

# Rotations-Schwingungsspektren einfacher Moleküle

## 1. Theorie

### 1.1 Rotationsspektroskopie

Im Versuch „Schwingungsspektroskopie“ wurde nur die Anregung von Molekülschwingungen betrachtet. Dessen Feinstruktur, welche durch die Rotation der Moleküle hervorgerufen wird, soll in diesem Versuch näher untersucht werden.

#### Rotationsanregung

Für die Rotationsenergie eines zweiatomigen Moleküls mit den Atommassen  $M_1$  und  $M_2$  gilt

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu d_0^2} J(J+1) = BJ(J+1) \quad (1)$$

mit der Rotationsquantenzahl  $J = 0, 1, 2, \dots$

der reduzierten Masse  $\mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}$

dem mittleren Kernabstand  $d_0$

dem PLANCKSchem Wirkungsquantum  $h$

dem Trägheitsmoment  $I$

und der Rotationskonstante  $B$

Aus 1 erhält man für die Anregungsenergie  $\Delta E$  eines Übergangs vom Zustand  $J$  in den Zustand  $J+1$ , in der Spektroskopie durch  $(J+1) \leftarrow J$  symbolisiert, folgenden Zusammenhang:

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2B(J+1) \quad (2)$$

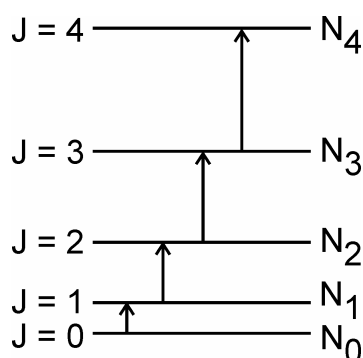


Abb. 1: Energien eines starren Rotators.

Im Zustand der Quantenzahl  $J$  befinden sich

$$N_J = N_0(2J+1)e^{\frac{-E_J}{k \cdot T}} \quad (3)$$

Moleküle, wobei  $N_0$  die Zahl der Moleküle im untersten Quantenzustand,  $k$  die BOLTZMANN-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur sind. Aus folgender Abbildung, in welcher  $N_J/N_0$  in Abhängigkeit von  $J$  dargestellt ist, wird deutlich, dass bei Raumtemperatur höhere Rotationsniveaus schon deutlich populiert sind.

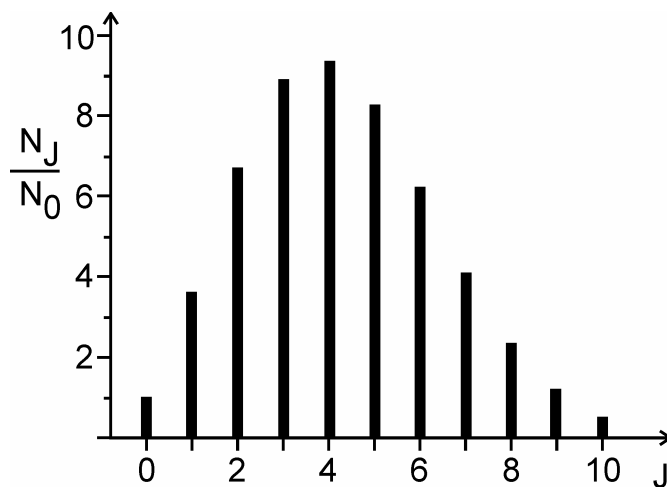


Abb. 2: Besetzungszahlen für den starren Rotator mit  $B/(kT) = 0,049$   
(Wert für das HCl-Molekül bei 25°C).

