

A5) - Absorptionspektroskopie:

durchgef. 4 (6 (10

abgegr. 11 (6 (10

Tan Reiner

Constantin Wohl

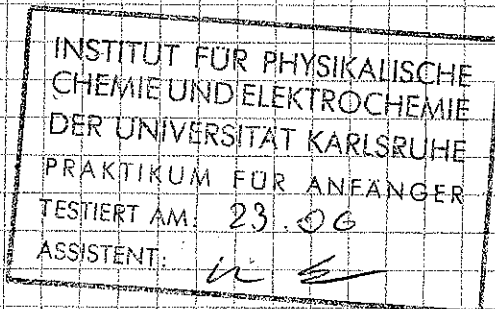
B-12

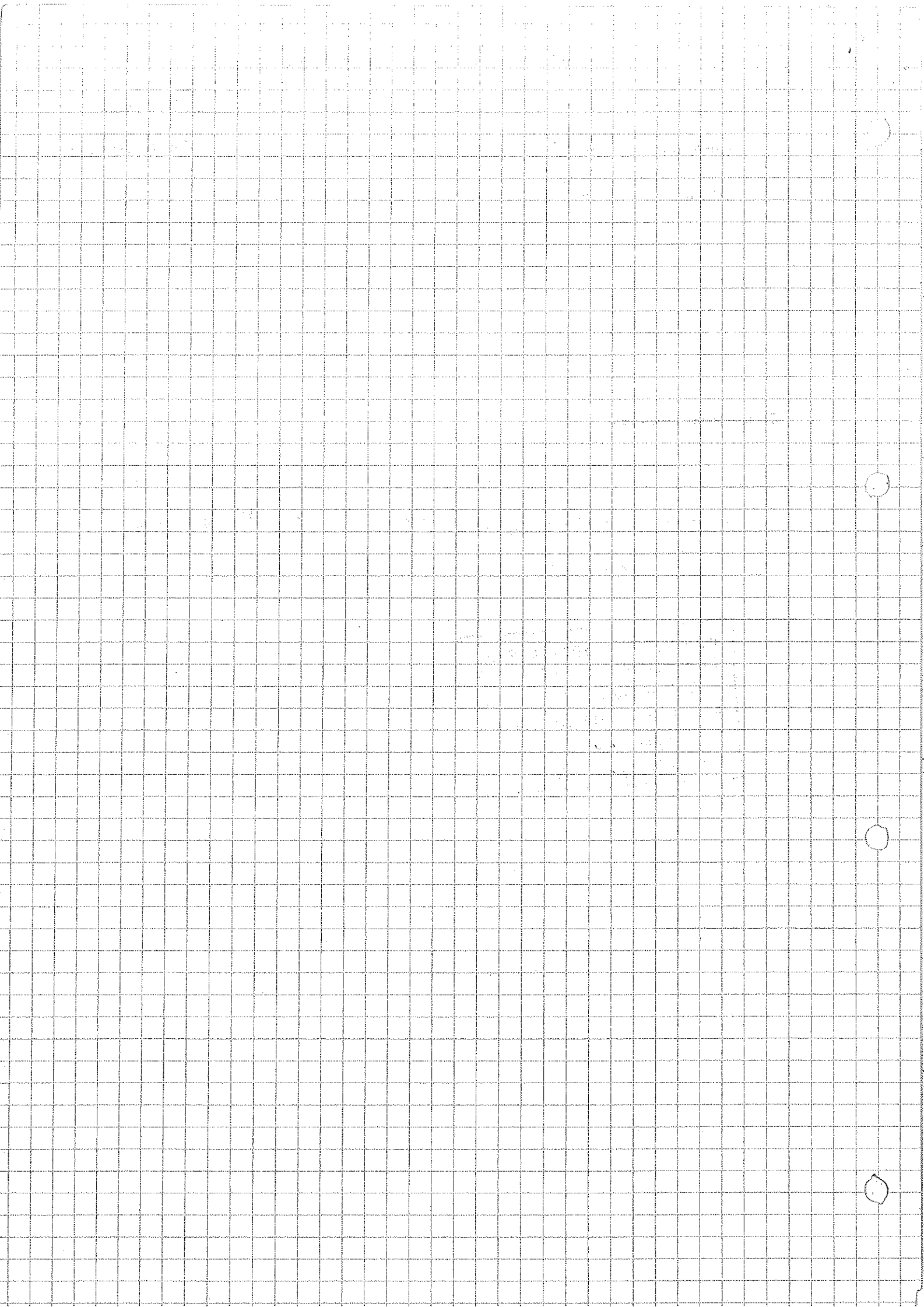
- Auswertung für B_2 wiederholen,
s. Anmerkungen im Protokoll

Kell

~~Bitte~~ wieder vorlesen

Werte für B_2 (I_2 , R_2) wurden mit Güte
verbessert, außerdem neuer Plot für die Bestimmung
von B_2 angehängt.





Grundlagen:

Spektroskopie:

Beschäftigt sich mit der Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung.

Spektren liefern charakteristische Informationen über den untersuchten Stoff.

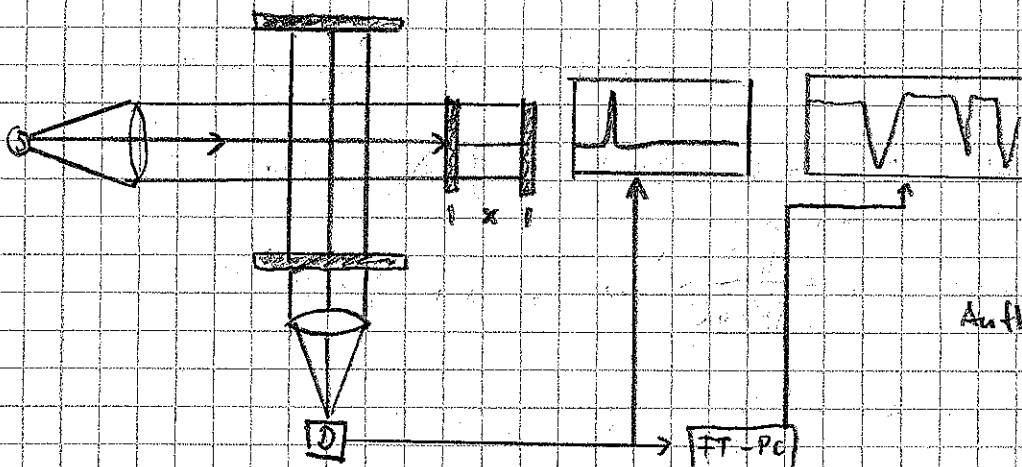
Klassisches Spektrometer:

Die Probe wird mit monochromem Licht bestimmter Intensität bestrahlt. Nach Austritt aus der Probe erfolgt Intensitätsbestimmung, woraus die Absorption bei bestimmten Wellenlängen bestimmt werden kann.

Fourier-Spektroskopie:

Polychromes Licht durchläuft ein Michelson-Interferometer und trifft dann auf die Probe.

Anhand der Position des beweglichen Spiegels treffen aufgrund von konstruktiver und destruktiver Interferenz unterschiedliche Frequenzen auf die Probe. Die Auftragung der Absorption erfolgt über den Abstand des Spiegels. Durch Fourier-Transformiert erhält man das Spektrum über die Wellenzahl.



Aufbau FT-IR-SM

Quantenmechanische Näherungen:

Absorption erfolgt über Änderung von Schwingungs- und Rotationszuständen des Stoffes.

Wir nähern die Schwingung durch einen harmonischen Oszillator (H.O.)

$$\text{Schrodinger-Gl. H.O. (SG)}: \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi(x) + \frac{k}{2} x^2 \psi(x) = E \psi(x)$$

⇒ physikalisch relevante Lsgs:

$$\text{Energielevels:} \quad E(v) = hc\tilde{\nu}_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad ; \quad v \in \mathbb{N}_0 \quad (*)$$

$$\text{klass. Schwingungsfreq:} \quad \tilde{\nu}_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Die Rotation wird durch einen starren Rotator (S.R.) beschrieben:

$$\text{SG SR:} \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left(\frac{1}{s_\theta} \partial_\theta (s_\theta \partial_\theta \psi) + \frac{1}{s_\theta^2} \partial_\phi^2 \psi \right) = E \psi(\theta, \phi)$$

Trägheitsmoment I

⇒ physikal. rel. Lsgs:

$$\text{Energie-EW:} \quad E(J) = hcB(J+1) \quad ; \quad J \in \mathbb{N}_0 \quad (**)$$

$$\text{Rotationskonstante:} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R^2}$$

Korrekturen:

Da der Oszillator eigentlich anharmonisch ist, führt man für die Gesamtenergie einen Korrektursummanden ein:

$$\frac{1}{hc} E(v, J) = \nu_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) + B_v J(J+1) + \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + J(J+1)$$

Die Sprünge der Energieniveaus genügen Auswahlregeln:

- Rotation: permanentes elektrisches Dipolmoment \Leftrightarrow polare Moleküle
- Schwingung: elektrisches Dipolmoment muss sich in Abhängigkeit des Mittelpunktsabstands ändern.
- $\Delta J = -1 \Rightarrow P$ -Zweig ; $\Delta J = +1 \Rightarrow R$ -Zweig
 $\Delta v = \pm 1$ bei Schwingung $\wedge \Delta J = \pm 1$ bei Rotation

Durchführung:

Es wurde mittels eines FT-IR-SM zunächst eine Hintergrundmessung durchgeführt, welche keine Hintergrundstrahlung detektierte. Danach wurde das Spektrum einer mit CO gefüllten Kuvette aufgezeichnet.

