

## Skript zum Versuch

# F62

### Hochaufgelöstes Rotation-Schwingungsspektrum von CO<sub>2</sub>

Nov. 2019

Herausgeber: Institut für Physikalische Chemie, KIT

## 1 Aufgabe

Das Transmissionsspektrum von CO<sub>2</sub> ist mit einem FOURIER-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR) bei verschiedenen Partialdrücken aufzunehmen. (Bestimmung von Rotationskonstanten, Bindungslängen, Kraftkonstanten)

## 2 Was man wissen sollte

FOURIER-Transformation, FTIR-Spektroskopie, Energieeigenwerte, Wellenfunktionen, Normalschwingungen, Rotations-Schwingungsterme, Übergangswahrscheinlichkeiten, Auswahlregeln, Einfluss der Kernstatistik, Einfluss von Isotopen.

## 3 Grundlagen

**Vorbemerkungen:** Ein Verständnis der im Folgenden angesprochenen theoretischen Grundlagen über Schwingungs- und Rotationsspektroskopie in *mehratomigen* Molekülen ist nur möglich, wenn die Eigenschaften zweiatomiger Moleküle (Quantenmechanik und Spektroskopie) verstanden sind. Siehe dazu die Versuche A51 und A56 aus dem Anfängerpraktikum und die Abbildungen 2 und 3 im hier vorliegenden Skript.

Im Versuch des Anfängerpraktikums A51 wird das zweiatomige Molekül CO untersucht. Das Rotationsschwingungsspektrum zeigt einen Grundton und einen Oberton mit jeweils einem P- und einem R-Zweig. Es ist relativ leicht auszuwerten. Im vorliegenden Versuch F62 ergänzen wir das CO durch ein Sauerstoffatom zum CO<sub>2</sub>. Das hat enorme Konsequenzen auf das Spektrum, das nun wesentlich komplexer ist.

Kraftkonstanten und Bindungslängen werden im linearen CO<sub>2</sub> prinzipiell nicht anders bestimmt als beim HCl- oder CO-Molekül. Es müssen aber einige Symmetriebetrachtungen angestellt werden.

### 3.1 Das FTIR-Experiment

Routinemäßig wird die Infrarot-Spektroskopie heute mit FTIR-Spektrometern durchgeführt. Das Kürzel FTIR steht für **F**ourier-**T**ransformation-**I**nfra-**R**ot. Während bei den klassischen Spektrometern die Wellenzahl (resp. Photonenenergie) kontinuierlich abgefahren werden muss, wird die Probe in einem FTIR-Spektrometer mit dem polychromatischen Licht der Infrarot-Lampe bestrahlt. Zwischen Lichtquelle und Probe (in einigen Spektrometerarchitekturen auch zwischen Probe und Detektor) befindet sich ein Michelson-Interferometer.

Durch Verschieben des beweglichen Spiegels im Interferometer entlang der Wegkoordinate  $s$  erhält man ein Dektorsignal als Funktion der Spiegelposition  $I(s)$ , nämlich das Interferogramm. Dieses Interferogramm muss fouriertransformiert werden, um das eigentliche Spektrum zu erhalten, nämlich die Intensität als Funktion der Wellenzahl  $I(\tilde{\nu})$ . Beachten Sie dass die Variablen, zwischen denen hin- und rücktransformiert wird (hier Weg  $s$  und Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ ), als Produkt keine Einheit haben dürfen. Die allgemeinen Rechenvorschriften für die Hin- und Rücktransformation lauten:

$$\begin{aligned} I(\tilde{\nu}) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} I(s) \exp(i\tilde{\nu}s) ds \\ I(s) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} I(\tilde{\nu}) \exp(-i\tilde{\nu}s) d\tilde{\nu} \end{aligned} \quad (1)$$

Das FTIR-Verfahren hat verschiedene Vorteile, die in der Versuchsvorschrift A51 zusammengefasst wurden. Ein Nachteil besteht darin, dass ein Referenzspektrum  $I_0(\tilde{\nu})$  zur Berechnung eines Transmissions- oder Absorbanzspektrums separat und unter gleichen Bedingungen aufgezeichnet werden muss.

## 3.2 Normalschwingungen

### 3.2.1 Zweiatomige Moleküle

Nimmt man als Modell für ein zweiatomiges Molekül einen harmonischen Oszillator an, so liefert die Lösung der Schrödingergleichung exakte Lösungen für die Lage der Energieniveaus  $E_v = \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2}\right)$  (bzw. in Wellenzahlen:  $\frac{E_v}{hc_0} = \tilde{\nu}_0 \left(v + \frac{1}{2}\right)$ ) und die analytische Form der Wellenfunktionen der einzelnen Schwingungsniveaus (Normierungskonstanten  $\times$  Hermitesche Polynome  $\times$  Gaußfunktion). Dieser einfache Fall wird in der Versuchsvorschrift A51 im Rahmen des Anfängerpraktikums besprochen.

### 3.2.2 Moleküle mit mehr als zwei Atomen

Um die Schwingungen von mehratomigen Molekülen zu beschreiben, müssen die Moleküle einer Normalkoordinatenanalyse unterzogen werden. Die Molekülbewegungen entlang der Normalkoordinaten sind linear voneinander unabhängig, d. h. die Schwingungsmoden können nicht durch lineare Operationen ineinander überführt werden.

