

Skript zum Versuch

A51

Infrarot-Absorptions-Spektroskopie

Jan. 2018

Herausgeber: Institut für Physikalische Chemie

1 Aufgabe

Es wird das Rotations-Schwingungsspektrum von gasförmigem CO mit einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR) aufgenommen. Bei der Spektrenauswertung sind Schwingungsfrequenz, Kraftkonstante der Bindung sowie die Rotationskonstanten, Trägheitsmomente und Bindungsabstände im CO-Molekül zu bestimmen.

2 Die spektroskopische Methode

Molekülschwingungen und -rotationen können durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt werden. Die aufzuwendende Photonen-Energie hängt von der Masse der beteiligten Atome und den zwischen ihnen wirkenden Bindungskräften ab. Daher absorbieren unterschiedliche funktionelle Gruppen bei verschiedenen bekannten Frequenzen, so dass das resultierende IR-Spektrum dem Fingerabdruck einer Substanz entspricht.

Die Spektroskopie untersucht die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie. Die wesentlichen Komponenten eines Absorptionsspektrometers sind Strahlungsquelle, Probenküvette, Monochromator und Detektor. Das Verhältnis zwischen der auf die Probe eingestrahlten Intensität I_0 und der transmittierten Intensität I hängt nach dem *Lambert-Beerschen* Gesetz wie folgt von den experimentellen Parametern ab (die Messgröße E wird als Absorbanz, Extinktion oder Optische Dichte bezeichnet):

$$E = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon(\lambda) c_J L \quad (1)$$

Mit: Küvettenlänge L , Konzentration der Probe c_J ; der molare dekadische Extinktionskoeffizient $\varepsilon(\lambda)$ hängt von der Wellenlänge λ des eingestrahnten Lichts ab, seine Auftragung als Funktion der Wellenlänge λ (oder Frequenz ν , oder Wellenzahl $\tilde{\nu}$) nennt man das Absorptionsspektrum des untersuchten Moleküls. Im Folgenden werden die Spektren immer gegen die Wellenzahl aufgetragen. Es gilt für Photonen im Vakuum (und in guter Näherung auch an Atmosphärenluft):

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2)$$

$\tilde{\nu}$ wird in der Einheit cm^{-1} angegeben.

Im (hier nicht verwendeten) klassischen Spektrometer erfolgt die Spektrenaufzeichnung mit Hilfe eines Monochromators, der sukzessiv das Spektrum von einer Anfangsfrequenz bis zur Endfrequenz abtastet (Abb. 1). Dies geschieht mit einem in den Monochromator eingebauten Prisma oder einem Gitter. Ein Detektor wandelt schließlich die Intensität der elektromagnetischen Strahlung in eine dazu proportionale elektrische Größe um (Photospannung), welche auf einen Schreiber gelegt bzw. vom Rechner eingelesen wird. Das Spektrum wird durch direkten Vergleich (Quotientenbildung I/I_0) der Intensitäten des Messstrahls durch die Probe mit einem ungeschwächten Referenzstrahl erhalten (s. Abb. 1).

Fourier-Transformations-Spektroskopie

Beim Fourier-Transformations-Spektrometer werden zu jedem Aufnahmezeitpunkt alle Wellenlängen gleichzeitig gemessen. Anstelle des Monochromators wird hier ein Michelson-Interferometer verwendet, welches von dem Licht, das durch die Probe fällt, ein *Interferogramm* erzeugt. Dies geschieht durch die Überlagerung von zwei Teilstrahlen, denen durch einen beweglichen Spiegel eine variable optische Weglängendifferenz aufgeprägt wurde. Die experimentelle Information – das oben erwähnte Interferogramm – ist also die Intensität als Funktion der Spiegelposition. Das Spektrum wird anschließend durch eine Fourier-Transformation berechnet.

Die von uns verwendete Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie ist die zeitgemäße Methode der Infrarot-Spektroskopie und heute das Standardverfahren. Sie ermöglicht alle Frequenzen eines weiten Gebietes innerhalb des IR-Bereiches gleichzeitig zu messen. Den wesentlichen Teil der Optik eines FT-IR-Spektrometers bildet das Interferometer. Abb. 2 gibt das Schema eines idealisierten Michelson-Interferometers wieder. Breitbandige Infrarot-Strahlung wird von einer thermischen Quelle (L) emittiert und fällt auf einen Strahlenteiler (hS), der im Idealfall die eine Hälfte des einfallenden Lichts durchlässt und die andere reflektiert. Der reflektierte Teil trifft nach einer Strecke L auf den fest montierten Spiegel (fS), wird dort erneut reflektiert und fällt nach Zurücklegen einer Gesamtstrecke von $2L$ zum zweiten Mal auf den Strahlenteiler. Ähnliches geschieht mit dem durchgelassenen Teil. Da jedoch der Spiegel (bS) dieses Interferometerarms nicht fest montiert, sondern auf der optischen Achse sehr präzise um eine Strecke x vor und zurück gefahren wird, beträgt die gesamte Wegstrecke hier entsprechend $2(L+x)$. Infolgedessen weisen die beiden Strahlhälften beim Rekombinieren auf dem Strahlenteiler eine

