



## Infrarotspektroskopie

### 1 Versuchsinhalte

#### 1.1 Versuchsziel

Strukturaufklärung und quantitative Analyse eines Stoffgemisches durch Messung der elektromagnetischen Strahlung im infraroten Spektralbereich. Aus einem Rotations-Schwingungsspektrum werden die Trägheitsmomente von  $\text{CO}_2$  ermittelt. Außerdem wird die Schichtdicke einer Zelle interferometrisch bestimmt und die Konzentration der Komponenten eines Dreikomponentengemisches berechnet.

#### 1.2 Lehrinhalt

Elektromagnetische Strahlung im Infrarotbereich wird dazu eingesetzt, die Struktur von Molekülen über die Normalschwingungen der Atomkerne um ihre Gleichgewichtslage im Molekülverband zu ermitteln. Da an Molekülen in der Gasphase durch die energiereichere Infrarotstrahlung gleichzeitig auch Rotationsübergänge angeregt werden, erhält man in diesem Fall Rotationsfeinstrukturen. Dadurch wird es möglich über die Bestimmung der Trägheitsmomente zusätzliche Informationen über die relative Lage (Winkel, Abstände) der Atome im Molekül zu erhalten.

Da insbesondere bei den Rotationsniveaus die Energiedifferenzen im Bereich der bei Zimmertemperatur zur Verfügung stehenden Energien liegen, sind nach dem Verteilungsgesetz von Boltzmann nicht nur die untersten Energieniveaus besetzt. Anhand der Auswahlregeln, der Lage der Energieniveaus und der Besetzung aufgrund der Boltzmannverteilung, kann aus den erhaltenen Spektren das Trägheitsmoment von  $\text{CO}_2$  berechnet werden. Dazu sollen die Grundlagen sowohl von Rotations- als auch von Schwingungsspektroskopie, aber auch von kombinierten Übergängen vermittelt und für diese Berechnung eingesetzt werden.

Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes kann bei Kenntnis des Extinktionskoeffizient (spezifische wellenlängenabhängige Moleküleigenschaft) aus der bei der entsprechenden Wellenlänge gemessenen Extinktion die Konzentration ermittelt werden. Dieses Prinzip gilt auch für Mischungen. So kann nach Kalibration mit Lösungen von Einzelkomponenten definierter Konzentration über ein lineares Gleichungssystem die Konzentration von Einzelkomponenten in einem Gemisch ermittelt werden.

Die Schichtdicke der Küvette wird über eine interferometrische Messung erhalten.

#### 1.3 Stichworte zur Vorbereitung

Elektromagnetische Strahlung, Wechselwirkung mit der Materie (Dispersion, Absorption, Streuung, Brechung).

Überlagerung von Wellen, Interferenz, Schichtdicke, Lambert-Beersches-Gesetz.

Zeitabhängige und zeitunabhängige Schrödingergleichung.

Freie, gedämpfte und erzwungene Schwingungen, Energieeigenwerte der Schwingung, harmonischer und anharmonischer Oszillator (Morse Potential), Auswahlregeln für die Schwingungen.

Rotation, Energieeigenwerte der Rotation, Rotationskonstante, Kreiseltypen, Auswahlregel für die Rotation.

Schwingungs-Rotationsübergänge, RPQ-Zweig.

Boltzmann-Verteilung, Zustandssumme, Zustandssumme und innere Energie.

## 1.4 Literatur

- [1] W. Göpel: Struktur der Materie, Teubner, Stuttgart 1994
- [2] P. Atkins: Physikalische Chemie, 2. Aufl., VCH, Weinheim 1996
- [3] W. J. Moore: Grundlagen der Physikalischen Chemie, Verlag de Gruyter, Berlin 1990
- [4] G. Gauglitz: Praktische Spektroskopie, Attempto Verlag, Tübingen 1983
- [5] G. Wedler: Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 4. Aufl., VCH (Weinheim) 1997
- [6] D. Skoog, J. Leary: Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendungen, Springer 1996

## 1.5 Mitzubringende Hilfsmittel

Außer Konzeptpapier und Schreibzeug wird noch ein Taschenrechner benötigt.

# 2 Grundlagen

## 2.1 Quantitative Aussagen

### 2.1.1 Molare Extinktionskoeffizienten

Fällt ein Lichtstrahl der Intensität  $I(0)$  auf eine Schicht der Dicke  $d$  einer Lösung/Gasmischung eines absorbierenden Stoffes der Konzentration  $c$ , so wird der Lichtstrahl durch die Lösung geschwächt, die austretende Intensität ist dann  $I(d)$ .