Die Intensität einer Rotationslinie, auch als Oszillatorstärke  $f$  bezeichnet, die zum Übergang  $(J+1) \leftarrow J$  gehört, ist im wesentlichen proportional zu  $N_J$ , wobei eine genauere Betrachtung jedoch ergibt, dass die Oszillationsstärke  $f$  außer von  $N_J$  noch vom Quadrat des Übergangsmoments  $M$  und der Anregungsenergie  $\Delta E$  abhängt.

$$f = \text{const.} \cdot N_J \cdot \Delta E \cdot M^2 \quad (4)$$

Wie am Ende des Abschnitts „Rotations-Schwingungsanregung“ gezeigt, erhält man dann für  $f$ :

$$f = \text{const.} \cdot (J + 1) e^{\frac{-E_J}{kT}} \quad (5)$$

### Rotations-Schwingungsanregung

Im Folgenden wollen wir die Rotationsschwingungsanregung eines zweiatomigen Gases betrachten und dabei annehmen, dass das Molekül als harmonischer Oszillator angenähert werden kann und dass sich praktisch alle Gasmoleküle bei Zimmertemperatur im untersten Schwingungszustand befinden. Da für die Änderung der Schwingungsquantenzahl  $\nu$  die Auswahlregel  $\Delta\nu = \pm 1$  gilt, kommen nur Übergänge vom Schwingungsgrundzustand  $\nu = 0$  in den nächst höheren Schwingungszustand  $\nu = 1$  vor. Man spricht auch von der speziellen Auswahlregel; die allgemeine Auswahlregel besagt, dass das Molekül ein veränderliches Dipolmoment besitzen muss. Weiterhin gilt die Auswahlregel der Rotation  $\Delta J = \pm 1$ , so dass beim Schwingungsübergang sich die Rotationsquantenzahl um 1 ändern muss. Die daraus resultierenden erlaubten Rotations-Schwingungsübergänge sind im Energieschema in Abbildung 3 eingezeichnet.

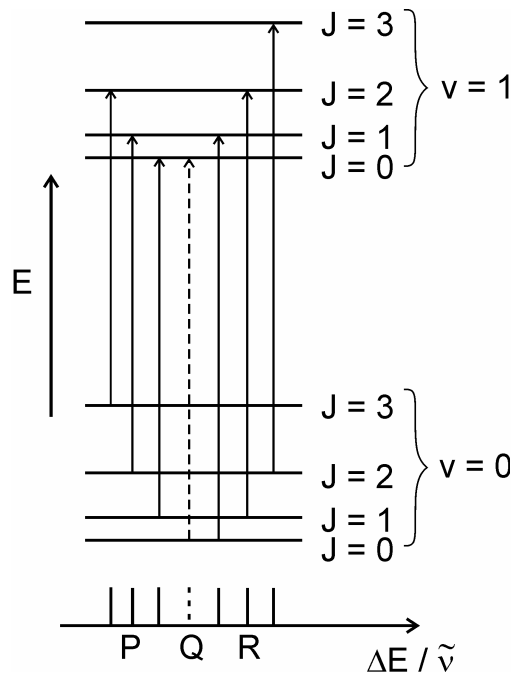


Abb. 3: Rotations-Schwingungsübergänge bei einem Absorptionsexperiment

Die Energien der einzelnen Quantenzustände setzen sich hierbei additiv aus den Rotations- und Schwingungsenergien zusammen und sind gegeben durch

$$E_J(v=0) = BJ(J+1) + \frac{1}{2} h\nu_0 \quad (6)$$

$$E_J(v=1) = BJ(J+1) + \frac{3}{2} h\nu_0$$

Für die Anregungsenergien der erlaubten Übergänge erhält man aus 6 unter Beachtung der Auswahlregel für Rotationsübergänge

a)  $\Delta J = +1$  , als R-Zweig bezeichnet

$$\Delta E_{R,J} = E_{J+1}(v=1) - E_J(v=0) \quad (7a)$$

$$= h\nu_0 + 2B(J+1)$$

b)  $\Delta J = -1$  , als P-Zweig bezeichnet

$$\Delta E_{P,J} = E_{J-1}(v=1) - E_J(v=0) \quad (7b)$$

$$= h\nu_0 - 2BJ$$

Man erwartet also zwei Serien von Absorptionslinien; den P und den R-Zweig (siehe Abb. 3). Die Anregungsenergie, die gerade in der Mitte zwischen beiden Serien liegt, entspricht einem Übergang, bei dem sich  $J$  nicht ändert und wird als Q-Zweig bezeichnet. Dieser reine Schwingungsübergang ist wegen der Auswahlregel  $\Delta J = \pm 1$  eigentlich verboten, jedoch gibt es hier eine Ausnahmen, sofern ein Drehmoment um die Molekülachse besteht.