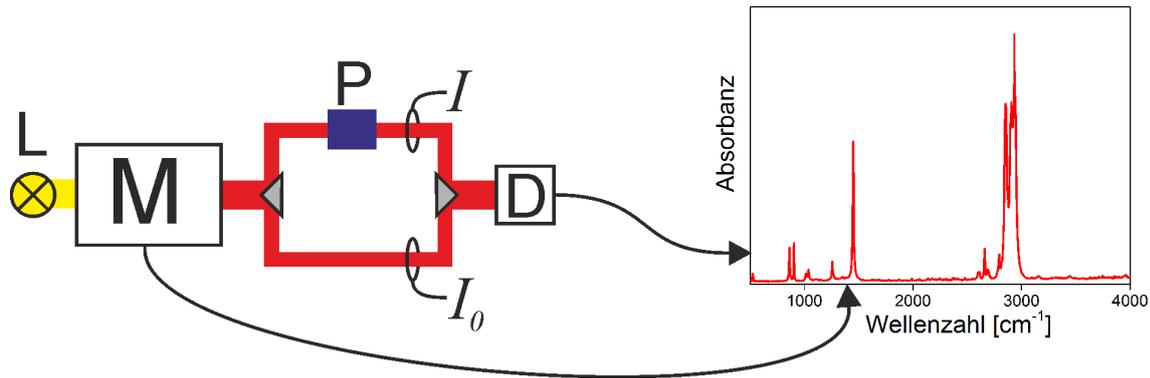


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines klassisch aufgebauten Infrarotspektrometers. Der Monochromator (M) selektiert die gewünschte Wellenlänge aus dem Licht der breitbandigen Lichtquelle (L) durch Drehung des Beugungsgitters im Monochromatorgehäuse. Das Licht wird durch eine Strahleiler räumlich aufgetrennt, ein Strahl läuft durch die Probe (P) der andere geht im Referenzstrahlengang an der Probe vorbei. Beide Strahlengänge werden im Detektor (D) abwechselnd gemessen. Die angeschlossene Elektronik bildet dann den Quotienten aus der Intensität des Probenstrahls (I) und des Referenzstrahls (I_0). Dieser Quotient liefert die y-Achse des Spektrums, die Gitterposition im Monochromator liefert die x-Achse

Wegdifferenz von $2x$ auf. Da die beiden Strahlhälften räumlich kohärent sind, interferieren sie miteinander.

Der durch die Spiegelbewegung modulierte Strahl verlässt das Interferometer, passiert den Probenraum (P) und wird schließlich auf den Detektor (D) fokussiert. Die am Detektor registrierte Größe – das Interferogramm – ist somit die Intensität $I(x)$ der IR-Strahlung in Abhängigkeit von der Auslenkung x des beweglichen Spiegels (bS) um die Position L .

Die mit einem Computer durchgeführte rechnerische Umwandlung eines Interferogramms – die Fourier-Transformation – ergibt zunächst das sogenannte Einkanalspektrum. Das Verhältnis dieses Einkanalspektrums zu einer ohne Probe aufgenommenen Referenz ergibt dann eine dem konventionell gemessenen Spektrum analoge Darstellung. Dieses Spektrum liegt unmittelbar zur weiteren Auswertung im Rechner digital gespeichert vor.

Gegenüber der konventionellen IR-Spektroskopie weist die FT-IR-Methode folgende wesentliche Vorteile auf:

- In konventionellen Spektrometern wird das Spektrum direkt gemessen, indem die Intensität bei sich kontinuierlich ändernder Monochromatoreinstellung nacheinander Wellenzahl für Wellenzahl registriert wird. Je nach Wahl der spektralen Auflösung trifft nur ein sehr geringer Teil der in den Monochromator eintretenden Strahlung auf den IR-Detektor. Im FT-IR-Spektrometer treffen alle von der IR-Quelle

