

Seminar zum Fortgeschrittenen–Praktikum am
II. Physikalischen Institut

Rotationsschwingungsspektren von HCl^\dagger

Oliver Flimm
Oberstraße 74
51149 Köln

Uwe Münch
Schmittgasse 92
51143 Köln

e-mail: flimm@ph-cip.uni-koeln.de
muench@ph-cip.uni-koeln.de

31. 10. 94

(Wintersemester 94/95)

Inhalt:

- Spektroskopie allgemein
- Geräte zur Handhabung der Infrarot-Strahlung
- Theorie: Was erwarten wir?
- Versuchsaufbau und Meßergebnisse

[†]Versuch 17

Spektroskopie allgemein

Prinzip:

Intensitätsmessung der

- *reflektierten* Strahlung
- *transmittierten* Strahlung

Dann Normierung auf die bekannte einfallende Intensität.

Anhand der Intensitätsverhältnisse können wir Rückschlüsse auf die elektrischen Eigenschaften und den molekularen Aufbau der Probe ziehen.

Wesentlich ist:

Diese Intensitäten zeigen nahe möglichen Anregungen ein dispersives Verhalten, sind dort also stark *wellenlängenabhängig*.

Man unterscheidet zwei Hauptuntersuchungsgebiete:

Atomspektroskopie: Anregung von Elektronen
(UV, Röntgen)

Molekülspektroskopie: Anregung von Rotationen
und Schwingungen (IR, Mikrowellen)

Wir wählen das Infrarot.

0,8–10 μm	Nahes Infrarot
10–40 μm	Mittleres Infrarot
40–1000 μm	Fernes Infrarot

Spektrale Zerlegung des Lichts

Herausgreifen schmaler Wellenlängenintervalle aus dem Spektrum durch

- Absorptions-Filter
- Monochromatoren (basierend auf Dispersion/Interferenz)

Absorptions-Filter:

Transmissionselemente, die nur für einen definierten spektralen Bereich transparent sind.

Einfach, billig; aber: breiter, unabänderlicher Transmissionsbereich

Monochromatoren

Beruhend auf *Dispersion:*

Prismen:

Ablenkungswinkel ist wellenlängenabhängig

Gitter:

Nebenmaxima-Lage ist wellenlängenabhängig

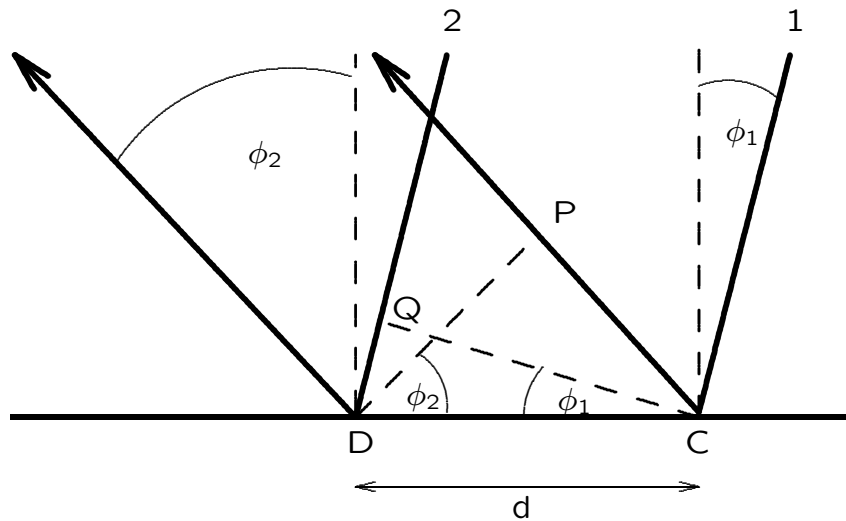
Beruhend auf *Interferenz:*

Interferometer (z. B. Fabry-Perot-Interferometer)

Prinzip: Vielstrahlinterferenz

Charakteristisch: Sehr enger Spektralbereich

Vorbetrachtung zum Echelettgitter



Gangunterschiede:

Strahl 1 hat PC mehr
Strahl 2 hat QD mehr

Interferenzbedingung:

$$QD - PC = m \cdot \lambda$$

Dabei ist:

