



Technische Universität Darmstadt
Fachbereich Physik
Institut für Festkörperphysik

Versuch 1.8:

**Infrarot-
Spektroskopie**

Praktikum für Fortgeschrittene

Von

Isabelle ZIENERT
(1206586)

&

Mischa HILDEBRAND
(1270606)

24. November 2008

Versuchsleiter: Sebastian Schramm

Diese Ausarbeitung wurde von Isabelle Zienert und Mischa Hildebrand eigenständig erstellt.
Eventuell aus anderen Quellen entnommene Zitate sind immer eindeutig als solche
gekennzeichnet und im Literaturverzeichnis gelistet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Überblick	3
2	Theoretischer Hintergrund	3
2.1	Infrarotstrahlung	3
2.2	Rotation und Schwingung eines Moleküls	4
3	Versuchsaufbau	6
3.1	Michelson-Interferometer und Messvorrichtung	6
3.2	Apodisierung	7
4	Durchführung und Auswertung	8
4.1	Die Spektren von Luft und Stickstoff	8
4.2	Analyse verschiedener Gase	12
4.2.1	Einsatzbereich der Glasküvette	12
4.2.2	Untersuchung der Gasspektren	13
4.3	Vergleich unterschiedlicher Apodisierungen	16
4.4	Analyse verschiedener Gläser	17
4.5	Bestimmung der Rotationsparameter	19
4.6	Kernspininflüsse in den Spektren von CO_2 und C_2H_2	21

1 Einleitung und Überblick

Die Infrarot-Spektroskopie ist eine Methode zur Strukturuntersuchung einer Probe, bei der die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung im Infrarotbereich mit Materie analysiert wird. Sie beruht auf der charakteristischen Absorption bestimmter Wellenlängen und den daraus resultierenden Änderungen der Rotations- und Schwingungszustände der Moleküle.

Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) bietet dabei im Gegensatz zur dispersiven Spektroskopie (z.B. mit Prismen oder Gittern) die Möglichkeit alle Wellenlängen gleichzeitig zu vermessen.

Dieser Versuch stellt eine Einführung in das Verfahren der Infrarot-Spektroskopie dar. Insbesondere geht es darum, die Rotationsschwingungsspektren verschiedener Gase und Gläser zu analysieren.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Infrarotstrahlung

Elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von ca. $0,8 \cdot 10^{-6}$ m bis 10^{-3} m nennt man Infrarotstrahlung. Sie ist Teil der sogenannten Wärmestrahlung. Energie, Frequenz und Wellenlänge sind dabei über die Beziehung

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

miteinander verknüpft, wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum, ν die Frequenz, c die Lichtgeschwindigkeit und λ die Wellenlänge der Strahlung ist. Abbildung 1 gibt eine Übersicht über die Einordnung des Infrarotbereichs in das elektromagnetische Spektrum.

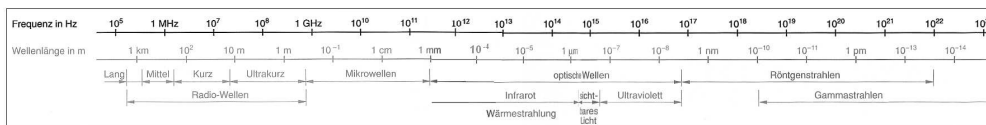


Abbildung 1: Einordnung der Infrarotstrahlung in das elektromagnetische Spektrum

Energetisch liegt Infrarotstrahlung dabei im Bereich der Rotations- und Schwingungsniveaus von Molekülen; diese können also durch Absorption angeregt werden. Infrarotstrahlung wird je nach Art der Anregung der Moleküle in drei Bereiche unterteilt:

- **Nahes Infrarot** ($\lambda = 0,8 - 5 \mu\text{m}$): Gleichzeitige Änderung der Rotations-, Schwingungs- und elektronischen Anregungsenergie der Molekülhülle führt zu Bandenspektren.
- **Mittleres Infrarot** ($\lambda = 5 - 50 \mu\text{m}$): Gleichzeitige Änderung des Rotations- und des Schwingungszustands des Moleküls führt zu Rotationsschwingungsspektren.

- **Fernes Infrarot** ($\lambda = 50 \mu\text{m} - 1 \text{ mm}$): Änderung der kinetischen Energie bei der Rotation des Moleküls um seine Haupt-Trägheitsachsen führt zu Rotationsspektren.

2.2 Rotation und Schwingung eines Moleküls

Ein Molekül ist im Allgemeinen IR-aktiv, wenn es ein elektrisches Dipolmoment besitzt oder ein solches durch Schwingung hervorgerufen werden kann.

Ein zweiatomiges Molekül kann näherungsweise durch das Modell des starren Rotators beschrieben werden. Bezeichnet man mit m_1 bzw. m_2 die Massen der beiden Atome und mit r den Abstand der Massenpunkte (Bindungslänge), so gilt für die kinetische Energie der Rotation klassisch:

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2$$

Dabei sind die verwendeten Größen:

$$\begin{aligned} I &= \mu r^2 && \text{Trägheitsmoment um eine Achse senkrecht zur Hantelachse} \\ \omega &&& \text{Kreisfrequenz der Rotationsbewegung} \\ \mu &= \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} && \text{reduzierte Masse} \end{aligned}$$

Diese Energie lässt sich über die Beziehung $\vec{J} = I \cdot \vec{\omega}$ in Abhängigkeit vom Drehimpuls J ausdrücken. Dabei ist zu beachten, dass der Drehimpuls quantisiert vorliegt mit $|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar$ (Auswahlregel: $\Delta J = \pm 1$) und man somit diskrete Energien für die Rotation erhält:

$$\begin{aligned} E(J) &= \frac{J^2}{2I} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \\ &= B \cdot J(J+1)hc \quad \text{mit} \quad B = \frac{\hbar^2}{4\pi I c} \end{aligned}$$

Unter der Annahme eines harmonischen Potentials sind die Schwingungsenergien gegeben durch $E(n) = \hbar\omega_0 (n + \frac{1}{2})$ (Auswahlregel: $\Delta n = \pm 1$), womit sich die Gesamtenergie zu

$$E_{ges} = E(J) + E(n)$$

berechnet. Für einen Schwingungsübergang $\nu_0 \rightarrow \nu_1$ sind dann die Energiedifferenzen von einem Rotationsübergang zum nächsten ($\hat{=}$ Abstand zwischen zwei benachbarten Peaks innerhalb eines Zweiges) äquidistant. Diese Annahme des starren Rotators ist jedoch idealisiert. In der Realität verringern sich die Abstände der unterschiedlichen Anregungszustände für große J .

Das Termschema in Abbildung 2 sind die möglichen Rotationsschwingungsübergänge schematisch dargestellt. Es gelten die oben genannten Auswahlregeln für Schwingungs- bzw. Rotationsübergänge. Dabei werden die Übergänge die zur Auswahlregel $\Delta J = +1$ gehören als R-Zweig und die zu $\Delta J = -1$ als P-Zweig bezeichnet. Als Q-Zweig wird der reine Schwingungsübergang mit $\Delta J = 0$ bezeichnet.

2 Theoretischer Hintergrund

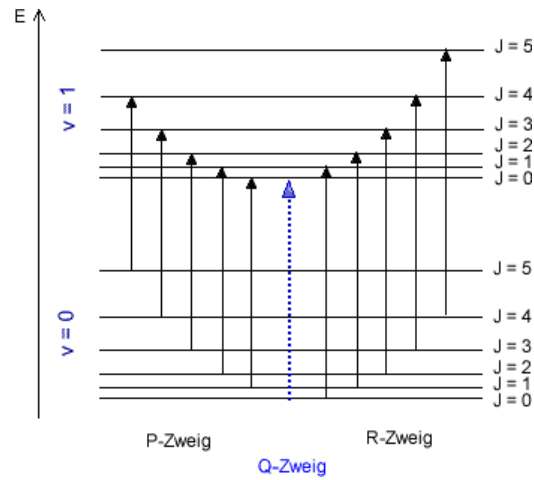


Abbildung 2: Termschema der Rotationsschwingungsübergänge

Diese Zweige sind auch im Spektrum getrennt zu beobachten, wobei der R-Zweig im Vergleich zum P-Zweig bei höheren Wellenzahlen, also größeren Energien liegt. Dies ist der Fall, da der R-Zweig Übergänge auf ein höheres Rotationsniveau ($\Delta J = +1$) darstellt und somit größere Energien benötigt werden als bei den Übergängen des P-Zweigs auf niedrigere Rotationsniveaus ($\Delta J = -1$).

