

# Mikrowellenspektroskopie

Die Rotationsübergänge von OCS und der einfach substituierten Isotopomere  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ ,  $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$  und  $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$  sollen mittels Mikrowellenspektroskopie gemessen werden. Ziel der Messung ist es, die Struktur und das permanente Dipolmoment des Moleküls zu bestimmen.

## Einführung:

Die Struktur eines Moleküls kann als  $r_0$ - oder  $r_s$ -Struktur aus dessen Trägheitsmoment berechnet werden. Das Trägheitsmoment  $I$  berechnet sich durch Summation der Produkte aus den Massen der Atome und ihren zum Quadrat erhobenen Abständen vom Schwerpunkt:

$$I = \sum m_i r_i^2$$

Die quantenmechanische Behandlung der Rotationsenergie eines linearen Moleküls liefert die Gleichung

$$E_{rot} = hcBJ(J + 1).$$

$J$  ist dabei die Rotationsquantenzahl. Es gilt  $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Es gibt noch eine zweite Quantenzahl  $M$ , von der die Energieeigenwerte allerdings nicht abhängen. Die Eigenwerte sind  $(2J + 1)$ -fach entartet.

$B$  ist die Rotationskonstante. Sie steht in folgendem Zusammenhang mit dem Trägheitsmoment:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI}.$$

Mißt man nun die Energie des ersten Rotationsübergangs  $J = 0 \rightarrow 1$ , so gilt für dessen Energie

$$h\nu = E(J = 1) - E(J = 0) = 2hB,$$

und für die dazugehörige Frequenz

$$\nu = 2B$$

Durch spektroskopische Untersuchung dieses Übergangs, läßt sich also über die genannten Beziehungen das Trägheitsmoment und damit die Struktur eines Molekül errechnen.

Für die Bestimmung des permanenten Dipolmoments  $\mu$  macht man sich den *Starkeffekt* zunutze. Ein Molekül mit Dipolmoment erhält in einem äußeren, elektrischen Feld (*Starkfeld*) eine Zusatzenergie. Diese Zusatzenergie wird in der Schrödinger-Gleichung mit dem Operator  $\hat{V}$  berücksichtigt:

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\Psi = E\Psi$$

$\hat{H}_0$  ist hierbei der Hamiltonoperator des ungestörten Systems. Es können mit Hilfe der Störungsrechnung die Energieniveaus bei eingeschaltetem *Stark*feld berechnet werden. Für den Übergang  $J = 0 \rightarrow 1$  und  $M = 0 \rightarrow 0$  ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\Delta\nu = E^{(2)}(1, 0) - E^{(2)}(0, 0) = \frac{4\mu^2 E^2}{15h^2 B}$$

$\Delta\nu$  ist hierbei die sogenannte *Stark*verschiebung, also die Differenz der Übergangsfrequenzen mit und ohne *Stark*feld, die gemessen werden kann. Aus ihr erhält man den Wert von  $\mu$ .

### Versuchsdurchführung:

Für die Messungen wurde ein *Stark*-modulierten Mikrowellenabsorptionsspektrometers benutzt. Aus apparativen Gründen war es erforderlich, jede Linie mit auf- und mit absteigender Frequenz zu messen. Die wahre Absorptionsfrequenz errechnet sich durch Bildung des Mittelwertes. Zur Bestimmung der Molekülstruktur wurde der erste Rotationsübergang des Muttermoleküls  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$  und der drei Isotopomere  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ ,  $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$  und  $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$  gemessen. Das Dipolmoment wurde durch Messung der *Stark*-Verschiebungen des Muttermoleküls bei den Spannungen 190V, 240V und 280V ermittelt..

### Meßergebnisse:

Für das Muttermolekül und die Isotopomere  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ ,  $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$  und  $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$  wurden folgende Frequenzen gemessen. Aus deren Mittelwerten wurden  $B$  und  $I$  errechnet.

Molekül	$\nu_{auf}$ [MHz]	$\nu_{ab}$ [MHz]	$\nu_{mittel}$ [MHz]	$B$ [MHz]	$I$ [kg · m <sup>2</sup> ]
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	12163.03	12162.95	12162.99	6081.50	$1.37993 \cdot 10^{-45}$
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$	11865.71	11865.60	11865.66	5932.83	$1.41451 \cdot 10^{-45}$
$^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	11410.02	11409.51	11409.77	5704.88	$1.47103 \cdot 10^{-45}$
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$	12123.95	12123.72	12123.84	6061.92	$1.38439 \cdot 10^{-45}$

Mit Hilfe des PC-Programmes *Struktur von OCS* von U. Andresen wurden aus den Rotationskonstanten die Bindungsabstände  $r_0$  und  $r_s$  der C-O-Bindung und der C-S-Bindung ermittelt.

