

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

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 Korrelare 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 :

$$\frac{E(v)}{h} = G(v) = \tilde{\nu}_0(v + \frac{1}{2}) - \tilde{\nu}_0 x_e(v + \frac{1}{2})^2 \quad (4)$$

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 :

$$\Delta G = G(v') - G(v'') = \tilde{\nu}_0[1 - 2x_e(v + 1)] \quad (5)$$

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

$$\Delta \Delta G = -\tilde{\nu}_0 x_e \quad (6)$$

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 :

$$D_0 = \sum_0^{v_m-1} \tilde{\nu}_0[1 - 2x_e(v + 1)] = \frac{\tilde{\nu}_0}{4x_e} - \frac{1}{2}\tilde{\nu}_0 \quad (7)$$

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

$$D_e = \frac{\tilde{\nu}_0}{4x_e} - \frac{1}{4}\tilde{\nu}_0 x_e \approx \frac{\tilde{\nu}_0}{4x_e} \quad (8)$$

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. Ferner lassen sich somit Theorien entwickeln und validieren, um experimentelle Größen von nicht Modellsystemen vorherzusagen, was eine Einschätzbarkeit von Experimenten impliziert.

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, in die Einheiten Hartee und Centimeter umgerechnet, da diese in der Spektroskopie üblich sind. Die Energie wurde gegen den Abstand der Kerne aufgetragen und nahe dem Minimum mit der Morsefunktion durch Igor Pro intrapoliert. Durch die Vorgabe eines Sinnvollen Bereiches in dem die Werte liegen wurde es dem Programm erleichtert die Parameter an die Daten anzupassen. Hierbei wurden die Rotationskonstanten und die Anharmonizität unter Verwendung der Massen und der Gleichgewichtsabstände erhalten, woraus die Rotationsschwingungsspektren bei unterschiedlichen Temperaturen (0.01 K, 1 K, 10 K, 100 K, 1000 K) simuliert werden konnten.

4 Auswertung

Vorgehen bei der Erstellung der Graphik

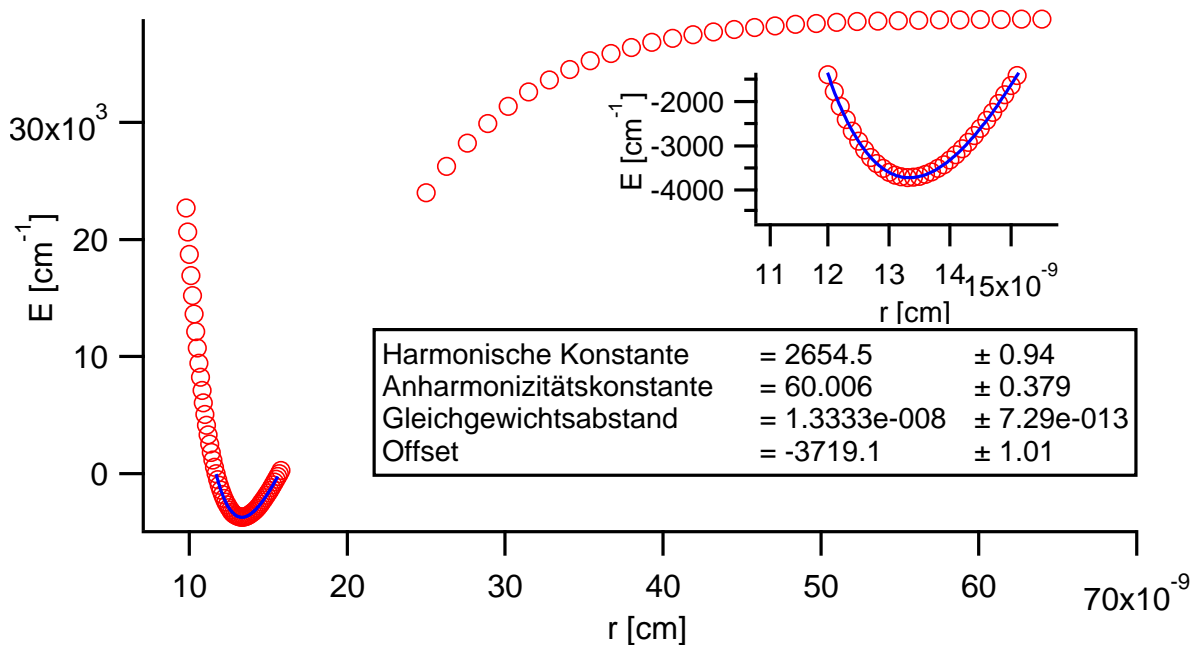


Abbildung 4.1: mit IgorPro gemacht. HCL über morsefit

$$D_e \approx \frac{\tilde{\nu}_e^2}{4\tilde{\nu}_e x_e} \quad (10)$$

$$D_e \approx \frac{2654.5^2}{4 \cdot 60.006} \text{ cm}^{-1} \approx 29\,356.94 \text{ cm}^{-1} \quad (11)$$