Ein Molekül aus  $N$  Atomen muss mit  $3N$  Normalkoordinaten beschrieben werden. Dabei sind drei Koordinaten zur Beschreibung der Translation des gesamten Moleküls notwendig, drei (zwei) weitere für die Rotation um die Hauptachsen eines nichtlinearen (linearen) Moleküls. Alle anderen Koordinaten kennzeichnen die *gleichphasigen* Schwingungen aller Atome und werden als **Normalschwingungen** bezeichnet. Normalschwingungen ergeben sich als Spektrallinien aus der Fourier-Analyse der betrachteten Bewegung und können bei nicht zu starker Auslenkung (Vermeidung von Nichtlinearitäten) vollständig *entkoppelt* voneinander angeregt werden. Die Lage der Energieniveaus solcher Normalschwingungen vielatomiger Moleküle ergeben sich unter Berücksichtigung des Entartungsgrades  $d_i$  in ähnlicher Weise wie beim zweiatomigen harmonischen Oszillator:

$$G(v_i) = \frac{E(v_i)}{hc} = \tilde{\nu}_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (2)$$

$G(v_i)$  gibt die Schwingungsenergie in Wellenzahlen an ( $\text{cm}^{-1}$ ). Achtung, nicht verwechseln:  $v_i$  ist die Quantenzahl der  $i$ -ten Normalschwingung,  $\tilde{\nu}_i$  ist die Schwingungsfrequenz der  $i$ -ten Normalschwingung in Wellenzahleneinheiten ( $\text{cm}^{-1}$ ).

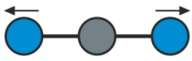
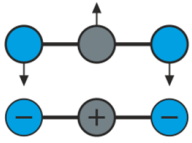
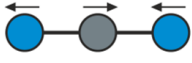
Bezeichnung	Schwingungsmode	Bezeichnung	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Irreduzible Darstellung	IR- aktiv	Raman- aktiv
Symmetrische Streckschwingung		$\nu_1$	1388* 1286*	$\Sigma_g^+$	Nein	Ja
Biegeschwingung (zweifach entartet)		$\nu_2$	667	$\Pi_u$	Ja	Nein
Antisymmetrische Streckschwingung		$\nu_3$	2349	$\Sigma_u^+$	Ja	Nein

Abbildung 1: Die drei Normalschwingungen von  $\text{CO}_2$ , \*Fermi-Resonanz mit  $2 \cdot \nu_2$  (WEIDLEIN 1988)

Zusätzlich zu den eben genannten Normalschwingungen wird bei vielatomigen Molekülen auch eine große Anzahl von sogenannten **Kombinationsschwingungen** beobachtet. Die Bezeichnungen  $\nu_1 + \nu_2$  bedeutet dabei, dass eine Schwingung bei der Frequenz beobachtet wird, die der Summe der Frequenzen der Normalschwingungen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  entspricht. *Ein* Energiequant regt also *beide* Schwingungen simultan an. Die Wellenfunktion  $\Psi_{1,5}$  des angeregten Schwingungsniveaus ist eine Linearkombination von  $\Psi_1$  und  $\Psi_5$ .

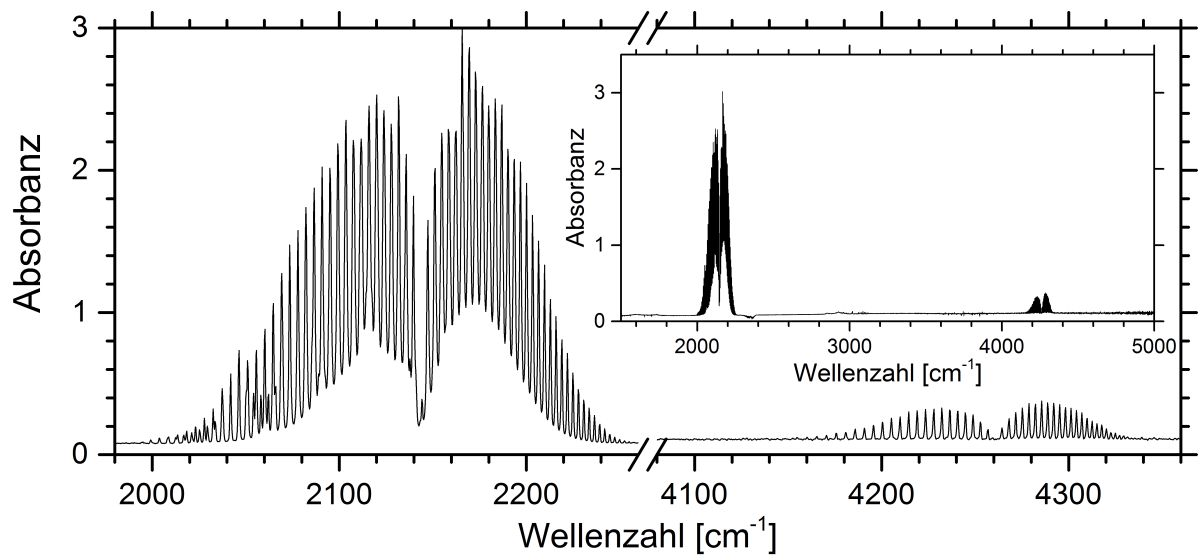


Abbildung 2: IR-Absorptionsspektrum von CO, gemessen mit FTIR-Spektrometer, an dem Sie jetzt sitzen (siehe Versuch A51).