Nach Lambert und Beer besteht zwischen den beiden Intensitäten bei einer festen Wellenlänge des Lichtes folgender Zusammenhang:

$$I(d) = I(0) \cdot e^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \quad (1)$$

$\varepsilon$  ist der molare Extinktionskoeffizient. Die Konzentration  $c$  wird im Allgemeinen in Mol/Liter bzw. Mol/cm<sup>3</sup> angegeben.  $\varepsilon$  ist eine Funktion der Wellenlänge. Das Verhältnis  $I(d)/I(0)$  ist die Durchlässigkeit  $D$  (auch Transmission  $T$ ) der Probe, deren negativer Logarithmus *Extinktion*  $E$  genannt wird:

$$E = -\ln D = \ln \frac{I(0)}{I(d)} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (2)$$

Es wird meist der **dekadische** Absorptionskoeffizient  $E' = -\lg D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon' \cdot c \cdot d$  verwendet. Da eine Absorptionsbande nicht unendlich schmal ist, sondern eine endliche Halbwertsbreite  $\Delta\nu_{1/2}$  hat, muss man über die Bande integrieren. Man erhält so den integrierten molaren Extinktionskoeffizienten:

$$A_\lambda = \int \varepsilon(\lambda) d\lambda \quad [\text{cm}^3 / \text{Mol}] \quad (3)$$

bzw. bei Integration über die Wellenzahl  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$  [cm<sup>-1</sup>]

$$A_{\tilde{\nu}} = \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad [\text{cm}^3 / \text{Mol}] \quad (4)$$

Da sich die Absorptionen additiv verhalten, nimmt das Lambert-Beersche Gesetz für Lösungen, die  $n$  absorbierende Substanzen enthalten, für eine Wellenlänge  $\lambda$  folgende Form an:

$$\frac{E_\lambda}{d} = \varepsilon_{\lambda A} c_A + \varepsilon_{\lambda B} c_B + \varepsilon_{\lambda C} c_C = \sum_{i=1}^{i=n} \varepsilon_{\lambda i} a_i \quad (5)$$

### 2.1.2 Quantitative Bestimmung eines Dreistoffgemisches

Verwendet man bei allen Extinktionsmessungen dieselbe Küvette, so kann man den Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  und die Schichtdicke  $d$  der Küvette zu einer neuen Konstante  $\alpha$  zusammenfassen. Der Koeffizient  $\alpha_{1A}$  des reinen Stoffes A bei der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_1$  ergibt sich dann zu

$$\alpha_{1A} = d \cdot \varepsilon_{1A} = \frac{1}{c_A} \ln \left[ \frac{I_1(0)}{I_1(d)} \right]_A \quad (6)$$

mit  $c_A$  = Konzentration der Komponente A,  $d$  = Schichtdicke der Küvette. Analoges gilt für die Stoffe B und C sowie die Wellenzahlen  $\tilde{\nu}_2$  und  $\tilde{\nu}_3$ .

Die  $\varepsilon_{iA}$ ,  $\varepsilon_{iB}$ ,  $\varepsilon_{iC}$  werden mit Kalibrierlösungen ermittelt und tabelliert:

Wellenzahl	Komponente A (o-Xylol)	Komponente B (m-Xylol)	Komponente C (p-Xylol)
$\tilde{\nu}_1$	$\alpha_{1A}$	$\alpha_{1B}$	$\alpha_{1C}$
$\tilde{\nu}_2$	$\alpha_{2A}$	$\alpha_{2B}$	$\alpha_{2C}$
$\tilde{\nu}_3$	$\alpha_{3A}$	$\alpha_{3B}$	$\alpha_{3C}$

An den Stellen der Schlüsselbanden ( $\tilde{\nu}_1$ ,  $\tilde{\nu}_2$  und  $\tilde{\nu}_3$ ) werden die Extinktionen des unbekanntes, vom Betreuer ausgegebenen Gemisches bestimmt.

Da sich die Extinktionen des Gemisches aus den Extinktionen der einzelnen Komponenten zusammensetzt, gelten analog (5) folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha_{1A} \cdot x + \alpha_{1B} \cdot y + \alpha_{1C} \cdot z \\ E_2 &= \alpha_{2A} \cdot x + \alpha_{2B} \cdot y + \alpha_{2C} \cdot z \\ E_3 &= \alpha_{3A} \cdot x + \alpha_{3B} \cdot y + \alpha_{3C} \cdot z \end{aligned} \quad (7)$$

Hierbei sind x, y, z die gesuchten Konzentrationen der Komponenten A, B, C im Gemisch. Die Lösungen dieser Gleichungen bedeutet das Ausrechnen dreireihiger Determinanten. In der Praxis genügt vielfach ein vereinfachtes Verfahren zur Ermittlung der Konzentrationen:

Dazu sucht man sich eine Wellenlänge aus, bei der praktisch nur eine Komponente absorbiert. Für diese Wellenlänge sei z. B. C die einzige absorbierende Komponente. Es lässt sich dann vereinfacht schreiben:

$$E_3 = \alpha_{3C} \cdot z \quad \text{oder} \quad z = \frac{E_3}{\alpha_{3C}} \quad (8)$$

Das Gleichungssystem vereinfacht sich dann zu:

$$\begin{aligned} E_1 - \alpha_{1C} \cdot \frac{E_3}{\alpha_{3C}} &= \alpha_{1A} \cdot x + \alpha_{1B} \cdot y \\ E_2 - \alpha_{2C} \cdot \frac{E_3}{\alpha_{3C}} &= \alpha_{2A} \cdot x + \alpha_{2B} \cdot y \end{aligned} \quad (9)$$

und kann somit gelöst werden.