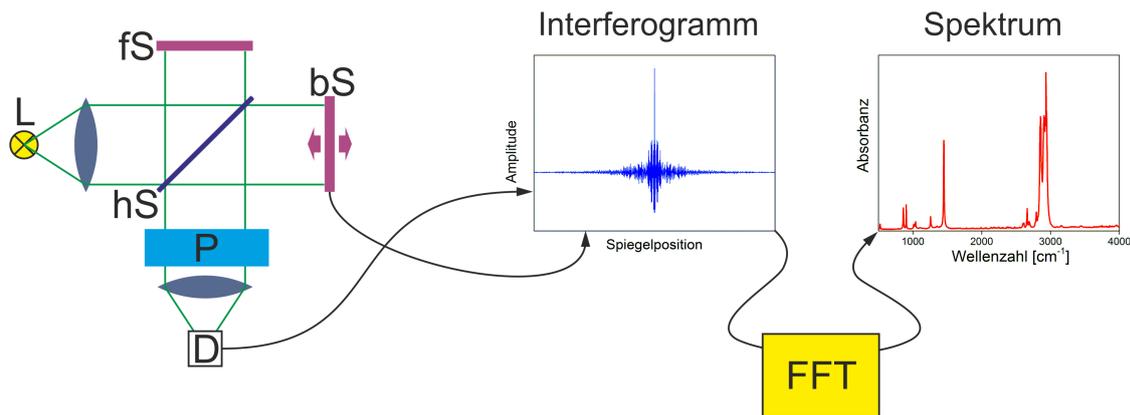


Abbildung 2: Schematische Darstellung des heute üblichen FTIR-Spektrometers. Zentraler Bestandteil ist ein Michelson-Interferometer, in das das polychromatische Licht der breitbandigen Lichtquelle eingestrahlt wird. Ein halbdurchlässiger Spiegel als Strahlteiler (hS) leitet das Licht zu einem feststehenden Spiegel (fS). Von diesem ausgehend fällt das Licht bei der Rückspiegelung durch die Probe (P) auf den Detektor. Der andere Teil des Lichts trifft auf den beweglichen Spiegel (bS). Bei der Rückspiegelung überlagert es das Licht vom festen Spiegel. Dadurch werden abhängig von Wellenlänge und Spiegelposition Interferenzen erzeugt. Das Detektorsignal in Abhängigkeit von der Spiegelposition bildet das *Interferogramm*. Mit einem FFT-Algorithmus (FFT: *fast fourier transformation*) wird es im Rechner in das Spektrum umgerechnet

ausgesandten Frequenzen gleichzeitig auf den Detektor, was den **Multiplex-** oder **Fellgett-Vorteil** der FT-IR-Technik ausmacht.

- Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus der Tatsache, dass die kreisförmigen Blenden, die in FT-IR-Spektrometern verwendet werden, einen erheblich größeren Strahlungsdurchsatz ermöglichen als die schmalen Spalte von Gittergeräten. Dieser Vorteil wird als **Jacquinot-Vorteil** bezeichnet.
- Die Messzeit ist in der FT-IR-Spektroskopie diejenige Zeit, die der Spiegel (bS) benötigt, um den für die gewünschte Auflösung notwendigen Weg zurückzulegen. Da der Spiegel sehr schnell bewegt werden kann, sind vollständige Spektren rasch erhältlich, während im Gegensatz dazu die Registrierzeit eines konventionellen Spektrums im Bereich von Minuten liegt. Darüber hinaus kann das Signal-zu-Rausch-Verhältnis nahezu nach Belieben durch Addition und Mittelung mehrerer Interferogramme verbessert werden.
- Die Wellenzahlgenauigkeit eines FT-Spektrums ist direkt gekoppelt mit der Positionsbestimmung des bewegten Interferometerspiegels. Mit Hilfe eines HeNe-Laser-Hilfsinterferometers kann die Spiegelposition auf besser als 0,000005 mm (ca. 1/100

der Laser-Wellenlänge) bestimmt werden. Hieraus resultiert die enorm hohe Wellenzahlgenauigkeit von FT-IR-Spektren, die häufig besser als $0,01 \text{ cm}^{-1}$ ist. Dieser Vorteil der FT-Technik, wird als **Connes-Vorteil** bezeichnet. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, direkte Vergleiche von IR-Spektren im Rechner durchzuführen. Geringfügige spektrale – und damit gegebenenfalls probenspezifische – Unterschiede können durch Differenzbildung sehr präzise ermittelt werden. Schließlich eröffnet die FT-IR-Methode das außerordentlich weite Feld der Identifikations- und Interpretationshilfe durch den rechnerischen Vergleich gemessener Spektren gegen digital gespeicherte Spektrenbibliotheken.

3 Quantenmechanische Behandlung von Schwingung und Rotation

3.1 Energiezustände

Das Auftreten diskreter Linien im hochaufgelösten Infrarotspektrum lässt sich mit der klassischen Physik nicht in Einklang bringen. Die Quantelung der Energiezustände von mikroskopisch kleinen Teilchen macht nur Übergänge zwischen bestimmten Energieniveaus möglich, somit ist bei hochaufgelösten Spektren kein kontinuierlicher Verlauf der Absorptionsintensität aufzufinden.

Mit Infrarotstrahlung werden die Schwingung der Kerne (nicht der Elektronen, dazu reicht die Photonenenergie nicht) im Molekül CO und gleichzeitig damit auch die Rotation des Moleküls angeregt (Schwingungsanregung ohne Rotationsanregung ist nicht möglich, umgekehrt natürlich schon). Die Elektronen der chemischen Bindung halten die Kerne wie mit einer klassischen Feder zusammen. Der Verlauf der potenziellen Energie des Moleküls als Funktion des Kernabstands nennt man eine Potenzialkurve. Die Schwingungsbewegung der Kerne kann in erster Näherung als die von Massepunkten in einem harmonischen Potential beschreiben werden. Folgende Schrödinger-Gleichung des harmonischen Oszillators ist zu lösen:

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2}}_{\text{Operator der kinetischen Energie}} \Psi(x) + \underbrace{\frac{1}{2} k x^2}_{\text{Operator der potenziellen Energie}} \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (3)$$

mit der Kraftkonstanten der Bindung k , der reduzierten Masse μ (für ein zweiatomiges Molekül $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_O} + \frac{1}{m_C}$, m_O und m_C sind die Massen der beteiligten Atome O und C), der Auslenkung des Oszillators aus der Ruhelage x . Für physikalisch sinnvolle Lösungen der Schrödinger-Gleichung ergeben sich folgende erlaubte Energiezustände:

$$E_{vib}(v) = hc\tilde{\nu}_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit } v = 0, 1, 2 \dots \quad (4)$$

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}; \quad (\tilde{\nu}_0 \text{ in cm}^{-1})$$

Die Abfolge der Energieniveaus ist für den harmonischen Oszillator äquidistant und der Abstand zwischen zwei Niveaus entspricht der klassischen Schwingungsfrequenz $\tilde{\nu}_0$ (siehe dazu in Abb. 4 die Potentialkurve des harmonischen Oszillators).

Die Rotationsfrequenz eines Moleküls ist etwa um einen Faktor 10^3 langsamer als die Schwingungsfrequenz. Als Rotator „sieht“ das Molekül immer nur die mittlere Bindungslänge r_v des jeweiligen Schwingungszustands. Im harmonischen Oszillator ist diese unabhängig von der Quantenzahl v ! Fasst man das Molekül als einen starren Rotator auf, so erhält man nach Lösen der entsprechenden Schrödinger-Gleichung folgende Energieeigenwerte der Rotation:

$$E_{rot}(J) = hcBJ(J+1) \quad \text{mit } J = 0, 1, 2 \dots \quad (5)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI} = \frac{\hbar}{4\pi cI}; \quad (B \text{ in cm}^{-1})$$

I ist das Trägheitsmoment, das für ein zweiatomiges Molekül wie folgt zu berechnen ist: $I = \mu r_v^2$. B wird als Rotationskonstante bezeichnet; aus ihr kann die Bindungslänge des Moleküls r_v bestimmt werden. Die Rotationsenergieniveaus sind nicht äquidistant, sie wachsen quadratisch mit der Rotationsquantenzahl J an. Die Abstände zwischen ihnen sind aber viel kleiner als zwischen den Schwingungsniveaus.

3.2 Auswahlregeln

Ein Molekül kann im Infrarotbereich nur dann die Energie der elektromagnetischen Strahlung in Schwingungs- oder Rotationsenergie umwandeln, wenn es die speziell für jede Bewegungsform geltenden globalen Auswahlregeln erfüllt:

- Für die Rotation muss gelten, dass das Molekül ein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzt (analog einer Antenne als Hertzschen Dipol). Deshalb sind keine direkten Rotationsanregungen mit elektromagnetischer Strahlung im Mikrowellenbereich bei symmetrischen Molekülen wie N_2 , O_2 und CO_2 möglich.
- Bei den Schwingungsübergängen verlangt die globale Auswahlregel, dass sich das elektrische Dipolmoment des Moleküls als Funktion des Kern-Kern-Abstands ändern muss. Damit sind zweiatomige Moleküle wie N_2 und O_2 im Absorptionsspektrum IR-inaktiv, jedoch sind nun Schwingungsübergänge bei einzelnen Schwingungsmoden im CO_2 erlaubt (z. B. die antisymmetrische Streck-schwingung und die Biegeschwingung).

Zusätzlich zu den **globalen** Auswahlregeln, die auf jeden Fall erfüllt sein müssen, kommen aufgrund der Auswertung des Matrix-Übergangsdipolmoments für Vibration und Rotation **spezielle** Auswahlregeln hinzu, welche die Änderung der Quantenzahlen auf wenige Möglichkeiten einschränken (zweiatomiger harm. Oszillator: $\Delta v = \pm 1$, zweiatomiger starrer Rotator: $\Delta J = \pm 1$).