Auswertung:

(i) Für Spektren von Grund- und Oberton in P- und R-Zweigen siehe Abb 1-3

(ii) Für den Grundton gilt:

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

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

Ermittlung der Rotationskonstanten:

Es folgt für B_1 durch lineare Regression mit Origin (\rightarrow plot 1):

$$B_1 = (1,899 \pm 5,768 \cdot 10^{-4}) \frac{1}{\text{cm}}$$

für B_0' folgt (\rightarrow plot 2):

$$B_0' = (1,9160 \pm 5,536 \cdot 10^{-4}) \frac{1}{\text{cm}}$$

Für den Oberton gilt:

$$\tilde{\nu}_{R(J)} - \tilde{\nu}_{P(J)} = B_2 (4J+2)$$

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

Wie oben folgt für B_2 (siehe plot 3):

$$B_2 = (1,794 \pm 1,403 \cdot 10^{-4}) \frac{1}{\text{cm}} \quad (1,885 \pm 5,700 \cdot 10^{-4}) \text{ cm}^{-1}$$

Da kann was nicht stimmen

\rightarrow siehe Tabelle

(i)) Für B_0 wurden wegen der sichtbaren Nichtlinearität die letzten 4 Messwerte ausgeklammert (\rightarrow plot 4) und es ergibt sich nach plot 5:

$$B_0'' = (1,919 \pm 1,34 \cdot 10^{-3}) \frac{1}{\text{cm}}$$

Das Mittel (arithm.) der beiden B_0' , B_0'' ist:

$$B_0 = (1,917 \pm 9,468 \cdot 10^{-4}) \frac{1}{\text{cm}}$$

Mit $I_i = \frac{h}{8B_i \pi^2 c}$ folgt (\rightarrow Grundlagen):

$$I_0 = (1,450 \pm 1,209 \cdot 10^{-50}) \text{ kg m}^2$$

$$I_1 = (1,474 \pm 4,475 \cdot 10^{-50}) \text{ kg m}^2$$

$$I_2 = (1,560 \pm 1,270 \cdot 10^{-48}) \text{ kg m}^2 \quad (1,485 \cdot 10^{-46} \pm 4,493 \cdot 10^{-50}) \text{ kg m}^2$$

und aus $I = \mu R^2 \Leftrightarrow R = \sqrt{\frac{I}{\mu}}$ folgt:

$$R_0 = (1,132 \cdot 10^{-10} \pm 2,795 \cdot 10^{-4}) \text{ m} \checkmark$$

$$R_1 = (1,137 \cdot 10^{-10} \pm 1,727 \cdot 10^{-4}) \text{ m} \checkmark$$

$$R_2 = (1,170 \cdot 10^{-10} \pm 1,576 \cdot 10^{-3}) \text{ m} \quad (1,142 \cdot 10^{-10} \pm 1,727 \cdot 10^{-4}) \text{ m}$$

(ii) Es gilt: $\frac{1}{2} (\tilde{v}_{R(j-1)} + \tilde{v}_{R(j)}) = \tilde{v}_{02} + \text{const } J^2$

Eine Auftragung in Origin (\rightarrow plot 6) liefert den Achsenabschnitt:

$$\tilde{v}_{02} = (4260,619 \pm 0,00541) \frac{1}{\text{cm}}$$

Außerdem gilt: (\rightarrow Grundlagen):

$$\tilde{v}_{01} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Leftrightarrow k = \mu (2\tilde{v}_{01} \pi c)^2$$

$$\Rightarrow k = (1,857 \cdot 10^3 \pm 1,274 \cdot 10^{-2})$$

(iv) Es gilt: $\frac{1}{2} (\tilde{v}_{R(j-1)} + \tilde{v}_{R(j)}) = \tilde{v}_{02} + \text{const } J^2$

Ähnlich wie in (ii) wurden Werte wegen Nichtlinearität ausgeklammert

(\rightarrow plot 7). Aus plot 8 liefert Origin:

$$\tilde{v}_{02} = (2193,177 \pm 0,01471) \frac{1}{\text{cm}}$$

(iv) weiter gilt: $\tilde{\nu}_{02} = 2\tilde{\nu}_{01} - 2\tilde{\nu}_{01} \chi_e$

$$\Leftrightarrow \tilde{\nu}_{01} \chi_e = \frac{\tilde{\nu}_{01}}{2} - \frac{1}{2} \tilde{\nu}_{02}$$

also ist die Anharmonizität ~~von~~ $\tilde{\nu}_{01} \chi_e$:

$$\tilde{\nu}_{01} \chi_e = (12,868 \pm 0,02005)$$

(v) Der Ausstieg eines Zweiges vom R-Zweig aus erklärt sich durch größer werdende Differenzen der Rotationsniveaus; der weitere Abfall aufgrund einer Boltzmann-Verteilung: (\Rightarrow hohe Rotationszustände werden nicht besetzt).

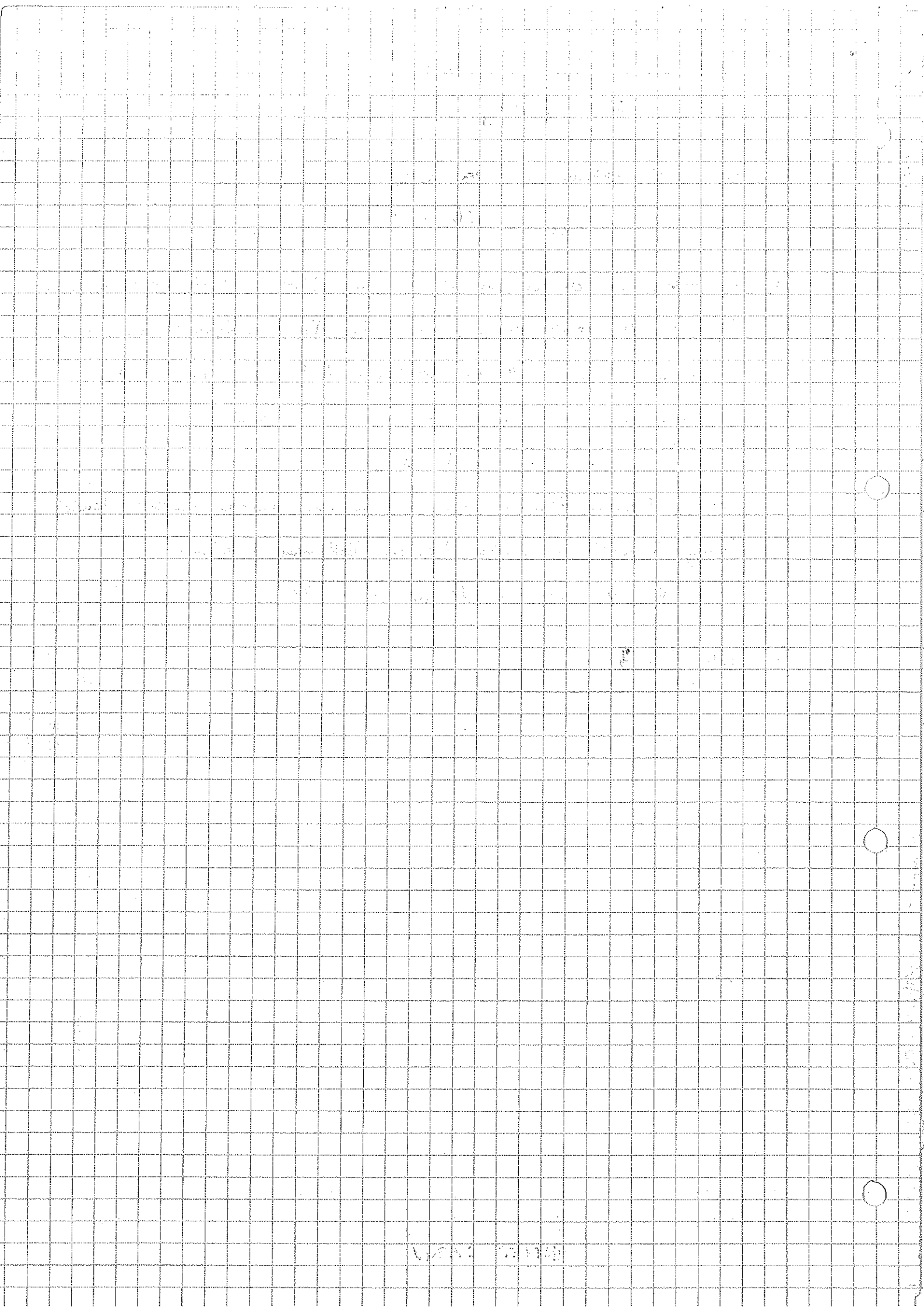
Die Asymmetrie von R- bzgl. R-Zweig erklärt sich durch:

$$\Delta J_R = +1 \quad \text{und} \quad \Delta J_P = -1$$

und der Tatsache, dass es sich eigentlich um einen anharmon. Oszillator handelt.
Beringe Intensität des Overtons folgt aus Boltzmann-Verteilung:

($\nu: 0 \rightarrow 1$ sehr viel häufiger als $\nu: 0 \rightarrow 2$)

