



Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene

INFRAROTSPEKTROSKOPIE

Arbeitsgruppe Prof. Dr. Rolf Pelster
Experimentalphysik und Didaktik der Physik

Betreuer:
Dr. Klaus Schappert
Campus E 2.6, Zi. 2.20
Tel.: 0681 302 3032
E-Mail: k.schappert@mx.uni-saarland.de

Standort IR-Labor:
Campus E 2.6, Zi. E.14
Tel.: 0681 302 3439

Bei dem Versuch „Infrarotspektroskopie“ werden Sie zum einen den Aufbau und die Funktionsweise eines FTIR-Spektrometers sowie dessen diverse Einsatzmöglichkeiten kennen lernen, zum anderen werden Sie im Versuch die Präparation von Proben und den Umgang mit diesen erlernen. In fünf Teilversuchen werden Sie unter anderem Rotations- und Dehnungskonstanten von CO-Gas für verschiedene Zustände bestimmen, Materialien charakterisieren, Brechungsindizes berechnen oder Phasenübergänge untersuchen.

Zu den experimentellen Grundlagen des Versuchs gehören der Aufbau und die Komponenten eines Infrarot-Spektrometers ebenso wie das Prinzip der FTIR-Spektroskopie. Die physikalischen Grundlagen der Molekülspektroskopie sind der harmonische und anharmonische Oszillator, der starre und nicht-starre Rotator, sowie die entsprechenden Auswahlregeln, die den Schwingungs-, Rotations- und Rotationsschwingungsspektren zugrunde liegen.

Die schriftliche Vorbereitung sollte folgende Punkte enthalten:

- IR-Frequenzbereich, IR-Quellen, IR-Detektoren
- Aufbau und Funktionsweise eines FTIR - Spektrometers
- Energieniveaus des quantenmechanischen Oszillators, des quantenmechanischen Rotators und der Kombination von beiden
- Voraussetzungen für IR-aktive Schwingungen
- Herleitung der Gleichung (2.3) zur Berechnung des Brechungsindex aus den Oszillationen im Spektrum

Zur Vorbereitung bzw. zum Einlesen eignen sich z.B. folgende Bücher:

- Helmut Günzler und Hans-Ulrich Gremlich, IR-Spektroskopie — Eine Einführung (Wiley-VCH, Weinheim, 2003)
- Hermann Haken und Hans Christoph Wolf, Molekülphysik und Quantenchemie — Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen (Springer: Berlin, 2006)

Kapitel 1

Materialcharakterisierung

1.1 Versuchsbeschreibung

Da der molekulare Aufbau verschiedener Stoffe variiert, ist es mit Hilfe der Infrarotspektroskopie möglich, diese Stoffe zu unterscheiden. Neben der Zusammensetzung aus verschiedenen Atomen ist auch z. B. die Änderung der Kettenlänge von Alkanen messbar. Dieser Versuch gliedert sich in zwei Abschnitte. Im ersten Teil wählen Sie eine unbekannte Folie aus den folgenden zur Auswahl stehenden Folien aus. Anhand des gemessenen Spektrums (Transmission als Funktion der Wellenzahl $\bar{\nu} = 1/\lambda$) sollen Sie das Material der ausgewählten Folie identifizieren.

- Cellulose-Acetobutyrat
- Cellulose-Triacetat
- Kapton
- Polycarbonat
- Polystyrol
- Teflon

Im zweiten Teil sollen Sie die Spektren von drei Alkanen mit ungerader Anzahl von C-Atomen und von zwei Alkanen mit gerader Anzahl aufnehmen und diese Alkane dann der Kettenlänge nach ordnen. Die Kettenlängen der geraden Alkane liegen dabei zwischen dem kürzesten und längsten ungeraden Alkan.

Besitzt ein Molekül ein Dipolmoment, dann wechselwirkt es mit dem einfallenden Infrarotstrahl (siehe Abb. 1.1).

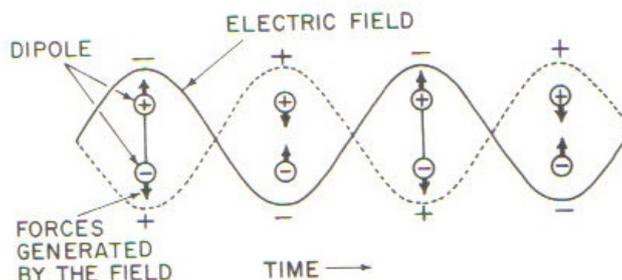


Abbildung 1.1: Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit einem Dipol [1].