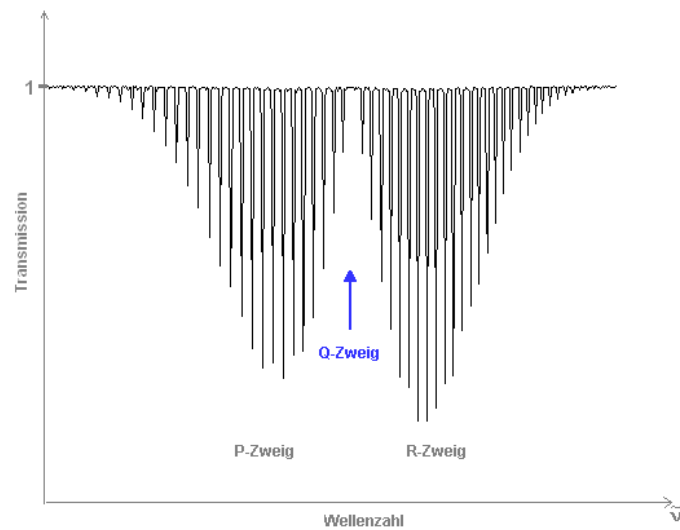


Abbildung 3: Schematische Darstellung der verschiedenen Übergangszweige

In Abbildung 3 ist deutlich zu erkennen, dass der R-Zweig tiefer ist als der P-Zweig, also diese Energien stärker absorbiert werden. Der Grund hierfür liegt darin, dass bei Zimmertemperatur mehr Atome im Grundzustand vorliegen als in angeregten Zuständen. Voraussetzung für Übergänge des P-Zweigs sind jedoch bereits angeregte Zustände, was die geringere Tiefe erklärt.

3 Versuchsaufbau

Ein N -atomiges Molekül besitzt $3N$ Freiheitsgrade. Man unterscheidet hierbei zwischen Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden. Auf die Translation (in die verschiedenen Raumrichtungen) entfallen davon drei Freiheitsgrade, ebenso wie auf die Rotationsbewegung eines nichtlinearen Moleküls (um die drei unabhängigen Achsen). Lineare Moleküle besitzen dagegen lediglich zwei Rotationsfreiheitsgrade, da bei Rotation um die Molekülachse keine Bewegung der Atome zu beobachten ist und dieser Freiheitsgrad somit „wegfällt“. Sowohl bei Translation als auch bei Rotation bleiben die Abstände zwischen den Atomen, also die relative Position der einzelnen Atome zueinander, erhalten. Die verbleibenden Freiheitsgrade entfallen auf die verschiedenen Schwingungsarten der Moleküle.

$$f_{vib} = 3N - 6 \quad \text{bei nichtlinearen Molekülen}$$

$$f_{vib} = 3N - 5 \quad \text{bei linearen Molekülen}$$

Man unterscheidet allgemein zwischen Valenz- und Deformationsschwingungen. Unter Valenzschwingungen versteht man solche, bei denen sich die *Bindungsabstände* ändern. Dies kann entweder symmetrisch oder asymmetrisch erfolgen. Deformationsschwingungen hingegen erhalten die Abstände, ändern jedoch die *Bindungswinkel*. In Abbildung 4 sind die verschiedenen Schwingungsarten eines 3-atomigen Moleküls graphisch dargestellt. Dabei muss, wie oben begründet, unterschieden werden, ob eine lineare (a) oder gewinkelte (b) Molekülstruktur vorliegt.

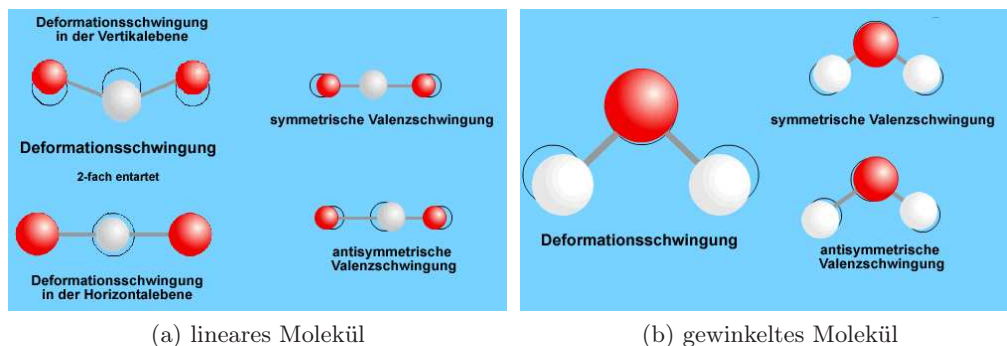


Abbildung 4: Verschiedene Schwingungsarten eines 3-atomigen Moleküls

3 Versuchsaufbau

3.1 Michelson-Interferometer und Messvorrichtung

Kernstück des Versuchsaufbaus ist das Michelson-Interferometer. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 5 dargestellt.

Die Infrarotquelle sendet Strahlung aus, die der eines schwarzen Körpers entspricht (Planck-Verteilung). Der Strahl trifft auf einen halbdurchlässigen Spiegel, der als Strahlteiler fungiert. Im Idealfall wird jeweils genau die Hälfte der Intensität des Strahls in Richtung des einen Spiegels reflektiert und die

3 Versuchsaufbau

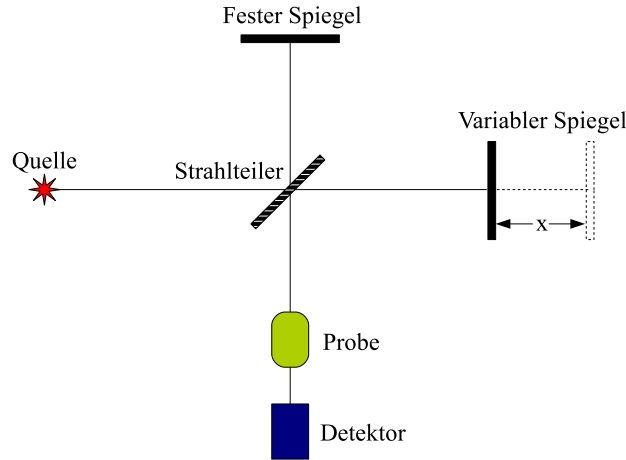


Abbildung 5: Schematischer Aufbau des verwendeten Michelson-Interferometers

andere Hälfte in Richtung des anderen Spiegels transmittiert. Die an den Spiegeln reflektierten Strahlen treffen am Strahlteiler wieder zusammen und werden so durch die Probe auf den Detektor gelenkt. Sind die Weglängen, die die beiden Teilstrahlen vom Strahlteiler bis zu den Spiegeln zurücklegen identisch, interferieren alle Wellenlängen konstruktiv und das Interferogramm zeigt den sogenannten *center burst* (Weißlichtposition).

