

Infrarotspektroskopie

von Markus Rosenstihl

19. Oktober 2004

Wir messen in unserem Versuch Rotationsschwingungsspektren von Molekülen. Wir untersuchen verschiedene Eigenschaften der Moleküle, z.B. Federkonstanten der Bindungen usw. Von einigen Molekülen untersuchen wir die Struktur anhand von gegebenen Schwingungsfrequenzen für bestimmte Molekülbauteile.

1 Untergrundspektrum

Zunächst machten wir uns mit dem Rechner und dem Infrarotspektrometer vertraut. Als erste Messung nahmen wir ein Interferogramm des leeren Probenraumes auf um den Untergrund zu bestimmen. Aus diesem Interferogramm errechneten wir das Spektrum. Danach setzten wir ein Aluminiumrohr ein und spülten es gut mit Stickstoff durch. Stickstoff hat den Vorteil dass er die Messung nicht stört da Übergänge im optischen Spektralbereich aufgrund des fehlenden permanenten elektrischen Dipolmomentes verboten sind, welches für alle homonuklearen, zweiatomigen Moleküle gilt. In den Interferogrammen sieht man dass der Centerburst gleich ist, jedoch in den Flanken grosse Unterschiede auftreten. In den Spektren hingegen sieht man den Verlauf des Planck'schen Strahlers.

Nach dem nun beide Spektrogramme durcheinander geteilt wurden erhält man das (normierte) Spektrum der Laborluft. Dabei sind alle Effekte wie z.B. Geräteparameter aus dem Spektrum eliminiert. Man sieht schön die Spektren von atmosphärischen Wasserdampf und Kohlendioxid.