(vi) siehe Tab. 3



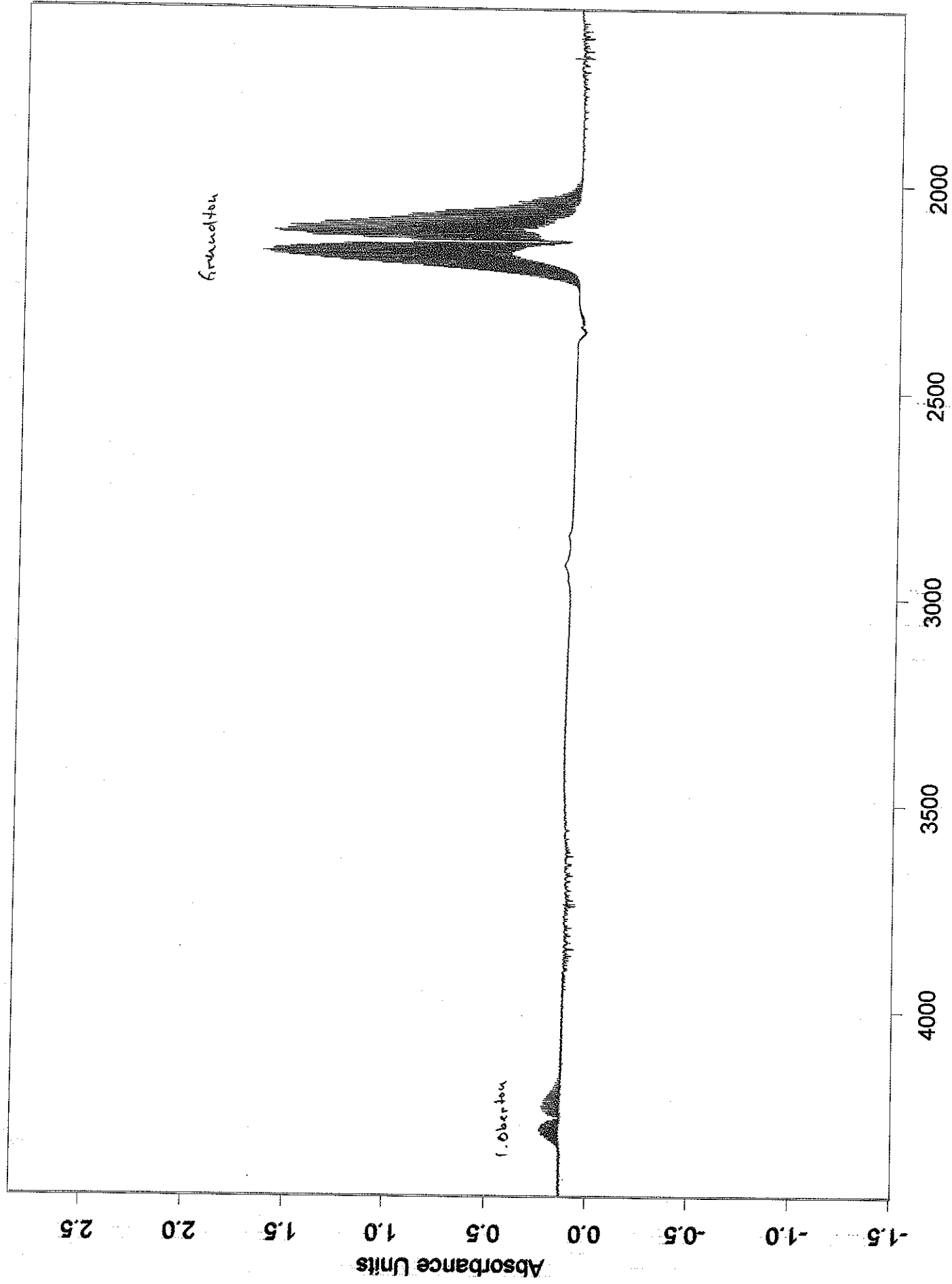


Abb 1

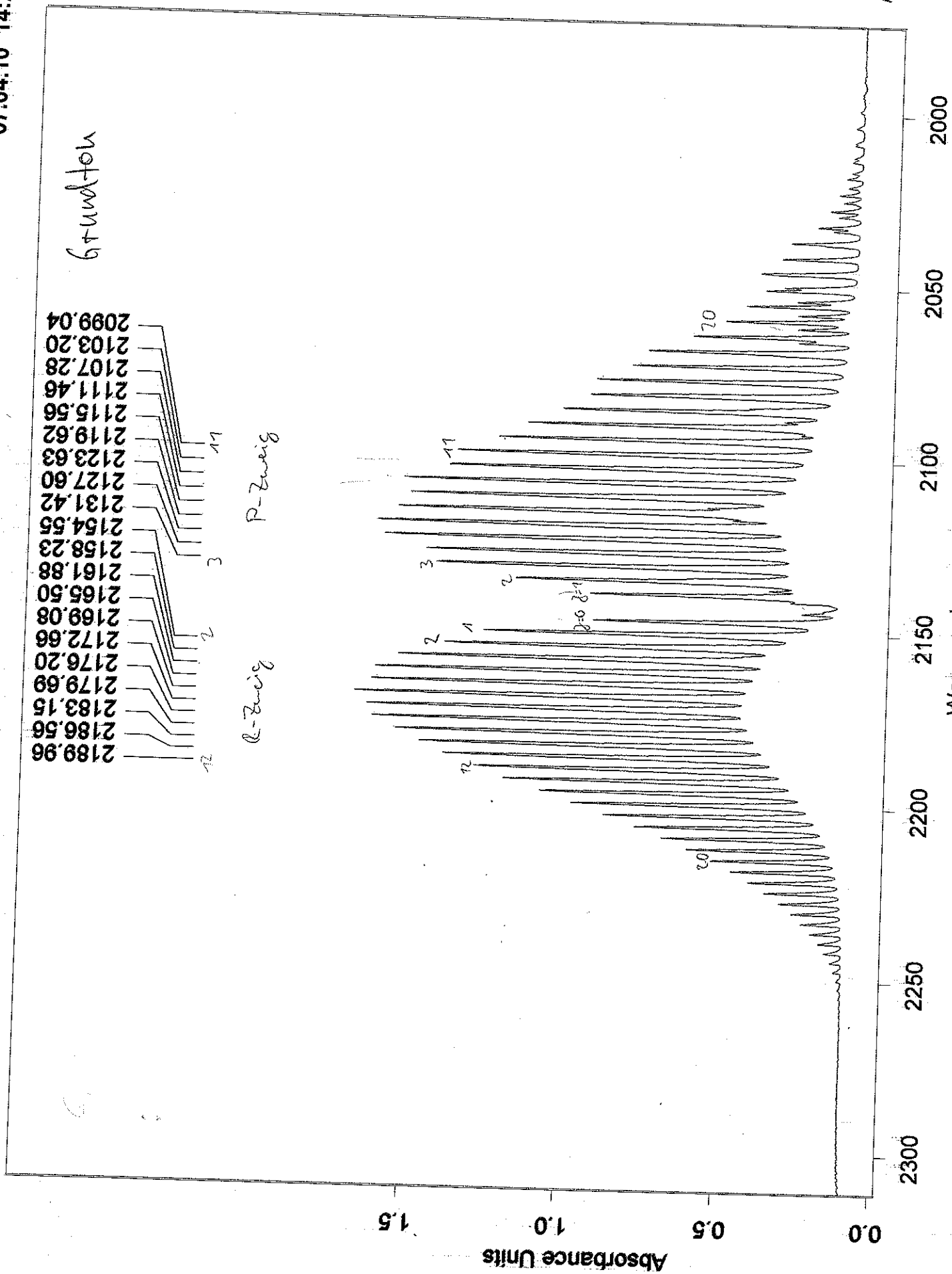


Abb 2

	weitzah	Aos. Intensitat	Rel. Intensitat	Breite	Gefunden wenn Grenze <	Schulter
	2236.4053	0.205	0.096	0.7219	6.039638	0
	2233.5773	0.235	0.124	0.7226	7.792457	0
	2230.7338	0.268	0.155	0.7558	9.721226	0
	2227.8316	0.308	0.191	0.7711	11.974952	0
	2224.8962	0.355	0.233	0.7862	14.654387	0
	2221.9041	0.407	0.279	0.8055	17.492664	0
	2218.8809	0.466	0.328	0.8274	20.571724	0
	2215.8306	0.533	0.384	0.8540	24.111872	0
	2212.7219	0.610	0.446	0.8745	28.017553	0
	2209.5876	0.691	0.510	0.9011	32.030834	0
	2206.4109	0.781	0.580	0.9206	36.406788	0
	2203.1965	0.878	0.652	0.9387	40.901207	0
	2199.9435	0.981	0.728	0.9562	45.678154	0
	2196.6547	1.085	0.803	0.9785	50.373833	0
	2193.3197	1.196	0.883	0.9896	55.404442	0
	2189.9608	1.294	0.949	1.0122	59.524487	0
	2186.5639	1.394	1.020	1.0221	63.954048	0
	2183.1484	1.478	1.079	1.0449	67.691315	0
	2179.6875	1.551	1.130	1.0466	70.865990	0
	2176.1948	1.625	1.183	1.0414	74.216309	0
	2172.6640	1.648	1.208	1.0534	75.743217	0
	2169.0844	1.682	1.588	1.0758	99.916275	0
	2165.5018	1.637	1.207	1.0711	75.783737	0
	2161.8838	1.625	1.236	1.0619	76.352417	0
	2158.2327	1.546	1.184	1.0468	72.917183	0
	2154.5478	1.411	1.063	1.0228	65.222710	0
	2150.7698	1.275	0.994	0.9863	60.911808	0
	2147.1261	0.929	0.713	0.9759	43.579197	0
	2144.2487	0.257	0.099	0.6282	6.085207	0
	2139.4516	0.942	0.697	0.9298	41.060734	0
	2135.5162	1.186	0.919	0.9938	55.326775	0
	2131.4239	1.441	1.159	1.0522	71.454239	0
	2127.6018	1.466	1.170	1.1076	72.360779	0
	2123.6344	1.602	1.286	1.0751	79.857536	0
	2119.6225	1.630	1.490	1.1210	93.318977	0
	2115.5556	1.561	1.186	1.0609	74.297348	0
	2111.4587	1.522	1.161	1.1605	71.165802	0
	2107.2794	1.554	1.236	1.0715	77.562157	0
	2103.2012	1.410	1.123	1.0518	70.447510	0
	2099.0419	1.374	1.109	1.0412	69.639336	0
	2094.8261	1.245	1.007	1.0209	63.186298	0
	2090.5908	1.152	0.916	0.9809	57.410744	0
	2086.3190	1.052	0.826	0.9795	51.881733	0
	2082.0175	0.959	0.773	1.2773	48.557980	0
	2077.6223	0.944	0.782	0.9152	49.147896	0
	2073.3421	0.827	0.680	0.9183	42.706127	0
	2068.9667	0.784	0.646	0.9260	40.589375	0
	2064.5178	0.640	0.507	0.8479	31.828068	0