Wird nun der bewegliche Spiegel um die Länge x verschoben, so beträgt der Gangunterschied der beiden Teilstrahlen $\delta = 2x$. Bei Gangunterschieden, die einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entsprechen, sind die Wellen in Phase und interferieren konstruktiv (Addition der Intensitäten), bei halbzahligen Vielfachen destruktiv (gegenseitige Auslöschung). Die vom Detektor registrierten Intensitäten werden entweder direkt in Abhängigkeit vom Gangunterschied δ als Interferogramm ausgegeben, oder nach Fouriertransformation des Interferogramms als Spektrogramm in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$). Das Interferogramm stellt also die Fourier-Transformierte des Spektrums dar, mit

$$I(\delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} I(\tilde{\nu}) \cdot e^{-i2\pi\tilde{\nu}\delta} d\tilde{\nu}$$

und das Spektrum lässt sich seinerseits über

$$I(\tilde{\nu}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cdot e^{i2\pi\tilde{\nu}\delta} d\delta$$

aus dem Interferogramm gewinnen.

3.2 Apodisierung

Um die Spektren exakt darstellen zu können, müsste theoretisch eine Spiegelverschiebung von $-\infty$ bis $+\infty$ realisiert werden (Integralgrenzen der Fouriertransformation). Offensichtlich ist dies aufgrund der Geräteabmessungen nicht möglich, sodass die Spiegelverschiebung durch die maximalen Auslenkungen $\delta = -\Delta$ und $\delta = \Delta$ begrenzt ist.

4 Durchführung und Auswertung

Dieses „abgeschnittene“ Interferogramm kann mathematisch als Multiplikation eines unendlich ausgedehnten Interferogramms mit einer Rechteckfunktion (*boxcar-Funktion*) beschrieben werden. Für die Rechteckfunktion gilt:

$$A_R = \begin{cases} 1 & , -\Delta \leq \delta \leq \Delta \\ 0 & , \text{sonst} \end{cases}$$

und somit für die Intensität:

$$I(\tilde{\nu}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cdot e^{i2\pi\tilde{\nu}\delta} \cdot A_R \, d\delta$$

Hierdurch entstehen jedoch neben dem eigentlichen Wert Nebenmaxima mit einer Intensität von bis zu 22% der Intensität des Hauptmaximums. Diese Nebenmaxima können verringert werden, wenn anstatt der Rechteckfunktion andere Apodisierungsfunktionen verwendet werden, die sanfter zur Null hin abfallen. Dabei geht jedoch ein Teil der Informationen des Interferogramms verloren, so dass die Verminderung der Nebenmaxima auf Kosten der Intensität und des Auflösungsvermögens (Peak-Aufweitung) geht.

In diesem Versuch wird speziell die Trapez- und die Dreiecksapodisierung verwendet, wobei die Dreiecksfunktion die Nebenmaxima noch stärker unterdrückt als die Trapezfunktion. Demzufolge sollte das Spektrum nach Anwendung der Dreiecksapodisierung die geringste Intensität (bzgl. der beiden anderen Apodisierungsfunktionen) aufweisen und eine deutliche Verbreiterung der Peaks sollte erkennbar sein.

4 Durchführung und Auswertung

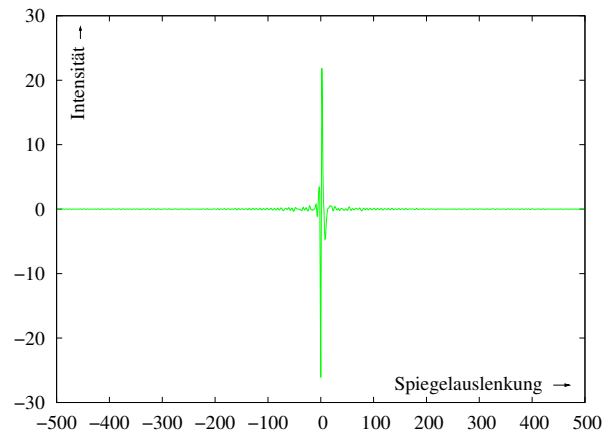
4.1 Die Spektren von Luft und Stickstoff

Als erstes haben wir ein Interferogramm und ein Spektrogramm von Luft aufgenommen. Dann haben wir ein Aluminium-Rohr in den Proberaum eingesetzt und dieses mit Stickstoff (N_2) gespült, um Verunreinigungen durch Restgase niedrig zu halten. Es folgte eine weitere Aufnahme eines Interferogramms und eines Spektrogramms von Stickstoff (bei geflutetem Rohr).

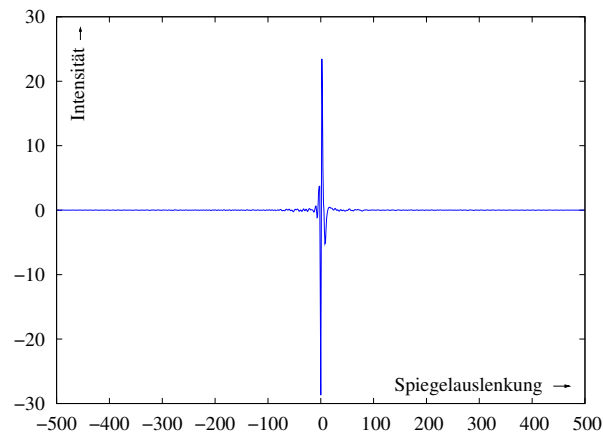
Die beiden Interferogramme sind in Abbildung 6 einzeln und in einem vergrößerten Bereich übereinander dargestellt. Der Zentralpeak bei 0 Millimeter Spiegelauslenkung rührt von der konstruktiven Interferenz aller Wellenlängen her, da beide Strahlen hier den selben optischen Weg zurücklegen und kein Gangunterschied auftritt. In Abbildung 6 (c) erkennt man, dass der Stickstoff-Peak schärfer ist als der Luft-Peak; die Verbreiterung des Luft-Peaks ist darauf zurückzuführen, dass die Luft aus vielen verschiedenen Molekülen besteht.

Die beiden Spektrogramme, welche wir durch rechnergestützte Fourier-Transformation direkt aus dem Scan erhalten, sind zusammen in Abbildung 7 geplottet, wobei die Farbkonvention von Abbildung 7 beibehalten wurde. Da Stickstoff ein lineares Molekül ist, welches aus zwei identischen Atomen aufgebaut ist, besitzt es kein Dipolmoment; es ist daher nicht IR-aktiv.

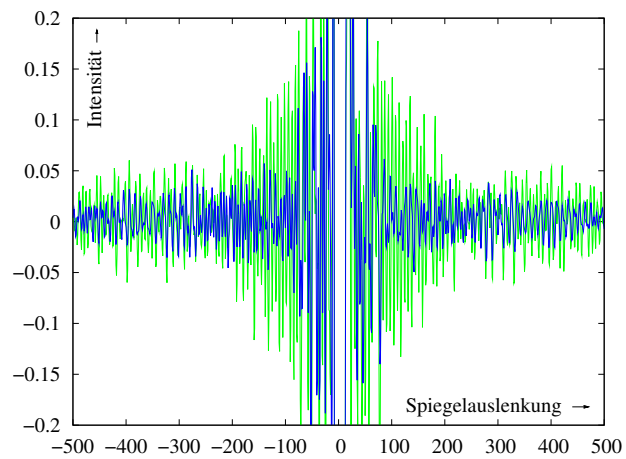
4 Durchführung und Auswertung



(a) Interferogramm von Luft



(b) Interferogramm von Stickstoff



(c) Beide Interferogramme übereinander geplottet im vergrößerten y-Intervall

Abbildung 6: Die Interferogramme von Luft und Stickstoff im Vergleich. Der Graph von Luft ist jeweils grün, der von Stickstoff blau geplottet.

4 Durchführung und Auswertung

Das von unserem Detektor aufgenommene Spektrogramm sollte also im Idealfall einer Planck-Verteilung entsprechen, was in grober Näherung tatsächlich der Fall ist. Betrachtet man das Stickstoff-Spektrum genauer, so erkennt man aber kleinere Peaks und etwas Rauschen bei verschiedenen Wellenlängen. Diese können nicht vom Stickstoff selbst herrühren und müssen folglich apparativ oder durch Verunreinigungen der Probe bedingt sein (Restgase).