Das Zusammenwirken der globalen und speziellen Auswahlregeln und die Quantelung der Energieniveaus eines heteronuklearen, zweiatomigen Moleküls¹ bewirken, dass ein Bandenspektrum mit P- und R-Zweig und verbotenen Q-Zweig im Bereich der Schwingungsfrequenz auftritt, bei dem sich bei hinreichender Auflösung die einzelnen Rotationsübergänge klar zuordnen lassen (siehe dazu Abb. 3, Rotations-Schwingungs-Übergänge). Aus einem solchen Spektrum können die Rotationskonstante und die Schwingungsfrequenz ermittelt werden. Aus diesen wiederum ergeben sich so wichtige Molekülparameter wie die Bindungslänge und die Kraftkonstante der chemischen Bindung.

Die Intensität eines Übergangs hängt von zwei Faktoren ab! Die Auswahlregeln gelten streng nur für das Modell des harmonischen Oszillators bzw. des starren Rotators. Sogenannte verbotene Übergänge, beispielsweise von $v = 0$ nach $v = 2$ (Oberton, abgekürzte Schreibweise: $2 \leftarrow 0$) können trotzdem im Spektrum auftreten. Ihre Intensität ist aber meist deutlich geringer. Das charakteristische Intensitätsmuster der einzelnen Zweige – zunächst linearer Anstieg, dann gaußförmiger Abfall mit zunehmendem Abstand von der Schwingungsfrequenz – kann mit dem Entartungsgrad g_J der Rotationsniveaus ($g_J = 2J + 1$) und den Besetzungszahlen gemäß der Boltzmannverteilung erklärt werden.

3.3 Korrekturen

Dieser Abschnitt ist erforderlich, weil wir die Spektren mit dem vorhandenen Spektrometer sehr genau messen können. Wir können feststellen, dass sie nicht mit den einfachen Modellen des harmonischen Oszillators und des starren Rotators in Einklang zu bringen sind. Der wesentliche Einfluss ist die anharmonische Verzerrung des Potentials, in dem die Kerne schwingen (s. Abb. 4): bei großen Auslenkungen verläuft es flacher und erreicht bei der Dissoziationsenergie einen Grenzwert, bei Kontraktion verläuft es wegen des Pauli-Prinzips wesentlich steiler (mit elektrostatischer Abstoßung alleine kann man die Repulsion nicht verstehen!). Die Anharmonizität hat folgende kleine, aber messbare Konsequenzen:

- die Schwingungsniveaus sind nicht mehr äquidistant, sondern die Abstände zwischen ihnen nehmen mit zunehmender Quantenzahl v ab. An der Dissoziationsgrenze liegen die Niveaus so dicht, dass man von einem Kontinuum sprechen kann.
- Obertöne, das heißt Anregungen, die der speziellen Auswahlregel widersprechen, werden im Spektrum (mit geringerer Intensität) sichtbar. Z. B. im vorliegenden Beispiel des CO-Moleküls der Übergang von $v = 0$ nach $v = 2$!

¹das heißt: äquidistante Schwingungsniveaus, Zunahme benachbarter Rotationsniveaubstände um jeweils $2B$