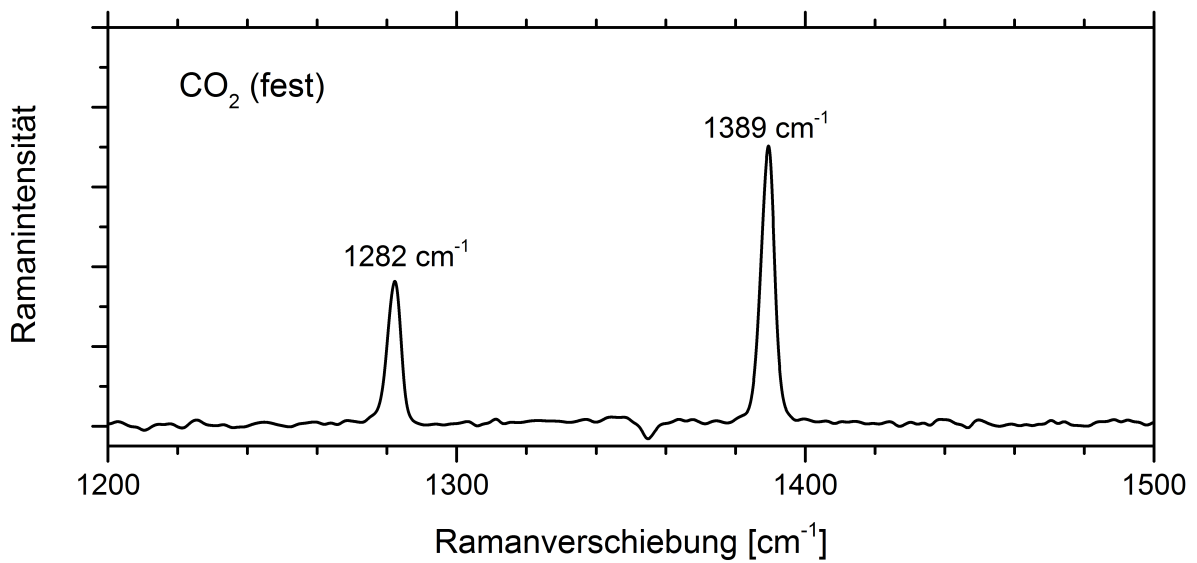


Abbildung 3: Ramanspektrum von CO<sub>2</sub>, gemessen mit dem Ramanspektrometer des Praktikums (siehe Versuch A56)

Ebenso wie bei zweiatomigen Molekülen treten auch bei Normalschwingungen *Obertöne* auf, d. h. (nahezu) ganzzahlige Vielfache der entsprechenden Frequenz des Grundtons.

Die Kraftkonstanten des CO<sub>2</sub>-Moleküls können wie folgt berechnet werden (WEIDLEIN 1988):

$$\tilde{\nu}_1 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{(k_1 + k_2) \frac{1}{m_O}} \quad (3)$$

$$\tilde{\nu}_2 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{2d \left( \frac{2}{m_C} + \frac{1}{m_O} \right)} \quad (4)$$

$$\tilde{\nu}_3 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{(k_1 - k_2) \left( \frac{2}{m_C} + \frac{1}{m_O} \right)} \quad (5)$$

### 3.3 Rotationsschwingungsniveaus

Die Quantenmechanik liefert für die Energie eines um eine Achse rotierenden linearen Kreisel folgenden Ausdruck:

$$E(J) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \quad (6)$$

mit  $J$ : Rotationquantenzahl ( $0, 1, 2 \dots$ ),  $I$ : Trägheitsmoment des Moleküls. Üblicherweise werden die Energiezustände als *Terme* in der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  angegeben, was man durch die Division durch  $hc$  erreicht:

$$F(J) = \frac{E(J)}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 c I} J(J+1) = BJ(J+1), \quad (7)$$

mit  $B$ : Rotationskonstante, angegeben in  $\text{cm}^{-1}$ . Bei zweiatomigen und bei linearen mehratomigen Molekülen liegen die zwei Rotationsachsen senkrecht zur Molekülachse und haben das gleiche Trägheitsmoment. Die dritte Achse entspricht der Molekülachse. Diese Rotation wird nicht angeregt, da das Trägheitsmoment praktisch verschwindet und  $B$  somit gegen unendlich strebt. Überlegen Sie wie man das Trägheitsmoment von CO<sub>2</sub> berechnet!

Die Rotationsachsen nichtlinearer Moleküle entsprechen den sogenannten Hauptachsen des Moleküls. Diese können durch eine der Normalkoordinatenanalyse ähnliche Vorgehensweise erhalten werden.

