

## 1 Ziel des Versuches

Der Versuch befasst sich mit der Infrarotspektroskopie und den physikalischen Ursachen der Schwingungen der Materie. Dazu sollen Spektren von Kohlenmonoxid aufgenommen werden.

## 2 Theorie<sup>1</sup>

### 2.1 Molekülschwingungen

Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Molekülen bildet die Grundlage verschiedener Methoden der Strukturbestimmung. Zu den wichtigsten gehören diejenigen, die auf die Absorption der Strahlung (Infrarot Spektroskopie), ihre Streuung (Raman Spektroskopie) oder Beugung (röntgenographische Methoden) zurückzuführen sind. Die Schwingungen treten im allgemein im mittleren IR-Bereich, also bei Wellenzahlen  $4000\text{ cm}^{-1}$  und  $200\text{ cm}^{-1}$ .

In einem makroskopischen Modell stellt man ein zweiatomiges Molekül durch zwei Massen  $m_1$  und  $m_2$  dar, die durch eine elastische Feder verbunden sind. Wenn der Gleichgewichtsabstand  $r_e$  zwischen den beiden Massen um den Betrag  $\delta r$  verzerrt und das System darauf losgelassen wird, so führt es eine Schwingungsbewegung um die Gleichgewichtslage aus, die durch die rücktreibende Kraft  $K$  verursacht wird.  $K$  ist in erster Näherung zur Auslenkung proportional, jedoch entgegengerichtet:

$$K = -f \cdot \Delta r = -f \cdot (r_{max} - r_e) \quad (1)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $f$ , dem im Modell die Federkonstante entspricht, wird bei der Beschreibung von Molekülschwingungen als Kraftkonstante bezeichnet. Anschaulich ist  $f$  ein Maß für die Bindungsstärke, deren Berechnung eine der wichtigsten theoretischen Anwendungen der Schwingungsspektroskopie darstellt.

#### 2.1.1 Der harmonische Ansatz

Die potentielle Energie als Funktion des Kernabstandes  $r$  ergibt sich durch Integration zu

$$v(r) = \frac{1}{2} \cdot (f \cdot (\Delta r)^2) = \frac{1}{2} (f \cdot (r - r_e)^2) \quad (2)$$

und hat damit einen parabelförmigen Verlauf. Das Potential  $V$  und die dadurch beschriebene Schwingungsbewegung werden, da sie auf dem linearen Kraftgesetz beruhen, als *harmonisch* bezeichnet. Aus der quantentheoretischen Beschreibung des harmonischen Oszillators erhält man seine Energie-Eigenwerte  $E_v$ :

$$E_v = h \cdot \nu'_{vib} \cdot (v + \frac{1}{2}) \quad (3)$$

Dabei ist  $\nu'_{vib}$  die Frequenz der ausgeführten Schwingungsbewegung, und die Schwingungsquantenzahl  $v$  kennzeichnet Schwingungsniveaus, so dass  $v = 0$  dem

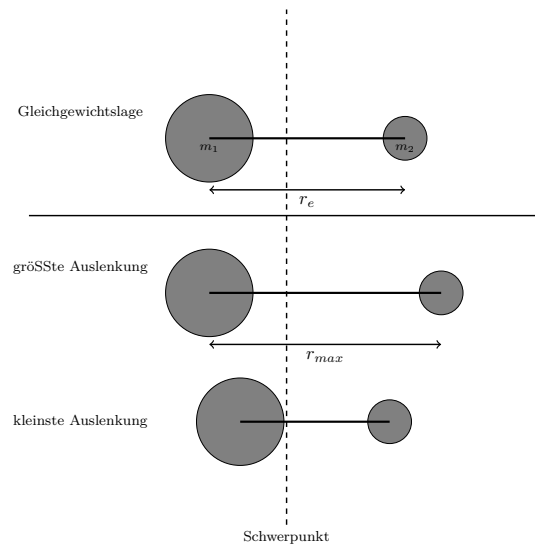


Figure 1: Das Modell eines schwingenden zweiatomigen Moleküls

Grundzustand mit der Energie  $E_0 = \frac{1}{2} \cdot h\nu'_{vib}$  entspricht;  $v = 1$  bezeichnet den ersten angeregten Zustand ( $E_1 = \frac{3}{2} \cdot h\nu'_{vib}$ ) usw. Der Abstand  $\Delta E$  zwischen zwei benachbarten Schwingungsniveaus ist immer gleich ( $\Delta E = h\nu'_{vib}$ )