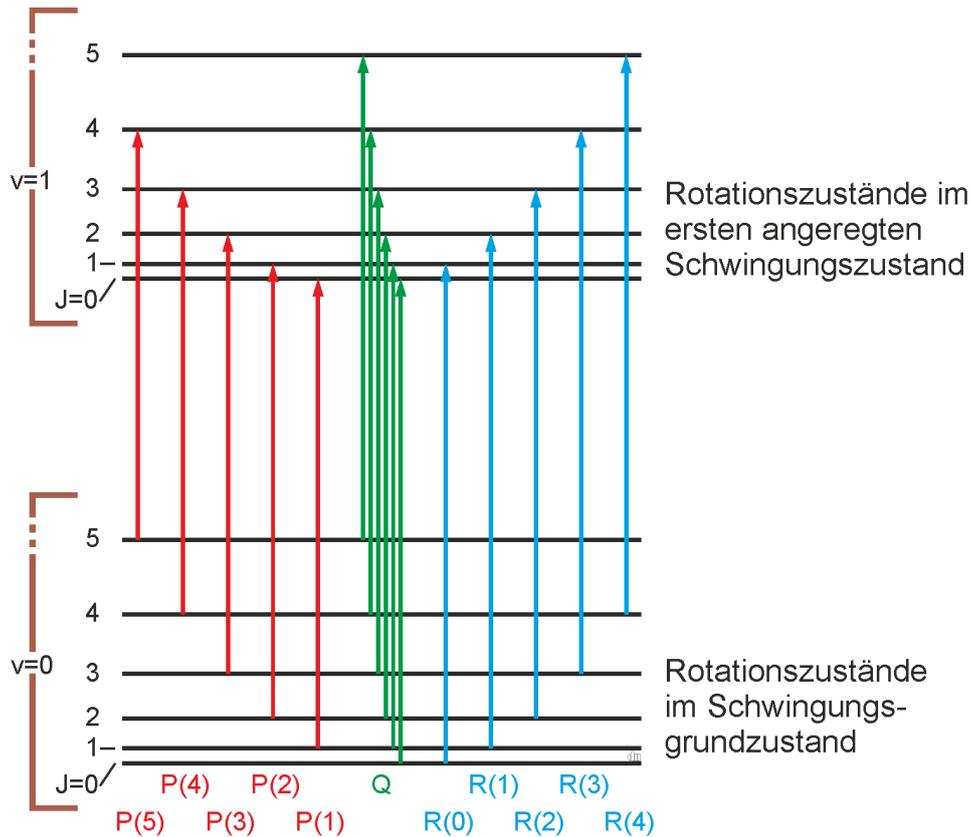


Abbildung 3: Rotations-Schwingungs-Übergänge

- der mittlere Kernabstand ist nicht mehr konstant und unabhängig von der Quantenzahl v , sondern er wächst und ist eine Funktion der Schwingungsquantenzahl. Damit sind natürlich auch das Trägheitsmoment I_v und die Rotationskonstante B_v abhängig von v !

Strenggenommen müsste man die Schrödinger-Gleichung für das anharmonische Potenzial lösen, was im Rahmen dieses Versuchs aber nicht durchgeführt wird. Stattdessen korrigieren wir die Energieeigenwerte im Sinne einer Taylor-Reihe. Für die Schwingung soll gelten, wobei wir nach dem quadratischen Term abbrechen:

$$\frac{E_{vibV}}{hc} = \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (6)$$

$\tilde{\nu}_e$ ist die hypothetische Frequenz des idealen, harmonischen Oszillators, aus dem sich der im Experiment beobachtete reale Oszillator ableitet. Der spektroskopische Übergang von $v = 0$ nach $v = 1$, bzw. $v = 2$ (Schreibweise: $\tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0}$, bzw. $\tilde{\nu}_{2 \leftarrow 0}$), wird also nicht bei $\tilde{\nu}_e$ (bzw. bei $2\tilde{\nu}_e$) beobachtet sondern bei:

$$\tilde{\nu}_{v \leftarrow 0} = v\tilde{\nu}_e [1 - x_e (v + 1)] \quad \tilde{\nu}_e \gg x_e \geq 0 \quad (7)$$

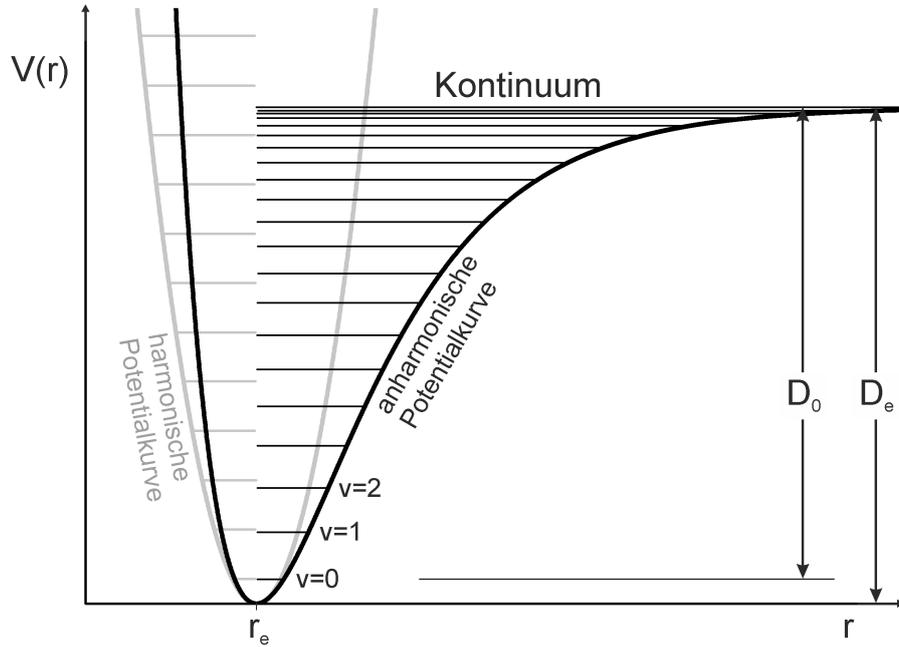


Abbildung 4: Harmonischer und anharmonischer Oszillator

Für die simultan angeregte Rotation macht sich im Wesentlichen die Vergrößerung der Bindungslänge mit der Schwingungsquantenzahl bemerkbar. Wir müssen also zwischen den Rotationskonstanten B_0 , B_1 und B_2 unterscheiden, die sich wiederum auf eine hypothetische Rotationskonstante B_e des idealen harmonischen Oszillators zurückführen lassen:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad B_e \gg \alpha_e \geq 0 \quad (8)$$

Quantitativ variieren die B_v im Prozentbereich. α_e ist die Rotations-Schwingungs-Kopplungskonstante. Sowohl α_e als auch x_e sind **kleine** Korrekturen, die wir aber mit dem vorhandenen Spektrometer messen können!