#### 3.3.1 Rotationsschwingungskopplung

Rotation und Schwingung sind in jedem Molekül gekoppelt. Damit meint man, dass ein Molekül, das sich im Schwingungszustand  $v$  befindet, gleichzeitig im Rotationszustand  $J$  rotiert. Zu jedem Schwingungsniveau gehört gleichsam ein Satz Rotationsniveaus. Die zugehörigen Rotations-Schwingungsterme  $S(v_i, J)$  sind unter Berücksichtigung der Schwingungsterme  $G(v_i)$  wie folgt gegeben:

$$S(v_i, J) = G(v_i) + F_{v_i}(J). \quad (8)$$

Die spektroskopisch möglichen Übergänge vom Zustand  $S(v''_i, J'')$  in den angeregten Zustand  $S(v'_i, J')$  werden je nach Molekül und Symmetrie der Schwingungsmode durch die allgemeinen und speziellen Auswahlregeln definiert. Alle Größen des tiefer liegende Grundzustand werden im Folgenden durch den Doppelstrich (") und die des angeregten Zustands durch den einfachen Strich (') gekennzeichnet. Wie weiter hinten erläutert wird, sind bei der vorherrschenden Isotopen-Modifikation  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  nur die graden ( $J'' = 0, 2, 4, \dots$ ) Rotationsniveaus besetzt.

Die allgemeine Auswahlregel für die IR-Absorption verlangt, dass sich bei einem Schwingungsübergang das Dipolmoment ändern muss. Im  $\text{CO}_2$  ist das erkennbar nur für die asymmetrische Streckerschwingung  $\nu_3$  und für die entarteten Biegeschwingungen  $\nu_2$  gegeben.

Die spezielle Auswahlregel für die Schwingung lautet:  $\Delta v_i = \pm 1$ . Aufgrund der thermischen Verhältnisse (Raumtemperatur) kommt nur der Schwingungszustand  $v_i = 0$  als Start- bzw. Ausgangszustand in Frage. Für ein zweiatomiges Molekül gilt  $\Delta J = \pm 1$  und man erhält die beiden charakteristischen Zweige wie man sie in Abb. 2 erkennen kann. Die Linienserie mit  $\Delta v = 1$  und  $\Delta J = +1$  nennt man R-Zweig (*Merkregel: „R“ für „rich“*). Die zugehörigen Rotations-Schwingungslinien findet man im Spektrum bei:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i + 2BJ + 2B. \quad (9)$$

Für den P-Zweig (*Merkregel: „P“ für „poor“*) mit  $\Delta v = 1$  und  $\Delta J = -1$  gilt:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - 2BJ. \quad (10)$$

Ist zusätzlich noch  $\Delta J = 0$  erlaubt (siehe weiter unten), so ist bei der Frequenz des reinen Schwingungsübergangs  $\tilde{\nu}_i$  ein Q-Zweig zu beobachten.

### 3.3.2 Anharmonizität und Zentrifugaldehnung

Bisher wurden die Rotationsschwingungsterme im Rahmen folgender Näherungen betrachtet:

- Harmonischer Oszillator zur Beschreibung der Molekülschwingungen
- Starrer Rotator zur Beschreibung der Molekülrotation

Bei einer realistischeren Beschreibung der Molekülbewegungen muss man für den Schwingungsterm die *Anharmonizität* des Potentials berücksichtigen. Das gilt sowohl für die Valenz- wie für die Biegeschwingungen.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Beim Rotationsterm kann es erforderlich sein, die *Zentrifugaldehnung* zu berücksichtigen. Der Effekt macht sich aber erst bei sehr hohen Quantenzahlen  $J$  bemerkbar und wird in der weiteren Betrachtung nicht berücksichtigt.

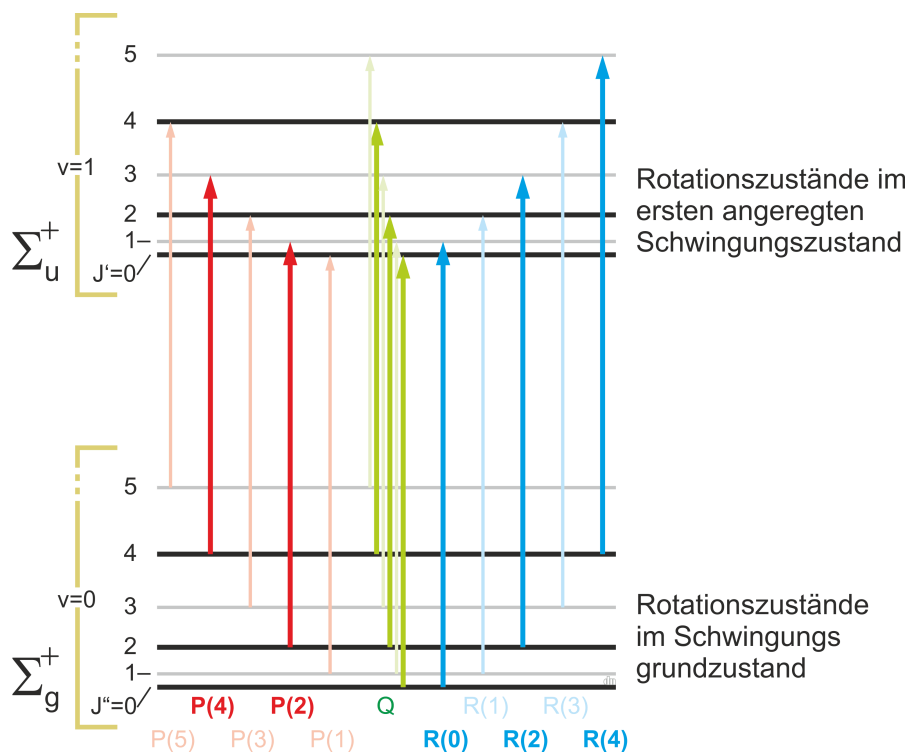


Abbildung 4: Termschema des linearen Moleküls:  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$

