	−9
2111.54	0.636419	−8
2115.64	0.61416	−7
2119.73	0.668546	−6
2123.83	0.682587	−5
2127.69	0.622256	−4
2131.55	0.600051	−3
2135.65	0.459026	−2
2139.5	0.346856	−1
2143.84	0.0266294	0
2147.22	0.390804	1
2150.84	0.520884	2
2154.69	0.569379	3
2158.31	0.638937	4
2162.17	0.68343	5
2165.78	0.699162	6
2169.4	0.711813	7
2172.78	0.690448	8
2176.39	0.672499	9
2179.77	0.664652	10
2183.38	0.617512	11
2186.76	0.579296	12
2190.13	0.53833	13
2193.51	0.494124	14
2196.89	0.458531	15
2200.02	0.398535	16
2203.39	0.361041	17
2206.53	0.305348	18
2209.66	0.259686	19
2212.8	0.22201	20
2215.93	0.194417	21
2218.82	0.162487	22
2221.96	0.132927	23
2224.85	0.107074	24
2227.75	0.0835625	25
2230.64	0.0688465	26
2233.53	0.05248	27
2236.43	0.0380294	28
2239.08	0.0252758	29

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.

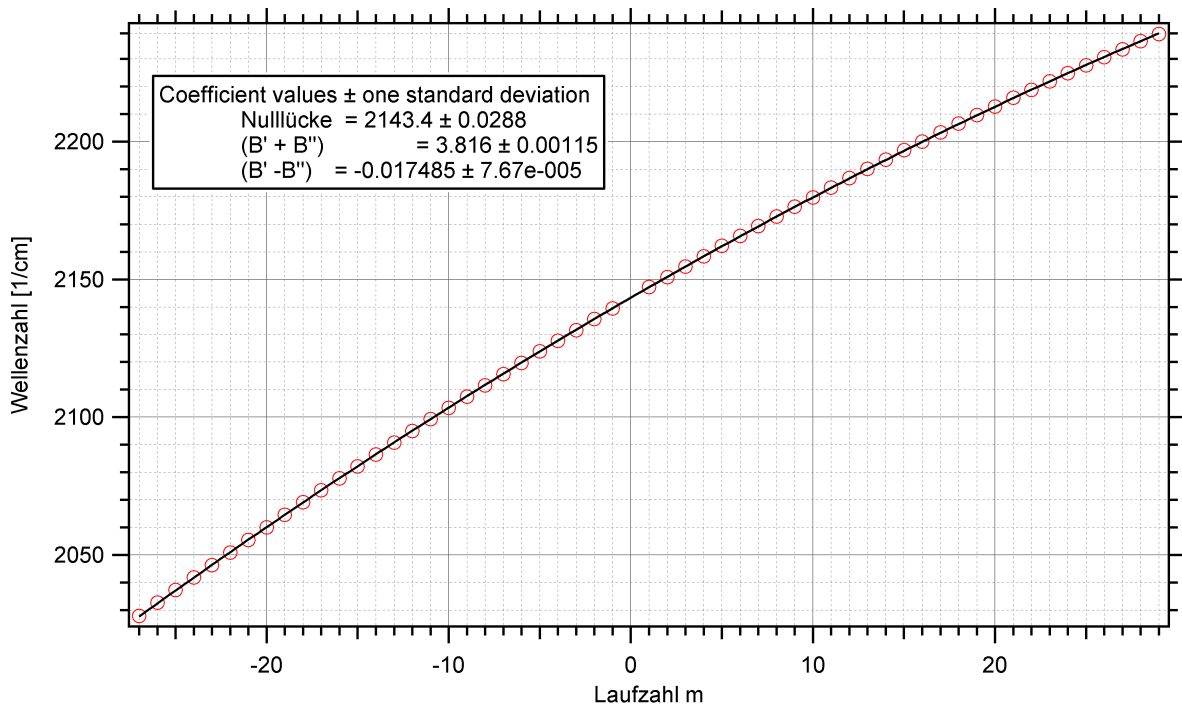


Abbildung 4.2: Auftragung der Wellenzahlen der Peaks des Rotationsschwingungsspektrum von CO über der Laufzahl. Die Daten wurden mit Igor Pro dargestellt und mit einem Polynom zweiten Grades angepasst.

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 4.2 zusammengefasst. Alle Werte liegen außerhalb des doppelten Fehlerintervalls und sind somit als nicht richtig zu bewerten, jedoch stimmt die Größenordnung. Mögliche Gründe für die Abweichungen können durch Gerätefehler bzw. systematische Fehler in der

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

Konstante	Einheit	Wert	Literatur
B_0	$[cm^{-1}]$	1.9167 ± 0.0006	1.9225
B_1	$[cm^{-1}]$	1.896 ± 0.002	1.9050
B_e	$[cm^{-1}]$	1.927 ± 0.002	1.9313
α	$[cm^{-1}]$	0.081 ± 0.003	0.0175
r_e	$[\text{\AA}]$	1.129 ± 0.0012	1.1280
r_0	$[\text{\AA}]$	1.132 ± 0.004	1.1306
r_1	$[\text{\AA}]$	1.138 ± 0.004	1.1358
ν_0	$[cm^{-1}]$	2143.40 ± 0.03	

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

Konstante	Einheit	Wert	Literatur
B_0	$[cm^{-1}]$	1.9167 ± 0.0006	1.9225
B_1	$[cm^{-1}]$	1.896 ± 0.002	1.9050
B_e	$[cm^{-1}]$	1.927 ± 0.002	1.9313
α	$[cm^{-1}]$	0.081 ± 0.003	0.0175
r_e	$[\text{\AA}]$	1.129 ± 0.0012	1.1280
r_0	$[\text{\AA}]$	1.132 ± 0.004	1.1306
r_1	$[\text{\AA}]$	1.138 ± 0.004	1.1358
ν_0	$[cm^{-1}]$	2143.40 ± 0.03	

Regression zustande gekommen sein. Gerade die Anpassung durch das quadratische Polynom durch Igor ist nur eine Näherung, dessen Qualität sich jedoch nur schwer bewerten lässt.

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.

Beim Vergleich der errechneten Konstanten mit den Literaturwerten fällt auf, dass nur B_0 und α außerhalb des dreifachen Fehlerintervalls liegen. Hierbei unterschreitet der Wert für B_0 den Literaturwert deutlich aber knapp, wohingegen α den Standardwert um etwa das Fünffache übersteigt.

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.

Literatur

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