



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

1.8 IR-Spektroskopie

Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene

Abteilung B: Institut für Festkörperphysik

Wintersemester 2021/2022

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	3
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Rotationsschwingungsspektroskopie	4
2.1.1	Rotationsspektren	4
2.1.2	Schwingungsspektren	4
2.1.3	Rotationsschwingungsspektren	4
2.1.4	Charakteristische Gruppenfrequenzen	5
2.2	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)	5
3	Vorbereitung	6
4	Durchführung	7
4.1	Luft und Stickstoff	7
4.2	Fenstermaterialien	7
4.3	Molekülspektren	7
4.4	ATR-IR-Spektroskopie	8
5	Auswertung	9
6	Protokoll	10

1 Einführung

Die Infrarot-Spektroskopie zählt zu den ältesten und am weitest verbreiteten spektroskopischen Untersuchungsmethoden. Sie basiert auf Absorption von Photonen aus dem Spektrum einer Lichtquelle. Trifft eine elektromagnetische Welle auf Materie, so kann es durch spezifische Wechselwirkungen zum Energieaustausch kommen. Wird die Energie absorbiert, können Moleküle vom Grundzustand in den angeregten Zustand übergehen. Die Energiedifferenz ΔE steht dabei im engen Zusammenhang mit dem Bau der Moleküle. Je nach Energie werden in der Molekülspektroskopie unterschiedliche Phänomene beobachtet:

- Im fernen Infrarot ($\sim 1 - 10 \text{ cm}^{-1}$) werden eine oder mehrere Folgen nahezu äquidistanter Linien beobachtet, die Übergängen zwischen quantenmechanischen Zuständen verschiedener kinetischer Energie bei der Rotation des Moleküls um seine Hauptträgheitsachsen entsprechen (*Rotationsspektrum*).
- Im mittleren bis nahen Infrarotbereich ($\sim 100 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$) 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, sowie im UV/Vis-Spektralbereich ($\sim 10^4 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$) findet man relativ kompliziert aufgebaute Bandenspektren. Diese Bandenspektren werden durch die gleichzeitige Änderung der Rotationsenergie, der Schwingungsenergie und der elektronischen Anregungsenergie der Molekülhülle hervorgerufen.

In diesem Versuch sollen u.a. die Rotationsschwingungsspektren unterschiedlicher Moleküle aufgenommen werden um nähere Informationen, wie die Bindungsstärken oder die Geometrie der Moleküle zu erhalten.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Rotationsschwingungsspektroskopie

2.1.1 Rotationsspektren

Beschreibt man ein zweiatomiges Molekül mit dem Modell des starren Rotators, so lässt sich die kinetische Energie der Rotation mit Hilfe des Trägheitsmoments beschreiben:

$$E = \frac{1}{2}\theta\omega^2; \quad \theta = \mu r_0^2; \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1)$$

(mit 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)

Quantenmechanisch lässt sich der Drehimpuls quantisiert mit $|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$ beschreiben. Somit erhält man diskrete Rotationszustände mit der Energie:

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

Drückt man dies durch die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (Dimension cm^{-1}) aus, so lässt sich schreiben:

$$\tilde{\nu}(J) = BJ(J+1); \quad B = \frac{\hbar}{4\pi\theta c} \quad (3)$$

Der so definierte Parameter B wird als Rotationskonstante bezeichnet. Im Modell des starren Rotators gelten für elektrische Dipolstrahlung die Auswahlregeln $\Delta J = \pm 1$.

2.1.2 Schwingungsspektren

Die Schwingung zweier Atome gegeneinander lässt sich mit Hilfe eines harmonischen Potentials beschreiben:

$$E(n) = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (4)$$

Die Auswahlregeln für den harmonischen Oszillator lauten $\Delta n = \pm 1$. Die Beschreibung mit Hilfe eines harmonischen Potentials stellt dabei lediglich eine Näherung dar.

2.1.3 Rotationsschwingungsspektren

Im mittleren bis nahen Infrarotbereich treten in den Molekülen Rotation und Schwingung gleichzeitig auf und beide Energieanteile überlagern sich:

$$E_{ges} = E(J, n) = hcBJ(J+1) + \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (5)$$

Die Rotations- und Schwingungsbewegungen der Moleküle sind nicht unabhängig voneinander. Als Konsequenz hängt die Rotationskonstante B vom Schwingungszustand n

ab. Durch die Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung werden die simultanen Übergänge erst möglich, d.h. die Wechselwirkung ist die eigentliche Ursache für das Auftreten von Rotationsschwingungsspektren.