Das bedeutet, dass nur Moleküle infrarotaktiv sind, die erstens ein Dipolmoment besitzen und bei denen zweitens eine Komponente des Dipoltensors parallel zur Richtung des E-Feldes steht.

Ein n-Alkan ist ein Molekül mit der Summenformel $C_nH_{2(n+1)}$.

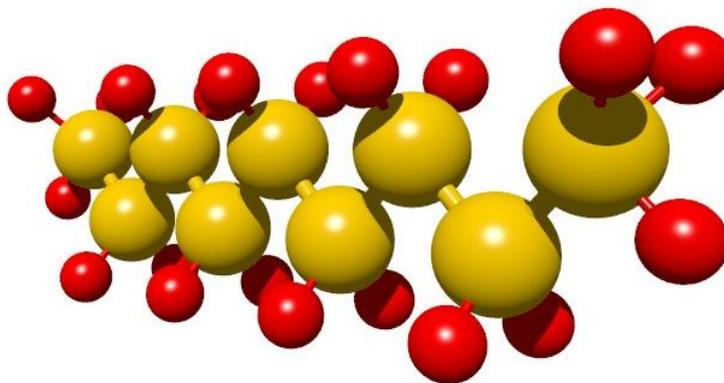


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung eines Alkans (hier Nonan).

Wie in der Abbildung dargestellt, besteht ein Alkan aus zwei Molekülgruppen, den Methylgruppen (CH_3) und den Methylengruppen (CH_2). Wie man erkennt, kommen in jedem Alkan mit $C \geq 2$ zwei Methylgruppen vor und $(n-2)$ Methylengruppen. Wenn die Kettenlänge zunimmt, dann sollte auch die IR-Absorption der CH_2 -Schwingungen relativ zu der der CH_3 -Schwingung zunehmen.

1.2 Versuchsdurchführung

Teil 1:

Im ersten Teil wählen Sie eine der Folien aus und notieren sich die an der Folie stehende Zahl. Nehmen Sie einen Hintergrund-Scan auf, damit im endgültigen Spektrum nur die Schwingungen des Materials zu erkennen sind. Bauen Sie jetzt mit Hilfe des Betreuers die Folie in den Probenraum ein und nehmen Sie das Spektrum auf. Lassen Sie sich die Einstellungen vom Betreuer erklären. Zur Vorbereitung sollten Sie die Summen- und Strukturformeln der oben angegebenen Stoffe heraussuchen und charakteristische Schwingungen herausfinden, mit deren Hilfe Sie die Stoffe leicht unterscheiden können (vgl. Anhang).

Teil 2:

Für die Durchführung erhalten Sie fünf verschiedene Alkane (drei Alkane mit einer ungeraden Anzahl an C-Atomen und zwei mit einer geraden Anzahl). Nehmen Sie auch hier zuerst wieder einen Hintergrund-Scan auf. Achten Sie darauf, dass Sie dieses Mal auch die Probenzelle (mit CaF_2 -Fenstern) in den Strahlengang einbauen, da diese zum Hintergrund gehört. Wenn Sie die Alkane in die Zelle einfüllen, genügt es, einen Tropfen auf das untere Fenster zu geben und dann das zweite Fenster vorsichtig anzudrücken (ACHTUNG!!! DIE IR-FENSTER BRECHEN SEHR LEICHT). Achten Sie darauf, dass Sie nicht zu viel von den einzelnen Flüssigkeiten auf die Fenster geben, damit die Absorbanz nicht zu hoch wird und Sie die einzelnen Banden noch gut erkennen können. Benutzen Sie für jedes Alkan eine neue Pipette und reinigen Sie die Fenster nach jeder Messung mit Aceton.

1.3 Auswertung

Teil 1:

Sie sollten nach Möglichkeit die Banden den entsprechenden Schwingungen zuordnen und dadurch das entsprechende Material ermitteln.

