

Robert Strothmann, 5040218  
Jonas Schulz, 5153815  
David Ueberle, 4903184

Jonas.Scholz@fu-berlin.de  
Robert.Strothmann@fu-berlin.de  
Ueberleda@zedat.fu-berlin.de

## **Laborbericht / Versuchsprotokoll**

### **S2 - Molekülspektroskopie auf dem Rechner**

Datum der Versuchsdurchführung: 7. Mai 2018  
Datum der Protokolleinreichung: 21. Mai 2018  
Assistent/in: Dr. Roman Flesch  
Dateiname: S2-5040218-5153815-4903184-1

Mit der Einreichung wird versichert, dass das Protokoll von den oben eingetragenen Personen in gemeinschaftlicher Arbeit angefertigt worden ist und dass sämtliche Quellen, die zur Erstellung des Protokolls genutzt wurden, im 8. Teil des Protokolls (Literatur) kenntlich gemacht worden sind.

# 1 Einleitung

Befasst man sich mit der Spektroskopie, so betrachtet man im wesentlichen die Beschreibung von Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie. Dieses Teilgebiet der Physik findet in jeder Naturwissenschaft, bis hin zur Medizin, große Anwendungsmöglichkeiten, z.B als Analysemethode. In der organischen und anorganischen Chemie kann unter anderem durch geeignete Messungen die Reinheit eines Stoffes überprüft werden. Neben der Anwendung ist die Theorie der Spektroskopie, insbesondere der Molekülspektroskopie, für das Verständnis von photoneninduziertem Energietransportprozesse in einem chemischen System essenziell. Viele physikochemische Probleme konnten erst durch eine Betrachtung über die Spektroskopie gelöst werden, was ein tiefgreifendes Verständnis von Spektroskopie motivieren kann.

## 2 Theoretische Grundlagen<sup>[1]</sup>

Formalisierte Spektroskopie kann die Absorption unseres quantenmechanischen Systems, in unserem Beispiel die Moleküle Kohlenstoffmonoxid und Chlorwasserstoff, als eine Interaktion der Wellenfunktion dieser Systeme mit dem Photon (ebenfalls als eine Funktion darstellbar) beschreiben. Durch diese Überlegung folgt die für die Chemie relevante Bedingung für die Existenz von Rotationsspektren – nur Moleküle mit permanenten Dipolmoment besitzen ein Rotationsspektrum.

Allgemein gilt ferner, dass für einen photoneninduzierten Übergang ausgehend von einem Photon der Energie  $E = h\nu$  die Resonanzbedingung :

$$E_n - E_m \approx h\nu \quad (1)$$

gelten muss. Also die eingestrahlte Energie der Energiedifferenz der betreffenden diskreten Zustände entspricht, um den Übergang vom Zustand  $n$  in den Zustand  $m$  zu ermöglichen.

Betrachtet wir nun die Rotationsspektroskopie, ergibt sich durch das Modell des starren Rotators eine Diskretion dieser Energiewerte in der Einheit  $[cm^{-1}]$  gemäß :

$$\frac{E(J)}{hc} = F(J) = BJ(J+1) \quad \text{wobei: } B = \frac{h}{8\pi^2 cI} \quad (2)$$

Die Auswahlregel für Rotationsspektren lautet  $\Delta J = \pm 1$  und ergibt sich aus der bereits vorgestellten quantenmechanischen Beschreibung. Umformen des Energietherms  $F(J)$  unter Berücksichtigung der Auswahlregel führt zu der allgemeinen Wellenzahl eines Rotationsüberganges als:

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1) \quad (3)$$

Mit diesen Informationen haben wir eine Möglichkeit einen direkte Zusammenhang von makroskopischen Größen wie experimentellen Messungen, zu einer mikroskopischen Größe in Form des Trägheitsmoments, ferner den Bindungsabstand bei bekannten Atommassen, zu erhalten.

Für die Schwingungsspektroskopie kann in Analogie zum Vorgehen bei der Rotationsspektroskopie durch das Modell des harmonischen bzw. anharmonischen Oszillators Energietherme, Auswahlregeln und Korrelate zwischen makroskopischen Messgrößen und mikroskopischer Eigenschaft des betreffenden Systems, gefunden werden.

So ergibt sich im Fall des anharmonischen Oszillators, der die Realität einer chemischen Bindung gut approximiert, Energietherme als :

$$\frac{E(v)}{h} = G(v) = \tilde{\nu}_e(v + \frac{1}{2}) - \tilde{\nu}_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 \quad (4)$$

wobei  $x_e$  als Koeffizient des quadratischen Terms die Anharmonizitätskonstante beschreibt. Die Auswahlregeln lauten  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ . Die Differenz zweier Energiewerte ist durch den quadratischen Term nicht mehr konstant, sondern :

$$\Delta G = G(v') - G(v'') = \tilde{\nu}_e[1 - 2x_e(v + 1)] \quad (5)$$

Wird nun die Differenz nach der Quantenzahl  $v$  abgeleitet, folgt eine Konstante als Differenz der Differenzen gemäß :

$$\Delta \Delta G = -\tilde{\nu}_e x_e \quad (6)$$

Insbesondere Gleichung 6 ermöglicht uns den zuvor angesprochenen Zusammenhang zwischen makroskopischer und mikroskopischer Welt. Durch eine weitere Überlegung bezüglich der Dissoziation können somit wichtige, zum Teil nicht messbare, Parameter eines Moleküls bestimmt werden. Über geschickte Extrapolation kann die messbare Dissoziationsenergie  $D_0$  unter Berücksichtigung von  $v_m$  als maximale Anzahl von Schwingungszuständen vor der Dissoziation durch :

$$D_0 = \sum_0^{v_m-1} \tilde{\nu}_e[1 - 2x_e(v + 1)] = \frac{\tilde{\nu}_e}{4x_e} - \frac{1}{2}\tilde{\nu}_e \quad (7)$$

berechnet werden. Ferner ergibt sich die nicht messbare Größe der Dissoziation aus dem absoluten Minimum der Morsefunktion, also im Gleichgewichtsabstand  $D_e$  als :

$$D_e = \frac{\tilde{\nu}_e}{4x_e} - \frac{1}{4}\tilde{\nu}_e x_e \approx \frac{\tilde{\nu}_e^2}{4\tilde{\nu}_e x_e} \quad (8)$$

Betrachten wir nun die Energie eines zweiatomigen Moleküls in Abhängigkeit des Bindungsabstandes, so kann durch den hinreichend bekannten funktionalen Ausdruck des Morsepotentials :

$$V(r) = D_e[1 - e^{-\beta(r-r_e)}]^2 \quad \text{wobei: } \beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e h}} \quad (9)$$

die Energie im Molekül angenähert beschrieben werden. Die uns experimentell zugänglichen Größen helfen uns eine solche Funktion idealer zu modellieren, und ferner die Eigenschaften des Systems tiefergreifender zu verstehen. Ebenfalls lassen sich somit Theorien entwickeln und validieren, um experimentelle Größen von nicht Modellsystemen vorherzusagen, was eine Einschätzbarkeit von Experimenten impliziert. Betrachtet man die Schwingungsspektroskopie, liegen immer auch (sofern die Bedingungen eines permanenten Dipols vorliegen) angeregte Rotationsniveaus vor. Dies liegt an der höheren benötigten Energie für einen Schwingungszustand, der folglich im statistischen Mittel auch rotatorische Niveaus anregen kann.