Aussagen über die Anharmonizität erhält man umfassend aus Elektronen-Schwingungs-Absorptionsspektren und Fluoreszenzspektren im UV-VIS-Spektralbereich, die das Studium einer ganzen Serie von Schwingungszuständen ermöglichen (siehe z. B. den Versuch F61). Schwingungsanregungen im Infrarotbereich starten fast ausschließlich vom Schwingungsgrundzustand aus und man erreicht als erlaubten Übergang den ersten angeregten Zustand (Grundton). Als Folge der Anharmonizität sind auch der eine oder andere Oberton sichtbar (allerdings mit deutlich geringerer Intensität).

Eine weitere und in unserem Zusammenhang sehr relevante Folge der Anharmonizität ist die Tatsache, dass die Bindungslänge nicht mehr unabhängig vom Schwingungszustand ist (so wie das beim harmonischen Oszillator der Fall wäre). Jeder Schwingungszustand hat seine eigene, individuelle Rotationskonstante: nämlich der schwingungsangeregte Zustands  $B'$  und der Schwingungsgrundzustands  $B''$ . Die Unterschiede zwischen den Rotationskonstanten sind gering, aber dennoch deutlich außerhalb des Messfehlers.

**Aufgabe:** Entwickeln Sie die Ausdrücke für die Lage der P- und R-Linien unter Berücksichtigung der Anharmonizität. In allgemeiner Formulierung müssen Sie folgende Ausdrücke berechnen:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}[P(J)] &= S(1, J-1) - S(0, J) \\ &= G(1) + F_1(J-1) - G(0) - F_0(J)\end{aligned}\quad (11)$$

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}[R(J)] &= S(1, J+1) - S(0, J) \\ &= G(1) + F_1(J+1) - G(0) - F_0(J)\end{aligned}\quad (12)$$

Verwenden Sie die Gleichungen (2) und (7) und setzen die Rotationskonstante unter Berücksichtigung des Schwingungszustands ein:  $B'$  bzw.  $B''$ .

### 3.4 Symmetriebetrachtungen

Sind die Wellenfunktionen  $\phi_l$  und  $\phi_k$  der Rotationsschwingungsniveaus nicht explizit bekannt, so helfen bisweilen Symmetriebetrachtungen weiter.<sup>2</sup>

Entscheidend ist dabei folgende Betrachtung: Jede Normalkoordinate  $q_i$  und jede Wellenfunktion, die Produkte von Normalkoordinaten beinhalten, muss unter den Symmetrioperationen des Moleküls (Rotation, Spiegelung etc., zusammengefasst in für das Molekül charakteristischen *Charaktertafeln*) genauso transformieren wie das Molekül in seiner Punktgruppe selber. Die Wellenfunktion in Normalkoordinaten für den Grundzustand des CO<sub>2</sub>-Moleküles beispielsweise ist von  $\Sigma_g^+$ -Symmetrie (total symmetrisch), da sich die Wellenfunktion unter keiner der möglichen Symmetrioperationen der Punktgruppe  $D_{\infty h}$  (für lineare symmetrische Moleküle) ändert.

Für den Übergang zwischen zwei Niveaus ist nun das Integral  $\mu_{kl} = \langle \phi_l | \hat{\mu} | \phi_k \rangle$  auszuwerten und die Symmetrie des Ergebnisses zu berücksichtigen.  $\mu_{kl}$  bezeichnet man als Übergangsdipolmoment,  $\hat{\mu}$  ist der Dipoloperator. Dabei ist zu beachten, dass hier auch die Symmetrieeigenschaften des Dipoloperators mit den Komponenten ( $\mu_x, \mu_y, \mu_z$ ) eine Rolle spielen. Die Koordinate  $z$  sei parallel zur Molekülachse des linearen Moleküls. Übergänge, die  $\mu_z$  beinhalten, nennt man *parallele* Übergänge, solche, die  $\mu_x, \mu_y$  beinhalten *senkrecht*. In der RAMAN-Spektroskopie gelten übrigens die gleichen Argumente, nur muss dort das Dipolmoment durch den Polarisierbarkeitstensor ersetzt werden.

Betrachtungen zur Symmetrie der Normalschwingungen *linearer* Moleküle liefern folgendes Ergebnis: Für Normalschwingungen, bei denen *keine* Änderung des Dipolmoments senkrecht zur Molekülachse auftritt, gilt  $\Delta J = \pm 1$  (Parallelbanden). Es werden also ein P- und ein R-Zweig beobachtet. Bei Biegeschwingungen tritt ein Dipolmoment senkrecht zur Molekülachse auf. Es gilt  $\Delta J = \pm 1$  sowie  $\Delta J = 0$ , d. h. im Spektrum werden P-, Q- und R-Zweige gefunden (senkrechte Banden). Abbildung 10.11 in HAKEN-WOLF 2006 zeigt dies am Beispiel des Spektrums von HCN.

Um die Auswahlregeln für Kombinationsschwingungen zu ermitteln muss in jedem Fall auf die Methoden der Gruppentheorie zurückgegriffen werden.