Teil 2:

Fitten Sie die CH_2 - und CH_3 -Streckschwingung an (beide im Wellenzahlbereich von 3000 cm^{-1} – 2800 cm^{-1}). Berücksichtigen Sie beim Anfitten, dass in der Bande der Streckschwingungen insgesamt vier Peaks vorkommen, die sich gegenseitig überlagern (siehe Ref. [1]). Sortieren Sie die Alkane nach ihrer Kettenlänge mit Hilfe des Verhältnisses $A = \frac{\text{Intensität}(CH_2)}{\text{Intensität}(CH_3)}$. Tragen Sie dann das Verhältnis A gegen die Kettenlänge auf. Was stellen Sie fest?

Kapitel 2

Bestimmung des Brechungsindexes

2.1 Versuchsbeschreibung

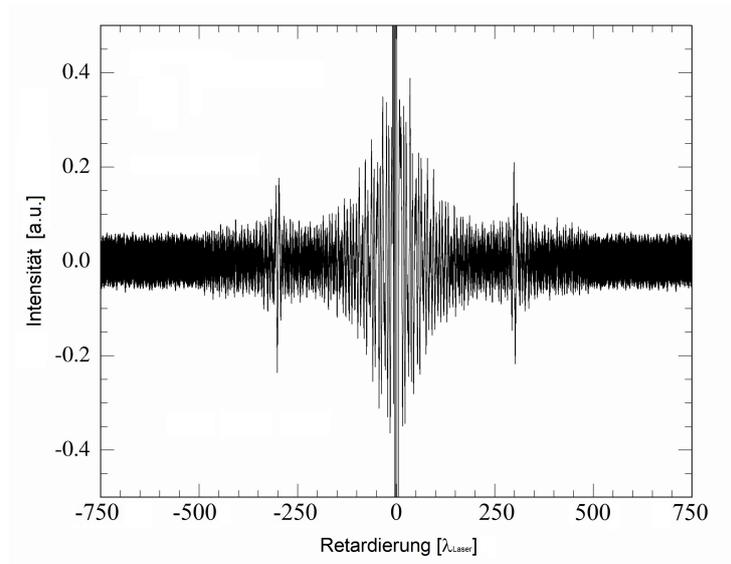


Abbildung 2.1: Interferogramm von porösem Silizium: Deutlich zu erkennen sind die zusätzlichen Peaks bei $\pm 300 \cdot \lambda_{\text{Laser}}$, die von den Mehrfachreflektionen herrühren.

Wird ein Gegenstand von einer elektromagnetischen Welle durchstrahlt, so kommt es an den Grenzflächen dieses Gegenstandes zu Mehrfachreflektionen. Diese Mehrfachreflektionen lassen sich sowohl im Interferogramm, als auch im Spektrum

erkennen.

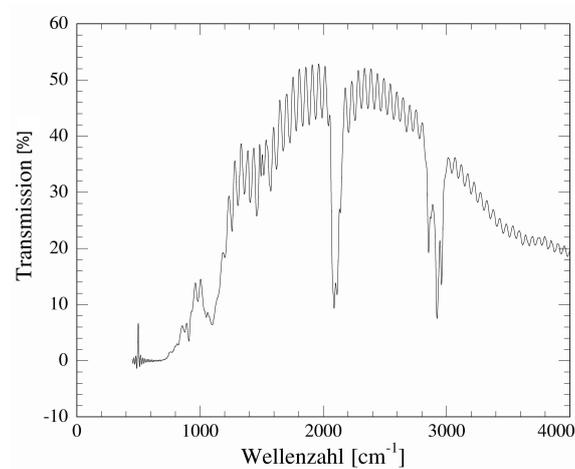


Abbildung 2.2: Transmissionsspektrum von porösem Silizium: Aufgrund von Mehrfachreflektion an den Grenzflächen kommt es zu Oszillationen im Spektrum.

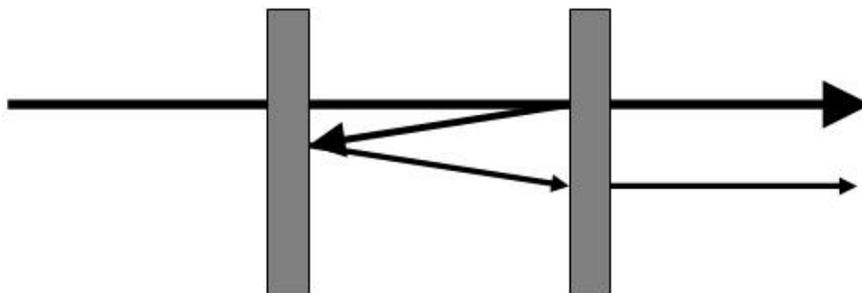


Abbildung 2.3: Mehrfachreflektion in einem Medium

Die Phasendifferenz zwischen zwei Teilstrahlen ist bei senkrechtem Einfall durch

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda}nd \quad (2.1)$$

gegeben, wobei n den Brechungsindex des untersuchten Materials und d dessen Dicke bezeichnen [2]. Für den Transmissionskoeffizienten T , d.h. das Verhältnis

der transmittierten zur einfallenden Intensität, gilt [2]:

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1 - R)^2}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2(\delta/2)} \quad \text{mit} \quad R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2. \quad (2.2)$$

Der Betrag von T wird maximal, wenn das Argument des Sinus ein ganzzahliges Vielfaches von π ist, d.h. $\delta = 2\pi m$ mit $m = 0, 1, 2, \dots$. Dementsprechend ergeben sich im Spektrum Oszillationen mit deren Hilfe der Brechungsindex n bestimmt werden kann:

$$n = \frac{m}{2d\Delta\bar{\nu}} = \frac{\lambda_{Oszill}}{2d}, \quad (2.3)$$

m ist die Anzahl der Oszillationen im Spektrum und $\Delta\bar{\nu}$ der Abstand vom ersten zum m -ten Maximum in cm^{-1} (siehe Abb. 2.2; $\lambda_{Oszill} = \frac{m}{\Delta\bar{\nu}}$ ist die Wellenlänge der Oszillationen [cm]).

Alternativ kann der Brechungsindex mit Hilfe der Interferenzpeaks aus dem Interferogramm (Abb. 2.1) bestimmt werden. Diese befinden sich symmetrisch um das Hauptmaximum, den CenterBurst (CB). Der Abstand der Interferenzpeaks vom Hauptmaximum entspricht λ_{Oszill} . Das Spektrometer gibt die Retardierung in Punkten x an, die ein Vielfaches der Laserwellenlänge ($\lambda_{Laser}=850$ nm) sind. Damit folgt aus Gleichung (2.3):

$$n = \frac{x\lambda_{Laser}}{2d} \quad (2.4)$$

2.2 Versuchsdurchführung

Sie erhalten eine bekannte Folie. Bestimmen Sie deren Dicke und bauen Sie die Folie in den Probenraum ein. Nehmen Sie dann sowohl Spektrum als auch Interferogramm auf.

2.3 Auswertung

Berechnen Sie sowohl aus Spektrum als auch aus Interferogramm den Brechungsindex und vergleichen Sie diesen mit Literaturwerten.

Kapitel 3

CO-Rotationsschwingung

3.1 Versuchsbeschreibung

Die Energie von Molekülen setzt sich aus Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie zusammen. Hierbei hat die Rotationsenergie Absorption und Emission im Mikrowellen- und im nahem IR-Bereich und die Schwingungsenergie Absorption und Emission fast im gesamten IR-Bereich zur Folge. Dieses Kapitel basiert auf Ref. [1].

3.1.1 Rotation eines starren, linearen Moleküls

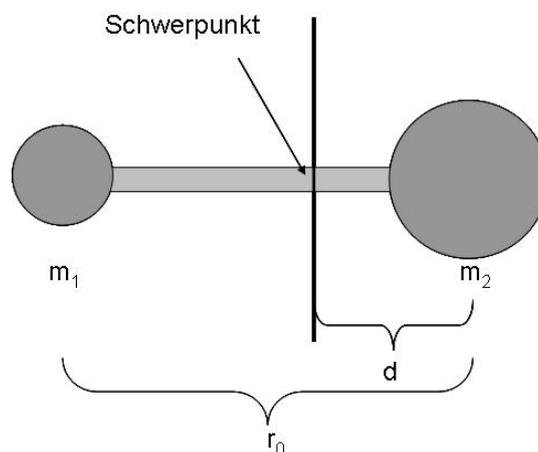


Abbildung 3.1: Zweiatomiges Molekül

Ein zweiatomiges Molekül (wie in Abb. 3.1 dargestellt) mit den Massen m_1 und m_2 rotiere um seinen Schwerpunkt. Dabei haben die beiden Atome einen Gleich-

gewichtsabstand von r_0 und der Abstand des Schwerpunkts von Atom 2 beträgt d . Daher gilt:

$$m_1(r_0 - d) = m_2d \quad \text{und damit} \quad d = \frac{m_1 r_0}{m_1 + m_2}$$

