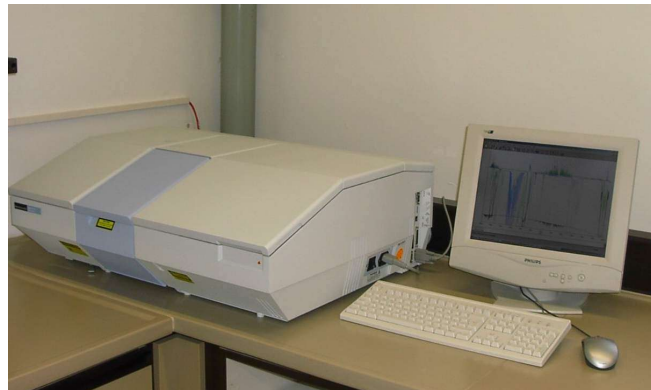


IR-Spektroskopie an HCl



Inhalt

1	Vorbemerkungen	2
2	Theorie	2
2.1	Einleitung	2
2.2	Rotation und Schwingung von zweiatomigen Molekülen ohne Anharmonizität	4
2.2.1	Der starre Rotator	4
2.2.1	Der harmonische Oszillator	6
2.2.2	Gekoppelte Anregung von Rotations-Schwingungs-Spektren	9
2.3	Erweiterung: Anharmonizität	9
2.3.1	Das Morse-Potential	9
2.3.2	Die Zentrifugaldehnung ist unerheblich	10
2.3.3	Der schwingende Rotator	11
2.4	Isotopeneffekte	12
2.5	IR-Spektren von drei- und mehratomigen Molekülen	12
3	Versuchsdurchführung	14
4	Allgemeine Hinweise	15
5	Literatur	15
6	Anhänge: Rotationsspektrum von Wasser, Historisches	16

1 Vorbemerkungen

In Flüssigkeiten wird die IR-Spektroskopie meist zur eher qualitativen Analyse verwendet. Aus der Anwesenheit von bestimmten Peaks schließt man auf die Anwesenheit der betreffenden Substanz. In der Gasphase sieht man die Rotationslinien. Anhand dieser kann man für HCl den Bindungsabstand bestimmen. Man erkennt auch, dass der Bindungsabstand steigt, wenn die Schwingung stark angeregt ist.

Die Verhältnisse liegen nur bei den linearen Molekülen so günstig. Ansonsten können Rotations-Spektren und Rotations-Schwingungs-Spektren sehr kompliziert sein. Zur Illustration ist im Anhang das Rotationsspektrum von Wasser gezeigt (Abb. 9).

2 Theorie

2.1 Einleitung

Bestrahlt man Moleküle mit Licht geeigneter Wellenlänge λ ($\lambda = c/\nu$ mit c der Lichtgeschwindigkeit und ν der Frequenz), dann nehmen die Moleküle aus dem Licht Energie auf. Sie gehen dabei von einem Zustand mit der Energie E'' in einen energiereicheren Zustand mit der Energie E' über.¹ Die Energiedifferenz ΔE ist.

$$\Delta E = E' - E'' = h\nu = \hbar\omega \quad \text{Glg. 1}$$

Die aufgenommene Energie kann im Molekül auf verschiedene Weise gespeichert werden. Zunächst kann es zur Rotation mit der Rotationsenergie E_{rot} kommen. Das Molekül kann aber nur in der Gasphase frei rotieren. Nur in der Gasphase sieht man die betreffen Linien im IR-Spektrum. Weiterhin können die Atome zu einer Schwingung mit der Schwingungsenergie E_{vib} angeregt werden. Das Subskript "vib" steht für „*vibratorisch*“. Grundsätzlich könnten auch Elektronen angeregt werden. Für eine elektronische Anregung reicht aber die in der IR-Strahlung enthaltene Energie aber in der Regel nicht aus. Die insgesamt aufgenommene Energie kann in guter Näherung² als Summe dieser drei Energiebeiträge beschrieben werden.

$$E = E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{el}} \quad \text{Glg. 2}$$

Die Rotationsenergie, die Schwingungsenergie, und Elektronenanregungsenergie unterscheiden sich in ihrer Größe.

$$E_{\text{rot}} \ll E_{\text{vib}} \ll E_{\text{el}} \quad \text{Glg. 3}$$

In diesem Versuch wird nur Licht mit Wellenzahlen zwischen 400 cm^{-1} und $4\,000 \text{ cm}^{-1}$ eingestrahlt. Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ist der Kehrwert der Wellenlänge: $\tilde{\nu} = 1/\lambda$.³ Die Einheit ist meist cm^{-1} . Die Variable $\tilde{\nu}$ hat

¹ In der Spektroskopie wird der energetisch höhere Zustand mit einem Strich ('), der tiefere mit zwei Strichen (") bezeichnet.

² Die Darstellung der Gesamtenergie als Summe von z.B. Rotationsenergie und Schwingungsenergie ist dann nicht ganz korrekt, wenn die Rotationsenergie vom Schwingungszustand abhängt und umgekehrt. Siehe dazu Abschnitt 2.3.3.

³ Wikipedia folgend, erhält die Wellenzahl hier eine Tilde (eine Schlange, $\tilde{\nu}$). Das ν ohne Tilde ist die Frequenz. In dem Buch von Haken und Wolf erhält die Wellenzahl einen Balken statt einer Tilde. Es gibt auch die Variable $k = 2\pi/\lambda$, die leider auch manchmal Wellenzahl heißt. Man fasst k oft als Vektor auf (dann \vec{k}). Man spricht vom „Wellenvektor“ auch dann, wenn die Welle eindimensional ist, um die Verwechslung mit $\tilde{\nu}$ zu vermeiden. \vec{k} kann in Medien mit Absorption komplex sein. $\tilde{\nu}$ ist nie komplex (per Definition).

gegenüber der Variablen λ den Vorteil, dass sie proportional zur Energie des aufgenommenen Photons ist.

Weil E_{el} so groß ist, reicht die Energie von IR-Photonen für eine elektronische Anregungen nicht aus und wir schreiben im Folgenden

$$E = E_{rot} + E_{vib} \quad \text{Glg. 4}$$

Die hier diskutierten Spektren basieren auf den Übergängen zwischen diskreten Zuständen. Die Energie und die anderen Eigenschaften dieser Zustände werden mit der Quantenmechanik errechnet. Verkürzt ist die Vorgehensweise wie folgt:

- Formuliere die Energie in klassischer Form
- Suche den zu dieser Energie gehörigen Hamilton-Operator \hat{H} .
- Löse die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung $\hat{H}\psi = E\psi$. E ist die Energie dieses Zustands (der „Energie-Eigenwert“). ψ ist die zu diesem Zustand gehörende Wellenfunktion (die „Eigenfunktion“). Aus der Wellenfunktion ψ ergeben sich alle Eigenschaften des Zustands.
- Identifiziere die Linien anhand der Energie-Differenzen ΔE über die Relation $\tilde{\nu} = \nu/c = \Delta E/(hc)$. Beachten Sie, dass wegen der *Auswahl-Regeln* längst nicht jedem Paar von Zuständen auch eine Linie zugeordnet ist. Wenn die betreffende Linie „verboten“ ist, tritt sie nicht auf.

Im Folgenden beschränken wir uns auf die klassische Behandlung. Von quantenmechanischen Rechnungen berichten wir nur Ergebnisse.

