

Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene

Technische Universität Darmstadt
Abteilung B: Institut für Festkörperphysik

1.8 Infrarot-Spektroskopie

1 Einführung

Die Absorptionsspektren von mehratomigen Molekülen zeigen eine charakteristische dreifache Struktur:

- Im fernen Infrarot (Größenordnung $1 - 10 \text{ cm}^{-1}$) werden eine oder mehrere Folgen nahezu äquidistanter Linien beobachtet, die Übergängen zwischen quantenmechanischen Zuständen verschiedener kinetischer Energie bei der Rotation des Moleküls um seine Haupt-Trägheitsachsen entsprechen (Rotationsspektrum);
- Im mittleren bis nahen Infrarot (Größenordnung $100 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet man eine oder mehrere Gruppen von Linien, die zu Übergängen gehören, bei denen sich gleichzeitig der Rotations- und Schwingungszustand des Moleküls ändert (Rotationsschwingungsspektrum);
- Im nahen Infrarot, im sichtbaren und zum Teil noch im ultravioletten Spektralbereich (Größenordnung $10^4 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$) findet man die recht kompliziert aufgebauten Bandenspektren. Hier lassen sich sogenannte Bandensysteme unterscheiden, die aus mehreren benachbarten Banden bestehen, welche sich ihrerseits aus einer Vielzahl von Linien zusammensetzen. Diese Bandenspektren werden durch gleichzeitige Änderung der Rotationsenergie, der Schwingungsenergie und der elektronischen Anregungsenergie der Molekülhülle hervorgerufen.

In diesem Versuch sollen die Rotationsschwingungsspektren unterschiedlicher Moleküle untersucht werden.

2 Theoretische Grundlagen

Beschreibt man ein zweiatomiges Molekül mit dem Modell des starren Rotators, so ist dessen kinetische Energie der Rotation klassisch gegeben durch:

$$E = \frac{1}{2} \Theta \omega^2 \quad \text{mit} \quad \Theta = \mu r_0^2; \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

(Θ : Trägheitsmoment um eine Achse senkrecht zur Hantelachse, ω : Kreisfrequenz der Rotationsbewegung, μ : reduzierte Masse, r_0 : Abstand der Massenpunkte m_1 und m_2)

Der Drehimpuls lautet klassisch $\vec{J} = \Theta \cdot \vec{\omega}$, womit sich die Energie schreiben lässt als $E = \frac{J^2}{2\Theta}$. Quantenmechanisch erhält man durch die Quantisierung des Drehimpulses $|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \cdot \hbar$ diskrete Rotationszustände mit der Energie

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\Theta} \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Drückt man die Energie in Einheiten von $h \cdot c$ aus, also in reziproken Wellenlängen (Dimension cm^{-1}), so lässt sich schreiben

$$E = B \cdot J(J+1) = E(J) \quad \text{mit} \quad B = \frac{\hbar}{4\pi\Theta c} \quad (1)$$

Für den starren Rotator gelten für elektrische Dipolstrahlung die Auswahlregeln $\Delta J = \pm 1$.

Lässt man nun zu, dass die Atome in einem harmonischen Potential gegeneinander schwingen können, so überlagern sich die Rotationsenergien (1) den Energien eines harmonischen Oszillators

$$E(n) = \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2)$$

zu

$$E_{ges} = E(J, n) = B \cdot J(J+1) + \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (3)$$

Die Auswahlregeln für den harmonischen Oszillator lauten $\Delta n = \pm 1$. In Wirklichkeit ist der Rotator nicht starr, das Abstandspotential nicht harmonisch (sondern?) und Rotations- und Vibrationsbewegung nicht unabhängig voneinander (warum?). Letzteres führt dazu, dass die Rotationskonstante B in (1) vom Vibrationszustand n abhängt: $B + B_n$. Durch die Wechselwirkung zwischen Vibration und Rotation werden die simultanen Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Rotation und verschiedener Vibration erst möglich, d. h. die Wechselwirkung ist die eigentliche Ursache für das Auftreten von Rotationsschwingungsspektren.