Nach Glg. 7 sollten aufeinander folgende Rotationsschwingungslinien einen konstanten Abstand von  $2B$  besitzen. Tatsächlich findet man aber, dass dieser Abstand

mit steigender Anregungsenergie merklich kleiner wird. Das liegt daran, dass das Molekül bei genauerer Betrachtung nicht mehr als harmonischer Oszillator angenähert werden kann; tatsächlich nimmt die potentielle Energie bei der Auslenkung eines Atoms nach größeren Abständen hin schwächer, nach kleineren Abständen hin stärker zu, als es dem HOOKEschen Gesetz entspricht. Während beim harmonischen Oszillator die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Massenpunktes in allen Quantenzuständen bei gleichen positiven und negativen Auslenkungen gleich groß ist, hält sich bei einem anharmonischen Oszillator der Massenpunkt länger bei positiven als bei negativen Auslenkungen auf. Mit steigender Schwingungsquantenzahl wird dieser Unterschied größer. So ist der mittlere Abstand  $d_1$  im Zustand  $v = 1$  größer, als der mittlere Abstand  $d_0$  im Schwingungsgrundzustand  $v = 0$ . Demzufolge ist die Rotationskonstante  $B_1$  für das Schwingungsniveau  $v = 1$  kleiner als die Rotationskonstante  $B_0$  für den Grundzustand. Dies ist bei der exakteren Berechnung der Rotationsenergie zugrunde zu legen, so dass sich im Gegensatz zu 6, wo  $B_0 \approx B_1 \approx B$  angenommen wurde, folgende Gleichungen ergeben:

$$E_J(v=0) = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu d_0^2} J(J+1) + \frac{1}{2} h\nu_0 = B_0 J(J+1) + \frac{1}{2} h\nu_0$$

$$E_J(v=1) = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu d_1^2} J(J+1) + \frac{3}{2} h\nu_0 = B_1 J(J+1) + \frac{3}{2} h\nu_0$$
(8)

Für die Anregungsenergie ergibt sich daraus

a)  $\Delta J = +1$  (R-Zweig)

$$\Delta E_{R,J} = h\nu_0 + \frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \left[ \frac{1}{d_1^2} (J+1)(J+2) - \frac{1}{d_0^2} J(J+1) \right]$$
(9a)

b)  $\Delta J = -1$  (P-Zweig)

$$\Delta E_{P,J} = h\nu_0 + \frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \left[ \frac{1}{d_1^2} (J-1)J - \frac{1}{d_0^2} J(J+1) \right]$$
(9b)

Zur Bestimmung von  $d_0$  und  $d_1$  wird bei vorhandenen, experimentell bestimmten Spektren „die Methode der Kombinationsdifferenzen“ genutzt. Dazu betrachtet man Rotationsübergänge, die einen gemeinsamen unteren, aber verschiedene obere Zustände haben. Die beobachtbaren Differenzen  $\alpha$  (10a) sind dann nur von den Eigenschaften des (unterschiedlichen) oberen Zustandes abhängig. Umgekehrt gilt dasselbe; bei Übergängen zwischen einem gemeinsamen oberen Zustand in verschiedene untere Zustände sind die Differenzen  $\beta$  (10b) nur auf die Eigenschaften des unteren Zustandes zurückzuführen.

$$\alpha_J = (\Delta E_{R,J} - \Delta E_{P,J}) \cdot \frac{8\pi^2 \mu}{h^2}$$
(10a)

$$\beta_J = (\Delta E_{R,J-1} - \Delta E_{P,J+1}) \cdot \frac{8\pi^2 \mu}{h^2}$$
(10b)