Wenn man annimmt, dass das Molekül als starrer Oszillator um den Schwerpunkt rotiert, dann gilt für das Trägheitsmoment:

$$\begin{aligned} I_b &= m_1(r_0 - d)^2 + m_2d^2 \\ I_b &= ur_0^2 \quad \text{mit } u = \text{reduzierte Masse} \end{aligned}$$

Die quantenmechanische Rotationsenergie für Moleküle ist gequantelt. Für ein starres, zweiatomiges Molekül gilt:

$$E_{rot} = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I_b} \quad (3.1)$$

bzw. in Wellenzahlen $\bar{\nu}$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{E_{rot}}{hc} = BJ(J+1), \quad (3.2)$$

hierbei ist J die Rotationsquantenzahl und $B = \frac{h}{8\pi^2 I_b c}$ die Rotationskonstante. Fällt jetzt elektromagnetische Strahlung auf ein Molekül, so dass dieses zu rotieren beginnt, so liefert die Quantenmechanik die Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$. Für $J = 1$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Delta E_{rot} &= Bhc[(J+1)(J+2)] - BhcJ(J+1) \\ \Delta E_{rot} &= 2Bhc(J+1) \\ \rightarrow \bar{\nu}_{rot} &= 2B(J+1) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Da die erlaubten Übergänge für die Absorption nur von J zu $J+1$ sind, ergibt sich, dass die Abstände zwischen zwei benachbarten Absorptionslinien immer gleich $2B$ sind.

3.2 Rotation eines nicht-starren, linearen Moleküls

Bei einem nicht-starren, zweiatomigen Molekül wird der Bindungsabstand aufgrund der zentrifugalen Dehnung mit steigender Rotationsfrequenz vergrößert. Die Energie muss also durch einen Term korrigiert werden.

$$E_{rot} = BhcJ(J+1) - Dhc[J(J+1)]^2 \quad (3.4)$$

wobei D die zentrifugale Dehnungskonstante ist. Um die passende Aktivierungsenergie für ein Photon zu erhalten zieht man Gleichung (3.3) von sich selbst ab, wobei man aber J durch $J + 1$ substituiert. So ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta E_{rot}}{hc} &= 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \\ \rightarrow \underbrace{\frac{\bar{\nu}_{rot}}{J+1}}_y &= \underbrace{2B}_a - \underbrace{4D(J+1)^2}_{bx} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Mit der Gleichung $y=a+bx$ kann man damit B und D bestimmen.

3.2.1 Rotationsschwingungsspektren

starre Moleküle

Im Allgemeinen überlagern sich Rotation und Schwingung bei Molekülen. Rotationsschwingungsbanden von Gasen im Infraroten haben eine komplexe Struktur, da eine Änderung der Schwingungsenergie oft von einer Änderung der Rotationsenergie überlagert wird. Gehen wir davon aus, dass diese Energien sich additiv verhalten. Für ein lineares Molekül erhält man dann die totale Energie:

$$E_{v+r} = \left(n + \frac{1}{2}\right)hc\bar{\nu}_0 + BhcJ(J+1) \quad (3.6)$$

Sei J'' die Rotationsquantenzahl im Vibrationsgrundzustand $n = 0$ und J' die im ersten angeregten Zustand $n = 1$. Zieht man Gleichung (3.5) (mit $n = 0$ und $J = J''$) wie oben wieder von sich selbst ab (mit $n = 1$ und $J = J'$), so erhält man:

$$\frac{\Delta E_{v+r}}{hc} = \bar{\nu}_0 + B[J'(J'+1) - J''(J''+1)] \quad (3.7)$$