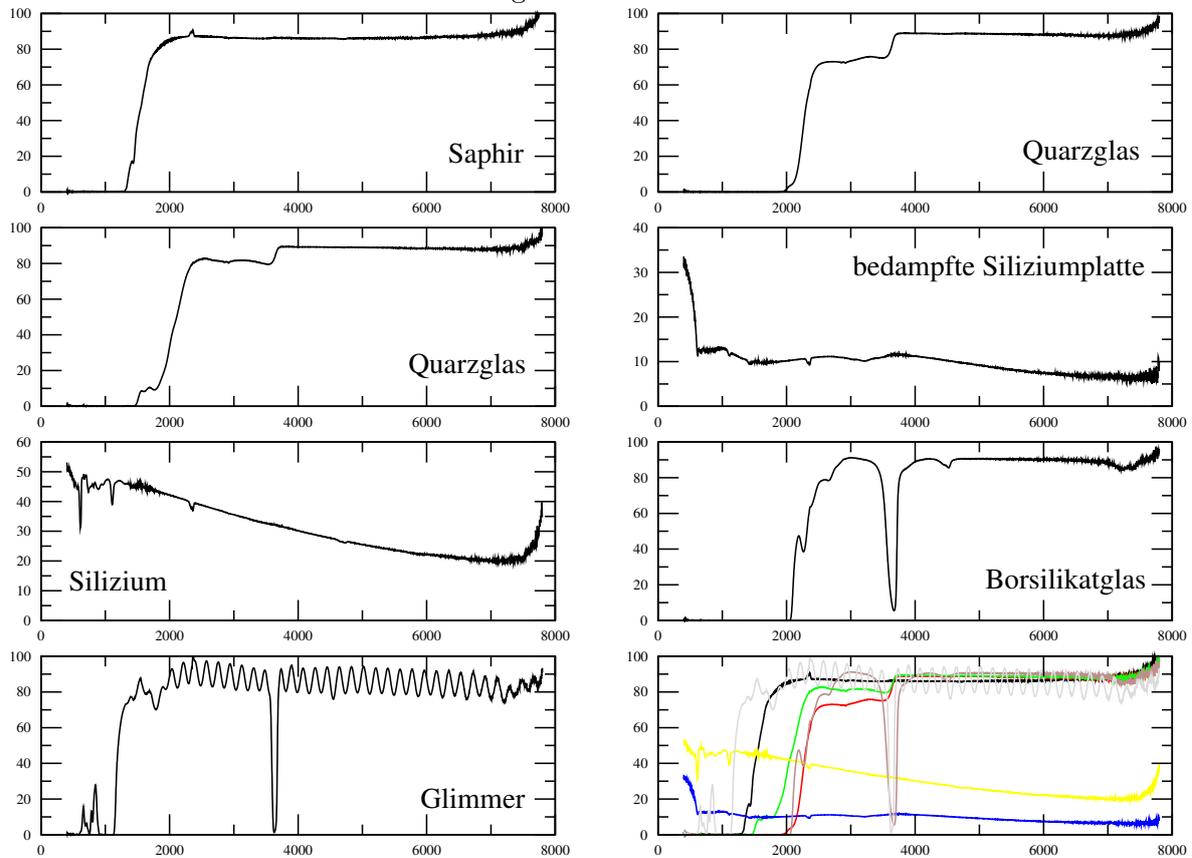
2 Fenstermaterialien

Als nächstes wurden Spektren verschiedener Fenstermaterialien aufgenommen.

3 Apodisierung

In der mathematischen Fouriertransformation muss eine Integration des Gangunterschiedes von $-\infty$ bis $+\infty$ durchgeführt werden. Dies ist in der Praxis nicht möglich, da der bewegliche Spiegel des Interferometers keine unendlichen Wege zurücklegen kann. Das Interferogramm wird an den Enden sozusagen abgeschnitten, was einer Faltung mit einer "boxcar"-Funktion entspricht. Die Fouriertransformierte dieser Funktion ist eine *sinc*-Funktion. Im transformierten Spektrum nimmt eine sonst schmale Linie an Breite zu und erhält mehrere positive und negative Seitenschwingungen. Man kann nun andere Funktionen wie die "boxcar"-Funktion