$\tilde{\nu}_p(20)$

$\tilde{\nu}_p(17)$

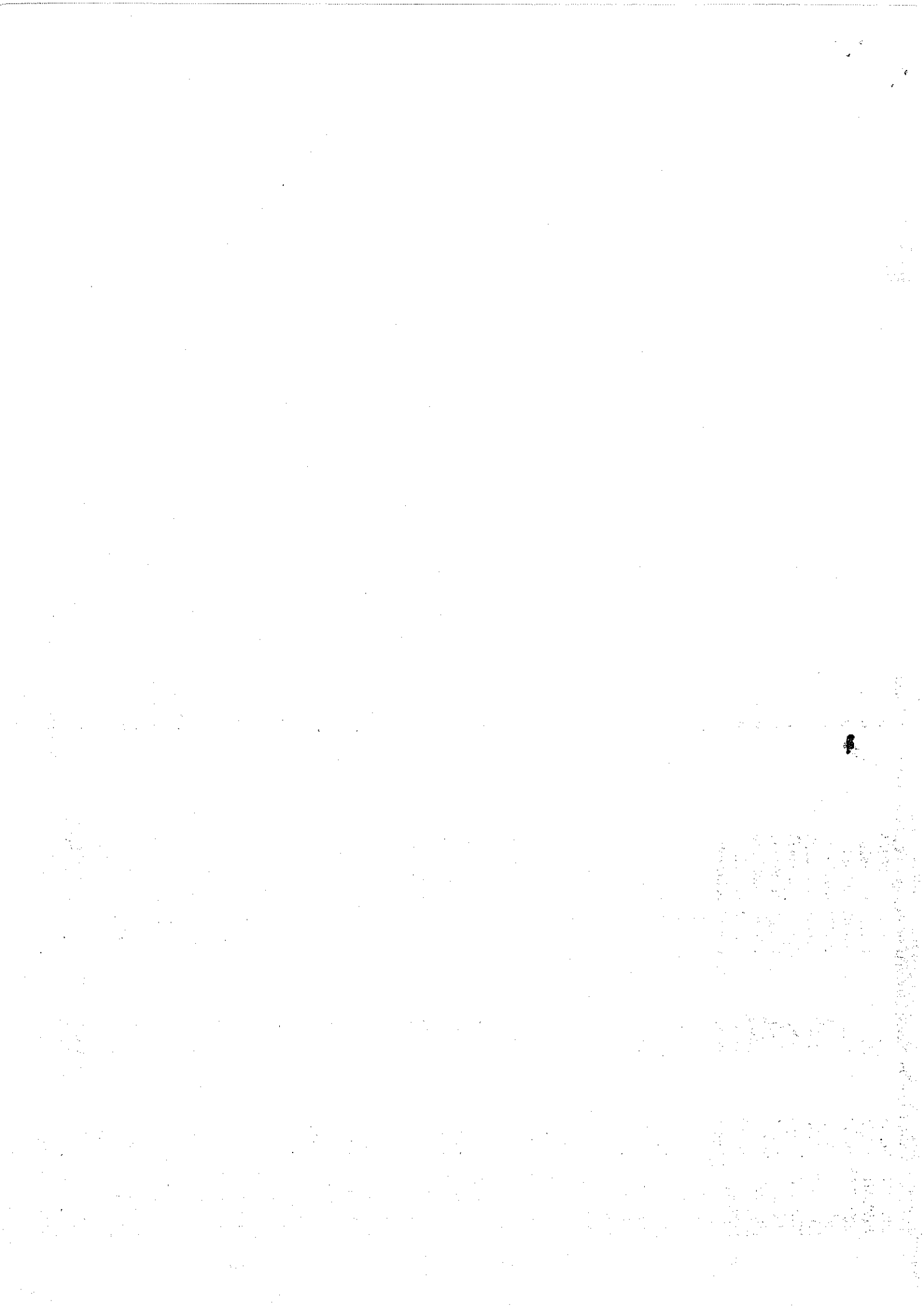
$\tilde{\nu}_p(2)$

$\tilde{\nu}_p(0)$

$\tilde{\nu}_p(1)$

$\tilde{\nu}_p(3)$

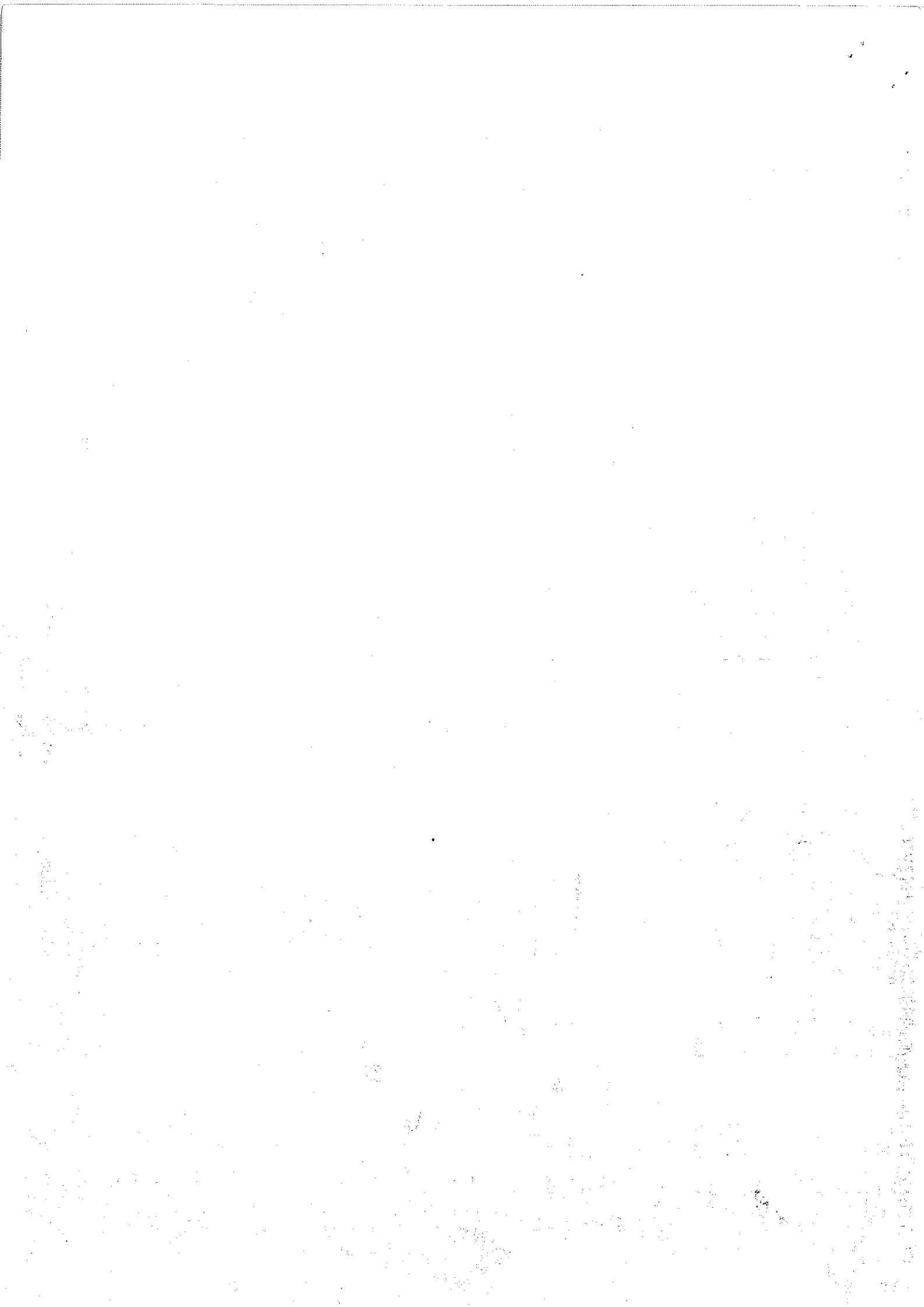
$\tilde{\nu}_p(11)$



2/2

GT

Wellenzahl	Abs. Intensität	Rel. Intensität	Breite	Gefunden wenn Grenze <	Schulter
2060.0346	0.535	0.402	0.7669	25.180285	0
2058.0617	0.295	0.150	0.6416	9.215426	0
2055.5252	0.463	0.330	0.6906	20.756411	0
2054.0856	0.299	0.121	0.5503	6.637017	0
2051.0000	0.405	0.288	1.4751	18.030220	0
2046.0981	0.418	0.306	1.0084	19.254473	0
2041.8423	0.354	0.246	0.7640	15.461433	0
2037.2374	0.324	0.218	0.9310	13.687716	0
2032.5582	0.242	0.137	0.7162	8.573422	0
2027.8459	0.201	0.097	0.6932	6.067749	0