Wir können deshalb das Stickstoff-Spektrum als Nullmessung verwenden und aus allen weiteren aufgenommenen Spektrogrammen die charakteristischen Transmissionsspektren bestimmen, indem wir das aufgenommene Spektrum durch das Stickstoff-Spektrum teilen. Für Luft ist dieses Transmissionsspektrum in Abbildung 8 dargestellt. In dem Diagramm sind vor Allem die Peaks von Kohlendioxid und Wasser erkennbar, die wir durch Vergleich mit Literaturwerten wie folgt identifizieren:

- Kohlendioxid (CO_2):
 - **ca. 640 cm^{-1} bis 705 cm^{-1}**
Deformationsschwingung, der Q-Peak¹ ist hier sehr ausgeprägt und liegt bei 667 cm^{-1} .
 - **ca. 2290 cm^{-1} bis 2330 cm^{-1}**
Asymmetrische Valenzschwingung, zweifach entartet.
- Wasser (H_2O):
 - **ca. 1300 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1}**
Deformationsschwingung.
 - **ca. 3500 cm^{-1} bis 3950 cm^{-1}**
Zwei überlagerte Peaks von Valenz- und Deformationsschwingungen.

In Abbildung 7 erkennt man, dass die vom Wasser herrührenden Peaks in geringerer Ausprägung auch beim Stickstoff auftreten. Es sind also offensichtlich noch kleine Wasserrückstände im Probenraum verblieben. Die drei Peaks bei etwa 820 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} und 2900 cm^{-1} treten in beiden Spektren mit ungefähr gleicher Intensität auf und sind somit apparaturbedingt.

Das Kohlenstoffdioxidmolekül ist linear aufgebaut, besitzt also insgesamt vier Schwingungsfreiheitsgrade ($f_{vib} = f - f_{trans} - f_{rot} = 3 \cdot 3 - 3 - 2$). Im Spektrogramm sind jedoch lediglich drei verschiedene Schwingungen identifizierbar (siehe oben), was daran liegt, dass es sich bei der vierten um eine symmetrische Valenzschwingung handelt und sie somit kein elektrisches Dipolmoment aufweist (IR-inaktiv).

¹Der Q-Peak wird hervorgerufen durch den Übergang $\Delta J = 0$ und ist somit ein reiner Schwingungsübergang.

4 Durchführung und Auswertung

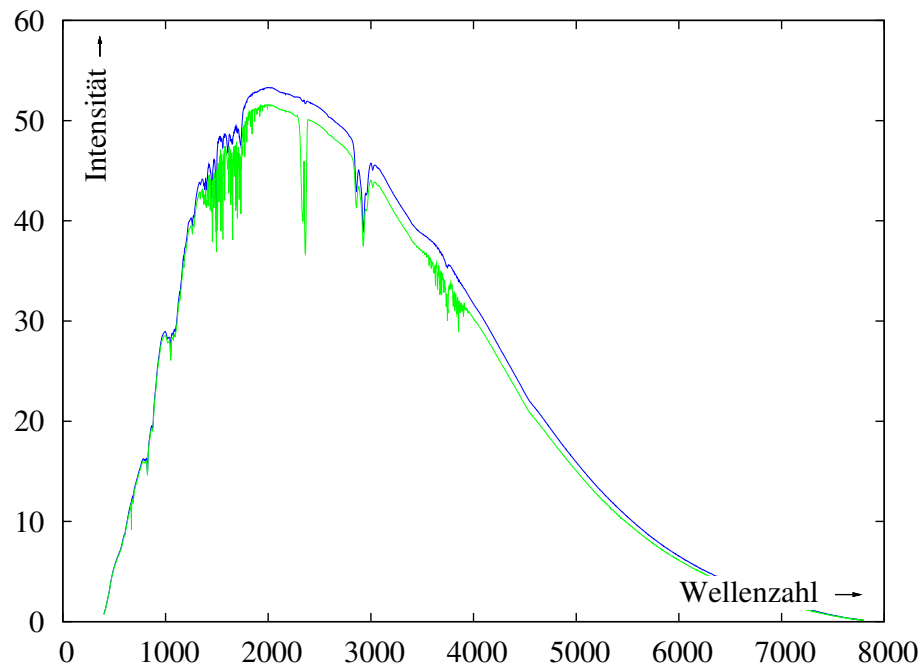


Abbildung 7: Die Spektrogramme von Luft und Stickstoff übereinander geplottet.

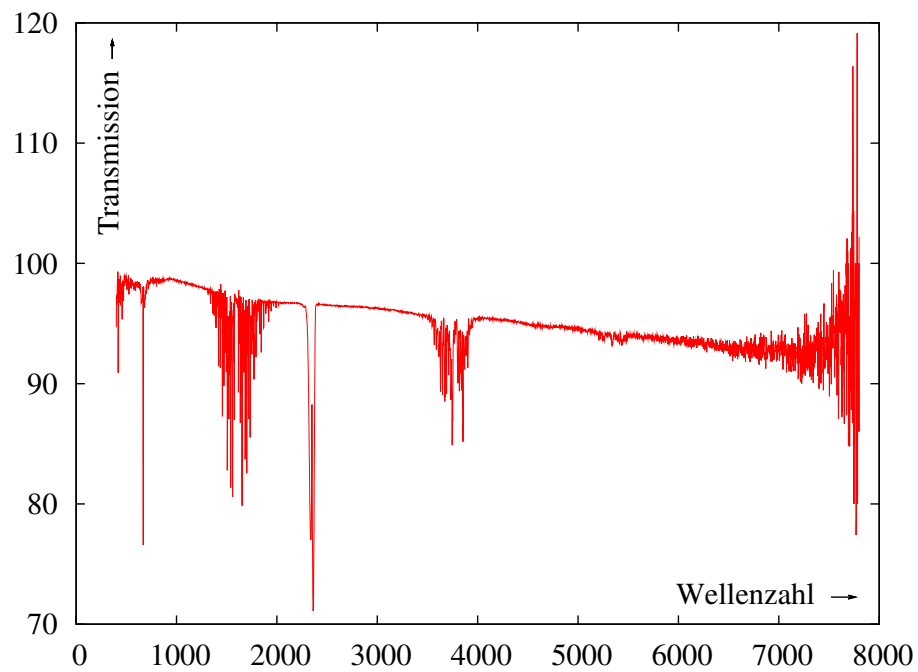


Abbildung 8: Transmissionsspektrum der Luft: Quotient aus dem Luft- und dem Stickstoff-Spektrum.

4.2 Analyse verschiedener Gase

4.2.1 Einsatzbereich der Glasküvette

Zur Untersuchung der Spektren verschiedener Gase müssen diese in ein geeignetes Behältnis eingeschlossen werden. Hierfür verwenden wir eine Glasküvette, die wir vor den Messungen jeweils mit Stickstoff spülen, um Restgase aus der Küvette zu verdrängen. In Abbildung 9 ist das aufgenommene Spektrum der Glasküvette geplottet. Der Verlauf deckt sich in weiten Teilen mit dem des Stickstoffspektrums, d.h. mit dem apparativen Untergrundspektrum. Allerdings fällt die Intensität bei einer Wellenzahl von etwa 1000 cm^{-1} stark ab; unterhalb dieser Wellenzahl wird keine Strahlung transmittiert. Die Glasküvette absorbiert in diesem Bereich also vollständig die eintreffende IR-Strahlung und ist somit für Messungen in diesem Bereich nicht geeignet.

