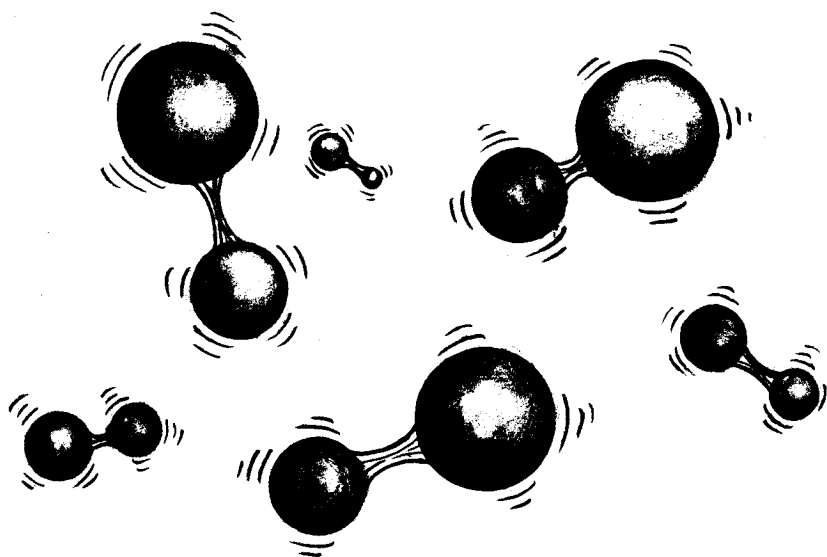


A6

INFRARÖDSPEKTROSKOPI



MÅLSÄTTNING:

Laborationen visar hur en molekyls rotations- och vibrationsegenskaper kan bestämmas ur ämnets absorptionspektrum i det infraröda området. Även ämnets temperatur kan bestämmas genom att kombinera modeller från statistisk fysik med spektroskopi.

FÖRBEREDELSE:

Du bör känna till hur absorption av fotoner kan ge upphov till elektroniska excitationer i atomer. Du bör också känna till något om hur fotonabsorption sker hos molekyler, där såväl elektroniska som vibrations och rotations-excitationer är möjliga till följd av molekylernas mer komplexa struktur.

Namn.....	Kurs.....
Utförd den.....	Handledare.....
Godkänd den.....	av.....

ALLMÄNT

Från vibrationsspektra erhålles information om krafter mellan atomerna i molekylerna och dissociationsenergi medan rotationspektra ger information om bindningsavsånd och tröghetsmoment för molekyler. Varje molekyl eller atomgrupp har således karaktäristiska absorptioner varför IR-spektroskopin ofta används för identifiering av okända föreningar inom kemin. Denna kunskap används även inom såväl astrofysik som ytfysik och materialvetenskap.

MÅLSÄTTNINGEN för laborationen är,

- att få insikt i hur en IR-spektrofotometer fungerar samt att kunna utföra och förstå en mätning med instrumentet
- att mäta IR-absorptionen för HCl gas samt att utvärdera spektret med avseende på vibrations- och rotationsrörelsen hos HCl molekylerna.

FÖRBEREDELSE

Studera teorin för diatomiska molekyler, kapitel XVIII samt urvalsregler för elektriska dipolövergångar, kapitel XIII i Kvantfysik kompendiet del 2 samt teorin i laborationshandledningens appendix I och II.

Läs igenom beskrivningen av IR-spektrofotometern, Appendix III.

Gör instuderingsuppgifterna i slutet av Appendix I och II.

UTFÖRANDE

- 1) Efter det att du har studerat mätinstrumentet så mätes IR-absorptionen genom gascellen innehållande HCl-gas.
- 2) Ur spektret skall du nu beräkna rotationskonstanter, tröghetsmoment och atomavstånd för HCl.