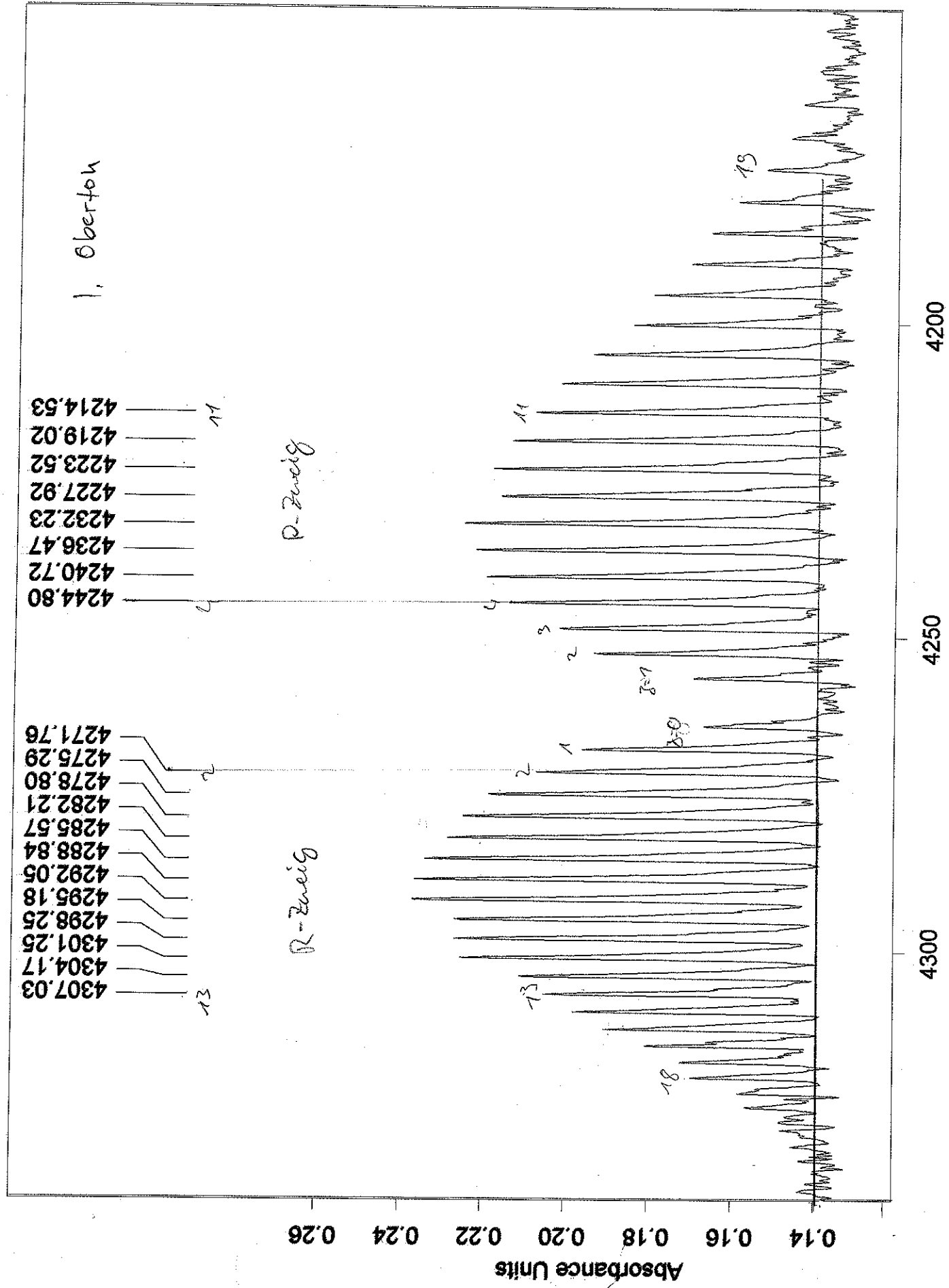
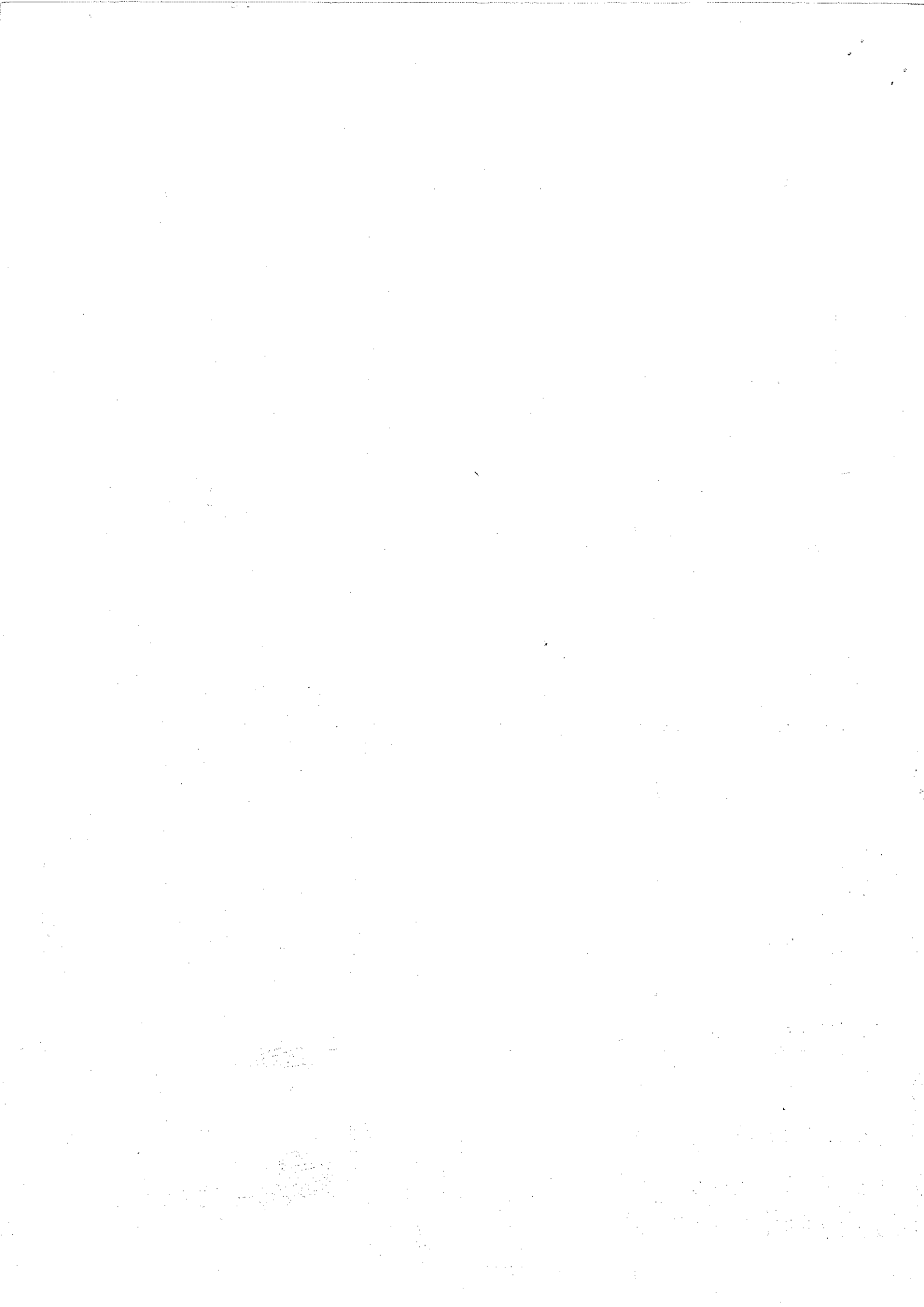


Abb 3





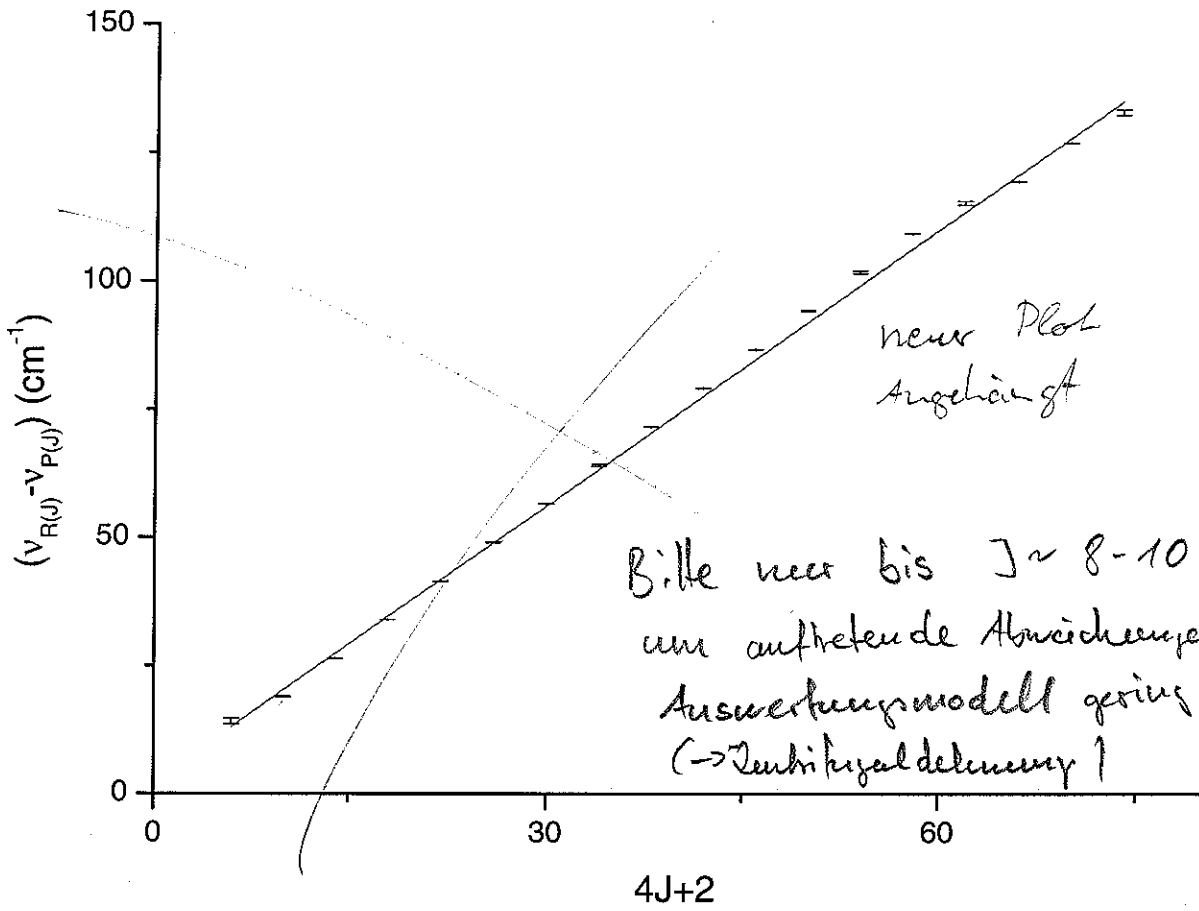
Grundton: (Tabelle 1)

