

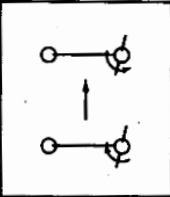
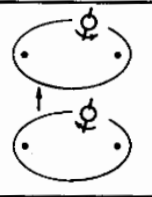

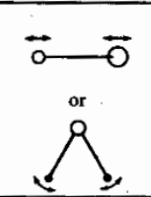
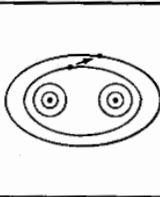
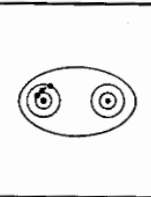
# KJM1060 laboppgave 1 - IR-spektroskopi

## Mål

Målet med denne oppgaven er å kunne skille mellom IR-spekterene til  $H^{35}C$ ,  $H^{37}C$ ,  $D^{35}C$  og  $D^{37}C$ , samt å kunne bestemme ulike egenskaper, som for eksempel bindingsavstand og bindingsstyrke (kraftkonstant), utifra et IR spektrum.

## Molekylspektroskopi

Molekylspektroskopi kan defineres som studiet av vekselvirkningen mellom elektromagnetisk stråling og stoff. Elektromagnetisk stråling inndeles gjerne i en rekke områder, se figur 1.

Change of Spin		Change of Orientation	Change of Configuration	Change of Electron Distribution	
n.m.r.	e.s.r.	Microwave	Infra-Red	Visible and ultra-violet	X-ray
					
		1	100	$10^4$	$10^6$
			$cm^{-1}$		wavenumber
1 m	100 cm	1 cm	100 $\mu$	1 $\mu$	100 Å
					wave-length
$3 \times 10^7$	$3 \times 10^9$	$3 \times 10^{10}$	$3 \times 10^{12}$	$3 \times 10^{14}$	$3 \times 10^{16}$
				c/sec	frequency
$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-2}$	3	300	$3 \times 10^4$	$3 \times 10^6$
				cals/mole	energy

Figur 1: Inndeling av ulike spektroskopiske områder.

For at elektromagnetisk stråling skal kunne absorberes av et molekyl, er det nødvendig at det samtidig skjer en endring i de elektriske eller magnetiske forhold i eller rundt molekylet. Ved kjerne-magnetisk resonans (NMR) er det en endring i kjernenes spinn som gir opphav til en endring i de magnetiske forhold.

Ved elektron-spinn resonans (ESR) er det en endring i elektronenes spinn som tilsvarende medfører en endring i de magnetiske forhold. I mikrobølgeområdet er det en rotasjon av molekylet som fører til en endring av det elektriske felt rundt det.

I det infrarøde området er det molekylvibrasjoner som gir opphav til lokale variasjoner i det elektriske feltet gjennom endringer i molekylets dipolmoment. For et to-atomig molekyl som HCl, er det opplagt at en strekking eller kompresjon av bindingen vil endre molekylets dipolmoment.

For et molekyl som karbondioksid er situasjonen mer komplisert. Karbondioksid er et lineært molekyl, hvor de to oksygenatomene har samme netto negative ladning og karbon den motsvarende, dobbelte positive ladningen. Karbondioksid molekylet kan vibrere på 3 måter:

1. En symmetrisk strekkevibrasjon hvor de to C=O bindinger strekkes samtidig ( $O \leftarrow C \rightarrow O$ ).
2. En antisymmetrisk strekkevibrasjon, hvor de to C=O bindinger strekkes ute av fase ( $O \leftarrow C \leftarrow O$ ).
3. En bøyevibrasjon ( $O = C = O$ ).  
 $\qquad \qquad \qquad \searrow \qquad \swarrow$

Man innser lett at den symmetriske strekkevibrasjon ikke endrer molekylets dipolmoment. Denne vibrasjonen kan derfor ikke føre til absorpsjon av elektromagnetisk stråling. Tilsvarende ser man at bøyevibrasjonen, og den antisymmetriske strekkevibrasjonen medfører en endring i molekylets dipolmoment. Disse vibrasjonene kan derfor føre til absorpsjon av elektromagnetisk stråling.

## Teori

### Rigid Rotor

I den enkleste beskrivelse av et roterende molekyl, antar man at molekylet oppfører seg som et stivt legeme. For et lineært molekyl er rotasjonsenergiene gitt ved (se figur 2):

$$E_J = J(J + 1) \frac{\hbar^2}{2I}, \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (1)$$

hvor  $I = \mu R^2$  er treghetsmomentet rundt rotasjonsaksen,  $J$  er rotasjonskvantetallet og  $\mu$  den reduserte massen (se senere). Rotasjonstermene, d.v.s. rotasjonsenergien uttrykt i bølgetall er

$$F(J) = BJ(J + 1), \quad (2)$$

hvor rotasjonskonstanten

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I}. \quad (3)$$

Utvalgsreglen for stiv rotor er  $\Delta J = +1$  for absorpsjon av elektromagnetisk stråling og  $\Delta J = -1$  for emisjon av elektromagnetisk stråling.

## Harmonisk approksimasjon

I områder nær likevektsgeometrien for et to-atomig molekyl kan den potensielle energien i bindingen approksimeres ved en parabel

$$V(R) = \frac{1}{2}k(R - R_e)^2, \quad (4)$$

hvor  $R_e$  er likevektsavstanden og  $k$  kraftkonstanten for bindingen. I figur 3 vises forskjellen mellom det anharmoniske potensialet og den harmoniske tilnærmelsen for et diatom. For de laveste vibrasjonelle energi-nivåene er denne tilnærmingen ofte ganske god, og tilnærmingen gir oss uansett nyttige kvalitative resultater.

Energiniivåene for den harmoniske oscillator (se figur 4) er gitt ved

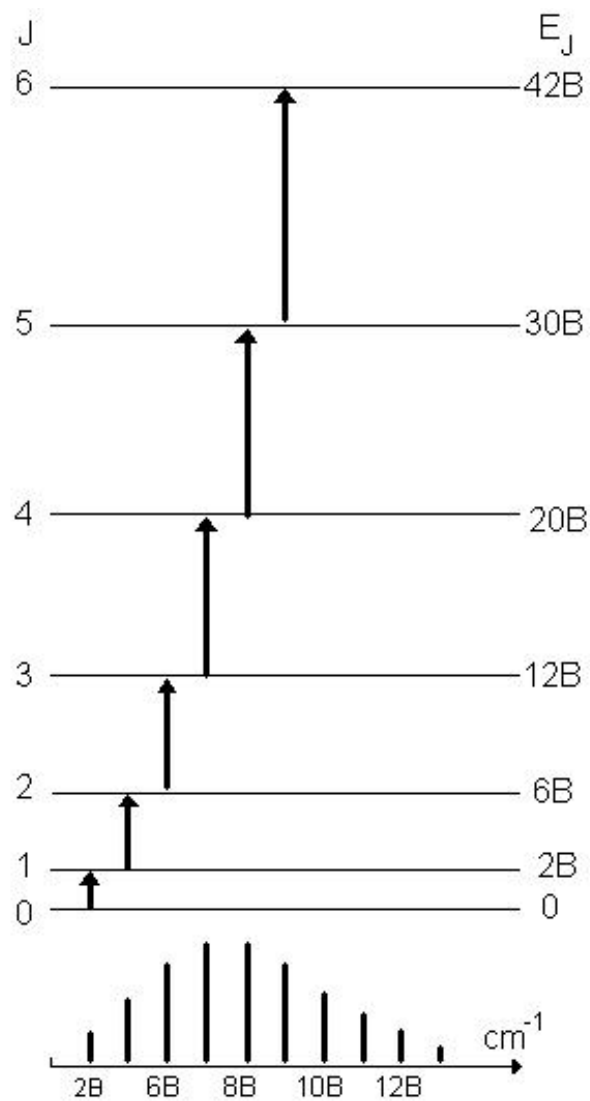
$$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega, \quad (5)$$

der

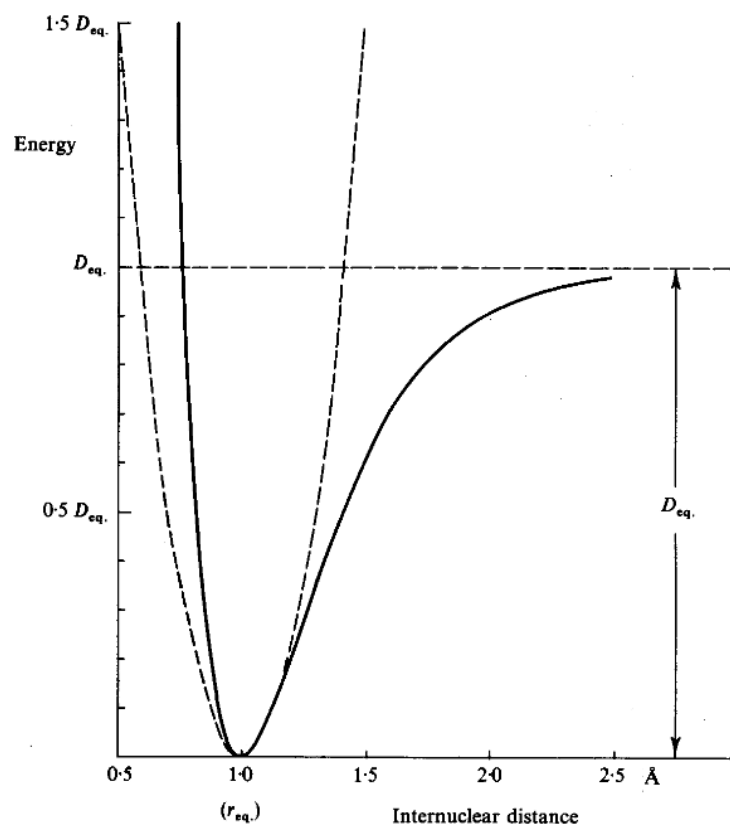
$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (6)$$

og der den reduserte massen  $\mu$  er gitt som

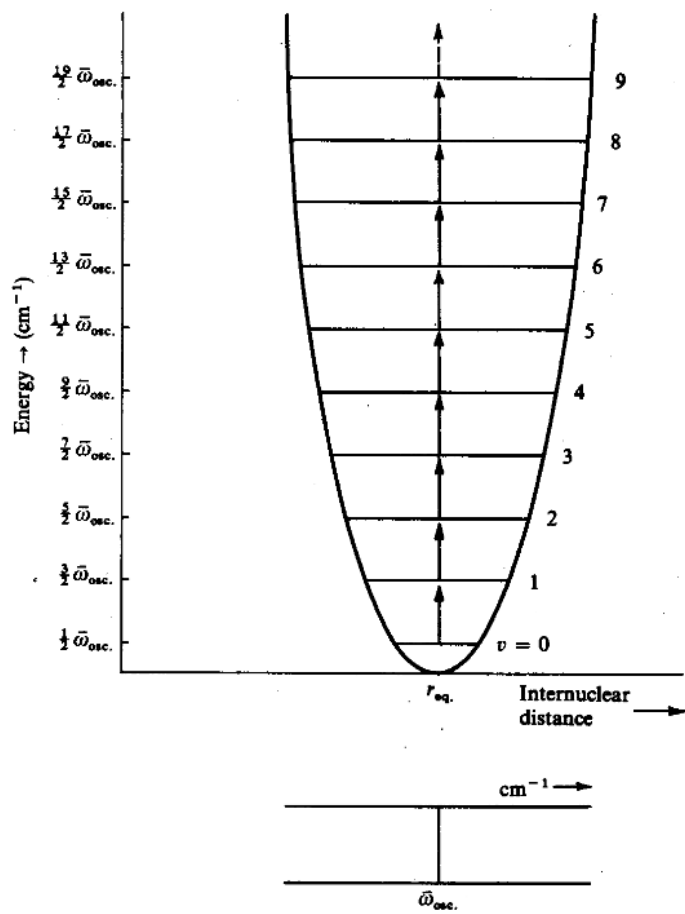
$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}. \quad (7)$$



*Figur 2:* Energienivådiagram og rotasjonspektrum for to-atomige molekyler.



*Figur 3:* Det anharmoniske potensialet til et diatom (hel linje) og den harmoniske tilnærmelsen (stiplet linje), begge som funksjon av avstanden mellom atomene.



Figur 4: Energinivåer, tillatte overganger og spektrum for harmonisk oscillator.

Vibrasjonstermene, d.v.s. vibrasjonsenergien uttrykt i bølgetall er

$$G(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu}_0, \quad (8)$$

der

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{\omega}{2\pi c}. \quad (9)$$

Utvalsreglen for den harmoniske oscillator er  $\Delta v = +1$  for absorpsjon av elektromagnetisk stråling og  $\Delta v = -1$  for emisjon av elektromagnetisk stråling. Vibrasjonsspektret for den harmoniske oscillator blir derfor meget enkelt, idet energiforskjellen mellom vibrasjonsnivåene er konstant,  $\tilde{\nu}_0$ .

## Enkel vibrasjons-rotasjons modell for det to-atomige molekyl

Et molekyl utfører alle bevegelser samtidig: det translærer, roterer og vibrerer. (Translasjonsbevegelsen kan skilles fra rotasjons- og vibrasjonsbevegelsen og er uten betydning i denne sammenheng. Vi ser derfor bort fra translasjon i det følgende). Klassiske overveielser viser at hvis vibrasjonsfrekvensen er mye raskere enn rotasjonsfrekvensen, så kan vi betrakte rotasjon og vibrasjon uavhengig av hverandre. Dette på tross av at treghetsmomentet forandrer seg hele tiden. Med tanke på at et molekyl faktisk vibrerer om lag 1000 ganger under en rotasjonssomgang, kan det kanskje synes å være en meget god antagelse at vibrasjon og rotasjon er uavhengige bevegelser. Man må imidlertid ta hensyn til at rotasjonskonstanten avhenger av atomavstanden,

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R^2}, \quad (10)$$

og at den må oppfattes som en middelværdi over den enkelte vibrasjonstilstand. M.a.o. hver vibrasjonstilstand har sin midlere atomavstand og sin rotasjonskonstant, og dermed sin "effektive" atomavstand,

$$R_\nu = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \mu B_\nu}}. \quad (11)$$

For grunntilstanden,  $\nu = 0$ , har vi middellavstanden  $R_0$  og rotasjonskonstanten  $B_0$ . For den første eksiterte vibrasjonstilstand,  $\nu = 1$ , har vi middellavstanden  $R_1$  og rotasjonskonstanten  $B_1$ , o.s.v. Det kan vises at middellavstandene  $R_0, R_1, R_2, \dots$  og rotasjonskonstantene  $B_0, B_1, B_2, \dots$  alle kan skrives som

$$R_\nu = R_e + (\nu + \frac{1}{2})\gamma, \quad (12)$$

og

$$B_\nu = B_e - (\nu + \frac{1}{2})\alpha, \quad (13)$$

hvor  $R_e$  er likevektsavstanden og  $B_e$  er rotasjonskonstanten i “den hypotetisk svingningsløse” tilstanden (d.v.s. svarende til minimum i potensialbrønnen,  $\nu = -1/2$ ), og  $\gamma$  og  $\alpha$  er konstanter som bla. avhenger av potensialet.

Vibrasjons-rotasjonstermene for denne enkle molekylmodellen blir

$$S(\nu, J) = G(\nu) + F(J) = (\nu + \frac{1}{2})\tilde{\nu}_0 + B_\nu J(J + 1). \quad (14)$$

Videre er utvalgsreglene for heteronukleære, di-atomige molekyler som HCl gitt ved

$$\Delta\nu = \pm 1, \text{ og } \Delta J = \pm 1 \quad (15)$$

Utvalgsreglene for vibrasjon ( $\Delta\nu$ ) og rotasjon ( $\Delta J$ ) må oppfylles samtidig. For vibrasjonsovergangen  $\nu = 1 \rightarrow 0$  (fundamental overgangen) får man derfor samtidig en rekke rotasjonsoverganger,  $J = 1 \rightarrow 0$ ,  $J = 2 \rightarrow 1$ ,  $J = 3 \rightarrow 2$ , o.s.v. samt  $J = 0 \rightarrow 1$ ,  $J = 1 \rightarrow 2$ ,  $J = 2 \rightarrow 3$ , o.s.v. Energidifferensen (i bølgetall) svarende til en overgang, kan for overganger med  $\Delta J = +1$  (R-grenen) generelt skrives

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_R(J) &= \frac{\Delta E}{c} \\ &= S(1, J + 1) - S(0, J) \\ &= \tilde{\nu}_0 + B_1(J + 1)(J + 2) - B_0 J(J + 1) \\ &= \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0)(J + 1) + (B_1 - B_0)(J + 1)^2, \end{aligned} \quad (16)$$

og for overgangene med  $\Delta J = -1$  (P-grenen) som



$$\begin{aligned}
\tilde{\nu}_P(J) &= \frac{\Delta E}{c} \\
&= S(1, J-1) - S(0, J) \\
&= \tilde{\nu}_0 + B_1(J-1)J - B_0J(J+1) \\
&= \tilde{\nu}_0 - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2,
\end{aligned}
\tag{17}$$

Mao. har vi

$$\begin{aligned}
\tilde{\nu}_R(J) &= \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0)(J+1) + (B_1 - B_0)(J+1)^2 \\
\tilde{\nu}_P(J) &= \tilde{\nu}_0 - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2.
\end{aligned}
\tag{18}$$

Disse to likningene likner svært mye på hverandre, og ved å innføre  $m = J + 1$  for R-grenen, og  $m = -J$  for P-grenen, får vi

$$\tilde{\nu}(m) = \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0)m + (B_1 - B_0)m^2.
\tag{19}$$

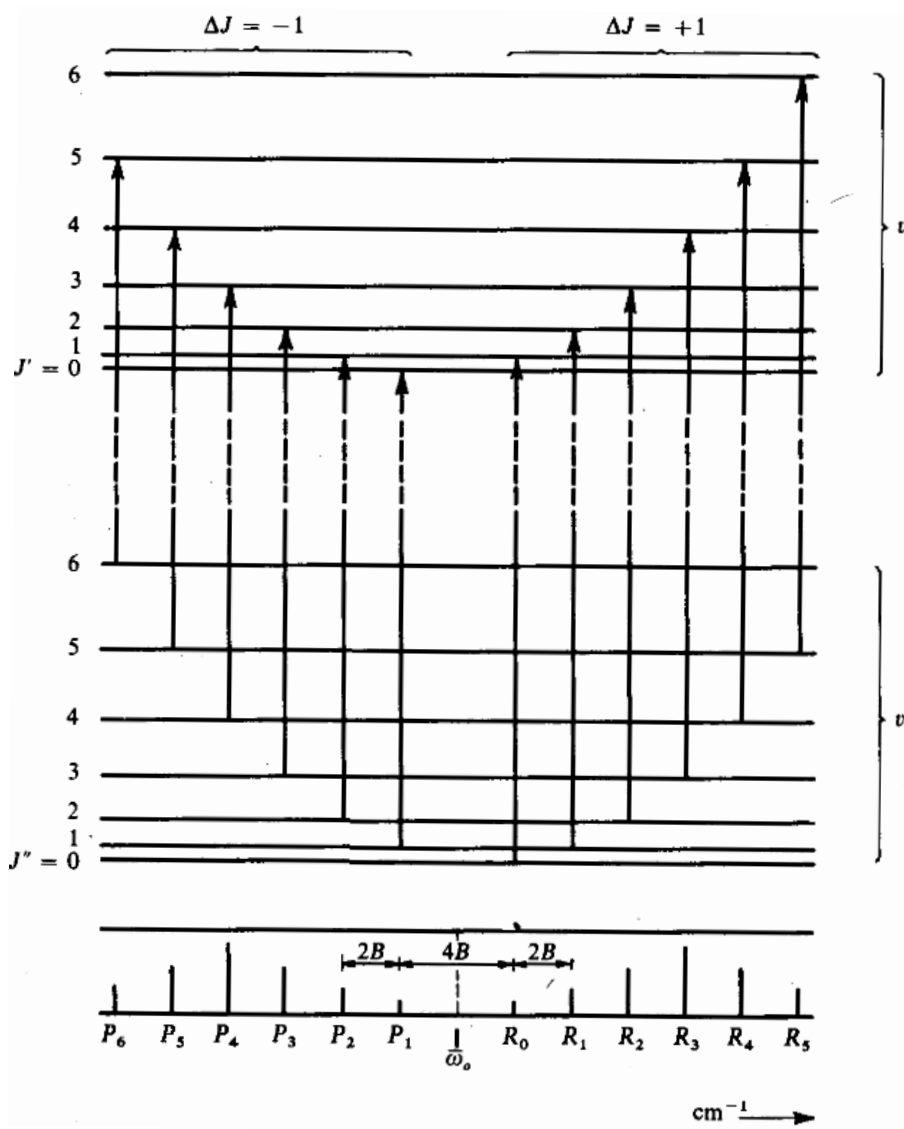
Figur 5 viser overgangene som gir opphav til disse bølgetallene skjematisk.