<sup>2</sup>Hierbei ist die Vorlesung zur *Gruppentheorie* hilfreich. Sie wird vom Institut für Physikalische Chemie im Rahmen des Studiengangs Chemie angeboten. Es sei aber auch auf die entsprechenden Abschnitte in den genannten Spektroskopiebüchern sowie auf weiter führende Literatur hingewiesen (z. B. F. Engelke, Aufbau der Moleküle, Teubner, Stuttgart, 1985)



### 3.5 Einfluss des Kernspins auf die relative Intensität der Rotationslinien

Der Kernspin hat bei homonuklearen zweiatomigen Molekülen und bei Molekülen mit einem Inversionszentrum (wie z. B.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  oder  $\text{C}_2\text{D}_2$ ) Einfluss auf die Intensität der Rotationslinien. Das gilt für reine Rotationsspektren und für Rotationsschwingungsspektren. Die homonuklearen zweiatomigen Moleküle können nur im Ramanspektrum untersucht werden, bei  $\text{CO}_2$  oder Acetylen sind aber auch die IR-aktiven Banden von diesem Effekt betroffen.

Kernspin bzw. magnetisches Moment treten natürlich auch bei Molekülen mit der Elektronenhülle in Wechselwirkung (Atome: anomaler ZEEMAN-Effekt). Die hierdurch hervorgerufene *Hyperfeinstruktur* von Spektrallinien kann mit Hilfe hochauflösender Spektroskopie nachgewiesen werden, soll hier aber nicht erörtert werden.

Was in den Spektren beobachtet werden kann, die in diesem Versuch aufgenommen werden, ist die Variation des Intensitätsmusters der Rotationsschwingungsbanden von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  im Vergleich z. B. zur Rotationsschwingungsbande von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  oder einfach CO. Um die Rotationsschwingungsbanden von  $\text{CO}_2$  verstehen zu können, muss die Gesamtwellenfunktion  $\Psi_{v,J}$  betrachtet werden, die in der Produktnäherung wie folgt beschrieben werden kann:

$$\Psi_{v,J} = \Psi_v \Psi_J \quad , \quad (13)$$

Berücksichtigt man zusätzlich den Kernspin, so wird die Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  zu:

$$\Psi_{v,J,I} = \Psi_v \Psi_J \Psi_I \quad , \quad (14)$$

mit der Kernspinwellenfunktion  $\Psi_I$ . Bei der Rotation eines symmetrischen linearen Moleküls um  $180^\circ$  kommt das Molekül wieder mit sich selbst zur Deckung. Von entscheidender Bedeutung bei dieser Symmetrioperation ist die Tatsache, ob es sich bei den Atomen des Moleküls um Fermionen oder Bosonen handelt. Fermionen haben bekanntlich einen halbzahligen Spin, Bosonen einen ganzzahligen. Da im Rahmen des Versuchs keine Molekülradikale untersucht werden (der elektronische Spin im  $\text{CO}_2$  ist abgesättigt), kommen lediglich die Kerne für die Entscheidung Fermion oder Boson in Betracht.

Für die weiteren Betrachtungen ist das Pauli-Prinzip von Bedeutung, das man wie folgt formulieren kann:

*Wenn in einem Molekül zwei identische Fermionen  $i$  und  $j$  vertauscht werden, so muss die Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  ihr Vorzeichen ändern.*

$$\Psi_{i,j} = -\Psi_{j,i} \quad (15)$$

*Werden in einem Molekül zwei identische Bosonen  $i$  und  $j$  vertauscht, so muss die Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  ihr Vorzeichen beibehalten*

$$\Psi_{i,j} = \Psi_{j,i} \quad (16)$$

Im  $\text{CO}_2$  bezieht sich die Vertauschung auf die beiden Sauerstoffatome, es geht also um die Rotation  $\text{O}-\text{C}-\text{O} \leftrightarrow \text{O}-\text{C}-\text{O}$ .<sup>3</sup> Beide Sauerstoffatome  $^{16}\text{O}$  (Isotopenhäufigkeit 99,76 %) sind Bosonen, also darf die Gesamtwellenfunktion ihr Vorzeichen bei der Rotation nicht ändern, muss also eine gerade Funktion sein. Die Schwingungswellenfunktion ist im Grundzustand ebenfalls gerade. Die Gesamtwellenfunktion kann also auch nur gerade Rotationsfunktionen enthalten. Folglich gibt es im  $\text{CO}_2$ -Molekül nur Rotationszustände mit geradem  $J = 0, 2, 4 \dots$  und alle Rotations-schwingungslinien mit ungeradem  $J$  fehlen im Spektrum.<sup>4</sup> Die Situation, wie sie auf das  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  zutrifft, ist in Abb. 4 illustriert.