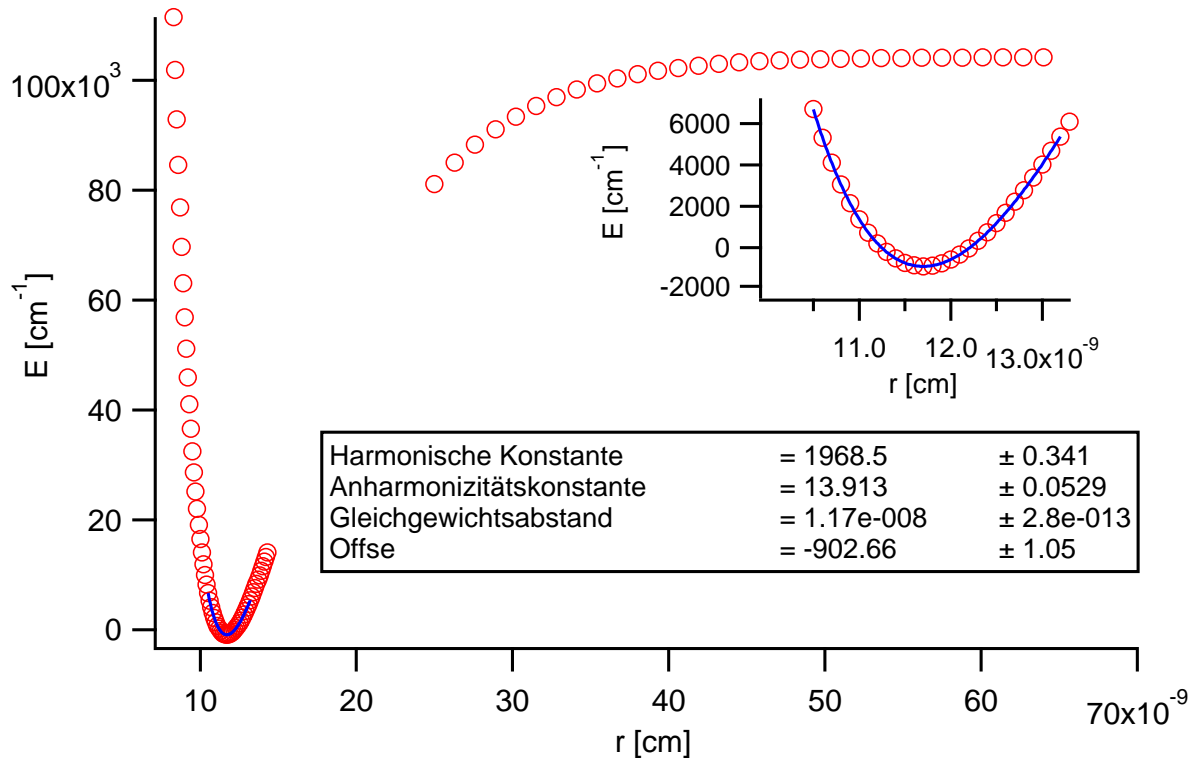


Abbildung 4.2: mit IgorPro gemacht. CO über morsefit

- 29356.940347631902729101

5 Fehlerrechnung und Konstante B

Die Rotationskonstante B , sowie der Fehler ΔB berechnen sich gemäß der Gleichungen 12 und 13.

$$B = \frac{\hbar}{4 \cdot \pi \cdot c \cdot \mu \cdot r_e^2}$$

$$= konst. \cdot \frac{1}{\mu \cdot r_e^2} \quad (12)$$

$$\Delta B = \left| \frac{\delta B}{\delta r_e} \right| \cdot \Delta r_e = konst. \cdot \left| \frac{-2}{\mu \cdot r_e^3} \right| \cdot \Delta r_e \quad (13)$$

Dabei werden zur Vereinfachung die Naturkonstante in einer Konstante $konst.$ in Gleichung 14 zusammengefasst.

$$konst. = \frac{1.054\,571\,800 \cdot 10^{-34} \text{ kg m s}^{-1}}{4 \cdot 3.14159265359 \cdot 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}} = 2.799\,274\,682 \cdot 10^{-44} \text{ kg m} \quad (14)$$

HCl

Für HCl ergibt sich somit, unter Verwendung der durch den Fit ausgegeben Gleichgewichtsabstand r_e und dem dazugehörigen absoluten Fehler Δr_e

$$r_e = 1.3333 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 1.3333 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (15)$$

$$\Delta r_e = 7.29 \cdot 10^{-13} \text{ cm} = 7.29 \cdot 10^{-13} \text{ m} \quad (16)$$