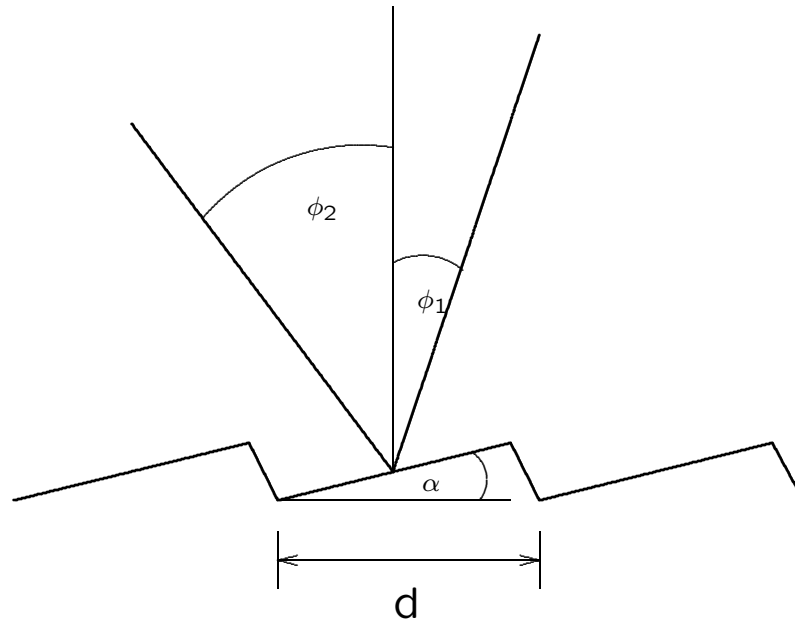
$$QD = d \sin(\phi_1)$$

$$PC = d \sin(\phi_2)$$

Also

$$d(\sin(\phi_1) - \sin(\phi_2)) = m\lambda \quad (1)$$

Das Echelettgitter (Reflexionsgitter)



Änderung bezüglich Vorbetrachtung:

Einfallslot um α gedreht

Damit zusätzliche Winkelbeziehung:

$$\phi_1 + \alpha = \phi_2 - \alpha$$

Eingesetzt in (1) erhalten wir (Additionstheoreme):

$$2d \sin(\alpha) \cos(\phi_1 - \alpha) = m\lambda$$

d und α sind fest, ϕ_1 ist veränderlicher Parameter.

Besonderheiten:

- Vereinigung der Gesamtintensität in einer Ordnung (in Reflexionsrichtung)
- Drehung des Gitters entspricht Änderung der Gitterkonstanten (Projektion)

Praktisch (IR)

Lichtquellen

Für schwarze Strahler gilt das Wiensche Verschiebungsgesetz:

$$\lambda_{max} \cdot T = \text{const} = 2898 \mu\text{m} \cdot \text{K}$$

Wir nehmen eine *Quarz-Jod Lampe*, die einen

- flachen Intensitätsverlauf und
- genügend große Intensität im IR hat.

Spiegel statt Linsen

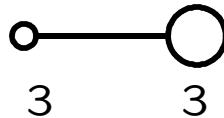
- Gewöhnliches Glas erwärmbar. Daher nur bis circa $4\mu\text{m}$ durchlässig. Für gesamten IR also ungeeignet.
- Spiegel hat im IR einen hohen Reflexionsgrad (99 Prozent). Wichtig bei uns, da wir 7 Spiegel verwenden.

Detektor

- Halbleiterdetektor in Lock-In-Technik (Chopper)
- Thermoelement wird durch gepulsten Strahl kurzzeitig *einseitig* erwärmt und erzeugt Thermospannung.

Theorie

Ein zweiatomiges Molekül besitzt $2 \cdot 3 = 6$ Freiheitsgrade für seine Bewegung.



Äquivalente Beschreibung: Statt Koordinaten der Einzelatome \rightarrow *Schwerpunkt-* und *Relativkoordinaten*:

$$\begin{aligned}\underline{Q} &= \frac{1}{m_1+m_2} (m_1\underline{r}_1 + m_2\underline{r}_2) , \\ \underline{R} &= \underline{r}_1 - \underline{r}_2 .\end{aligned}$$

- Die Schwerpunktsbewegung des Moleküls entspricht der *Brown'schen Bewegung*. Für die Molekül-Spektroskopie ist diese Bewegung uninteressant.

Also: Wechsel in Schwerpunktsystem $\ddot{\underline{Q}} = 0$. Damit sind 3 Freiheitsgrade verstanden und ohne Bedeutung für unsere Messungen.

- Relativkoordinaten für die verbleibenden 3 Freiheitsgrade.

Mittels einer der Rücktransformationen

$$\underline{r}_1 = \underline{Q} + \frac{m_2}{m_1+m_2}\underline{R} \quad \text{bzw.} \quad \underline{r}_2 = \underline{Q} - \frac{m_1}{m_1+m_2}\underline{R}$$

erhält man aus der Newtonschen Bewegungsgleichung $m_1\ddot{\underline{r}}_1 = F(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|)$ die Gleichung

$$\mu \cdot \ddot{\underline{R}} = F(|\underline{R}|) ,$$

wobei $\mu := \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ die *reduzierte Masse*.

Folgende Beschreibungen sind somit äquivalent:

- Hantelmodell: zwei Moleküle und ihre Relativbewegung
- Einkörpermodell: ein Teilchen und dessen Bewegung relativ zum Koordinatenursprung

Konkrete Klassifizierung:

- 1 Schwingung
- 2 Rotationen

(Bei Schwingung: 2 Energiefreiheitsgrade aufgrund potentieller *und* kinetischer Energie)

Weitere Vorgehensweise:

Zunächst: Verhalten einfacher Systeme:

- starrer Rotator
- harmonischer Oszillator

Dann: Annäherung an die Realität:

- anharmonischer Oszillator
- nicht-starrer Rotator

Und schließlich die Kombination:

- rotierender Oszillator

Starrer Rotator

- klassische Beschreibung:

Mit Trägheitsmoment $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu R^2$ und Rotationsgeschwindigkeit ω ist die Rotationsenergie

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

Äquivalent mit Drehimpuls $L = mrv = m\omega r^2$:

$$E = \frac{L^2}{2I} .$$

Alle Energien sind möglich \Rightarrow *kontinuierliche* Absorption.

- quantenmechanische Beschreibung:

– Übergang von L^2 zu Operator $\hat{L}^2 = \hbar^2 (r \times \nabla)^2$.
Eigenwerte von \hat{L}^2 in Energiegleichung:

$$E = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} .$$

Quantelung, da $l = 0, 1, 2, \dots \Rightarrow$ diskrete Absorptionslinien bei Übergängen zwischen verschiedenen l .

– formal korrekte Beschreibung anstelle der Analogiebetrachtung:

Separationsansätze führen zu Kugelflächenfunktionen.

– allgemeine Schrödingergleichung:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\underline{r}, t) \right) \cdot \phi(\underline{r}, t) = i\hbar \frac{d}{dt} \phi(\underline{r}, t) .$$

– V zeitunabhängig: Separation der Zeit

$$\phi(\underline{r}, t) = \psi(\underline{r}) \cdot u(t)$$

Zeitabhängigkeit: $u(t) = \exp(-\frac{i}{\hbar}Et)$;

Ortsabhängigkeit gegeben durch stationäre Schrödingergleichung:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\underline{r}) \right) \cdot \psi(\underline{r}) = E\psi(\underline{r}) .$$

– V rotationssymmetrisch: Einführung von Kugelkoordinaten $\underline{r} = (r, \varphi, \vartheta)$. Damit:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \cdot \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] .$$

Separationsansatz: $\psi(\underline{r}) = R(r) \cdot Y(\varphi, \vartheta)$.

Einsetzen in die stationäre Schrödingergleichung liefert zwei Terme mit vollständig getrennten Variablen: jeweils gleich Separationskonstante

– $\lambda \in \mathbb{R}$

Auftrennung in Winkel- und Radialgleichung

- Winkelgleichung

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \lambda Y = 0 .$$

Es ergeben sich nur Lösungen für $\lambda = l(l + 1)$, wobei $l = 0, 1, 2, \dots \rightarrow$ *Quantelung*. Die Lösungen sind die *Kugelflächenfunktionen*:

$$Y_{lm}(\varphi, \vartheta) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l + 1}{4\pi} \frac{(l - m)!}{(l + m)!}} \cdot P_l^m(\cos(\vartheta)) e^{im\varphi}$$

Dabei sind $P_l^m(x)$ die *zugeordneten Legendre-Polynome*:

$$P_l^m(w) = (1 - w^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{d w^m} \left(\frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d w^l} (w^2 - 1)^l \right) .$$

- Radialgleichung:

Substitution $u(r) = r \cdot R(r)$:

Man erhält eine eindimensionale stationäre Schrödingergleichung mit einem zusätzlichen Zentrifugalpotential:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{d r^2} + \frac{\hbar^2 l(l + 1)}{2mr^2} + V(r) \right) \cdot u(r) = E u(r) .$$

– Speziell: *Starrer Rotator*

$V \equiv 0$, also kein Potential, und $r \equiv r_0 = \text{const.}$ Damit wieder

$$E = \frac{\hbar^2 l(l + 1)}{2I} .$$

Auswahlregeln

Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Molekül hauptsächlich über das *Dipolmoment* \underline{p} .