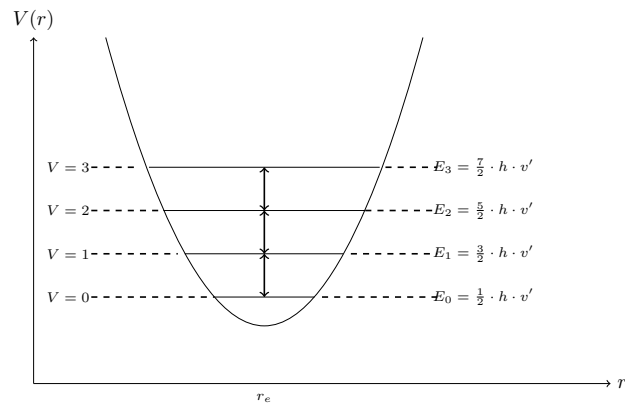


Figure 2: Potenzialverlauf für den harmonischen Oszillator

### 2.1.2 Der anharmonische Ansatz

Einige Phänomene wie die Dissoziation des Moleküls bei Zufuhr hinreichend hoher Energie oder das Auftreten von Kombinations- und Oberschwingungen lassen sich durch den harmonischen Ansatz nicht erklären. Eine realistischere

Betrachtung ist mit einem erweiterten Modell, dem des *anharmonischen Oszillators*, möglich, dessen potentielle Energie annähernd durch das sog. Morse-Potential beschrieben wird:

$$V(r) = D \cdot [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 \quad (4)$$

Dies entspricht einer asymmetrischen Potentialkurve, deren Krümmung durch die Konstante  $a$  charakterisiert wird. Der Faktor  $D$  bedeutet die Summe aus Nullpunktsenergie  $E_0$  und Dissoziationsenergie  $E_D$ .

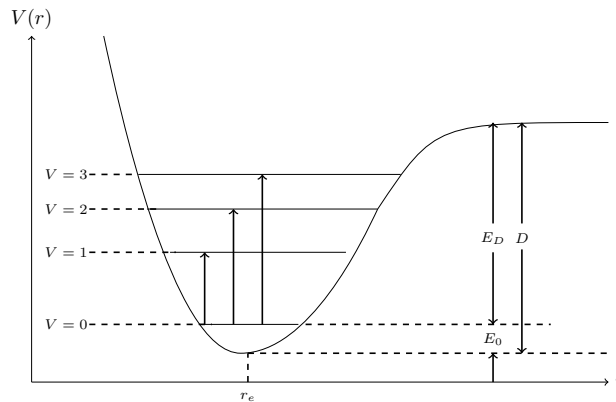


Figure 3: Potentialverlauf für den anharmonischen Oszillator

## 2.2 IR-Spektroskopie

Die Anregung einer *Grundschwingung* kann dadurch beschrieben werden, dass das Molekül unter Absorption eines Lichtquants vom Schwingungsgrundzustand in den nächsthöheren übergeht. Dieser Vorgang ist nur dann möglich, wenn die damit verbundene Energieänderung gleich der Energie der einfallenden Lichtquanten ist:

$$E_1 - E_0 = h \cdot \nu'_{vib} = E_{LQ} = h \cdot \nu'_{LQ} \quad (5)$$

Grundbedingung ist also, dass  $\nu'_{vib} = \nu'_{LQ}$  ist ( $LQ$  = Lichtquant).

Zur Aufnahme des Infrarot-Spektrums wird der Probe daher *polychromatische Strahlung* ausgesetzt, deren Energie im mittleren IR-Bereich (3 nm - 50 nm) liegt; durch sukzessiven Intensitätsvergleich mit einem die Probe nicht durchlaufenden Referenzstrahl können dann die Frequenzwerte der absorbierten Strahlung festgestellt und somit die Schwingungsfrequenzen  $\nu'_{vib}$  als Absolutwerte ermittelt werden.

Als Folge der Anharmonizität sind neben dem Übergang eines Moleküls zum nächsthöheren Schwingungsniveau (entsprechend der Auswahlregel  $\Delta v = +1$ ) auch solche mit  $\Delta v = +2, +3$  usw. erlaubt; ihre Wahrscheinlichkeit und damit die Intensität der betreffenden Absorptionsbande nehmen jedoch mit zunehmender

Größe des Quantensprungs ab. Der Übergang  $v = 0 \rightarrow v = 1$  entspricht der Grundschiwingung,  $v = 0 \rightarrow v = 2$  der ersten Oberschiwingung, die bei einer etwas kleineren als der doppelten Grundfrequenz zu einer wesentlich schwächeren Bande führt, usw.