j	$\tilde{v}(j)$	Fehler	$\tilde{v}(j)$	Fehler
0	2147,1261	0,9759		
1	2150,7698	0,9863	2139,4516	0,9298
2	2154,5478	1,0228	2135,5162	0,9938
3	2158,2327	1,0468	2131,4239	1,0522
4	2161,8838	1,0619	2127,6018	1,1076
5	2165,5018	1,0711	2123,6344	1,0751
6	2169,0844	1,0758	2119,6225	1,121
7	2172,664	1,0534	2115,5556	1,0609
8	2176,1948	1,0414	2111,4587	1,1605
9	2179,6875	1,0466	2107,2794	1,0715
10	2183,1484	1,0449	2103,2012	1,0518
11	2186,5639	1,0221	2099,0419	1,0412
12	2189,9608	1,0122	2094,8261	1,0209
13	2193,3197	0,9896	2090,5908	0,9809
14	2196,6547	0,9785	2086,319	0,9795
15	2199,9435	0,9562	2082,0175	1,2773
16	2203,1965	0,9387	2077,6223	0,9152
17	2206,4109	0,9206	2073,3421	0,9183
18	2209,5876	0,9011	2068,9667	0,926
19	2212,7219	0,8745	2064,5178	0,8479
20	2215,8306	0,854	2060,0346	0,7669

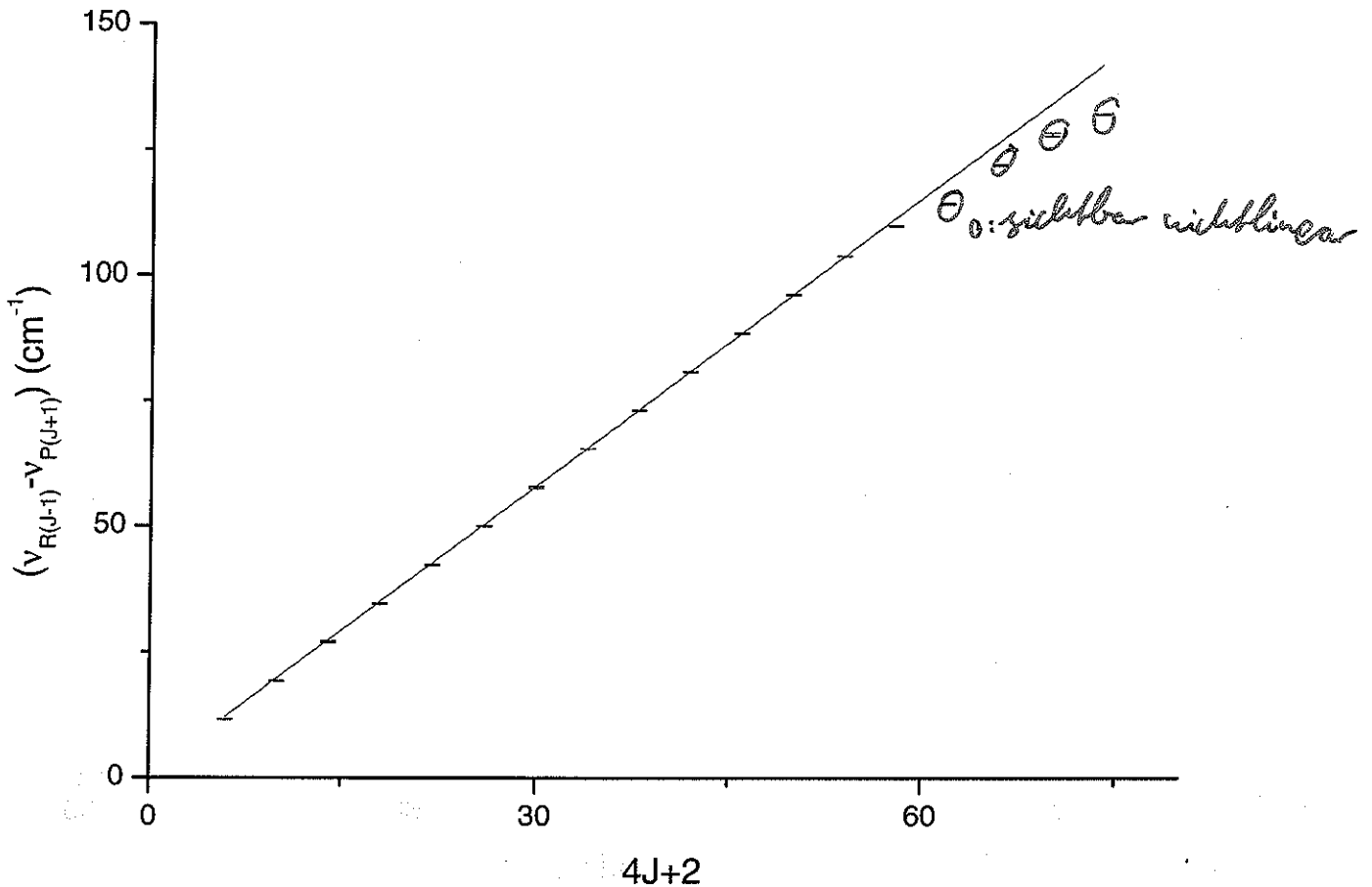
1. Oberton: (Tabelle 2)

j	$\tilde{v}(j)$	Fehler	$\tilde{v}(j)$	Fehler
0	4264,4016	1,008		
1	4268,1068	0,9576	4256,7343 4254,0034	0,91730 in der Zeile verrutscht... 0,4036
2	4271,7569	1,0934	4252,853	0,9888
3	4275,2914	1,0562	4248,8863	1,0051
4	4278,7968	0,9217	4244,8025	0,91
5	4282,2102	1,0247	4240,7233	0,9654
6	4285,5652	0,9227	4236,466	1,0266
7	4288,8401	0,9369	4232,2298	0,9243
8	4292,0525	0,8976	4227,9236	1,1282
9	4295,1783	0,9144	4223,5201	0,9452
10	4298,2531	0,8958	4219,0229	0,9443
11	4301,2543	0,9419	4214,5275	0,9734
12	4304,1691	0,9552	4209,8811	1,0681
13	4307,0311	0,7663	4205,2384	1,0274
14	4309,8139	0,9137	4200,482	0,9539
15	4312,5912	1,035	4197,3061	0,6676
16	4315,1968	1,0676	4195,6848	1,0506
17	4317,755	0,8147	4190,7469	0,8568
18	4320,2162	0,8967	4187,2798	1,4087
19			4185,7986	0,7798