- 3) Ange bandcentrum.
- 4) Rita ett nivåschema och sätt ut nivåernas kvanttal. Markera de observerade övergångarna med pilar.
- 5) Ange vågtalsskiftet på grund av isotopen ^{37}Cl och jämför med det teoretiskt beräknade.
- 6) Beräkna HCl-gasens temperatur med hjälp av spektret.
- 7) Redogör för resultaten i en kortfattad rapport med en sammanfattning på både svenska och engelska. Rapporten skall innehålla en sammanställning av dina experimentella resultat och din utvärdering av dessa data med förslagsvis följande strukturering:
 - Sammanfattning,
 - Abstract(eng.),
 - Inledning
 - Teori (kortfattad),
 - Experiment,
 - Resultat, och
 - Diskussion.

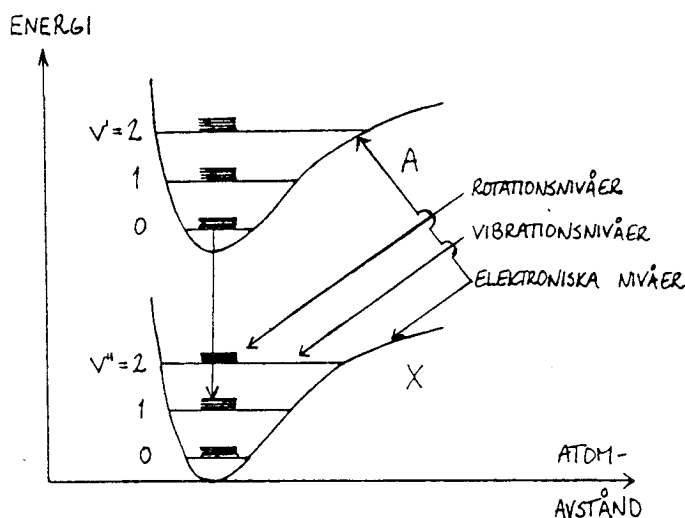
Slutligen ber vi dig att besvara utvärderingsfrågorna av laborationen i Appendix IV. Riv av sidan och lämna in anonymt.

APPENDIX I

Rotations- och vibrationspektra för tvåatomiga molekyler

Inledning

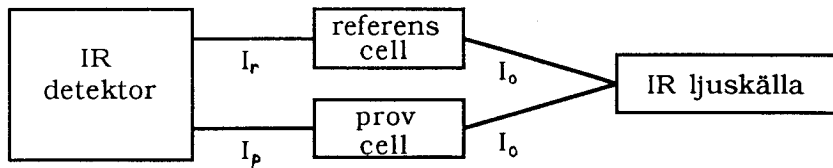
När två atomer binds samman till en molekyl erhålles en kemisk bindning vilket resulterar i en minskning av den totala energin när avståndet mellan atomerna minskar till ett jämviktsläge. Som resultat erhålles en sk potentialenergikurva för varje elektrontillstånd. Överlagrade på de elektroniska nivåerna finns nivåer motsvarande vibrations- och rotationsrörelser. Ett schematiskt energinivådiagram ges i figur 1.



Figur 1. Ett schematiskt diagram för energinivåerna i en diatomisk molekyl. X betecknar grundtillståndet och A ett elektroniskt exciterat tillstånd.

För molekyler uppbyggda av flera atomer blir nivåstrukturen ännu mer komplicerad på grund av att det förekommer flera frihetsgrader vilket ger upphov till olika rotations- och vibrationsenergies.

För att bestämma förekomsten av molekyler och deras struktur kan man studera absorptionen av kontinuerligt ljus i IR-området, IR-absorption. I detta fall får ljus från en kontinuerlig ljuskälla passera en cell med ämnet samt parallellt genom en referenscell. Det transmitterade ljuset detekteras med en monokromator och en IR-detektor (se figur 2).



Figur 2. Exempel på experimentuppställning vid IR-absorption.

Sammanfattningsvis gäller att,

- Ämnet absorberar ljus vars energi motsvarar vibrations- och rotationsexcitationer för detta ämne.
- Absorptionsspektret utgör därför ett "fingeravtryck" av det undersökta ämnet.

Kombinerat vibrations- och rotationsspektrum

För en tvåatomig molekyl, som samtidigt utför vibrations- och rotationsrörelser ges den totala energin i den enklaste modellen som summan av uttrycken för en harmonisk oscillator och en stel rotor, dvs

$$k_{\text{vib, rot}} = (n + 1/2)k_0 + B L(L+1) \quad (1)$$

$n = 0, 1, 2, \dots$ är vibrationskvanttalet

$L = 0, 1, 2, \dots$ är rotationskvanttalet

där energierna vanligtvis ges i vågtal med enheten cm^{-1} eller m^{-1} p.g.a. konvention och att IR- spektrofotometerns energiskala är graderad i vågtal.

$B = h/(8\pi^2 c I)$, kallas rotationskonstanten

där $I = \mu R_0^2$, är tröghetsmomentet för molekylens

och $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, är den reducerade massan.

När en molekyl absorberar infraröd strålning så följs vibrationsövergången av en rotationsövergång. Urvalsreglerna för absorptionen är

$$\Delta n = \pm 1 \quad (2)$$

$$\Delta L = \pm 1 \quad (3)$$

För HCl liksom för de flesta tvåatomiga molekyler ligger vibrationslinjen i det infraröda området. Energin till den första exciterade vibrationsnivån är så stor, att praktiskt taget alla molekylerna befinner sig i det lägsta energitillståndet ($n = 0$) vid rumstemperatur. Den fundamentala absorptionsprocessen är alltså en övergång från $n = 0$ till $n = 1$.

Om man även beaktar förändringar i rotationsenergi finner man att absorptionen inte längre äger rum vid ett enda vågtal (frekvens) $k = k_0$ utan inom ett band av vågtal (frekvenser), centrerade kring k_0 . Detta band kan delas in i två grupper av linjer:

a) $\Delta L = + 1$ ($L \rightarrow L+1$)

Dessa spektrallinjer bildar den så kallade R-grenen. Vågtalet för en viss övergång kan skrivas som en funktion av begynnelsekvattalet L . Av ekv. (1) följer

$$k_{R(L)} = k_0 + 2B + 2BL, \quad L = 0, 1, 2, \dots \quad (4)$$

b) $\Delta L = - 1$ ($L \rightarrow L-1$)

Dessa spektrallinjer bildar P-grenen

$$k_{P(L)} = k_0 - 2BL, \quad L = 1, 2, 3, \dots \quad (5)$$

Övergångarna kan åskådliggöras i ett nivåschema enligt fig 18.31 i kvantfysik kompendiet. En modell som förutsätter en harmonisk oscillator och en stel rotor leder alltså till ekvationerna (4) och (5), som förutsäger att absorptionsbandet består av linjer med ett inbördes avstånd av $2B$. Bandcentrum k_0 svarar mot en förbjuden övergång $\Delta L = 0$. (I vissa molekyler, t ex NO, kan övergången vara tillåten. Den kallas då Q-grenen.)

Koppling mellan rotation och vibration

I ett verkligt spektrum är separationen mellan linjerna ej konstant. Detta beror på att det existerar en koppling mellan vibrations- och rotationsrörelserna. Formellt kan man bibehålla ekv. (1), om man antager, att rotationskonstanten är en funktion av vibrationskvanttalet, $B = B_n$. Fysikaliskt kan fenomenet förklaras så att atomavståndet i rotormodellen ej är konstant utan påverkas av vibrationen (ej stel rotor). I det högre vibrationstillståndet vibrerar molekylerna med större amplitud och får ett något större medelavstånd mellan atomerna. Detta påverkar tröghetsmomentet och rotationskonstanten.

I begynnelsestillståndet är $n_i = 0$. För rotationen gäller då

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 c I_0} \quad , \quad \text{där } I_0 = \mu r_0^2 \quad (6)$$

Efter absorption av infraröd strålning är $n_f = 1$ och för rotationen gäller

$$B_1 = \frac{h}{8\pi^2 c I_1} \quad , \quad \text{där } I_1 = \mu r_1^2 \quad (7)$$

Uttrycken till vågtalen för linjerna i R- resp. P-grenen, med hänsyn tagen till kopplingen mellan vibration och rotation, härleds ur ekv. (1) med antagandet att en övergång sker från ett tillstånd ($n_i = 0, L_i = L, B_i = B_0$) till ett tillstånd ($n_f = 1, L_f = L \pm 1, B_f = B_1$). I båda fallen motsvarar L rotationskvanttalet i begynnelsestillståndet.

Normalt är $B_1 < B_0$ vilket medför att R-grenens linjer konvergerar och P-grenen divergerar. Rotationskonstanterna, B_0 och B_1 , och bandcentrum, k_0 , kan bestämmas genom att kombinera lämpliga linjer i R- och P-grenarna. Sedan rotationskonstanterna har bestämts, kan tröghetsmoment och atomavstånd beräknas enligt ekv. (6) och (7).

Isotopeffekt

Om ^{35}Cl i HCl utbytes mot ^{37}Cl ändras den reducerade massan, och detta inverkar framför allt på vibrationsfrekvensen och därmed på bandcentrum. I vårt prov förekommer båda isotoperna (76 % ^{35}Cl och 24% ^{37}Cl), och det upptagna spektret består alltså av två linjespektra, som är något förskjutna i förhållande till varandra. H^{37}Cl -linjerna har lägre intensitet än H^{35}Cl -linjerna, vilket återspeglar isotopförhållandet. Logaritmisk differentiering av k_0 ger ekv. (8):

$$\frac{\Delta k_0}{k_0} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta \mu}{\mu} = -\frac{1}{2} \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot \frac{\Delta m_2}{m_2} \quad (8)$$

k_0 ges av vibrationsfrekvensen för harmonisk oscillator, (9).

$$v_{\text{osc}} \propto k_0 \propto (\mu)^{-1/2} \quad (9)$$

Uppskatta Δk_0 i det upptagna spektret och jämför med ett, av er, beräknat värde.

INSTUDERINGSUPPGIFTER

- Vilka processer ger upphov till absorption av
 - synligt ljus?
 - infraröd strålning?
- Vilken modell användes för att beskriva vibrationer i en molekyl?
- Hur beräknas egenvärdena för harmonisk oscillator ?
- Vilka energinivåer leder denna modell till?
- Hur ser absorptionsspektret ut?
- Varför får man i verkligheten ej en enda spektrallinje utan ett band?
- Vilken modell användes för att beskriva rotation av en molekyl?
- Hur beräknas egenvärdena för stel rotor ?
- Vilka energinivåer leder denna modell till?
- Redogör för övergångarna i ett kombinerat vibrations- och rotationsspektrum.

11. Studera urvalsregler för elektriska dipolövergångar, kap.XIII i kompendiet! Hur uppkommer urvalsreglerna för övergångarna?
12. Vilka är urvalsreglerna i detta fallet?
13. Vilka förbättringar i modellen måste man införa för att ta hänsyn till kopplingen mellan rotation och vibration?
14. Härled uttrycken för R- resp. P-grenens vågtal i ett kopplat rotations- vibrations spektra.
15. Vad menas med bandcentrum?
16. Förklara spektrofotometerens arbetssätt.
17. Får man ett isotopskift även för rotationsenergierna, och i så fall hur beräknas det?

LITTERATUR

G. Niklasson: Kvantfysik, del 2, 1989.

M. Alonso, E. Finn: Fundamental University Physics, Vol. III, § 5.7 och 5.8, Addison-Wesley Publ. Comp., 1968.

G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules, sec. ed., D. van Nostrand Comp., 1950.

