

Molekülspektroskopie:

Rotations-Schwingungsspektroskopie und Elektronen-Schwingungsspektroskopie

A. Rotations-Schwingungsspektroskopie

1. Theorie

Im Grundpraktikumsversuch „Schwingungsspektren einfacher Moleküle“ 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

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

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 Planck'schem Wirkungsquantum h

dem Trägheitsmoment I

und der Rotationskonstante B

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

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

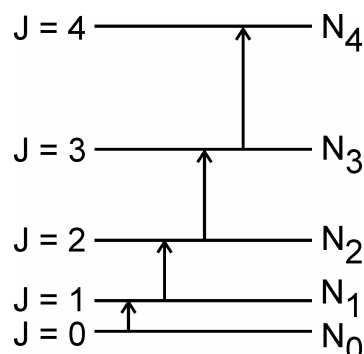


Abb. 1. Energien des starren Rotators

Im Zustand der Quantenzahl J befinden sich

$$N_J = N_0(2J + 1)e^{\frac{-E_J}{kT}} \quad (\text{A.3})$$

Moleküle, wobei N_0 die Zahl der Moleküle im untersten Quantenzustand, k die BOLTZMANN-Konstante und T die absolute Temperatur ist. 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.

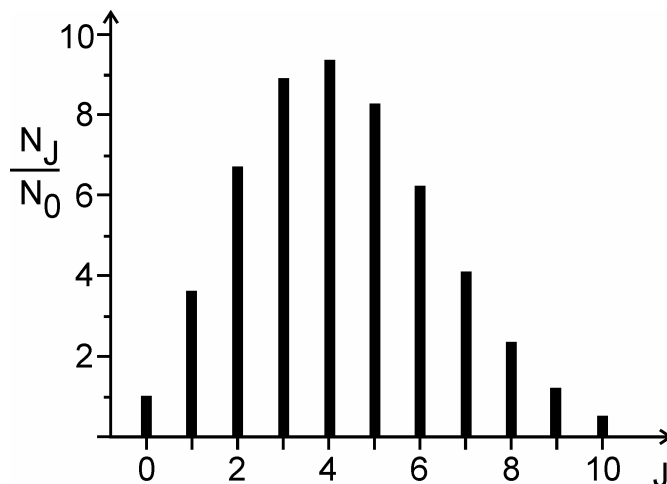


Abb. 2 Besetzungszahlen für den starren Rotator mit $B/(kT) = 0,049$ (Wert für das HCl-Molekül bei 25 °C).

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

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

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

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

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 ν die Auswahlregel $\Delta\nu = \pm 1$ gilt, kommen nur Übergänge vom Schwingungsgrundzustand $\nu = 0$ in den nächsthöheren 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.

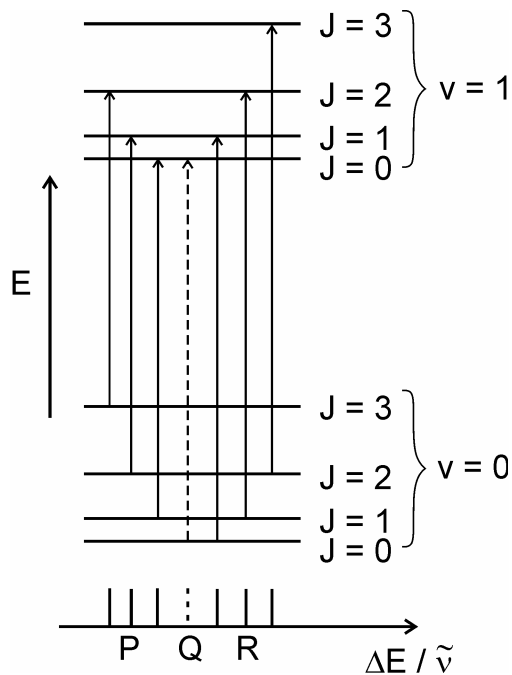


Abb. 3 Rotations-Schwingungsübergänge bei einem Absorptionsexperiment

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

$$E_J(\nu = 0) = BJ(J+1) + \frac{1}{2}h\nu_0 \quad (\text{A.6})$$

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

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

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

$$\begin{aligned} \Delta E_{R,J} &= E_{J+1}(\nu = 1) - E_J(\nu = 0) \\ &= h\nu_0 + 2B(J+1) \end{aligned} \quad (\text{A.7a})$$

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

$$\begin{aligned} \Delta E_{P,J} &= E_{J-1}(\nu = 1) - E_J(\nu = 0) \\ &= h\nu_0 - 2BJ \end{aligned} \quad (\text{A.7b})$$

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.

Für die Bezeichnung einzelner Peaks aus den Zweigen gilt folgende Nomenklatur: Mit einem Großbuchstaben wird der Zweig angegeben aus dem der jeweilige Peak stammt und in Klammern dahinter wird der Rotationszustand angegeben aus dem der Übergang erfolgte.

Zum Beispiel:

P(1) = P-Übergang (also $\Delta J = -1$) aus $J = 1, v = 0$ nach $J = 0, v = 1$

R(0) = R-Übergang (also $\Delta J = +1$) aus $J = 0, v = 0$ nach $J = 1, v = 1$

Nach A.7 sollten aufeinanderfolgende 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. B ist also abhängig von v , was als Rotations-Schwingungs-Kopplung bezeichnet wird. Diese ist bei der exakteren Berechnung der Rotationsenergie zugrunde zu legen, so dass sich im Gegensatz zu A.6, wo $B_0 \approx B_1 \approx B$ angenommen wurde, folgende Gleichungen ergeben.

$$\begin{aligned} E_J(v=0) &= \frac{h^2}{8\pi^2 \mu d_0^2} J(J+1) + \frac{1}{2} h\nu_0 = B_0 J(J+1) + \frac{1}{2} h\nu_0 \\ E_J(v=1) &= \frac{h^2}{8\pi^2 \mu d_1^2} J(J+1) + \frac{3}{2} h\nu_0 = B_1 J(J+1) + \frac{3}{2} h\nu_0 \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Für die Anregungsenergie ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & \Delta J = +1 \text{ (R-Zweig)} \\ & \Delta E_{R,J} = h\nu_0 + \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \left[\frac{1}{d_1^2} (J+1)(J+2) - \frac{1}{d_0^2} J(J+1) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.9a})$$

$$\begin{aligned} \text{b)} \quad & \Delta J = -1 \text{ (P-Zweig)} \\ & \Delta E_{P,J} = h\nu_0 + \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \left[\frac{1}{d_1^2} (J-1)J - \frac{1}{d_0^2} J(J+1) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.9b})$$

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 α (A.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 β (A.10b) nur auf die Eigenschaften des unteren Zustandes zurückzuführen.