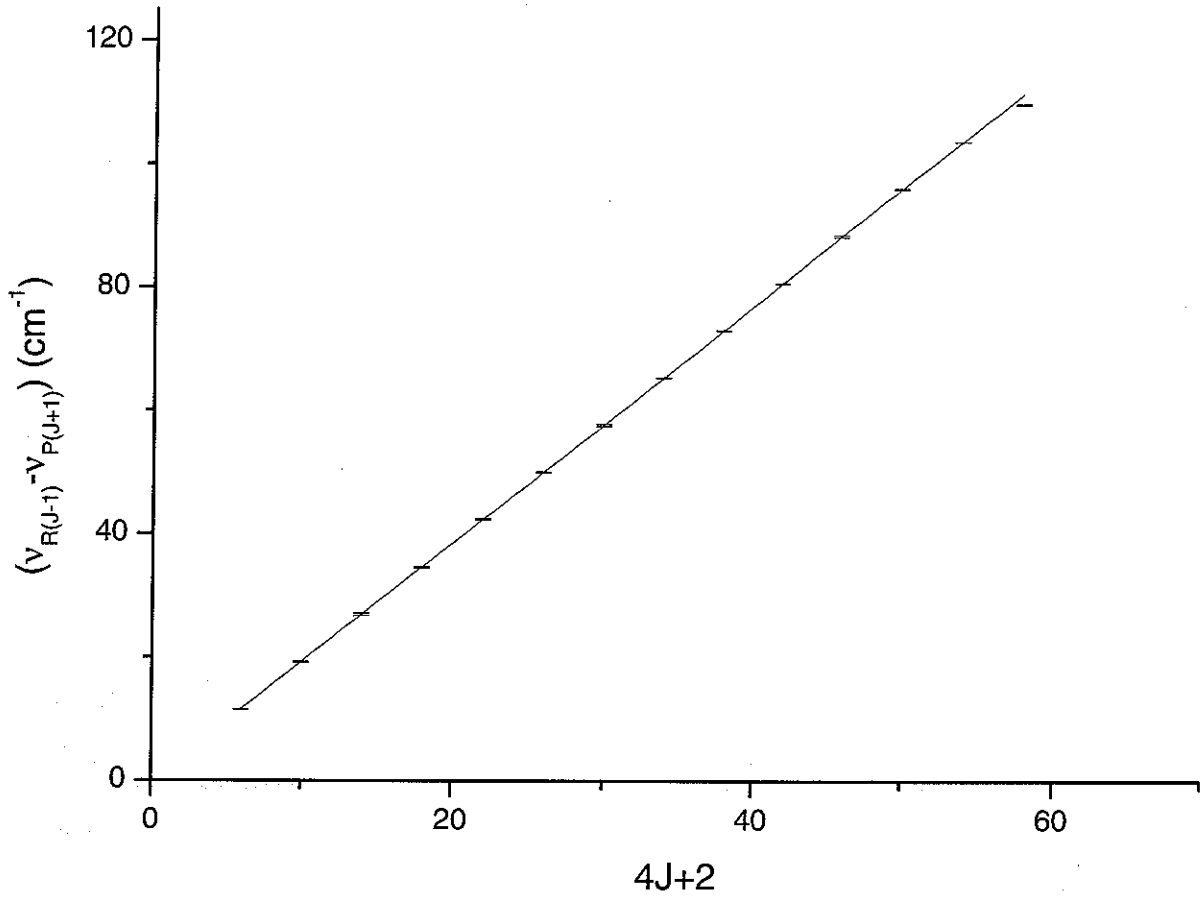
Plot 3



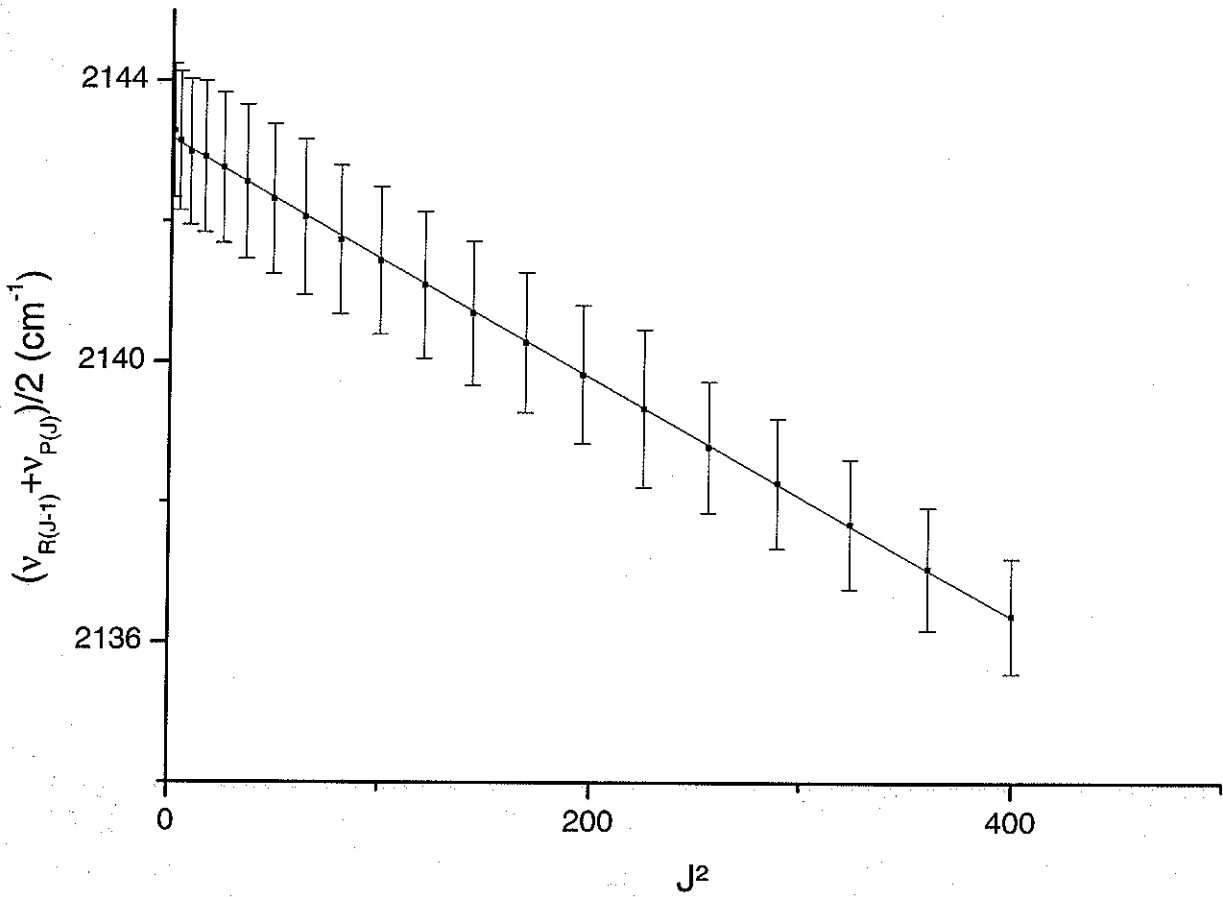
Plot 4



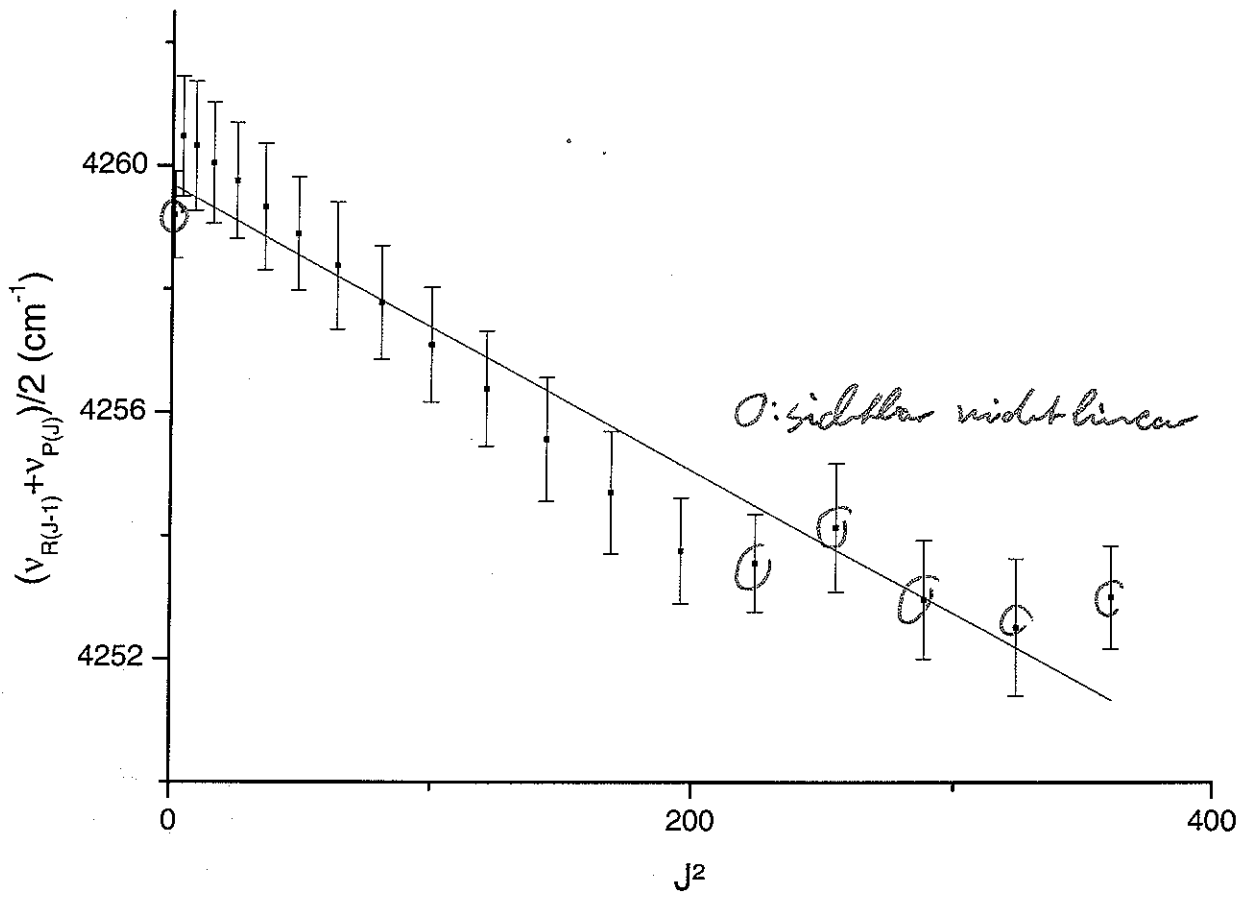
Plot 5



Plot 6



Plot 7



Plot 8

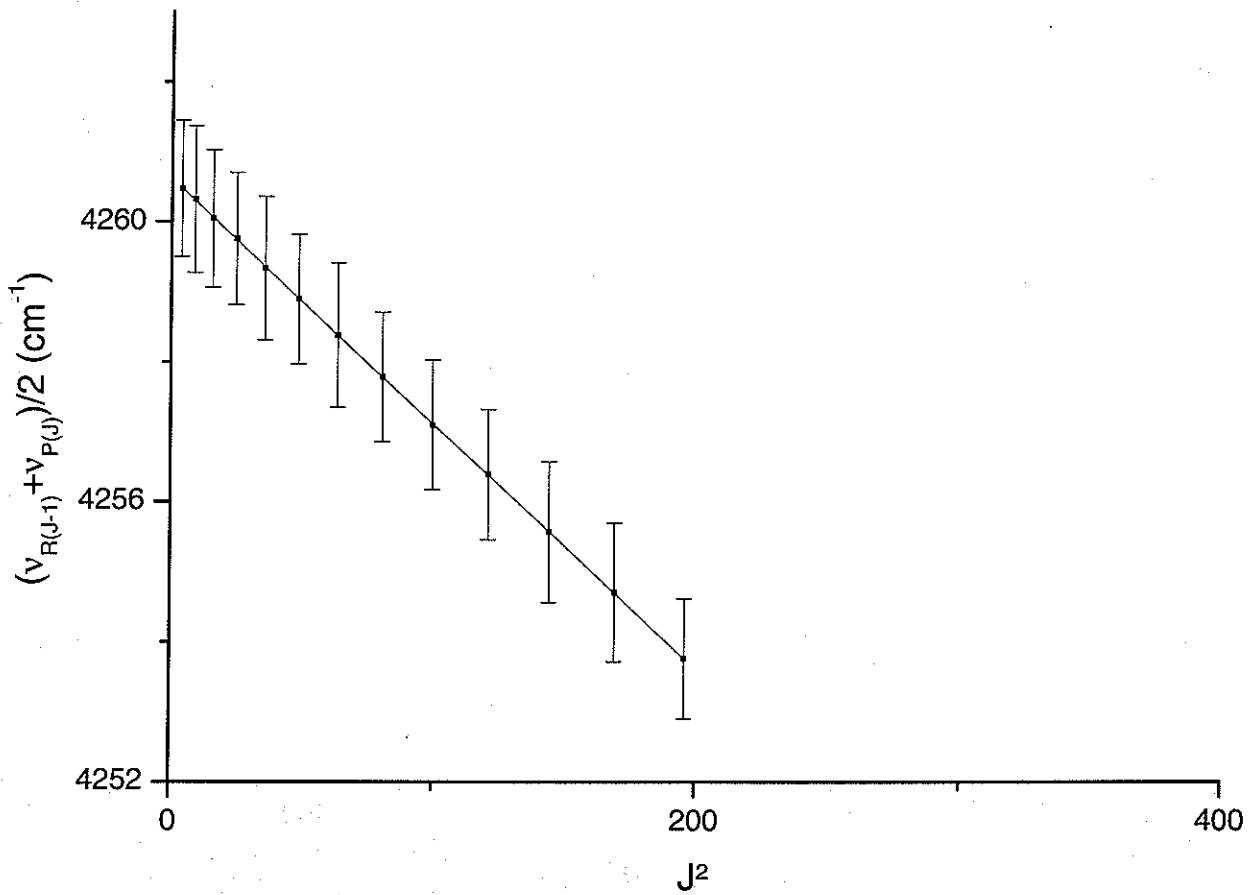


Tabella 3

Größe	Messwert	Literaturwert	Abweichung Messwert/ Literaturwert
$B_0(\text{Grundton})$	$(1,916 \pm 5,536 \cdot 10^{-4}) \text{ cm}^{-1}$	✓ —	
$B_0(\text{oberton})$	$(1,913 \pm 1,340 \cdot 10^{-3}) \text{ cm}^{-1}$	✓ —	
$B_0(\text{Mittelwert})$	$(1,917 \pm 2,468 \cdot 10^{-4}) \text{ cm}^{-1}$	✓ $1,92131 \text{ cm}^{-1}$ (1)	0,2555 %
B_1	$(1,833 \pm 5,768 \cdot 10^{-4}) \text{ cm}^{-1}$ $(1,985 \pm 3,700 \cdot 10^{-4}) \text{ cm}^{-1}$	✓	
B_2	$(1,794 \pm 1,403 \cdot 10^{-4}) \text{ cm}^{-1}$		
I_0	$(1,460 \cdot 10^{-46} \pm 7,203 \cdot 10^{-50}) \text{ kg} \cdot \text{m}^2$	$1,450 \cdot 10^{-46} \text{ kg}^2$ (2)	0,7226 %
I_1	$(1,474 \cdot 10^{-46} \pm 4,475 \cdot 10^{-50}) \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ $(1,495 \cdot 10^{-46} \pm 4,433 \cdot 10^{-50}) \text{ kg} \cdot \text{m}^2$		
I_2	$(1,566 \cdot 10^{-46} \pm 1,270 \cdot 10^{-48}) \text{ kg} \cdot \text{m}^2$		
R_0	$(1,132 \cdot 10^{-10} \pm 2,795 \cdot 10^{-14}) \text{ m}$	✓ $1,128 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ (3)	0,3546 %