Donald A. McQuarrie: Quantum Chemistry, Chapter 10, 1983

APPENDIX II

TEMPERATURBESTÄMNING UR ETT VIB-ROT-SPEKTRUM

Absorptionens kvantitativa information

Genom att mäta topparnas storlek i spektret kan man beräkna hur mycket ljus som absorberats. Mängden ljus som absorberats är en funktion av antalet molekyler som absorberar ljuset, N , samt deras absorbtionstvärsnitt, σ (sannolikheten för övergången). Mängden transmitterat ljus anges av Lambert-Beers lag,

$$I(\lambda) = I_0 e^{-\sigma(\lambda)N} \quad (2.1)$$

där I/I_0 är den uppmätta transmissionen (Tr).

Om en av storheterna σ eller N är känd kan man genom att mäta absorptionen (Abs) få information om den andra. Detta kan bl.a. användas för kvantitativ analys om absorbtionstvärsnittet är känt. I det här experimentet kan vi bortse från det reflekterade ljuset och får då

$$Abs = 1 - Tr \quad (2.2)$$

Nu antar vi att σ är lika stort för varje övergång, vilket inte stämmer helt men antagandet duger som en god första approximation. Om $\sigma(\lambda)N$ är litet så kan man serieutveckla uttrycket (2.1) och visa att Abs blir proportionell mot N .

I den här laborationen skall vi bestämma det relativa antalet molekyler, N_L/N_0 , i de olika rotationstillstånden och med hjälp av Boltzmanns statistik skall temperaturen (T) hos gasen uppskattas. En utförlig beskrivning av Boltzmanns statistik finner du i din lärobok i statistisk fysik.

Boltzmann fördelning

Om man antar att molekylerna är Boltzmann fördelade på olika rotationstillstånd så kommer antalet molekyler i tillstånd L att vara

$$N_L = c g_L e^{-E_L/k_B T} \quad (2.3),$$

där E_L är rotationsenergin ($E_L = BL(L+1)$), k_B Boltzmanns konstant, c en normeringskonstant och g_L degenerationsgraden. Rotationsnivåerna är $(2L+1)$ -faldigt degenererade, med ett kvanttal $m_L=0, \pm 1, \dots, \pm L$. Om vi sätter in $L = 0$ i ekvation (2.3) så får vi $N_0=c$. Ekvation (2.3) kan då skrivas om som

$$N_L/N_0 = (2L+1) e^{-BL(L+1)/k_B T} \quad (2.4).$$

Kvoten N_L/N_0 anger hur många molekyler som finns i tillstånd L jämfört med antalet i $L=0$, vilket är den information vi kan erhålla ur ett rot-vib-spektrum. Denna normering skulle ha kunnat göras mot vilket L som helst, men uttrycket blir enklast om den görs mot $L=0$. Genom att logaritmera och skriva om ekvation (2.4) och för varje övergång plotta logaritmen av intensitet/degeneration mot rotationsenergin, en så kallad Boltzmannplot, och anpassar punkterna till en linje så kan man ur dess lutning bestämma temperaturen.

INSTUDERINGSUPPGIFTER

1. Visa att man kan linjärisera ekvation (2.1) för små absorptioner! För hur stora absorptioner är det rimligt att använda det linjära uttrycket?
2. Vid vilken temperatur är $N_{L=1}=N_{L=0}$ resp. $N_{L=2}=N_{L=0}$ för en molekyl med $B=2 \text{ cm}^{-1}$? Jämför detta med vibrationspopulationen. Vid vilken temperatur är 1% av molekylerna i första exciterade vibrationstillståndet om $k_0=2000 \text{ cm}^{-1}$ (degenerationsgrad = 1) ?
3. Redogör för hur man utför en Boltzmannplot. Vilken typ av indata måste man ha, vilka storheter har man på de båda axlarna, och vilken information får man från plotten?

LITTERATUR

W.G.V. Rosser: An Introduction to Statistical Physics, Ellis Horwood, 1982.

APPENDIX III

1 INSTRUMENT DESCRIPTION

1A. GENERAL

The Model X99 Spectrophotometer (see Fig. 1-1) is a double beam optical null instrument with design features which enable it to provide high performance, flexibility, and convenience.

The radiation emitted by the heated ceramic source is split into two beams, see Fig. 1-2 and 1-3. One beam passes through the sample, which absorbs radiation at wavenumbers corresponding to its characteristic molecular vibrational frequencies, while the other serves as a reference. There is an attenuator (optical wedge) in the reference beam, which is servo controlled. The two beams are combined by a rotating mirror to form a single beam consisting of alternate pulses of radiation from the sample and reference beams. The combined beam passes into the monochromator where it is dispersed by the grating into its spectral components. The mechanical width of the monochromator slit determines the width of the wavenumber packet emerging from the monochromator. One of the slit programs (wide, normal, or narrow) is selected by the SCAN TIME pushbuttons. The radiation then passes through one of a set of optical filters and is focused onto a thermocouple detector. The recorder chart is driven in synchronism with the instrument monochromator so that the pen, moving across the chart, records the sample transmittance as a function of wavenumber.

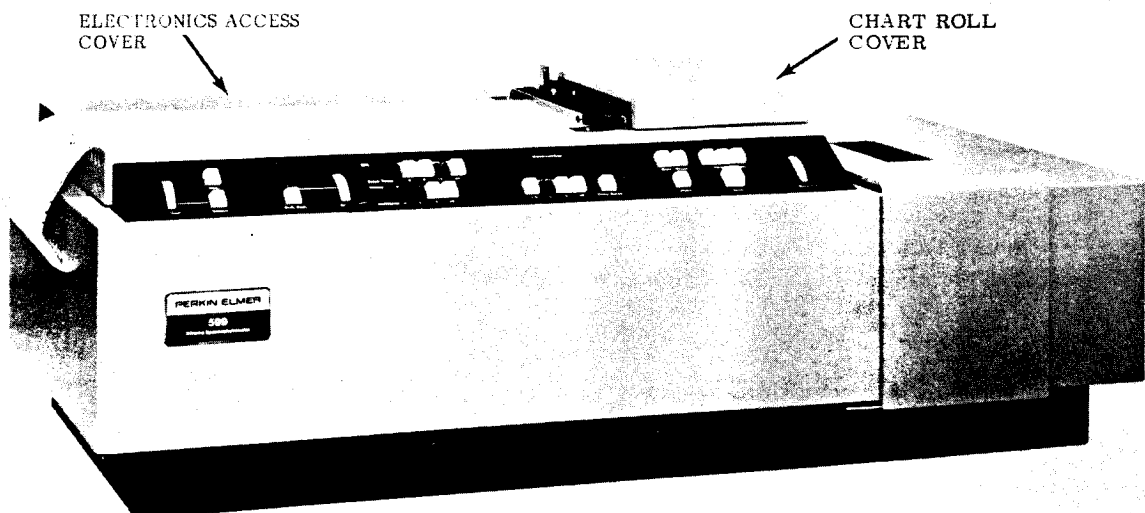


Fig. 1-1 - Model 599 Spectrophotometer

1B. SOURCE UNIT AND SAMPLE AREA

The source of radiant energy for the instrument is a length of ceramic tube heated by an internal metallic element. The ceramic is heated to about 1200°C and produces a continuous spectrum of $\underline{1}$ electromagnetic energy covering the region from 4000 to 200 cm^{-1} .

As shown in Fig. 1-2, the energy radiated by the source is split into sample and reference beams by plane mirror M1 and toroidal mirrors M2 and M3. The beam from mirror M2 is affected by the baseline trimmer, and the beam from mirror M3 is focused on the optical wedge. The toroidal mirrors minimize astigmatism in the source images at the focal points of the two beams.

The sample is normally placed in the sample beam just before the baseline trimmer, where it absorbs some of the radiated energy at its characteristic frequencies of vibration.

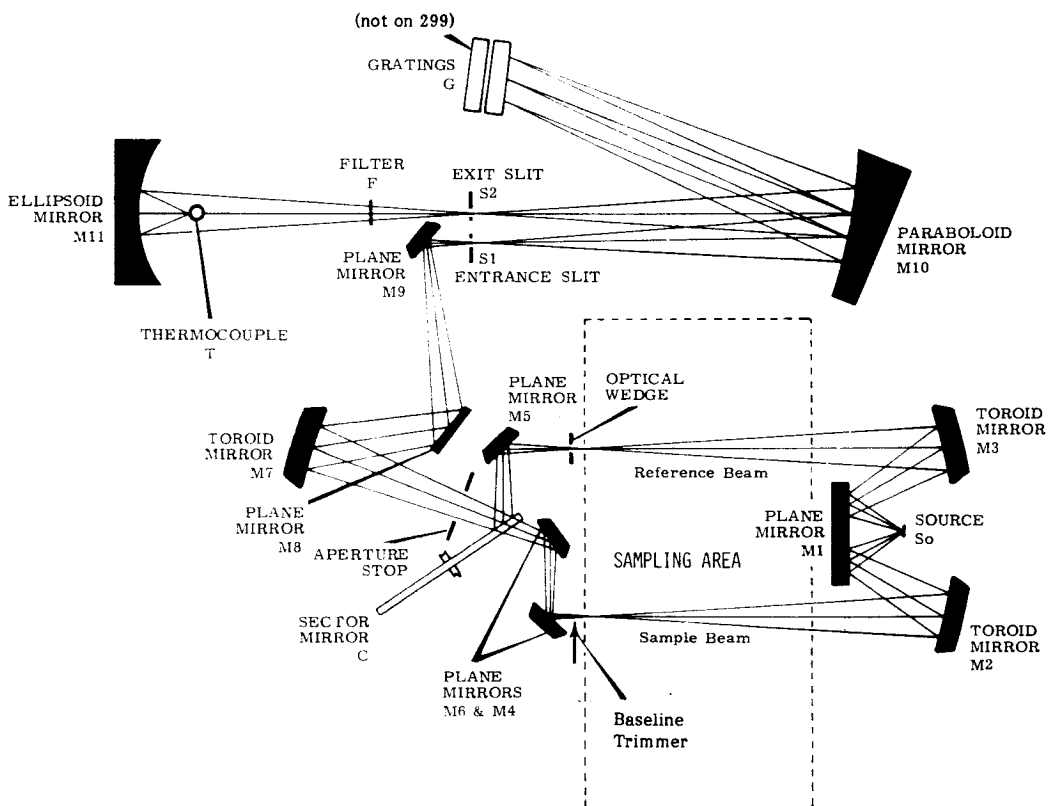


Fig. 1-2 - Model 99 Series Optical Schematic

$\underline{200} \text{ cm}^{-1}$ on the 599, 400 cm^{-1} on the 399, 600 cm^{-1} on the 299.

APPENDIX IV

UTVÄRDERING LAB. A6 I KVANTFYSIK F3

Ringa in!

- | | | | | |
|----|---|-----|-------|--------|
| 1. | Följer Du föreläsningarna i kvantfysik | Ja | Nej | |
| 2. | Hade Du läst igenom Lab-PM när Du kom hit | Ja | Nej | |
| 3. | Läste Du motsvarande avsnitt i kursboken | Ja | Nej | |
| 4. | Hur var Lab-PM | Bra | Medel | Dåligt |
| 5. | Hur var den laborativa delen | Bra | Medel | Dålig |
| 6. | Hur var handledaren | Bra | Medel | Dålig |
| 7. | Tycker Du laborationen belyser ett väsentligt avsnitt i kvantfysiken? | Ja | Nej | |
| 8. | Övriga synpunkter..... | | | |