### 2.1.3 Schichtdickenbestimmung einer Küvette

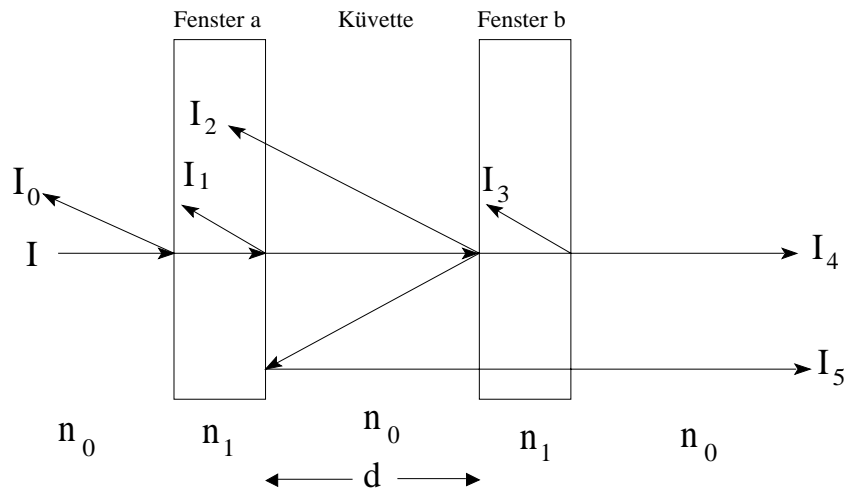


Abb.1: Schematische Darstellung der Teilstrahlen, die beim Auftreffen der Strahlung der Intensität I auf die Fenster einer Küvette auftreten.

In Abb.1 sind einige der Teilstrahlen dargestellt, die beim Auftreffen von elektromagnetischer Strahlung der Intensität I auf die Fenster einer Küvette in Transmission und Reflexion auftreten können. An jeder Phasengrenze zwischen Medien verschiedener Brechzahl kommt es zur teilweisen Reflexion, die vom Winkel der Strahlung zur optischen Achse, ihrer Wellenlänge und den Brechzahlverhältnissen abhängt. Dieses Reflexionsvermögen wird im einfachsten Fall beim senkrechten Auftreffen und nichtabsorbierenden Medien nach folgender Fresnelgleichung beschrieben:

$$R = \left( \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 \quad (\text{für die Phasengrenze } 0/1) \quad (10)$$

Liegt die Distanz zwischen den Phasengrenzen im Bereich der Kohärenzlänge der Strahlung und im ca. 1-10fachen der Wellenlänge, so überlagern sich die Teilstrahlen zu sichtbaren Interferenzen. Diese kann man entweder in Reflexion (Teilstrahlen I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub> in Abb. 1) oder in Transmission (Teilstrahlen I<sub>4</sub>, I<sub>5</sub> in Abb. 1) beobachten. Das Medium mit der optisch höheren Brechzahl bezeichnet man dabei als optisch dichtere, das mit der niedrigeren Brechzahl als optisch dünner. Bei Reflexion am optisch dichteren Medium tritt ein zusätzlicher Phasensprung auf, bei der Reflexion am optisch dünneren Medium kommt es ab einem bestimmten Grenzwinkel zur Totalreflexion. Für die Interferenzmessung entscheidend ist der Abstand der Wände der Küvettenfenster a und b. Eine Überlagerung der an diesen Grenzflächen reflektierten Teilstrahlen führt zu einer Cosinusfunktion, deren mittlere Amplitude gleich der Summe der Intensitäten I<sub>1</sub> + I<sub>2</sub> ist (vgl. Abb. 2).

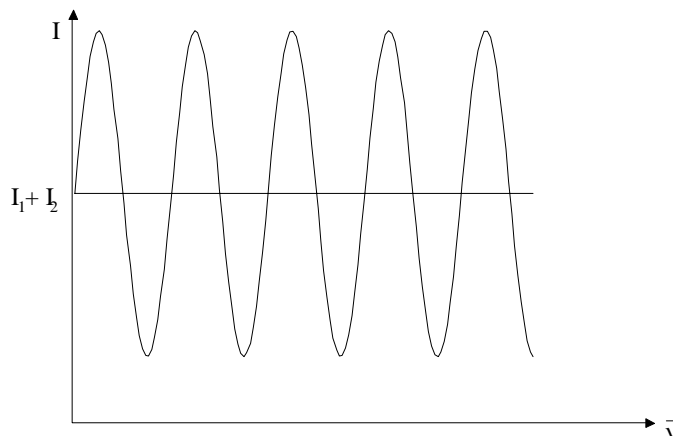


Abb.2 Interferogramm der Teilstrahlen I<sub>1</sub> und I<sub>2</sub>.

Die Gleichung hierfür lautet:

$$I_{\text{ges}} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos \frac{4\pi \cdot n_1 \cdot d}{\lambda} . \quad (11)$$

Bei einer leeren Küvette kann davon ausgegangen werden, dass die Brechzahl ungefähr 1 beträgt (Luft) und somit immer Maxima der Teilstrahlen aufeinander fallen (konstruktive Interferenz, Verstärkung), wenn der Gangunterschied  $2d$  gerade einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht. Entspricht dieser Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen von  $\lambda/2$ , so tritt destruktive Interferenz (Auslöschung) auf.