Ein lineares, mehratomiges Molekül besitzt zwei Schwingungsrotationsbanden, eine „parallel Bande“, die daraus resultiert, dass die Änderung des Dipolmoments parallel zur Molekülachse steht und eine „senkrechte Bande“, bei der die Änderung des Dipolmoments senkrecht zur Molekülachse steht. Für die parallele Bande gelten die Auswahlregeln $\Delta J = \pm 1$ und für die senkrechte $\Delta J = 0, \pm 1$. Wenn $\Delta J = 0$ und $J' = J''$ gilt, wird aus 1.6:

$$\frac{\Delta E_{v+r}}{hc} = Q(cm^{-1}) = \bar{\nu}_0 \quad (3.8)$$

Für $\Delta J = 1$ und $J' = J'' + 1$ erhält man:

$$\frac{\Delta E_{v+r}}{hc} = R(cm^{-1}) = \bar{\nu}_0 + 2B(J'' + 1) \quad J'' = 0, 1, 2, \dots \quad (3.9)$$

und für $\Delta J = -1$ und $J' = J'' - 1$

$$\frac{\Delta E_{v+r}}{hc} = P(\text{cm}^{-1}) = \bar{\nu}_0 - 2B(J'') \quad J'' = 1, 2, 3, \dots \quad (3.10)$$

Bei der Streckschwingung steigt jedoch der durchschnittliche intermolekulare Abstand und damit auch das Trägheitsmoment an, wenn sich die Schwingungsquantenzahl vergrößert. Da sich die sogenannte Rotationskonstante proportional zum Reziproken des Trägheitsmoments verhält, hat diese Größe in einem angeregten Zustand einen kleineren Wert.

Sei B_0 die Rotationskonstante im Grundzustand und B_1 die im ersten angeregten Zustand, so muss Gleichung (3.6) abgeändert werden in:

$$\frac{\Delta E_{v+r}}{hc} = \bar{\nu}_0 + B_1[J'(J' + 1)] - B_0[J''(J'' + 1)] \quad (3.11)$$

Für die einzelnen Zweige ergeben sich damit:

$$\begin{aligned} Q_J &= \bar{\nu}_0 + (B_1 - B_0)J^2 + (B_1 - B_0)J & J &= 0, 1, 2, 3, \dots \\ R_J &= \bar{\nu}_0 + 2B_1 + (3B_1 - B_0)J + (B_1 - B_0)J^2 & J &= 0, 1, 2, 3, \dots \\ P_J &= \bar{\nu}_0 - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2 & J &= 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (3.12)$$

Mit den Gleichungen aus (3.11) kann man dann B_0 und B_1 berechnen:

$$\begin{aligned} R_{J-1} - P_{J+1} &= 2B_0(2J + 1) \\ R_J - P_J &= 2B_1(2J + 1) \end{aligned} \quad (3.13)$$

nicht-starre Moleküle

Genauso wie für starre Moleküle geht man nun auch für die nicht-starren Moleküle vor. D aus Gleichung (3.3) ist jetzt nicht mehr konstant, sondern nimmt für unterschiedliche Zustände unterschiedliche Werte an. Gleichung (3.3) muss also auch umgeschrieben werden und es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta E_{v+r}}{hc} &= \bar{\nu}_0 + B_1[J'(J' + 1)] - D_1[J'(J' + 1)]^2 \\ &\quad - B_0[J''(J'' + 1)] + D_0[J''(J'' + 1)]^2 \end{aligned} \quad (3.14)$$

Analog zum Fall starrer Moleküle erhält man damit:

$$\begin{aligned} \frac{R_{J-1} - P_{J+1}}{2J + 1} &= (2B_0 - 3D_0) - D_0(2J + 1)^2 \\ \frac{R_J - P_J}{2J + 1} &= (2B_1 - 3D_1) - D_1(2J + 1)^2 \end{aligned} \quad (3.15)$$

Mit diesen Werten kann man eine Extrapolation auf den schwingungslosen Zustand durchführen und einen Wert B_e errechnen, der die Rotationskonstante am Boden der potentiellen Energiekurve angibt

$$B_n = B_e - \alpha \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (3.16)$$

3.2.2 Reine Streckschwingungen

Aus den Konstanten kann man jetzt die Frequenzen der reinen Streckschwingungen für einen Zustand n berechnen. Um in einen höheren Zustand wechseln zu können, muss das Molekül mit einem Photon der Energie

$$\begin{aligned} \Delta E_m &= \left[\left(n + z \right) + \frac{1}{2} \right] h\nu_m - \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu_m \\ &= zh\nu_m \end{aligned}$$

wechselwirken. Mit den Gleichungen aus den vorangehenden Abschnitten bedeutet dies:

$$\bar{\nu}_n = P(J) + (B_n + B_0)J - (B_n - B_0)J^2 \quad (3.17)$$

3.2.3 Morse-Potential

Die potentielle Energie eines Moleküls ist abhängig vom Abstand der Atome. Dieser Abstand ist abhängig von den elektrischen Kräften und den Kernabstoßungskräften. Bei großen Kernabständen ziehen sich beide Kerne an, bei kleinen Abständen stoßen sie sich ab. Daraus resultiert eine Gleichgewichtsposition r_e , bei der die Energie ein Minimum annimmt.