Fasst man nun die Energietherme zusammen folgt für  $P$  und  $R$  Zweig :

$$\tilde{\nu}(R(J)) = \tilde{\nu}_0 + 2BJ + 2B \quad (10)$$

$$\tilde{\nu}(P(J)) = \tilde{\nu}_0 - 2BJ \quad (11)$$

Desweiteren kann die temperaturabhängigkeit der Intensitäten der Linien im Absorptionsspektrum der jeweiligen Rotationsschwingungsspektren durch eine Überlegung mithilfe der Maxwell-Boltzmann Gleichung gezeigt werden :

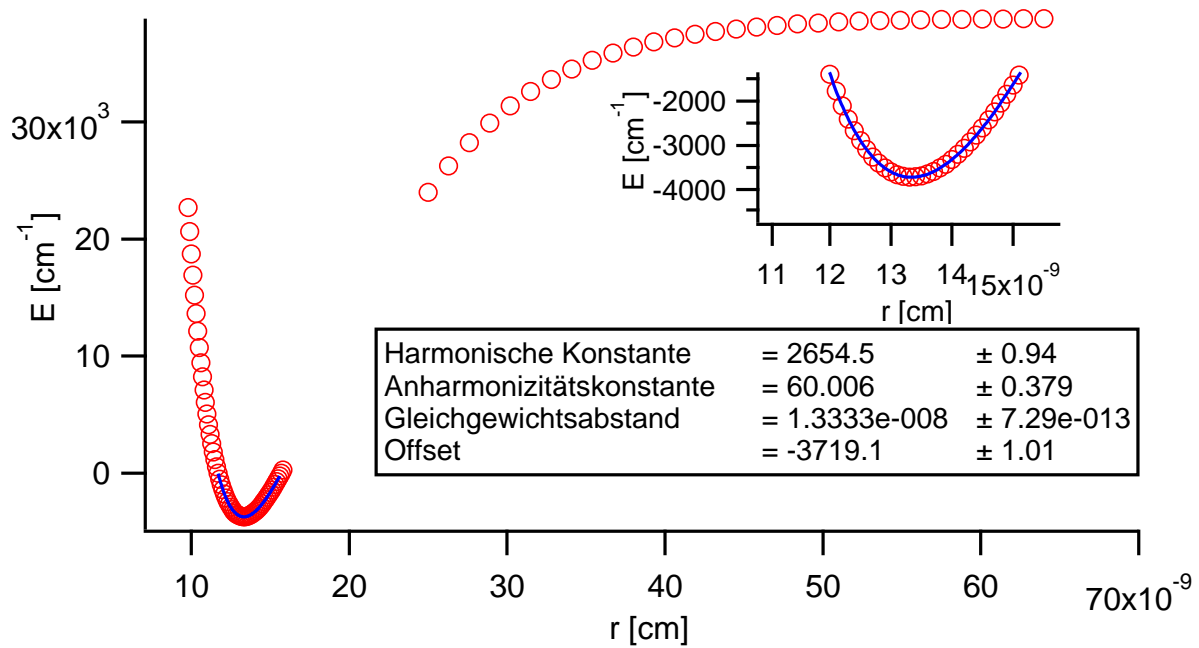
$$I \propto (J' + J'' + 1) \cdot \exp\left(\frac{-BJ'(J' + 1)hc}{k_B T}\right) \quad (12)$$

### 3 Durchführung

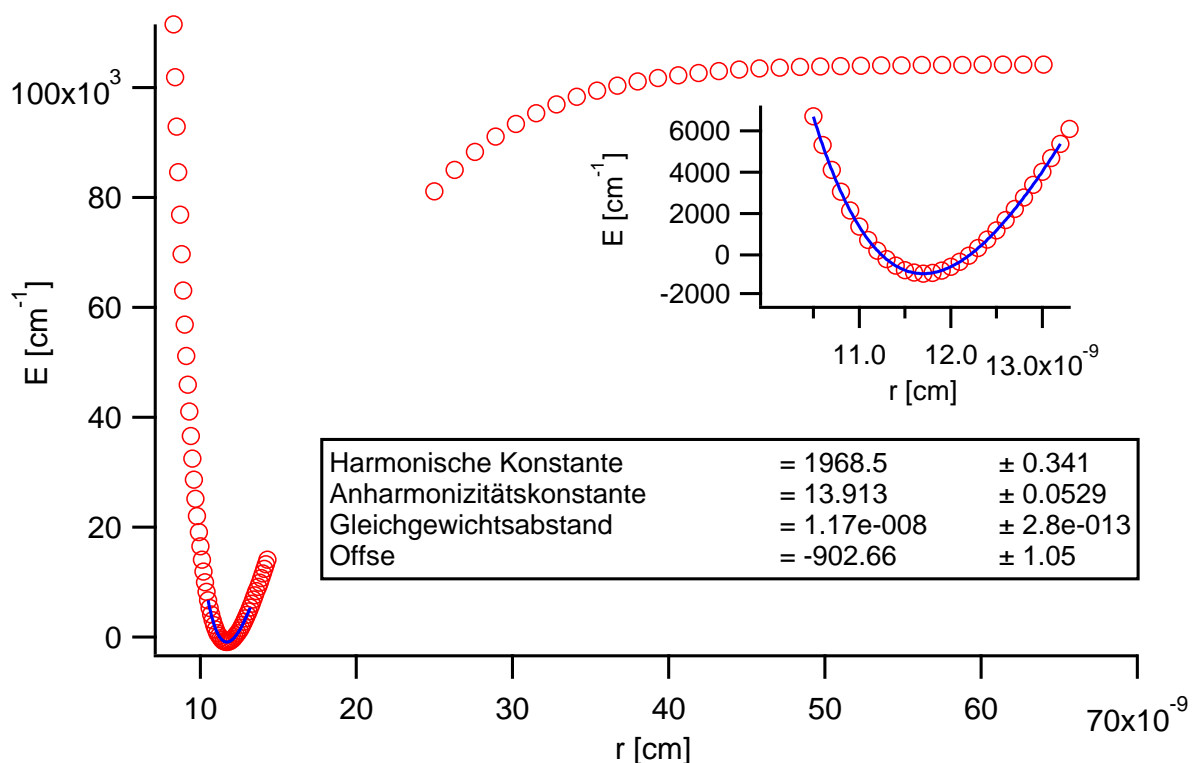
Die aus Versuch S1 gewonnenen Daten, der Berechnungen der Energien von Chlorwasserstoff und Kohlenmonoxid in Abhängigkeit von dem Abstand der Kerne wurden nun mittels Igor Pro ausgewertet. Sie entstanden aus der Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung mithilfe des Programms -Gaussian- unter Verwendung der Born-Oppenheimer-Näherung mit den Methoden B3LYP und CCSD. Hierfür wurden die Daten eingelesen und von der Einheit Hartree in Wellenzahl umgerechnet. Die Energie wurde gegen den Abstand der Kerne aufgetragen und nahe dem Minimum mit der Morsefunktion durch Igor Pro intrapoliert. Hierbei wurden sowohl der Gleichgewichtsabstand als auch die Dissoziationsenergie durch das absolute Minimum erhalten und somit die Rotationskonstanten und die Anharmonizität unter Verwendung der bekannten Massen errechnet werden. Mit diesen relevanten Größen konnte mithilfe des bereitgestellten Programmpakets *RotVib* Rotationsschwingungsspektren bei unterschiedlichen Temperaturen (0.01 K, 1 K, 10 K, 100 K, 1000 K) simuliert werden.