Ist  $m$  die Ordnung des Interferenzspektrums, so gilt:

$$\begin{aligned} 2n(\lambda_1) \cdot d &= m_1 \cdot \lambda_1 \\ 2n(\lambda_2) \cdot d &= m_2 \cdot \lambda_2 \end{aligned} \quad (12)$$

wobei man die Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  heranzieht, bei denen für unterschiedliche Ordnungen  $m_1$  und  $m_2$  Maxima und Minima auftreten. Unter der Annahme, dass die Brechzahl bei beiden Wellenlängen ungefähr 1 (Luft) ist, kann man diese beiden Gleichungen subtrahieren und erhält unter Berücksichtigung von  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$  für benachbarte Maxima ( $\Delta m = 1$ ):

$$d = \frac{1}{2} \frac{\Delta m}{\Delta \tilde{\nu}} . \quad (13)$$

Da die Intensität des Hauptstrahls allerdings sehr viel größer ist, als die des zweifach reflektierten, wird die Gesamtintensität nur moduliert (Abb.3).

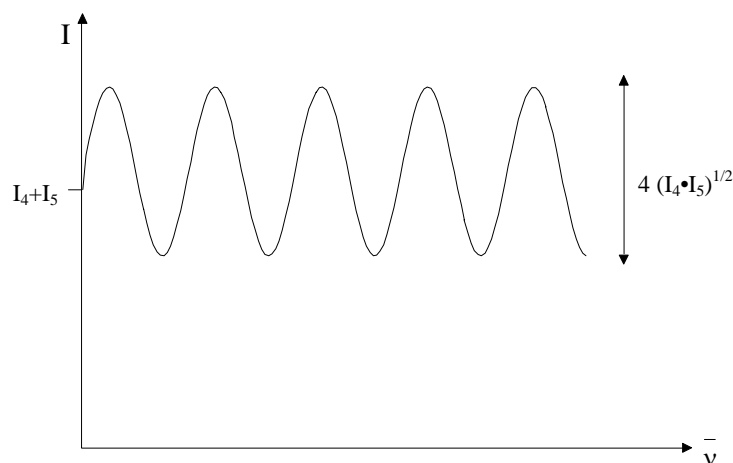


Abb.3 Interferogramm der Teilstrahlen  $I_4$  und  $I_5$ .

## 2.2 Spektroskopie

Ein Molekül kann mit einem elektromagnetischen Feld in Wechselwirkung treten, indem es unter Aufnahme eines Energiequants  $h\nu$ , das dem Feld entzogen wird, in einen angeregten Zustand übergeht. Der Ausgangszustand muss hierbei nicht unbedingt der Grundzustand des Moleküls sein.

Bei dieser Form der Wechselwirkung handelt es sich um Absorption, die aber bloß in ausgewählten Wellenzahlenbereichen auftritt.

Beim allgemeinen Fall der Wechselwirkung handelt es sich um Polarisierungseffekte, durch die entweder das Molekül orientiert wird, falls es einen permanenten Dipol hat, oder im anderen Fall ein Dipolmoment induziert wird. Da diese Polarisation von der Wellenzahl abhängt, wird sie durch die Dispersion des Brechungsindex als wellenzahlabhängige Größe beschrieben.

### 2.2.1 Schwingungsspektroskopie im Infraroten

Als Infrarotstrahlung wird i. A. der Teil des elektromagnetischen Spektrums angesehen, der im Wellenlängenbereich von 1 bis ca.  $50 \mu\text{m}$  bzw. im Wellenzahlenbereich von  $10000$  bis ca.  $200 \text{ cm}^{-1}$  liegt. In diesem Bereich werden vor allem molekulare Schwingungen, das heißt Schwingungen der Atomkerne

um ihre Gleichgewichtslagen, angeregt. In der Gasphase werden zusätzlich Rotationen der Moleküle angeregt, die zu einer Feinstruktur der Schwingungsrotationsbanden führen.

Die IR-Spektroskopie findet ihre Anwendung hauptsächlich in der Analyse organischer Substanzen, da die verschiedenen Atomgruppen ( $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{C}=\text{O}$ , ...) charakteristische Absorptionsfrequenzen haben und somit eine (begrenzte) Aussage über die Struktur einer Verbindung möglich ist. Außerdem stellt die Aufnahme eines Spektrums eine einfache und schnelle Möglichkeit der Reinheitskontrolle dar, da für viele Verbindungen Spektrenbibliotheken existieren. Eine weitere Anwendung ist die quantitative Analyse von Stoffgemischen, wie z. B. die Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Abwässern.

In der Gasphase können sowohl Rotationen als auch Schwingungen angeregt werden. Man geht in einer Näherung davon aus, dass sich beide Arten der Anregung ungestört überlagern und somit getrennt zu beschreiben sind. Es werden weiter die Näherungen des *harmonischen Oszillators* und die des *starrten Rotators* gemacht. Die aus der Quantenmechanik erhaltenen Energiegleichung für den harmonischen Oszillator lautet

$$E_{\text{vib}} = hc\tilde{\nu}_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit } v = 0, 1, 2, \dots \quad \tilde{\nu}_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (14)$$

$h$  = Plancksches Wirkungsquantum,  $v$  = Schwingungsquantenzahl,  $\tilde{\nu}_0$  = Wellenzahl der Eigenschwingung,  $k$  = Kraftkonstante der Bindung,  $\mu$  = reduzierte Masse,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit.