Im Hamilton-Operator darstellbar über $V = \underline{p} \cdot \underline{E}$.
 QED gibt an, daß Übergangswahrscheinlichkeiten bzw. Auswahlregeln proportional zu $|\underline{R}^{fi}|^2$ sind. Dabei ist

$$\underline{R}^{fi} = \int_{\mathbb{R}^3} (Y_{l'm'}^f)^* \cdot \underline{p} \cdot Y_{lm}^i d^3r .$$

(analog zur 2. Goldenen Regel von Fermi)

Es ergibt sich, daß nur für $l' - l = \pm 1$ eine Übergangswahrscheinlichkeit $\neq 0$ auftritt.

Terme: $F(l) := \frac{E}{hc}$.

Damit gilt mit λ für die Wellenlänge der absorbierten Strahlung:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} = F(l+1) - F(l) &= B(l+2)(l+1) - Bl(l+1) \\ &= 2B(l+1) , \end{aligned}$$

wobei B die *Rotationskonstante*

$$B \propto \frac{1}{I} .$$

Äquidistantes Spektrum mit Beginn bei $2B$:

Harmonischer Oszillator

Auslenkung $x := r - r_e$

r_e : Gleichgewichtsabstand

Harmonischer Oszillator: 1-d (in r), stationäre Schrödingergleichung mit Potential $V = \frac{1}{2}kx^2$.

Die Lösungen sind im wesentlichen Funktionen der Hermite-Polynome

$$H_n(x) = (-1)^n \exp(y^2) \left(\frac{d}{dy} \right)^n \exp(-y^2);$$

die Energie ist bekannterweise *gequantelt* über

$$E(n) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right),$$

wobei ω in Analogie zur klassischen Physik über

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

definiert ist.

Auswahlregeln: Wiederum tritt nur für

$$n \rightarrow n \pm 1$$

eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit auf. Bei Emission tritt daher nur die einzelne Spektrallinie mit

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

auf.

Anharmonischer Oszillator

Hierbei wird das harmonische Potential korrigiert

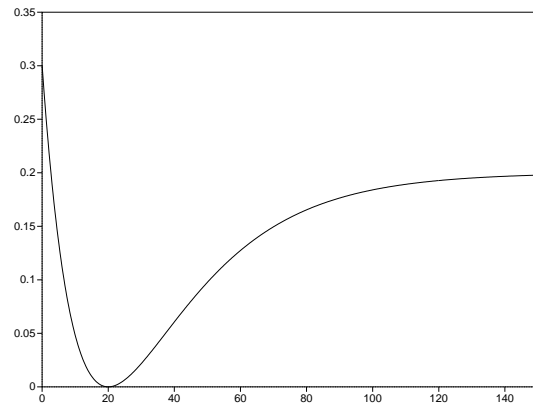
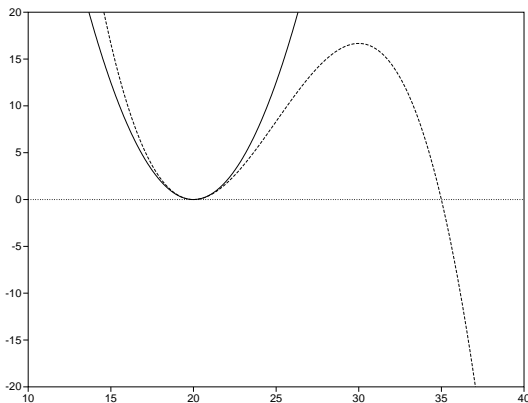
- durch das *Morse-Potential*

$$V = D(1 - \exp(-ax))^2$$

mit $a = \sqrt{\frac{k}{2D}}$ und D die Dissoziationskonstante.

- oder durch Taylorentwicklung mit einem zusätzlichen Glied:

$$V = \frac{1}{2}kx^2 - \frac{1}{3}lx^3$$



Energiequantelung:

$$E(n) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega x_e \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 ,$$

wobei x_e das Anharmonizitätsmaß für das jeweilige Potential.

Wellenfunktionen auch anharmonisch verzerrt \Rightarrow
Auswahlregeln nicht mehr exakt; d. h. auch
Übergänge $n \rightarrow n + 2$ und $n \rightarrow n + 3$, usw möglich,
aber mit geringerer Intensität (Messung: $0 \rightarrow 1$ und
 $0 \rightarrow 2$).

Isotopie-Effekt

Aufspaltung der Absorptionslinien bei Schwingungsübergängen sichtbar (genügend hohe Auflösung!).

Ursache: Zwei Isotope: ^{35}Cl und ^{37}Cl .

Daher verschiedene reduzierte Massen: $\mu^{35} = \frac{35}{36} \cdot u$ und $\mu^{37} = \frac{37}{38} \cdot u$. Somit Beeinflussung der Schwingung über ω und der Rotation über B .

Effekt bei uns nur für Schwingungsübergang sichtbar; konkret zu messen bei $0 \rightarrow 1$ -Bande. Dabei ist die Änderung der Schwingungsfrequenz durch

$$\frac{\omega^{35}}{\omega^{37}} = \sqrt{\frac{\mu^{37}}{\mu^{35}}} \approx 1,0007516$$

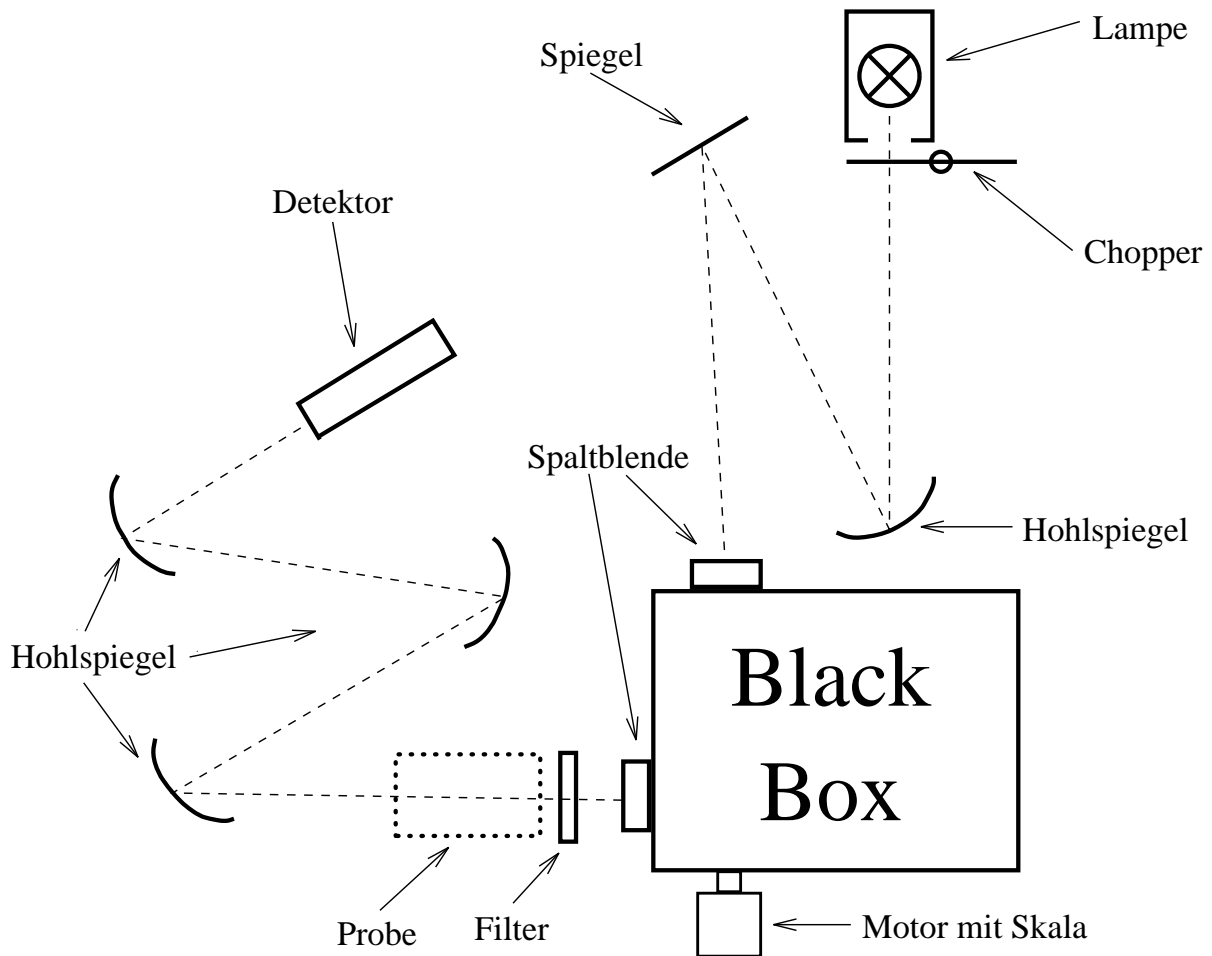
gegeben.

Also ist die Wellenlänge der ^{35}Cl -Absorptionslinie um den Faktor 0,999249 kleiner als bei ^{37}Cl .

Intensitäten entsprechen Isotopenverhältnis:

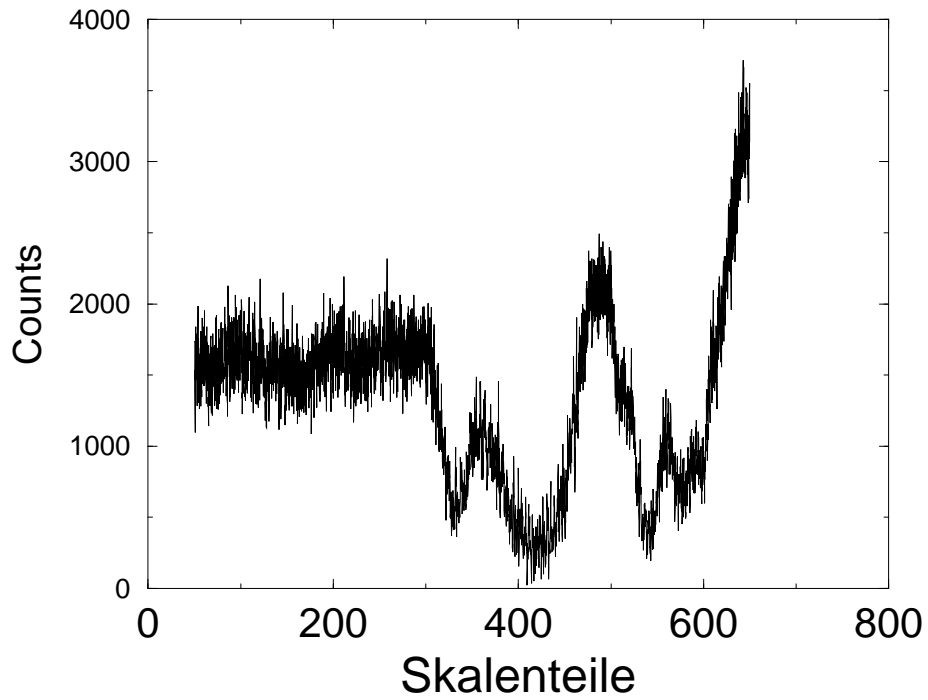
$$^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 77,5\% : 22,5\%.$$

Versuchsaufbau

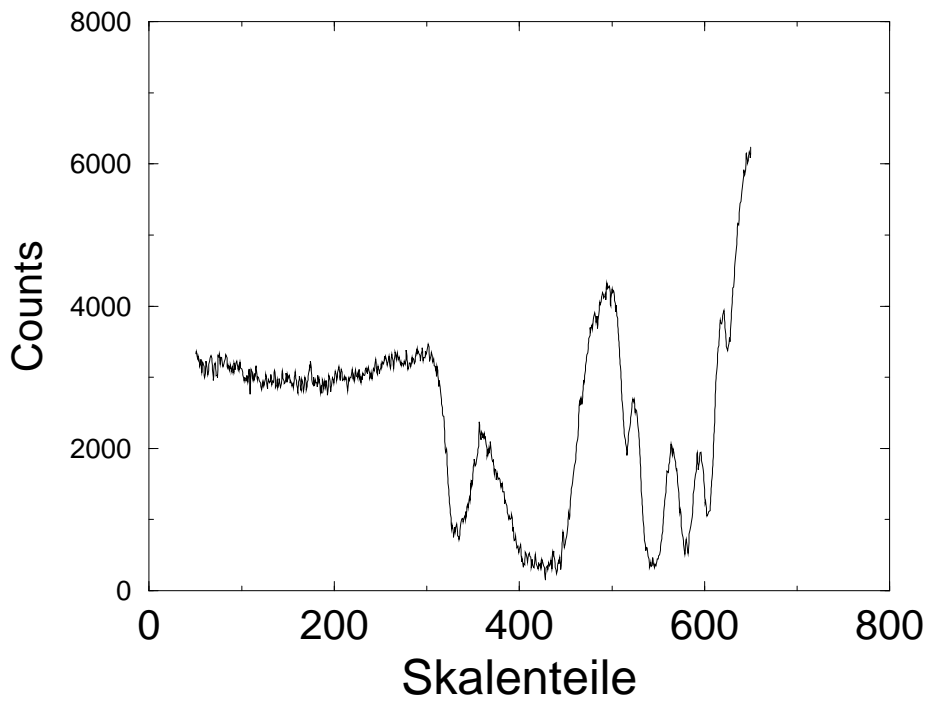


Eichung

Kleine Daempfung

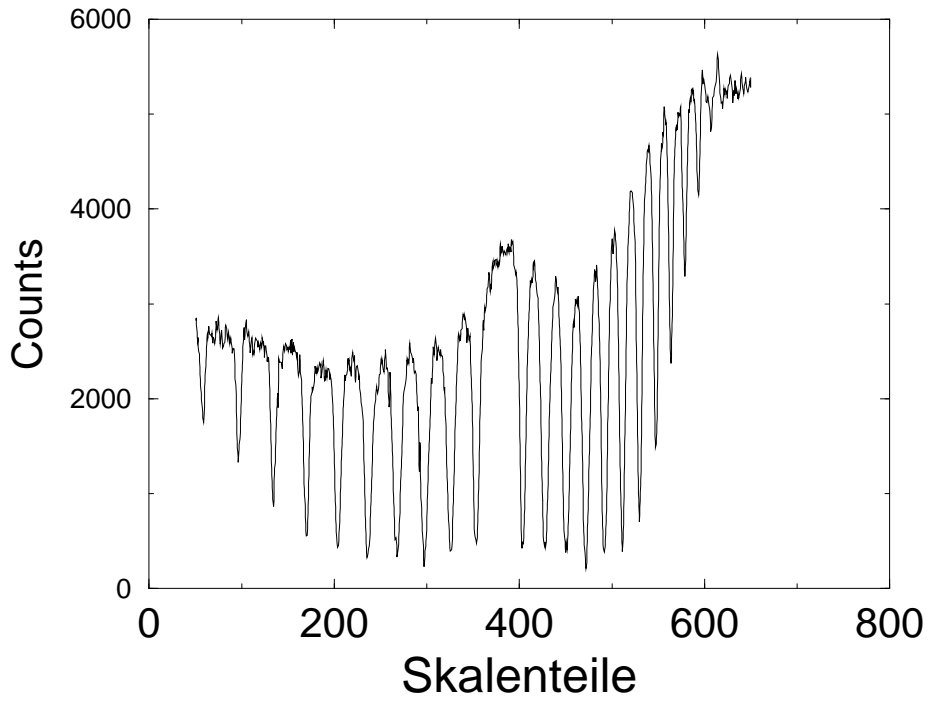


Grosse Daempfung

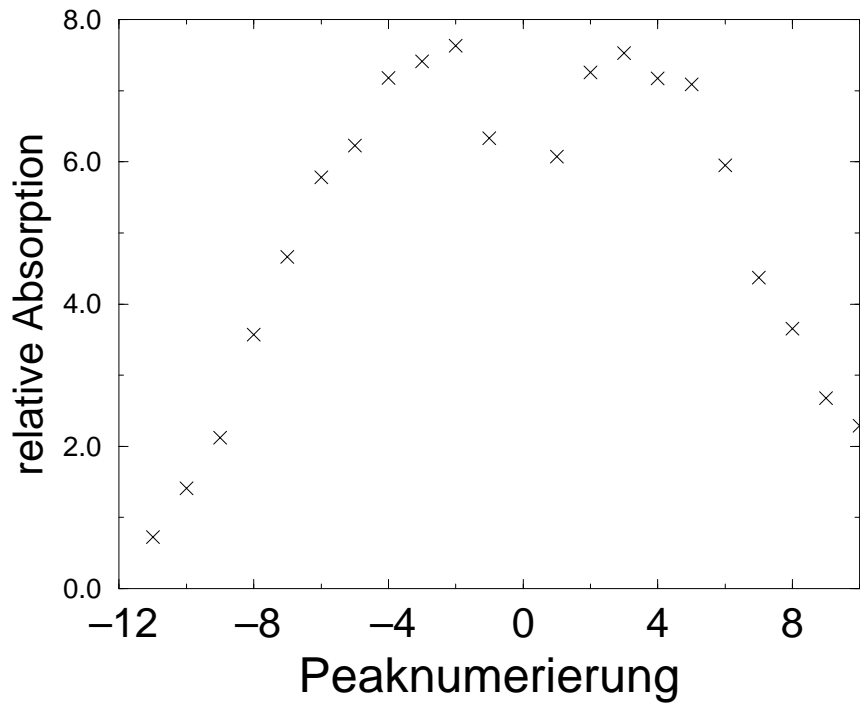


0-1-Bande

Messung der 0-1-Bande

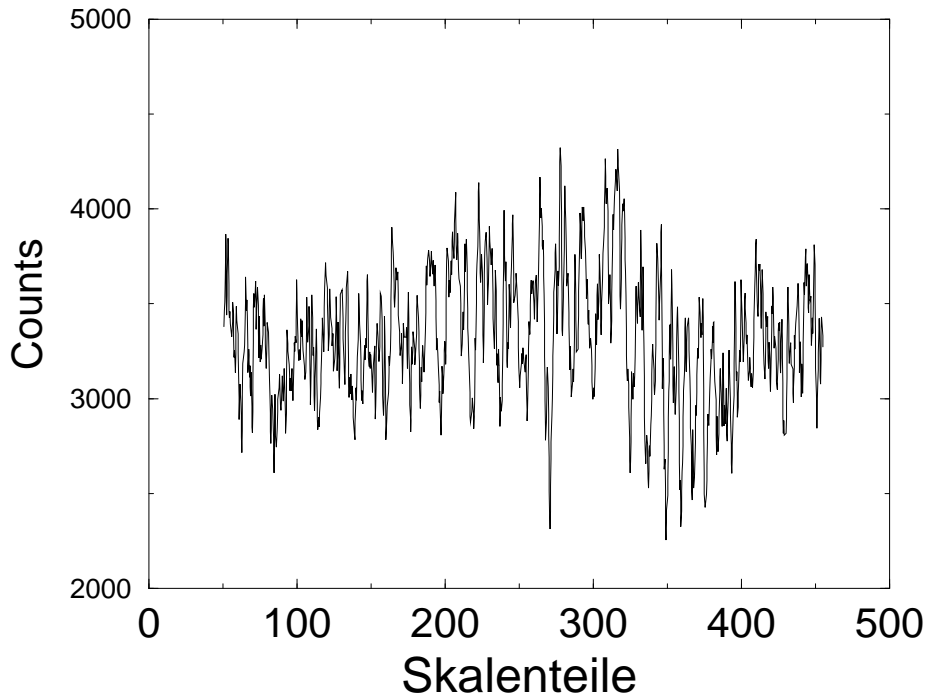


Intensitaet der Uebergaenge

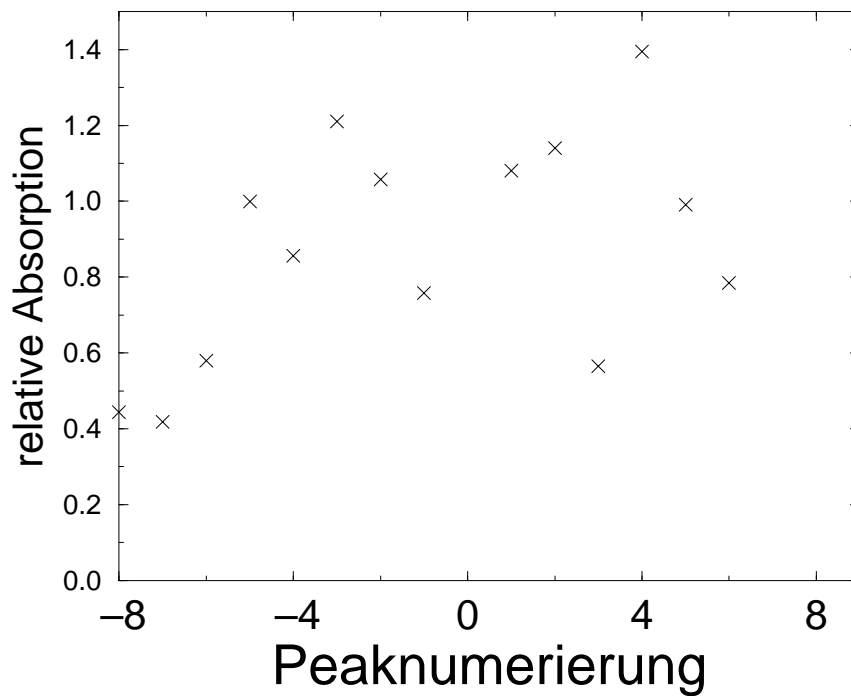


0-2-Bande

Messung der 0-2-Bande



Intensitaet der Uebergaenge



Isotopie-Effekt

Messung des Isotopie-Effekts