### 4 Auswertung

Die aus dem Versuch S1 erhaltenen Daten wurden in Abbildung 4.1 für HCl und in Abbildung 4.2 für CO graphisch dargestellt. Der mittels Igor Pro ausgegebene Fit, sowie die dadurch erhaltenen Koeffizienten der Morsefunktion sind ebenfalls in den Abbildungen zu erkennen.



**Abbildung 4.1:** Grafische Auftragung der mit der Born-Oppenheimer-Näherung erhaltenen Energien bei verschiedenen Kernabständen von HCl. Die Werte wurden mittels GAUSSIAN mit der Methode B3LYP und dem Basissatz 6-31G erhalten. Die Grafik wurde mit Igor Pro 6.37 erstellt. Die blaue Kurve und deren Parameter, wurden auf Grundlage der Morsefunktion ebenfalls mit Igor Pro ermittelt.



**Abbildung 4.2:** Grafische Auftragung der mit der Born-Oppenheimer-Näherung erhaltenen Energien bei verschiedenen Kernabständen von CO. Die Werte wurden mittels GAUSSIAN mit der Methode B3LYP und dem Basissatz 6-31G erhalten. Die Grafik wurde mit Igor Pro 6.37 erstellt. Die blaue Kurve und deren Parameter, wurden auf Grundlage der Morsefunktion ebenfalls mit Igor Pro ermittelt.

Mittels den erhaltenen Koeffizienten war es nun möglich die theoretische Dissoziations-

energie, sowie die Rotationskonstante B zu berechnen. Die berechneten Werte wurden neben den aus dem Fit erhaltenen Koeffizienten in Tabelle 4.1 zusammengetragen. Es wurde ebenfalls die Rotationskonstante für DCI bestimmt.

**Tabelle 4.1:** Übersicht der für CO und HCl erhaltene Koeffizienten aus dem Fit der Morsefunktion sowie die berechneten Rotationskonstanten und Dissoziationsenergien

Molekül		Wert	$\Delta$ Wert
CO	$\tilde{\nu}_e$	$1968.5 \text{ cm}^{-1}$	$\pm 0.35 \text{ cm}^{-1}$
CO	$\tilde{\nu}_e x_e$	$13.91 \text{ cm}^{-1}$	$\pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$
CO	$r_e$	$11.7000 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$	$\pm 0.0003 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$
CO	$D_e$	$833 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\pm 7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
CO	$B$	$2.1050 \text{ cm}^{-1}$	$\pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
HCl	$\tilde{\nu}_e$	$2654 \text{ cm}^{-1}$	$\pm 1 \text{ cm}^{-1}$
HCl	$\tilde{\nu}_e x_e$	$60.0 \text{ cm}^{-1}$	$\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$
HCl	$r_e$	$13.3333 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$	$\pm 0.0008 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$
HCl	$D_e$	$351 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\pm 5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
HCl	$B$	$13.0047 \text{ cm}^{-1}$	$\pm 7.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
DCI	$B$	$6.683 \text{ cm}^{-1}$	$\pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

## 4.1 Berechnung der Dissoziationsenergie

Die Dissoziationsenergie berechnet sich nach Gleichung 8 und der absolute Fehler entsprechend nach Gleichung 13.

$$\begin{aligned}
 \Delta D_e &= \left| \frac{\delta D_e}{\delta \tilde{\nu}_e} \right| \cdot \Delta \tilde{\nu}_e + \left| \frac{\delta D_e}{\delta \tilde{\nu}_e x_e} \right| \cdot \Delta \tilde{\nu}_e x_e = \frac{2 \cdot \tilde{\nu}_e}{4 \tilde{\nu}_e x_e} \cdot \Delta \tilde{\nu}_e + \frac{2 \cdot \tilde{\nu}_e^2}{4 (\tilde{\nu}_e x_e)^2} \cdot \Delta \tilde{\nu}_e x_e \\
 &= \frac{1}{2} \left( \frac{\tilde{\nu}_e}{\tilde{\nu}_e x_e} \cdot \Delta \tilde{\nu}_e + \left( \frac{\tilde{\nu}_e}{\tilde{\nu}_e x_e} \right)^2 \cdot \Delta \tilde{\nu}_e x_e \right)
 \end{aligned} \quad (13)$$