Für den harmonischen Oszillator gilt die Auswahlregel  $\Delta v = \pm 1$ , so dass sich für die Energie des Schwingungsübergangs ergibt:

$$\Delta E_{\text{vib}} = hc\tilde{\nu}_0 \quad (15)$$

Da sich bei Raumtemperatur fast alle Moleküle im Schwingungsgrundzustand befinden, finden fast nur Übergänge von  $v = 0$  nach  $v = 1$  statt. Wie zuvor erwähnt, setzt sich die Gesamtenergie additiv aus Schwingungs- und Rotationsenergie zusammen.

### 2.2.2 Rotationsspektroskopie im Mikrowellenbereich

Unter der Annahme des starren Rotators gilt

$$E_{\text{rot}} = hcB J(J+1) \quad \text{mit } J = 0, 1, 2, \dots \quad (16)$$

wobei  $J$  die Rotationsquantenzahl und  $B$  die Rotationskonstante ist.

Für  $B$  gilt:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \Theta} \quad (17)$$

wobei sich das Trägheitsmoment  $\Theta$  aus  $\Theta = \sum_i m_i r_i^2$  ergibt.

$h$  = Plancksches Wirkungsquantum,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit,  $m_i$  = Masse,  $r_i$  = Abstand der Kerne von der Rotationsachse.

Übergänge können nur zwischen benachbarten Niveaus stattfinden: es gilt die Auswahlregel  $\Delta J = \pm 1$ . Für die Anregungsenergie höherer Zustände erhält man damit:

$$\Delta E_{\text{rot}} = E(J+1) - E(J) = 2hcB(J+1) \quad (18)$$

Im Zustand mit der Quantenzahl  $J$  befinden sich unter Einsatz der Gleichung für die Boltzmann-Verteilung nach den Überlegungen der statistischen Thermodynamik:

$$N_J = \frac{hcB}{kT} N_0 (2J+1) e^{-\frac{E(J)}{kT}} \quad \text{Moleküle.} \quad (19)$$

$N_0$  = Gesamtzahl der Moleküle,  $k$  = Boltzmann-Konstante,  $T$  = absolute Temperatur

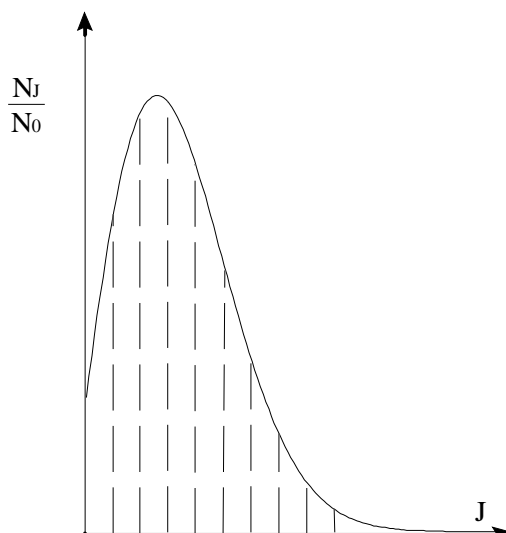


Abb.4 Besetzungsverhältnis der Rotationszustände  $N_J/N_0$  für ein hypothetisches Molekül

Die Intensität einer Rotationslinie, die zum Übergang  $J \rightarrow (J + 1)$  (bei  $\Delta v = 0$ ) gehört, ist im wesentlichen proportional zu  $N_J$ ; die Form einer aus vielen Rotationslinien bestehenden Bande entspricht daher in etwa Abb.4. Eine genauere Betrachtung ergibt, dass die Intensität eines Übergangs außerdem noch von der Übergangswahrscheinlichkeit abhängt. Für die Intensität erhält man dann:

$$\Delta I(J) = \text{const.} \cdot (J + 1)^2 e^{-\frac{E(J)}{kT}} \quad (20)$$

### 2.3 Rotations-Schwingungsspektren

Da meist neben den Schwingungen auch Rotationen angeregt werden, ergeben sich aus dem in Abb.5 dargestellten Termschema für Rotations-Schwingungsübergänge die Energieniveaus:

$$E_{\text{vib,rot}}(v, J) = hc \left[ \tilde{\nu}_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) + BJ(J + 1) \right] \quad (21)$$

Unter der Annahme der Auswahlregel  $\Delta J = \pm 1$  und  $\Delta v = 1$  findet man:

$$\Delta v = 1; \Delta J = +1: \quad \Delta E_R = hc\tilde{\nu}_0 + 2hcB(J + 1) \quad (22a)$$

$$\Delta v = 1; \Delta J = -1: \quad \Delta E_P = hc\tilde{\nu}_0 - 2hcBJ \quad (22b)$$