Die Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ bleibt auch für den nichtstarrten Rotator streng erhalten, es treten jedoch zusätzliche Übergänge mit $\Delta n = \pm 2, \pm 3, \dots$ auf, deren Intensität

mit wachsendem Δn jedoch sehr stark abnimmt. Im vorliegenden Fall werden deshalb nur Übergänge mit $\Delta n = \pm 1$ beobachtet, und zwar nur solche, die zum Vibrationsquantensprung $n = 0 \rightarrow n = 1$ gehören (warum?). Die Linien dieser Rotationsschwingungsbande lassen sich demnach beschreiben durch

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B_1 J_1 (J_1 + 1) - B_0 J_0 (J_0 + 1) \quad (4)$$

mit
$$\tilde{\nu} = \frac{E}{hc}.$$

Für die beiden Fälle $J_1 = J_0 + 1$, d. h. $\Delta J = +1$ (R-Zweig) erhält man:
 $J_1 = J_0 - 1$, d. h. $\Delta J = -1$ (P-Zweig)

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_R &= \tilde{\nu}_0 + 2B_1 + (3B_1 - B_0)J_0 + (B_1 - B_0)J_0^2 & J_0 &= 0, 1, 2, \dots \\ \tilde{\nu}_P &= \tilde{\nu}_0 - (B_1 + B_0)J_0 + (B_1 - B_0)J_0^2 & J_0 &= 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (5)$$

Diese Gleichungen sind im allgemeinen Fall quadratisch in J_0 (Fortrat-Parabeln). Ist der elektronische Grundzustand des Moleküls kein Σ -Zustand, d. h. gibt es einen elektronischen Bahndrehimpuls in Richtung der Molekülachse, so sind auch Übergänge mit $\Delta J = 0$ erlaubt (Q-Zweig). Dies ist im allgemeinen für den symmetrischen Kreis, nicht aber für hantelförmige Moleküle der Fall.

Zum Verständnis der Intensitätsverhältnisse innerhalb einer Rotationsschwingungsbande genügt die vereinfachende Annahme, dass alle Übergangswahrscheinlichkeiten $n = 0, J_0 \rightarrow n = 1, J_1$ gleich groß sind. In diesem Fall sind die Intensitäten der Absorptionslinien proportional den Besetzungszahlen im Grundzustand $n = 0, J_0 = 0, 1, 2, \dots$. Berücksichtigt man, dass die Terme J_0 ein statistisches Gewicht $(2J_0 + 1)$ haben, d. h. $(2J_0 + 1)$ -fach entartet sind, so beträgt die Anzahl der Moleküle im Zustand $n = 0, J_0$

$$N(n = 0, J_0) = \frac{1}{2}N \cdot (2J_0 + 1) \cdot \exp\left(-\frac{hcB_0J_0(J_0+1)}{k_B T}\right) \quad (6)$$

mit
$$Z = \sum_{J_0=0}^{\infty} (2J_0 + 1) \exp\left(-\frac{hcB_0J_0(J_0+1)}{k_B T}\right)$$

(Z: Zustandssumme, N: Gesamtzahl der Gasmoleküle)