Mit Glg. 9a bzw. 9b ergibt sich daraus:

$$\alpha_J = \left( \frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \left[ \frac{1}{d_1^2} [(J+1)(J+2) - (J-1)J] - \frac{1}{d_0^2} [J(J+1) - J(J+1)] \right] \right) \cdot \frac{8\pi^2 \mu}{h^2}$$

$$\alpha_J = \frac{1}{d_1^2} (4J+2) \quad (11a)$$

$$\beta_J = \left( \frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \left[ \frac{1}{d_1^2} [J(J+1) - J(J+1)] - \frac{1}{d_0^2} [(J-1)J - (J+1)(J+2)] \right] \right) \cdot \frac{8\pi^2 \mu}{h^2}$$

$$\beta_J = \frac{1}{d_0^2} (4J+2) \quad (11b)$$

Für die Oszillatorenstärke der Rotations-Schwingungsübergänge gilt, wie schon in Gleichung 4 gezeigt:

$$f = \text{const}_1 \cdot N_J \cdot \Delta E \cdot M^2 \quad (4)$$

Die Besetzungszahl  $N_J$  ist wie folgt definiert:

$$N_J \propto (2J+1) \cdot e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}} \quad (12)$$

Die Anregungsenergie  $\Delta E$  setzt sich aus der Energie der reinen Schwingung und die der Rotation zusammen.

$$\Delta E = h\nu_0 \pm \Delta E_{\text{Rot}} \quad (13)$$

Da im allgemeinen der zweite Term deutlich kleiner als die Schwingungsenergie  $h\nu_0$  ist, kann  $\Delta E$  im Bereich einer Rotationsschwingungsbande als konstant betrachtet werden und Gleichung 13 vereinfacht sich zu

$$\Delta E = h\nu_0 \quad (14)$$

Wie im Anhang erläutert, gilt für das Übergangsmoment  $M$  eines Übergangs  $(J+1) \leftarrow J$  allgemein folgender Zusammenhang zwischen  $M$ , der Quantenzahl  $J$  und dem permanenten Dipolmoment  $\mu_{\text{perm}}$

$$M^2 = \frac{J+1}{2J+1} \mu_{\text{perm}}^2 \quad (15)$$

Durch Einsetzen von 12, 14 und 15 in 4 ergibt sich somit für Übergänge im R-Zweig ( $\Delta J = +1$ )

$$f = \text{const}_2 \cdot (J+1) e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}} \cdot h\nu_0 \cdot \mu_{\text{perm}}^2 = \text{const}_2' \cdot (J+1) e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}} \quad (16)$$

Durch ähnliche Überlegungen ergibt sich für den P-Zweig

$$f = \text{const}_2' \cdot J \cdot e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}} \quad (17)$$

## 2. Aufgaben

2.1.

Messen Sie die Rotations-Schwingungsspektren von HCl und CO im infraroten Spektralbereich von 600 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  mit einem FT-IR-Spektrometer.

2.2.

- Ordnen Sie die Banden des gemessenen Hintergrundspektrums den entsprechenden Substanzen näherungsweise zu.
- Beschreiben und erklären Sie die Auffälligkeiten des  $\text{CO}_2$  Spektrums im Bereich zwischen 600  $\text{cm}^{-1}$  und 700  $\text{cm}^{-1}$ .

2.3.

Erklären Sie die Herkunft und Lage der Zweige, sowie der Doppelbanden des Rotations-Schwingungsspektrums von HCl.

2.4.

Überprüfen Sie die Annahme, dass sich bei Zimmertemperatur praktisch alle HCl Moleküle im untersten Schwingungszustand befinden. Nutzen Sie dazu die in Nachschlagewerken genannte Kraftkonstante.

2.5

- Berechnen Sie nach 11 aus den Lagen der Rotationslinien zuerst die mittleren Abstände  $d_0$  und  $d_1$  und daraus die Rotationskonstanten  $B_0$  und  $B_1$  für CO mittels graphischer Auftragung von  $\alpha$  bzw.  $\beta$  gegen  $J$ .
- Vergleichen Sie  $d_0$  mit Literaturwerten.
- Zeigen Sie den Rechenweg zur Bestimmung von  $\alpha$  und  $\beta$  für ein gewähltes  $J$ .
- Erstellen Sie des Weiteren eine Übersicht in der alle berechneten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte mit den dazugehörigen Energien des jeweiligen P- und R-Übergangs tabelliert sind.

*Hinweis:*

Beachten Sie bei der Fehlerrechnung den Fehler der Ausgleichsgeraden im Graph  $\alpha$  bzw.  $\beta$  gegen  $J$ .

2.6

- Berechnen Sie mit Hilfe von 16 und 17 die theoretisch erwarteten Oszillatorstärken der Spektrallinien für CO (einmal jeweils den Rechenweg vorführen).
- Vergleichen Sie diese mit den experimentell ermittelten Intensitäten.

2.7

- Beschreiben Sie das Verhalten der Abstände der Spektrallinien bei steigender Rotationsquantenzahl im R- bzw. P-Zweig.
- Wie kann dieses Verhalten begründet werden?

### 3. Anhang

#### Zu 15

Das Quadrat des Übergangsmoments setzt sich additiv aus den Einzelbeträgen in x-, y- und z-Richtung zusammen

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \quad (\text{A.1})$$

Betrachten wir beispielsweise den Übergang vom Zustand  $J = 0$  zum Zustand  $J = 1$ , so sind aufgrund der dreifachen Entartung ( $= 2J + 1$ ) des angeregten Niveaus drei Übergänge möglich:

$$1a \leftarrow 0$$

$$1b \leftarrow 0$$

$$1c \leftarrow 0$$

Beispielsweise gilt für den Übergang  $1a \leftarrow 0$

$$M_x = \int \Psi_{1a} \mu_x \Psi_0 \cdot d\tau \quad (\text{A.2})$$

Darin ist  $\mu_x$  die x-Komponente des permanenten Dipolmomentes  $\mu_{perm}$ .

Ist  $\vartheta$  der Winkel zwischen der Molekülachse und der z-Achse und  $\varphi$  der Winkel zwischen der Projektion der Molekülachse auf die xy-Ebene und der x-Achse, dann ist

$$\mu_x = \mu_{perm} \cdot \sin\vartheta \cdot \cos\varphi \quad (\text{A.3})$$

Die Wellenfunktionen für den starren Rotator lauten

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (\text{A.4})$$

$$\Psi_{1a} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\vartheta \cdot \cos\varphi \quad (\text{A.5})$$

Für  $d\tau$  gilt

$$d\tau = \sin\vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi \quad (\text{A.6})$$

Damit folgt aus A.2

$$M_x = \frac{1}{\sqrt{3}} \mu_{perm}$$

und somit

$$M^2 = 3 \cdot M_x^2 = \mu_{perm}^2.$$

Entsprechend ist bei Übergängen aus höheren Quantenzuständen vorzugehen. Man findet allgemein für einen Übergang aus einem Quantenzustand mit der Quantenzahl  $J$  in einen Quantenzustand mit der Quantenzahl  $J = 1$

$$M^2 = \frac{J+1}{2J+1} \mu_{perm}^2 \quad (\text{A.15})$$

$M^2$  nimmt also mit steigender Quantenzahl  $J$  langsam ab und wird für  $J \rightarrow \infty$  zu

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

#### 4. Verwendete und weiter führende Literatur

Försterling, Kuhn : Praxis der Physikalischen Chemie. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985.

G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. D. Van Nostrand, New York 1950.

J. M. Hollas: Moderne Methoden in der Spektroskopie. Vieweg Verlag, Wiesbaden 1995.

K. P. Huber, G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules. D. Van Nostrand, New York 1979.

J. E. Cooks: The Spectrum in Chemistry. Acad. Press, New York 1978.

J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke: Schwingungsspektroskopie. G. Thieme, Stuttgart 1982.

H. Günzler, H. Böck: IR-Spektroskopie. Verlag Chemie, Weinheim 1983.

F. M. Schnepel: Physikalische Methoden in der Chemie: Infrarotspektroskopie. *Chem. unserer Zeit* **13**, 33 (1979).

F. M. Schnepel: Physikalische Methoden in der Chemie: Raman-Spektroskopie. *Chem. unserer Zeit* **14**, 158 (1980).

F. E. Stafford, C. W. Holt, G. L. Paulson: Vibration – Rotation Spectrum of HCl. *J. Chem. Educ.* **40**, 245 (1963).

T. A. Ford: Determination of the Vibrational Constants of Some Diatomic Molecules. *J. Chem. Educ.* **56**, 57 (1979).

J. L. Hollenberg: Energy States of Molecules. *J. Chem. Educ.* **47**, 2 (1970).