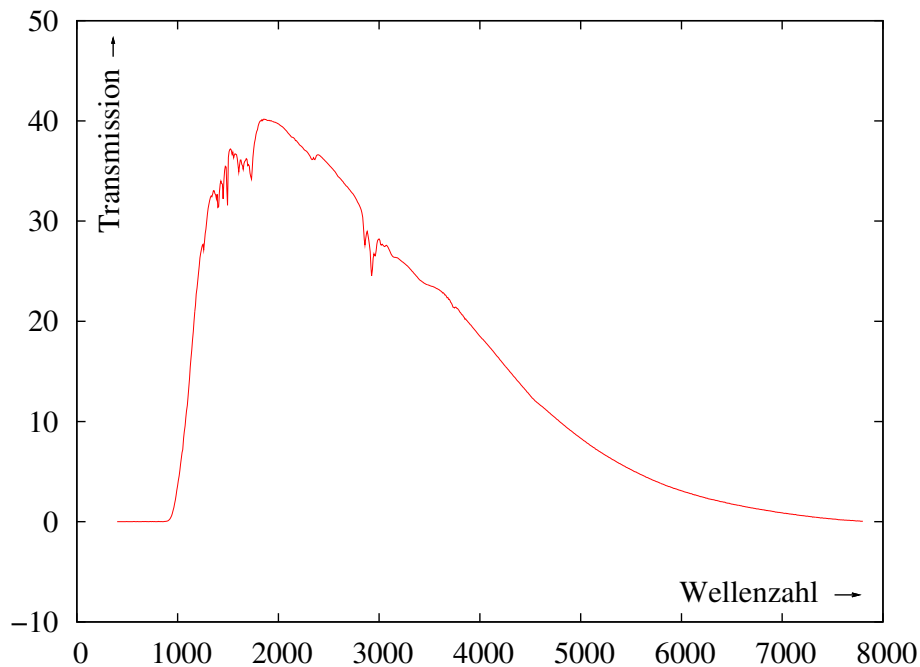


Abbildung 9: Das Spektrum der zur Gasanalyse verwendeten Küvette.

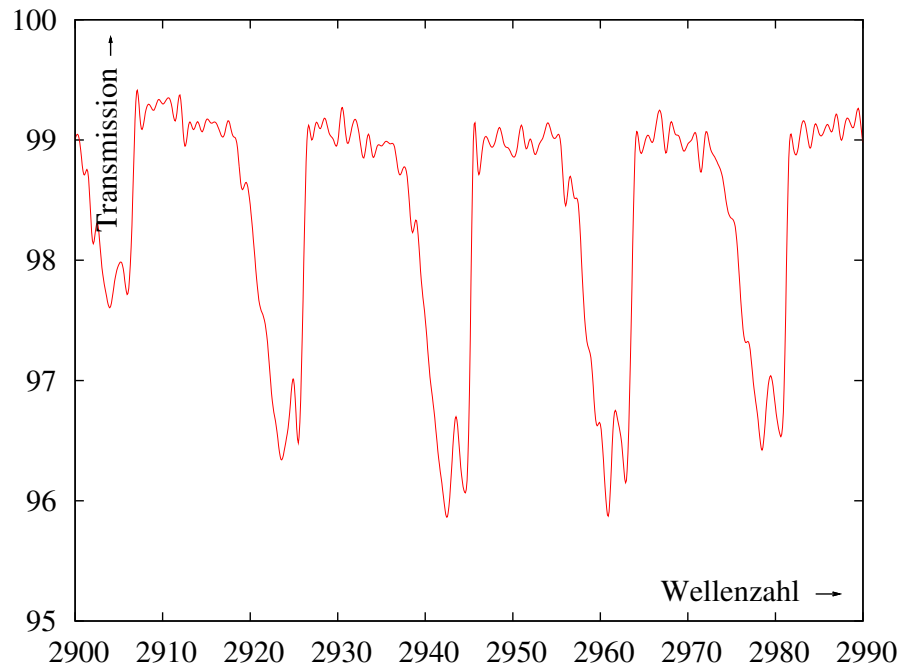


Abbildung 10: Die Substruktur im Spektrum des Chlorwasserstoffs.

4.2.2 Untersuchung der Gasspektren

Wir haben neben den oben besprochenen Messungen von Luft und Stickstoff Transmissionsspektren von insgesamt fünf verschiedenen Gasen aufgenommen. Diese sind in Abbildung 11 dargestellt. Bei der folgenden Analyse dieser Spektren ist darauf zu achten, dass bei den Plots verschiedene Wellenzahlintervalle gewählt wurden.

- (a) Chlorwasserstoff (HCl):** Im betrachteten Bereich sind R- und P-Zweig sehr schön zu erkennen. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass jeder Rotationspeak aufspaltet in zwei sich teils überlagernde Unterpeaks, siehe Abbildung 10. Dies muss damit zusammenhängen, dass offenbar Atome mit leicht verschiedenem Drehimpuls in der untersuchten Probe vorliegen. Nach $J = I\omega = \mu r^2 \omega$ lässt sich weiter folgern, dass die reduzierte Masse des HCl-Moleküls und damit die Atommasse einer Atomsorte variiert. Dies ist damit zu erklären, dass das Chlor-Atom in der Natur in den zwei Isotopen ^{35}Cl und ^{37}Cl auftritt. Das schwerere Molekül mit ^{37}Cl korrespondiert aufgrund des größeren resultierenden Trägheitsmoments mit einer größeren Rotationsenergie und damit einer Verschiebung des Peaks nach rechts gegenüber dem leichteren Molekül mit ^{35}Cl . Der linke Peak eines Doppelpeaks weist jeweils eine etwas stärkere Absorption auf, was darauf zurückzuführen ist, dass das Isotop ^{35}Cl in der Natur zu einem größeren Anteil auftritt als ^{37}Cl .

4 Durchführung und Auswertung

- (b) **Methan (CH_4):** Methan besitzt aufgrund seiner symmetrischen Tetraeder-Struktur im Grundzustand kein Dipolmoment. Es können aber Deformations- und asymmetrische Valenzschwingungen auftreten, wodurch ein Dipolmoment induziert wird. Bei etwa 1300 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} sind die Schwingungsübergänge sichtbar; bei 3000 cm^{-1} ist der Q-Zweig deutlich zu sehen.
- (c) **Kohlenmonoxid (CO):** Als zweiatomiges und somit lineares Molekül besitzt Kohlenmonoxid nur symmetrische Valenzschwingungen. Im Spektrum sind im Wesentlichen zwei Peaks zu erkennen: ein stark ausgeprägter bei etwa 2150 cm^{-1} und ein wesentlich weniger ausgeprägter bei etwa der doppelten Wellenzahl von 4300 cm^{-1} . Dieser zweite Peak ist offensichtlich eine Oberschwingung des ersten Peaks. Weiterhin kann man beim ersten Peak die Flügelstruktur des Schwingungsübergangs mit R- und P-Zweig besonders gut erkennen. Die kleineren Schwankungen zwischen 1400 cm^{-1} und 1900 cm^{-1} rühren von den in der Küvette und in der Apparatur verbliebenen Wassermolekülen her, sowie von sonstigen Verunreinigungen.
- (d) **Methanol (CH_3OH):** Im Methanol-Spektrum sind die charakteristischen Spektren verschiedener typischer Molekülbausteine einander überlagert. Mit den auf dem Anleitungsblatt angegebenen Frequenzen ordnen wir die auftretenden Peaks folgenden Gruppenschwingungen zu:

$\nu/\text{ cm}^{-1}$	Schwingungsgruppe
1000	CO
1300 -1400	CH_2
2300	(Rest-) CO_2
3000	CH, CH_2 , CH_3
3640	OH

Der Peak der CH_3 -Gruppe wäre eigentlich bei 3150 cm^{-1} zu erwarten, ist aber aufgrund der Rotations-Schwingungskopplung zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben.