Molekül	$r_0(\text{CO})$ [Å]	$r_0(\text{CS})$ [Å]
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$	1,1625	1,5600
$^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	1,1550	1,5661
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$	1,1627	1,5598
Mittelwert	1,1601	1,5620

Die Berechnung der  $r_s$ -Struktur ergab einen Bindungsabstand für die C-O-Bindung von 1,1604 Å und für die C-S-Bindung von 1,5598 Å.

Durch Anlegen verschiedener *Stark*spannungen wurden die Absorptionsbanden der *Stark*satelliten

für das Muttermolekül  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$  bestimmt. Die Polariation der Mikrowelle in dem verwendeten Spektrometer erfolgte parallel zu den Feldlinien des *Stark*feldes, so daß sich die Auswahlregel  $\Delta J = 1$  und  $\Delta M = 0$  ergeben.

Im Versuch wurde der Übergang von  $E_{J=0,M=0}$  zu  $E_{J=1,M=0}$  für verschiedene *Stark*spannungen betrachtet.

Berechnung der Mittelwerte von  $\nu_{Stark}$  für die drei verschiedenen Spannungen 190V, 240V und 280V:

$U_{Stark}$ [V]	$\nu_{auf}$ [MHz]	$\nu_{ab}$ [MHz]	$\nu_{mittel}$ [MHz]
190	12163,94	12163,85	12163,90
240	12164,50	12164,40	12164,45
280	12165,06	12164,99	12165,03

Das Dipolmoment wird über eine Auftragung von  $\Delta\nu$ , dem Abstand des Starksatelliten vom Molekülsignal, gegen  $E^2$  ermittelt. Die Feldstärke berechnet sich nach:

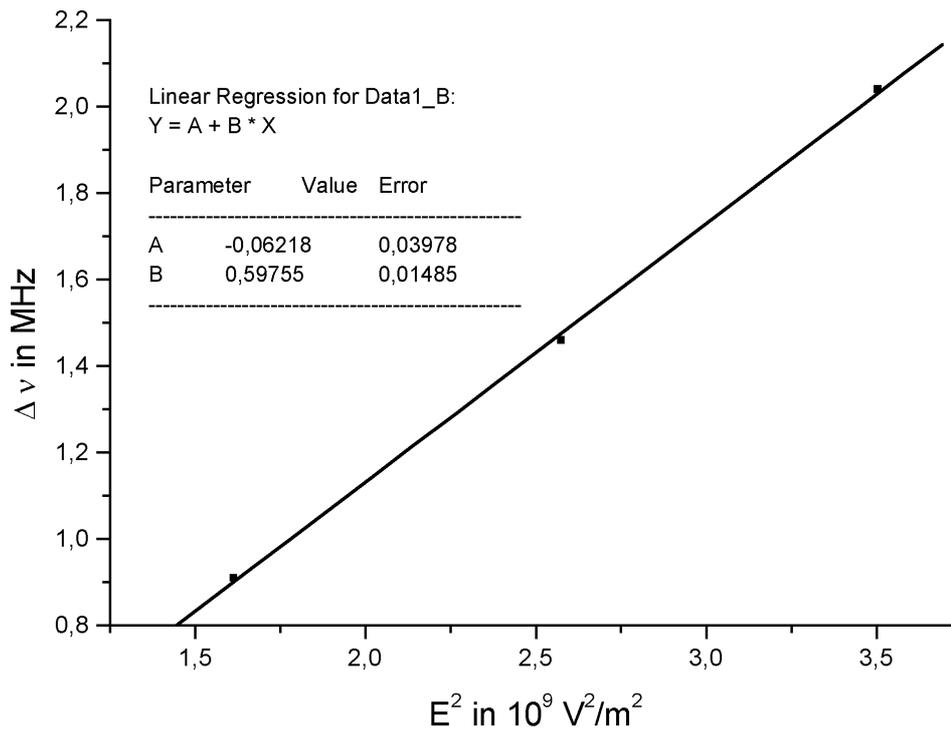
$$E_{Feld} = \frac{U_{Stark}}{d},$$

wobei  $d$  der Plattenabstand von  $4,73 \cdot 10^{-3}m$  ist.