Im folgenden Fall werden nur Schwingungsübergänge von $n = 0 \rightarrow n = 1$ betrachtet, die Auswahlregel der Rotationsübergänge bleibt bei $\Delta J = \pm 1$. Die Linien der Rotationschwingungsübergänge lassen sich demnach beschreiben durch:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B_1 J_1(J_1 + 1) - B_0 J_0(J_0 + 1) \quad (6)$$

Hier beschreibt $\tilde{\nu}_0$ die Wellenzahl des Schwingungsübergangs. Für die beiden Fälle: $\Delta J = +1$; $J_1 = J_0 + 1$ (R-Zweig) und $\Delta J = -1$; $J_1 = J_0 - 1$ (P-Zweig) erhält man:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_R &= \tilde{\nu}_0 + 2B_1 + (3B_1 - B_0)J_0 + (B_1 - B_0)J_0^2 & J_0 = 0, 1, 2, \dots \\ \tilde{\nu}_P &= \tilde{\nu}_0 - (B_1 + B_0)J_0 + (B_1 - B_0)J_0^2 & J_0 = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (7)$$

In bestimmten Fällen sind auch Übergänge mit $\Delta J = 0$ (Q-Zweig) erlaubt.

2.1.4 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.

2.2 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Der entscheidende Fortschritt ist in der modernen IR-Spektroskopie durch die Entwicklung von FT-Spektrometern gelungen. Die FT-IR Methode basiert auf der Idee von A. Michelson: Zwei Strahlen werden zur Interferenz gebracht. Durch Variation der jeweiligen Weglängen wird die resultierende Intensität der Interferenz in einem Interferogramm dargestellt und durch Fourier-Transformation das übliche IR-Spektrum erzeugt.

3 Vorbereitung

Zur Vorbereitung sollen neben der in Literaturliste angegebenen Quellen auch andere Quellen (z.B. [11] - in der Bibliothek verfügbar) bearbeitet werden. Diverse Lehrbücher sind als Online Ressourcen auf der Seite der ULB erhältlich.

Rotationsschwingungsspektroskopie

- Machen Sie sich zuerst mit den Grundlagen der Molekülspektroskopie vertraut. Wie wechselwirkt elektromagnetische Strahlung mit Materie und wie lassen sich somit Auswahlregeln für Rotations- und Schwingungsübergänge definieren?
- Die Rotation und die Schwingung wurden durch einfache Modelle beschrieben. Welche Abweichungen sind in der Realität zu erwarten?
- Warum können Rotation und Schwingung nicht unabhängig voneinander betrachtet werden? Müssen die Auswahlregeln modifiziert werden?
- Machen Sie sich mit dem Aussehen von Rotationsschwingungsspektren vertraut. Wie lässt sich die Intensität einzelner Peaks abschätzen und warum ist die ausschließliche Betrachtung des Schwingungsübergangs von $n = 0 \rightarrow n = 1$ gerechtfertigt?
- Welche Voraussetzung muss erfüllt werden um einen Q-Zweig beobachten zu können?

FT-IR

- Machen Sie sich mit dem Messprinzip des FT-IR-Interferometers vertraut und nennen Sie die Unterschiede zur gewöhnlichen IR-Spektroskopie. Welche Vorteile bietet die FT-IR Spektroskopie?
- Was versteht man unter einer Apodisationsfunktion und wozu wird diese verwendet?
- Was ist die ATR-Einheit (engl. *attenuated total reflection*), wie ist sie aufgebaut und wofür wird sie verwendet?

4 Durchführung

Bitte beachten: Der Probenraum, als auch die Gasküvette besitzen NaCl-Fenster, die unbedingt vor Feuchtigkeit zu schützen sind! Ein Berühren der Fenster ist unbedingt zu vermeiden.

4.1 Luft und Stickstoff

Interferogramme werden in einem Bereich von $-400-400$ *pts.* gemessen. Spektren werden in einem Bereich von $7800-400$ cm^{-1} mit einer Auflösung vom 2 cm^{-1} gemessen. Führen Sie folgende Schritte aus:

- Setzen Sie die Probenkammer für Gase in das FT-IR ein.
- Nehmen Sie ein Interferogramm und ein Spektrum des leeren, mit Luft gefüllten Probenraumes auf.
- Spülen Sie die Kammer mit N_2 -Gas und nehmen Sie ein Interferogramm und ein Spektrum auf.
- Messen Sie den Absorptionsbereich von CO_2 mit unterschiedlichen Apodisationen.

4.2 Fenstermaterialien

Bauen Sie die Halterung für die Fenstermaterialien ein und führen Sie eine Leermessung durch. Messen Sie folgende Fenstermaterialien in dem Bereich von $7800-400$ cm^{-1} und einer Auflösung von 2 cm^{-1} :

- Quarzglas
- Borosilikatglas
- Saphir
- Silizium
- bedampftes Silizium

4.3 Molekülspektren

Bauen Sie die Glasküvette ein und führen Sie eine Leermessung durch. Messen Sie folgende Gase in dem Bereich von $4000-1000$ cm^{-1} und einer Auflösung von 1 cm^{-1} :

- Methan CH_4
- Kohlenmonoxid CO
- Salzsäure HCl
- Methanol CH_3OH
- Acetylen C_2H_2
- Kohlenstoffdioxid CO_2 ($2260-2440$ cm^{-1})

4.4 ATR-IR-Spektroskopie

Verwenden Sie die ATR-Einheit um die drei zur Verfügung gestellten Pulverproben zu messen. Ordnen Sie die drei Proben den Molekülen Cellulose, Glucose und Saccharose zu.