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

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

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

$$\begin{aligned} \alpha_J &= \left(\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \left[\frac{1}{d_1^2} [(J+1)(J+2) - (J-1)J] - \frac{1}{d_0^2} [J(J+1) - J(J+1)] \right] \right) \cdot \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \\ \alpha_J &= \frac{1}{d_1^2} (4J+2) \end{aligned} \quad (\text{A.11a})$$

$$\begin{aligned} \beta_J &= \left(\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \left[\frac{1}{d_1^2} [J(J+1) - J(J+1)] - \frac{1}{d_0^2} [(J-1)J - (J+1)(J+2)] \right] \right) \cdot \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \\ \beta_J &= \frac{1}{d_0^2} (4J+2) \end{aligned} \quad (\text{A.11b})$$

Für die Intensitäten der Rotations-Schwingungsübergänge gilt, wie schon in Gleichung A.4 gezeigt:

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

Die Besetzungszahl N_J ist wie folgt definiert:

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

Die Anregungsenergie ΔE setzt sich aus der Energie der reinen Schwingung und die der Rotation zusammen.

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

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

$$\Delta E = h\nu_0 \quad (\text{A.14})$$

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 μ_{perm}

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

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

$$f = \text{const.}'_2 \cdot (J+1) e^{\frac{-B \cdot J(J+1)}{k \cdot T}} \cdot h\nu_0 \cdot \mu_{perm}^2 = \text{const.}'_2 \cdot (J+1) e^{\frac{-B \cdot J(J+1)}{k \cdot T}} \quad (\text{A.16})$$

Durch ähnliche Überlegungen ergibt sich für den P-Zweig

$$f = \text{const.}'_2 \cdot J \cdot e^{\frac{-B \cdot J(J+1)}{k \cdot T}} \quad (\text{A.17})$$

FOURIER-Transformations-Spektroskopie

Während bei normalen IR-Spektrometern für jede Wellenzahl ein Transmissionswert aufgenommen wird, enthält beim FT-IR-Spektrometer das Messsignal zu jedem Zeitpunkt das komplette IR-Spektrum. Um dieses zu erhalten muss jedoch erst das Signal von der Zeit- in die Frequenzdomäne umgerechnet werden. Dieser Schritt, also die Umwandlung vom Interferogramm zum gemessenen Spektrum, nennt man FOURIER-Transformation.

Wichtigster Bestandteil eines FT-IR-Spektrometers ist das MICHELSON-Interferometer, welches aus einem Strahlteiler, einem festen und einem beweglichen Spiegel besteht.

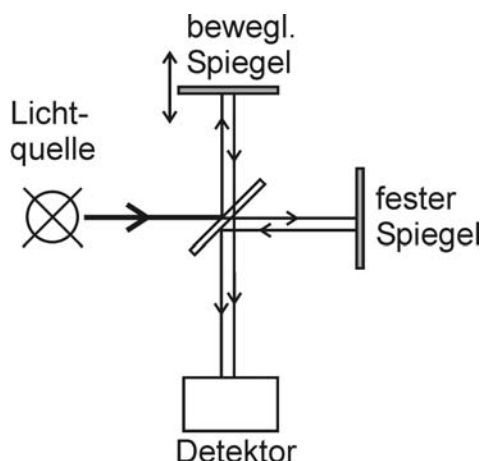


Abb. 4 MICHELSON-Interferometer

Die polychromatische Strahlung der Lichtquelle wird in 2 Strahlen aufgeteilt. Diese haben durch Veränderung der Position des beweglichen Spiegels einen unterschiedlich langen Weg zurückgelegt. Die Strahlen haben somit einen Gangunterschied, welcher beim anschließenden Interferieren beider Strahlen zu einer Modulation der beim Detektor eintreffenden Lichtintensität führt.

Betrachtet man den einfachsten Fall, nämlich die Verwendung einer monochromatischen Lichtquelle, so ergibt sich eine konstruktive Interferenz, wenn die Strahlen einen Gangunterschied von ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge haben. Die am Detektor registrierte Lichtintensität ist dann maximal. Sie ist Null, wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlängen beträgt (destruktive Interferenz). Wird nun die Position des Spiegels kontinuierlich verfahren, so variiert das am Detektor registrierte Signal zwischen Null und seinem Maximum mit einem sinusförmigen Verlauf. Es ergibt sich somit folgendes Interferogramm:

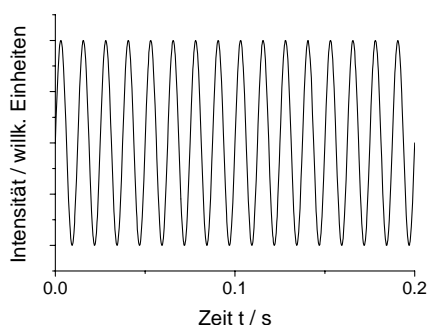


Abb. 5 Interferogramm für einen monochromatischen Lichtstrahl

Da die Verschiebung des Spiegels mit konstanter Geschwindigkeit erfolgt, kann auf der x-Achse in Abb. 5 anstelle des Weges auch die Verschiebezeit aufgetragen werden.

Über das FOURIER-Integral kann aus dem Interferogramm das zugehörige Spektrum berechnet werden.

$$p(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} P(t) \cdot \exp(2\pi i \cdot \nu \cdot t) dt \quad (\text{A.18})$$

Dabei ist $p(\nu)$ das gesuchte IR-Spektrum in der Frequenzdomäne, in welchem z.B. die Transmission gegen die Frequenz ν aufgetragen ist. Die Funktion $P(t)$ stellt das Interferogramm in der Zeitdomäne dar.