Strenggenommen müssten wir noch eine weitere Korrektur an der Rotationskonstante vornehmen, die nun aber eine Funktion der Rotationsquantenzahl ist und auf der Dehnung des Moleküls durch Zentrifugalkräfte bei hohen J-Anregungen beruht:

$$\frac{E_{rot}(J)}{hc} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2; \quad \frac{D}{B} \approx 10^{-3} \dots 10^{-4} \quad (9)$$

$$B = \frac{\hbar}{4\pi cI}; \quad D = \frac{\hbar^3}{4\pi c k I^2 r^2}; \quad I = \mu r^2$$

I ist wieder das Trägheitsmoment, D hängt auch von der Kraftkonstante k ab. In der folgenden Auswertung des Spektrums wollen wir aber die Zentrifugaldehnung vernachlässigen und beschränken uns deshalb auf die Analyse bei kleinen Rotationsquantenzahlen ($J \leq 15$).

4 Durchführung

Die Spektrenaufnahme vollzieht sich in zwei Schritten, wobei bei der Aufnahme des Hintergrundspektrums der Strahlengang im Spektrometer frei bleibt und erst bei Aufnahme des Probenspektrums die Küvette mit der CO-Gasprobe eingesetzt wird. Nach der Aufnahme sollte die Probenküvette wegen der Wasserempfindlichkeit der KBr-Fenster möglichst schnell wieder in den Exsikkator zurückgelegt werden. Auch sollte darauf geachtet werden, dass beim Einsetzen die Durchgangsfenster nicht mit den Fingern berührt werden. Eine Schritt-für-Schritt-Prozedur zur Bedienung des FTIR-Spektrometers und des Messprogramms liegt am Messplatz aus

Für die Auswertung soll das Gesamtspektrum auf die Energiefenster eingeschränkt werden, bei denen der Grundton bzw. der 1. Oberton der Schwingung auftritt. Das Programm erlaubt eine Markierung der Rotationspeaks mit den entsprechenden Wellenzahlen. Ausgedruckt werden soll eine Übersicht des Probenspektrums über den gesamten zur Verfügung stehenden Frequenzbereich (hier ausgewählt: 1000 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1}), ferner die detaillierten Spektrenabschnitte von Grund- und Oberton.

5 Auswertung

- Zunächst sollen in den ausgedruckten Spektren des Grund- und 1. Obertons die Rotationsübergänge im P- und R-Zweig eindeutig zugeordnet und entsprechend markiert werden. Achten Sie dabei darauf, dass Sie den P-Zweig mit P(1) und den R-Zweig mit R(0) beginnen lassen. Die Linien werden nach ihren Ausgangsquantenzahlen indiziert! Eine Tabelle der Rotationsquantenzahlen mit den entsprechend zugeordneten Wellenzahlen der P- und R-Zweige ist zu erstellen (10 bis max. 15 Linien).
- Wegen der Anharmonizität erwartet man unterschiedliche Rotationskonstanten für den Schwingungsgrundzustand B_0 , für den 1. angeregten Zustand B_1 und den 2. angeregten Zustand B_2 . Durch geschickte Auftragung von Differenzen der Linien des Grundtons ($\tilde{\nu}_{R(J)} - \tilde{\nu}_{P(J)}$ gegen $(4J+2)$) kann man B_1 bzw. B_0 ($\tilde{\nu}_{R(J-1)} - \tilde{\nu}_{P(J+1)}$ gegen $(4J+2)$) ermitteln. In gleicher Weise erhält man B_2 und noch einmal B_0 aus den Linien des Obertons (siehe Gl. 10 bis 13). Die entsprechenden linearen Regressionen mit graphischer Auftragung und eine Fehlerbestimmung bezüglich der Rotationskonstanten sind anzuschließen. Ferner sollen aus den drei Rotationskonstanten jeweils Trägheitsmomente I_v und Bindungsabstände r_v der Schwingungszustände $v = 0$, $v = 1$ und $v = 2$ ermittelt werden.