Man kann zeigen<sup>5</sup> dass die statistischen Gewichte der symmetrischen  $g_s$  und anti-symmetrischen  $g_a$  Rotationslinien in Abhängigkeit vom Kernspin  $I$  wie folgt formuliert werden können:

$$\frac{g_a}{g_s} = \frac{I}{I + 1} . \quad (17)$$

## 4 Durchführung des Experiments

**Achtung:** Nicht die Sichtfenster der Küvette berühren!

### 4.1 Befüllung der Küvette mit $\text{CO}_2$

**Allgemein:** Schutzbrille tragen! Die Küvette stets im Eimer transportieren und am Stativ befestigen!

Die Küvette wird am Versuch A46 mit  $\text{CO}_2$  befüllt. In den Gasflaschenschränken befinden sich  $\text{CO}_2$ -Druckgasflaschen, von denen Sie eine entnehmen. Montieren Sie den Druckminderer (informieren Sie sich über dessen Funktionsweise: „Umgang mit Gasflaschen“ auf der Internetseite des Praktikums) und lassen ca. 2 min  $\text{CO}_2$  durch die Küvette strömen. Diese Füllung wird als erstes vermessen (s. u.). Die  $\text{CO}_2$ -Gasflasche wird anschließend am Haupthahn geschlossen, aber erst am Ende des Messtages in den Gasschrank zurückgestellt.

### 4.2 Reduzierung des $\text{CO}_2$ -Drucks in der Küvette

Der Druck in der Küvette wird an einem Versuchsstand (zwischen den Versuchen A3 und A9, im Abzug) schrittweise reduziert. Schließen sie dazu Ihre Küvette mit dem passenden Schlauch bei geschlossenem Küvettenventil an die Apparatur an. Evakuieren Sie die Vakuumapparatur mit der Drehschieberpumpe, schließen Sie das Ventil zur Drehschieberpumpe. Öffnen Sie anschließend das Ventil zur Küvette und expandieren einen Teil des  $\text{CO}_2$  in die Vakuumapparatur, der Druck verringert sich etwa von 1000 mbar

<sup>3</sup>bzw. ohne Farbcodierung:  $\text{O}^{(1)}-\text{C}-\text{O}^{(2)} \leftrightarrow \text{O}^{(2)}-\text{C}-\text{O}^{(1)}$

<sup>4</sup>Ein prominentes Beispiel für Fermionen ist das Wasserstoffmolekül  $\text{H}_2$ , das in zwei Modifikationen, nämlich dem ortho-Wasserstoff und dem para-Wasserstoff, vorkommt. Informieren Sie sich im Lehrbuch darüber.

<sup>5</sup>siehe z. B. Kapitel 12 in HAKEN-WOLF 2006

auf 330 mbar. Notieren Sie sich die Drücke, damit Sie für jedes Spektrum die Übersicht über die Teilchenzahldichte haben. Klemmen Sie dann die Küvette wieder ab, und öffnen das Ventil zur Außenluft. Sie haben nun den  $\text{CO}_2$ -Partialdruck auf etwa  $1/3$  reduziert. Dieser Vorgang wiederholt sich nach jedem Spektrum bis die höchste sichtbare Bande deutlich unter einer Absorbanz von 2 liegt.

### 4.3 Aufnahme des Übersichtspektrums

Die Spektrenaufzeichnung erfolgt am Versuchsstand F62, Raum 401. Der Computer und das Spektrum-Messprogramm werden gestartet und ein Ordner mit der Gruppennummer (im Ordner PCF [*Semesterkürzel*]) erstellt. Eine Blende (Auflösung: 1 oder  $2 \text{ cm}^{-1}$ ) wird mit der Küvettenhalterung in das IR-Spektrometer eingesetzt und ein Hintergrundspektrum wie im beiliegenden Heft beschrieben aufgezeichnet. (**Achtung: Keinen Haken bei  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  setzen!**) Dabei wird ein Bereich von 300 bis  $7000 \text{ cm}^{-1}$  untersucht. Anschließend wird die Küvette in das Gerät eingesetzt und ein Spektrum mit vier Scans aufgenommen.

1. Was fällt auf? Reicht die Auflösung, um die Spektren quantitativ auswerten zu können? Welche Blende sollte verwendet werden und warum?
2. Welche grundsätzliche Aussage lässt sich über die eingesetzte Konzentration an  $\text{CO}_2$  treffen? Sind alle Bandensysteme gut erkennbar?
3. Was bedeuten die negativen Peaks, was das Ansteigen der Absorbanz bei niedrigen Wellenzahlen und das Rauschen bei hohen Wellenzahlen?
4. Welcher Messbereich sollte sinnvollerweise untersucht werden?

Verändern Sie den Messbereich und die Blende so, wie es Ihnen sinnvoll erscheint und begründen Sie diese Entscheidungen. Dabei helfen Ihnen die obigen Fragestellungen. Nehmen Sie ein weiteres Spektrum mit den neuen Einstellungen auf.

Anschließend erfolgt die erste Reduktion der Teilchenzahldichte mit Hilfe einer Vakuumpumpe (s. o.).

5. Wie groß ist nun der Partialgasdruck von  $\text{CO}_2$  in der Küvette?

Mit der vorher bestimmten Blenden- und Messbereichseinstellung wird ein Spektrum aufgenommen.

6. Welche Bandensysteme sind jetzt auswertbar? Muss die Konzentration an  $\text{CO}_2$  noch weiter verringert werden?

Wenn ja, senken Sie wie vorher beschrieben den  $\text{CO}_2$ -Gasdruck in der Küvette (jeweiligen Partialgasdruck berechnen) und zeichnen ein weiteres Spektrum auf. Diese Vorgänge wiederholen Sie, bis Sie auch das Bandensystem mit der größten Absorbanz vollständig erfassen können.