## Eksperimentelt

Det infrarøde spekteret av fundamentalovergangen til HCl- og DCl-gass er registrert vha. måleutstyr som befinner seg her på huset. Fundamentalovergangen tilsvarer en overgang fra 1. eksiterte vibrasjonelle tilstand, til den vibrasjonelle grunntilstanden (med ulike mulige rotasjonelle overganger). Måledataene er tilgjengelige som to *txt*-filer, *Spekter1.txt* og *Spekter2.txt*. Første kolonne inneholder bølgetall ( $\tilde{\nu}$ ). Andre kolonne viser relativ spektroskopisk aktivitet, altså antall registrerte fotoner med gitt bølgetall dividert med totalt antall registrerte fotoner. Hvert av spekterene inneholder data for både  $^{35}\text{Cl}$  og  $^{37}\text{Cl}$ , mao. inneholder de to filene totalt fire forskjellige spektre;  $\text{H}^{35}\text{Cl}$ ,  $\text{H}^{37}\text{Cl}$ ,  $\text{D}^{35}\text{Cl}$  og  $\text{D}^{37}\text{Cl}$ . Filene er tilgjengelige via kursets hjemmesider.

## Oppgaven

Oppgaven kombinerer bruk av datamaskin og teori, og vi har bestemt at oppgaven skal løses ved bruk av programmet *origin*. Det er fullt mulig å samarbeide med andre, men alle skal levere en selvstendig rapport.



Figur 5: Mulige rovibrasjonelle overganger, fra energinivå  $\nu$  til  $\nu + 1$ .

1. Last ned data-filene. Plott spekteret vha. *origin*, og identifiser P- og R-grenene. Begge figurene skal med i rapporten.
2. Identifiser hvilke linjer som stammer fra hhv.  $\text{H}^{35}\text{Cl}$ ,  $\text{H}^{37}\text{Cl}$ ,  $\text{D}^{35}\text{Cl}$  og  $\text{D}^{37}\text{Cl}$ . Begrunn.
3. Fra nå av skal du konsentrere deg om kun ett av de fire spekterene. Hvilket spekter blir avgjort på labdagen. Identifiser de ulike frekvensene (bølgetallene) for de første 10 linjene av henholdsvis P- og R-grenen i ditt gass-spekter. Før inn dataene i en oversiktlig tabell (*bemerk*: det er her viktig å få god nøyaktighet).
4. Tilpass bølgetallene til et annengrads-polynom

$$f(m) = am^2 + bm + c. \quad (20)$$

5. Beregn  $\tilde{\nu}_0$ ,  $B_0$  og  $B_1$ , ved å sammenlikne resultatene av tilpassingen med likning (20).
6. Beregn  $B_e$ ,  $R_e$ ,  $R_0$  og  $R_1$ , og forklar hvorfor  $R_v$  øker med kvantetallet.
7. Beregn kraftkonstanten  $k$  for bindingen.
8. Lag en tabell med hele lab-gruppas resultater, og grei kort ut om ulike trender.