3 Charakteristische Gruppenfrequenzen

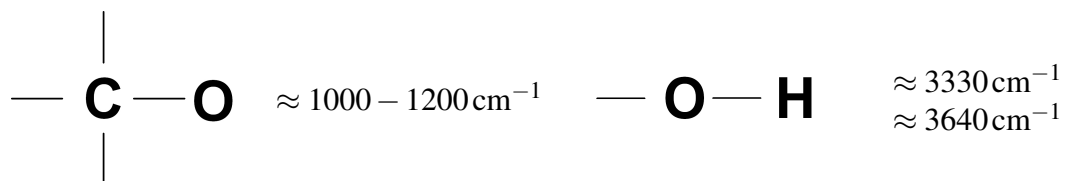
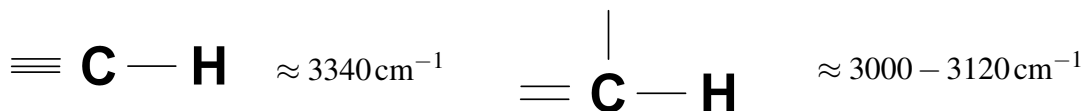
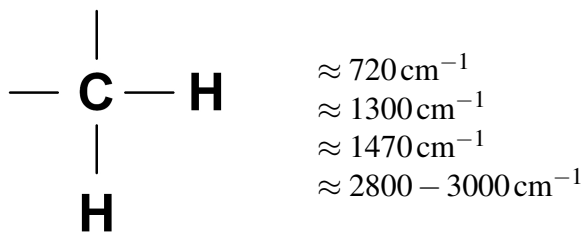
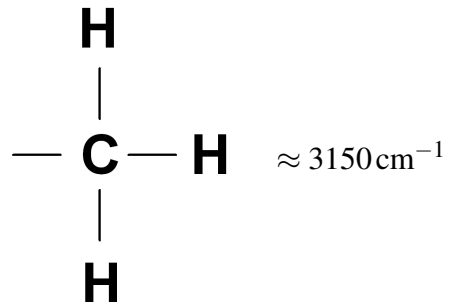
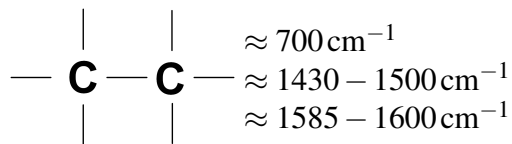
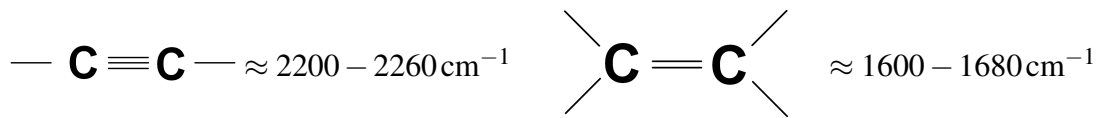
Von praktischem Interesse bei vielatomigen Molekülen ist die Tatsache, dass die Schwingungsfrequenzen gewisser organischer Gruppen relativ unbeeinflusst vom Rest des Moleküls sind. Diesen Gruppen können daher charakteristische Frequenzen zugeordnet werden, an Hand der sie auch bei unbekanntem Molekülstrukturen identifiziert werden können. Daher spricht man auch von *charakteristischen Gruppenfrequenzen*.

Der Grund dieser quasi fest bleibenden Frequenzen liegt darin, dass die Kopplung zwischen verschiedenen Gruppierungen innerhalb eines Moleküls gering bis nahezu unterbunden wird, wenn

- die Atome oder starre Gruppierungen sehr verschiedene Massen tragen,
- die Gruppierungen mit sehr verschiedenen Bindungskräften ausgestattet sind,
- die Gruppierungen eine stark abweichende Geometrie besitzen (Knicke oder Verzweigungen).

Diese Tatsache läßt sich nutzen, um anhand der IR-Spektroskopie durch diese *Fingerprinttechnik* unbekannte Moleküle zu identifizieren.

Für folgende Molekülbauteile kennt man die Schwingungsfrequenzen:



4 Vorbereitung

Anhand der in der Literaturliste enthaltenen Artikel mache man sich mit dem Messprinzip des FTIR-Interferometers und den Grundlagen der Apodisierung vertraut.

5 Aufgaben

Messprinzip

1. a) Machen Sie sich zuerst mit dem Rechner und dem Infrarotspektrometer vertraut. Legen Sie sich ein eigenes Directory für Ihre Praktikumsgruppe an.
- b) Nehmen Sie ein Interferogramm des leeren Probenraumes auf.
- c) Nehmen Sie ein Spektrum des leeren Probenraumes auf.
- d) Setzen Sie das Al-Rohr in den Probenraum ein, und spülen Sie das Rohr mit N_2 -Gas.
- e) Nehmen Sie erneut ein Interferogramm und ein Spektrum des gefluteten Rohres auf.
- f) (HA) Wie unterscheiden sich die beiden gemessenen Interferogramme ?
- g) (HA*) Berechnen Sie das Untergrundspektrum aus dem Interferogramm mittels eines dazu geeigneten Programmes.
- h) Berechnen Sie aus dem Spektrum des gefluteten und des leeren Probenraums das Spektrum der Luft.
- i) (HA) Diskutieren Sie die spektralen Bestandteile des Luft- und des Untergrundspektrums. Welche verschiedenen Schwingungen sehen Sie und von welchen Molekülen werden sie hervorgerufen. Geben Sie die Auswahlregel für den Q-Zweig an.
- j) Messen Sie folgende Fenstermaterialien:
 1. Quarzglas
 2. Borsilikatglas
 3. Saphir
 4. Glimmer
 5. Siliziumplättchen
 6. bedampftes Siliziumplättchen