R_1	$(1,137 \cdot 10^{-10} \pm 1,727 \cdot 10^{-14}) \text{ m}$ $(1,142 \cdot 10^{-10} \pm 1,727 \cdot 10^{-14}) \text{ m}$	✓	
R_2	$(1,170 \cdot 10^{-10} \pm 4,576 \cdot 10^{-13}) \text{ m}$		
$\bar{\nu}_{01}$	$(2143,10 \pm 1,471 \cdot 10^{-2}) \text{ cm}^{-1}$	✓ 2143 cm^{-1} (4)	0% (bei gleichen gültigen Ziffern)
$\bar{\nu}_{02}$	$(4260,62 \pm 5,410 \cdot 10^{-3}) \text{ cm}^{-1}$	✓	
k	$(1,952 \cdot 10^3 \pm 1,274 \cdot 10^{-2}) \frac{\text{N}}{\text{m}}$	$1,956 \cdot 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}}$ ✓ (5)	0,05388 %
$\bar{\nu}_{01} \cdot k$	$(12,87 \pm 1,201 \cdot 10^{-2}) \text{ cm}^{-1}$	✓	

Die Messwerte sind sehr präzise am Literaturwert,
zumindest die Messwerte des Grundzustandes, zu dem angelegten
Zuständen wurden leider keine Literaturwerte gefunden.

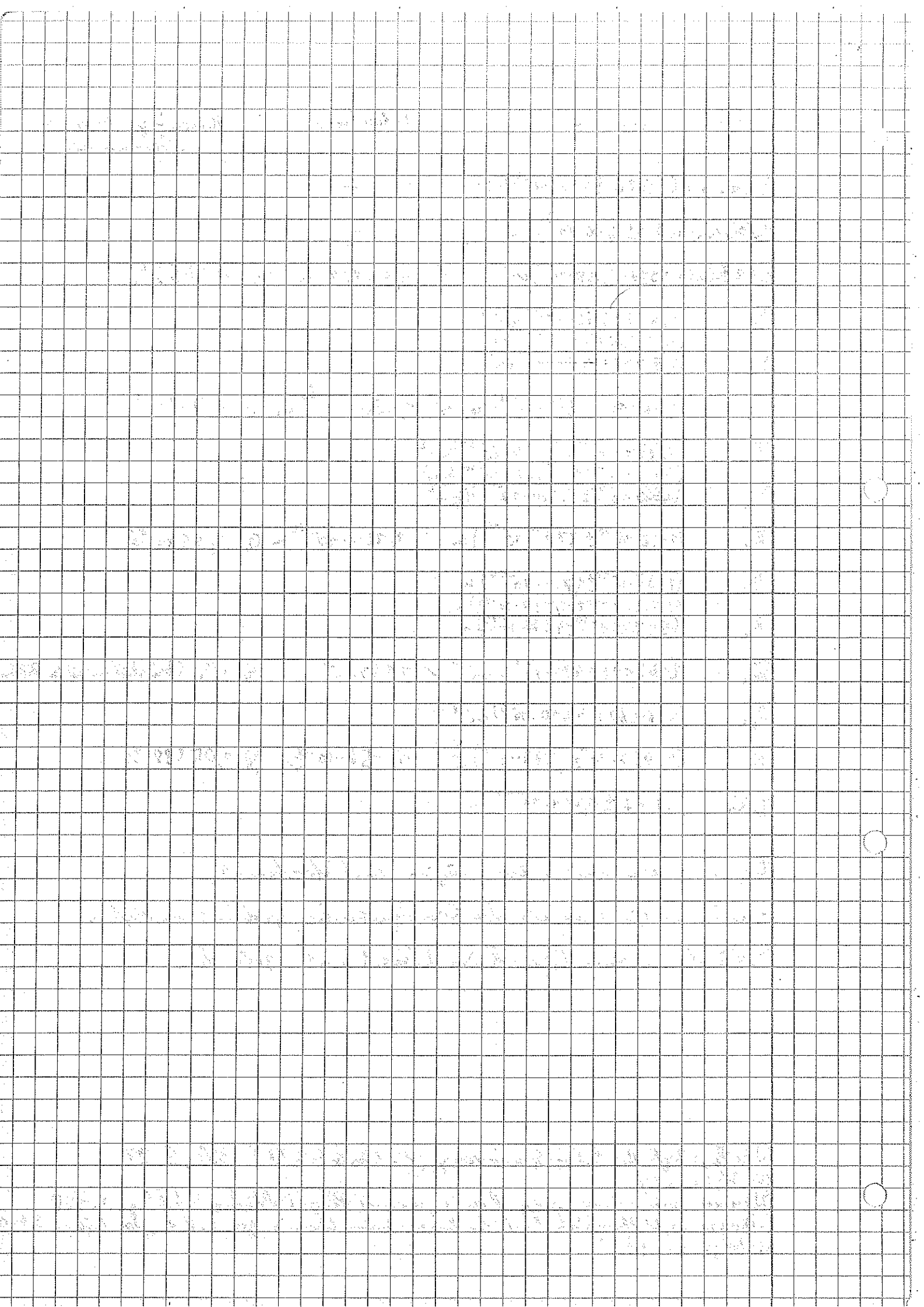
(1) Hollas: High Resolution Spectroscopy, John Wiley & Sons Ltd 1998, S. 97

(2) Feilcke aus (3)

(3) Husheer, Koster: Organische Chemie, Harper College Publishers, 4. Auflage, S. 490

(4) Hollmann, Willberg: Lehrbuch der Organischen Chemie, Grosse Verlag, 10. Auflage S. 838

(5) Feilcke aus (1)



Plot 3 (new)

