

## F3: IR-Spektroskopie

### 1. Problemstellung:

Das Schwingungsspektrum eines mehratomigen Moleküls (1,1-Dichlorethen und *trans* 1,2-Dichlorethen) soll gemessen werden und unter Zuhilfenahme von berechneten Geometrien und Kraftkonstanten interpretiert werden.

### 2. Theorie:

#### 2.1. IR-Spektren mehratomiger Moleküle:

Im Frequenzbereich infraroter Strahlung haben Photonen die nötige Energie, um Schwingungsbewegungen von Atomen im Molekül anzuregen. Zu behandeln ist deshalb ein System aus  $N$  Teilchen, die Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage ausführen. Die klassische Energie eines solchen Systems lautet:

$$E = T + V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \Delta \dot{x}_i^2 + V(\Delta x_1 \dots \Delta x_{3N}) \quad (1)$$

Ein schwingendes System mit  $N$  Teilchen hat  $3N-F$  Normalkoordinaten der Schwingungen, für die die Kreisfrequenz  $\omega \neq 0$  ist.  $F$  ist hierbei die Summe der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade, d. h.  $F = 6$  für nichtlineare und  $F = 5$  für lineare Moleküle. Für diese gilt  $\omega = 0$ . In Normalkoordinaten hat die Schwingungsenergie folgende Form:

$$E_S = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-F} (\dot{Q}_i + \lambda_i Q_i)^2 = \frac{1}{2} \dot{Q}^T \dot{Q} + \frac{1}{2} Q^T \Lambda Q \quad (2)$$

(Herleitung siehe Skript)

Durch Ersatz der Orts- und Impulsvariablen durch ihre quantenmechanischen Operatoren in der Hamiltonfunktion erhält man die Schrödingergleichungen

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \omega_i^2 Q_i^2 \right) \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (3)$$

mit den Eigenwerten

$$\varepsilon_i = h\nu_i \left( v_i + \frac{1}{2} \right) = hc\bar{\nu}_i \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (4)$$

$\nu_i$  ist die Frequenz der  $i$ -ten Normalschwingung und  $v_i$  sind die dazugehörigen Schwingungsquantenzahlen. Ein bestimmter Schwingungszustand wird spezifiziert durch eine bestimmte Kombination aus Schwingungsquantenzahlen  $v_i$ .

Symmetriebetrachtungen und Anwendung der Gruppentheorie genügen, um die Anzahl der verschiedenen Normalschwingungen sowie die Auswahlregeln für IR-Spektren zu bestimmen.

## 2.2. Molekülsymmetrie:

Wählt man ein molekülfestes Koordinatensystem, bei dem Translation und Rotation absepariert sind, dann entspricht die Gleichgewichtslage des Moleküls einer bestimmten Anordnung der Atomkerne im Koordinatensystem. Für die so fixierte Geometrie des Moleküls lassen sich Symmetrieelemente resp. Symmetrieeoperationen angeben, die das Molekül unverändert lassen. Daraus ergibt sich die Punktgruppe des Moleküls. Mit Hilfe der Darstellungen dieser Punktgruppe lassen sich die Schwingungen verschiedenen Schwingungsrassen zuordnen und damit charakterisieren.

Für eine eindeutige Aussage, ob eine Schwingungsmode inaktiv, ramanaktiv oder IR-aktiv ist, ist die Kenntnis der zugehörigen Symmetrierasse erforderlich. Außerdem ist die Anzahl der Schwingungsmoden wichtig, die zur gleichen Rasse gehören, da damit die Zahl der im Raman- und IR-Spektrum auftretenden Grundschwingungen ermittelt werden kann.

## 2.3. Schwingungsrassen:

Man betrachtet die von den kartesischen Auslenkungs koordinaten erzeugte reduzible Darstellung  $\Gamma$  der Punktgruppe des Moleküls. Von dieser Darstellung müssen nur die Charaktere (d. h. die Spur der Matrizen der Darstellung) bekannt sein. Man berechnet die Häufigkeit der zur Punktgruppe gehörenden irreduziblen Darstellungen in dieser reduziblen Darstellung  $\Gamma$ . Die enthaltene Zahl  $N_i$  ist die Zahl der Schwingungen der entsprechenden Rassen. Die Berechnung erfolgt durch die Reduktionsformel:

$$N_i = \frac{1}{N_G} \sum_R \chi^\Gamma(R) \chi^\alpha(R) = \frac{1}{N_G} \sum_C g(C) \chi^\Gamma(C) \chi^\alpha(C) \quad (5)$$

$N_i$  - Anzahl der Schwingungen in der Rasse  $i$

$N_G = \sum g(C)$  - Anzahl der Symmetrieeoperationen  $R$  der Gruppe

$\sum_R$  - Summe über alle Symmetrieelemente

$\chi^\alpha$  - Charaktere der irreduziblen Darstellung  $\alpha$

$\sum_C$  - Summe über alle Klassen

$g(C)$  - Zahl der Symmetrieeoperationen der Klasse  $C$

$\chi^\Gamma$  - Charaktere der reduziblen Darstellung  $\Gamma$

Zum Charakter einer Symmetrieeoperation tragen immer nur die Atome bei, deren Position bei dieser Operation invariant ist. Die Darstellung  $\Gamma$  enthält noch Translationen und Rotationen des gesamten Moleküls. Für den Charakter der Darstellung  $\chi^{\text{vib}}$ , die nur noch Schwingungsfreiheitsgrade enthält, ergibt sich:

$$\chi^{\text{vib}}(C_n) = (N_R - 2) \left( 1 + 2 \cos \left( \frac{2\pi k}{n} \right) \right) \quad (6)$$

$$\chi^{\text{vib}}(S_n) = N_R \left( -1 + 2 \cos \left( \frac{2\pi k}{n} \right) \right) \quad (7)$$

$\chi^{\text{vib}}$  - Charakter der Darstellung (um Translation und Rotation bereinigt)

$N_R$  - Anzahl der Atome, die durch R nicht vertauscht werden

$n$  - Zähligkeit der Symmetrieachse C bzw. S

$k$  - Anzahl der Hintereinanderausführungen der Operation R

## 2.4. IR-Spektren:

Die Auswahlregeln schreiben vor, dass ein Schwingungsübergang in der Schwingungsmode zu  $Q_i$  nur dann erlaubt ist, wenn wenigstens für eine Komponente des Dipolmomentes ( $\mu_a$ ) gilt:

$$\left( \frac{\partial \mu_k}{\partial Q_i} \right)_e \neq 0 \quad \text{mit } k = x, y, z \quad (8)$$

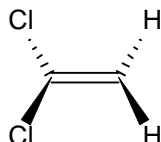
Nur solche Schwingungsmoden sind IR-aktiv, deren Charaktere im Charakter  $\chi^{\mu}$  der (reduziblen) Darstellung des Dipolmoments auftreten.

### 3. Auswertung:

Die beiden Kohlenstoffatome des Dichlorethens sind  $sp^2$ -hybridisiert. Dies hat zur Folge, dass alle Moleküle in einer Ebene – der sog. Molekülebene – liegen.

Von den drei möglichen Anordnungen des Dichlorethens, werden in diesem Versuch nur 1,1-Dichlorethen und *trans*-1,2-Dichlorethen betrachtet. Die *cis*-Verbindung bleibt bei der Betrachtung außer Acht.

#### 3.1. 1,1-Dichlorethen:



##### 3.1.1. Symmetrieelemente und Symmetriegruppe:

enthaltene Symmetrieelemente:  $C_2$ ,  $\sigma_v^{(1)}$ ,  $\sigma_v^{(2)}$

Durch diese werden folgende Symmetrieoperationen erzeugt:

$$\begin{array}{llll}
 C_2 & \text{erzeugt} & C_2 & \text{und} & C_2^2 = E \\
 \sigma_v^{(1)} & \text{erzeugt} & \sigma_v^{(1)} = S_1^1 & \text{und} & [\sigma_v^{(1)}]^2 = E \\
 \sigma_v^{(2)} & \text{erzeugt} & \sigma_v^{(2)} = S_1^1 & \text{und} & [\sigma_v^{(2)}]^2 = E
 \end{array}$$

1,1-Dichlorethylen kann damit der Punktgruppe  $C_{2v}$  zugeordnet werden. Die zugehörige Charakterentafel sieht wie folgt aus:

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

##### 3.1.2 Matrixdarstellung der Symmetrieoperationen:

Stellt man sich das Molekül in ein kartesisches Koordinatensystem eingebettet vor, so kann man jedem einzelnen Atom des Moleküls einen Ortsvektor zuordnen, welcher bei einer Symmetrieoperation geändert wird. Diese Änderung lässt sich durch Multiplikation des jeweiligen Vektors mit einer entsprechenden Matrix, der sogenannten Abbildungsmatrix, darstellen. Im folgenden seien die Abbildungsmatrizen der genannten Symmetrieoperationen aufgeführt. Aus diesen Matrizen werden die Charaktere  $\chi$  der Symmetrieoperationen berechnet (=Spur der Matrizen), die dann in der Reduktionsformel benötigt werden.

Identität:

$$\underline{\underline{E}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \longrightarrow \chi(\underline{\underline{E}}) = 3$$

Drehung um die z-Achse (um 180°):

$$\underline{\underline{C_2}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \longrightarrow \chi(\underline{\underline{C_2}}) = -1$$

Spiegelung an der xz-Ebene:

$$\underline{\underline{\sigma_v^{(1)}}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \longrightarrow \chi(\underline{\underline{\sigma_v^{(1)}}}) = 1$$

Spiegelung an der yz-Ebene:

$$\underline{\underline{\sigma_v^{(2)}}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \longrightarrow \chi(\underline{\underline{\sigma_v^{(2)}}}) = 1$$

Die Charaktere der reduziblen Darstellungen werden nach (6) und (7) berechnet:

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$
$N_R$	<b>6</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>6</b>
$N_R-2$	<b>4</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>4</b>
$1+2\cos\phi$	<b>3</b>	<b>-1</b>	-	-
$-1+2\cos\phi$	-	-	<b>1</b>	<b>1</b>
$X_{\text{vib}}(C_n^k)$	<b>12</b>	<b>0</b>	-	-
$X_{\text{vib}}(S_n^k)$	-	-	<b>2</b>	<b>6</b>

### 3.1.3. Schwingungszahl pro Symmetrierasse:

Zur Berechnung der Schwingungszahl in den jeweiligen Symmetrierassen wurde die Reduktionsformel (5) herangezogen. Durch Einsetzen der ermittelten Werte für die verschiedenen Symmetrierassen in die Reduktionsformel, erhält man folgende Ergebnisse:

$$N(A_1) = 1/4(12 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 2 \cdot 1 + 6 \cdot 1) = 5$$

$$N(A_2) = 1/4(12 \cdot 1 + 0 \cdot 1 - 2 \cdot 1 - 6 \cdot 1) = 1$$

$$N(B_1) = 1/4(12 \cdot 1 - 0 \cdot 1 + 2 \cdot 1 - 6 \cdot 1) = 2$$

$$N(B_2) = 1/4(12 \cdot 1 + 0 \cdot 1 - 2 \cdot 1 + 6 \cdot 1) = 4$$

Es ergeben sich also fünf Normalschwingungen bezüglich der Symmetrierasse  $A_1$ , eine bezüglich  $A_2$ , zwei bezüglich  $B_1$  und vier bezüglich  $B_2$ . Somit hat man wie

erwartet insgesamt zwölf ( $=3N-F$ ; mit  $N = 6$ : Anzahl der Atome des Moleküls und  $F = 6$ : Anzahl der Rotations- und Translationsfreiheitsgrade im nicht linear gebauten Molekül) Schwingungen.

### 3.1.4. IR-aktive Schwingungen:

Die Anzahl der IR-aktiven Schwingungen wird ebenfalls mit der Reduktionsformel (5) bestimmt, wobei man statt der Charaktere der reduziblen Darstellungen die der Symmetrioperationen (siehe 3.1.2) einsetzt:

$$N(A_1) = 1/4(3-1+1+1) = 1$$

$$N(A_2) = 1/4(3-1-1-1) = 0$$

$$N(B_1) = 1/4(3+1+1-1) = 1$$

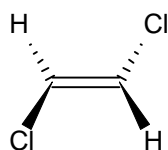
$$N(B_2) = 1/4(3+1-1+1) = 1$$

Die Symmetrierassen  $A_1$ ,  $B_1$  und  $B_2$  sind also IR-aktiv, während  $A_2$  IR-inaktiv ist. Insgesamt hat man demnach elf Normalschwingungen

### 3.1.5. Zuordnung der Normalschwingungen:

Es erfolgt ein Vergleich der gemessenen Spektren mit den computersimulierten Spektren (Programm: VIBRAM).

$\nu_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{theoretisch}}/\text{cm}^{-1}$	Schwingungsrasse
-	<b>301,0</b>	<b>A<sub>1</sub></b>
-	<b>380,4</b>	<b>B<sub>2</sub></b>
<b>455</b>	<b>472,5</b>	<b>B<sub>1</sub></b>
<b>598</b>	<b>596,3</b>	<b>A<sub>1</sub></b>
<b>IR-inaktiv</b>	<b>688,2</b>	<b>A<sub>2</sub></b>
<b>786</b>	<b>768,4</b>	<b>B<sub>2</sub></b>
<b>868</b>	<b>891,7</b>	<b>B<sub>1</sub></b>
<b>1087</b>	<b>1094,0</b>	<b>B<sub>2</sub></b>
<b>1385</b>	<b>1408,3</b>	<b>A<sub>1</sub></b>
<b>1617</b>	<b>1668,8</b>	<b>A<sub>1</sub></b>
<b>3035</b>	<b>3186,3</b>	<b>A<sub>1</sub></b>
<b>3129</b>	<b>3284,0</b>	<b>B<sub>2</sub></b>

**3.2. trans-1,2-Dichlorethen:****3.2.1. Symmetrieelemente und Symmetriegruppe:**

enthaltene Symmetrieelemente: E, C<sub>2</sub>, i und σ<sub>h</sub>

1,2-Dichlorethylen kann damit der Punktgruppe C<sub>2h</sub> zugeordnet werden.

Die zugehörige Charakterentafel sieht wie folgt aus:

C <sub>2h</sub>	E	C <sub>2</sub>	i	σ <sub>h</sub>
A <sub>g</sub>	1	1	1	1
B <sub>g</sub>	1	-1	1	-1
A <sub>u</sub>	1	1	-1	-1
B <sub>u</sub>	1	-1	-1	1

**3.2.2 Matrixdarstellung der Symmetrieeoperationen:**

Identität:

$$\underline{\underline{E}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \longrightarrow \chi(\underline{\underline{E}}) = 3$$

Drehung um die z-Achse (um 180°):

$$\underline{\underline{C_2}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \longrightarrow \chi(\underline{\underline{C_2}}) = -1$$

Inversion:

$$\underline{\underline{i}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \longrightarrow \chi(\underline{\underline{i}}) = -3$$

Spiegelung an der xy-Ebene:

$$\underline{\underline{\sigma_h}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \longrightarrow \chi(\underline{\underline{\sigma_h}}) = 1$$

Die Charaktere der reduzierten Darstellungen werden wieder nach (6) und (7) berechnet. Daraus ergibt sich für *trans*-1,2-Dichlorethylen folgende Tabelle (wobei gilt:  $C_2^2=E$ ,  $\sigma_h = S_1^1$  und  $I=S_2^1$ ):

$C_{2h}$	E	$C_2$	i	$\sigma_h$
$N_R$	6	0	0	6
$N_{R-2}$	4	-2	-2	4
$1+2\cos\phi$	3	-1	-	-
$-1+2\cos\phi$	-	-	-3	1
$\chi_{\text{vib}}(C_n^k)$	12	2	-	-
$\chi_{\text{vib}}(S_n^k)$	-	-	0	6

### 3.2.3. Schwingungszahl pro Symmetrierasse:

Durch Einsetzen der ermittelten Werte für die verschiedenen Symmetrierassen in die Reduktionsformel, erhält man folgende Ergebnisse:

$$N(A_g) = 1/4(12 \cdot 1 + 2 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 6 \cdot 1) = 5$$

$$N(B_g) = 1/4(12 \cdot 1 - 2 \cdot 1 + 0 \cdot 1 - 6 \cdot 1) = 1$$

$$N(A_u) = 1/4(12 \cdot 1 + 2 \cdot 1 - 0 \cdot 1 - 6 \cdot 1) = 2$$

$$N(B_u) = 1/4(12 \cdot 1 - 2 \cdot 1 - 0 \cdot 1 + 6 \cdot 1) = 4$$

Es ergeben sich also fünf Normalschwingungen bezüglich der Symmetrierasse  $A_g$ , eine bezüglich  $B_g$ , zwei bezüglich  $A_u$  und vier bezüglich  $B_u$ . Somit hat man wie erwartet insgesamt zwölf Schwingungen.

### 3.2.4. IR-aktive Schwingungen:

$$N(A_g) = 1/4(3 - 1 - 3 + 1) = 0$$

$$N(B_g) = 1/4(3 + 1 - 3 - 1) = 0$$

$$N(A_u) = 1/4(3 - 1 + 3 - 1) = 1$$

$$N(B_u) = 1/4(3 + 1 + 3 + 1) = 2$$

Das heißt also, dass die Symmetrierassen  $A_u$  und  $B_u$  IR-aktiv sind, während  $A_g$  und  $B_g$  IR-inaktiv sind. Insgesamt hat man demnach sechs Normalschwingungen.



3.2.5. Zuordnung der Normalschwingungen:

$\nu_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{theoretisch}}/\text{cm}^{-1}$	Schwingungsrasse
-	212,2	$A_u$
-	237,1	$B_u$
IR-inaktiv	349,3	$A_g$
IR-inaktiv	784,3	$B_g$
809	809,7	$B_u$
IR-inaktiv	847,9	$A_g$
903	926,0	$A_u$
1199	1230,8	$B_u$
IR-inaktiv	1306,9	$A_g$
IR-inaktiv	1653,2	$A_g$
3086	3239,9	$B_u$
IR-inaktiv	3242,5	$A_g$

3.3. Betrachtung der Messergebnisse:

Für 1,1-Dichlorethen erkennt man, dass die  $A_2$ -Schwingung bei  $688,2 \text{ cm}^{-1}$  – wie unter 3.1.4. bestimmt - IR-inaktiv ist. Die Schwingungen bei  $301,0 \text{ cm}^{-1}$  und  $380,4 \text{ cm}^{-1}$  liegen außerhalb des Messbereiches.

Die hier nicht aufgeführten Schwingungen werden durch weitere C-Cl-Schwingungen ( $1319 \text{ cm}^{-1}$ ) bzw. durch Oberschwingungen der IR-aktiven Rassen verursacht (z. B.  $1750 \text{ cm}^{-1}$ ). (Oberschwingungen erfolgen bei einer etwas kleineren als der doppelten Wellenzahl der betreffenden Grundschiwingung, ist jedoch im Spektrum wesentlich geringer ausgeprägt.)<sup>(2)</sup>

Bei *trans*-1,2-Dichlorethen liegen ebenfalls die beiden ersten zu erwartenden Schwingungen ( $212,2 \text{ cm}^{-1}$  und  $237,1 \text{ cm}^{-1}$ ) außerhalb des Messbereiches. Des Weiteren sind alle  $A_u$ - und  $B_u$ -Schwingungen IR-inaktiv, wie unter 3.2.4. bestimmt.

Bei einer Wellenzahl von  $1654 \text{ cm}^{-1}$  ist im Spektrum ebenfalls eine Bande zu erkennen. Dabei kann es sich jedoch nicht um die bei  $1653 \text{ cm}^{-1}$  zu erwartenden  $A_g$ -Schwingung handeln, da diese IR-inaktiv ist. Vermutlich gehört diese Bande zu Oberschwingungen IR-aktiver Symmetrierassen.

In der Literatur<sup>(1)</sup> konnten wir für die beiden Substanzen folgende Angaben zu den Absorptionsbanden finden:

1,1-Dichlorethen:  $440,590,780,860,1080,1380,1600 \text{ cm}^{-1}$

*trans*-1,2-Dichlorethen:  $810, 900, 1200, 1650, 3080, 3925 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4. Bestimmung der Küvettendicke:

Die Küvettenlänge kann mittels folgender Formel bestimmt werden:

$$b = \frac{n}{2} \cdot \frac{1}{\Delta\nu}$$

n: Anzahl der Peaks zwischen den beiden äußeren Peaks  
 $\Delta\nu$ : Wellenzahldifferenz zwischen den beiden äußeren Peaks in  $\text{cm}^{-1}$

Somit ergeben sich bei Betrachtung des Bereiches von  $773 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1607 \text{ cm}^{-1}$  folgende Werte:

$b_{\text{theor}}/10^{-6} \text{ m}$	n	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$	$b_{\text{exp}}/10^{-6} \text{ m}$
50	6	834	36,0

Es zeigt sich also experimentell eine annähernde Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden Werten. Die Abweichung kann unter Umständen auf die Verschraubung zurückgeführt werden, durch die sich die Dicke verändern kann (wenn z. B. eine Schraube zu stark angezogen wurde).

Laut Versuchsanleitung sollten alle Messungen mit zwei Küvetten verschiedener Schichtdicke durchgeführt werden. Die zweite Küvette war jedoch undicht und auf Grund des zu geringen Flüssigkeitsinhaltes konnten diese Messungen nicht erfolgen.

### 4. Literaturangaben:

- <sup>(1)</sup> Sadtler/Heyden, *The Sadtler Handbook of Infrared Spektre*, **1978**, 1-556, S. 99  
<sup>(2)</sup> W. Gottwald, *Instrumentell-analytisches Praktikum*, VCH, Weinheim, **1996**,  
*Band 4b*, 231 f.