Für ein zweiatomiges Molekül liefert das sogenannte Morse-Potential eine gute Näherung

$$V = D_e(1 - e^{-\beta(r-r_e)})^2 \quad (3.18)$$

Da für kleine x bekanntlich $e^x \approx 1 + x$ gilt, ist in der Nähe des Gleichgewichtszustandes

$$V = D_e\beta^2(r - r_e)^2 \quad (3.19)$$

Somit entspricht das Morse Potential nahe r_e dem eines harmonischen Oszillators und ist experimentell wie folgt zugänglich: Aufgrund der Gleichung für ein Pendel

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{u}} \quad F = \text{Federkonstante, } u = \text{reduzierte Masse}$$

und dem Zusammenhang $F = 2D_e\beta^2 = 4\pi^2\nu_e^2u$ gilt für β :

$$\beta = \nu_e \sqrt{\frac{2u\pi^2}{D_e}} \quad (3.20)$$

ν_e ist die Schwingungsfrequenz für eine infinitesimale Amplitude und D_e die Dissoziationsenergie (in cm^{-1})

$$D_e = \frac{\bar{\nu}_e}{4x_e}, \quad (3.21)$$

x_e ist eine Anharmonizitätskonstante, die mit der Wellenzahl folgendermaßen zusammenhängt:

$$\bar{\nu}_n = \bar{\nu}_e n - x_e \bar{\nu}_e (n + n^2) \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.22)$$

3.3 Versuchsdurchführung

Nehmen Sie das Spektrum von CO-Gas in einem Frequenzbereich von 4400 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} auf. Zu sehen sind zwei Absorptionsbereiche. Im ersten befinden sich die Peaks des ersten angeregten Zustands (und von Isotopen). Im zweiten Bereich erkennt man die Bande des zweiten angeregten Zustandes. Achten Sie darauf, dass Sie den Druck in der Probenzelle so einstellen (ca. $100 - 150 \text{ mbar}$), dass Sie eine optimale Absorbanz erreichen (es müssen noch alle Peakmaxima zu sehen sein).

3.4 Auswertung

Die Auswertung sollte folgende Punkte enthalten:

- Berechnung von Rotations- und Dehnungskonstanten (B_n und D_n für $n = 0, 1, 2$)
- Berechnung von Trägheitsmoment und mittlerer Bindungslänge (I_n und r_n für $i = 0, 1, 2$)
- Extrapolation von erstem und zweitem angeregten Zustand auf den schwingungslosen Zustand und Berechnung von B_e , D_e , I_e und r_e
- Berechnung der reinen Schwingungsfrequenz für ersten und zweiten angeregten Zustand
- Berechnung und graphische Darstellung des Morse-Potentials
- Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit Literaturwerten

Kapitel 4

Phasenübergang

4.1 Versuchsbeschreibung

In diesem Teil des Versuchs sollen Sie den flüssig-fest Phasenübergang eines Alkans anhand des IR-Spektrums untersuchen.

In thermodynamischer Betrachtungsweise ist der Schmelzpunkt durch den Schnittpunkt der Freien Enthalpie G der festen Phase mit der der flüssigen Phase gegeben [3]. Damit verschwindet bei der Schmelztemperatur T_m die Differenz zwischen der Freien Enthalpie der festen und der flüssigen Phase (siehe G-T-Diagramm in Abb. 4.1) [3]. Aus der Definition der Freien Enthalpie:

$$G = H - T \cdot S \quad (4.1)$$

(G: freie Enthalpie, H: Enthalpie, T: Temperatur, S: Entropie)

ist ersichtlich, dass die betragsmäßig geringere Steigung im festen Zustand im Vergleich zum flüssigen Zustand (siehe Abb. 4.1) durch die geringere Entropie des festen Phasenzustandes zu erklären ist [3]:

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S \quad (4.2)$$

In dem G-T-Diagramm in Abb. 4.1 wurde vereinfachend angenommen, dass die Enthalpie H und die Entropie S in den jeweiligen Phasen konstant sind.