- (e) **Ethin (C_2H_2):** Das Spektrum von Ethin haben wir nicht selbst gemessen. Wir haben stattdessen auf die Messung einer anderen Gruppe zurückgegriffen. Aus dem Peak bei ca. 2150 cm^{-1} lässt sich schließen, dass bei dieser Messung offenbar noch Restgase von CO_2 in der Küvette vorhanden waren. Auch leichte Effekte anderer Verunreinigungen sind zu sehen. Charakteristisch für das Ethin sind die beiden Peaks bei ca. 1300 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} . Eine vergrößerte Darstellung eines einzelnen Peaks lässt eine besondere Struktur erkennen, die auf den Einfluss des Kernspins zurückzuführen ist und in einem gesonderten Abschnitt besprochen wird.

4 Durchführung und Auswertung

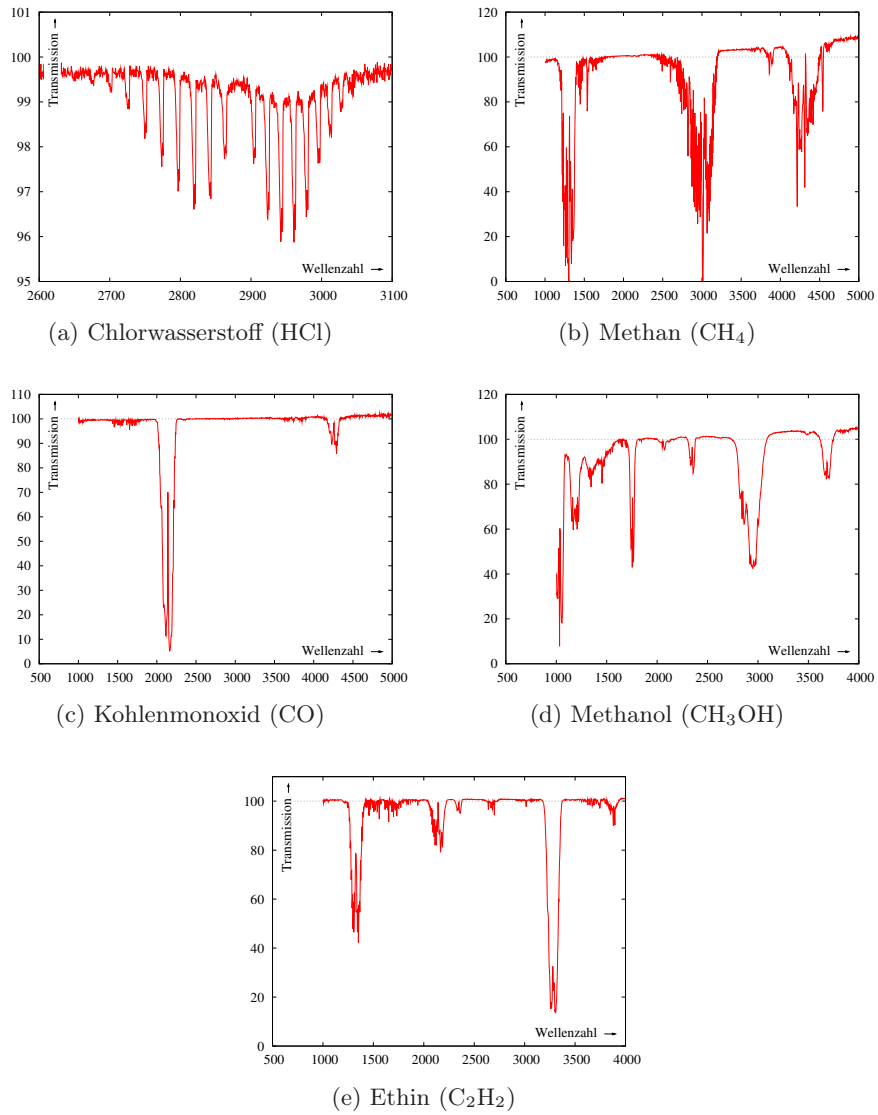


Abbildung 11: Die aufgenommenen Spektren verschiedener Gase.

4.3 Vergleich unterschiedlicher Apodisierungen

Um verschiedene Apodisierungen miteinander vergleichen zu können, haben wir CO_2 jeweils einmal ohne (Rechteck-), mit Trapez- und einmal mit Dreiecksapodisierung gemessen. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 12 dargestellt.

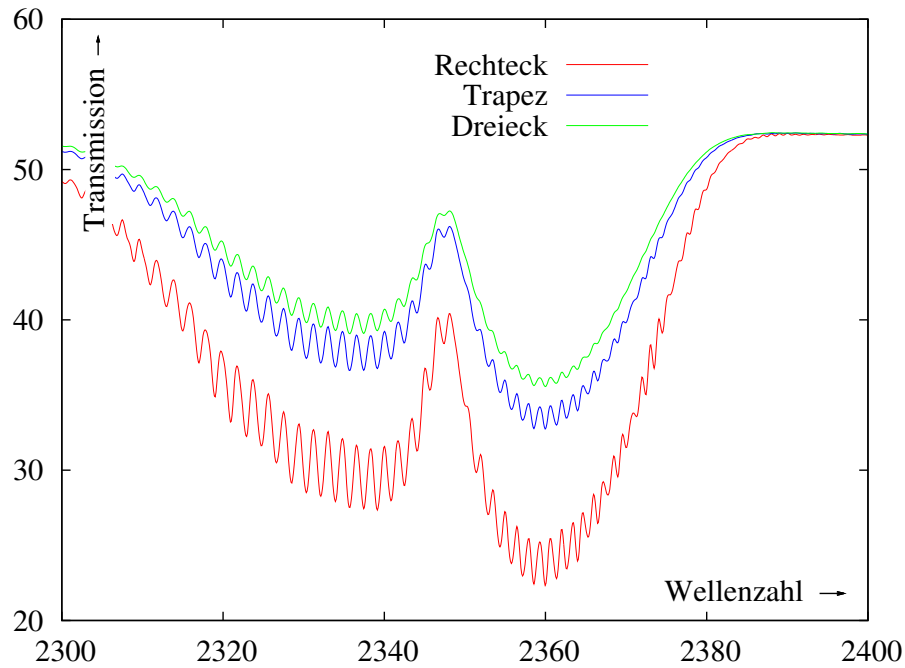


Abbildung 12: Das CO_2 -Spektrum mit drei verschiedenen Apodisierungen.

Das Ergebnis stimmt mit den genannten Erwartungen überein (vgl. Abschnitt 3.2). Zu stärkeren Apodisierungen hin nimmt die Intensität ab und es kommt zu einer Verringerung des Auflösungsvermögens. Im direkten Vergleich der drei Apodisierungen zeigt sich, dass das Spektrum der Dreiecksapodisierung die größte Halbwertsbreite aufweist, gefolgt von dem der Trapezapodisierung.

4.4 Analyse verschiedener Gläser

Zum Schluss haben wir sechs verschiedene Gläser untersucht. Durch die Analyse der Absorptionseigenschaften lässt sich z.B. feststellen, welches Glas als Küvettenmaterial besonders geeignet ist. Die Transmissionsspektrogramme der untersuchten Materialien sind in Abbildung 13 dargestellt. Wir wollen die einzelnen Diagramme hier kurz qualitativ erläutern:

- (a) **Quarzglas:** Bis 2000 cm^{-1} wird nahezu die gesamte Strahlung absorbiert; darüber ist bis 2500 cm^{-1} ein starker Anstieg der Transmission bis auf ca. 75 % zu verzeichnen. Nach einer weiteren steilen Stufe ist die Transmission ab etwa 3700 cm^{-1} konstant bei 94 %.
- (b) **Borsilikatglas:** Auch hier wird im niederenergetischen Bereich bis 2050 cm^{-1} quasi keine Strahlung transmittiert. Nach einem steilen Anstieg mit einem kleinen Zwischenpeak bis 2950 cm^{-1} bleibt die Transmission mit 93 % wieder konstant auf einem Plateau, unterbrochen von einem stark ausgeprägten Peak bei 3670 cm^{-1} , der bis auf 5.5 % zurückgeht.
- (c) **Saphir:** Das Transmissionsspektrum von Saphir ist besonders bemerkenswert. Während unterhalb von 1300 cm^{-1} wieder vollständige Absorption stattfindet, steigt die Transmission dann sehr stark bis 2300 cm^{-1} auf 85 % an. Danach bleibt die Transmission auf einem Plateau, welches (bereits ab 1700 cm^{-1}) von einer Schwebungsstruktur überlagert wird.
- (d) **Silizium:** Hier gibt es im unteren Wellenzahlbereich starke Schwankungen von ca. 35 bis 55 %. Ab 1800 cm^{-1} fällt die Transmission von 45 % in sehr guter Näherung linear bis etwa 6000 cm^{-1} auf einen Wert knapp über 20 % ab. Danach knickt die Gerade leicht nach oben ab und die Schwankungen werden stärker.
- (e) **Bedampftes Silizium:** Zwischen 600 und 3700 cm^{-1} beträgt die Transmission bei leichten und unregelmäßigen Schwankungen ca. 10 %, während sie unterhalb dieses Intervalls sehr steil ansteigt. Oberhalb von 3700 cm^{-1} gibt es auch hier einen leichten linearen Abfall bis zum Ende des Spektrums.
- (f) **Glimmer:** Bis 1100 cm^{-1} ist die Transmission etwa Null mit einigen starken Ausschlägen auf bis zu 35 %. Von 1100 cm^{-1} bis 1350 cm^{-1} steigt die Transmission sehr schnell auf 80 % an. Darüber gibt es eine regelmäßige Oszillation, bei der die Transmission etwa zwischen 83 und 100 % schwankt. Diese wird durch einen starken und scharfen Peak unterbrochen, der bis auf 2 % Transmission zurückgeht.

Bei allen Diagrammen fällt auf, dass im oberen Wellenzahlbereich der Messung zunehmend starke Schwankungen der Transmission auftreten und diese teilweise auf Werte über 100 % ansteigt, was natürlich nicht sein kann. Dies ist damit zu begründen, dass die Intensitäten der Untergrundmessung in diesem Bereich sehr klein sind und durch die Division große statistische Schwankungen auftreten.

4 Durchführung und Auswertung

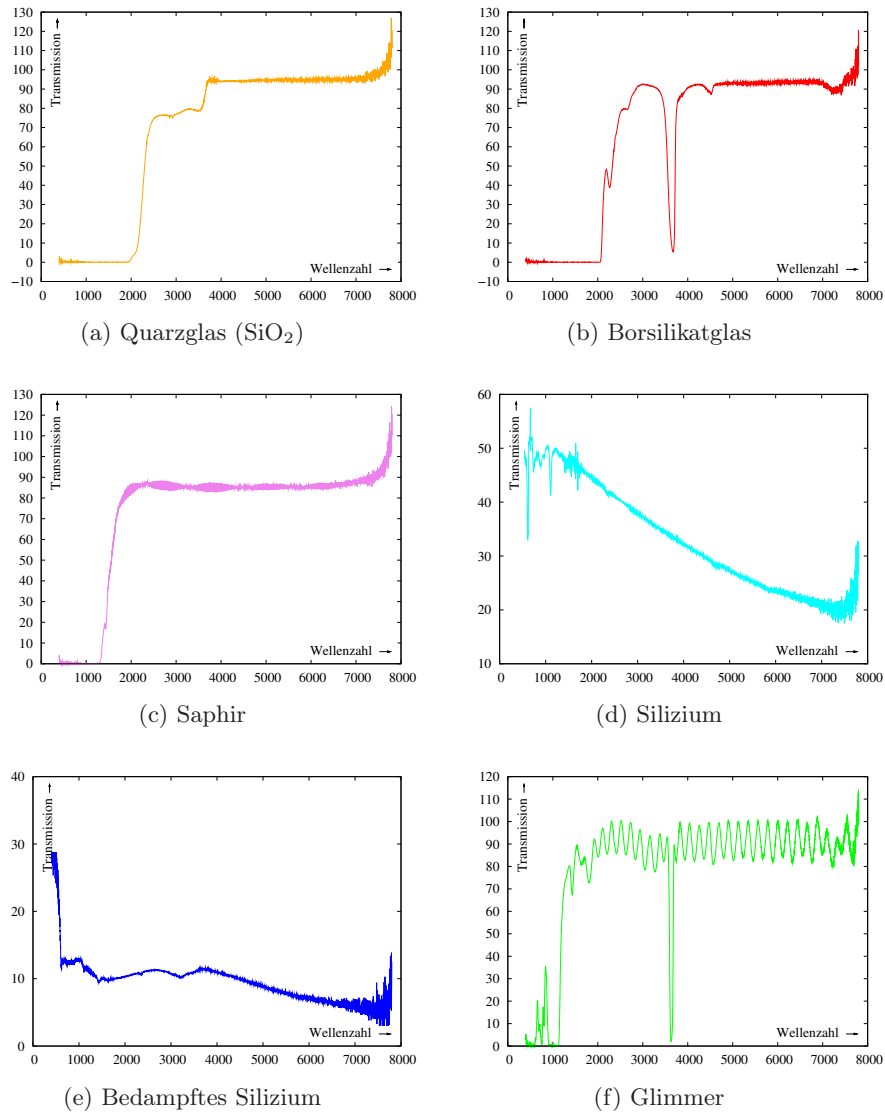


Abbildung 13: Die aufgenommenen Spektren sechs verschiedener Gläser.

4.5 Bestimmung der Rotationsparameter

In Abschnitt 2.2 haben wir den idealisierten starren Rotator betrachtet, der ungekoppelt auch in einem harmonischen Potenzial schwingt. In Wirklichkeit trifft diese Annahme aber nicht zu; Rotations- und Schwingungsbewegung koppeln miteinander, sodass die Rotationskonstante auch abhängig vom Schwingungszustand wird: $B = B(n)$. Diese Rotationskonstanten B_n lassen sich für eine gegebene Quantenzahl n wie folgt berechnen:

$$B_n = B_e - \alpha \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Da sich bei Raumtemperatur die meisten Moleküle im Grundzustand befinden, nehmen wir an, dass wir fast ausschließlich die Übergänge $n = 0 \rightarrow n = 1$ beobachten. Mit diesem Postulat erhalten wir die Energien bzw. Wellenzahlen der bei Rotationsschwingungsübergängen absorbierten Photonen:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B_1 J_1(J_1 + 1) - B_0 J_0(J_0 + 1)$$

Aufgrund der Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ sind bei festem J_0 die einzigen möglichen J_1 gegeben durch:

$$\begin{aligned} J_1 &= J_0 + 1 & \text{für} & \quad \Delta J = +1 \\ J_1 &= J_0 - 1 & \text{für} & \quad \Delta J = -1 \end{aligned}$$

Einsetzen dieser beiden Ausdrücke in die obige Formel liefert die charakteristischen Wellenzahlen der Rotationsschwingungsübergänge für R- und P-Zweig:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_R &= \tilde{\nu}_0 + 2B_1 + (3B_1 - B_0)J_0 + (B_1 - B_0)J_0^2 & J_0 &= 0, 1, 2, \dots \\ \tilde{\nu}_P &= \tilde{\nu}_0 - (B_1 + B_0)J_0 + (B_1 - B_0)J_0^2 & J_0 &= 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$

Um nun die Rotationsparameter B_0 und B_1 zu bestimmen, betrachten wir jeweils alle Übergänge, die auf ein gleiches J führen:

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\nu}_1 &= \tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J+2) \\ &= \tilde{\nu}_0 + 2B_1 + (3B_1 - B_0)J + (B_1 - B_0)J^2 \\ &\quad - \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0)(J+2) - (B_1 - B_0)(J+2)^2 \\ &= B_0 \cdot (4J + 6) \end{aligned}$$

und alle Übergänge, die vom gleichen J beginnen:

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\nu}_2 &= \tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J) \\ &= \tilde{\nu}_0 + 2B_1 + (3B_1 - B_0)J + (B_1 - B_0)J^2 \\ &\quad - \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0)J - (B_1 - B_0)J^2 \\ &= B_1 \cdot (4J + 2) \end{aligned}$$

Wir können also den Rotationsparameter B_0 bestimmen, indem wir $\Delta\tilde{\nu}_1$ über $(4J+6)$ auftragen bzw. B_1 , indem wir $\Delta\tilde{\nu}_2$ über $(4J+2)$ auftragen. Wir erhalten dann B_0 und B_1 als die Steigungen der angefitzten Geraden.