$U_{Stark}$ [V]	$\nu_{Stark}$ [MHz]	$\nu_{Molekül}$ [MHz]	$\Delta\nu$ [MHz]	$E_{Feld}$ [ $\frac{V}{m}$ ]	$E_{Feld}^2$ [ $(\frac{V}{m})^2$ ]	$\mu$ [D]
190	12163,90	12162,99	0,91	40169	$1,6136 \cdot 10^9$	0.712
240	12164,45	12162,99	1,46	50740	$2,5745 \cdot 10^9$	0.714
280	12165,03	12162,99	2,04	59197	$3,5042 \cdot 10^9$	0.724

Die lineare Regression ergibt eine Gerade mit der Steigung  $m = 0,598 \frac{MHz \cdot m^2}{10^9 \cdot V^2}$  und dem Achsenabschnitt  $b = -0,062MHz$ .

### Auftragung zur Bestimmung von $\mu$



Aus der Gleichung

$$m = \frac{4\mu^2}{15h^2B}$$

ergibt sich für das Dipolmoment  $\mu$ :

$$\mu = \sqrt{\frac{15 \cdot m \cdot h^2 \cdot B}{4}} = 2,446 \cdot 10^{-30} \text{ Cm} = 0,733D$$

Für den Mittelwert des direkt aus den Meßwerten ermittelten Dipolmoments erhält man  $\mu = 0.717D$ . Für diese Berechnung wurden jedoch gerundete Werte benutzt. Für die Berechnung des Dipolmoments aus der Regressionsgerade war dies größtenteils nicht der Fall. Dadurch lassen sich die Abweichungen erklären.

## Fehlerbetrachtung :

Bei der Fehlerbetrachtung behandeln wir nur das Muttermolekül. Die Fehler für die Isotopomere liegen in der gleichen Größenordnung, die Rechnungen sind äquivalent.

Fehler der Rotationskonstante  $B$ :

Der Fehler von  $B$  ( $B = \frac{\nu}{2}$ ) berechnet sich mit einem angenommenen Fehler von  $\Delta\nu = 0.05 \text{ MHz}$  zu:

$$\Delta B = \frac{\Delta\nu}{2} = 0,025 \text{ MHz} \equiv 0,4 \cdot 10^{-3}\%$$

Fehler des Trägheitsmoments  $I$ :

$I$  berechnet sich nach

$$I = \frac{h}{8\pi^2 B}$$

Damit ergibt sich  $\Delta I$  zu:

$$\Delta I = \frac{h \cdot \Delta B}{8\pi^2 B^2} = 5,67 \cdot 10^{-51} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \equiv 0,4 \cdot 10^{-3}\%$$

Fehler der Feldstärke  $E$ :

$E$  berechnet sich nach

$$E = \frac{U}{d}.$$

Wir berechnen den Fehler nur für die *Starkspannung* von  $190 \text{ V}$ , weil hier der Fehler am größten ist. Für die Spannung nehmen wir einen Fehler von  $2 \text{ V}$  und für den Plattenabstand einen von  $5 \mu\text{m}$  an.  $\Delta U$  ergibt sich zu:

$$\Delta E = \frac{\Delta U}{d} + \frac{U \Delta d}{d^2} = 465 \frac{\text{V}}{\text{m}} \equiv 1,2\%$$

Fehler des Dipolmoments  $\mu$ :

Das Dipolmoment errechnet sich nach

$$\mu = \sqrt{\frac{15h^2}{4}} m^{\frac{1}{2}} B^{\frac{1}{2}}$$

Der Fehler der Steigung der Ausgleichsgeraden wurde vom Programm Origin berechnet und beträgt  $\Delta m = 0,0149 \frac{\text{MHz} \cdot \text{m}^2}{10^9 \cdot \text{V}^2}$ .  $\Delta\mu$  berechnet sich nach:

$$\Delta\mu = \sqrt{\frac{15h^2}{4}} \left[ B^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\Delta m}{2\sqrt{m}} + m^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\Delta B}{2\sqrt{B}} \right] = 3,05 \cdot 10^{-32} \text{ Cm} \equiv 1,2\%$$

Die Fehler der Ergebnisse sind im allgemeinen sehr gering. Die einzige Größe, aus der größere Fehler (im Bereich von 1 bis 2 %) resultieren, ist die angelegte *Starkspannung*.