## 5 Auswertung

Für das Protokoll muss kein separater Theorieteil angefertigt werden. Skizzieren Sie kurz die Zielsetzung und die experimentelle Durchführung. Dann sind die in den Kapiteln 3.3.2 und 4 aufgeworfenen Fragen zu beantworten. Desweiteren sollen die Übersichtsspektren für die verschiedenen CO<sub>2</sub>-Partialgasdrücke sowie alle erkennbaren Bandensysteme in Vergrößerung ausgedruckt werden. Da die Rotationsschwingungsbandensysteme in drastisch unterschiedlichen Intensitäten im Spektrum erscheinen, wählen Sie für die Darstellung eines Bandensystems das Spektrum mit dem optimalen Gasdruck.<sup>6</sup> Diese Bandensysteme sollen den jeweiligen Schwingungen zugeordnet und ausführlich beschrieben und diskutiert werden (Stichpunkte: Schwingungsmoden, Zweige, Intensitätsverläufe, Besonderheiten (Kernstatistik), Kombinationsschwingungen, Obertöne, Fermi-Resonanz ...).

Folgende Bandensysteme sind einer genaueren Auswertung zu unterziehen:

- $\tilde{\nu}_2$  bei ca. 667 cm<sup>-1</sup>, P(6) = 662,9 cm<sup>-1</sup>, R(4) = 671,3 cm<sup>-1</sup>
- $\tilde{\nu}_3$  bei ca. 2349 cm<sup>-1</sup>, P(4) = 2345,978 cm<sup>-1</sup>, R(4) = 2352,947 cm<sup>-1</sup>[1]

Gleichungen für die grafische Auswertung:

$$\underbrace{R_i(J) - P_i(J)}_y = \underbrace{B'_i}_{\text{Steigung}} \underbrace{(4J + 2)}_x \quad (18)$$

$$\underbrace{R_i(J - 2) - P_i(J)}_y = \underbrace{B''_i}_{\text{Steigung}} \underbrace{(4J - 2)}_x \quad (19)$$

$$\underbrace{\frac{1}{2}(R_i(J - 2) + P_i(J))}_y = \underbrace{\nu_i - B''_i}_{y\text{-Achsenabschnitt}} + \underbrace{(B''_i - B'_i)}_{\text{Steigung}} \underbrace{J(1 - J)}_x \quad (20)$$

Der Index  $i = 2$  steht für die Biegeschwingung und der Index  $i = 3$  steht für die asymmetrische Valenzschwingung. In beiden Bandensystemen soll eine Rotationskonstante des Schwingungs-Grundzustands  $B''_i$  und des ersten angeregten Schwingungszustands  $B'_i$  sowie die Lage des reinen Schwingungsübergangs bestimmt werden (siehe die Aufgabe in Kap. 3.3.2). Berechnen Sie daraus die Bindungslängen für *alle* Rotationskonstanten. Berechnen Sie aus den reinen Schwingungsübergängen die Kraftkonstanten  $k_1 - k_2$  und  $d$  (siehe Gleichungen 4 und 5). Berechnen Sie die Lage des Q-Zweigs der Biegeschwingung von <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>. Können Sie ihn im Spektrum identifizieren?

Diskutieren Sie, warum sich einerseits  $B'_i$  und  $B''_i$  unterscheiden, und andererseits  $B'_2$  und  $B'_3$  (ebenso:  $B''_2$  und  $B''_3$ ).

Stellen Sie Ihre Ergebnisse mit Fehlerangaben in einer Tabelle zusammen und vergleichen Sie sie mit Literaturwerten. **Achtung: auf die Anzahl der signifikanten Stellen achten!**

<sup>6</sup>Die Absorbanz sollte nicht über 2 liegen.

## 6 Anhang

### 6.1 Literatur

#### 6.1.1 Empfehlenswerte Bücher zur Molekülspektroskopie

- H. HAKEN und H. C. WOLF, *Molekülphysik und Quantenchemie*, 5. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 2006 (im KIT-Netz online verfügbar).
- J. M. HOLLAS, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Vieweg Verlag, Braunschweig, 1995.
- J. WEIDLEIN, U. MÜLLER, K. DEHNICKE, *Schwingungsspektroskopie - Eine Einführung*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1988.
- F. ENGELKE, *Aufbau der Moleküle*, B. G. Teubner, Stuttgart, 1985.

#### 6.1.2 Primärliteratur

- [1] R. OBERLY et al., *J. Mol. Spectroscopy* **25** (1968) 138-165.  
K. E. DIERENFELDT, *J. Chem. Educ.* **72** (1995) 281.  
P. E. MARTIN, E. F. BARKER, *Phys. Rev.* **41** (1932) 291.

$$d = \frac{667 \text{ cm}^{-1} \cdot 2\pi \cdot 299 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{s}^2}}{\frac{4}{1,9944 \cdot 10^{-26} \text{ kg}} + \frac{2}{2,6566 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}} = 57,225 \text{ kg s}^2 \quad (21)$$

$$d = \frac{667 \cdot 2\pi \cdot 299 \times 10^8 \text{ s}^{-2}}{\frac{4}{1,9944 \times 10^{-26} \text{ kg}} + \frac{2}{2,6566 \times 10^{-26} \text{ kg}}} = 57,225 \text{ kg s}^2 \quad (22)$$