Abbildung 1: Fenstermaterialien

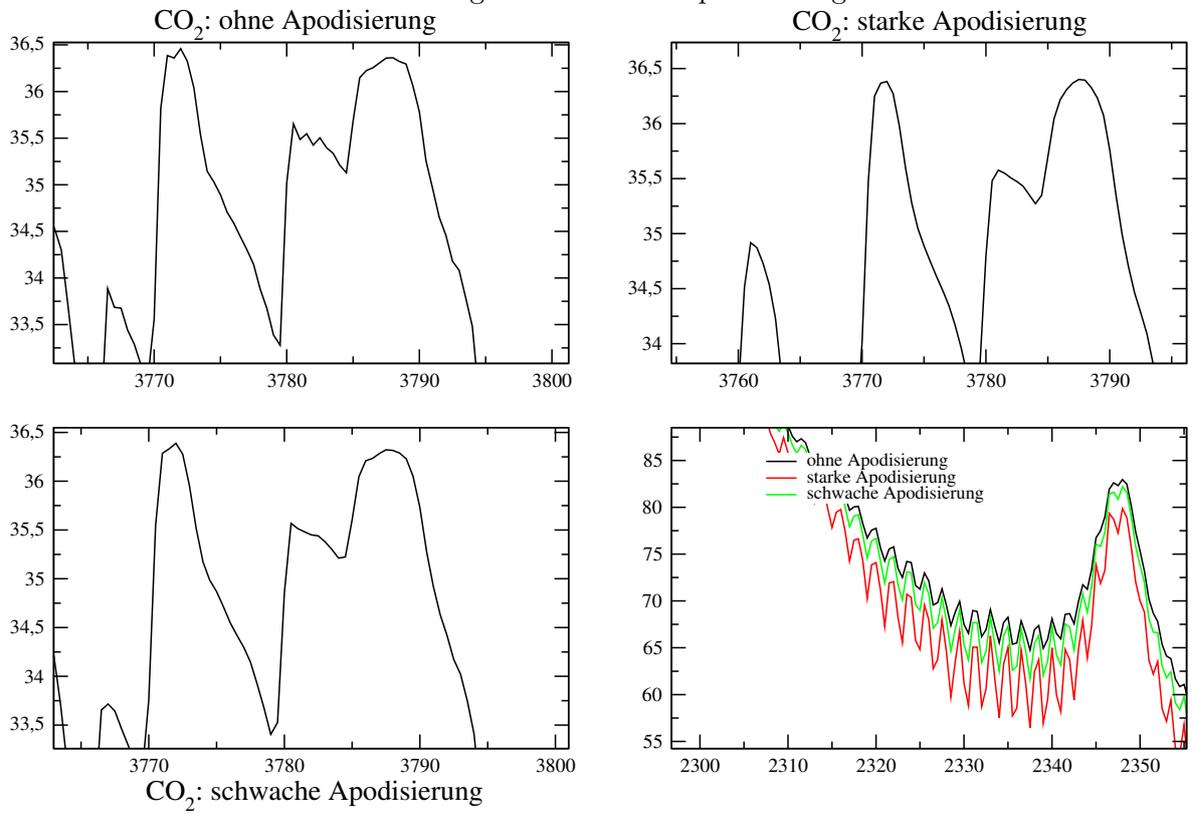


nehmen und kann somit die Nebenmaxima verringern, jedoch auf Kosten der Auflösung, da die Halbwertsbreite zunimmt. Die Dreiecks-Funktion z.B. ergibt eine sinc^2 -Funktion welche nur noch positive und vor allem schwächere Nebenmaxima und eine grössere Breite hat. Man nennt diese Vorgehensweise Apodisierung (aus dem griechischen: "ohne Füße"). Hier untersuchen wir nun den Unterschied von Spektren mit starker, schwacher und ohne Apodisierung. Man sieht sehr deutlich dass die Peaks bei starker Apodisierung breiter sind und die Nebenschwingungen sehr klein sind. Das Spektrum ohne Apodisierung zeigt starke Nebenschwingungen an. Das Spektrum mit schwacher Apodisierung ist meiner Meinung nach das mit der besseren Auflösung. Die Spektren wurden für CO_2 aufgenommen.

4 Spektren verschiedener Gase

Wir haben Spektren von verschiedenen Gasen aufgenommen die in einer Glasküvette mit NaCl-Fenster in den Probenraum gebracht wurden. Zuerst wurde der Frequenzbereich der Küvette vermessen. Nach jeder Messung wurde die Küvette gründlich mit Stickstoff gespült um saubere Spektren zu erhalten. Je nach Messung erhält man Spekten mit P-, Q- oder R-Zweig.

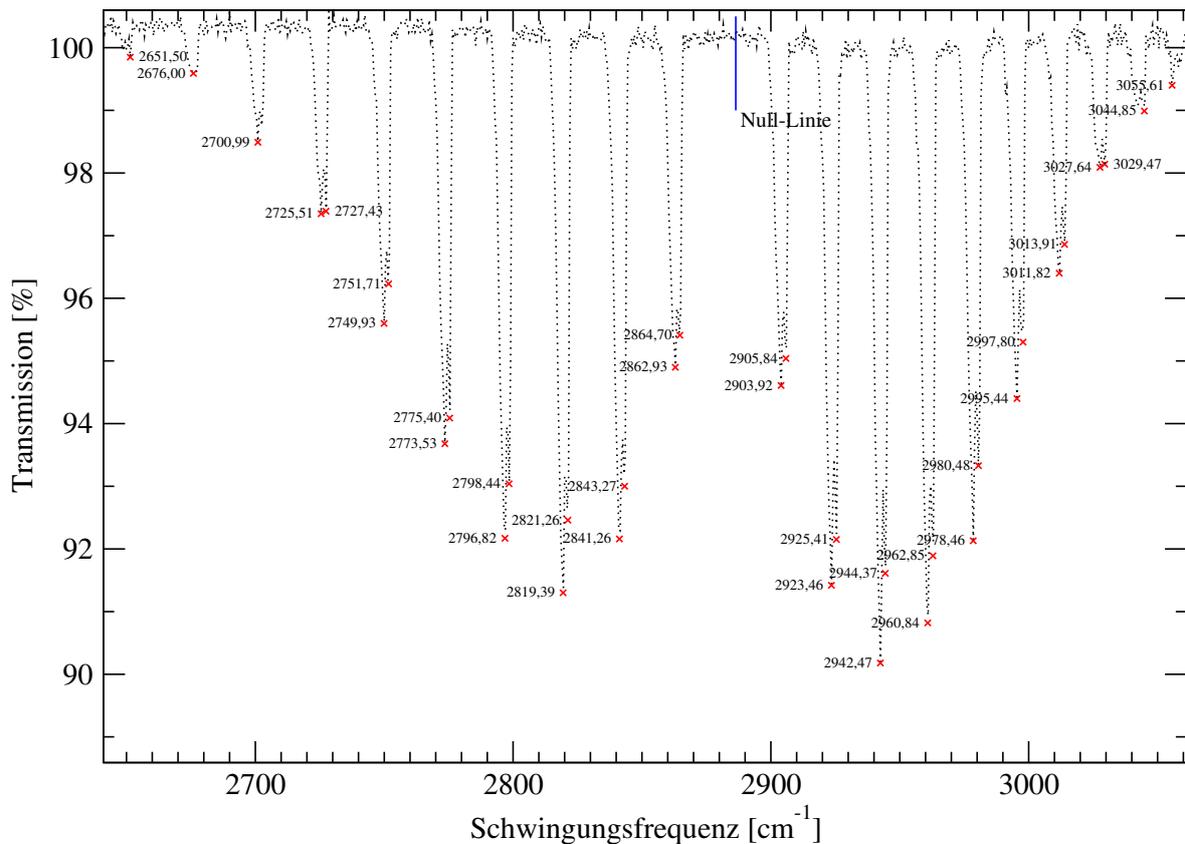
Abbildung 2: Effekte der Apodisierung



4.1 HCl

HCl hat keinen Q-Zweig. Zudem Wachsen die Peaks im R-Zweig näher zusammen und im P-Zweig weiter auseinander. Dies ist auf die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation zurückzuführen. Desweiteren sieht man auch kleinere Nebenpeaks welche durch verschiedene Cl-Isotope zu erklären sind.

Abbildung 3: HCl
HCl



4.2 CO Kohlenmonoxid

Man sieht die Grundschiwingung und Oberschiwingung.

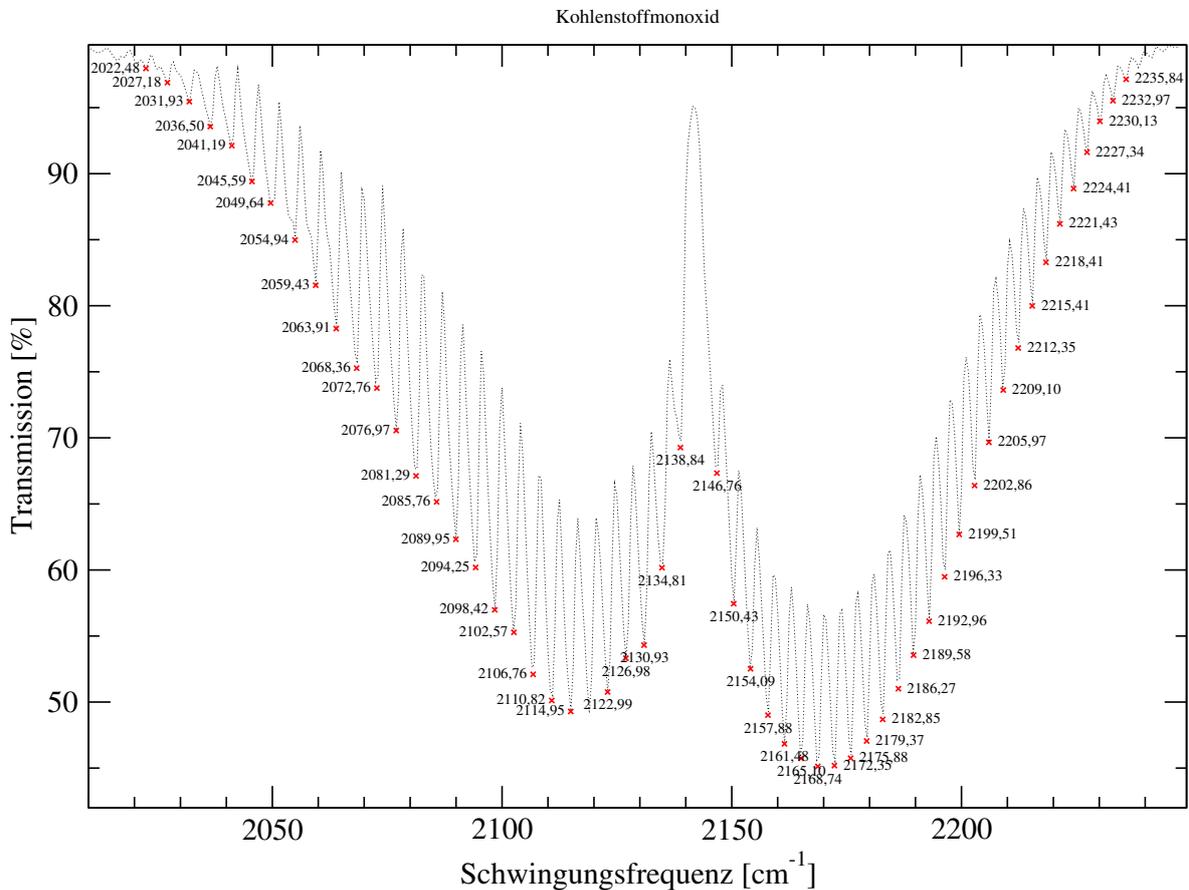
4.3 C₂H₂ Acetylen

Abwechselnde Schwankungen der Peaks. Dies ist dem Einfluss des Kernspins zuzuschreiben.

4.4 CH₄ Methan

Q-Zweig sowie die R- und P-Zweige sind schön zu erkennen

Abbildung 4: Kohlenmonoxid
CO



Bei den folgenden zwei Substanzen versuchen wir Rückschlüsse auf die Substanz durch charakteristische Molekülbauteile zu schliessen

4.5 NH_3 Ammoniak

Man kann schön die in der Versuchsanleitung gegebenen Schwingungsfrequenzen erkennen

4.6 CH_3OH Methanol

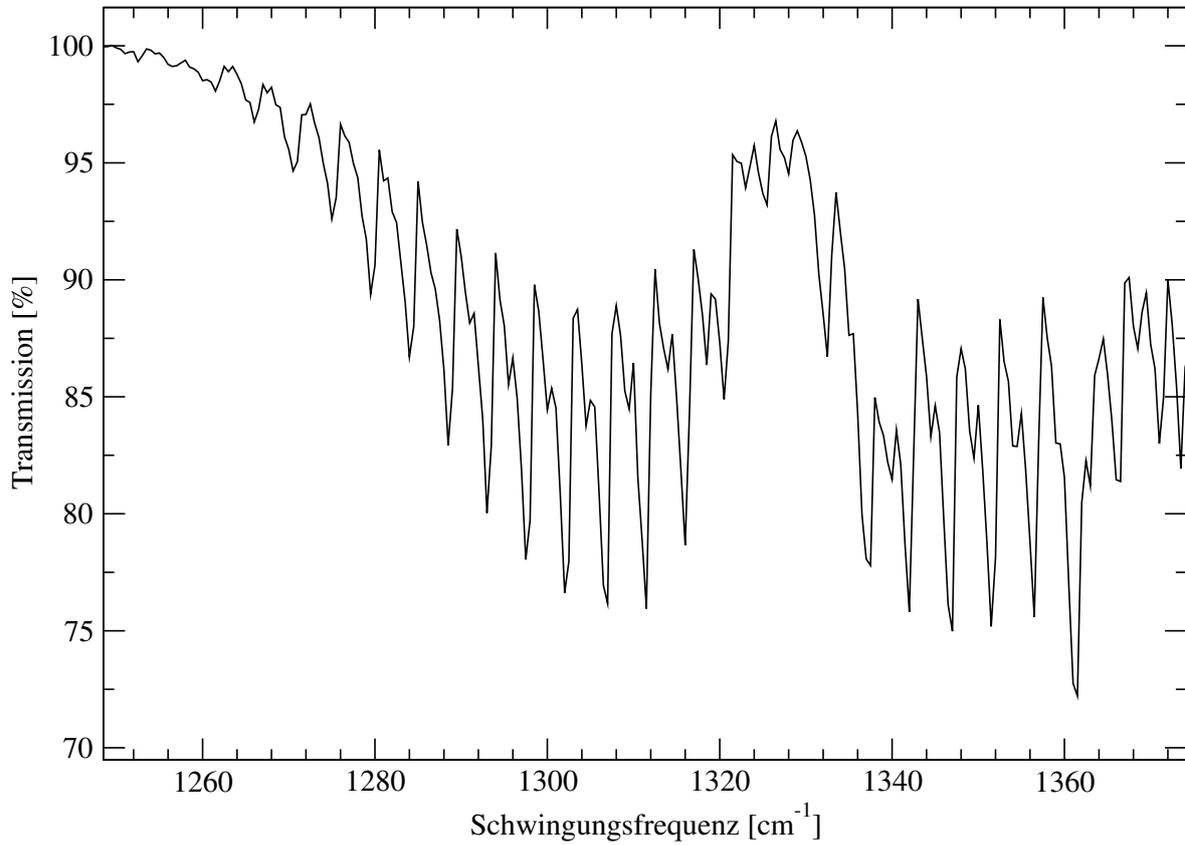
Auch hier erkennt man schön die Schwingungsfrequenzen der Molekülgruppen.