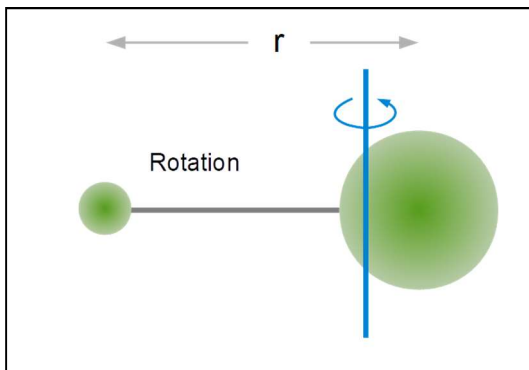
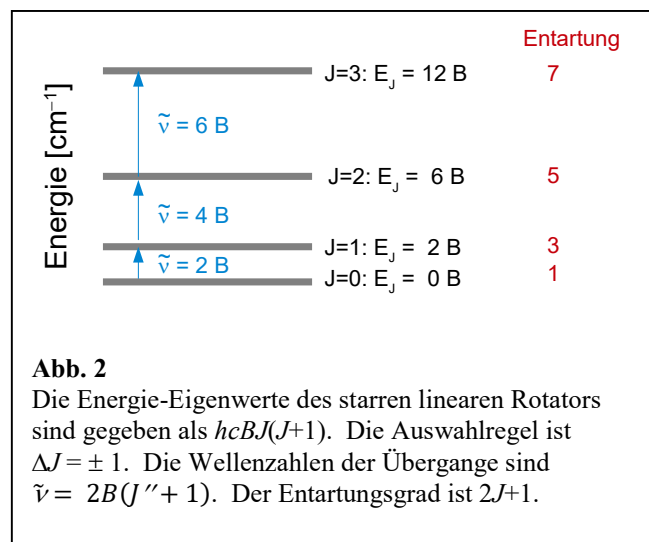


Abb. 1

Lineare Moleküle rotieren um eine Achse senkrecht zur Molekülachse. Eine hypothetische Rotation um die Molekülachse wäre eine elektronische Anregung. Elektronische Anregungen sind bei Raumtemperatur eingefroren.

Die Rotationsachse liegt nahe beim schwereren Atom. Das Trägheitsmoment für die Rotation um diese Achse ist μr^2 mit μ der reduzierten Masse. Die reduzierte Masse ist ungefähr die Masse des leichteren Atoms. Das leichtere Atom kreist – nahezu – um das schwerere Atom.



2.2 Rotation und Schwingung von zweiatomigen Molekülen ohne Anharmonizität

Die einfachsten Verhältnisse liegen bei zweiatomigen Molekülen vor. Es werden zunächst die Modelle des *starren Rotators* und des *harmonischen Oszillators* eingeführt.

2.2.1 Der starre Rotator

Das Molekül wird gemäß Abb. 1 als eine Anordnung von zwei starr miteinander verknüpften Massepunkten angesehen. Es sei zunächst an eine Analogie zwischen Impuls und Drehimpuls erinnert:

$$p = mv \quad E_{\text{trans}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad \text{Glg. 5}$$

$$L = I\Omega \quad E_{\text{rot}} = \frac{1}{2}I\Omega^2 = \frac{L^2}{2I} \quad \text{Glg. 6}$$

Ω ist die Rotationsgeschwindigkeit und L ist der Drehimpuls. Achtung: Das Trägheitsmoment I ist grundsätzlich ein Tensor, weil es verschiedene Rotationsachsen gibt. Die Masse ist ein Skalar. Für das Trägheitsmoment eines starren Moleküls gilt:

$$I = \sum m_i r_i^2 \quad \text{Glg. 7}$$

Die Summe läuft über alle Atome. m_i und r_i sind die Massen und die Abstände zur Drehachse (letztere abhängig von der gewählten Drehachse). Für das zweiatomige Molekül, welches um eine Achse senkrecht zu Symmetrieachse rotiert, gilt

$$I = \mu r^2 \quad \text{Glg. 8}$$

μ ist die reduzierte Masse. Die reduzierte Masse tritt immer auf, wenn man von einem 2-Körper-Problem zu einem 1-Körper-Problem übergeht. Dabei ersetzt man die Koordinaten r_1 und r_2 der beiden Körper durch die Schwerpunkts-Koordinate (R , uninteressant) und die Relativkoordinate (r , interessant). Gleichzeitig ersetzt man die beiden Massen m_1 und m_2 durch die reduzierte Masse. Für μ gelten die Relationen

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{Glg. 9}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Die Energie-Eigenwerte des starren linearen Rotators sind

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = hcBJ(J+1) \quad \text{Glg. 10}$$

$J = 0, 1, 2, \dots$ ist die Rotationsquantenzahl. $\hbar = h/(2\pi)$ ist das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum. Die Größe $J(J+1)$ heißt auch „quantenmechanisches Quadrat“. Die Energie-Eigenwerte zur Rotation sind nicht proportional zu J^2 , wie man vermuten könnte, sondern zu J^2+J .

B ist die „Rotationskonstante“ mit der Dimension einer Wellenzahl. Es gilt

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI} \quad \text{Glg. 11}$$

Jedes Energieniveau ist $(2J + 1)$ -fach entartet. Damit ist gemeint, dass es $2J + 1$ verschiedene Eigenfunktionen zu jedem E_J gibt (Abb. 2).⁴

In der Spektroskopie gibt man die Energien der Niveaus (Rotations- und Schwingungsenergie) oft in Einheiten von Wellenzahlen an. Diese Größen heißen dann „Terme“:

$$F_J = \frac{E_J}{hc} = B J(J + 1) \quad \text{Glg. 12}$$

Die Einheit von F_J ist das cm^{-1} . Die Umrechnung von Energien in Wellenzahlen erfolgt mit dem Faktor hc . Umgekehrt errechnet man E_J aus F_J gemäß:

$$E_J = hc B J(J + 1) \quad \text{Glg. 13}$$

Es folgen Bemerkungen zur Linienstärke A . Die Linienstärke ist grundsätzlich definiert als das Integral des dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\tilde{\nu})$ über den Bereich der Linie. Es gilt $\varepsilon(\tilde{\nu}) = \log_{10}(I_0 / I(\tilde{\nu})) / (c x)$. I_0 und $I(\tilde{\nu})$ sind die Intensitäten vor und nach der Probe, x ist die Dicke der Probe und c ist die Konzentration. Die genaue Form der Linie (Breite, Asymmetrie, ...) ist oft nicht einfach zu verstehen. Das Integral hängt aber nicht von der Linienform ab. Die Linienstärke A ist proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments

$$A \propto |\langle \vec{\mu}_{\text{TDM}} \rangle|^2 \quad \text{Glg. 14}$$

$$\langle \vec{\mu}_{\text{TDM}} \rangle = \int \psi_{\text{fin}}^* \hat{\mu} \psi_{\text{ini}} dV$$

$\hat{\mu}$ ist der quantenmechanische Dipoloperator. $\langle \vec{\mu}_{\text{TDM}} \rangle$ ist ein Vektor, $\hat{\mu}$ ist ein Vektor-Operator, will sagen, ein Operator mit einer x, einer y, und einer z-Komponente. Die gewinkelten Klammern bezeichnen einen quantenmechanischen Erwartungswert. $\vec{\mu}_{\text{TDM}}$ wird oft auch ohne gewinkelte Klammern notiert.

Die genaue Angabe der Übergangsdipolmomente erfordert eine quantenmechanische Rechnung. Einen Übergang, für den $\vec{\mu}_{\text{TDM}}$ sehr klein oder Null ist, nennt man „verboten“, die anderen Übergänge heißen „erlaubt“. Ein Übergangsverbot lässt sich bisweilen aus einfachen Überlegungen (z.B. Symmetrie-Überlegungen) ableiten. Unter diesen eher allgemeinen Sachverhalten ist, dass nur Moleküle mit einem permanenten Dipol durch elektromagnetische Wellen zu einer Rotation angeregt werden können. Nur beschleunigte Ladungen können elektromagnetische Strahlung aussenden (will sagen: können eine Antenne bilden). Die elektrischen Dipol-Antennen sind die effizientesten Antennen.

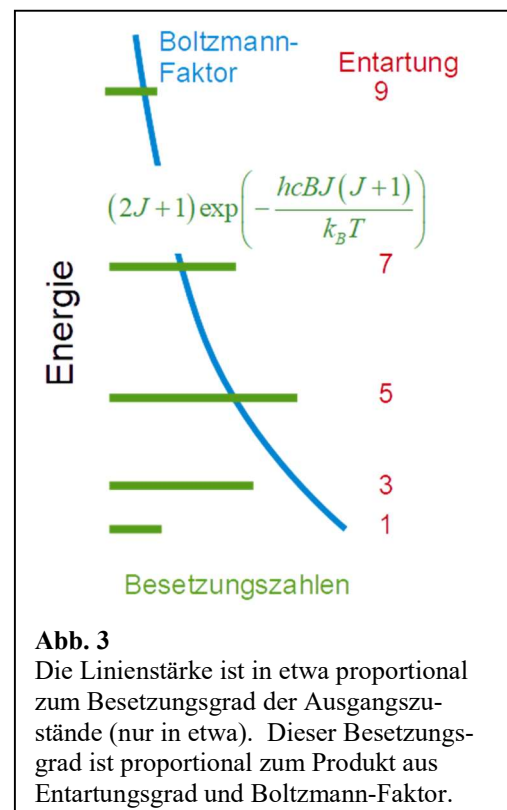


Abb. 3

Die Linienstärke ist in etwa proportional zum Besetzungsgrad der Ausgangszustände (nur in etwa). Dieser Besetzungsgrad ist proportional zum Produkt aus Entartungsgrad und Boltzmann-Faktor.

⁴ Manchen Studierenden ist die Entartung von den drei p-Orbitalen des Wasserstoff-Atoms bekannt. In der Atomphysik heißt die Drehimpuls-Quantenzahl l (statt J). Für die p-Orbitale gilt $l = 1$. Deshalb ist der Entartungsgrad 3. Der Entartungsgrad ist auch in der Atomphysik gegeben als $2l + 1$.

Die Auswahlregel (d.h. die Regel, welche die erlaubten Übergänge benennt) für den starren Rotator lautet:

$$\Delta J = \pm 1 \quad \text{Glg. 15}$$

Diese Auswahlregel gilt, wenn die Rotationsachse senkrecht auf der Schwingungsrichtung steht, so wie dies bei HCl der Fall ist. Dann tritt der sogenannte „Q-Zweig“ zu $\Delta J = 0$ nicht auf. Bei anderen Molekülen und Schwingungen tritt er bisweilen auf und ist dann durchaus stark. Mit dieser Auswahlregel und Glg. 13 folgt für die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Energieniveaus:

$$\Delta E = h\nu = E_{J+1} - E_J = hcB \cdot 2(J + 1) \quad \text{Glg. 16}$$

Für die Wellenzahl des absorbierten Lichtes gilt dann:

$$\tilde{\nu} = 2B(J + 1) \quad \text{Glg. 17}$$

Das Rotationsspektrum besteht also aus einer Reihe von äquidistanten Linien. Dies gilt, solange der Rotator starr ist. Das Rotations-Schwingungs-Spektrum besteht aus äquidistanten Linien solange der Rotator starr ist und die Schwingung harmonisch ist. Ansonsten ist dies nur näherungsweise korrekt.

Die erlaubten Linien sind nicht alle gleich stark. Die Linienstärken sind durch eine Hüllkurve beschrieben, die aus einem linear mit J ansteigenden Term und einer mit J fallenden Exponentialfunktion zusammengesetzt ist. Für kleine J überwiegt der lineare Anstieg, für große J der exponentielle Abfall (Abb. 3). Zur Begründung geht man näherungsweise davon aus, dass die Linienstärke proportional zur Anzahl der Moleküle im Ausgangszustand N_J ist. Es gilt

$$N_J \propto (2J + 1) \exp\left(\frac{-hcB J(J + 1)}{k_B T}\right) \quad \text{Glg. 18}$$

Achtung: Diese Diskussion der Linienstärken ist unvollständig. Die Linienstärke hängt von weiteren Faktoren ab, die hier nicht genannt sind.⁵

2.2.1 Der harmonische Oszillator

Das zweiatomige Molekül wird im Folgenden als eine Anordnung von zwei durch eine masselose Feder verbundene Massepunkte m_1 und m_2 angesehen (Abb. 5 oben).

Die Kräfte F_1 und F_2 sind proportional zur Auslenkung (Hooke'sches Gesetz).

$$F_1 = m_1 \ddot{x}_1 = -k \cdot (x_1 - x_2) \quad \text{Glg. 19}$$

$$F_2 = m_2 \ddot{x}_2 = -k \cdot (x_2 - x_1)$$

Die zwei Punkte über dem x bezeichnen die zweite Zeitableitung von x (die Beschleunigung). Es gilt der Schwerpunkts-Satz:

$$m_1 \ddot{x}_1 = -m_2 \ddot{x}_2 \quad \text{Glg. 20}$$

Wenn man den Schwerpunkts-Satz anwendet und die reduzierte Masse (Glg. 9) verwendet, erhält man:

$$\mu \ddot{x} = -kx \quad \text{Glg. 21}$$

⁵ Das Übergangsdipolmoment hängt leicht von J ab (hier unterschlagen). Die Linienstärke hängt auch vom Entartungsgrad des Ziel-Niveaus ab (hier ebenfalls unterschlagen).

Für diese gewöhnliche Differentialgleichung rät man die Lösung als $x = x_0 \cdot \sin(\omega t)$. Diese geratene Lösung heißt auch „Ansatz“. Die Probe (will sagen: Errechnen der 2. Zeitableitung und Einsetzen in Glg. 21) führt zu

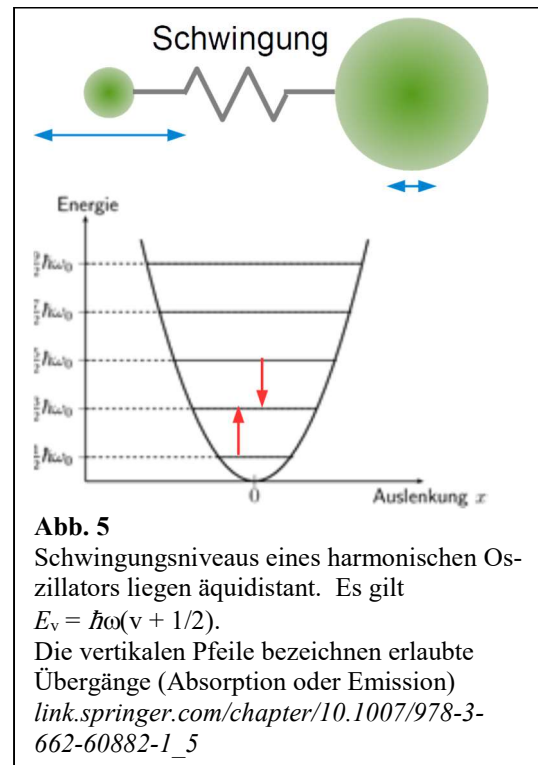
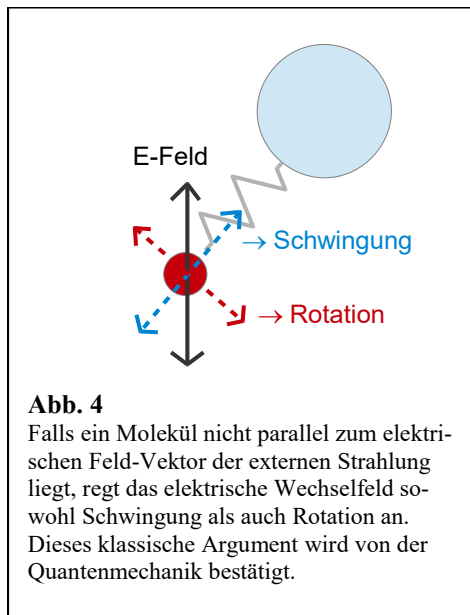
$$\omega = 2\pi\nu_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Glg. 22}$$

Die Schwingungsenergie setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie (E_{kin}) und der potentiellen Energie (E_{pot}):

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{1}{2}\mu v^2 + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2\mu}p^2 + \frac{1}{2}kx^2 \quad \text{Glg. 23}$$

$p = mv$ ist der Impuls. Mit Glg. 22 ergibt sich:

$$E_{\text{tot}} = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 \quad \text{Glg. 24}$$



In der Quantenmechanik sind nur bestimmte Werte für die Schwingungsenergie erlaubt. Transformiert man den klassischen Energieausdruck in einen Operator und löst die entsprechende Schrödinger-Gleichung, so ergeben sich die „Energie-Eigenwerte“ zu:

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Glg. 25}$$

$$G(v) = \tilde{\nu}_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Glg. 26}$$

$\nu = 0, 1, 2, \dots$ ist die Schwingungsquantenzahl.⁶ Es ergeben sich also nicht entartete, äquidistante Energieniveaus (Abb. 5).

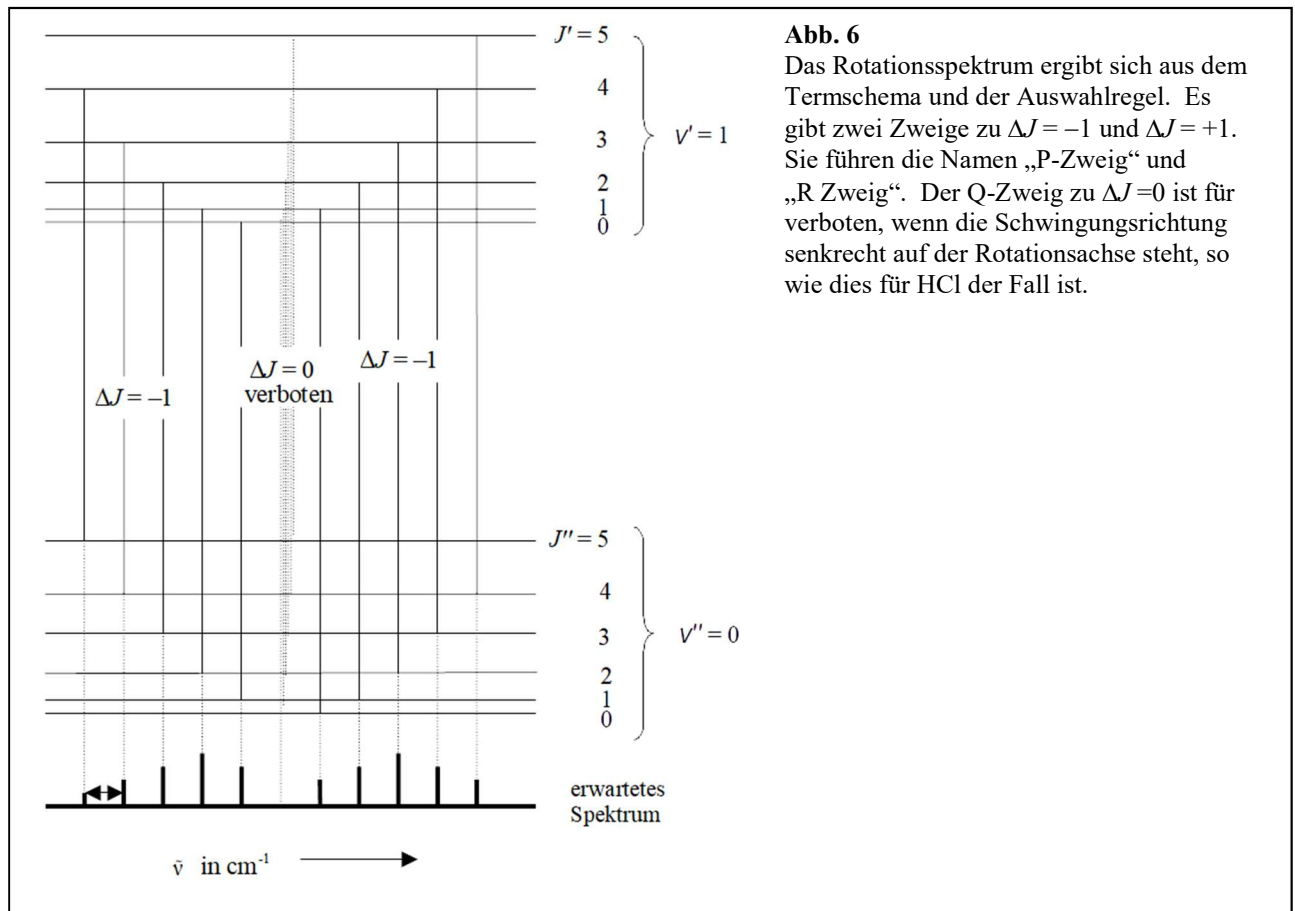
Die Auswahlregel für den harmonischen Oszillator lautet:

$$\Delta\nu = \pm 1 \quad \text{Glg. 27}$$

Für einen Übergang $\nu + 1 \leftarrow \nu$ gilt:

$$\tilde{\nu}(\nu + 1 \leftarrow \nu) = G(\nu + 1) - G(\nu) = \tilde{\nu}_0 \left(\nu + \frac{3}{2} \right) - \tilde{\nu}_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) = \tilde{\nu}_0 \quad \text{Glg. 28}$$

Es gibt eine weitere Auswahlregel neben der Regel $\Delta\nu = 0$. Eine Schwingungsanregung mit Infrarotlicht kann nur dann erfolgen, wenn sich das Dipolmoment des Moleküls während der Schwingung ändert. Nur dann bildet das schwingende Molekül eine elektrische Dipol-Antenne. Diese Übergänge sind „IR-aktiv“. Übergänge, die nicht IR-aktiv sind, können oft mit Raman-Spektroskopie sichtbar gemacht werden.



⁶ Es kann leicht zu Verwechslungen zwischen den Symbolen „ ν “ (griech. Kleinbuchstabe „nü“) für die Frequenz und „ ν “ (lat. Kleinbuchstabe „vau“) für die Schwingungsquantenzahl kommen kann, insbesondere da es in der wissenschaftlichen Literatur üblich ist, lateinische Formelsymbole *kursiv* zu setzen. Auch die Geschwindigkeit heißt in der Regel ν (kursives vau). Da diese Symbole aber in der Spektroskopie traditionell verwendet werden, soll auch hier nicht davon abgewichen werden. Zur leichteren Unterscheidbarkeit wurde für die Schwingungsquantenzahl ν eine andere, serifenlose Schriftart gewählt. Leider akzeptiert der Formel-Editor dieses ν nicht. In Formeln steht das ν .

2.2.2 Gekoppelte Anregung von Rotations-Schwingungs-Spektren

Im infraroten Spektralbereich erfolgen die Rotations- ($J' \leftarrow J''$) und die Schwingungsübergänge ($v' \leftarrow v''$) oft simultan (Abb. 5):

$$\Delta E = h\nu = E(v', J') - E(v'', J'') \quad \text{Glg. 29}$$

Aus den Rotationsniveaus erhält man das Trägheitsmoment und den Kernabstand. Aus den Schwingungsniveaus kann man die Schwingungsfrequenz und die Kraftkonstante erhalten (das letztere bei bekannter reduzierter Masse μ).

Abb. 6 zeigt die Rotationsniveaus des Schwingungszustandes $v = 0$ und des angeregten Zustandes $v = 1$ mit Übergängen entsprechend der Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ und das daraus abgeleitete Spektrum.

2.3 Erweiterung: Anharmonizität

Die Modelle des starren Rotators und des harmonischen Oszillators erklären die wesentlichen Charakteristika der IR-Spektren. Für die Details sind einige Verfeinerungen hinzuzufügen.

Die Schwingungsterme in Glg. 25 sind nur näherungsweise korrekt, da sie auf der parabolischen Näherung für die potentielle Energie des Moleküls beruhen. Eine Parabel kann nicht für alle Abstände eine gute Beschreibung sein, da sie dem Molekül nicht erlaubt, zu dissoziieren. Außerdem liefert sie eine endliche Energie, wenn sich die beiden Atome am selben Ort befinden. Für hoch angeregte Moleküle ist die harmonische Näherung aus Abb. 5 deshalb nicht mehr gültig. Die Bewegung des Moleküls wird dann als anharmonisch bezeichnet, was bedeutet, dass die rücktreibende Kraft auf die Atome nicht mehr proportional zu ihrer Auslenkung aus der Ruhelage ist.

2.3.1 Das Morse-Potential

Eine Möglichkeit, die Anharmonizität in der Rechnung zu berücksichtigen, besteht in der Verwendung des *Morse-Potentials* (Abb. 7). Das Morse-Potential ist weitaus realistischer als die Parabel. Insbesondere ermöglicht es die Dissoziation. Es hat die Form

$$V(r) = hcD_e [1 - \exp(-a(r-r_e))]^2 \quad \text{Glg. 30}$$

D_e ist die Tiefe der Potentialmulde. r_e ist der Gleichgewichtsabstand. Die inverse Breite der Mulde a ist gegeben als

$$a = \left(\frac{\mu}{2hcD_e} \right)^{1/2} \omega \quad \text{Glg. 31}$$

Dies kann man einsehen, indem man die Federkonstante k aus der zweiten Ableitung des Potentials nach r bei $r = r_e$ berechnet⁷ und dann schreibt $\omega = (k/\mu)^{1/2}$. Für die Federkonstante (auch: „Kraftkonstante“) gilt

$$k = \frac{2hcD_e}{a^2} \quad \text{Glg. 32}$$

Für die Energieniveaus im Morse-Potentials findet man näherungsweise

$$\frac{E_v}{hc} = G(v) \approx \left(v + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu}_e - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 x_e \tilde{\nu}_e \quad \text{Glg. 33}$$

⁷ Es gilt $k = d^2V/dr^2$ denn $V \approx 1/2 k (r-r_e)^2$

Dies ist eine Taylor-Entwicklung in $v+1/2$, die nach dem ersten Term abbricht. Der Parameter x_e wird als Anharmonizitätskonstante bezeichnet. Es gilt die Formel

$$x_e = \frac{a^2 \hbar}{2\mu\omega} = \frac{\tilde{\nu}_e}{4D_e} \quad \text{Glg. 34}$$

Die Wellenzahl der Grundschiwingung $\tilde{\nu}_e$ des anharmonischen Oszillators weicht ganz leicht von der des harmonischen Oszillators $\tilde{\nu}_0$ ab, weil sich die Anharmonizität auch beim Grundzustand schon bemerkbar macht.

Die Zahl der Schwingungsniveaus eines Morse-Oszillators ist endlich. Daher gilt $v = 0, 1, \dots, v_{\max}$.

Der zweite Term in Glg. 33 wird mit steigender Quantenzahl v immer wichtiger. Da er von dem ersten Term subtrahiert wird, bewirkt er ein Zusammenrücken der Energieniveaus bei hohem v .

Wenn die Schwingung anharmonisch ist, haben die Übergänge mit $\Delta v = +1$ die Wellenzahlen

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}(v+1 \leftarrow v) &= \left(v+1+\frac{1}{2}\right)\tilde{\nu}_e - \left(v+1+\frac{1}{2}\right)^2 x_e \tilde{\nu}_e \\ &= \left(v+\frac{1}{2}\right)\tilde{\nu}_e + \left(v+\frac{1}{2}\right)^2 x_e \tilde{\nu}_e = \tilde{\nu}_e - 2(v+1)\tilde{\nu}_e x_e \end{aligned} \quad \text{Glg. 35}$$

Die Gleichung zeigt, dass die Wellenzahlen mit steigendem v kleiner werden. (In der harmonischen Näherung war die Wellenzahl unabhängig von v .)

Die Anharmonizität ermöglicht auch das Auftreten schwacher Absorptionslinien, die durch die Übergänge $2 \leftarrow 0, 3 \leftarrow 0$ usw. verursacht werden, obwohl diese *Oberschwingungen* oder *Obertöne* durch die Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$ verboten werden. Die erste Oberschwingung (auch: „zweite Harmonische“) führt zu einer Absorption bei

$$\tilde{\nu}(v+2 \leftarrow v) = 2\tilde{\nu}_e - 2(2v+3)x_e \tilde{\nu}_e \quad \text{Glg. 36}$$

Die Obertöne können auftreten, weil die Auswahlregeln für die Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators hergeleitet wurden. Diese Wellenfunktionen ändern sich ein wenig, wenn das Potential sich ändert (wenn es anharmonisch wird). Für die leicht veränderten Wellenfunktionen sind die Auswahlregeln nur noch näherungsweise gültig. Für einen anharmonischen Oszillator kann Δv grundsätzlich beliebige Werte annehmen, aber wenn die Anharmonizität schwach ist, sind auch die Übergänge zu $\Delta v > 1$ nur schwach erlaubt (d.h. ihre Linienstärke ist gering).

2.3.2 Die Zentrifugaldehnung ist unerheblich

Ein Molekül, das entlang der Bindungsachse schwingen kann, kann kein starrer Rotator im engeren Sinn sein. Für den nicht-starren Rotator bewirkt bei schneller Rotation die Zentrifugalkraft ein Ansteigen des Kernabstandes und damit des Trägheitsmomentes. Die Rotationskonstante B sinkt dann mit steigendem J . Man kann schreiben:

$$F(J) \approx BJ(J+1) - D(J(J+1))^2 \quad \text{Glg. 37}$$

D ist die Zentrifugaldehnungskonstante.⁸ Für die meisten Moleküle ist $D < 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Aus diesem Grund kann man die Zentrifugaldehnung (im Gegensatz zur Anharmonizität in den Schwingungsspektren) in der Praxis vernachlässigen.

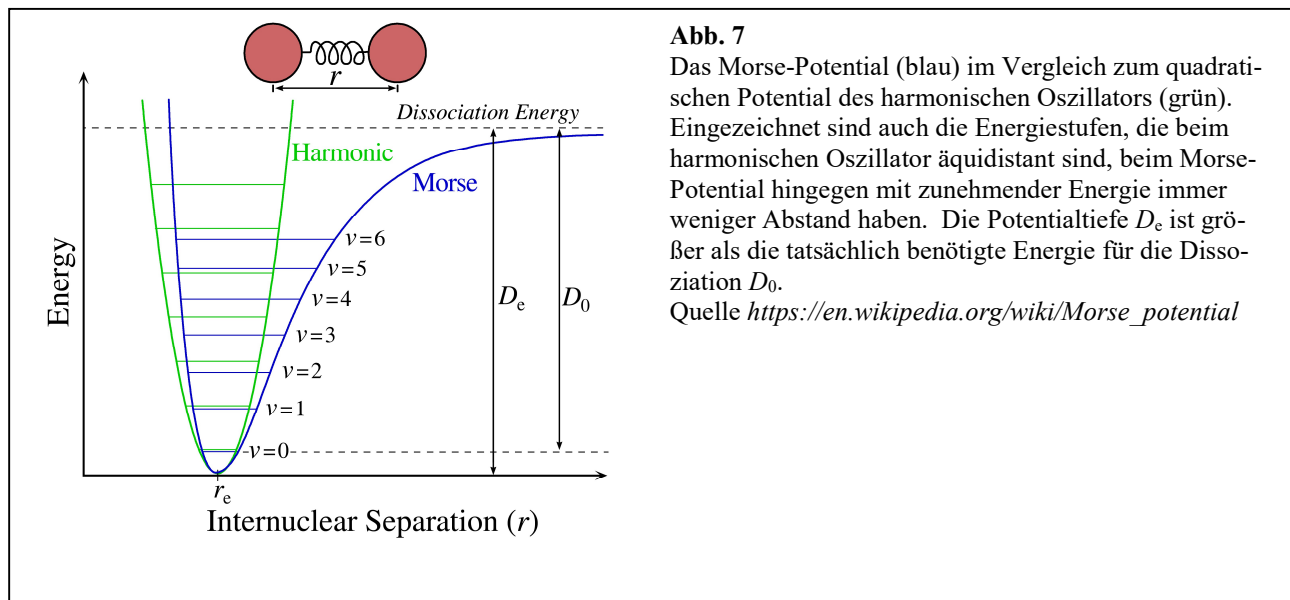


Abb. 7

Das Morse-Potential (blau) im Vergleich zum quadratischen Potential des harmonischen Oszillators (grün). Eingezeichnet sind auch die Energiestufen, die beim harmonischen Oszillator äquidistant sind, beim Morse-Potential hingegen mit zunehmender Energie immer weniger Abstand haben. Die Potentialtiefe D_e ist größer als die tatsächlich benötigte Energie für die Dissoziation D_0 .

Quelle https://en.wikipedia.org/wiki/Morse_potential

2.3.3 Der schwingende Rotator

Bisher wurden Rotation und Schwingung getrennt behandelt. Bei Vernachlässigung des Wechselspiels von Schwingung und Rotation ist die Energie des schwingenden Rotators einfach die Summe aus Schwingungsenergie und Rotationsenergie. Man muss aber berücksichtigen, dass sich für hoch-angeregte Schwingungen aufgrund der Asymmetrie des Potentials der zeitgemittelte Kernabstand erhöht. Es steigt dann das Trägheitsmoment und es sinkt die Rotationskonstante. B ist also eine Funktion von v : $B \rightarrow B_v$. Wenn die Rotationskonstante eine Funktion von v wird, werden es auch die aus ihr errechneten Atomabstände; $r \rightarrow r_v$.

Nochmals: Mit steigender (Schwingungs-)Energie werden die Moleküle größer. Ein ganz ähnlicher Vorgang führt für Festkörper zur Wärmeausdehnung. Dort hat man es mit Schallwellen statt Schwingungen zu tun. Schallwellen können in diesem Zusammenhang als hoch-kooperative Schwingungen gelten. Das Potential ist (in etwa) das 6-12-Potential (statt des Morse-Potentials). Auch das 6-12-Potential ist asymmetrisch. Auch im 6-12-Potential steigt der zeitgemittelte Abstand mit steigender Energie in den Schallwellen.

Für die Rotations-Schwingungs-Terme des zweiatomigen Moleküls (in Wellenzahlen) erhält man:⁹

$$T(v, J) = G(v) + F(J) = \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_v J(J + 1) \quad \text{Glg. 38}$$

⁸ Verwechseln Sie nicht D mit D_e .

⁹ Gemäß IUPAC-Empfehlung („Green Book“) heißen die Terme zur Rotation F und die zur Vibration G . Die Summe heißt T . Der Term für die elektronische Anregung heißen T_e . Wenn ein Rotationsterm auch von v abhängt (wegen der Anharmonizität) schreibt man $F_v(J)$.

Nochmals: B führt jetzt das Subskript ν , will sagen, hängt von ν ab. Für einen Übergang zwischen zwei Rotations-Schwingungs-Zuständen ergibt sich:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} &= G(\nu') + F(J') - G(\nu'') - F(J'') && \text{Glg. 39} \\ &= \tilde{\nu}_e(\nu' - \nu'') + B_{\nu'} J'(J' + 1) - B_{\nu''} J''(J'' + 1)\end{aligned}$$

Die Auswahlregeln (Glg. 15 und Glg. 27) schränken die Zahl der möglichen Übergänge ein. Für den R-Zweig ($\Delta J = +1, J' = J'' + 1$) erhält man:

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + 2B_{\nu'} + (3B_{\nu'} - B_{\nu''})J'' + (B_{\nu'} - B_{\nu''})J''^2 \quad J'' = 0, 1, 2, \dots \quad \text{Glg. 40}$$

Für den P-Zweig ($\Delta J = -1, J' = J'' - 1$)¹⁰ erhält man

$$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_0 - (B_{\nu'} + B_{\nu''})J'' + (B_{\nu'} - B_{\nu''})J''^2 \quad J'' = 1, 2, 3, \dots \quad \text{Glg. 41}$$

Beachten Sie, dass $(B_{\nu'} - B_{\nu''}) < 0$. Der quadratische Term in J'' bewirkt eine Krümmung nach unten (Abb. 10 rechts).

2.4 Isotopeneffekte

In isotopomeren Molekülen sind die Schwingungsfrequenzen und die Rotationsfrequenzen unterschiedlich. Die Kraftkonstante k und der Gleichgewichtsabstand r_e sind nahezu dieselben für isotope Moleküle, da sie nur vom Verhalten der Bindungselektronen abhängen. Im Gegensatz dazu sind die reduzierten Massen unterschiedlich. In den folgenden Gleichungen ist das isotope Molekül mit (*) gekennzeichnet. Für die Schwingung gilt

$$\rho = \frac{\tilde{\nu}^*}{\tilde{\nu}} = \sqrt{\frac{\mu^*}{\mu}} \quad \text{Glg. 42}$$

Für die Rotationskonstante gilt

$$B^* = \rho^2 B \quad \text{Glg. 43}$$

2.5 IR-Spektren von drei- und mehratomigen Molekülen

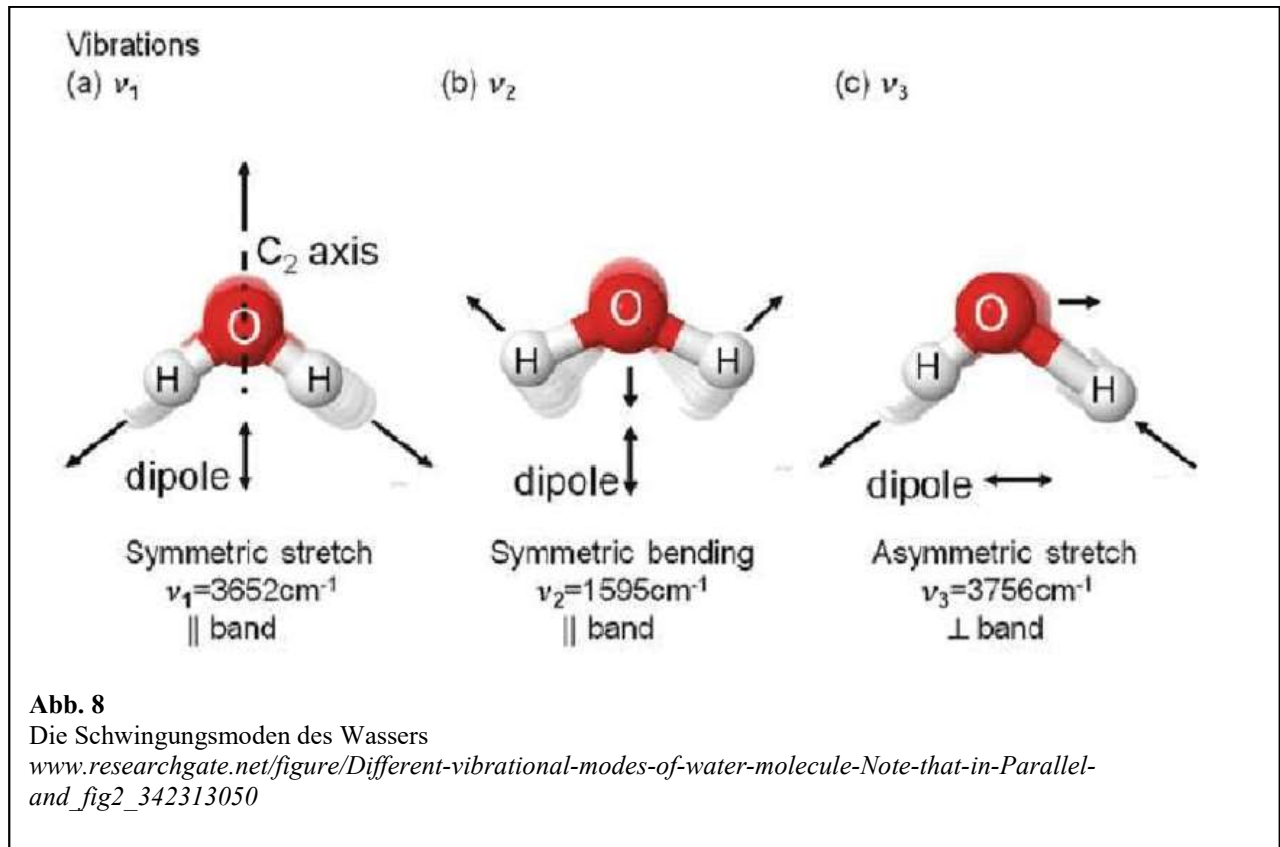
Mehratomige Moleküle besitzen zu jeder Normalschwingung ein gesondertes Energieschema. Jedes (nicht lineare) n -atomige Molekül besitzt $3n - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade und ebenso viele Termschemata.^{11,12} Wasser hat z.B. in der Dampfphase drei Absorptionsbanden, und zwar bei 1595 cm^{-1} , 3652 cm^{-1} und 3756 cm^{-1} . Je mehr Schwingungsmoden ein Molekül besitzt, umso komplizierter und unübersichtlicher ist das Spektrum. Abb. 8 zeigt die Schwingungsmoden des Wassers.

¹⁰ Der Zustand zu $J' = J'' - 1$ liegt energetisch höher als der Zustand zu J'' , weil die Schwingungsenergie höher ist ($\nu' > \nu''$).

¹¹ Beachten Sie: Übergänge werden nur dann in der IR-Spektroskopie beobachtet, wenn sich das elektrische Dipolmoment während der Schwingung ändert.

¹² Für lineare Moleküle gibt es eine Rotation weniger und deshalb eine Schwingungsmoden mehr.

Beachten Sie: In Abb. 9 ist ein Rotations-Spektrum von Wasser gezeigt, kein Rotations-Schwingungs-Spektrum. Das Rotations-Schwingungs-Spektrum von Wasser ist von einer Vielfalt von Linien bevölkert in dem Ausmaß, dass Wasserdampf nicht IR-transparent ist. Ein IR-Spektrometer muss vor Benutzung stets sorgfältig mit trockener Luft gespült werden.



3 Versuchsdurchführung

Das IR-Spektrometer ist 15 Minuten nach dem Einschalten betriebsbereit.

Achtung !

Die Gasküvette darf nur in Anwesenheit eines Assistenten gefüllt werden.

Aufgaben:

1. Füllen Sie die Gasküvette mit Stickstoff und messen Sie die Basislinie des Photometers.
2. Nehmen Sie die Spektren von CO₂ und N₂O auf. Diskutieren Sie die Spektren und leiten Sie die geometrische Form der Moleküle ab.
3. Nehmen Sie das Spektrum von HCl mit höchster Auflösung auf.
4. Berechnen Sie für HCl die Größen $\tilde{\nu}_0$, $B_{v'}$ und $B_{v''}$, $r_{v'}$ und $r_{v''}$, sowie k . Ordnen Sie zunächst den gemessenen Linien Quantenzahlen zu.

J''	$\tilde{\nu}_R(J'')$	$\tilde{\nu}_P(J'')$	$\tilde{\nu}_R(J'') - \tilde{\nu}_P(J'')$	$\tilde{\nu}_R(J''-1) - \tilde{\nu}_P(J''+1)$
0	a	-	-	-
1	b	b'	b - b'	a - c'
2	c	c'	c - c'	b - d'
3	d	d'	d - d'	c - e'
4	e	e'	e - e'	d - f'

usw. je ca. 25-35 Linien.

Um die Konstanten $B_{v'}$ und $B_{v''}$ zu erhalten, muss man Glg. 40 und Glg. 41 geeignet kombinieren. Die Differenzbildung zu identischem J'' für den R-Zweig und den P-Zweig führt zu $B_{v''}$

$$\Delta\tilde{\nu}(J'', J'') = \tilde{\nu}_R(J'') - \tilde{\nu}_P(J'') = 4B_{v''} \left(J'' + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Glg. 44}$$

Die Differenzbildung für J'' mit einem Abstand von 2 führt zur $B_{v'}$

$$\Delta\tilde{\nu}(J''-1, J''+1) = \tilde{\nu}_R(J''-1) - \tilde{\nu}_P(J''+1) = 4B_{v'} \left(J'' + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Glg. 45}$$

$\Delta\tilde{\nu}(J'', J'')$ und $\Delta\tilde{\nu}(J''-1, J''+1)$ sind lineare Funktionen von J'' . Zur Bestimmung der Konstanten $B_{v'}$, $B_{v''}$ werden die Steigungen der Geraden mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung (lineare Regression) bestimmt. Aus den Steigungen ergeben sich $4B_{v''}$ und $4B_{v'}$. Hieraus erhält man mit Glg. 8, Glg. 9 und Glg. 11 die zeitgemittelten Bindungsabstände in den beiden Schwingungszuständen.

Aus

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_R(J''=0) + \tilde{\nu}_P(J''=1) &= 2\tilde{\nu}_0 + 2(B_{v''} - B_{v'}) \\ &= \frac{1}{2} [\tilde{\nu}_R(J''=0) + \tilde{\nu}_P(J''=1)] + 2(B_{v''} - B_{v'}) \end{aligned} \quad \text{Glg. 46}$$

ergibt sich mit $B_{v''} - B_{v'}$ eine kleine Korrektur am $\tilde{\nu}_0$ -Wert. In der Konsequenz liegt $\tilde{\nu}_0$ nur näherungsweise in der Mitte zwischen den beiden ersten Linien des P- und des R-Zweigs.

Aus $\tilde{\nu}_0$ kann man mit Glg. 22 die Kraftkonstante berechnen.

5. Zeigen Sie durch die Probe, dass die Funktion $x(t) = x_0 \sin(\omega t)$ eine Lösung der Schwingungsgleichung ist (letztere gegeben als $\mu \ddot{x} = -kx$).
6. Erklären Sie die beobachteten Intensitäten dieser Linien aufgrund der Boltzmann-Verteilung unter Berücksichtigung einer $(2J+1)$ -fachen Entartung der Rotationsniveaus bei $T = 300$ K (Glg. 18).
7. Beim HCl-Molekül sind Schwingungsübergänge $\Delta v = \pm 1, 2, 3, \dots$ möglich. Diese Obertöne haben Sie mit dem hier verfügbaren Spektrometer nicht messen können, weil die Wellenzahlen über 4000 cm^{-1} liegen. Dieser sogenannte „Nah-Infrarot-Bereich“ wird mit anderen Spektrometern studiert. Entnehmen Sie der Literatur die Energien der Schwingungsniveaus von HCl auch für $v > 1$ und berechnen Sie mit Glg. 33 aus den Abständen der Niveaus für $v = 0, 1, 2$ die Größen $\tilde{\nu}_e$ und x_e . Berechnen Sie damit die Energie der Niveaus 3, 4 und 5 und vergleichen Sie das Ergebnis mit den Literaturwerten.
8. Berechnen Sie \tilde{D}_e in den Einheiten cm^{-1} , eV und kJ/mol. Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem Literaturwert.
9. Schätzen Sie den ^{35}Cl - ^{37}Cl -Isotopeneffekt aus maximal 5 Linien ab (Glg. 42 und Glg. 43).

4 Allgemeine Hinweise

Orientieren Sie sich über:

- Quantenzahlen
- Umrechnung zwischen λ , $\tilde{\nu}$ und ν
- Probleme bei der Anwendung der IR-Spektroskopie in der qualitativen und quantitativen Analyse
- Technische Durchführung der IR-Spektroskopie, Aufbau eines IR-Spektrometers
- Unterschiede zwischen IR- und Raman-Spektroskopie

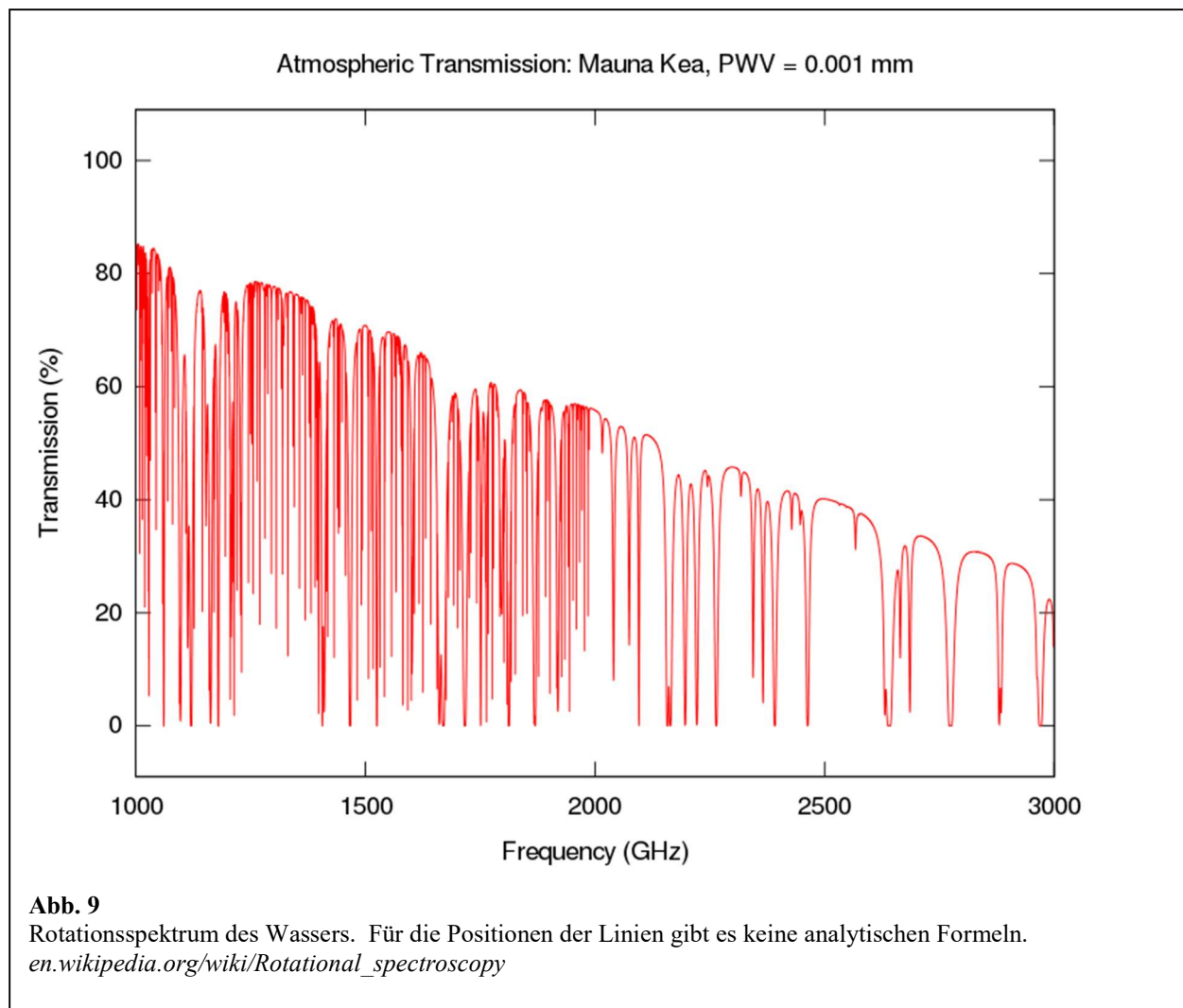
5 Literatur

1. G.M. Barrow, *Physikalische Chemie*, Kapitel 12
2. P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Kapitel 13, 14, 16, 18
3. Försterling/Kuhn, *Physikalische Chemie in Experimenten*, Kapitel 9
4. Bergmann-Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik IV, 1. Aufbau der Materie*
5. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*,
I. *Spectra of Diatomic Molecules*,
II. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*
6. W.A. Bingel, *Theorie der Molekülspektren*, ChT-Taschenbuch, Kapitel 3 + 4
7. Günzler, H., Gremlich, H.-U., *IR-Spektroskopie (4. Auflage)*, Wiley-VCH, 2003

6 Anhänge: Rotationsspektrum von Wasser, Historisches

A Das Rotationsspektrum von Wasser

Die Ausführungen oben könnten zu dem Missverständnis Anlass geben, Rotationsspektren seien eine übersichtliche Sache. Das sind sie nur für die zweiatomigen Moleküle. Wenn größere Moleküle eine Symmetrie-Achse haben,¹³ tritt eine weitere Quantenzahl ("K") hinzu. Dann gibt es immer noch handhabbare Formeln. Falls sie das nicht haben, wird alles sehr kompliziert. Abb. 9 zeigt das Rotationsspektrum von Wasser.

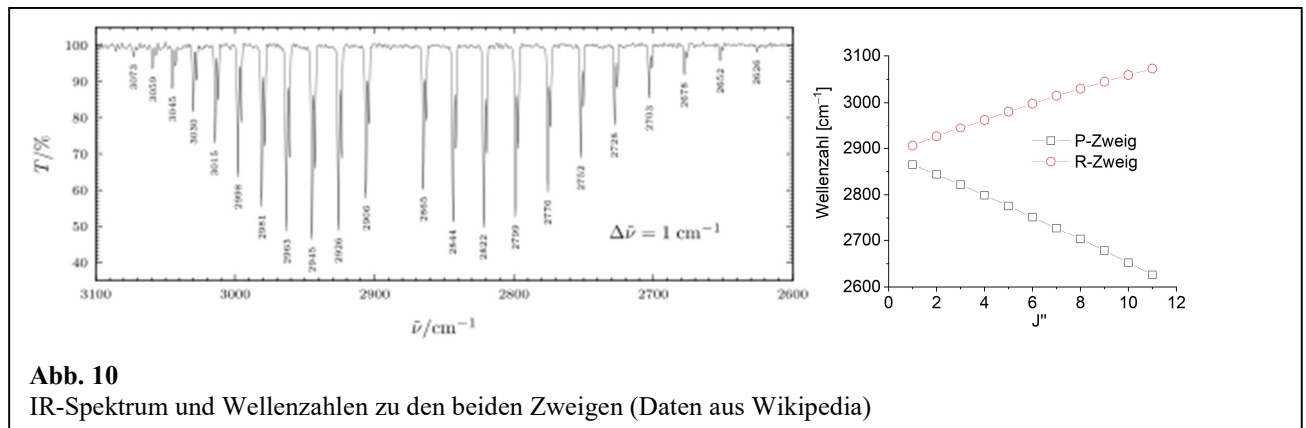


¹³ Genauer: Wenn zwei der drei Hauptträgheitsmomente denselben Wert haben, so wie dies beim symmetrischen Kreisel der Fall ist.

B : Historisches

Dieser Versuch gehört zum Urgestein der Lehre in der Physikalischen Chemie. Ist er ein Fossil? In diesem Kontext stellt sich immer die Frage, in welchem Umfang man alte Zöpfe abschneiden soll oder vielleicht auch nicht.

Zunächst eine Quelle, in welcher die Algebra entlang der Tradition dargestellt ist: https://en.wikipedia.org/wiki/Rotational-vibrational_spectroscopy. Etwas zögerlich sind wir bei der Bestimmung von $B_{v'}$ und $B_{v''}$ mit Glg. 44 und Glg. 45 geblieben.¹⁴ So hat man das früher gemacht. Heute würde man wahrscheinlich die Daten aus Abb. 10 rechts direkt mit Glg. 40 und Glg. 41 fitten. Diese Gleichungen enthalten einen quadratischen Term in J'' , welcher eine Krümmung herbeiführt. Diese Krümmung sieht man den Daten ja auch an. Sie wäre nicht da, wenn $B_{v''}$ und $B_{v'}$ gleich groß wären. Der Abstand zwischen zwei Peaks ist eben nicht konstant. Genau das sieht man auch im Spektrum, wenn man genau hinschaut. Bei diesem Fit würde man übrigens bemerken, dass auch die Zentrifugaldehnungskonstante (das D aus dem Term $D(J(J+1))^2$ in Glg. 37) mit akzeptabler Genauigkeit bestimmbar ist (Fehlerbalken etwa 50%).¹⁵

**Abb. 10**

IR-Spektrum und Wellenzahlen zu den beiden Zweigen (Daten aus Wikipedia)

Warum die komplizierte Algebra, die zu Glg. 44 und Glg. 45 führt? Auch an $\Delta\tilde{\nu}(J'', J'')$ und $\Delta\tilde{\nu}(J''-1, J''+1)$ wird schließlich eine Gerade angefittet. Wenn man ohnehin fittet, kann man auch gleich eine Parabel an die Daten aus Abb. 10 rechts anfitzen.

In der guten alten Zeit hatten die Studierenden (seinerzeit: die „Studenten“) keine Laptops und konnten nicht mal schnell einen Fit machen. Sie haben $\Delta\tilde{\nu}(J'', J'')$ und $\Delta\tilde{\nu}(J''-1, J''+1)$ auf Millimeterpapier aufgetragen, mit einem Lineal eine Gerade durch die Daten gelegt, und dann die Steigung abgelesen. Wenn man mit einem Lineal eine Gerade durch irgendwelche Daten legt, dann müssen diese Daten das auch zulassen. Etwas technischer ausgedrückt: Man benötigt eine „linearisierte Darstellung“. Die Algebra, die zu Glg. 44 und Glg. 45 führt, erzeugt eine linearisierte Darstellung.

Fühlen Sie sich bei der Auswertung gemäß Glg. 44 und Glg. 45 eingeladen zu einer Reise in die gute alte Zeit. Wir hatten übrigens erwogen, Ihnen die Auftragung von $\Delta\tilde{\nu}(J'', J'')$ und $\Delta\tilde{\nu}(J''-1, J''+1)$ auf Millimeterpapier mit anschließender Auswertung per Geodreieck ebenfalls als Aufgabe zu stellen – davon aber Abstand genommen.

¹⁴ In dem Wikipedia Artikel findet sich dies unter „Method of combination differences“.

¹⁵ Dazu müsste man Glg. 40 und Glg. 41 um einen Term $-2(D'+D'')J''^3$ erweitern. Man würde also ein kubisches Polynom anfitzen und den Koeffizienten zur dritten Potenz auswerten. Zu dem Term $-2(D'+D'')J''^3$ siehe https://en.wikipedia.org/wiki/Rotational-vibrational_spectroscopy.