## 2.3 Rotationsspektrum zweiatomiger Moleküle<sup>2</sup>

Das Modell zur Beschreibung von Rotationsübergängen ist das starre zweiatomige Molekül, auch als starrer Rotator bezeichnet. Beim starren Rotator sind zwei Atome mit den Massen  $m_1$  und  $m_2$  durch eine starre Bindung mit der Länge  $r_0$  verbunden. Die Energie der Rotation ist quantisiert und erhält man nach Lösen der entsprechenden Schrödinger-Gleichung folgende Energieeigenwerte der Rotation:

$$E_{rot} = hcBJ(J+1) \quad \text{mit } J = 0, 1, 2 \quad (6)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI}; (B \text{ in } \text{cm}^{-1}) \quad (7)$$

wobei  $I$  das Trägheitsmoment des Moleküls, wie folgt zu berechnen ist.

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 \quad (8)$$

$$= \mu r_0^2 \quad (9)$$

Der Ausdruck  $\mu$  ist die reduzierte Masse.  $B$  wird als Rotationskonstante bezeichnet; aus ihr kann die Bindungslänge des Moleküls  $r_0$  bestimmt werden. Die Rotationsenergieniveaus sind nicht äquidistant, sie wachsen quadratisch mit der Rotationsquantenzahl  $J$  an.

## 2.4 Interferometer

# 3 Auswertung

## 3.1 Untersuchung der Spektren

Bei der Aufnahme der Spektren wurden die Auflösung sowie die Scanzahl variiert. Anhand der aufgenommenen Spektren wird ersichtlich, dass mit höherer Scanzahl und Auflösung die Spektren deutlicher sind als mit geringerer Auflösung und Scanzahl. Wird die Anzahl der Scans bei einer Messung erhöht, so wird das Rauschen geringer und die Peaks können deutlicher erkannt werden. Bei niedriger Auflösung verschwimmen die Peaks wobei man bei einer höher gewählten Auflösung die Peaks besser unterscheiden kann.

Im Hintergrundspektrum lassen sich Peaks bei einer Wellenzahl von circa  $3600 \text{ cm}^{-1}$  und  $1595 \text{ cm}^{-1}$  erkennen, welche für Wasser sprechen. Die sind tatsächlich drei normalen Modi des Wasser-Moleküls<sup>3</sup>. sowie bei den Wellenzahlen von circa  $2250\text{-}2400 \text{ cm}^{-1}$  erkennt man die Peaks von  $\text{CO}_2$ . Anhand der Tabelle 2 aus dem Literatur<sup>3</sup> (S. 462) lässt sich feststellen, dass es in der

Table 1: Schwingungsfrequenzen von  $H_2O$  aus der Literatur<sup>3</sup>

$v_1$	$3652\text{ cm}^{-1}$	Streck
$v_2$	$1595\text{ cm}^{-1}$	Deformations
$v_3$	$3756\text{ cm}^{-1}$	Streck

Table 2: Typische Kohlenstoff Schwingungen

Schwingungsart	$\tilde{\nu}\text{ cm}^{-1}$
C-H stretch	2850-2960
C-H bend	1340-1465
C-C stretch	700-1230
C=C stretch	1620-1680

Probekammer  $CH_4$  vorhanden sein. Am besten sollte bei hoher Auflösung und einer hohen Scanzahl messen, da die Spektren so am deutlichsten lesbar sind. Dies lässt sich durch einen Vergleich von Spektren am *Anhang I* und am *Anhang II* mit dem am *Anhang III* verdeutlichen.

### 3.2 Bestimmung der Bindungslänge des CO-Moleküls

In dem Versuch sollte die Bindungslänge des CO-Moleküls mit Hilfe der ermittelt werden. Die Werte, die für die Kombinationsdifferenz benötigt werden sind im R- bzw. P-Zweig enthalten. Hierzu werden zunächst die Rotationskonstanten  $B_0$  und  $B_1$  benötigt. Durch Auftragung von  $\Delta\tilde{\nu}$  gegen  $J + 0.5$  wird eine Gerade erhalten, mit deren Steigung die Rotationskonstanten berechnet werden können. Für den Grundzustand ergeben sich somit folgende Werte:

### 3.3 Bestimmung der Dissoziationsenergie des CO-Moleküls

Die Dissoziationsenergie kann mit Hilfe der Birge-Spooner-Extrapolation berechnet werden. Hierfür werden zunächst die Werte des Q-Zweiges aus den Mittelwerten der ersten Übergänge des P- und R-Zweiges ermittelt. Die verwendeten Werte für die Birge-Spooner-Extrapolation betragen somit: