

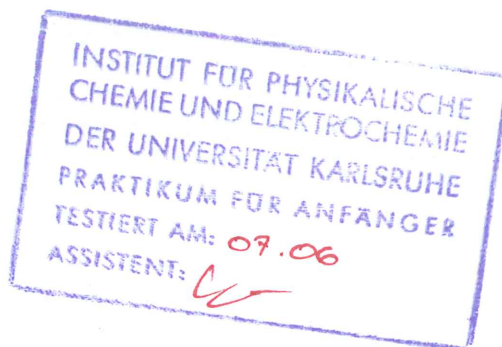
Infrarot - Absorptions - Spektroskopie

- A51 -

Versuch vom: 31. Mai 2011

Tobias Renz & Raphael Schmäger

Gruppe: 19



## I Ziele und theoretische Grundlagen

Ziel des Versuchs ist mit Hilfe des Rotations-Schwingungsspektrums die Rotationskonstanten der durch Infrarotstrahlung angeregten CO-Moleküle zu bestimmen, um daraus die Trägheitsmomente und Bindungsabstände, sowie die Schwingungsfrequenz und Kraftkonstante des Moleküls zu berechnen.

Das Absorptionsspektrum erhalten wir mit Hilfe des Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometers (FTIR), welches über ein Michelson Interferometer alle einstrahlenden Wellenlängen des Infrarotspektrums gleichzeitig misst. Das dadurch erhaltene zeitliche Interferogramm wird durch die Fouriertransformation (Zeit-in-Frequenzraum) in ein Absorptionsspektrum angewandelt. Das Absorptionsspektrum enthält nur einzelne Peaks, da nur bestimmte (gequantelte) Energien aufgenommen werden können, die die Rotation und Schwingung anregen.

Die Schwingung im CO-Molekül kann in guter Näherung durch den harmonischen Oszillator beschrieben werden. Die dazugehörige Schrödingergleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + \frac{1}{2} kx^2 \psi(x) = E \cdot \psi(x)$$

wird durch:

$$E(v) = hc\tilde{\nu}_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit } v = 0, 1, 2, \dots$$

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{2\pi \cdot c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

gelöst.

Für die Rotation im Molekül kann das Prinzip des starren Rotators angenommen werden. Wobei die Schwingungsgleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left[ \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin^2 \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] = E \cdot \Psi(\vartheta, \varphi)$$

mit den Energiewerten:

$$E(J) = hc \cdot B \cdot J(J+1) \quad \text{mit } J = 0, 1, 2, \dots$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R^2}$$

Die Auswahlregeln werden über das Dipolmoment bestimmt, das durch einen Übergang der Zustände:

$$\vec{\mu}_{EA} = \int \Psi_E^* \vec{\mu} \Psi_A \cdot d\tau \neq 0$$

Daraus folgt, dass das Molekül ein permanentes Dipolmoment besitzen muss und  $\Delta J = \pm 1$  bei Rotation und  $\Delta v \pm 1$  bei Schwingungen ist.

Unser Rotations-Schwingungsspektrum setzt sich aus Schwingung und Rotation zusammen:

$$S(v, J) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu} + B J(J+1)$$

Ändert sich der Schwingungsübergang um  $\Delta v = +1$ , so kann sich  $\Delta J$  um  $\pm 1$  ändern.

Der P-Zweig enthält Übergänge mit  $\Delta J = -1$ . Der Q-Zweig aus Linien mit  $\Delta J = 0$ .

Dieser ist aufgrund der Linearität von CO „verboten“. Im R-Zweig ist  $\Delta J = +1$ .

Vergleicht man die Realität mit unseren bisherigen theoretischen Überlegungen, so erkennt man Abweichungen. Diese kommen aus der anharmonizität der harmonischen Oszillation. Das neue Potential wird durch das sogenannte Morsepotential beschrieben. Dadurch sind auch Übergänge von  $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$  erlaubt; sogenannte Overtöne.

Wegen der Anharmonizität ist auch die Bindungslänge im angeregten Zustand etwas größer, was dazu führt, dass es für jeden Schwingungsübergang verschiedene Rotationskonstanten gibt.

Bestimmung der Rotationskonstanten:

$$\text{Grundton: } \tilde{\nu}_{R(J)} - \tilde{\nu}_{P(J)} = B_1(4J+2)$$

$$\tilde{\nu}_{R(J-1)} - \tilde{\nu}_{P(J+1)} = B_0(4J+2)$$

$$1. \text{ Oberton: } \tilde{\nu}_{R(J)} - \tilde{\nu}_{P(J)} = B_2(4J+2)$$

$$\tilde{\nu}_{R(J-1)} - \tilde{\nu}_{P(J+1)} = B_0(4J+2)$$

Die Schwingungsfrequenz berechnet sich durch:

$$\text{Grundton: } \frac{1}{2}(\tilde{\nu}_{R(J-1)} + \tilde{\nu}_{R(J)}) = \tilde{\nu}_{01} + \text{const.} \cdot J^2$$

$$1. \text{ Oberton: } \frac{1}{2}(\tilde{\nu}_{R(J-1)} + \tilde{\nu}_{P(J)}) = \tilde{\nu}_{02} + \text{const.} \cdot J^2$$

Die Anharmonizität wird durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\tilde{\nu}_{01} = 2 \cdot \tilde{\nu}_{01} - 2 \cdot \tilde{\nu}_{01} \times e$$



# II Darstellung der Kernergebnisse

## Grundton

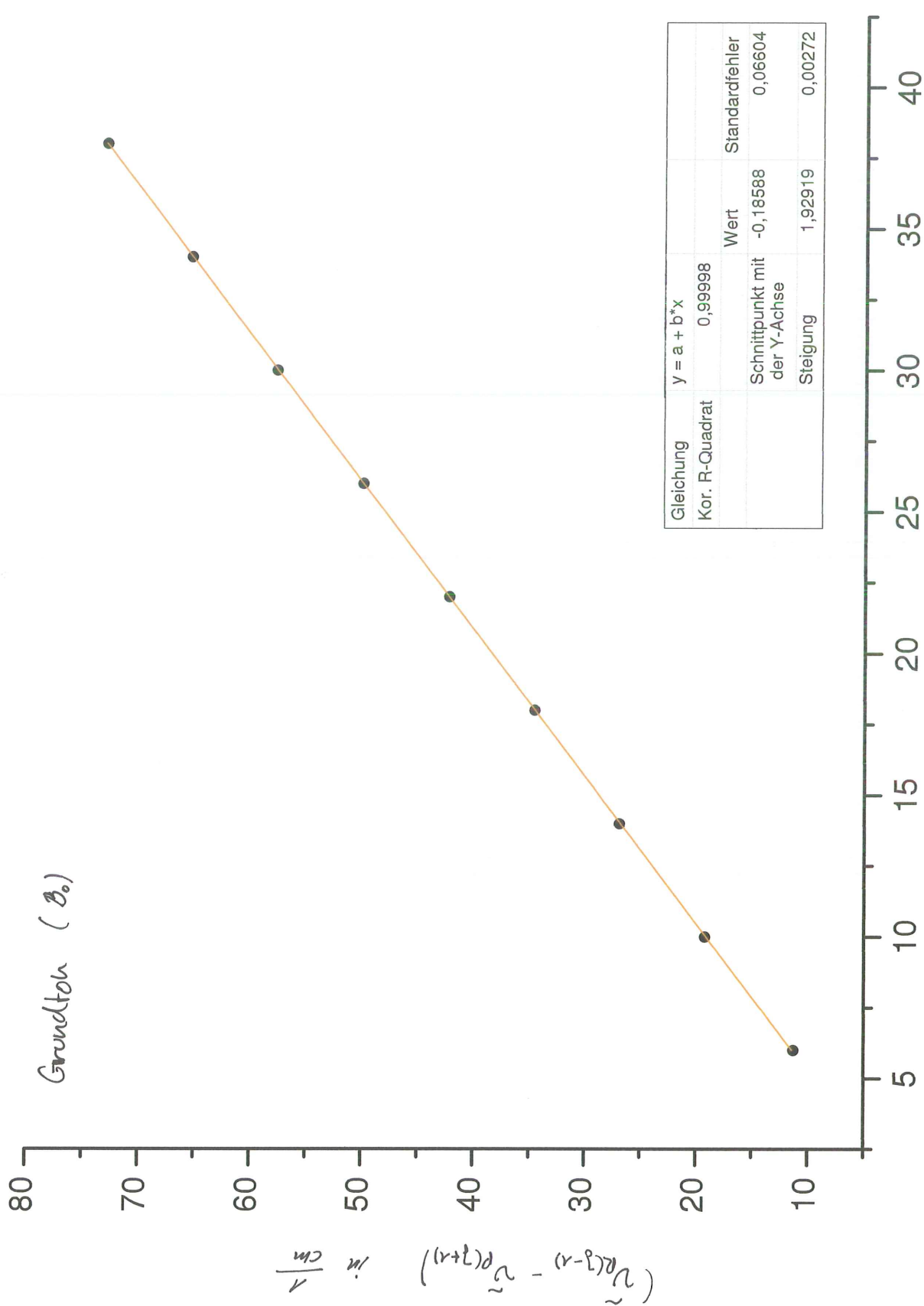
J	R-Zweig		P-Zweig		$j^2$	$\frac{1}{2}(\tilde{V}_{R(j-1)} + \tilde{V}_{P(j)})$	$B_0$		$B_1$	
	$\tilde{V}/m^{-1}$	$\tilde{V}/m^{-1}$	$\tilde{V}/m^{-1}$	$\tilde{V}/m^{-1}$			$\tilde{V}_{R(j-1)} - \tilde{V}_{P(j-1)}$	Differenz	$\tilde{V}_{R(j)} - \tilde{V}_{P(j)}$	Differenz
0	2146,75				0					
1	2150,734	2139,676		2143,213	1		11,231	7,969	11,058	
2	2154,536	2135,519	4	2143,1265	4		19,2	7,715	19,017	7,959
3	2158,27	2131,534	9	2143,035	9		26,915	7,643	26,736	7,719
4	2161,954	2127,621	16	2142,9455	16		34,558	7,681	34,333	7,597
5	2165,555	2123,712	25	2142,833	25		42,239	7,71	41,843	7,51
6	2169,18	2119,715	36	2142,635	36		49,949	7,795	49,465	7,622
7	2172,711	2115,606	49	2142,393	49		57,744	7,659	57,105	7,64
8	2176,277	2111,436	64	2142,0735	64		65,403	7,665	64,841	7,736
9	2179,73	2107,308	81	2141,7925	81		73,068		72,422	7,581
10	2183,245	2103,209	100	2141,4695	100				80,036	7,614

# 1. Oberton

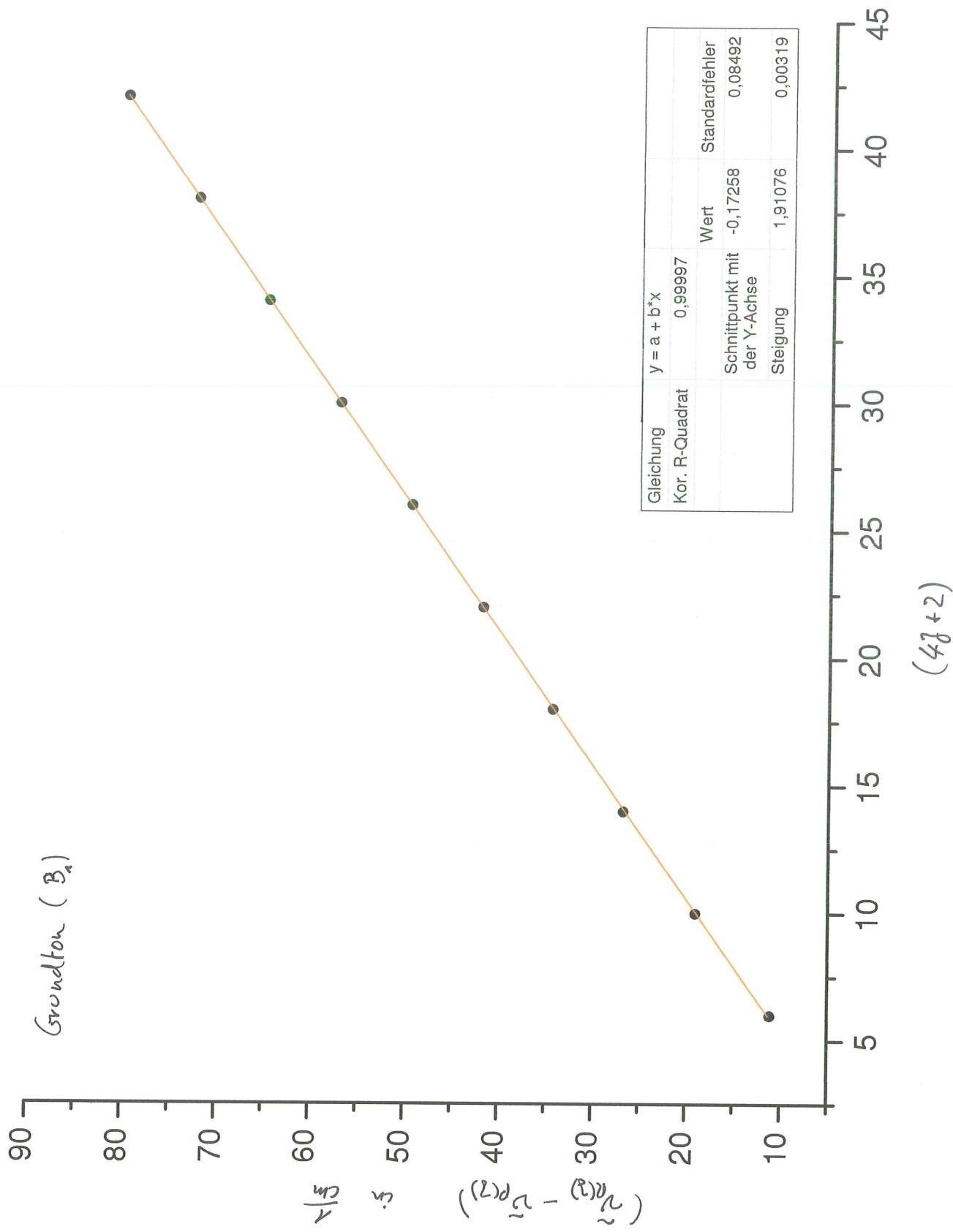
J	R-Zweig		P-Zweig		$\tilde{v}_{01}$		$B_0$		$B_2$		(*)	
	$\tilde{v}/m^{-1}$	$J^2$	$\tilde{v}/m^{-1}$	$J^2$	$1/2(\tilde{v}_{R(U-1)} + \tilde{v}_{P(U)})$	(4J+2)	$\tilde{v}_{R(U-1)} - \tilde{v}_{P(U+1)}$	Differenz	$\tilde{v}_{R(U)} - \tilde{v}_{P(U)}$	Differenz		Aufreiserstest
0	4263,359			0		2						Differenz mit Abstand 2
1	4267,485	1	4256,464	1	4259,9115	6	10,834	8,227	11,021			
2	4271,205	4	4252,525	4	4260,005	10	19,061	7,849	18,68	7,659	0,149212563	
3	4274,815	9	4248,424	9	4259,8145	14	26,91	7,809	26,391	7,711	0,061374224	15,37
4	4278,298	16	4244,295	16	4259,555	18	34,719	7,704	34,003	7,612	0,228604908	15,323
5	4281,809	25	4240,096	25	4259,197	22	42,423	7,73	41,713	7,71	0,063063423	15,322
6	4285,264	36	4235,875	36	4258,842	26	50,153	7,78	49,389	7,676	0,120496183	15,386
7	4288,458	49	4231,656	49	4258,46	30	57,933	7,647	56,802	7,413	0,564755475	15,089
8	4291,861	64	4227,331	64	4257,8945	34	65,58	7,86	64,53	7,728	0,032657844	15,141
9	4296,528	81	4222,878	81	4257,3695	38	73,44		73,65	9,12	2,318706926	16,848
10	4299,168	100	4218,421	100	4257,4745	42			80,747	7,097	1,098542305 (*)	16,217

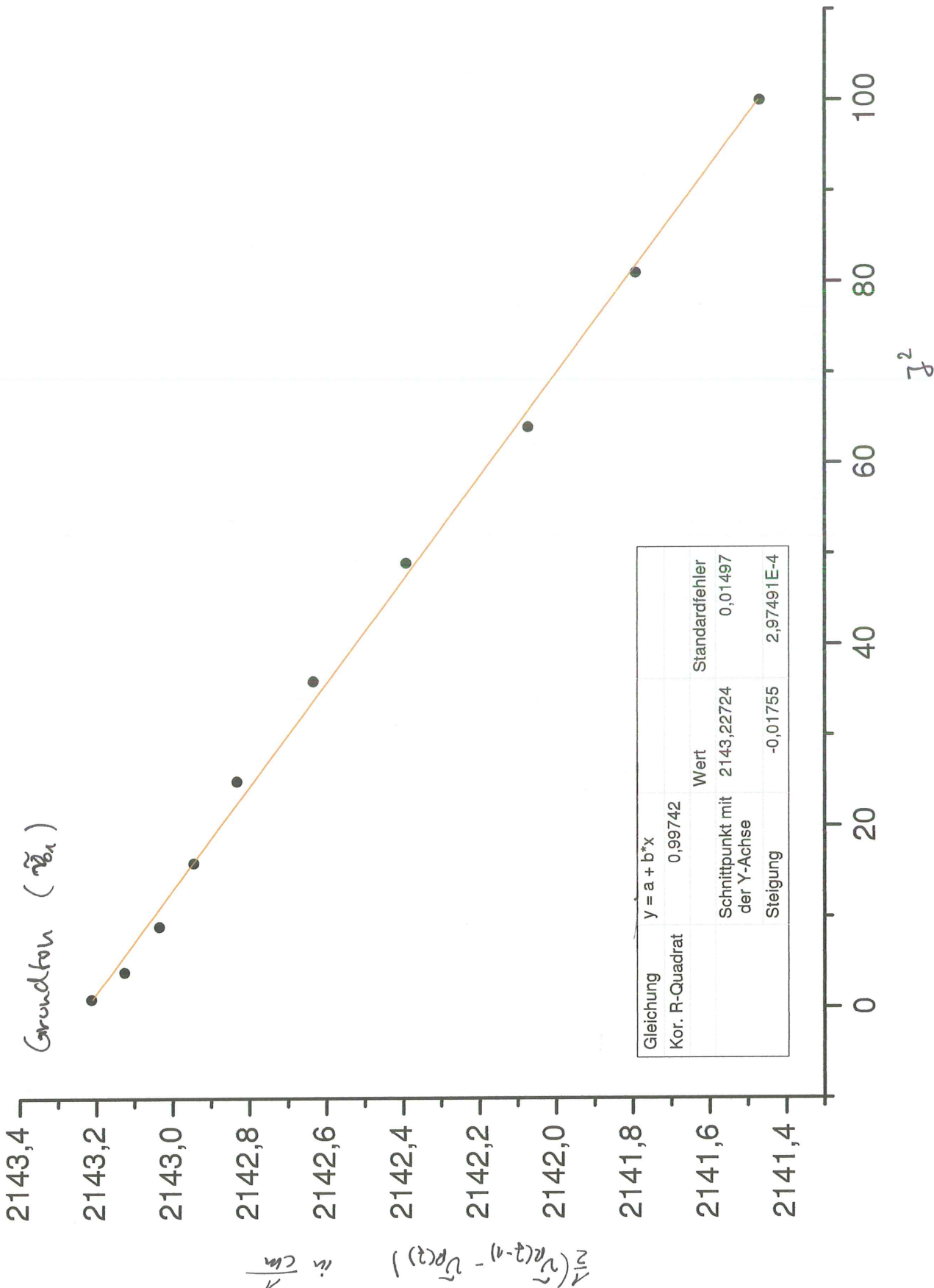
Mittelwert: 7,747333333  
 Std. Abweichung: 0,35046  
 Emp. Std. Abw.: 0,591996622

Grundton:  $b_0$



(47 + 2)



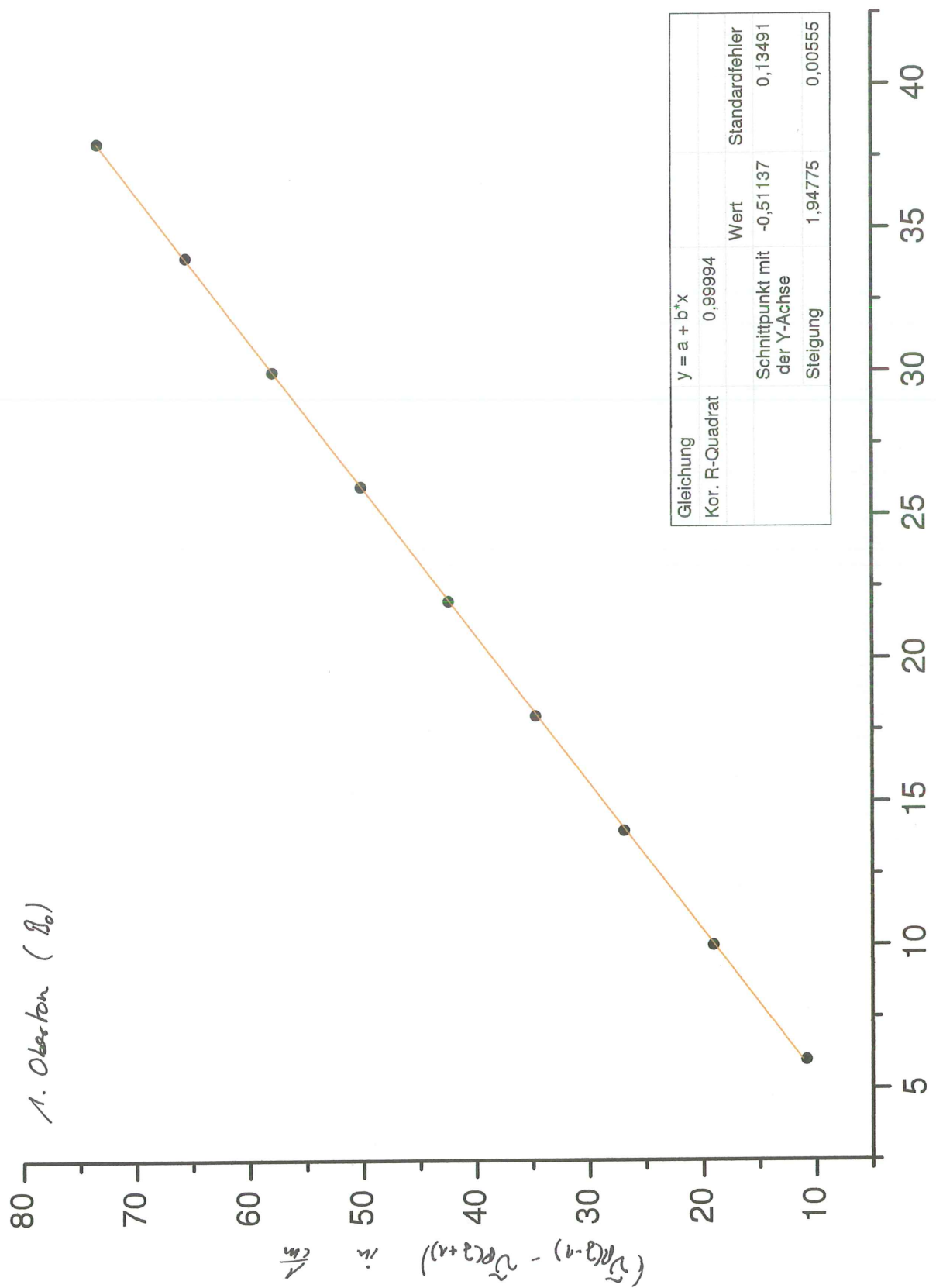


Gleichung	$y = a + b \cdot x$		
Kor. R-Quadrat	0,99742	Wert	Standardfehler
	Schnittpunkt mit der Y-Achse	2143,22724	0,01497
	Steigung	-0,01755	2,97491E-4

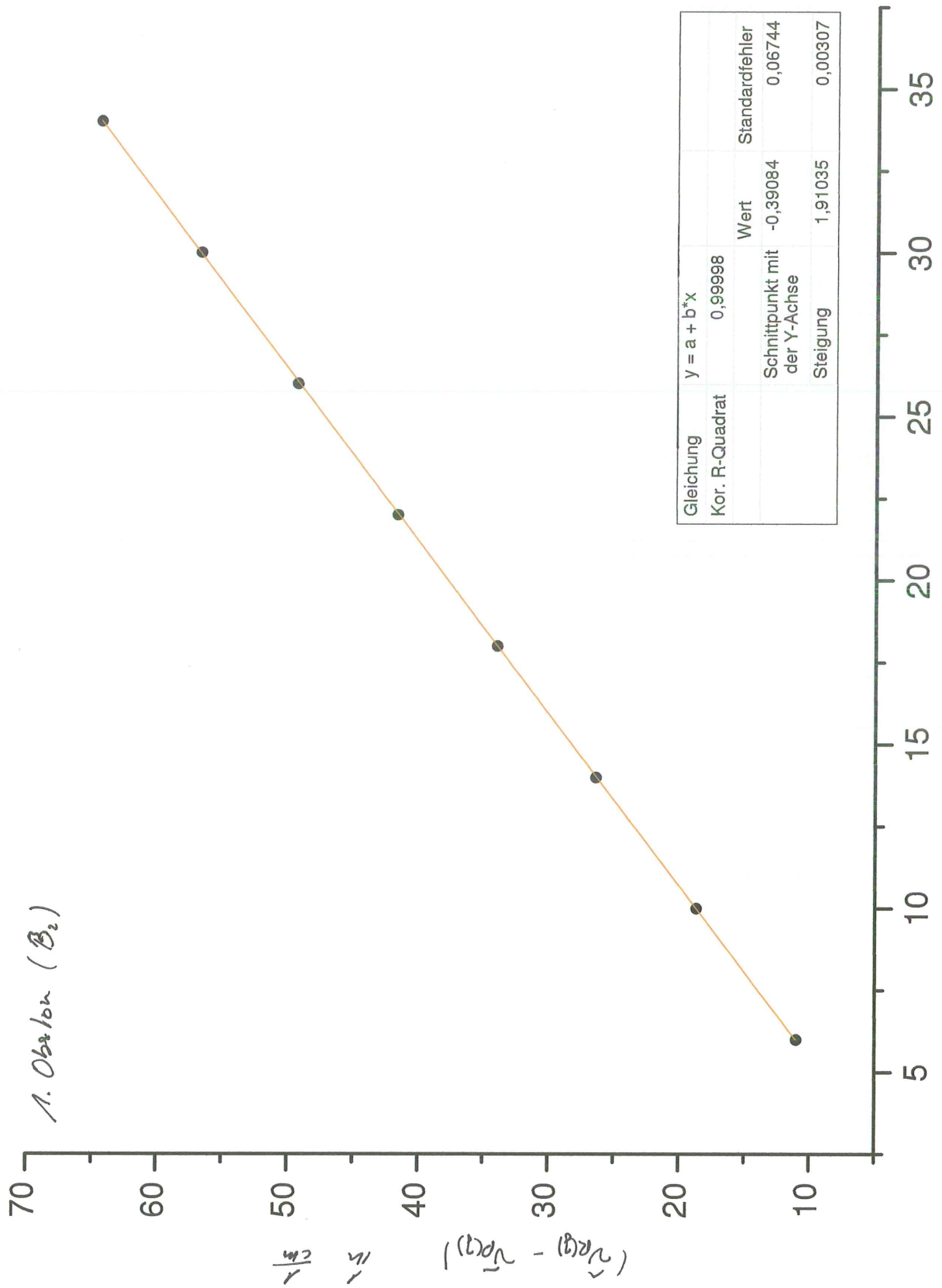
Grundton  $v_a$

$\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dx}$   
 $\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dx} = \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dx}$

1. Oberon  $\beta_0$



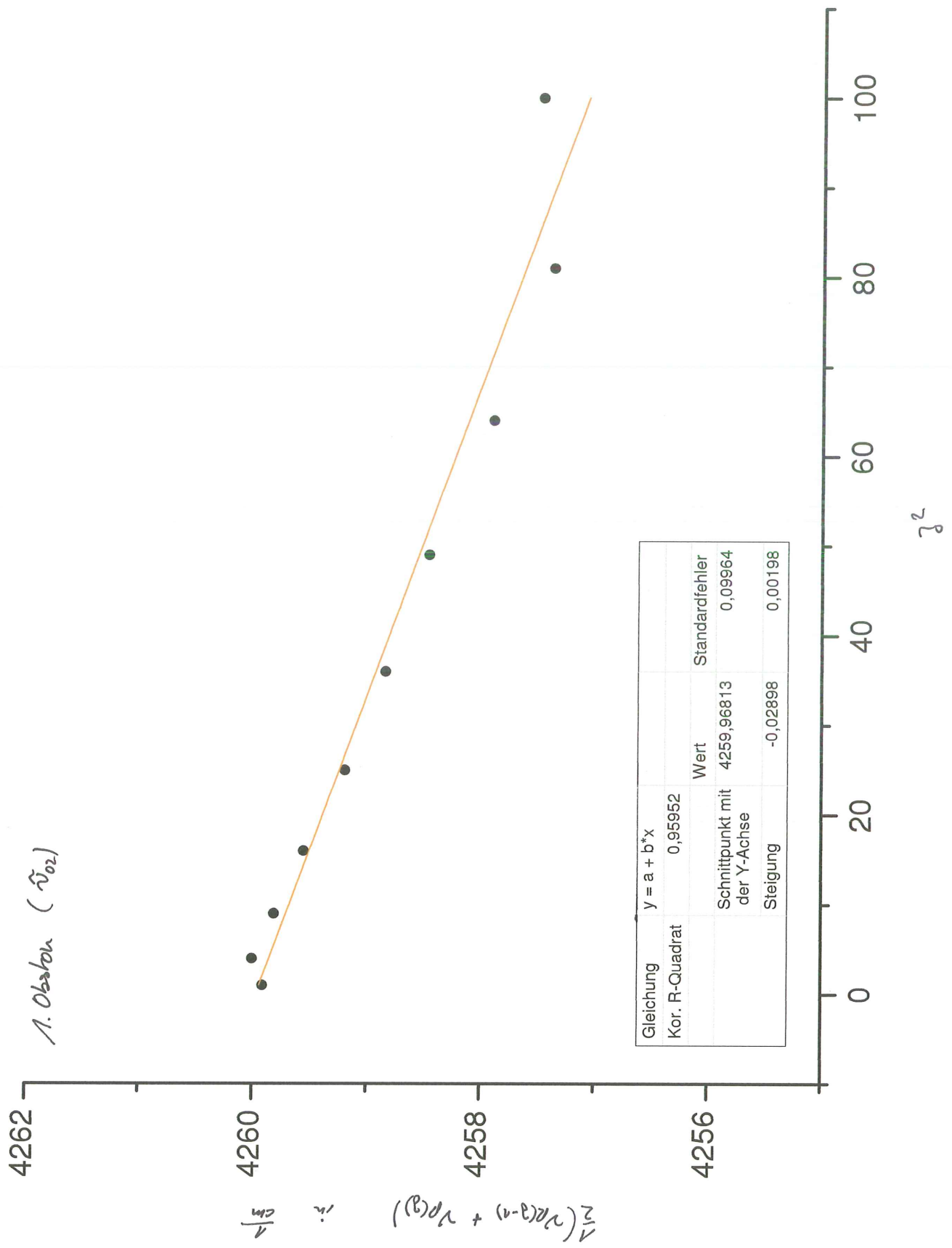
(47+2)



(4) + 2)



1. Ober, for 0,2



### III Auswertung der Messergebnisse & Fehleranalyse

1.) Bestimmung des Trägheitsmoments  $I_i$

$$I_i = \frac{h}{\beta_i \cdot 8\pi^2 \cdot c}$$

2.) Bestimmung des Bindungsabstands  $R$

$$R_i = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \cdot c \cdot \mu \cdot \beta_i}}$$

3.) Kraftkonstante  $K_i$

$$K_i = \mu \cdot 4\pi^2 \cdot c^2 \cdot \tilde{\nu}_{0i}^2$$

4.) Anharmonizität  $\tilde{\nu}_{0x_e}$

$$\tilde{\nu}_{0x_e} = 1 - \frac{\tilde{\nu}_{02}}{2\tilde{\nu}_{01}} \tilde{\nu}_{01} - \frac{\tilde{\nu}_{02}}{2}$$

5.) Fehlerfortpflanzung

$$|\Delta u| = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta x_i \cdot \frac{\partial f}{\partial x_i}(\vec{x}_0))^2}$$

$$\Rightarrow \Delta I_i = \sqrt{\left(\frac{-h}{8\pi^2 c \beta_i^2} \cdot \Delta \beta_i\right)^2}$$

$$\Rightarrow \Delta R_i = \sqrt{\left(-\frac{1}{2} \Delta \beta_i \cdot \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \mu \beta_i^2}}\right)^2}$$

$$\Rightarrow \Delta K_i = \sqrt{(2\mu \cdot 4\pi^2 \cdot c^2 \cdot \tilde{\nu}_{0i} \cdot \Delta \tilde{\nu}_{0i})^2}$$

$$\Rightarrow \Delta x_e = \sqrt{\left(\frac{1}{2\tilde{\nu}_{01}} \Delta \tilde{\nu}_{02}\right)^2 + \left(\frac{\tilde{\nu}_{02}}{2\tilde{\nu}_{01}^2} \cdot \Delta \tilde{\nu}_{01}\right)^2}$$

$$\Rightarrow \Delta \tilde{\nu}_{0x_e} = \sqrt{(\Delta \tilde{\nu}_{01})^2 + \left(-\frac{1}{2} \Delta \tilde{\nu}_{02}\right)^2}$$

### Konstanten

Lichtgeschwindigkeit	c	2,9979E+08 m/s
Pi		3,141592654
atomare Masseneinheit	u	1,66E-27 kg
Plancksches Wirkungsquantum	h	6,63E-34 J*s
mittlere Atommasse von C		12,011
	M	1,99447E-26 kg
mittlere Atommasse von O		15,999
	m	2,66E-26 kg
Reduzierte Masse	$\mu$	1,14E-26 kg

### Rotationskonstanten:

		Fehler	Literaturwert
$B_0$	192,919 $\text{m}^{-1}$	$\pm 2,720\text{E-}1$	193,1280985 $\text{m}^{-1}$
$B_1$	191,076 $\text{m}^{-1}$	$\pm 3,190\text{E-}1$	
$B_2$	191,035 $\text{m}^{-1}$	$\pm 3,070\text{E-}1$	

### Schwingungsfrequenzen:

		Fehler	Literaturwert
$\tilde{\nu}_{01}$	214322,724 $\text{m}^{-1}$	$\pm 1,497\text{E+}0$	216981 $\text{m}^{-1}$
$\tilde{\nu}_{02}$	425996,813 $\text{m}^{-1}$	$\pm 9,964\text{E+}0$	

### Trägheitsmoment

		Fehler
$I_1$	1,45101E-46 $\text{kg}\cdot\text{m}^2$	$\pm 2,046\text{E-}49$
$I_2$	1,46501E-46 $\text{kg}\cdot\text{m}^2$	$\pm 2,446\text{E-}49$
$I_3$	1,46532E-46 $\text{kg}\cdot\text{m}^2$	$\pm 2,355\text{E-}49$

### Bindungsabstände

		Fehler	Literaturwert
$R_1$	1,12858E-10 m	$\pm 7,956\text{E-}14$	1,12832E-10 m
$R_2$	1,13401E-10 m	$\pm 9,466\text{E-}14$	
$R_3$	1,13413E-10 m	$\pm 9,113\text{E-}14$	

### Kraftkonstante

		Fehler
$K_1$	1,86E+03 $\text{Nm}^{-1}$	$\pm 2,594\text{E-}2$
$K_2$	7,34E+03 $\text{Nm}^{-1}$	$\pm 3,431\text{E-}1$

### Anharmonizität

		Fehler	Literaturwert
$\tilde{\nu}_{01}x_e$	1324,3175 $\text{m}^{-1}$	$\pm 5,202\text{E+}0$	1329 $\text{m}^{-1}$

## V Kritische Diskussion

Unsere Messfehler müsste eigentlich größer sein, da wir jedoch annehmen sollten, dass das FTIR-Spektrometer keine Messfehler macht liegen unsere Werte und die Literaturwerte eben auseinander.

Bei der Auswertung mit Gas mussten wir um genügend Messdaten auslesen zu können, den Empfindlichkeitsbereich der Peak-Suche herabsetzen. Das führte zwar an mehreren Messwerten, jedoch war manche davon, vor allem <sup>mit</sup> ~~bei~~ abnehmender Intensität schlechter und ungenauer.

Daraus und genau wegen der geringen Intensität im 1. Oberton schließen wir, dass das dort bestimmte  $B_0$  mit einem größeren Messfehler ist. Deshalb haben wir nur  $B_0$  am Grundton zur Berechnung der daraus folgenden Werte verwendet.

Bei der Bestimmung von  $B_2$  lässt sich in der Konstante erkennen, dass wir 2 Werte klammern mussten. Diese wurden für den Auswertest bestimmt.

## VI Zusatzfragen

Innhalb der einzelnen Banden spiegeln die Intensitäten im P- und R-Zweig die Rotationszahlen der Rotationszustände wieder. Der Q-Zweig ist nicht vorhanden, da er durch die Auswahlregeln nicht erlaubt ist (Wahrscheinlichkeit nahe 0). Durch das Übergangsdipolmoment wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit bestimmt. Bei einem harmonischen Oszillator ist diese Wahrscheinlichkeit für  $\Delta v \neq 1 = 0$ . Wegen der Anharmonizität des Potentials existieren für solche Übergänge auch Wahrscheinlichkeitswerte  $\neq 0$ . Die Intensität wird durch diese (geringe) Wahrscheinlichkeit gegeben.

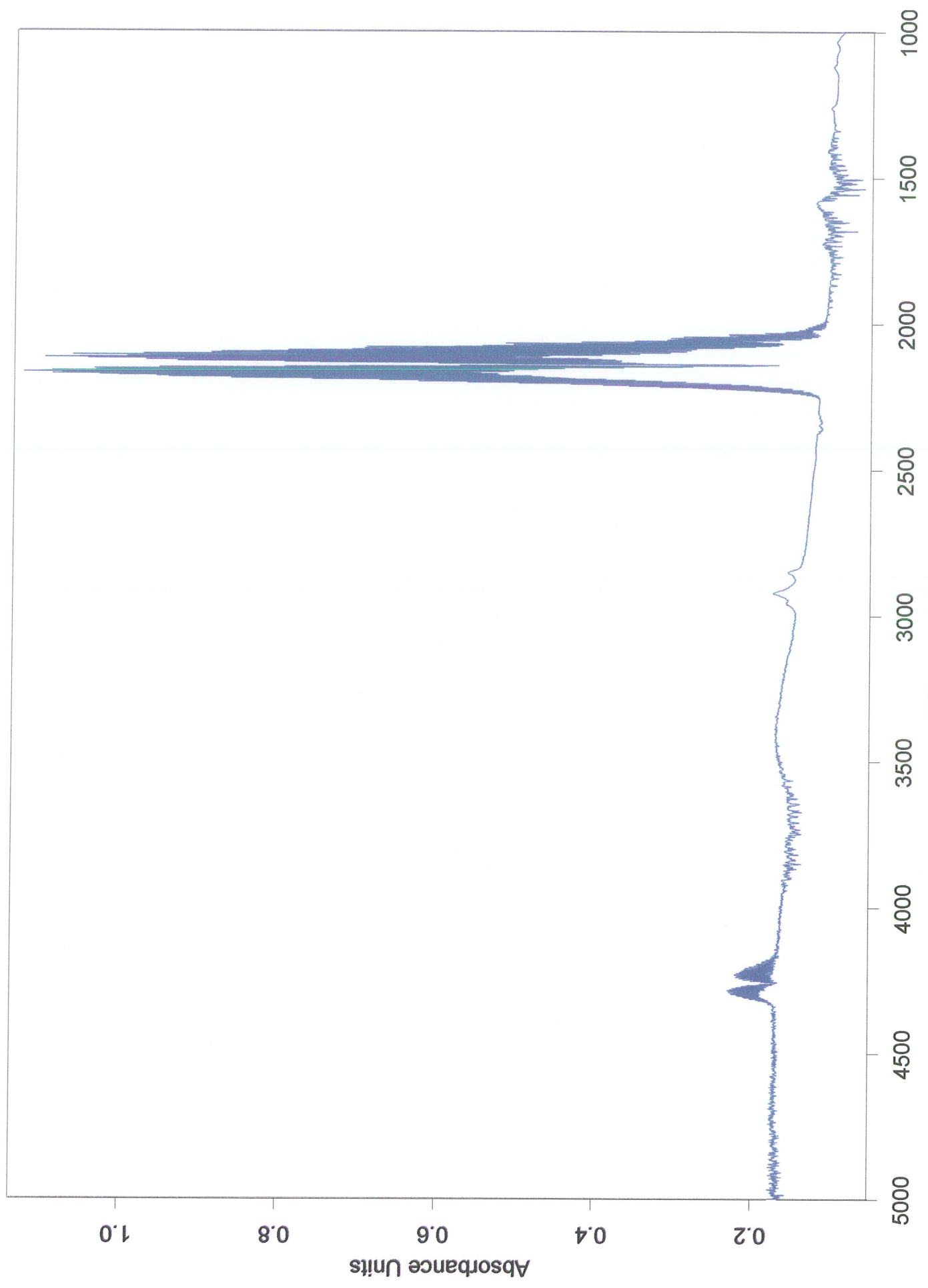
Im P-Zweig sind die Abstände größer als im R-Zweig. Dies liegt daran, dass sich die Bindungsabstände durch Zentrifugalkraft vergrößern. Diese steigt mit wachsender Wellenzahl, somit sinkt die Rotationskonstante und dadurch die Abstände der Peaks.

↳ Die hier beschriebene Zentrifugaldelung würde zu einem "Zusammenlaufen" der Peaks im R- und P-Zweig führen!

⇒ Der Effekt der Schwingungs-Rotationsskopplung überlagert

### VII Quellen dies!

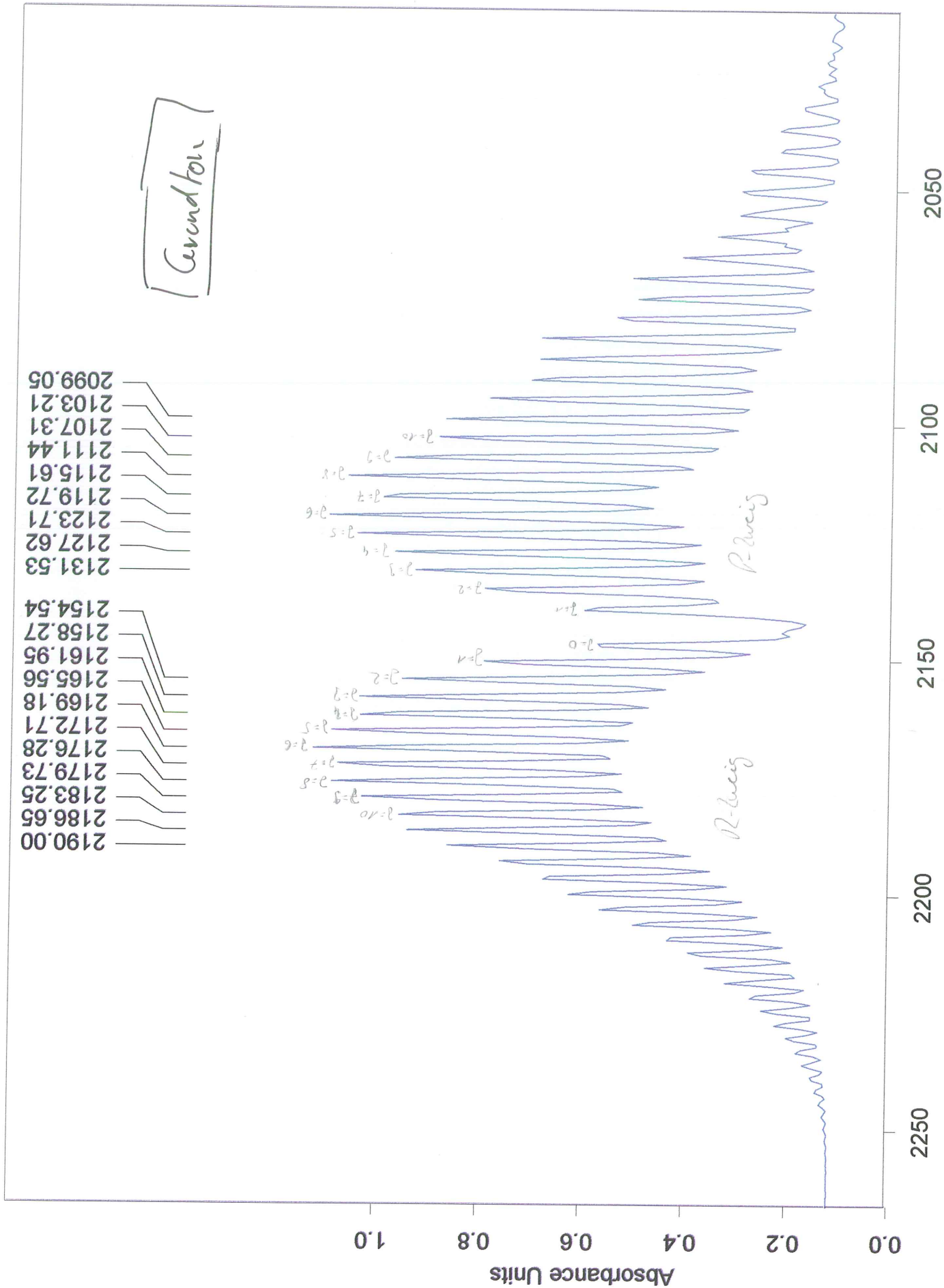
- Peter, W. Atkins, Julio de Paula, Physikalische Chemie, Wiley-VCH, 2007
- Karl Cammann, Instrumentelle Analytische Chemie, Spektrum, Heidelberg 2001
- Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Wiley-VCH, Erlangen 2004
- Vorlesungsunterlagen
- Vorratsanleihe
- CRC, Handbook of Chemistry and Physics, 91st Edition, 2010-2011



Seite 1 von 1

W

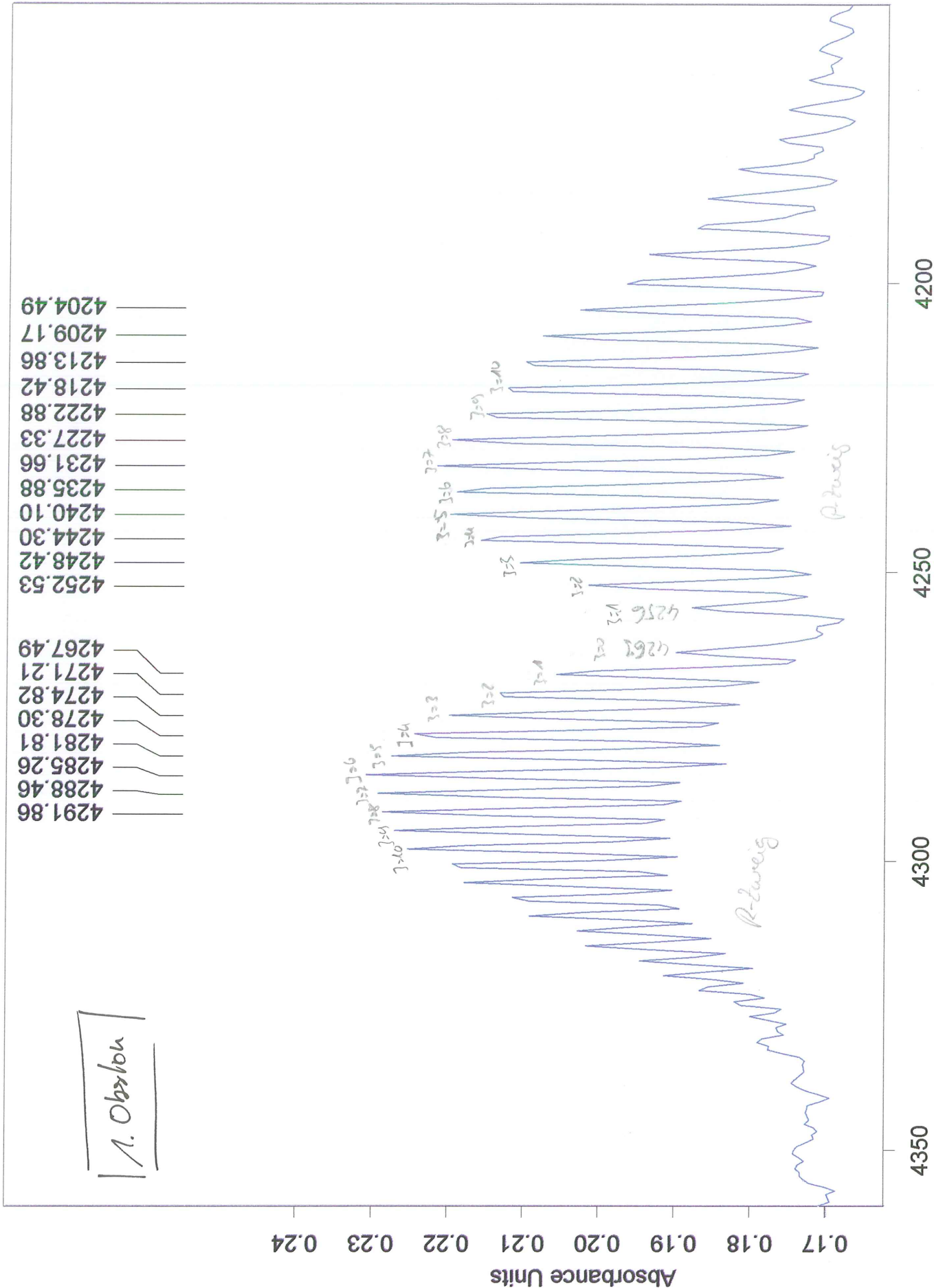
Cerundton



- 2190.00
- 2186.65
- 2183.25
- 2179.73
- 2176.28
- 2172.71
- 2169.18
- 2165.56
- 2161.95
- 2158.27
- 2154.54
- 2131.53
- 2127.62
- 2123.71
- 2119.72
- 2115.61
- 2111.44
- 2107.31
- 2103.21
- 2099.05

Wavenumber cm-1  
Seite 1 von 1





A. Oberholzer

Wellenzahl	Abs. Intensität	Rel. Intensität	Breite	Gefunden wenn Grenze <	Schulter
2240.177	0.127	0.001	1.859	0.133465	1
2237.433	0.129	0.002	2.009	0.202825	0
2234.643	0.134	0.002	1.925	0.205246	1
2231.761	0.139	0.003	2.035	0.293217	1
2228.902	0.144	0.003	1.989	0.287643	1
2225.946	0.151	0.004	2.108	0.360076	1
2222.997	0.162	0.003	2.056	0.337376	1
2219.949	0.176	0.004	2.134	0.365619	1
2216.814	0.199	0.004	2.274	0.357825	1
2213.486	0.263	0.003	2.450	0.338508	1
2209.938	0.402	0.005	2.398	0.490700	0
2206.629	0.488	0.006	2.161	0.624250	0
2203.360	0.565	0.009	2.095	0.890307	0
2200.082	0.632	0.012	2.072	1.184232	0
2196.769	0.695	0.016	2.124	1.549987	1
2193.368	0.768	0.021	2.161	2.048077	1
2189.997	0.854	0.028	2.179	2.818068	0
2186.647	0.941	0.040	2.316	3.925095	0
2183.245	0.969	0.041	2.262	4.068007	0
2179.730	1.026	0.049	2.283	4.807809	1
2176.277	1.083	0.062	2.417	6.119670	0
2172.711	1.085	0.065	2.369	6.437723	0
2169.180	1.117	0.078	2.508	7.763508	0
2165.555	1.086	0.078	2.465	7.711287	0
2161.954	1.044	0.076	2.442	7.517485	0
2158.270	1.023	0.098	2.634	9.739333	1
2154.536	0.951	0.105	2.726	10.406318	0
2150.734	0.802	0.094	2.737	9.344908	0
2146.750	0.567	0.112	3.267	11.121980	0
2139.676	0.605	0.144	3.429	14.203736	0
2135.519	0.795	0.134	3.016	13.206190	0
2131.534	0.924	0.133	2.884	13.142990	0
2127.621	0.962	0.126	2.746	12.449025	0
2123.712	1.035	0.137	2.789	13.542926	0
2119.715	1.089	0.171	2.969	16.866678	0
2115.606	1.016	0.183	3.086	18.134022	0
2111.436	1.061	0.184	3.050	18.154070	0
2107.308	0.968	0.169	3.000	16.750977	0
2103.209	0.891	0.160	2.970	15.852915	0
2099.046	0.862	0.180	3.123	17.819622	0
2094.801	0.791	0.160	3.115	15.800449	0
2090.509	0.711	0.159	3.228	15.733212	0
2086.146	0.680	0.159	3.270	15.740711	0
2081.799	0.686	0.163	3.253	16.078907	0
2077.519	0.559	0.125	3.141	12.374126	0
2073.269	0.506	0.111	3.146	10.961127	0
2068.990	0.515	0.125	3.338	12.336135	0
2064.619	0.413	0.090	3.431	8.859511	0

Seite 2  
↙

1. Oktober

Weizenzahl	Abs. Intensität	Kei. Intensität	Breite	Gefunden wenn	Grenze <	Schulter
4354.529	0.174	0.002	4.186	3.290105	0	0
4349.797	0.174	0.001	4.201	2.030624	0	0
4343.861	0.173	0.002	4.107	2.439365	0	0
4338.556	0.175	0.002	3.963	3.343091	0	0
4332.023	0.178	0.003	4.284	5.102963	0	0
4325.942	0.176	0.000	1.335	0.177177	0	0
4323.486	0.178	0.000	1.606	0.465727	1	1
4321.135	0.181	0.001	2.120	2.001127	1	1
4318.665	0.180	0.000	1.342	0.504434	1	1
4315.992	0.184	0.001	2.041	2.161018	1	1
4313.557	0.186	0.001	1.960	1.820606	0	0
4310.722	0.189	0.002	2.102	2.645507	1	1
4307.953	0.189	0.001	1.834	1.200807	1	1
4305.132	0.191	0.002	2.341	2.883004	0	0
4302.161	0.191	0.001	2.112	1.799508	1	1
4299.168	0.192	0.001	2.888	1.806312	0	0
4296.528	0.193	0.001	2.928	1.010998	0	0
4291.861	0.226	0.001	2.521	2.021179	0	0
4288.458	0.229	0.001	2.121	1.899927	0	0
4285.264	0.230	0.003	2.519	5.121312	0	0
4281.809	0.227	0.003	2.223	4.454822	1	1
4278.298	0.226	0.005	2.669	8.173191	0	0
4274.815	0.219	0.003	2.262	4.859103	1	1
4271.205	0.215	0.006	2.748	9.559004	0	0
4267.485	0.205	0.006	2.855	8.967105	1	1
4263.359	0.184	0.005	2.961	7.335289	1	1
4256.464	0.188	0.005	3.009	8.057791	0	0
4252.525	0.201	0.008	3.004	12.624107	0	0
4248.424	0.210	0.010	2.926	15.603638	0	0
4244.295	0.217	0.014	3.065	20.861465	0	0
4240.096	0.219	0.014	3.002	20.767672	0	0
4235.875	0.218	0.014	3.080	22.030521	0	0
4231.656	0.219	0.015	3.118	22.240473	0	0
4227.331	0.220	0.017	3.228	26.680416	0	0
4222.878	0.216	0.017	3.250	26.126760	0	0
4218.421	0.214	0.017	3.339	25.611582	0	0
4213.859	0.210	0.018	3.460	26.909845	0	0
4209.168	0.206	0.016	3.500	23.915590	0	0
4204.485	0.200	0.014	3.502	21.478903	0	0
4199.742	0.196	0.012	3.543	18.883583	0	0
4195.035	0.192	0.010	3.683	16.072031	0	0
4190.035	0.186	0.009	3.719	13.206411	0	0
4185.114	0.184	0.008	3.742	11.945556	0	0
4180.139	0.181	0.006	3.819	8.887304	0	0
4175.019	0.176	0.004	3.983	6.123238	0	0
4169.795	0.175	0.005	3.862	8.110437	0	0
4164.474	0.172	0.003	3.851	4.361320	0	0
4159.130	0.171	0.002	3.909	3.235291	0	0
4154.157	0.170	0.002	4.020	3.140677	0	0