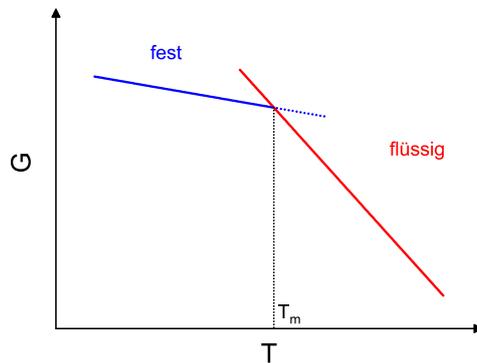


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der freien Enthalpie G in Abhängigkeit von der Temperatur T (Abbildung basiert auf [3]). Vereinfachend wurde angenommen, dass H und S in den jeweiligen Phasen konstant sind.

Bei Adsorbaten in nanoporösen System ist der Schmelzpunkt $T_m^{Adsorbat}$ und damit der Schnittpunkt der Freien Enthalpie zu tieferen Temperaturen verschoben [4]. Dabei bestimmt die Krümmung der Porenoberfläche (d.h. der Porenradius r_P) die Stärke der Absenkung der Schmelztemperatur [4]:

$$\Delta T_m = T_m - T_m^{Adsorbat} \propto \frac{1}{r_P}. \quad (4.3)$$

4.2 Versuchsdurchführung

Als erstes messen Sie das Alkan in seinem bulk-Zustand. Dafür füllen Sie ein Alkan in die heizbare Probenkammer und verschließen diese mit Indium (HANDSCHUHE ANZIEHEN!). Achten Sie darauf, dass die Flüssigkeit vollkommen die Probenkammer ausfüllt, so dass der IR-Strahl auch wirklich durch das Alkan fällt. Schalten Sie anschließend den Temperaturregler und den Kaltkopf ein. Lassen Sie sich vom Betreuer dabei helfen. Messen Sie im Kühlen und Heizen in einem Temperaturintervall von ± 10 K ober- und unterhalb des Phasenübergangs. Wiederholen Sie dann die Messung mit einer nanoporösen Probe. Nehmen Sie dafür zuerst einen Hintergrund mit der Probenkammer und der porösen Probe auf und füllen Sie dann die poröse Probe mit dem Alkan. Bauen Sie die Probe wieder in die Probenkammer ein. Die Übergangstemperatur wird jetzt um 5 K - 10 K herabgesetzt sein, beachten Sie das bei der Einstellung der Temperatur.

4.3 Auswertung

Bei der Auswertung sollten Sie erstens beschreiben, welche Unterschiede Sie in den Spektren von bulk und Porenkondensat feststellen. Bestimmen Sie weiter anhand von Peakpositionen, Peakbreiten, Peakintensitäten oder Aufspaltung von Peaks die Übergangstemperatur in beiden Zuständen und vergleichen Sie diese miteinander sowie mit Literaturwerten.

Anhang: Frequenzen charakteristischer Schwingungen

Wellenzahlenbereich [cm^{-1}]	Schwingung
400 – 1600	CH - Schwingung in Benzolringen
1600 – 2000	Anharmonizitäten von CH - Schwingung in Benzolringen
2850 – 3000	CH_2 - und CH_3 - Streckschwingungen
3000 – 3100	CH - Streckschwingungen in Benzolringen
680 – 780	CF_3 - Schwingungen
1150 – 1250	CF_2 - und CF_3 - Streckschwingungen
1210 – 1250	O-C-O - Streckschwingung
1720 – 1790	C=O - Streckschwingung
1265 – 1380	NC_3
1035 – 1060	C-O - Schwingung (Alkohol durch Acetat ersetzt)
1230 – 1260	C-O - Schwingung (Acetat)
≈ 1370	CH_3 - Schwingung (Acetat)
1740 – 1765	C-C-O - Streckschwingung im Ring

Literaturverzeichnis

- [1] Norman B. Colthup, Lawrence H. Daly und Stephen E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* (Academic Press, Inc., Boston, 1990)
- [2] Hans Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy — An Introduction* (Springer, Berlin, 1998)
- [3] A. R. Ubbelohde, *Melting and Crystal Structure* (Clarendon Press, Oxford, 1965)
- [4] Hugo K. Christenson, *Confinement effects on freezing and melting*, J. Phys. Condens. Matter, **13**, R95-R133, (2001)