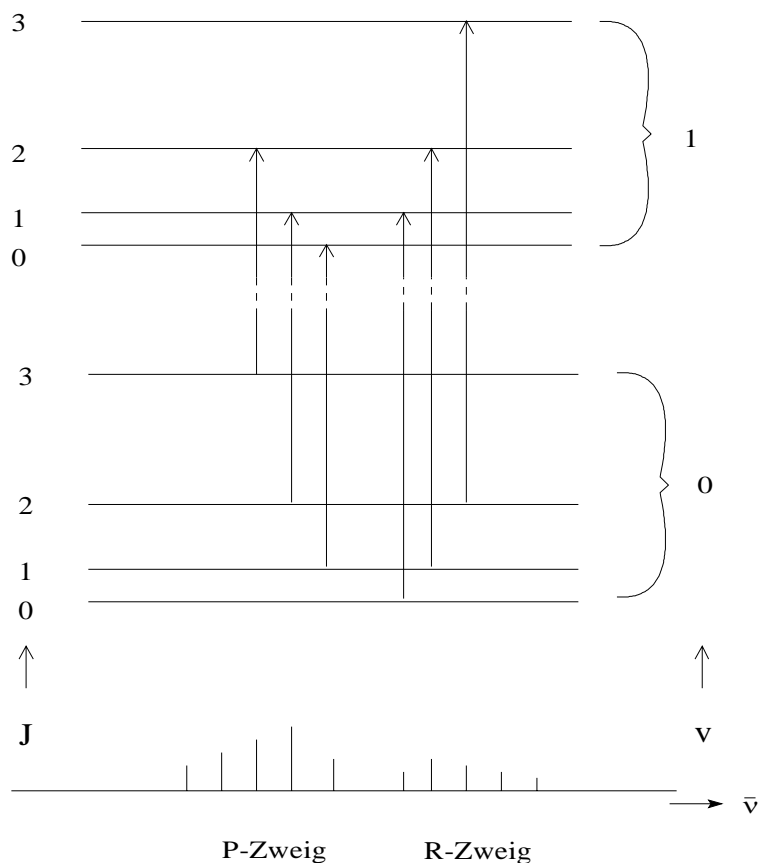


Abb.5 Termschema für Rotations-Schwingungsübergänge

Die Auswahlregel  $\Delta J = \pm 1$  gilt bei linearen Molekülen nur für die Schwingungen mit einem Schwingungsmoment parallel zur Molekülachse. Für Schwingungen, die eine Änderung einer Komponente des Dipolvektors senkrecht zur Molekülachse bewirken, gilt die Auswahlregel  $\Delta J = 0, \pm 1$  (Q-Zweig; P,R-Zweig). Berücksichtigt man, dass die Intensität der einzelnen Banden auch noch von der Übergangswahrscheinlichkeit abhängt, erhält man folgende Intensitäten:

$$\Delta v = 1; \Delta J = +1: \quad \Delta I_R(J) = \text{const.} \cdot (J+1) \cdot e^{-\frac{E(J,v=0)}{kT}} \quad (23a)$$

$$\Delta v = 1; \Delta J = -1: \quad \Delta I_P(J) = \text{const.} \cdot J \cdot e^{-\frac{E(J,v=0)}{kT}} \quad (23b)$$

## 2.4 Zur Berechnung des Trägheitsmoments von $\text{CO}_2$ aus den Maxima der Umhüllenden des R- und des P-Zweiges der asymmetrischen Valenzschwingung

Das Trägheitsmoment von  $\text{CO}_2$  wird aus den Maxima der Umhüllenden des R- und des P-Zweiges der asymmetrischen Valenzschwingung bestimmt. Aus dem Trägheitsmoment kann der Atomabstand berechnet werden.

Die Absorptionsmaxima des R- bzw. des P-Zweiges sind die Maxima der Einhüllenden und liegen bei den Wellenzahlen  $\tilde{\nu}_R$  und  $\tilde{\nu}_P$ .

Die Differenz  $\tilde{\nu}_R - \tilde{\nu}_P = (\Delta E_R - \Delta E_P) \cdot (hc)^{-1}$  ergibt sich aus der Subtraktion der Gl. (22a) und (22b):

$$\tilde{\nu}_R - \tilde{\nu}_P = 2B(J_R + J_P + 1) \quad (24)$$

Hierbei sind die  $J_R$  und  $J_P$  die Werte der Rotationsquantenzahlen im Maximum des R bzw. P-Zweiges. Zur Bestimmung von  $B$  müssen mit Hilfe von Gl. (23a) bzw. (23b)  $J_R$  und  $J_P$  unter Berücksichtigung von Gl. (21) berechnet und dann in Gl. (24) eingesetzt werden. Das Ableiten von Gl. (23a) bzw. (23b) und Nullsetzen führt zu den Bedingungsgleichungen:

$$0 = 1 - (J_R + 1) \cdot \frac{1}{kT} \frac{dE(J, v = 0)}{dJ} \quad (\text{R-Zweig}) \quad (25a)$$

$$0 = 1 - J_P \cdot \frac{1}{kT} \frac{dE(J, v = 0)}{dJ} \quad (\text{P-Zweig}) \quad (25b)$$

Dabei sind die  $E(J, v = 0)$  die Energieniveaus, die die Moleküle vor der Anregung besetzt haben. Nach Gl. (21) kann man die Ableitung

$$\frac{dE(J, v = 0)}{dJ} = hcB(2J + 1) \quad (26)$$

berechnen, diese in Gl. (25a) und (25b) einsetzen und erhält so die Rotationsquantenzahlen  $J_R$  und  $J_P$  für die Absorptionsmaxima des R- bzw. P-Zweiges:

$$J_R = -\frac{3}{4} + \left( \frac{1}{16} + \frac{1}{2} \cdot \frac{kT}{hcB} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{R-Zweig}) \quad (27a)$$

$$J_P = -\frac{1}{4} + \left( \frac{1}{16} + \frac{1}{2} \cdot \frac{kT}{hcB} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{P-Zweig}) \quad (27b)$$