Somit ergibt sich für HCl eine Dissoziationsenergie von

$$D_e \approx \frac{2654.5^2}{4 \cdot 60.006} \frac{1}{\text{cm}} = 29\,356.94 \cdot 10^2 \frac{1}{\text{m}} = 351.186\,963\,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 351 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (14)$$

mit einem Fehler von

$$\begin{aligned}
 \Delta D_e &= \frac{1}{2} \left( \frac{2654.5}{60.006} \cdot 0.94 + \left( \frac{2654.5}{60.006} \right)^2 \cdot 0.379 \right) \text{ cm}^{-1} \\
 &= 391.630\,433 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1} = 4.684\,940\,334 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.
 \end{aligned} \quad (15)$$

Analog berechnet sich die Dissoziationsenergie von CO mit

$$D_e \approx \frac{1968.5^2}{4 \cdot 13.913} \frac{1}{\text{cm}} = 69\,628.984\,58 \cdot 10^2 \frac{1}{\text{m}} = 832.947\,622\,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 833 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (16)$$

und einem absoluten Fehler von

$$\begin{aligned} \Delta D_e &= \frac{1}{2} \left( \frac{1968.5}{13.913} \cdot 0.341 + \left( \frac{1968.5}{13.913} \right)^2 \cdot 0.0529 \right) \text{cm}^{-1} \\ &= 553.609\,992 \cdot 10^2 \text{m}^{-1} = 6.622\,646\,148 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}. \end{aligned} \quad (17)$$

## 4.2 Berechnung der Rotationskonstante B

### Allgemeines Vorgehen

Die Rotationskonstante  $B$ , sowie der Fehler  $\Delta B$  berechnen sich gemäß der Gleichungen 18 und 19.

$$B = \frac{\hbar}{4 \cdot \pi \cdot c \cdot \mu \cdot r_e^2} = C \cdot \frac{1}{\mu \cdot r_e^2} \quad \text{mit} \quad C = \frac{\hbar}{4 \cdot \pi \cdot c} \quad [\text{kg m}] \quad (18)$$

$$\Delta B = \left| \frac{\delta B}{\delta r_e} \right| \cdot \Delta r_e = C \cdot \left| \frac{-2}{\mu \cdot r_e^3} \right| \cdot \Delta r_e \quad (19)$$

### Berechnung für HCl

Für HCl ergibt sich somit, unter Verwendung des durch den Fit ausgegeben Gleichgewichtsabstandes  $r_e$  und dem dazugehörigen absoluten Fehler  $\Delta r_e$

$$r_e = 1.3333 \cdot 10^{-8} \text{cm} = 1.3333 \cdot 10^{-10} \text{m} \quad (20)$$

$$\Delta r_e = 7.29 \cdot 10^{-13} \text{cm} = 7.29 \cdot 10^{-13} \text{m} \quad (21)$$

,sowie der reduzierten Masse  $\mu$

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m(H) \cdot m(Cl)}{m(H) + m(Cl)} \\ \mu &= \frac{1 \cdot 35}{1 + 35} \text{u} = \frac{35}{36} \text{u} = 1.614\,412\,705 \cdot 10^{-27} \text{kg} \end{aligned} \quad (22)$$

die Rotationskonstante  $B$

$$B = C \cdot \frac{1}{1.614\,412\,705 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 1.3333 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2} = 1300.478\,182 \text{ m}^{-1} = 13.0047 \text{ cm}^{-1}. \quad (23)$$

,sowie der absolute Fehler  $\Delta B$

$$\begin{aligned} \Delta B &= C \cdot \left| \frac{-2}{1.614\,412\,705 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 1.3333 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3} \right| \cdot 7.29 \cdot 10^{-15} \text{ m}^{-1} \\ &= 0.072\,826\,678\,18 \text{ m}^{-1} = 7.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \quad (24)$$

### Berechnung für DCI

Bei der Berechnung für DCI ändert sich zu der Rechnung von HCl nur der Wert der reduzierten Masse  $\mu$

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m(\text{H}) \cdot m(\text{Cl})}{m(\text{H}) + m(\text{Cl})} \\ \mu &= \frac{2 \cdot 35}{2 + 35} \text{ u} = \frac{70}{37} \text{ u} = 3.141\,559\,858 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned} \quad (25)$$

,sodass sich nun für die Rotationskonstante  $B$  ein Wert von

$$B = C \cdot \frac{1}{3.141\,559\,858 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 1.3333 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2} = 668.301\,287\,7 \text{ m}^{-1} = 6.683 \text{ cm}^{-1}. \quad (26)$$

mit einem Fehler  $\Delta B$  von

$$\begin{aligned} \Delta B &= C \cdot \left| \frac{-2}{3.141\,559\,858 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 1.3333 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3} \right| \cdot 7.29 \cdot 10^{-15} \text{ m}^{-1} \\ &= 0.097\,438\,327\,74 \text{ m}^{-1} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \quad (27)$$

ergibt.

### Berechnung für CO

Für CO ergibt sich ,unter Verwendung des durch den Fit ausgegeben Gleichgewichtsabstandes  $r_e$  und dem dazugehörigen absoluten Fehler  $\Delta r_e$

$$r_e = 1.17 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 1.17 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (28)$$

$$\Delta r_e = 2.8 \cdot 10^{-13} \text{ cm} = 2.8 \cdot 10^{-15} \text{ m} \quad (29)$$



,sowie der reduzierten Masse  $\mu$

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{m(H) \cdot m(Cl)}{m(H) + m(Cl)} \\ \mu &= \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} \text{ u} = \frac{48}{7} \text{ u} = 1.138\,655\,165 \cdot 10^{-26} \text{ kg}\end{aligned}\quad (30)$$

,die Rotationskonstante  $B$

$$B = C \cdot \frac{1}{1.136\,551\,65 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot 1.17 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2} = 210.50 \text{ m}^{-1} = 2.1050 \text{ cm}^{-1} \quad (31)$$

