

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 Theorie¹

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 cm^{-1} und 200 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 δr 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 1, 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 ν'_{vib} die Frequenz der ausgeführten Schwingungsbewegung, und die Schwingungsquantenzahl v kennzeichnet Schwingungsniveaus, so dass $v = 0$ dem

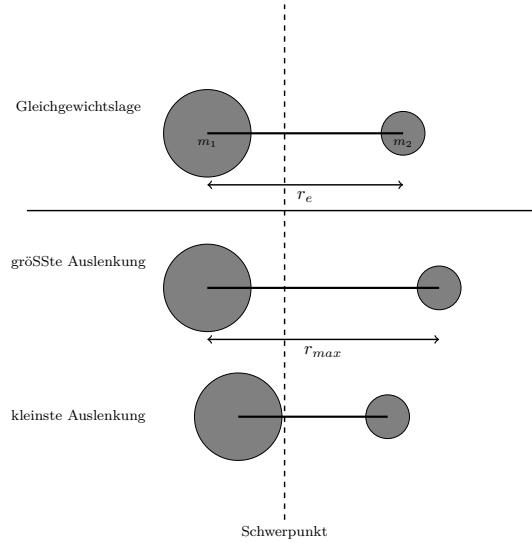


Figure 1: Das Modell eines schwingenden zweiatomigen Moleküls

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 ΔE zwischen zwei benachbarten Schwingungsniveaus ist immer gleich ($\Delta E = h\nu'_{vib}$)

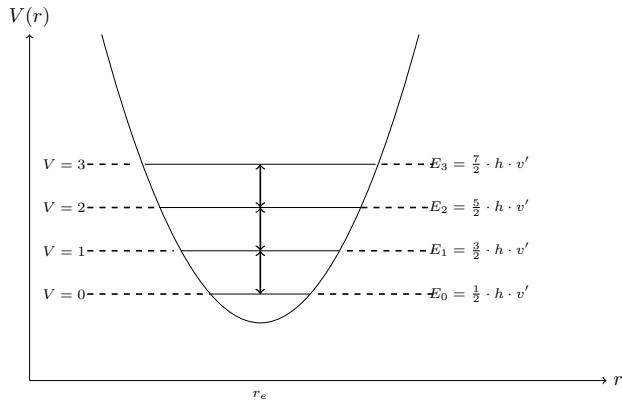


Figure 2: Potentialverlauf für den harmonischen Oszillatoren

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 erweiterterten 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 .

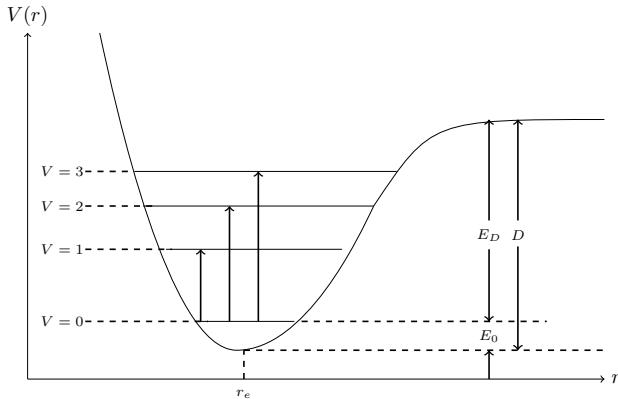


Figure 3: Potenzialverlauf für den anharmonischen Oszillatator

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 *polychromatischer 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 ν'_{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 Grundschwingung, $v = 0 \rightarrow v = 2$ der ersten Oberschwingung, die bei einer etwas kleineren als der doppelten Grundfrequenz zu einer wesentlich schwächeren Bande führt, usw.

2.3 Rotationsspektrum zweiatomiger Moleküle²

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 Energieniveaus der Rotation:

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

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

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 μ ist die reduzierte Masse. B wird als Rotationskonstante bezeichnet; aus ihr kann die Bindungslänge des Moleküls r_0 bestimmt werden. Die Rotationsenergniveaus 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 Hintergrundsspektrum lassen sich Peaks bei einer Wellenzahl von circa 3600 cm^{-1} und 1595 cm^{-1} erkennen, welche für Wasser sprechen. Die sind tatsächlich drei normalen Modi des Wasser-Moleküls³. sowie bei den Wellenzahlen von circa $2250-2400 \text{ cm}^{-1}$ erkennt man die Peaks von CO_2 . Anhand der Tabelle 2 aus dem Literatur³ (S. 462) lässt sich feststellen, dass es in der

Table 1: Schwingungsfrequenzen von H_2O aus der Literatur³

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

Table 2: Typische Kohlenstoff Schwingungen

Schwingungsart	$\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$
C-H stretch	28502960
C-H bend	13401465
C-C stretch	700-1230
C=C stretch	16201680

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: