

# IR SPEKTROSKOPIE



## Inhaltsangabe:

1.	Einleitung	Seite 2
2.	Theorie	Seite 2
2.1	Einleitung	Seite 2
2.2	Rotation und Schwingung von zweiatomigen Molekülen	Seite 3
2.2.1	Der starre Rotator	Seite 3
2.2.2	Der harmonische Oszillator	Seite 8
2.2.3	Rotations-Schwingungs-Spektren	Seite 11
2.3	Detailliertere Interpretation von IR-Spektren	Seite 12
2.3.1	Der anharmonische Oszillator	Seite 12
2.3.2	Der nicht starre Rotator	Seite 15
2.3.3	Der schwingende Rotator	Seite 15
2.3.4	Der Isotopeneffekt	Seite 16
2.4	IR-Spektren von 3- und mehratomigen Molekülen	Seite 18
3.	Versuchsdurchführung	Seite 18
4.	Allgemeine Hinweise	Seite 19
5.	Literatur	Seite 19

## 1 Einleitung

Die IR-Spektroskopie wird im Allgemeinen zur qualitativen Analyse von organischen und anorganischen Substanzen verwendet. Bei einfachen Molekülen kann das IR-Spektrum auch zur quantitativen Analyse von Schwingungszuständen verwendet werden. Dies soll in dem vorliegenden Praktikumsversuch erarbeitet werden.

## 2 Theorie

### 2.1 Einleitung

Bestrahlt man Moleküle mit Licht geeigneter Wellenlänge  $\lambda$  (Frequenz  $\nu$ ), dann nehmen die Moleküle aus dem Licht Energie auf. Sie gehen dabei von einem Zustand der Energie  $E_1$  in einen energiereicheren Zustand der Energie  $E_2$  über. Gleichung 1 gibt den Zusammenhang zwischen der Frequenz  $\nu$  des absorbierten Lichtes und der Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen den beiden Zuständen wieder.<sup>1</sup>

$$\Delta E = E' - E'' = h \cdot \nu \quad (1)$$

Die aufgenommene Energie kann im Molekül auf verschiedene Weise gespeichert werden. Einmal kann es zu Rotationen angeregt werden. Damit wird die Energie in Form von Rotationsenergie ( $E_{\text{Rot}}$ ) aufgenommen. Daneben besteht die Möglichkeit, dass die Atome in den Molekülen zu Schwingungen angeregt werden und die Energie somit in Form von Schwingungsenergie ( $E_{\text{Vib}}$ ) gespeichert wird. Der Index "Vib" steht hier für „vibronisch“. Darüber hinaus kann die aufgenommene Energie die Ladungsverteilung um die Kerne verändern und die Kerne gegeneinander verschieben. Die in dieser Weise aufgenommene Energie wird als Elektronenanregungsenergie ( $E_{\text{El}}$ ) bezeichnet. Die insgesamt aufgenommene Energie kann in sehr guter Näherung als Summe dieser drei Energiebeiträge beschrieben werden.

$$E = E_{\text{Rot}} + E_{\text{Vib}} + E_{\text{El}} \quad (2)$$

Die Energie, die notwendig ist, um die Rotation von Molekülen anzuregen, ist geringer als die, die notwendig ist, um Molekül-Schwingungen anzuregen. Diese wiederum ist geringer als die, die zum Erreichen elektronisch angeregter Zustände notwendig ist.

$$E_{\text{Rot}} < E_{\text{Vib}} < E_{\text{El}} \quad (3)$$

---

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

In dem hier durchgeführten Versuch wird nur Licht mit Wellenzahlen zwischen  $400\text{ cm}^{-1}$  –  $4\,000\text{ cm}^{-1}$  eingestrahlt. Die Energie dieser Strahlung reicht nicht aus, um Moleküle elektronisch anzuregen. Aus diesem Grund kann die Elektronenanregungsenergie vernachlässigt werden.

$$E = E_{\text{Rot}} + E_{\text{Vib}} \quad (4)$$

Die Wellenzahl  $\bar{\nu}$  ist der Kehrwert der Wellenlänge

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

und hat gegenüber der Wellenlänge den Vorteil, dass sie direkt proportional zur Energie der Strahlung ist.

Die hier diskutierten Spektren, d. h. die Absorption als Funktion der eingestrahlteten Wellenlänge bzw. Wellenzahl, basieren auf den Übergängen zwischen diskreten, quantenmechanischen Energiezuständen. Die Berechnung dieser Zustände, die hier nur skizziert werden soll, erfolgt nach folgender Vorgehensweise:

- a) Beschreiben der Gesamtenergie  $E$  in klassischer Form
- b) Transformation der Gesamtenergie  $E$  in einen Hamiltonoperator  $\hat{H}$ . Es sind dabei Orts- und Impulsgrößen transformierbar, jedoch *keine* Geschwindigkeiten.
- c) Lösen der Schrödinger-Gleichung  $\hat{H}\psi = E\psi$ , wobei  $\psi$  die quantenmechanische Wellenfunktion darstellt.

Im Folgenden beschränken wir uns auf die klassische Behandlung und die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnung.

## 2.2 Rotation und Schwingung von zweiatomigen Molekülen

Die einfachsten Verhältnisse liegen bei zweiatomigen Molekülen vor. Zur quantitativen Auswertung der Spektren zweiatomiger Moleküle wird im Folgenden das Modell des *starrten Rotators* und das *harmonischen Oszillators* verwendet.

### 2.2.1 Der starre Rotator

Das Molekül wird als zwei starr miteinander verknüpfte Massepunkte angesehen (vgl. Abb. 1).

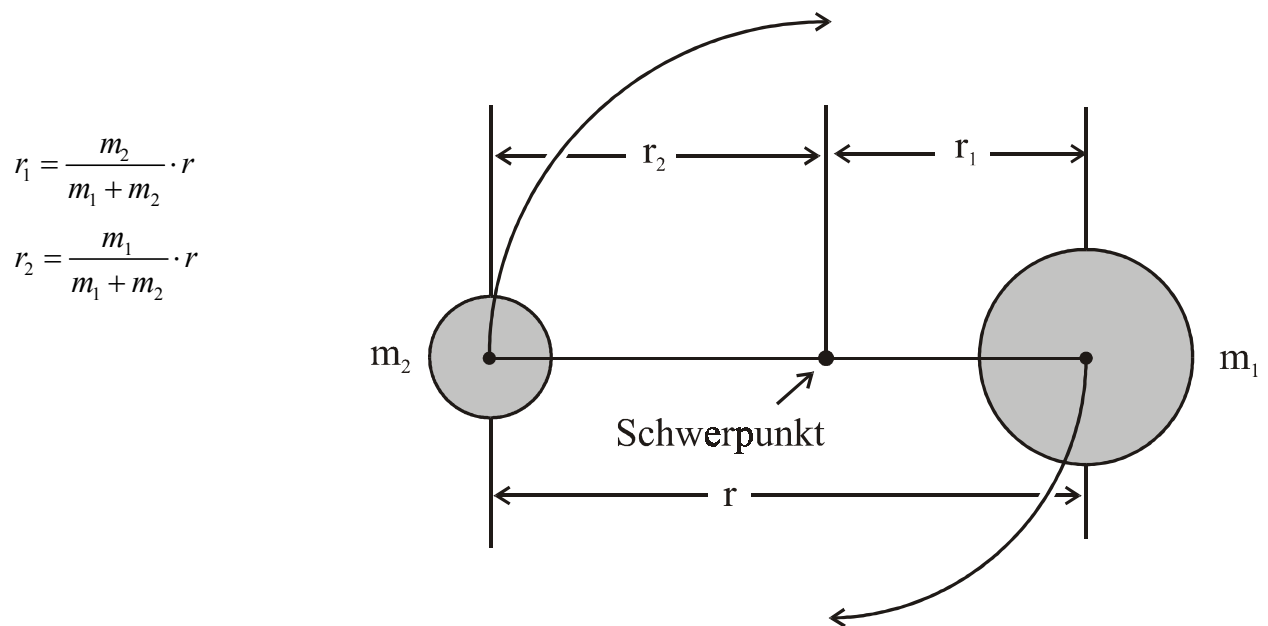


Abb. 1 Modell des rotierenden zweiatomigen, heteronuklearen Moleküls (starrer Rotator).

Klassisch-mechanische Größen:

Trägheitsmoment: 
$$I = \sum_i m_i \cdot r_i^2 \quad (5)$$

Drehimpuls: 
$$L = I \cdot \omega \quad (6)$$
  
 $\omega$ : Winkelgeschwindigkeit

Kinetische Energie: 
$$E_{\text{Kin}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I} \quad (7)$$

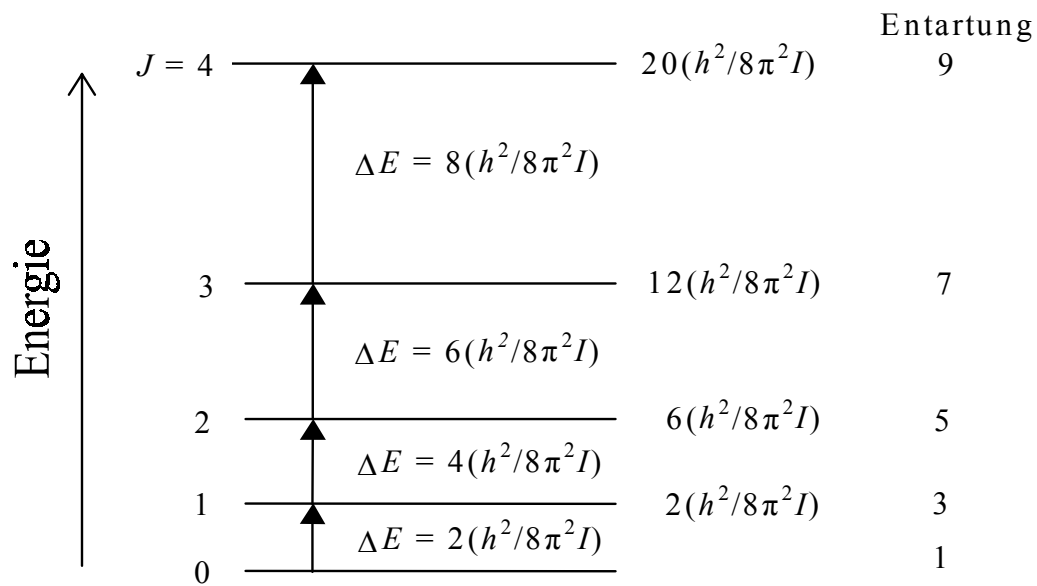


Abb. 2 Energieschema eines starren Rotators mit den Eigenwerten

Für das Trägheitsmoment des starren Rotators gilt:

$$\begin{aligned}
 I &= m_1 \cdot r_1^2 + m_2 \cdot r_2^2 \\
 &= \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu \cdot r^2;
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

mit

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} : \text{reduzierte Masse}
 \tag{9}$$

Transformiert man den klassischen Energieausdruck in einen Operator ( $I^2 \rightarrow \hat{I}^2$ ) und löst die entsprechende Schrödinger-Gleichung, so ergeben sich die Energieeigenwerte zu:

$$\begin{aligned}
 E_J &= \frac{\hbar^2}{2 \cdot I} \cdot J(J+1) \\
 &= h \cdot c \cdot B \cdot J(J+1)
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

mit:  $J = 0, 1, 2, \dots$ : Rotationsquantenzahl.

Dabei bedeutet

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

und  $B$  ist die „Rotationskonstante“ mit der Dimension einer Wellenzahl:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I}
 \tag{11}$$

Jedes Energieniveau ist  $(2J + 1)$ -fach entartet, d.h. zu jedem  $E_J$  gibt es  $2J + 1$  Eigenfunktionen (vgl. Abb. 2).

Üblicherweise gibt man die Energieniveaus (Rotations- und Schwingungsenergie) in Wellenzahlen an („Terme“):

$$F(J) = \frac{E_J}{h \cdot c} = B \cdot J(J+1)$$

wobei  $[F(J)] = 1 \text{ cm}^{-1}$ , bzw.

$$E_J = h \cdot c \cdot B \cdot J(J+1) \quad (12)$$

Die Absorption  $A$  ist proportional dem Quadrat des Übergangsdipolmoments

$$A \propto |M|^2 \quad (13)$$

mit

$$M = \int_V \psi_n^* \hat{\mu} \psi_m dV \quad (14)$$

$\hat{\mu}$  ist der quantenmechanische Dipoloperator. Die genaue Angabe der Übergangsmomente erfordert eine quantenmechanische Rechnung. Einen Übergang, für den  $|M|^2$  sehr klein oder 0 ist, nennt man „*verboten*“, die anderen Übergänge heißen „*erlaubt*“. Ein Übergangsverbot lässt sich oft aus Symmetrieüberlegungen (ohne volle quantenmechanische Rechnung) ableiten. Aus Symmetrie-Argumenten folgt z.B., dass nur Moleküle mit einem permanenten Dipol durch elektromagnetische Wellen zu einer reinen Rotation angeregt werden können.

Die Auswahlregel (d.h. eine Regel, die die erlaubten Übergänge bezeichnet) für die Rotations-Quantenzahl des starren Rotators lautet:

$$\Delta J = \pm 1 \quad (15)$$

Mit dieser Auswahlregel und Gleichung 12 folgt nun für die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Energieniveaus:

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

Für die Wellenzahl des absorbierten Lichtes gilt nun:

$$\bar{\nu} = 2B \cdot (J+1)$$

Das Rotationsspektrum besteht also aus einer Reihe von äquidistanten Absorptionslinien.

Das Integral über eine Absorptionslinie (proportional zur „Oszillatorstärke  $f''$ “) für einen Übergang aus einem Zustand mit der Quantenzahl  $J$  in einen Zustand mit der Quantenzahl  $J+1$

ist proportional zur Anzahl  $N_J$  der Moleküle im Ausgangszustand<sup>2</sup>, zur Anregungsenergie  $\Delta E$  und zum Betragsquadrat des Übergangsmomentes  $M$ :<sup>3</sup>

$$f = \text{const. } N_J \cdot \Delta E \cdot |M|^2 \quad (17)$$

Im Fall der Rotation ist

$$\Delta E = \Delta E_{\text{Rot}} = 2hcB \cdot (J + 1)$$

Für die Besetzungszahl  $N_J$  des Ausgangszustands erhält man nach Boltzmann

$$N_J \propto (2J + 1) \cdot e^{-BJ(J+1)/(kT)} \quad (18)$$

Ohne Beweis<sup>4</sup> geben wir an

$$|M|^2 = \frac{J + 1}{2J + 1} \mu_{\text{perm}}^2$$

$|M|^2$  nimmt also mit steigender Quantenzahl  $J$  ab, ausgehend vom Wert  $\mu_{\text{perm}}^2$  für  $J = 0$ ; für  $J \rightarrow \infty$  wird  $|M|^2 = \frac{1}{2} \mu_{\text{perm}}^2$ . Somit erhalten wir für die Oszillatorstärke  $f$ , wenn man in die nicht weiter betrachtete Proportionalitätskonstante auch die der Gl. 18 mit einbezieht:

$$f = \text{const}' \cdot \mu_{\text{perm}}^2 \cdot 2B (J + 1)^2 e^{-BJ(J+1)/(kT)}$$

Bei einem Rotations-Schwingungs-Übergang ist

$$\Delta E = h\nu_0 \pm \Delta E_{\text{Rot}}$$

Dabei ist  $h\nu_0$  die Anregungsenergie der reinen Schwingung und  $\Delta E_{\text{Rot}}$  die Anregungsenergie der Rotation. Im allgemeinen ist  $\Delta E_{\text{Rot}} \ll h\nu_0$ , so dass  $\Delta E$  im Bereich einer Rotationsschwingungsbande praktisch als konstant betrachtet werden kann. Für die Oszillatorstärke  $f$  ergibt sich also mit Gl. 17 und Gl. 18

$$f = \text{const.} \cdot N_J \cdot h\nu_0 \cdot |M|^2 ,$$

<sup>2</sup> Genaugenommen ist für einen Übergang zwischen nicht-entarteten Zuständen die *Differenz* der Besetzungszahlen von Bedeutung, da stimulierte Emission die Absorption teilweise kompensiert (s. Wedler, Kap. 3.4.2).

Nachdem aber für Rotations-Schwingungsübergänge das höhere Niveau thermisch praktisch nicht besetzt ist, kann dies hier vernachlässigt werden.

<sup>3</sup> s. Haken/Wolf: Molekülphysik und Quantenchemie, Kap. 15.1

<sup>4</sup> s. Försterling/Kuhn, Kapitel 9.2

wobei die Konstante auch vom betrachteten Schwingungsübergang abhängt. Da innerhalb einer Rotations-Schwingungsbande aber derselbe Schwingungsübergang vorliegt und außerdem hier  $h\nu_0$  konstant ist, können beide wieder zusammengefasst werden. Eingesetzt ergibt sich:

$$f = \text{const}' \cdot \mu_{\text{perm}}^2 (J + 1) e^{-BJ(J+1)/(kT)} \quad (19)$$

(für Übergänge, bei denen sich  $J$  um 1 erhöht:  $J + 1 \leftarrow J$ , mit  $J = 0, 1, 2, \dots$ )<sup>5</sup>. Durch eine ähnliche Überlegung ergibt sich für Übergänge, bei denen sich  $J$  um 1 erniedrigt ( $J \rightarrow J - 1$ ), mit  $J = 1, 2, 3, \dots$ ):

$$f = \text{const}' \cdot \mu_{\text{perm}}^2 \cdot J \cdot e^{-BJ(J+1)/(kT)} \quad (20)$$

Die Intensitäten der Absorptionslinien sind damit durch eine Hüllkurve beschrieben, die einerseits aus einem linear mit  $J$  ansteigenden Term, andererseits einer mit  $J$  fallenden Exponentialfunktion zusammengesetzt ist. Für kleine  $J$  überwiegt der lineare Anstieg, für große  $J$  der exponentielle Abfall (vgl. Abb. 3).

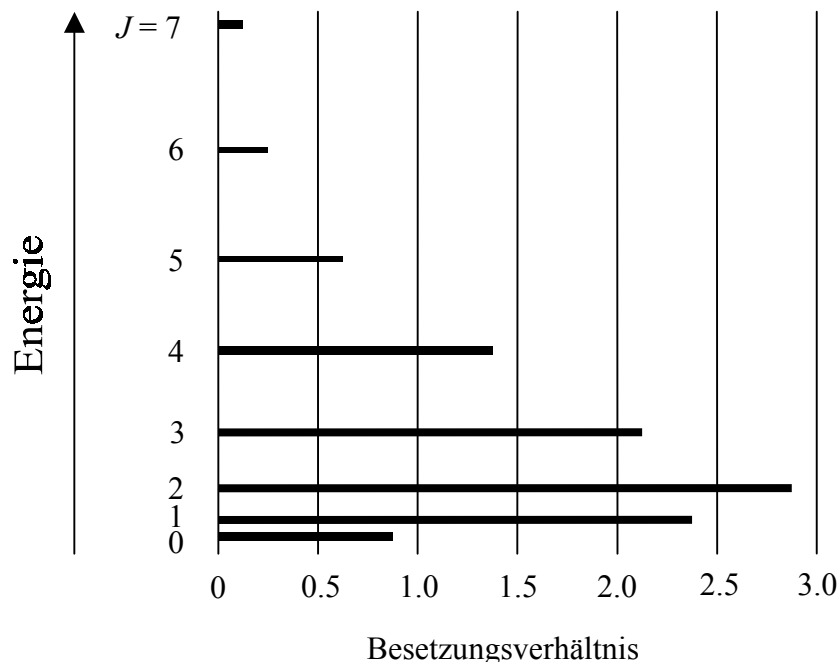


Abb. 3 Besetzung der Rotationsniveaus nach Boltzmann

<sup>5</sup> Entsprechend einer Konvention in der Spektroskopie wird zuerst der höherliegende Zustand notiert, dann der tieferliegende Zustand. Die Energie eines Zustandes wird durch die Schwingungsquantenzahl und die Rotationsquantenzahl bestimmt. Also „ $J - 1 \leftarrow J$ “ falls  $J - 1$  dem *vibronisch* höheren Niveau zugeordnet ist. Die Richtung des Übergangs wird durch einen Pfeil ausgedrückt (z.B. Endzustand  $\leftarrow$  Ausgangszustand).

### 2.2.1 Der harmonische Oszillator

Das zweiatomige Molekül wird als durch eine massenlose Feder verbundene Massepunkte  $m_1$  und  $m_2$  angesehen (Abb. 4).

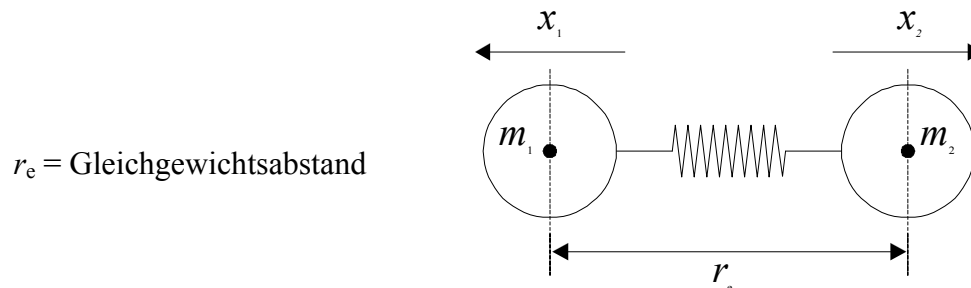


Abb. 4 Modell des harmonischen Oszillators

Die Kraft ist proportional zur Auslenkung (Hook'sches Gesetz).

$$\begin{aligned}
 F &= m \cdot \ddot{x} = -k \cdot x = m \cdot a \\
 m_1 \cdot \ddot{x}_1 &= -k \cdot (x_1 - x_2) \\
 m_2 \cdot \ddot{x}_2 &= -k \cdot (x_2 - x_1)
 \end{aligned} \tag{21}$$

Mit dem Schwerpunktsatz:

$$m_1 \cdot x_1 = -m_2 \cdot x_2$$

und der reduzierten Masse (Gl. 9) folgt:

$$\mu \cdot \ddot{x} = -k \cdot x \tag{22}$$

Mit dem Ansatz  $x = x_0 \cdot \sin(\omega t)$  folgt (s. Aufgabe):

$$\begin{aligned}
 \omega &= \sqrt{k/\mu} \quad \text{mit} \quad \omega = 2\pi\nu_0 \\
 \nu_0 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu}
 \end{aligned} \tag{23}$$

Während beim starren Rotator in der klassischen Betrachtung alle Frequenzen auftreten können, kann der harmonische Oszillator klassisch nur mit der Frequenz  $\nu_0$  schwingen. Die Amplitude und damit die Energie kann (klassisch) jedoch beliebige Werte annehmen.

Die Gesamtenergie setzt sich aus kinetischer Energie ( $E_{\text{Kin}}$ ) und potentieller Energie ( $E_{\text{Pot}}$ ) zusammen:

$$E_{\text{Ges.}} = E_{\text{Kin}} + E_{\text{Pot}} = \frac{1}{2} \mu v^2 + \frac{1}{2} k x^2 \quad ; \quad \text{Impuls: } p = \mu v,$$

so dass sich mit Gl. 23 ergibt:

$$E_{\text{Ges.}} = \frac{1}{2} \frac{p^2}{\mu} + 2\pi^2 \mu \nu_0^2 x^2 \quad (24)$$

Transformiert man den klassischen Energieausdruck in einen Operator und löst die entsprechende Schrödinger-Gleichung, so ergeben sich die Energieeigenwerte zu:

$$E(\nu) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{k/\mu} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) = h\nu_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad (25)$$

$$F(\nu) = \bar{\nu}_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right)$$

mit  $\nu = 0, 1, 2, \dots$  der Schwingungsquantenzahl<sup>6</sup>.

Es ergeben sich also nicht entartete, äquidistante Energieniveaus (s. Abb. 5).

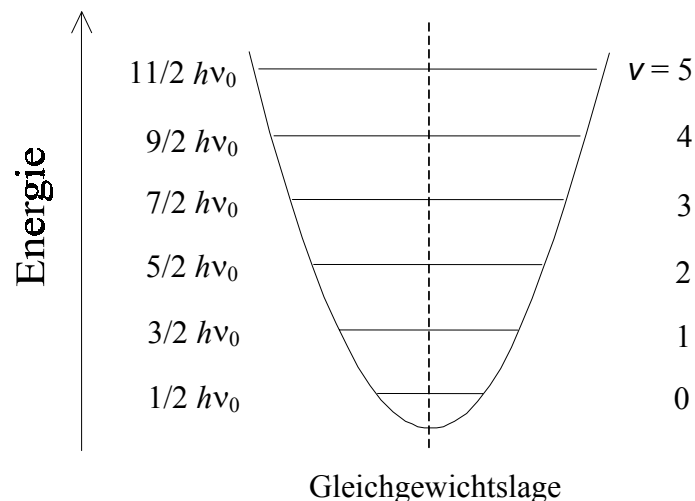


Abb. 5 Schwingungsniveaus eines harmonischen Oszillators

Die Auswahlregel des harmonischen Oszillators lautet:

$$\Delta\nu = \pm 1 \quad (26)$$

<sup>6</sup> An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass es leicht zu Verwechslungen zwischen den Symbolen „ $\nu$ “ (griech. Kleinbuchstabe „nü“) für die Frequenz und „ $\nu$ “ (lat. Kleinbuchstabe „vau“) für die Schwingungsquantenzahl kommen kann, insbesondere da es in der wissenschaftlichen Literatur üblich ist, lateinische Formelsymbole *kursiv* zu setzen. Da diese Symbole aber in der Spektroskopie traditionell verwendet werden, soll auch hier nicht davon abgewichen werden. Zur leichteren Unterscheidbarkeit wurde für die Schwingungsquantenzahl  $\nu$  eine andere, serifenlose Schriftart gewählt.

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

$$\Delta E(\nu + 1 \leftarrow \nu) = E(\nu + 1) - E(\nu) = h\nu_0 \left( \nu + \frac{3}{2} \right) - h\nu_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) = h\nu_0 \quad (27)$$

Weiterhin kann eine Schwingungsanregung mit Infrarotlicht nur dann erfolgen, wenn sich das Dipolmoment beim Übergang ändert. Infrarot inaktive Übergänge können oft mit Raman-Spektroskopie sichtbar gemacht werden.

### 2.2.3 Rotations-Schwingungs-Spektren

Im infraroten Spektralbereich erfolgen sowohl Rotations- ( $J' \leftarrow J''$ ) als auch Schwingungsübergänge ( $\nu' \leftarrow \nu''$ ).

$$\Delta E = h\nu = E(\nu'', J'') - E(\nu', J') \quad (28)$$

Vergleich mit beobachteten Spektren:

Der Vergleich der bisher, für die Spektren des starren Rotators und des harmonischen Oszillators, erhaltenen theoretischen Ergebnisse mit den beobachteten Absorptionsspektren führt zu folgender Interpretation:

Das Spektrum im fernen IR ist ein Rotationsspektrum, da es aus einer Serie von beinahe äquidistanten Linien besteht. Das Spektrum im IR ist ein Schwingungsspektrum, da es im Wesentlichen aus einzelnen, intensiven Linien besteht. Das schwache Auftreten von Banden mit der annähernd doppelten bzw. dreifachen Frequenz wäre dann mit der Abweichung vom harmonischen Oszillator verknüpft.

Betrachten wir diese Erklärung als zutreffend, so können wir die Lage der Rotations- und Schwingungsniveaus sehr genau aus den beobachteten IR-Spektren der Moleküle bestimmen. Aus den Rotationsniveaus erhalten wir das Trägheitsmoment und den Kernabstand. Aus den Schwingungsniveaus kann man die Schwingungsfrequenz (bei bekannter reduzierter Masse) und die Kraftkonstante erhalten. Alle diese Größen sind mit Hilfe von Molekülspektren genauer als mit jeder anderen Methode bestimmbar.

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

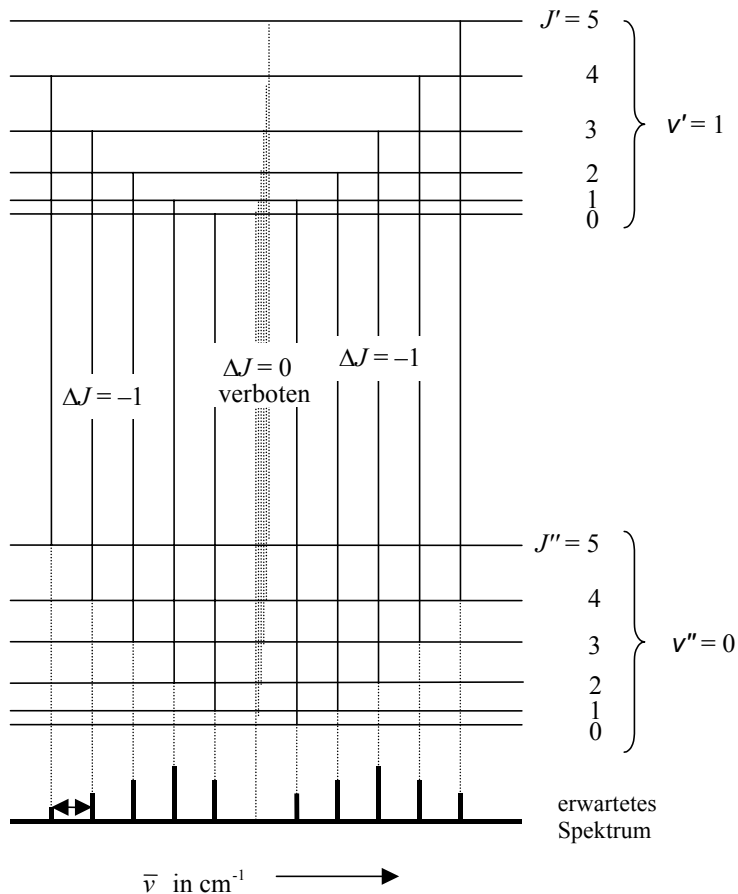


Abb. 6: Theoretisches Rotations-Schwingungs-Spektrum

### 2.3 Detaillierte Interpretation von IR-Spektren

Die Modelle des starren Rotators und des harmonischen Oszillators erklären die Hauptcharakteristika der IR-Spektren. Diesen Modellen sind jedoch einige Verfeinerungen hinzuzufügen, wenn man Details der Spektren verstehen will.

#### 2.3.1 Anharmonizität

Die Schwingungsterme in Gl. 25 sind nur näherungsweise korrekt, da sie auf der parabolischen Näherung für die potentielle Energie des Moleküls beruhen. Eine Parabel kann jedoch 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 daher nicht mehr gültig, das Molekül erreicht dann große Auslenkungen, bei denen die wahre Energie nicht mehr durch eine Parabel (Abb. 5) beschrieben werden kann. 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. Die tatsächliche Potentialkurve eines Moleküls öffnet sich bei hohen Energien weiter als die Parabel. Daher ist zu erwarten, dass die Zustände für hohe Quantenzahlen  $v$  näher zusammenrücken.

### Die Konvergenz der Energieniveaus

Eine Möglichkeit, die Anharmonizität der Molekülschwingungen in der Rechnung zu berücksichtigen, besteht in der Verwendung des *Morse-Potentials* für die potentielle Energie. Es beschreibt den tatsächlichen Verlauf einer typischen Potentialkurve sehr viel besser als eine Parabel und ermöglicht auch eine Dissoziation der Atome. Es hat die Form

$$E_{\text{pot}} = hcD_{\text{eq}} \left[ 1 - e^{-a(r-r_{\text{eq}})} \right]^2 \quad (29)$$

$D_{\text{eq}}$  ist die Tiefe der Potentialmulde, und der Parameter  $a$  ist durch

$$a = \left( \frac{\mu}{2hcD_{\text{eq}}} \right)^{\frac{1}{2}} \omega \quad (30)$$

gegeben. Die Form des Morse-Potentials, Gl. 29, ist in Abb. 7 wiedergegeben. In der Nähe des Minimums verläuft es annähernd parabolisch (um diesen optischen Eindruck mathematisch zu überprüfen, kann man das Potential in eine Reihe entwickeln und nach dem quadratischen Term abbrechen), bei höheren Energien öffnet es sich jedoch ebenso wie die tatsächliche Potentialkurve und erlaubt die Dissoziation der Atome bei einer endlichen Energie. Wenn wir die Schrödinger-Gleichung für das Morse-Potential lösen, so finden wir für die erlaubten Energieniveaus

$$\frac{E(v)}{hc} = G(v) = \left( v + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu}_{\text{eq}} - \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 x_{\text{eq}} \bar{\nu}_{\text{eq}} \quad \text{mit} \quad x_{\text{eq}} = \frac{a^2 \hbar}{2\mu\omega} = \frac{\bar{\nu}_{\text{eq}}}{4D_{\text{eq}}} \quad (31)$$

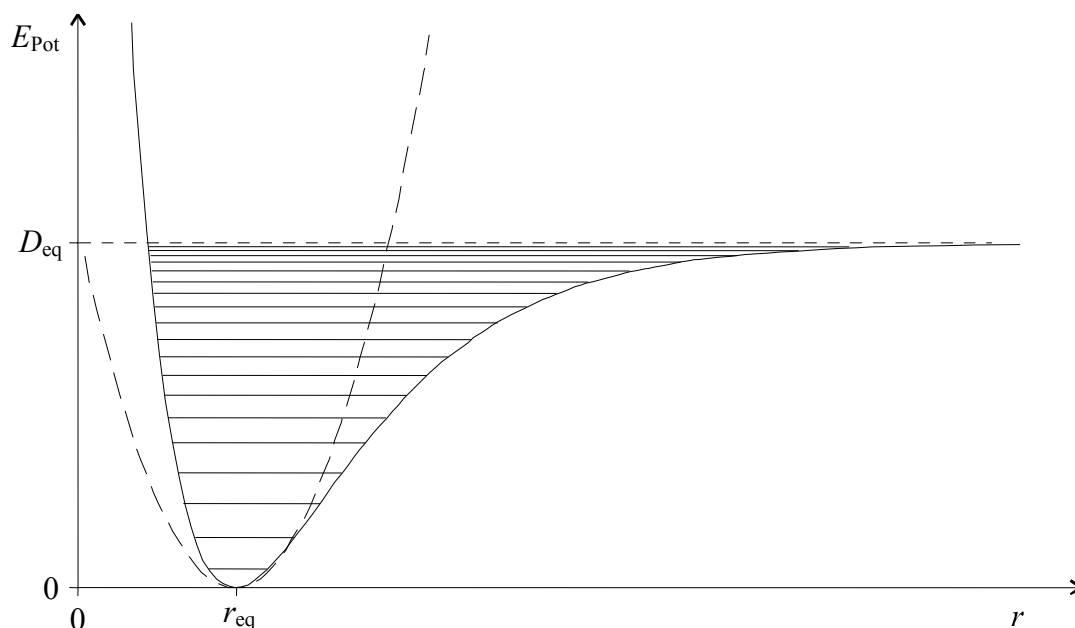


Abb. 7 Schematische Darstellung des Morse-Potentials (durchgezogene Linie) mit Schwingungsniveaus nach Gl. 29 bis 31. Zum Vergleich: Potential des harmonischen Oszillators (unterbrochene Linie).

Der Parameter  $x_{\text{eq}}$  wird als *Anharmonizitätskonstante* bezeichnet. Die Wellenzahl  $\bar{\nu}_{\text{eq}}$  der Grundschiwingung des anharmonischen Oszillators weicht leicht von der des harmonischen Oszillators  $\bar{\nu}_0$  ab. Die Zahl der Schwingungsniveaus eines Morse-Oszillators ist endlich; wie in Abb. 7 dargestellt ist, daher gilt  $\nu = 0, 1, \dots, \nu_{\text{max}}$ . Der zweite Term in Gl. 31 wird mit steigender Quantenzahl  $\nu$  immer wichtiger, und da er von dem ersten subtrahiert wird, bewirkt er eine Konvergenz der Energieniveaus bei hohen Quantenzahlen.

Der Morse-Oszillator ist zwar für theoretische Betrachtungen sehr nützlich, in der Praxis verwendet man jedoch meist den allgemeineren Ausdruck

$$G(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_{\text{eq}} - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 x_{\text{eq}} \bar{\nu}_{\text{eq}} + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 y_{\text{eq}} \bar{\nu}_{\text{eq}} + \dots \quad (32)$$

für die Energieniveaus. Hierbei sind  $x_{\text{eq}}, y_{\text{eq}}$  usw. empirische Konstanten, die für das betreffende Molekül charakteristisch sind. Sie werden bestimmt, indem man  $G(\nu)$  an die experimentell beobachteten Übergänge anpasst. Wenn die Schwingung anharmonisch ist, dann besitzen die Übergänge mit  $\Delta\nu = +1$  die Wellenzahlen

$$\Delta G(\nu + 1 \leftarrow \nu) = \bar{\nu}_{\text{eq}} - 2(\nu + 1)x_{\text{eq}} \bar{\nu}_{\text{eq}} + \dots \quad (33)$$

Die Gleichung zeigt, dass die Übergänge sich jetzt mit steigendem  $\nu$  zu kleineren Wellenzahlen verschieben (in der harmonischen Näherung war die Wellenzahl des Übergangs unabhängig von  $\nu$ ).

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  $\Delta\nu = \pm 1$  verboten werden. Die erste Oberschwingung (die auch als zweite Harmonische bezeichnet wird) führt zu einer Absorption bei

$$G(\nu + 2) - G(\nu) = 2\bar{\nu}_{\text{eq}} - 2(2\nu + 3)x_{\text{eq}}\bar{\nu}_{\text{eq}} + \dots \quad (34)$$

Die Obertöne können jetzt auftreten, da die Auswahlregeln nur für die Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators hergeleitet wurden, und diese sind bei Vorhandensein von Anharmonizitäten nicht mehr exakt. Somit ist auch die abgeleitete Auswahlregel nur näherungsweise gültig. Für einen anharmonischen Oszillator kann  $\Delta\nu$  beliebige Werte annehmen; sofern die Anharmonizität schwach ist, sind jedoch die Übergänge mit  $\Delta\nu > 1$  nur schwach erlaubt (d.h. ihre Intensität ist gering).

### 2.3.2 Der nicht starre Rotator

Bisher haben wir die Modelle des starren Rotators und des harmonischen (bzw. anharmonischen) Oszillators unabhängig voneinander benutzt. Jedoch kann ein Molekül, das entlang der Kernbindungsachse schwingen kann, nicht streng ein starrer Rotator sein. Der nichtstarre Rotator, d.h. ein rotierendes System, das aus zwei durch eine masselose Feder (und nicht durch einen starren Stab) verbundenen Massenpunkten besteht, ist ein besseres Modell für die Darstellung realer Moleküle.

Die Zentrifugalkraft bewirkt eine Vergrößerung des Kernabstandes und damit des Trägheitsmomentes. Die Rotationskonstante  $B$  nimmt mit wachsender Rotationsquantenzahl  $J$  ab. Man kann schreiben:

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (35)$$

mit:  $D$  Zentrifugaldehnungskonstante

Für die meisten Moleküle ist  $D < 10^{-4}$ . Aus diesem Grund können wir oft die Abweichung eines Moleküls vom starren Rotator (im Gegensatz zur Abweichung vom harmonischen Oszillator) vernachlässigen.

### 2.3.3 Der schwingende Rotator

Bisher haben wir die Rotation und die Schwingung eines Moleküls völlig getrennt behandelt. Jedoch finden beide gleichzeitig statt. Bei Vernachlässigung der Wechselwirkung von Schwingung und Rotation wäre die Energie des schwingenden Rotators einfach durch die Summe der Schwingungsenergie des anharmonischen Oszillators und der Rotationsenergie des

nichtstarrten Rotators gegeben. Jedoch muss man bei einer genaueren Behandlung berücksichtigen, dass sich während der Schwingungsanregung der mittlere Kernabstand und damit das Trägheitsmoment und die Rotationskonstante  $B$  ändert.  $B$  ist also eine Funktion von  $J$  und  $v$ :  $B = B_v(J)$

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

$$T(v, J) = G(v) + F_v(J) = \bar{\nu}_{\text{eq}} \left( v + \frac{1}{2} \right) + B_v J(J+1) \quad (36)$$

Für einen Übergang zwischen zwei Rotations-Schwingungs-Zuständen ergibt sich:

$$\begin{aligned} \bar{\nu} &= T(v', J') - T(v'', J'') \\ &= \bar{\nu}_{\text{eq}} (v' - v'') + B_{v'} J'(J'+1) - B_{v''} J''(J''+1) \end{aligned} \quad (37)$$

Die Auswahlregeln (Gl. 15 und 26) schränken die Zahl der möglichen Übergänge ein. Man unterscheidet:

$$\begin{aligned} \Delta J &= -1 && \text{(P-Zweig)} \\ \bar{\nu}_P(J'') &= \bar{\nu}_{\text{eq}} - (B_{v'} + B_{v''})J'' + (B_{v'} - B_{v''})J''^2 && (38) \end{aligned}$$

mit  $J'' = 1, 2, 3, \dots$

$$\begin{aligned} \Delta J &= +1 && \text{(R-Zweig)} \\ \bar{\nu}_R(J'') &= \bar{\nu}_{\text{eq}} + (B_{v'} + B_{v''})(J''+1) + (B_{v'} - B_{v''})(J''+1)^2 && (39) \end{aligned}$$

mit  $J'' = 0, 1, 2, 3, \dots$

### 2.3.4 Der Isotopeneffekt

In isotopen Molekülen sind die Schwingungsfrequenzen und die Rotationsfrequenzen unterschiedlich. Die Kraftkonstante  $k$  und der Gleichgewichtsabstand  $r$  sind nahezu dieselben für isotope Moleküle, da sie nur vom Verhalten der Bindungselektronen abhängen. Im Gegensatz dazu sind die reduzierten Massen unterschiedlich. Für die Schwingungen gilt Gleichung 40 und für die Rotation Gleichung 41. In den Gleichungen ist das isotope Molekül mit (\*) gekennzeichnet.

$$\rho = \frac{\bar{\nu}^*}{\nu} = \sqrt{\frac{\mu^*}{\mu}} \quad (40)$$

$$B_e^* = \rho^2 B_e \quad (41)$$

## 2.4 IR-Spektren von 3- 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. Beachten Sie: Übergänge werden nur dann in der IR-Spektroskopie beobachtet, wenn sich das elektrische Dipolmoment beim Übergang ändert. Wasser hat z. B. in der Dampfphase drei Absorptionsbanden, und zwar  $1595\text{ cm}^{-1}$ ,  $3652\text{ cm}^{-1}$  und  $3756\text{ cm}^{-1}$ . Je mehr Schwingungsfreiheitsgrade ein Molekül besitzt, umso komplizierter und unübersichtlicher wird natürlich das Spektrum.

Symmetrieüberlegungen können hier weiterhelfen. Wie die Moleküleigenfunktionen gewisse Molekülsymmetrien widerspiegeln, so müssen auch die Normalschwingungen symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der Molekülsymmetrie sein. Bei  $\text{H}_2\text{O}$  z. B. müssen deshalb die zwei niedrigeren Frequenzen symmetrischen und die dritte einer antisymmetrischen Normalschwingung angehören (Abb. 8).

Dadurch wird die Zuordnung wesentlich erleichtert. Die tatsächliche Bewegung (Schwingung) der Atome hängt aber von den Massen und den Kraftkonstanten aller Atome und Bindungen des Moleküls ab (Näheres siehe Literatur).

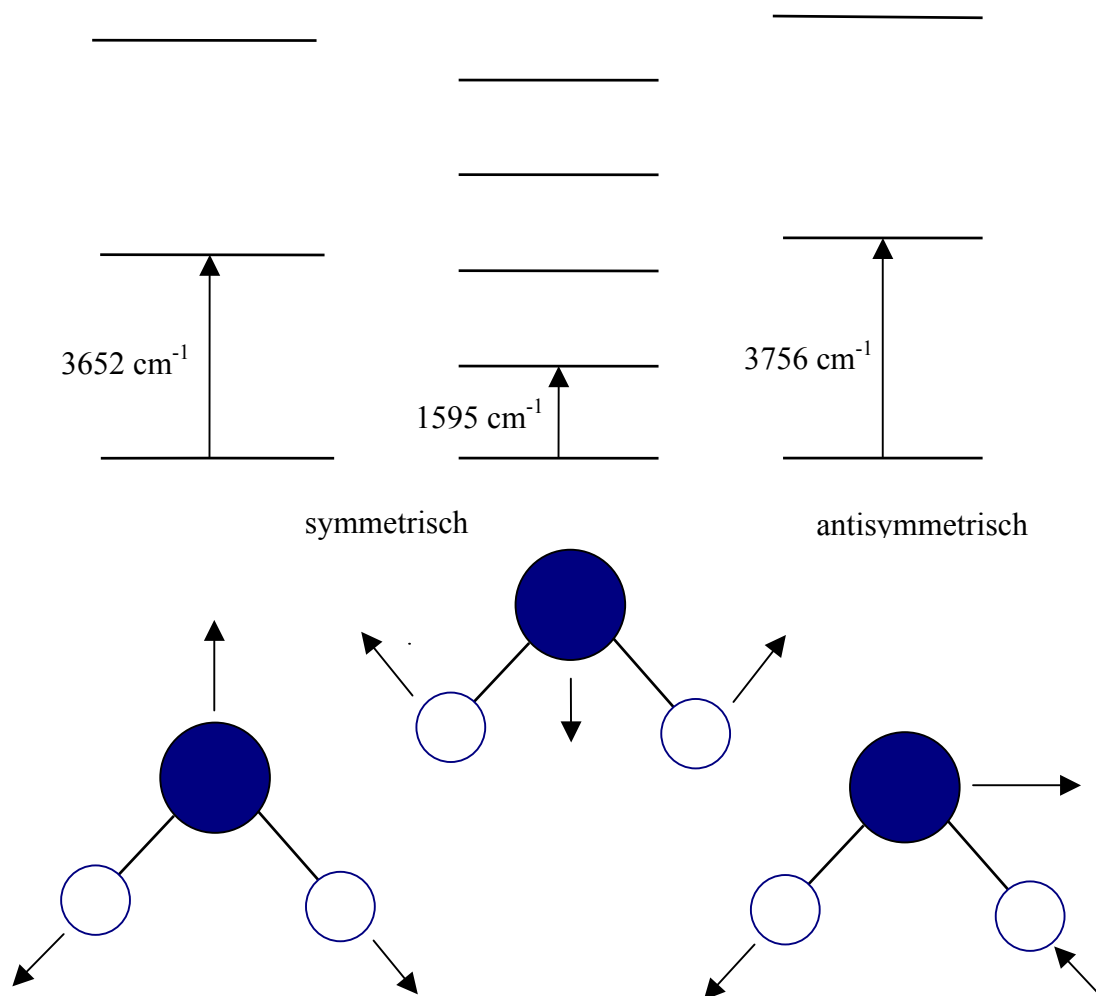


Abb. 8  
 Zuordnung der Absorptionsbanden zu den Schwingungen am Beispiel des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls in der Gasphase.

### 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 CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O 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  $\bar{\nu}_0$ ,  $B_{v'}$  und  $B_{v''}$ ,  $r_{v'}$  und  $r_{v''}$ , sowie  $k$ . Ordnen Sie zunächst den gemessenen Linien Quantenzahlen zu.

$J''$	$\bar{\nu} = \bar{\nu}_R(J'')$	$\bar{\nu} = \bar{\nu}_P(J'')$	$\bar{\nu}_R(J'') - \bar{\nu}_P(J'')$	$\bar{\nu}_R(J'' - 1) - \bar{\nu}_P(J'' + 1)$
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 Gl. 38 und Gl. 39 geeignet kombinieren. Man erhält bei Summen- bzw. Differenzbildung Gl. 42 und Gl. 43.

$$\Delta\bar{\nu}(J'', J'') = \bar{\nu}_R(J'') - \bar{\nu}_P(J'') = 4B_{v'} \left( J'' + \frac{1}{2} \right) \quad (42)$$

$$\Delta\bar{\nu}(J'' - 1, J'' + 1) = \bar{\nu}_R(J'' - 1) - \bar{\nu}_P(J'' + 1) = 4B_{v''} \left( J'' + \frac{1}{2} \right) \quad (43)$$

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

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_R(J'' = 0) + \bar{\nu}_P(J'' = 1) &= 2\bar{\nu}_0 + 2(B_{v''} - B_{v'}) \\ &= \frac{1}{2} [\bar{\nu}_R(J'' = 0) + \bar{\nu}_P(J'' = 1)] + 2(B_{v''} - B_{v'}) \end{aligned} \quad (44)$$

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

Aus  $\bar{\nu}_0$  kann nach Gleichung 23 die Kraftkonstante berechnet werden.

5. Zeigen Sie, dass  $x = x_0 \sin(\omega \cdot t)$  eine Lösung der Schwingungsgleichung  $-kx = \mu \ddot{x}$  ist.
6. Erklären Sie die beobachteten Intensitäten dieser Linien aufgrund der Boltzmann-Verteilung unter Berücksichtigung einer  $(2J+1)$ -fachen Entartung der Rotationsniveaus bei 300 K, s. (19) und (20).
7. Beim HCl-Molekül sind Schwingungsübergänge  $\Delta v = \pm 1, 2, 3, \dots$  möglich. Entnehmen Sie der Literatur die Energien der Schwingungsniveaus von HCl und berechnen Sie mit (31) aus den Abständen der Niveaus für  $v = 0, 1, 2$  die Größen  $\bar{\nu}_{\text{eq}}$  und  $x_{\text{eq}}$ .  
Berechnen Sie damit die Energie der Niveaus 3, 4 und 5 und vergleichen Sie das Ergebnis mit den Literaturwerten. Mit (29) bis (31) erhält man für die Dissoziationsenergie

$$D_{\text{eq}} = \frac{\bar{\nu}_{\text{eq}}^2}{4x_{\text{eq}}\bar{\nu}_{\text{eq}}} \quad (45)$$

8. Berechnen Sie  $\bar{D}_{\text{eq}}$  in  $\text{cm}^{-1}$ , eV und kJ/mol. Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem Literaturwert.
9. Schätzen Sie den  $^{35}\text{Cl}$ - $^{37}\text{Cl}$ -Isotopeneffekt aus maximal 5 Linien ab (Gl. 40 und 41).

#### 4 Allgemeine Hinweise

Orientieren Sie sich über:

- Quantenzahlen
- Umrechnung von  $\lambda$ ,  $\nu$ ,  $\bar{\nu}$
- Probleme bei der Anwendung der IR-Spektroskopie in der qualitativen und quantitativen Analyse
- Technische Durchführung der IR-Spektroskopie, Aufbau eines IR-Spektrometers
- Allgemeine 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