In der Praxis ist es natürlich unmöglich die Spiegelposition kontinuierlich bis ins Unendliche zu verändern. Zur Auswertung wird deshalb eine endliche Anzahl von N Datenpunkten im Abstand Δt aufgenommen. Ersetzt man t durch $n\Delta t$, ν durch $k\Delta\nu$ und das Integral durch eine Summe, ergibt sich aus Formel A.18:

$$p(k \cdot \Delta\nu) = \sum_{n=0}^{N-1} P(n \cdot \Delta t) \cdot \exp\left(\frac{2\pi i \cdot k\Delta\nu \cdot n\Delta t}{N}\right) \cdot \Delta t \quad (\text{A.19})$$

Die Auflösung eines Spektrums kann verbessert werden, indem die Anzahl der Datenpunkte N und somit die maximale Weglänge s_{\max} , um die der bewegliche Spiegel verfahren werden kann, erhöht wird.

Die erreichbare Auflösung ist deshalb von s_{\max} abhängig und definiert als:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2 \cdot s_{\max}} \quad (\text{A.20})$$

Die FOURIER-Transformation des in Abb.5 gezeigten Interferogramms führt nun zu folgendem Spektrum, welches erwartungsgemäß nur ein Signal bei einer Frequenz aufzeigt :

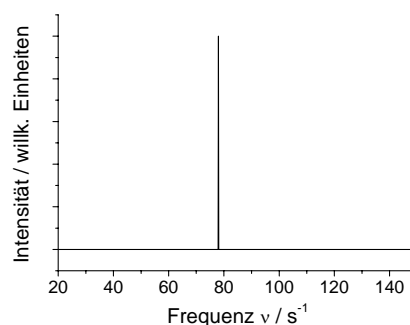


Abb. 6 Spektrum zum Interferogramm in Abb.5

Je mehr Frequenzen im Lichtstrahl enthalten sind, welcher in das MICHELSON-Interferometer gelangt, desto komplizierter werden die Strukturen im Interferogramm und umso schneller fällt die detektierte Intensität ab (was mit der kürzer werdenden Kohärenzlänge zusammenhängt). Nachstehende Abbildungen verdeutlichen dies.

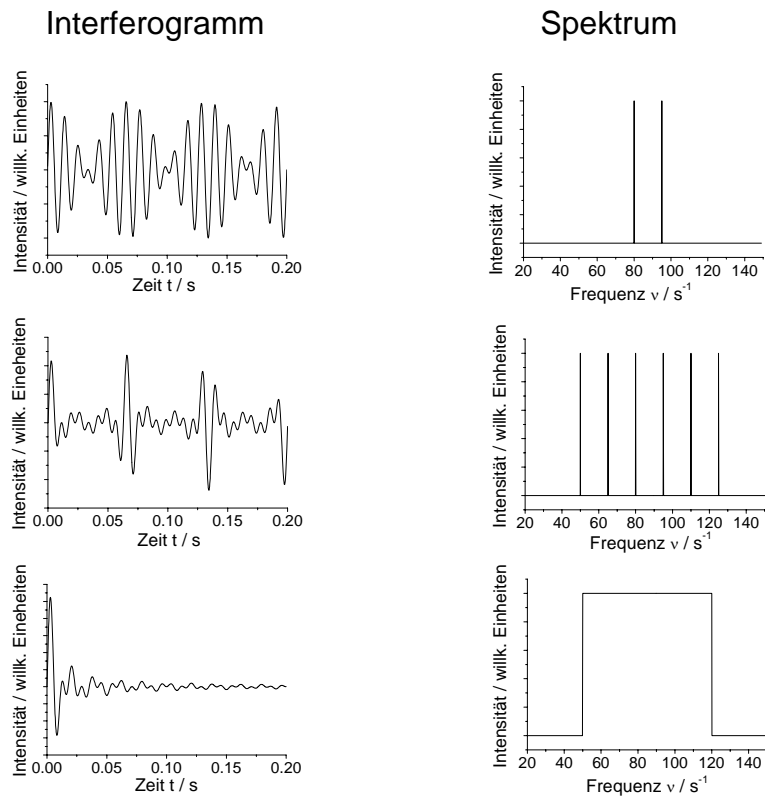


Abb. 7 Interferogramme und die zugehörigen Spektren

Aufgaben

Bitte bringen Sie eine Diskette (3,5“, 1.44MB, HD) mit, da alle Daten in elektronischer Form gespeichert werden.

2.1.

Messen Sie das Rotations-Schwingungsspektrum CO im infraroten Spektralbereich mit einem FT-IR-Spektrometer. Führen dazu folgende Messungen durch:

- 2.1.1. Nehmen Sie das Hintergrundspektrum sowie das zugehörige Interferogramm der evakuierten Küvette mit verschiedenen Auflösungen (Geräte-Einstellungen: 0.5, 2, 4) auf. Was fällt bzgl. der Anzahl der Punkte im Interferogramm auf? Wie kann das hinsichtlich der Änderung der Spiegelposition gedeutet werden?
- 2.1.2. Messen Sie nun das Hintergrundspektrum mit geeigneter Auflösung und variieren Sie die Anzahl der Scans (5, 10, 20). Wie wirkt sich dies auf das Spektrum aus?
- 2.1.3. Wählen Sie die optimale Scananzahl und Auflösung und messen Sie das Hintergrundspektrum mit verschiedenen Geschwindigkeiten (Geräte-Einstellungen: ca. 0.8, 1.6, 3.2).
- 2.1.4. Nehmen Sie nun mit den optimierten Parametern das CO-Spektrum auf.

2.2.

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

2.3.

- Berechnen Sie nach A.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 α bzw. β gegen J .
- Vergleichen Sie jeweils d_0 mit Literaturwerten.
- Zeigen Sie den Rechenweg zur Bestimmung von α und β für ein gewähltes J .
- Erstellen Sie des weiteren eine Übersicht in der alle berechneten α - und β -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 α bzw. β gegen J .

2.4.

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

2.5.

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

2.6.

Überprüfen Sie die Annahme, dass sich bei Zimmertemperatur praktisch alle CO Moleküle im untersten Schwingungszustand befinden. Nutzen Sie dazu die in Nachschlagewerken genannten Kraftkonstanten.

3. Anhang

Zu A.15

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

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

Betrachten wir beispielsweise den Übergang vom Zustand $J = 0$ zum Zustand $J = 1$, so sind aufgrund der 3fachen Entartung ($= 2J + 1$) des angeregten Niveaus drei Übergänge möglich :

$$1a \leftarrow 0$$

$$1b \leftarrow 0$$

$$1c \leftarrow 0$$

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

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

Darin ist μ_x die x-Komponente des permanenten Dipolmomentes μ_{perm} .

Ist ϑ der Winkel zwischen der Molekülachse und der z-Achse und φ der Winkel zwischen der Projektion der Molekülachse auf die xy-Ebene und der x-Achse, dann ist

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

Die Wellenfunktionen für den starren Rotator lauten

$$\Psi_0 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad (\text{AA.4})$$

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

Für $d\tau$ gilt

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

Damit folgt aus AA.2

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

und somit

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

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

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

4. Verwendete und weiterführende 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).

B. Elektronen-Schwingungsspektroskopie

1. Theorie

Im vorangehenden Versuchsteil wurde unter anderem aufgezeigt, dass Moleküle Schwingungen ausführen und dass die Schwingungsenergien gequantelt sind. Bestrahlt man nun das Molekül mit kurzwelliger Strahlung im UV/VIS Bereich, erfolgt eine elektronische Anregung. Zusätzlich werden sowohl Schwingungs- als auch Rotationsübergänge angeregt (siehe Abb. 4). Man spricht auch von einer rovibronischen Anregung, zusammengesetzt aus den Wörtern **Rotations-**, **Vibrations-** und **elektronischer** Anregung.

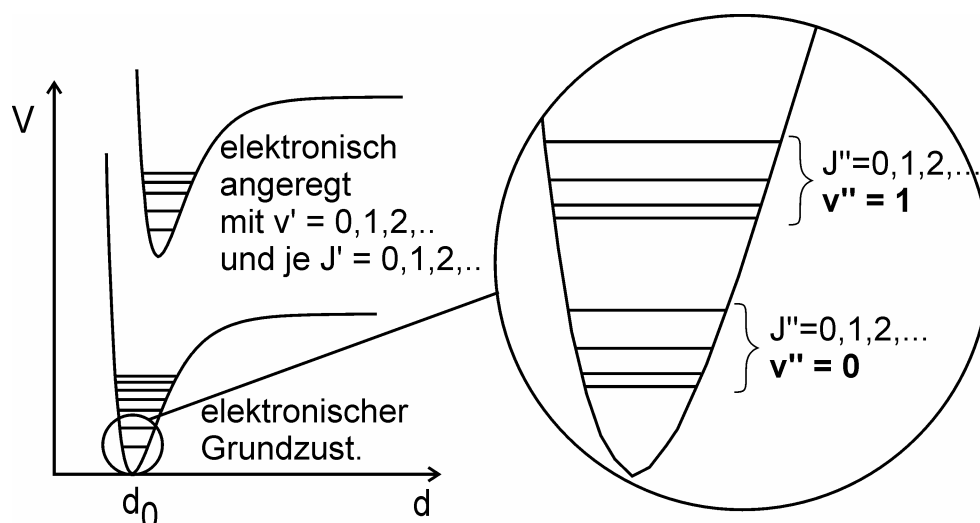


Abb. 4 Rotations-, Vibrations- und elektronische Niveaus

Aus Abbildung 4 ist neben den Rotations-, Vibrations- und elektronischen Niveaus auch die in der Spektroskopie bei elektronischen Übergängen übliche Symbolik erkennbar. Die Quantenzahlen J und v werden beim höchsten betrachteten elektronischen Zustand mit einem Strich (') versehen und dann für jedes energetisch tieferliegende Niveau mit je einem weiteren.

Die konkrete Bezeichnung der elektronischen Zustände erfolgt mit Hilfe von Termsymbolen (in Analogie zu Atomen). In diesem Versuch erfolgt die elektronische Anregung ausgehend vom Singulett-Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ in den Triplett-Zustand $^3\Pi_0^+$.

Während man bei der Lichtanregung von Atomen scharfe Spektrallinien beobachtet, erhält man aufgrund der rovibronischen Anregung bei Molekülen für jeden Elektronenübergang ein System von sehr vielen Schwingungs- und Rotationsübergängen und damit sehr breite Absorptionsbanden. Die Rotationsübergänge sind aufgrund des geringen energetischen Abstandes der Rotationsniveaus nur bei sehr hoher Auflösung sichtbar und werden in diesem Versuch nicht näher untersucht. Es werden somit nur vibronische Anregungen experimentell erfasst.

Im Teil A dieses Versuchs wurden nur Schwingungsübergänge vom Schwingungsgrundzustand in den nächst höheren Schwingungszustand betrachtet. Zur Beschreibung dieser Übergänge kann das Molekül in guter Näherung durch einen linearen

harmonischen Oszillator ersetzt werden. Bei der Betrachtung höherer Schwingungszustände muss jedoch davon ausgegangen werden, dass sich die potenzielle Energie V , die zur Veränderung des Bindungsabstandes aufgebracht werden muss, nicht aus dem HOOKEschen Gesetz ergibt. Bei Verkleinerung des Bindungsabstandes d unter den Gleichgewichtsabstand d_0 steigt V steiler an als nach dem HOOKEschen Gesetz zu erwarten ist, bei Vergrößerung von d ist der Anstieg kleiner. Bei sehr großen Abständen ist V sogar unabhängig von d , da das Molekül dann dissoziiert vorliegt (Abb. 5). Dieses Verhalten kann u.a. durch das Morse-Potential beschrieben werden.

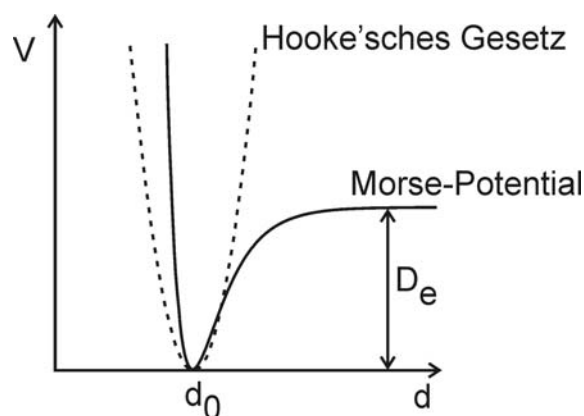


Abb. 5 Potentielle Energie V eines zweiatomigen Moleküls;
 D_e = Dissoziationsenergie, d_0 = Gleichgewichtsabstand

Für das MORSE-Potential gilt

$$V = D_e [1 - e^{-a(d-d_0)}]^2 \quad (\text{B.1})$$

wobei die Konstante a durch

$$a = \sqrt{\frac{k}{2D_e}} \quad (\text{B.2})$$

gegeben ist.

D_e ist, wie aus Abb. 5 ersichtlich, die Differenz zwischen dem Minimum der potentiellen Energie und der Energie, die den ruhenden Atomen nach der Dissoziation zuzuschreiben ist. k ist die Kraftkonstante.

Im Fall kleiner Auslenkungen, also bei kleinen Werten für $(d - d_0)$, geht B.1 über in

$$V = \frac{1}{2} k (d - d_0)^2 \quad (\text{B.3})$$

d. h. in die parabelförmige Potentialkurve, die einem harmonischen Oszillator zuzuschreiben ist.

Für die Energien E eines anharmonischen Oszillators im Schwingungsquantenzustand v , dessen potentielle Energie durch (B.1) gegeben ist, erhält man durch Lösen der SCHRÖDINGER-Gleichung den Ausdruck

$$E = hv_0 \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{hv_0}{4D_e} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (\text{B.4})$$

Diese Gleichung gilt für alle elektronischen Niveaus, unabhängig davon ob es sich um das Grund- oder ein angeregtes Niveau handelt. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass für v , v_0 sowie D_e die Werte für den jeweils betrachteten elektronischen Zustand verwendet werden müssen.

Aus B.4 ergibt sich für den Abstand benachbarter Energieniveaus

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = hv_0 - \frac{(hv_0)^2}{2D_e} - \frac{(hv_0)^2}{2D_e} v = hv_0 - \frac{(hv_0)^2}{2D_e} (1+v) \quad (\text{B.5})$$

Mit steigender Quantenzahl v wird ΔE immer kleiner, die Energieniveaus rücken also immer dichter zusammen (Abb. 4) bis eine bestimmte Quantenzahl v_{diss} erreicht ist und das Molekül dissoziiert. Unter der Annahme, dass nur der unterste Schwingungszustand des elektronischen Grundzustandes (v''_0) besetzt ist, kann bei Anregung mit Licht das Molekül dann in verschiedene Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustandes übergehen (Abb. 4). Hierbei verlieren die Schwingungsauswahlregeln aus Teil A dieses Skripts an Gültigkeit, entscheidend für die Besetzung der v' -Schwingungsniveaus ist das FRANCK-CONDON-Prinzip.

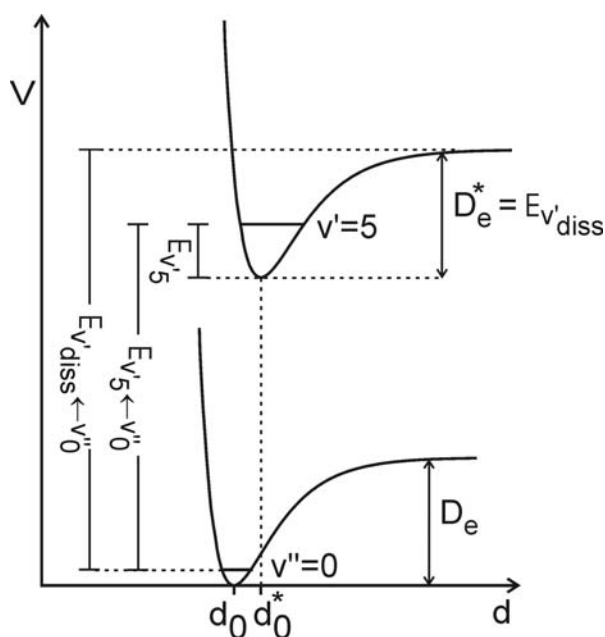


Abb. 6 Grundzustand und elektronisch angeregter Zustand eines zweiatomigen Moleküls.

Abbildung 6 verdeutlicht zum einen die unterschiedlichen Bindungslängen zwischen elektronischem Grund- und angeregten Zustand und zum anderen, wie sich die Energiedifferenz zwischen ν_0'' und ν_{diss}' berechnen lässt.

Es gilt

$$E_{\nu_{diss}' \leftarrow \nu_0''} = E_{\nu_5' \leftarrow \nu_0''} - E_{\nu_5'} + E_{\nu_{diss}'} \quad (\text{B.6})$$

Die letzten beiden Terme lassen sich mit B.4 berechnen, der Wert des ersten Terms, welcher nichts anderem als der Energie eines Übergangs von $\nu'' = 0$ nach $\nu' = 5$ entspricht, wird dem experimentellen Spektrum entnommen. Das Niveau $\nu' = 5$ des elektronisch angeregten Zustandes wurde hier nur als Beispiel gewählt. Für konkrete Berechnungen sollte ein Übergang gewählt werden, welcher im Spektrum gut zu erkennen und zuzuordnen ist.

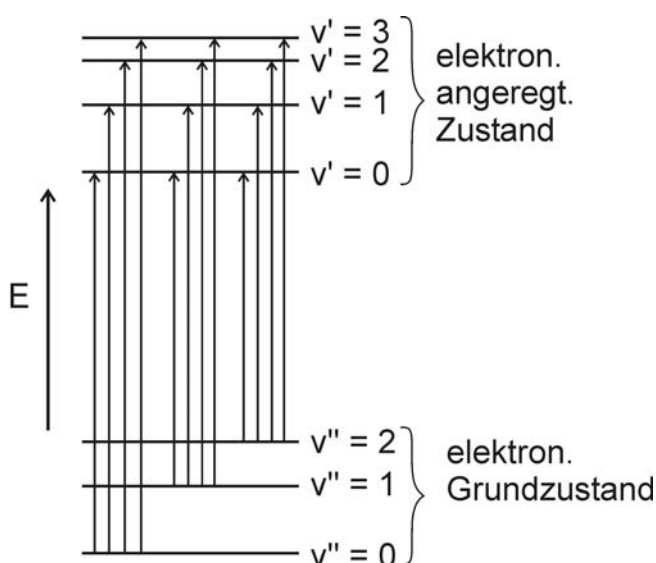


Abb. 7 Entstehung von Bandensystem bei vibronischen Übergängen

Bei Molekülen mit großer Masse (z.B. I_2) sind bei 50°C außer dem Schwingungsgrundzustand $\nu'' = 0$ noch höhere Schwingungszustände ($\nu'' = 1$, $\nu'' = 2$) merklich besetzt. Man erwartet dann zusätzlich zu der bereits betrachteten Bande weitere Bandensysteme (auch Schwingungsprogressionen genannt, siehe Abb. 7). Diese Banden werden auch als ‚hot bands‘ bezeichnet, da die Übergänge aus angeregten Schwingungsniveaus erfolgen. Die Energien für diese Bandensysteme lassen sich zwischen $\nu_{1,2,\dots}''$ und ν_{diss}' ebenfalls nach B.6 berechnen, wobei statt ν_0'' das jeweilige Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes verwendet wird (ν_1'', ν_2'', \dots). Da sich diese Energien nur dadurch unterscheiden, dass die Übergänge von verschiedenen Schwingungszuständen des elektronischen Grundzustandes ausgehen, lassen sich daraus die Abstände dieser Schwingungszustände im elektronischen Grundzustand und damit die Größen ν_0 , k und D_e berechnen.