Setzt man die Ausdrücke für  $J_R$  und  $J_P$  in (24) ein:

$$\tilde{\nu}_R - \tilde{\nu}_P = 4B \left( \frac{1}{16} + \frac{1}{2} \cdot \frac{kT}{hcB} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (28)$$

so erhält man eine quadratische Gleichung in  $B$ :

$$B^2 + \frac{8kT}{hc} B - (\tilde{\nu}_R - \tilde{\nu}_P)^2 = 0. \quad (29)$$

Anstatt nach  $B$  gemäß

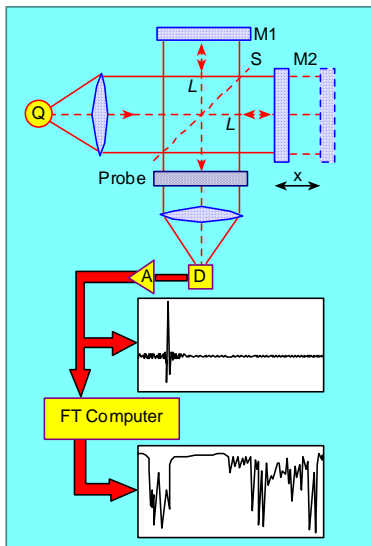
$$B = -\frac{4kT}{hc} + \left[ \frac{4kT}{hc} + (\tilde{\nu}_R - \tilde{\nu}_P)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (30)$$

aufzulösen, ist es zweckmäßiger in (29) das quadratische Glied gegenüber dem linearen Term zu vernachlässigen, da bei der Temperatur des Experiments  $kT/hc$  um etwa drei Größenordnungen größer als  $B$  ist.

### 3 Geräte

#### 3.1 Aufbau des Spektrometers

Im Versuch wird mit einem FT-IR-Spektrometer (Abb. 6) gearbeitet



Der Breitband-IR-Strahl einer thermischen Quelle (Q) trifft auf einen Strahlteiler (S), der im Idealfall die Hälfte des Strahles durchlässt und die andere Hälfte reflektiert. Der reflektierte Teil wird nach Durchlaufen einer Distanz  $L$  vom festen Spiegel (M1) wieder auf den Strahlteiler reflektiert. Der durchgelassene Teil durchläuft eine Strecke gleicher Länge  $u$  und trifft auf einen beweglichen Spiegel (M2), der sich entlang seiner optischen Achse zusätzlich um die Strecke  $x$  bewegt. Die vom Strahlteiler nach der Reflexion vereinigten kohärenten Strahlen haben einen Gangunterschied von  $D = 2x$  und interferieren. Der von der Bewegung des Spiegels modulierte Strahl durchläuft die Probe und wird auf den Detektor (D) fokussiert.

Abb. 6 Aufbau eines FT-IR-Spektrometers

## 4 Versuchsdurchführung

### 4.1 Bestimmung des Trägheitsmoments von CO<sub>2</sub>

- Das Schwingungs-Rotationsspektrum der Umgebungsluft wird in einem Wellenzahlenbereich von 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> (Auflösung 1 cm<sup>-1</sup>) mit einer ausreichenden Anzahl von Scans aufgenommen. Für die spätere Auswertung wird eine Temperatur von 40°C angenommen.
- Der Bereich für die asymmetrische CO<sub>2</sub>-Streckschwingung wird vergrößert dargestellt und die Wellenzahlen der Maximalwerte von P- und R-Zweig (Einhüllende) ermittelt.
- Betrachten Sie ebenfalls den Bereich für die Deformationsschwingung des CO<sub>2</sub> in der Vergrößerung.

### 4.2 Bestimmung der Schichtdicke einer Küvette

- Die leere Küvette wird in den Messstrahlengang gebracht und das Spektrum aufgenommen. Als Referenz dient das in 4.1 gemessene Intensitätsspektrum von Luft; erzeugen Sie das Transmissionsspektrum.
- Der Bereich zwischen ca. 4000 – 2000 cm<sup>-1</sup> wird zur Auswertung vergrößert dargestellt. Die Maxima im Spektrum werden fortlaufend nummeriert und ihre Lage bestimmt (ca. 10 Maxima).

### 4.3 Quantitative Bestimmung eines Dreistoffgemisches

- Die Küvette wird geöffnet und es werden wenige Tropfen der reinen Substanz auf das Küvettenfenster getropft. Dies erfolgt je für o-, m- und p-Xylol.

Zunächst werden über den gesamten Wellenlängenbereich des Spektrometers (4000 – 400 cm<sup>-1</sup>) Übersichtsspektren der drei reinen Xylole aufgenommen. An Hand der Übersichtsspektren wird ein Wellenlängenbereich bestimmt, in dem die drei Isomere separiert absorbieren. In diesem Bereich werden die quantitativen Messungen durchgeführt.