4 Durchführung und Auswertung

Daraus können wir schließlich auch B_e ($\hat{=}$ B unter Annahme des starren Rotators) und α berechnen. Es gilt:

$$B_e = \frac{3B_0 - B_1}{2}$$

$$\alpha = 2 \cdot (B_e - B_0)$$

Für die zweiatomigen (hantelförmigen) Moleküle lässt sich zusätzlich mit dem Modell des starren Rotators das Trägheitsmoment I , der Gleichgewichtsabstand der beiden Atomkerne r_{equ} und die Federkonstante k berechnen:

$$I = \frac{\hbar}{4\pi c B_e}$$

$$r_{equ} = \sqrt{\frac{I}{\mu}}$$

$$k = \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{equ}^3}$$

Zur Berechnung von r_{equ} verwenden wir die reduzierte Masse:

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

Wir haben diese Werte mit den aus den Plots der Gas-Spektrogramme ermittelten Wellenzahlen berechnet. Dabei haben wir zur Berechnung der reduzierten Molekülmassen folgende Atommassen verwendet:

$$\begin{aligned} m_C &= 1.994 \cdot 10^{-26} \text{ kg} & m_O &= 2.657 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \\ m_H &= 1.674 \cdot 10^{-27} \text{ kg} & m_{Cl} &= 5.887 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \end{aligned}$$

Die sich ergebenden Werte sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

	CO	HCl	CO ₂	CH ₄
B_0 / cm^{-1}	1.9171	10.3768	0.4252	4.9126
B_1 / cm^{-1}	1.8754	10.0441	0.4133	4.8970
B_e / cm^{-1}	1.9379	10.5432	0.4312	4.9204
α / cm^{-1}	0.042	0.333	0.012	0.016
$I / (10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2)$	14.44	2.655	—	—
$r_{equ} / (10^{-10} \text{ m})$	1.126	1.277	—	—
$k / (N \cdot \text{m}^{-1})$	323.1	221.4	—	—

4.6 Kernspineinflüsse in den Spektren von CO_2 und C_2H_2

Kohlendioxid (CO_2) und Ethin² (C_2H_2) sind zu ihrem Zentrum symmetrische, lineare Moleküle. Ihre Rotationen und Schwingungen sind daher entkoppelt. In diesem Fall lässt sich die Gesamtwellenfunktion schreiben als das Produkt aus Rotations-, Orts- und Spinwellenfunktion. Aufgrund der Molekülsymmetrie ist auch die Ortswellenfunktion symmetrisch; ihre Parität ist somit $P_O = +1$.

Da die Sauerstoffkerne des CO_2 Bosonen sind, muss die sich ergebende Gesamtwellenfunktion symmetrisch sein ($P_\psi = +1$). Bei Kohlenstoffdioxid setzt sich die Gesamtwellenfunktion lediglich aus dem Produkt von Orts- und Rotationswellenfunktion zusammen, da die Sauerstoffkerne keinen Spin tragen. Es muss also gelten:

$$P_\psi = P_O \cdot P_R = +1$$

Damit muss auch die Rotationswellenfunktion symmetrisch sein ($P_R = +1$) und folglich sind nur Rotationsniveaus mit geraden Quantenzahlen erlaubt. Dies entspricht der Auswahlregel $\Delta J = \pm 2$.

Die Peaks des Ethinspektrums (zu sehen in Abbildung 14) weisen eine Substruktur auf, die auf Kernspineinflüsse zurückzuführen ist. Bei den Wasserstoffkernen des Ethins handelt es sich um Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen, also Fermionen. Die Gesamtwellenfunktion ist demzufolge antisymmetrisch ($P_\psi = -1$). Insgesamt muss gelten:

$$P_\psi = P_O \cdot P_S \cdot P_R = -1$$

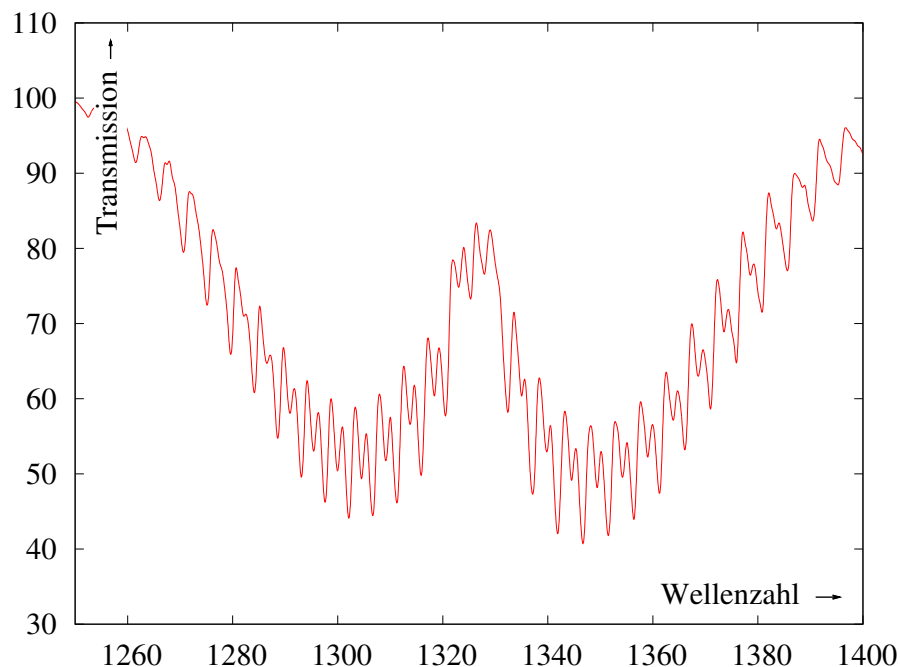


Abbildung 14: Die Substruktur des Ethin-Spektrums.

²Ethin ist eine andere Bezeichnung für Acetylen

4 Durchführung und Auswertung

Je nach dem, wie die Spins der Wasserstoffkerne ausgerichtet sind, ist die Spinwellenfunktion symmetrisch (bei paralleler Spinausrichtung) oder antisymmetrisch (bei antiparalleler Spinausrichtung). Da die Ortswellenfunktion eine positive Parität besitzt, muss die Rotationswellenfunktion entweder symmetrisch (im Falle einer antisymmetrischen Spinwellenfunktion) oder antisymmetrisch (im Falle einer symmetrischen Spinwellenfunktion) sein. Rotationswellenfunktionen mit positiver Parität erhält man bei geraden Quantenzahlen ($J = 2, 4, 6, \dots$), jene mit negativer Parität bei ungeraden Quantenzahlen ($J = 1, 3, 5, \dots$). Da Übergänge zwischen diesen beiden Zuständen verboten sind, folgt für die Auswahlregel ebenfalls wieder $\Delta J = \pm 2$.

Das Verhältnis von paralleler zu antiparalleler Spinausrichtung der Wasserstoffkerne beträgt 3:1, wodurch die unterschiedlichen Intensitäten der Peaks zu erklären sind (vgl. Abbildung 14). Die Peaks höherer Transmission gehören demnach zu Rotationsübergängen zwischen Niveaus mit geraden Rotationsquantenzahlen, die mit geringerer Transmission zu denen mit ungerader Rotationsquantenzahl.