Nach B.5 gilt

$$\begin{aligned}
 E_{\nu_{diss} \leftarrow \nu_0}^{\cdot} - E_{\nu_{diss} \leftarrow \nu_1}^{\cdot} &= h\nu_0 \left(1 - \frac{h\nu_0}{2D_e} \right) \\
 E_{\nu_{diss} \leftarrow \nu_1}^{\cdot} - E_{\nu_{diss} \leftarrow \nu_2}^{\cdot} &= h\nu_0 \left(1 - \frac{h\nu_0}{2D_e} \cdot 2 \right)
 \end{aligned}
 \tag{B.7}$$

Nimmt man näherungsweise an, dass $h\nu_0/D_e \ll 1$ ist, dann kann man aus B.7 die Schwingungsfrequenz ν_0 und damit die Kraftkonstante k der Bindung bestimmen. Prinzipiell wäre es auch möglich, durch Kombination beider Gleichungen in (B.7) die Dissoziationsenergie D_e zu ermitteln. Dies ist aber nur bei einem außerordentlich großen Auflösungsvermögen des verwendeten Spektralphotometers möglich.

Zur Bestimmung von D_e geht man deshalb davon aus, dass sich nach der Dissoziation des Moleküls eines der beiden Atome im elektronisch angeregten Zustand, das andere im elektronischen Grundzustand befindet. Weiterhin wird folgende Modellvorstellung genutzt: Anstatt das Molekül elektronisch anzuregen, könnte man auch das Molekül im elektronischen Grundzustand dissoziieren lassen und dann eines der beiden Atome elektronisch anregen. Die dafür benötigte Anregungsenergie E_{Atom} erhält man aus dem Atomspektrum von Iod. Der Wert beträgt $1.52 \cdot 10^{-19}$ J.

Die Dissoziationsenergie lässt sich somit wie folgt berechnen:

$$D_e = E_{\nu_{diss} \leftarrow \nu_0}^{\cdot} + E_0 - E_{\text{Atom}} = E_{\nu_{diss} \leftarrow \nu_0}^{\cdot} + \left[h\nu_0 \left(\frac{1}{2} - \frac{h\nu_0}{4 \cdot D_e} \cdot \frac{1}{4} \right) \right] - E_{\text{Atom}}
 \tag{B.8}$$

Nimmt man erneut an, dass $h\nu_0/D_e \ll 1$ ist, dann kann D_e nach B.8 berechnet werden.

2. Aufgaben

Bitte bringen Sie eine Diskette (3,5“, 1.44MB, HD) mit, da alle Daten in elektronischer Form gespeichert werden.

2.1.

Messen Sie zuerst das Absorptionsspektrum von I₂-Dampf bei 40 °C im Bereich von 400 bis 700 nm (Übersichtsspektrum) und anschließend mit feinerer Auflösung nur in dem Wellenlängenbereich, in dem vibronische Übergänge erfolgen.

2.2.

Zeigen Sie auf mathematischem Wege, dass sich für kleine Auslenkungen aus dem Morse-Potential B.1 die Formel B.3 ergibt.

2.3.

- Begründen Sie, warum d_0^* im allgemeinen größer als d_0 ist (Abb. 6).
- Gibt es auch Fälle, in denen $d_0^* < d_0$ ist?

2.4.

- Ermitteln Sie aus dem gemessenen Spektrum die Bandensysteme, die zu Übergängen ausgehend von $v'' = 0$, $v'' = 1$ und $v'' = 2$ gehören und tabellieren Sie die Lage der Peaks mit den zugehörigen Quantenzahlen v' .
- Bestimmen Sie durch graphisches Auftragen von ΔE gegen v' nach Gleichung B.5 mittlere Werte für D_e und ν_{diss}^* des elektronisch angeregten Zustands.
- Berechnen Sie anschließend nach B.6 die Energien $E_{V_{diss}^* \leftarrow v''}^{v'}$, $E_{V_{diss}^* \leftarrow v''}^{v'}$ und $E_{V_{diss}^* \leftarrow v''}^{v'}$

Hinweis 1:

Die Zuordnung der Absorptionsbanden zu den verschiedenen Bandensystemen erfolgt so, dass man von der langwelligen Absorptionsbande ausgehend, den Abstand benachbarter Bandenmaxima ausmisst. Bei Banden, die zum selben Bandensystem gehören, muss dieser Abstand beim Fortschreiten zu kürzeren Wellenlängen hin kontinuierlich kleiner werden.

Die eindeutige Zuordnung der Quantenzahlen v' zu den einzelnen Peaks ist aufgrund der Überlagerung der 3 Bandensysteme nicht so einfach möglich. Nutzen Sie deshalb folgende Informationen bei der Auswertung (die angegebenen Wellenlänge können von Versuch zu Versuch etwas variieren):

$v' = 27 \leftarrow v'' = 0$: Peak bei 541.6 nm

$v' = 18 \leftarrow v'' = 1$: Peak bei 572.1 nm

$v' = 12 \leftarrow v'' = 2$: Peak bei 600.0 nm

Bestimmen Sie davon ausgehend die weiteren zu der jeweiligen Bande gehörenden Peaks und deren Quantenzahl v' .

Hinweis 2:

Beachten Sie bei der Fehlerrechnung den Fehler der Ausgleichsgeraden im Graph ΔE gegen v' .

2.5.

- Berechnen Sie anschließend für den elektronischen Grundzustand näherungsweise die Größen ν_0 , k und D_e .
- Überprüfen Sie ob die Näherung $h\nu_0/D_e \ll 1$ bei der Berechnung von ν_0 (B.7) gerechtfertigt ist.
- Vergleichen Sie weiterhin k sowie D_e mit dem Literaturwert.
- Zeichnen Sie mit den erhaltenen Zahlenwerten die MORSE-Potentialkurve (Abb. 5) für den $^1\Sigma_g^+$ Zustand des Iod-Moleküls.

2.6.

- Berechnen Sie aus ν_0 nach dem BOLTZMANNschen e-Satz, wie groß bei der Mess-temperatur die Besetzungszahlen in den Zuständen $v'' = 0, 1, 2, \dots$ sind.
- Vergleichen Sie diese qualitativ mit den Intensitäten der gemessenen Absorptionsbanden.

3. verwendete und weiterführende Literatur

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

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

R. D'Alterio, R. Mattson, R. Harris: Potential Curves for the I₂ Molecule. J. Chem. Educ. 51, 282 (1974).

J. C. Lehmann: Iodine, a Test Molecule in Modern Spectroscopy. Contemp. Phys. 19, 449 (1978).

I. J. McNaught: The Electronic Spectrum of Iodine Revisited. J. Chem. Educ. 57, 101 (1980).

S. Gerstenkorn, P. Luc: Atlas d'Absorption de la Molécule d'Iode (14800–20000 cm⁻¹) Ed. Du CNRS. 15, quai Anatole-France, F-75700 Paris, 1978.

H. M. Cartwright: The Second Derivative Visible Spectrum of Iodine. J. Chem. Educ. 60, 607 (1983).

F. Castano, J. de Juan, E. Matinez: The Calculation of Potential Energie Curves of Diatomic Molecules: The RKR Method. J. Chem. Educ. 60, 91 (1983).

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

4. Einige Stichworte zur Vorbesprechung

- starrer Rotator
- harmonischer/anharmonischer Oszillator
- Auswahlregeln
- Signalintensitäten
- Rotations-Schwingungs-Spektren
- FT-IR-Spektrometer, MICHELSON-Interferometer, FOURIER-Transformation
- elektronische Anregung
- Termsymbole
- FRANCK-CONDON-Prinzip
- UV/VIS–Zweistrahlspektrometer

5. Wichtige Hinweise zum Schreiben von Protokollen

- versehen Sie Ihr **Protokolle** mit einem **Deckblatt**, auf welchem u.a. die Versuchsbezeichnung, die Gruppennummer und Ihre Namen stehen
- Beschriften bzw. **nummerieren Sie Abbildungen, Tabellen und Gleichungen** einheitlich und durchgehend.
- Jedes Symbol muss bei dessen erstmaliger Verwendung erläutert werden, z.B.: p : Druck, T : Temperatur usw.
- Die **Berechnung** gesuchten Größen soll **einmal exemplarisch** für die jeweilige Größe durchgeführt werden, d.h. mit Zwischenschritten und Einheiten.
- Führen Sie eine **Fehlerrechnung** durch
- **Vergleichen** Sie berechnete Werte **mit Literaturwerten** (dafür verwendete Quellen im Kapitel „Literatur“ angeben)
- **Diskutieren Sie Ihre Ergebnisse**
z.B. sind die Ergebnisse sinnvoll? passen sie zu den Literaturwerten? ...
- **Literaturangaben** werden im Text durch z.B. eckige Klammern [1] durchnummeriert angegeben. Am Ende des Protokolls wird ein Kapitel "Literatur" angefügt und dort diese detailliert aufgeführt, z.B.
[1] M. Mickel, J. Phys. Chem. 44, 432-444 (2002)
[2] P.W. Atkins: Physikalische Chemie zweite Auflage, VCH Weinheim 1996, S. 1030
- dem Protokoll beizulegen ist das bei der Messung erhaltene Messprotokoll

6. Bedienungsanleitung für das UV/VIS Spektrometer

Vorbereitung:

Verwendet wird das Spektrometer im Versuch „Elektronen-Schwingungsspektroskopie“ zur Aufnahme eines Absorptionsspektrums von I₂-Dampf. Zum einen soll ein Übersichtsspektrum zwischen 400 und 700 nm aufgenommen werden, zum anderen ein Feinspektrum zwischen 500 und 650 nm, um die Schwingungsübergänge von I₂ auflösen zu können.

Im Referenzstrahl befindet sich eine evakuierte Küvette, im Probenstrahl die Küvette mit I₂.

Ungefähr **eine Stunde bevor der Versuch beginnt**, sollte das Wärmebad angeschaltet und auf 40°C eingestellt werden. Das Iod wird auf 40°C erhitzt, damit es sublimiert und in der Gasphase Iodmoleküle vorliegen.

Das Spektrometer sollte ebenfalls eingeschaltet werden. Der „Power-Schalter“ befindet sich vorne rechts am Gerät. Nachdem das Spektrometer eingeschaltet wurde, initialisiert es sich. Dieser Vorgang dauert einige Minuten.

Die Probenkammer sollte mit einem schwarzen Tuch abgedeckt werden, um Hintergrundsignal zu unterdrücken.

Messung:

Die Messung erfolgt am PC. Dieser wird gestartet und bei der Eingabeaufforderung (C:\FLUO>) fluo eingegeben: C:\FLUO>fluo

Das Messprogramm öffnet sich. Das Fenster mit dem Programmnamen und dem Entwickler verschwindet, wenn man darauf klickt.

1. Unter „Gerät“ in der Menüleiste wird UV/VIS Spektrometer ausgewählt. Es öffnet sich ein Fenster, in dem das Spektrum angezeigt wird.

2. Zunächst werden alle Parameter für die Übersichtsmessung eingegeben:
Wellenlängenbereich: 400 bis 700 nm
Schritt: 20
Spalt: 0,8
Vorschub: middle
Extinktion: kann evtl. hinterher eingegeben werden, vorgegebene Werte sind ok

3. Auf „Einstellen“ klicken! Der Rechner überträgt die eingestellten Parameter an das Spektrometer.

4. Auf „Start“ klicken. Der Computer fragt, ob eine Initialisierung stattfinden soll. „**Nein**“ wählen, da eine Initialisierung bereits nach dem Einschalten des Spektrometers erfolgte.

5. Nach der Messung wird erst das Spektrum in einem nicht in Origin auslesbaren Format von dem Programm gespeichert. Dazu wird auf „speichern“ geklickt. Es öffnet sich ein Fenster:

Archiv: „Gruppenname.dat“ eintragen
Kommentar: dieses Feld kann frei bleiben

Speicher: „UV/VIS Aufnahmespeicher“ auswählen und auf Fertig klicken

6. Es wird eine Kennnummer angezeigt, die unbedingt **notiert werden MUSS!!!** Ansonsten kann man die Datei nicht mehr laden!

7. Zum Laden des Spektrums wird unter „Bearbeiten“ UV/VIS Spektrum ausgewählt. Es muss erst der Wellenlängenbereich eingestellt werden! Danach auf „F2 Laden“ klicken. Es öffnet sich ein Fenster:
Archiv: den Dateiname eingeben
Kennnummer: notierte Kennnummer angeben
Spektrrentyp: UV/VIS und auf Fertig klicken
Daraufhin wird das UV/VIS Spektrum geladen.

8. Zum Datenexport als *.txt-Datei wird unter „Projekt“ Datenexport ausgewählt. Angegeben wird „Datennahme.txt“. Weiterhin muss TechPlot ausgewählt sein.

9. Zum Speichern auf einer Diskette wird das Messprogramm FLUO geschlossen (Unter Datei/Beenden). In der Eingabeaufforderung wird „copy Dateiname.txt a:“ eingegeben und Enter gedrückt. War der Kopiervorgang erfolgreich, wird angezeigt, dass eine Datei kopiert wurde.

Nach dem Übersichtsscan wird ein Feinscan aufgenommen. Dieser dauert 20 bis 30 min. Die Durchführung entspricht der unter „Messen“ angegebenen für den Übersichtsscan.

Unter Punkt 2 werden allerdings andere Parameter gewählt, um einen kleineren Wellenlängenbereich mit einer höheren Auflösung zu detektieren.

Wellenlängenbereich: 500 bis 650 nm
Schritt: 5
Spalt: 0,1
Vorschub: slow

Nach Beendigung der Messungen wird das Messprogramm am Computer geschlossen. Der Rechner, der Monitor, das Spektrometer und das Wärmebad werden ausgeschaltet.

7 .Bedienungsanleitung für das IR-Spektrometer

Messungen:

Im Teil A: Rotations-Schwingungsspektroskopie des Praktikumsversuchs Molekülspektroskopie wird das Rotationsschwingungsspektren von CO im infraroten Spektralbereich ($4000-600\text{ cm}^{-1}$) in der Gasphase aufgenommen.

Sicherheitshinweise:

- ! Keine reflektierenden Gegenstände in den Strahlengang des FTIRs bringen bzw. nicht in den Strahlengang schauen (Laserstrahlung)
- ! Die Fenster der Küvette dürfen nicht mit den Fingern berührt werden.
- ! In der Küvette darf nur das zugehörige Gas eingefüllt werden.

Durchführung:

Computer einschalten und Steuersoftware OMNIC E.P.S. starten

Evakuieren einer Gasküvette:

1. Hahn vor der Pumpe schließen und die Pumpe einschalten
2. Gasküvette für CO aus dem Trockenfach nehmen und über das Schraubenstück an die Füllstation anschließen
3. Schlauchende ohne Schraubverbindung an den geschlossenen CO-Vorratskolben anschließen
4. Hahn vor der Pumpe öffnen und anschließend Küvettenhahn öffnen (Evakuierung über das Manometer beobachtbar, auf ca. 40-50 mbar)
5. Küvettenhahn und anschließend Hahn vor der Pumpe schließen, Schlauch von der Küvette abschrauben

Testen der Einstellungen:

1. Evakuierte Gasküvette in den Strahlengang einsetzen
2. Unter dem Menüpunkt <Messen> Parameter auswählen
3. Unter Messung können die Auflösung und die Anzahl der Scans eingegeben werden
4. Unter System kann die Geschwindigkeit variiert werden.
5. <Aufnahme Background...> unter dem Menüpunkt <Messen> starten
6. Messung ins Fenster übernehmen
7. Testspektren als *.cvs auf Diskette abspeichern (maximal 8 Zeichen)
8. Die Testspektren (Auszuwählen in der Leiste über dem Graphen) können **nach** dem speichern gelöscht werden: Fenster <Löschen> unter dem Menüpunkt <Bearbeiten>

Messen des Hintergrundspektrums:

1. Die Parameter, die ein Spektrum mit der besten Auflösung und dem höchsten Signal/Rausch Verhältnis ergeben, werden für die Aufnahme des eigentlichen Hintergrundspektrums

Verwendet.

2. <Aufnahme Background...> unter dem Menüpunkt <Messen> starten
3. Messung ins Fenster übernehmen
4. Background als *.cvs auf Diskette abspeichern (maximal 8 Zeichen)
5. Fenster <Löschen> unter dem Menüpunkt <Bearbeiten>
6. Gasküvette vorsichtig aus der Probenhalterung nehmen

Befüllen der Gasküvette:

1. Schläuche wie zuvor anschließen
2. Hahn vor der Pumpe und anschließend Küvettenhahn öffnen
3. Nach der Evakuierung der Küvette zunächst Hahn vor der Pumpe schließen
4. Den Hahn des Vorratskolbens **vorsichtig** öffnen
5. Die Befüllung mit CO erfolgt nur bis zu einem Druck von ca. **200 - 300 mbar**
5. Küvettenhahn schließen, Hahn zur Pumpe öffnen und CO aus den Schläuchen absaugen,
bevor die Küvette abgenommen wird!

Messung des CO-Spektrums:

1. Befüllte Gasküvette in die Probenhalterung einsetzen
2. Es müssen die gleichen Parameter verwendet werden wie bei der Aufnahme des Hintergrundspektrums. Das Programm zieht den Hintergrund automatisch ab.
3. <Aufnahme Probe...> unter <Messen> aufrufen (Gruppennummer und Datum als Spektrentitel eintragen)
4. Messung ins Messfenster übernehmen und als *.cvs abspeichern
5. Teilbereich (2300-1950 cm^{-1}) durch Ziehen der Seitenmarkierungen im unteren Übersichtspektrum vergrößern oder mit der Maus einen Ausschnitt markieren und in den
ausgewählten Bereich klicken
6. Unter <Analysieren> Bandenlage wählen. Das Programm gibt die Peakpositionen an. Wird
„Ersetzen“ gewählt, kann das Spektrum mit der Beschriftung gespeichert werden.
7. <Autoskalierung> unter <Anzeige> gibt wieder den gesamten Bereich des Spektrums an

Nach Beendigung der Aufnahme der IR-Spektren:

1. Küvette evakuieren und ins Trockenfach zurückstellen!
2. Rechner runterfahren!
3. Pumpe ausstellen!