- Um die Maßlösungen herzustellen, werden jeweils 2-4 Tropfen der reinen Xylole in die 25ml-Meßkolben eingewogen und mit Cyclohexan auf den Maßstrich aufgefüllt. Die unbekannte Mischung wird vom Versuchsbetreuer ausgegeben und ist selbst aufzufüllen.
- Die Dämpfe des Cyclohexans und der Xylole sind giftig, alle Arbeiten müssen deshalb unter dem Abzug durchgeführt werden!
- Messen Sie nacheinander Cyclohexan [zur Bestimmung von I<sub>i</sub>(0) als Referenz], die bekannten Messlösungen und die unbekannte Mischung. Dabei ist es wichtig, die Küvette und die Spritze, mit der gefüllt wird, zwischen den verschiedenen Messungen gut zu spülen: Zunächst mit Cyclohexan, danach mit der Messlösung.

## 5 Auswertung

### 5.1 Bestimmung des Trägheitsmomentes von CO<sub>2</sub>

Zur Auswertung ist die Einhüllende der Rotationsübergänge in das im Kapitel 4.1 aufgenommene Spektrum einzuzeichnen. Aus dem Abstand der Maxima der Einhüllenden wird das Trägheitsmoment und daraus der Abstand der Kerne berechnet. Der so ermittelte Wert ist mit dem in der Literatur angegebenen zu vergleichen.

*Auswertung 1:* Warum nehmen Sie eine Temperatur von 40°C an?

*Auswertung 2:* Welche Gleichung verwenden Sie zur Berechnung des Trägheitsmomentes? Wie groß ist es?

*Auswertung 3:* Wie groß ist der C-O-Abstand im CO<sub>2</sub>? Führen Sie eine Fehlerrechnung durch, indem Sie die Unsicherheit der Temperaturangabe  $\Delta T$  und der Wellenzahlendifferenz  $\Delta \Delta \tilde{\nu}$  abschätzen und den maximalen Fehler ermitteln.

## 5.2 Bestimmung der Schichtdicke einer Küvette

Zur Auswertung werden die in Kapitel 4.2 bestimmten Nummern der Maxima gegen die zugehörigen Wellenzahlen aufgetragen und aus der Steigung die Schichtdicke berechnet.

Es ist eine Regressionsrechnung mit *ORIGIN* durchzuführen.

- Auswertung 4:* Wie groß ist die Schichtdicke der verwendeten Küvette, wie groß ist der von *ORIGIN* angegebene Fehler?
- Auswertung 5:* Bestimmen Sie das Verhältnis  $I_4/I_5$  aus dem gemessenen Interferenzspektrum! Welchen Wert hat ungefähr  $I_5$  im Verhältnis zu  $I_4$ ? (Vgl. Abb. 3)
- Auswertung 6:* Kann man den gleichen Wert für alle benachbarten Maxima berechnen?
- Auswertung 7:* Wie groß ist der Fehler, der dadurch entsteht, dass Sie in einer leeren Küvette die Schichtdicke bestimmen und dann in einer mit Cyclohexan gefüllten Küvette messen?

## 5.3 Quantitative Bestimmung eines Dreistoffgemisches

- Auswertung 8:* Berechnen Sie anhand der Gl. (8) und (9) die Einzelkonzentrationen der Xylole.
- Auswertung 9:* Berechnen sie die Koeffizienten nach Gl. (7) auch über die Determinantenmethode oder über Einsatz von Matrix-Operationen.
- Auswertung 10:* Führen Sie bitte eine Fehlerrechnung durch.
- Auswertung 11:* Welche Vorteile bietet die Bestimmung eines Dreistoffgemisches im infraroten Spektralbereich gegenüber derjenigen im UV/VIS?

# 6 Inhaltsverzeichnis

1	Versuchsinhalte.....	1
1.1	Versuchsziel.....	1
1.2	Lehrinhalt.....	1
1.3	Stichworte zur Vorbereitung.....	1
1.4	Literatur.....	2
1.5	Mitzubringende Hilfsmittel.....	2
2	Grundlagen.....	2
2.1	Quantitative Aussagen.....	2
2.1.1	Molare Extinktionskoeffizienten.....	2
2.1.2	Quantitative Bestimmung eines Dreistoffgemisches.....	3
2.1.3	Schichtdickenbestimmung einer Küvette.....	4
2.2	Spektroskopie.....	5
2.2.1	Schwingungsspektroskopie im Infraroten.....	5
2.2.2	Rotationsspektroskopie im Mikrowellenbereich.....	6
2.3	Rotations-Schwingungsspektren.....	7
2.4	Zur Berechnung des Trägheitsmoments von CO <sub>2</sub> aus den Maxima der Umhüllenden des R- und des P-Zweiges der asymmetrisches Valenzschwingung.....	8
3	Geräte.....	10
3.1	Aufbau des Spektrometers.....	10
4	Versuchsdurchführung.....	11
4.1	Bestimmung des Trägheitsmoments von CO <sub>2</sub> .....	11
4.2	Bestimmung der Schichtdicke einer Küvette.....	11
4.3	Quantitative Bestimmung eines Dreistoffgemisches.....	11
5	Auswertung.....	11
5.1	Bestimmung des Trägheitsmomentes von CO <sub>2</sub> .....	11
5.2	Bestimmung der Schichtdicke einer Küvette.....	12
5.3	Quantitative Bestimmung eines Dreistoffgemisches.....	12
6	Inhaltsverzeichnis.....	12