5 Rotationsparameter und weitere Ergebnisse

Für Methan, Kohlenmonoxid und HCl wurden Rotationsparameter bestimmt (siehe Tabelle). Bei den linearen zweiatomigen Molekülen wurden noch das Trägheitsmoment, der Gleichgewichtsabstand und die Federkonstante bestimmt. Es wurden aus den Formeln (5) aus der Anleitung zwei Formeln für die Bestimmung der Rotationsparameter B_1 und B_0 hergeleitet. Durch lineare Regression wurde dann deren Werte bestimmt (die Formel entspricht einer Geraden mit B_1 bzw. B_0 als Steigung:

Abbildung 5: Acetylen
Acetylen

(mit höherer Konzentration)



$$\begin{aligned}\nu_R(J) - \nu_P(J) &= 2 \cdot B_1(2J + 1) \\ \nu_R(J) - \nu_P(J + 2) &= 2 \cdot B_0(2J + 3)\end{aligned}$$

Aus B_1 und B_0 können dann die weiteren Werte ermittelt werden:

$$\begin{aligned}B_e &= \frac{3B_0 - B_1}{2} \\ \alpha &= B_0 - B_1 \\ \theta &= \frac{h}{8\pi^2 c B_e} \\ r_{eq} &= \sqrt{\frac{\theta}{\mu}} \\ k &= 4\pi^2 c^2 \mu \nu_e^2\end{aligned}$$

wobei:

- B_e der Rotationskonstante im schwingungslosen Zustand
- α einer molekulspezifischen Rotationskonstante
- θ dem Trägheitsmoment
- r_{eq} dem Equilibriumsabstand
- k der Federkonstanten
- ν_e der Null-Linie
- $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ der reduzierten Masse

entspricht.

	B_0 $\left[\frac{1}{cm}\right]$	B_1 $\left[\frac{1}{cm}\right]$	B_e $\left[\frac{1}{cm}\right]$	α $\left[\frac{1}{cm}\right]$	θ $\left[10^{-47} \frac{kg}{m^2}\right]$	μ $[u]$	r_{eq} $[10^{-10}m]$	ν_e $\left[\frac{1}{cm}\right]$	k $\left[\frac{kg}{s^2}\right]$
<i>HCl</i>	10.081	9.778	10.233	0,303	2.738	0.973	1.302	2886.39	477.48
<i>CO</i>	1.959	1.943	1.967	0.016	14.232	6.624	1.137	2138.14	1784.2
<i>CH₄</i>	4.887	4.923	4.941	0.036	-	-	-	-	-
<i>CO₂</i>	0.807	0.794	0.8135	0.013	-	-	-	-	-

6 Kernspineinflüsse

Allgemein beobachtet man in Spektren von Molekülen mit Inversionszentrum sowie in homonuklearen zweiatomigen Molekülen Intensitätsunterschiede benachbarter Peaks. Es handelt sich hier um den Einfluss des Kernspins. *CO₂* ist so ein Molekül mit dem Kohlenstoffatom als Inversionszentrum. Bei *CO₂* mit ¹⁶O sind nur gerade Rotationsniveaus erlaubt, da der Grundzustand positive Parität besitzt. Falls jedoch eines der Sauerstoffatome durch ein anderes O-Isotop ersetzt ist, sind alle Übergänge möglich. Man erhält dann also doppelt so viele Linien. Das Spektrum ist eine Überlagerung der Spektren von verschiedenen *CO₂*-Molekülen.

Die Parität der Gesamtwellenfunktion setzt sich zusammen aus dem Produkt der Einzelparitäten

Methan (CH₄)