5 Auswertung

- Vergleichen Sie die Interferogramme von Stickstoff und Luft. Wie unterscheiden sich diese?
- Diskutieren Sie die Bestandteile des Luftspektrums. Definieren Sie die vorhandenen Schwingungen und ordnen Sie diese Molekülen in der Luft zu. Vergleichen Sie die erhaltenen Werte mit Literatur.
- Wie unterscheiden sich die gemessenen Spektren bei verschiedenen Apodisationen? Diskutieren Sie dies mit Ihren Erwartungen.
- Diskutieren Sie die Spektren der gemessenen Fenstermaterialien - insbesondere im Hinblick auf ihre Transmission für verschiedene Spektralbereiche.
- Bestimmen Sie von CO_2 , CH_4 , CO und HCl die Rotationsparameter B_0 , B_1 , B_e und α . Für lineare, zweiatomige Moleküle sind noch das Trägheitsmoment θ , der Gleichgewichtsabstand r_{eq} und die Federkonstante k zu bestimmen. Stellen Sie die Besonderheit von HCl heraus und vergleichen Sie die erhaltenen Werte mit der Literatur.
- Bestimmen Sie im Spektrum von CH_3OH die charakteristischen Gruppenfrequenzen und vergleichen Sie diese mit der Literatur.
- Diskutieren Sie die Kernspineinflüsse in den Spektren von CO_2 und C_2H_2 . Wie ändern sich die Auswahlregeln? (Zur Beantwortung dieser Frage sind die Quellen [11] und [13] hilfreich)
- Wie unterscheiden sich die drei Pulverproben? Begründen Sie die Zuordnung zu Cellulose, Glucose und Saccharose.

6 Protokoll

- Das Protokoll sollte eine kleine Einführung haben, in der auch das Ziel des Versuchs formuliert wird.
- Für die Auswertung notwendige Theorie sollte in den theoretischen Grundlagen besprochen werden, ebenso die im Kolloquium besprochenen Themen.
- Für das gesamte Protokoll sollte ein roter Faden geführt werden.
- Alle Informationen, Bilder und Daten aus fremden Quellen sollten als solche kenntlich gemacht werden.
- Für die Auswertung sollte das Vorgehen, mindestens an einem Beispiel, erläutert werden. Die Ergebnisse können dann gebündelt aufgeführt werden.
- Die unbearbeiteten Spektren sollten sich mindestens im Anhang befinden.
- Für die Molekülauswertung sollen die Ergebnisse tabellarisch zusammengefasst und mit Literaturdaten gegenüber gestellt werden.

Literatur

In der Literaturmappe vorhanden

- [1] G. Wachter. Das Infrarotspektrometer: Aufbau und Funktion. *Perkin Elmer*, 1995
- [2] W. D. Perkins. Fourier transform-infrared spectroscopy: Part I. Instrumentation. *J. Chem. Ed.*, 63(1), 1986
- [3] H. Günzler and H. M. Heise. *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, pages 73–94. Wiley-VCH, 1996
- [4] H. Haken and H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, pages 129–144, 153–169, 179–221, 239–255. Springer, 1992
- [5] N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, pages 1–26. Academic Press, 1964
- [6] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure: II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, pages 453–455. van Nostrand, 1945
- [7] F. Engelke. *Aufbau der Moleküle: Eine Einführung*, pages 182–225. Teubner, 1996
- [8] P. W. Atkins and R. Friedman. *Molecular quantum mechanics*, pages 382–410. Oxford Univ. Press, 1997
- [9] S. Carter, H. M. Shnider, and J. M. Bowman. Variational calculations of rovibrational energies of CH₄ and isotopomers in full dimensionality using an ab initio potential. *The Journal of Chemical Physics*, 110(17):8417–8423, 1999
- [10] L. Halonen. Internal coordinate Hamiltonian model for Fermi resonances and local modes in methane. *The Journal of Chemical Physics*, 106(3):831–845, 1997

Zur Eigenrecherche

- [11] P. W. Atkins, J. de Paula, and C. A. Trapp. *Physikalische Chemie*, pages 467–512. Wiley-VCH, 5. edition, 2013
- [12] T. Engel and P. J. Reid. *Physikalische Chemie*, chapter 18, 19. Pearson Studium, 2006
- [13] W. Demtröder. *Molekülphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. Oldenbourg, 2013