,sowie der absolute Fehler  $\Delta B$

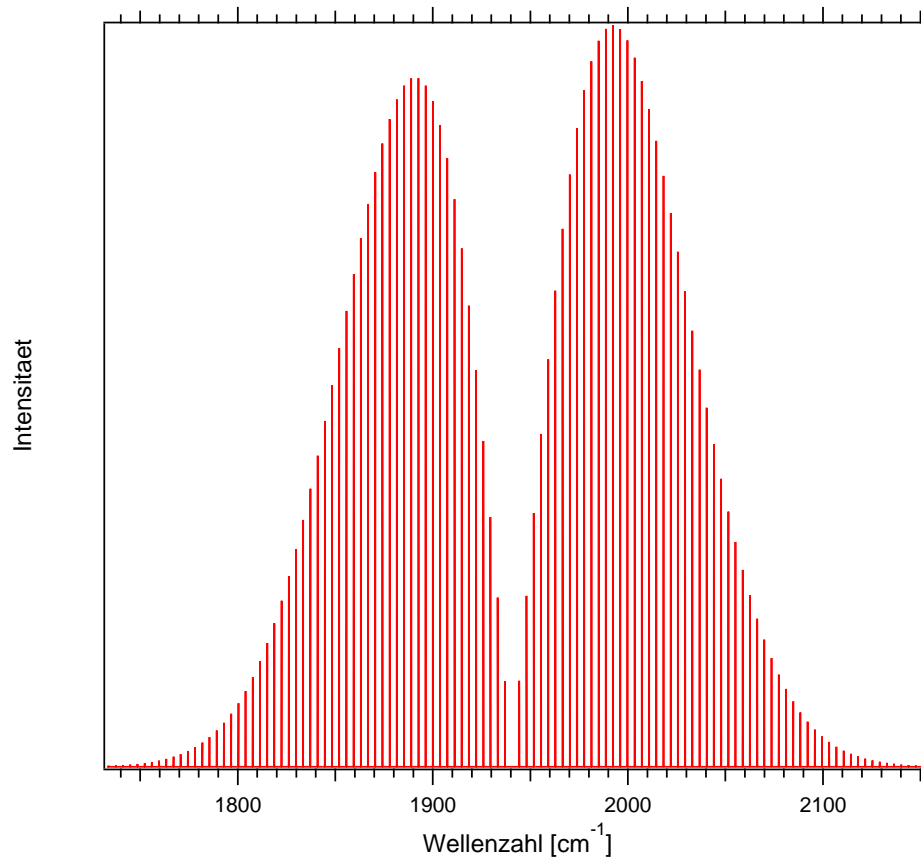
$$\begin{aligned}\Delta B &= C \cdot \left| \frac{-2}{1.136\,551\,65 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot 1.17 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3} \right| \cdot 2.8 \cdot 10^{-15} \text{ m}^{-1} \\ &= 0.011\,788\,498\,83 \text{ m}^{-1} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}\end{aligned}\quad (32)$$

### 4.3 Rotationsschwingungsspektren bei verschiedenen Temperaturen

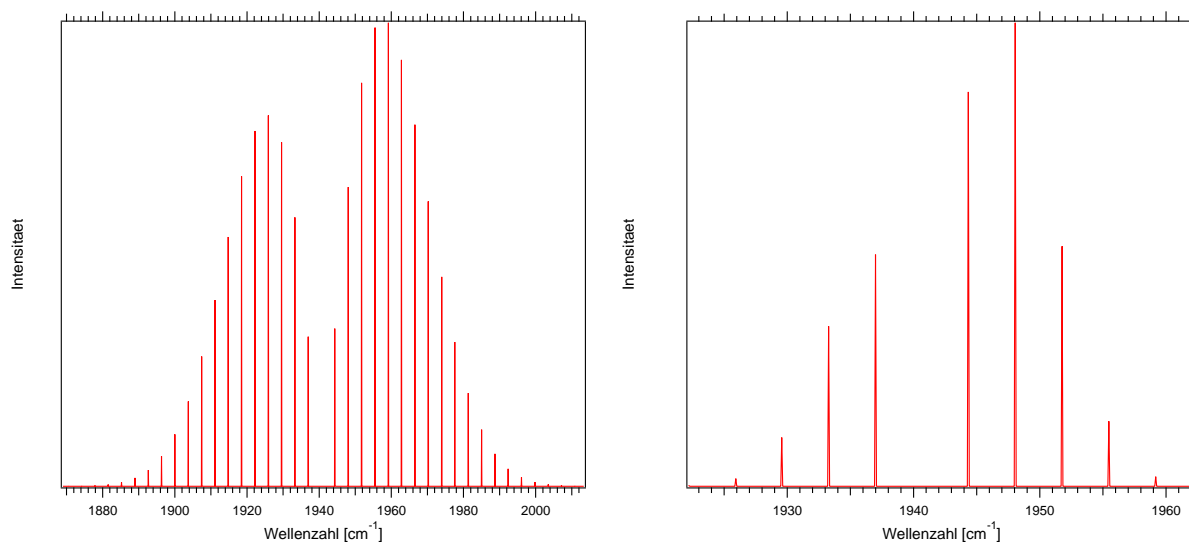
Die erhaltene Rotationskonstante  $B$ , sowie die harmonische Konstante  $\tilde{\nu}_e$  und die Anharmonizitätskonstante  $\tilde{\nu}_e x_e$  wurden verwendet um das theoretische Aussehen der Rotationsschwingungsspektren von CO in Abbildung 4.3 bis Abbildung 4.5 und für HCl in Abbildung 4.6 bis Abbildung 4.8 bei 1000 K, 100 K, 10 K, 1 K und 0.01 K vorherzusagen.

Dabei wird angenommen, dass die Rotationskonstante  $B$  keine Funktion der Schwingungsquantenzahl  $v$  ist. Dies führt in Gleichung 11 und 10 zu einem gleichbleibenden Abstand der diskreten Niveaus. Berücksichtigt man jedoch die Zentrifugalverzerrung durch eine Rotationsbewegung (in Analogie zur klassischen Mechanik), ist der Gleichgewichtsabstand eine Funktion des Rotationszustandes. Somit folgt schnell durch  $B \propto \frac{1}{I}$  und  $I \propto r_e$ , dass die Rotationskonstante für größere Bindungslängen abnimmt. Die Rotationsschwingungstherme für den P-Zweig werden also gestreckt und die des R-Zweigs gestaucht. Im Allgemeinen kann auch eine Bindungslängenerniedrigung durch ein Rotationsniveaus bzw. Schwingungsniveau resultieren. Die Intensitäten der verschiedenen Rotationsniveaus entsprechen der Maxwell-Boltzmann-Verteilung aus Gleichung 12. Daher können bei 1000 K in den Abbildungen 4.3 für CO und 4.6 HCl eine Vielzahl von Übergängen beobachtet werden. Wohingegen die sichtbaren Übergänge mit fallender Temperatur in Abbildung 4.4 für CO bzw. 4.7 für HCl bei 100 und 10 K wesentlich weniger werden, bis schließlich bei einer Temperaturen nahe 0 K in Abbildung 4.5 bei CO bzw. 4.8 bei HCl nur noch ein einzelnes Signal beobachtet werden kann. Dieses Signal zeigt den Schwingungsübergang gemäß der Gleichung 3 mit einem Rotationsübergang von  $J = 0$  hin zu  $J' = 1$ , also das erste zu beobachtende Signal im R-Zweig. Obwohl die Auswahlregel für Rotationsübergänge ( $\Delta J = \pm 1$ ) auf zwei mögliche Signale hindeutet, ist im Falle von  $J = 0$  ein Übergang in den P-Zweig nicht zu beobachten, da dies bedeuten würde, dass einer hin zu  $J' = -1$  stattfinden müsste.