Messung von Molekülspektren

2. a) Messen Sie CO_2 mit unterschiedlichen Apodisierungen. (HA) Wie unterscheiden sich die drei Spektren? Vergleichen Sie dies mit Ihren Erwartungen.
- b) Bauen Sie die Glasküvette ein und führen Sie eine Leermessung durch. (HA) Wie lautet der Frequenzbereich, indem diese Küvette eingesetzt werden kann?
- c) Messen Sie folgende Substanzen:
 1. HCl
 2. CH_3OH
 3. CO
 4. C_2H_2
 5. CH_4
- d) (HA) Bestimmen Sie von CO_2 , CO, HCl und CH_4 die Rotationsparameter B_0 , B_1 , B_e und α . Bei linearen zweiatomigen Molekülen sind noch das Trägheitsmoment Θ , der Gleichgewichtsabstand r_{equ} und die Federkonstante k zu bestimmen.
- e) (HA) Diskutieren Sie die Kernspineinflüsse in den Spektren von Kohlendioxid und Acetylen. Was ändert sich für die Auswahlregel im Acetylen? Warum ändert sich in der Auswahlregel für CO_2 nichts?
- f) (HA) Suchen Sie in den Spektren von Methanol charakteristische Schwingungsfrequenzen. Nehmen Sie dazu die Daten aus Kapitel 3 zu Hilfe.

Zur Beachtung

Die mit den Gasen gefüllte Küvette besitzt NaCl-Fenster, die unbedingt vor Feuchtigkeit zu schützen sind! Ein Berühren dieser Fenster mit bloßen Fingern ist unbedingt zu vermeiden!

Literatur

- [1] G. Wachter, *Das Infrarotspektrometer*, Perkin Elmer 1995
- [2] W.D. Perkins, *Fourier Transform-Infrared Spectroscopy*, J. Chem. Ed. 63, A5, 1986
- [3] H. Günzler, H.N. Heise *IR-Spektroskopie*, VCH 1996, (Signatur V12/81), S. 73 - 94

- [4] H. Haken, H.C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer Verlag 1992 (Signatur P2/58A), S. 129-144 // 153-169 // 179-221 // 239-255
- [5] Culthop, Daley, Wiberley, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, Academic Press 1964 (Signatur P2/32), p. 1-26
- [6] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. van Nostrand Company 1945 (Signatur P2/62), p. 453-455
- [7] F. Engelke, *Aufbau der Moleküle*, Teubner 1996, (Signatur P2/63), S. 182-225
- [8] P.W. Atkins, R.S. Friedmann, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press 1997, (Signatur M2/162), p. 382-410
- [9] S. Carter, H.M. Shnider, and J.M. Bowman, *Variational calculations of rovibrational energies of CH₄ and isopomers in full dimensionality using an ab initio potential*, J. Chem. Phys. **110**, 8417, 1999
- [10] L. Halonen, *Internal coordinate Hamiltonian for Fermi resonances and local modes in methane*, J. Chem. Phys. **106**, 831, 1996

weiterführende Literatur

- [11] Hellwege, K.H., *Einführung in die Physik der Molekel*, (LBS), Kap. 7-10 und 14-16
- [12] W. Finkelburg, *Einführung in die Atomphysik*, (LBS), (M1/9) Kap. IV, Abschn. 9-11
- [13] J.M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, WILEY 1987
- [14] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, VCH 1994 (Signatur V12/83)
- [15] G. Herzberg, *Einführung in die Molekülspektroskopie*, Steinkopf Verlag 1973 (Signatur P2/39A)
- [16] C.N. Banwell, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill 1972 (Signatur P2/56)