- Tragen Sie dann die Werte von B_v gegen $(v + \frac{1}{2})$ auf. Die Steigung ergibt α_e , der Achsenabschnitt ergibt B_e (siehe Gl. 14).
- Die Frequenz des im Q-Zweig verbotenen, reinen CO-Schwingungsübergangs $\tilde{\nu}_{1\leftarrow 0}$ (bzw. im Oberton $\tilde{\nu}_{2\leftarrow 0}$), lässt sich ermitteln, indem man $\frac{1}{2}(\tilde{\nu}_{R(J-1)} + \tilde{\nu}_{P(J)})$ gegen J^2 aufträgt (die Schwingungsfrequenz ist der Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden). Ferner liefert diese Auftragung mit der ermittelten Geradensteigung die Rotations-Schwingungs-Kopplungskonstante α_e (bzw. im Oberton $2\alpha_e$) (siehe Gl. 15, 16).
- Aus den beiden Übergangsfrequenzen $\tilde{\nu}_{1\leftarrow 0}$ und $\tilde{\nu}_{2\leftarrow 0}$ werden die harmonische Schwingungsfrequenz $\tilde{\nu}_e$ und die Anharmonizitätskonstante x_e ermittelt, indem man $\tilde{\nu}_{v\leftarrow 0}/v$ gegen $(v + 1)$ aufträgt (siehe Gl. 17).
- Man diskutiere kurz den Intensitätsverlauf der Rotationslinien innerhalb der einzelnen Banden und erkläre die geringe Intensität des 1. Obertons im Vergleich zum Grundton. Ferner sind auch die evtl. auftretenden Asymmetrien (z. B. Abstände im R-Zweig dichter als im P-Zweig) zu erläutern.
- Alle numerischen Ergebnisse sollen mit der Fehlerangabe in einer abschließenden Tabelle zusammengefasst werden und darin ein Vergleich mit entsprechenden Literaturwerten vorgenommen werden.

Auswerteformeln

Grundton

$$\tilde{\nu}_{R(J)} - \tilde{\nu}_{P(J)} = B_1(4J + 2) \quad (10)$$

$$\tilde{\nu}_{R(J-1)} - \tilde{\nu}_{P(J+1)} = B_0(4J + 2) \quad (11)$$

Oberton

$$\tilde{\nu}_{R(J)} - \tilde{\nu}_{P(J)} = B_2(4J + 2) \quad (12)$$

$$\tilde{\nu}_{R(J-1)} - \tilde{\nu}_{P(J+1)} = B_0(4J + 2) \quad (13)$$

Rotationskonstante

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (14)$$

Grundton

$$\frac{1}{2}(\tilde{\nu}_{R(J-1)} + \tilde{\nu}_{P(J)}) = \tilde{\nu}_{1\leftarrow 0} - \alpha_e J^2 \quad (15)$$

Oberton

$$\frac{1}{2} (\tilde{\nu}_{R(J-1)} + \tilde{\nu}_{P(J)}) = \tilde{\nu}_{2\leftarrow 0} - 2\alpha_e J^2 \quad (16)$$

Anharmonizität

$$\frac{\tilde{\nu}_{v\leftarrow 0}}{v} = \tilde{\nu}_e - \tilde{\nu}_e x_e (v + 1) \quad (17)$$

Abschließende Bemerkungen

Das Versuchsprotokoll dient der Auswertung und Interpretation eines physikalisch-chemischen Experiments. Die dazu erforderliche Theorie soll lediglich kurz skizziert werden und die zur Auswertung benötigten Formeln knapp und übersichtlich aufgelistet werden. Ausführliche Herleitungen und Beweise in der Protokollausarbeitung sollten vermieden werden. Die Verwendung von Digitalrechnern zur Erstellung der Auftragungen nach den Vorgaben der Auswertung und die nachfolgenden rechnerische lineare Regression sind zulässig und erwünscht. Ein Anwendungsprogramm wie z. B. Origin liefert Ihnen im Rahmen der linearen Regression gleich die Fehler von Steigung und Achsabschnitt. Im Programm Excel muss diese Option erst aktiviert werden. Die Auftragungen und Regressionen können natürlich auch handschriftlich bzw. grafisch durchgeführt werden.

6 Was man wissen sollte

Grundlagen der Quantenmechanik, Schrödingergleichung des harmonischen Oszillators mit Lösungen, Starrer Rotator mit Lösungen, Bornsche Interpretation der Wellenfunktion, Born-Oppenheimer-Näherung.

Grundlagen der Spektroskopie, Anwendung verschiedener Spektralbereiche (IR-, Mikrowellen-, UV-VIS-Bereich), Lambert-Beer-Gesetz, Termschema, Auswahlregeln, Übergangsdipolmoment, Obertöne, anharmonische Korrekturen.

Grundlagen der Fouriertransformation, Vorteile gegenüber herkömmlicher Spektroskopie, Signal/Rausch-Verhältnis.

7 Literatur

1. J. M. HOLLAS, *High Resolution Spectroscopy*, London, (Butterworth) 1982, p. 149ff.
2. D. P. SHOEMAKER, C. W. GARLAND, J. W. NIBLER, *Experiments in Physical Chemistry*, New York (McGraw-Hill) 1989⁵, p. 461ff.
3. G. WEDLER, *Physikalische Chemie*, Weinheim (Verlag Chemie) 1987³, S. 549ff.
4. P. W. ATKINS, J. DE PAULA, *Physikalische Chemie*, Weinheim (Wiley-VCH), aktuelle Auflage.