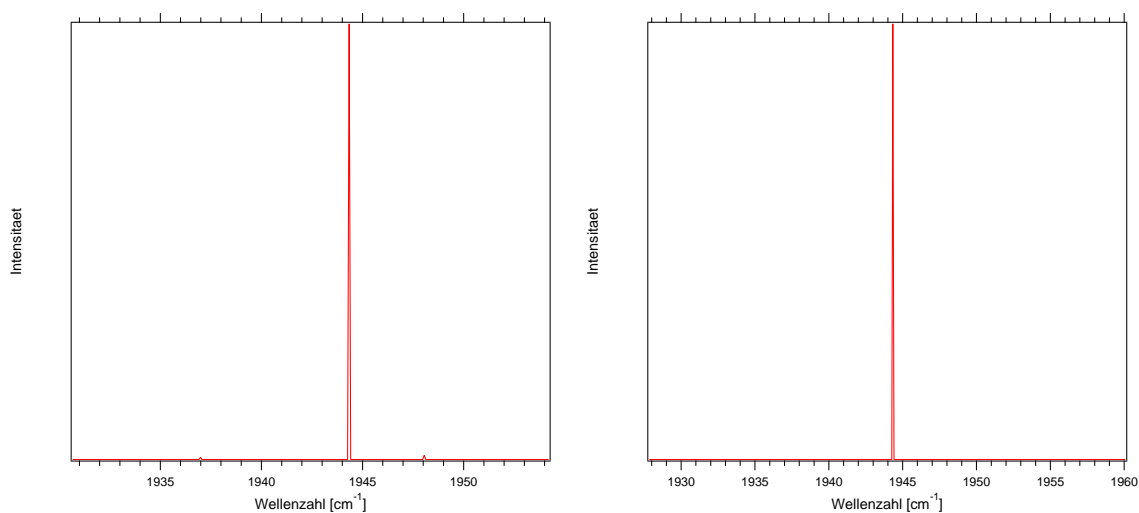
## Theoretische Spektren für CO



**Abbildung 4.3:** Berechnetes Rotationsschwingungsspektrum für CO bei 1000 K unter Annahme eines starren Rotators. Die Grafik wurde mittels eines durch die Praktikumsleitung zur Verfügung gestellten Algorithmus in Igor Pro 6.37 erstellt.

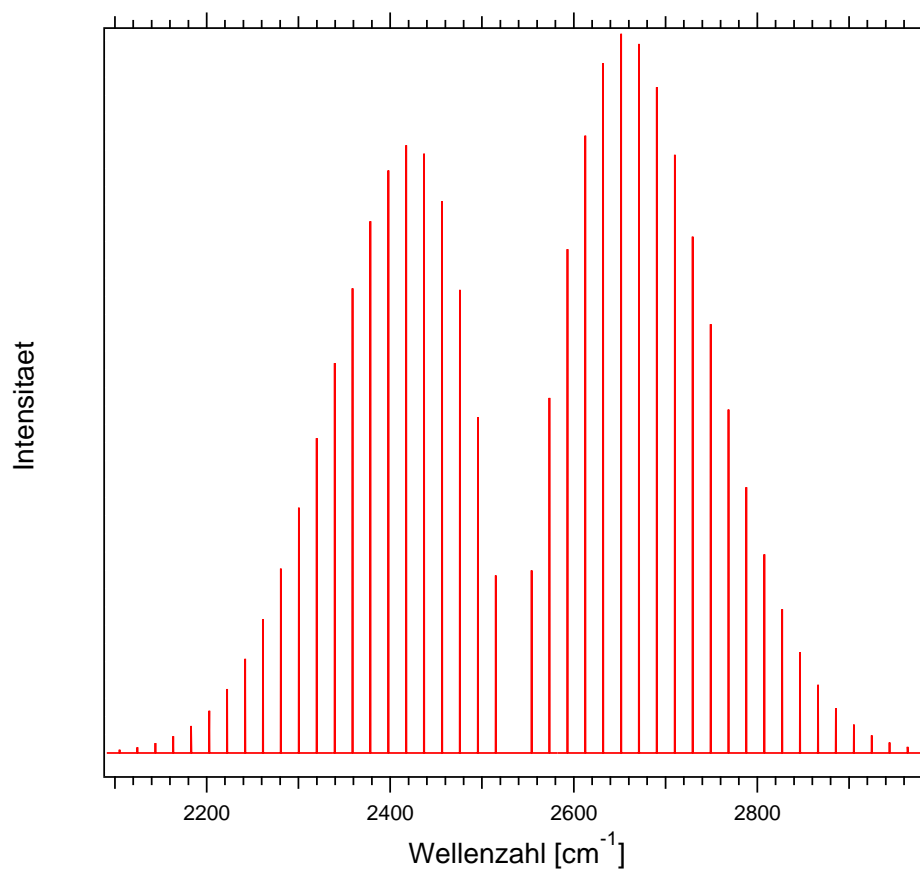


**Abbildung 4.4:** Berechnetes Rotationsschwingungsspektrum für CO bei 100 K (links) und bei 10 K (rechts) unter Annahme eines starren Rotators. Die Grafiken wurden mittels eines durch die Praktikumsleitung zur Verfügung gestellten Algorithmus in Igor Pro 6.37 erstellt.

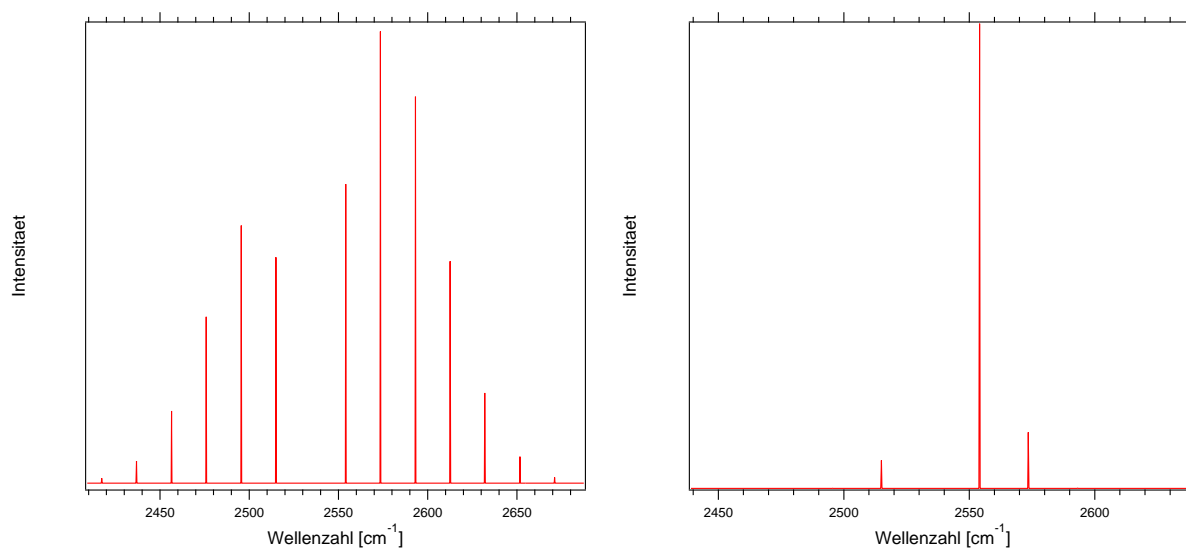


**Abbildung 4.5:** Berechnetes Rotationsschwingungsspektrum für CO bei 1 K (links) und bei 0.01 K (rechts) unter Annahme eines starren Rotators. Die Grafiken wurden mittels eines durch die Praktikumsleitung zur Verfügung gestellten Algorithmus in Igor Pro 6.37 erstellt.

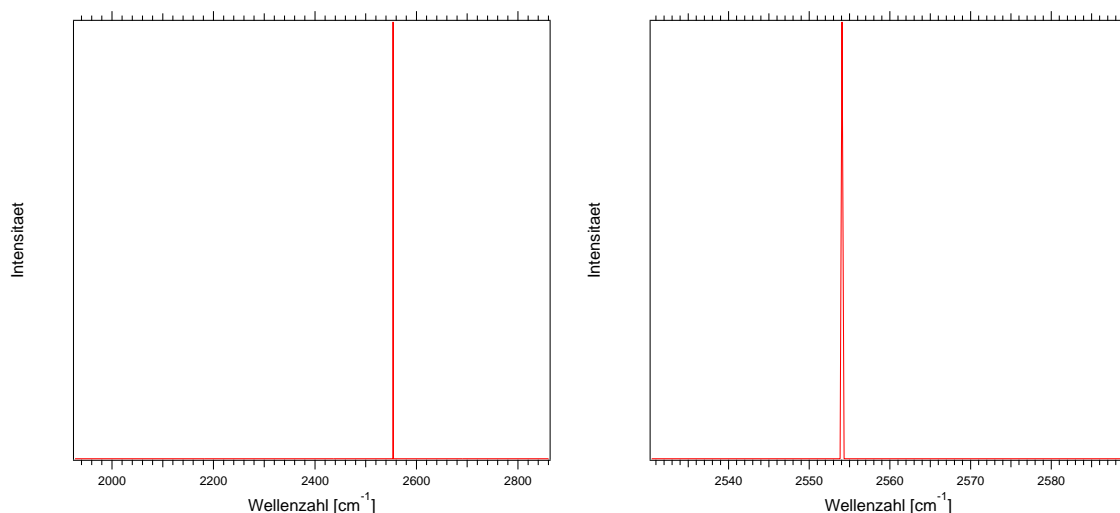
## Theoretische Spektren für HCl



**Abbildung 4.6:** Berechnetes Rotationsschwingungsspektrum für HCl bei 1000 K unter Annahme eines starren Rotators. Die Grafik wurde mittels eines durch die Praktikumsleitung zur Verfügung gestellten Algorithmus in Igor Pro 6.37 erstellt.



**Abbildung 4.7:** Berechnetes Rotationsschwingungsspektrum für HCl bei 100 K (links) und bei 10 K (rechts) unter Annahme eines starren Rotators. Die Grafiken wurden mittels eines durch die Praktikumsleitung zur Verfügung gestellten Algorithmus in Igor Pro 6.37 erstellt.



**Abbildung 4.8:** Berechnetes Rotationsschwingungsspektrum für HCl bei 1 K (links) und bei 0.01 K (rechts) unter Annahme eines starren Rotators. Die Grafiken wurden mittels eines durch die Praktikumsleitung zur Verfügung gestellten Algorithmus in Igor Pro 6.37 erstellt.

## 5 Zusammenfassung

Durch Anpassung der in mittels Gaussian erhaltenen Werte an eine Morsefunktion nahe dem Gleichgewichtsabstand wurden für CO und HCl die harmonische Konstante, die Anharmonizitätskonstante, der Gleichgewichtsabstand, die Dissoziationsenergie und die Rotationskonstante bestimmt. Diese wurden in Tabelle 5.1 zusammengetragen und den Literaturwerten gegenübergestellt.

**Tabelle 5.1:** Übersicht der für CO und HCl erhaltene Koeffizienten aus dem Fit der Morsefunktion sowie die berechneten Rotationskonstanten und Dissoziationsenergien in Gegenüberstellung zur Literatur.

Molekül			Wert $\pm \Delta$ Wert	Literatur <sup>[2][3]</sup>
CO	$\tilde{\nu}_e$	$[\text{cm}^{-1}]$	$(1968.5 \pm 0.35)$	2169
CO	$\tilde{\nu}_e x_e$	$[\text{cm}^{-1}]$	$(13.91 \pm 0.05)$	13.288
CO	$r_e$	$[10^{-9} \cdot \text{cm}]$	$(11.7000 \pm 0.0003)$	11.283 23
CO	$D_e$	$[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}]$	$(833 \pm 7)$	729
CO	$B$	$[\text{cm}^{-1}]$	$(2.1050 \pm 0.1 \cdot 10^{-4})$	1.931 28
HCl	$\tilde{\nu}_e$	$[\text{cm}^{-1}]$	$(2654 \pm 1)$	2990.9
HCl	$\tilde{\nu}_e x_e$	$[\text{cm}^{-1}]$	$(60.0 \pm 0.5)$	52.8186
HCl	$r_e$	$[10^{-9} \cdot \text{cm}]$	$(13.3333 \pm 0.0008)$	12.7455
HCl	$D_e$	$[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}]$	$(351 \pm 5)$	429
HCl	$B$	$[\text{cm}^{-1}]$	$(13.0047 \pm 7.5 \cdot 10^{-4})$	10.593 41
DCI	$B$	$[\text{cm}^{-1}]$	$(6.683 \pm 1 \cdot 10^{-3})$	5.4487

Die erhaltenen Werte stimmen in guter Näherung mit der Literatur überein. Es sei jedoch erwähnt, dass die gefundenen Werte von CO wesentlich Näher an diese heranreichen als es bei HCl der Fall ist. Dies kann darin begründet werden, dass... Ebenfalls ist zu erkennen, dass die Werte von CO kleiner (im Falle der Dissoziationsenergie größer) als die jeweiligen Werte von HCl sind. Dies ist damit zu begründen, dass ....

Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch in den simulierten Spektren wider. So liegt die Bandenlücke von CO bei ungefähr 1940 Wellenzahlen, wohingegen sie bei HCl bei über 2500 Wellenzahlen liegt. Daher ist es auch nicht verwunderlich, dass die Rotationskonstante für das schwerere Isotop DCl im Vergleich zu HCl kleiner ausfällt.

## Literatur

- [1] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [2] NIST Chemistry WebBook, NIST WebBook, **2018**.
- [3] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, **2007**.

## 6 Rohdaten

**Tabelle 6.1:** Rohdaten der Energien nach Born Oppenheimer Näherung für verschiedene Bindungsabstände berechnet über GAUSSIAN für HCl und CO mit der Methode B3LYP und dem Basissatz 6-31G

B3LYP Werte für HCL		B3LYP Werte für CO	
Atomabstand in Ångstrom	Energie in Hatree	Atomabstand in Ångstrom	Energie in Hartree
0.83	-112.7369	0.98	-460.63329
0.84	-112.78074	0.99	-460.64262
0.85	-112.82153	1.0	-460.65139
0.86	-112.85945	1.01	-460.65961
0.87	-112.89468	1.02	-460.66733
0.88	-112.92737	1.03	-460.67456
0.89	-112.95769	1.04	-460.68134
0.9	-112.98577	1.05	-460.68768
0.91	-113.01175	1.06	-460.6936
0.92	-113.03576	1.07	-460.69913
0.93	-113.05792	1.08	-460.70429
0.94	-113.07834	1.09	-460.70909
0.95	-113.09713	1.1	-460.71356
0.96	-113.11438	1.11	-460.7177
0.97	-113.1302	1.12	-460.72154
0.98	-113.14466	1.13	-460.72509
0.99	-113.15786	1.14	-460.72836
1.0	-113.16986	1.15	-460.73137
1.01	-113.18075	1.16	-460.73414
1.02	-113.1906	1.17	-460.73667

B3LYP Werte für HCL		B3LYP Werte für CO	
Atomabstand in Ängstrom	Energie in Hatree	Atomabstand in Ängstrom	Energie in Hartree
1.03	-113.19946	1.18	-460.73898
1.04	-113.2074	1.19	-460.74109
1.05	-113.21448	1.2	-460.74299
1.06	-113.22075	1.21	-460.7447
1.07	-113.22626	1.22	-460.74623
1.08	-113.23107	1.23	-460.74759
1.09	-113.23521	1.24	-460.74878
1.1	-113.23873	1.25	-460.74983
1.11	-113.24167	1.26	-460.75072
1.12	-113.24406	1.27	-460.75148
1.13	-113.24595	1.28	-460.75211
1.14	-113.24737	1.29	-460.75262
1.15	-113.24835	1.3	-460.75301
1.16	-113.24891	1.31	-460.75329
1.17	-113.2491	1.32	-460.75347
1.18	-113.24892	1.33	-460.75355
1.19	-113.24841	1.34	-460.75353
1.2	-113.24759	1.35	-460.75343
1.21	-113.24649	1.36	-460.75324
1.22	-113.24512	1.37	-460.75298
1.23	-113.2435	1.38	-460.75263
1.24	-113.24165	1.39	-460.75222
1.25	-113.23959	1.4	-460.75174
1.26	-113.23734	1.41	-460.7512
1.27	-113.2349	1.42	-460.7506
1.28	-113.2323	1.43	-460.74995
1.29	-113.22955	1.44	-460.74924
1.3	-113.22666	1.45	-460.74849
1.31	-113.22363	1.46	-460.74769
1.32	-113.2205	1.47	-460.74685
1.33	-113.21725	1.48	-460.74596
1.34	-113.21391	1.49	-460.74504
1.35	-113.21048	1.5	-460.74409
1.36	-113.20696	1.51	-460.74309
1.37	-113.20338	1.52	-460.74207
1.38	-113.19974	1.53	-460.74101
1.39	-113.19603	1.54	-460.73993
1.4	-113.19228	1.55	-460.73883
1.41	-113.18848	1.56	-460.73769
1.42	-113.18465	1.57	-460.73654
1.43	-113.18078	1.58	-460.73537
2.5	-112.87545	2.5	-460.62736
2.63	-112.85758	2.63	-460.61709
2.76	-112.84261	2.76	-460.60812
2.89	-112.83006	2.89	-460.6004

B3LYP Werte für HCL		B3LYP Werte für CO	
Atomabstand in Ångstrom	Energie in Hatree	Atomabstand in Ångstrom	Energie in Hartree
3.02	-112.81951	3.02	-460.59381
3.15	-112.81066	3.15	-460.5882
3.28	-112.80324	3.28	-460.58345
3.41	-112.79705	3.41	-460.57944
3.54	-112.79191	3.54	-460.57606
3.67	-112.78767	3.67	-460.57323
3.8	-112.78418	3.8	-460.57086
3.93	-112.78133	3.93	-460.56888
4.06	-112.77902	4.06	-460.56724
4.19	-112.77715	4.19	-460.56587
4.32	-112.77565	4.32	-460.56474
4.45	-112.77446	4.45	-460.56381
4.58	-112.77352	4.58	-460.56304
4.71	-112.77279	4.71	-460.5624
4.84	-112.77221	4.84	-460.56189
4.97	-112.77177	4.97	-460.56146
5.1	-112.77143	5.1	-460.56112
5.23	-112.77116	5.23	-460.56083
5.36	-112.77095	5.36	-460.5606
5.49	-112.77079	5.49	-460.56042
5.62	-112.77066	5.62	-460.56028
5.75	-112.77055	5.75	-460.56016
5.88	-112.77046	5.88	-460.56006
6.01	-112.77039	6.01	-460.55998
6.14	-112.77032	6.14	-460.55991
6.27	-112.77026	6.27	-460.55986
6.4	-112.7702	6.4	-460.55982