,sowie der in Gleichung 17 berechneten reduzierten Masse μ

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m(H) \cdot m(Cl)}{m(H) + m(Cl)} \\ \mu &= \frac{1 \cdot 35}{1 + 35} \text{ u} = \frac{35}{36} \text{ u} = 1.614\,412\,705 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned} \quad (17)$$

die in Gleichung 18 berechnete Rotationskonstante B

$$B = \frac{2.799\,274\,682 \cdot 10^{-44} \text{ kg m}}{1.614\,412\,705 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 1.3333 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2} = 1300.478\,182 \text{ m}^{-1} = 13.00 \text{ cm}^{-1} \quad (18)$$

,sowie der absolute Fehler ΔB gemäß Gleichung 19.

$$\begin{aligned} \Delta B &= \left| -2 \cdot \frac{2.799\,274\,682 \cdot 10^{-44} \text{ kg m}}{1.614\,412\,705 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 1.3333 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3} \right| \cdot 7.29 \cdot 10^{-15} \text{ m} \\ &= 0.07282667818 \end{aligned} \quad (19)$$

CO

Für CO ergibt sich somit, unter Verwendung der durch den Fit ausgegeben Gleichgewichtsabstand r_e und dem dazugehörigen absoluten Fehler Δr_e

$$r_e = 1.17 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 1.17 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (20)$$

$$\Delta r_e = 2.8 \cdot 10^{-13} \text{ cm} = 2.8 \cdot 10^{-15} \text{ m} \quad (21)$$

sowie der in Gleichung 22 berechneten reduzierten Masse μ

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m(H) \cdot m(Cl)}{m(H) + m(Cl)} \\ \mu &= \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} \text{ u} = \frac{48}{7} \text{ u} = 1.138\,655\,165 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \end{aligned} \quad (22)$$

die in Gleichung 23 berechnete Rotationskonstante B

$$B = \frac{2.799\,274\,682 \cdot 10^{-44} \text{ kg m}}{1.136\,551\,65 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot 1.17 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2} = 210.50 \text{ m}^{-1} = 2.10 \text{ cm}^{-1} \quad (23)$$

,sowie der absolute Fehler ΔB gemäß der Gleichung 24.

$$\begin{aligned} \Delta B &= \left| -2 \cdot \frac{2.799\,274\,682 \cdot 10^{-44} \text{ kg m}}{1.136\,551\,65 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot 1.17 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3} \right| \cdot 2.8 \cdot 10^{-15} \text{ m} \\ &= 0.01178849883 \end{aligned} \quad (24)$$

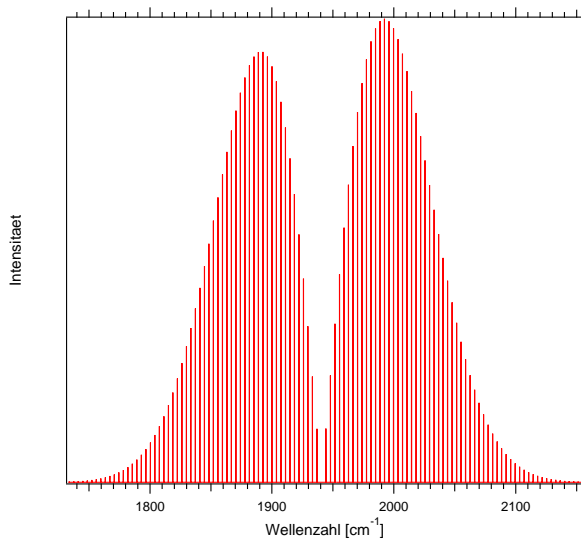


Abbildung 6.1: berechnetes Rotationsschwingungsspektrum bei 1000 Kelvin

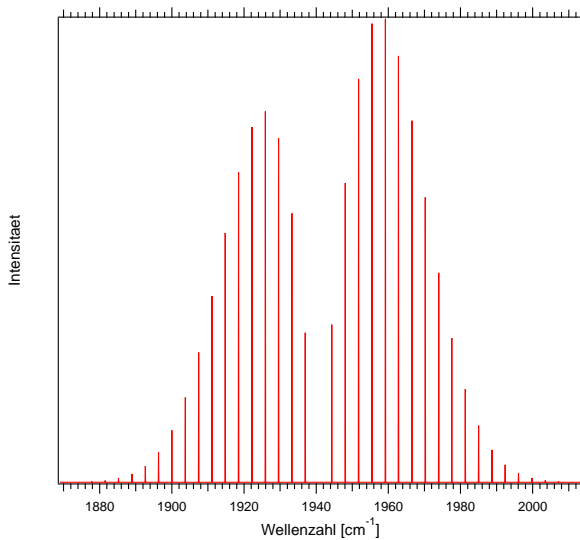


Abbildung 6.2: berechnetes Rotationsschwingungsspektrum bei 100 Kelvin

Abbildung 6.3: CO 1000 und 100 Kelvin

6 Roationsschwingungsspektrum von HCL und CO bei verschiedenen T

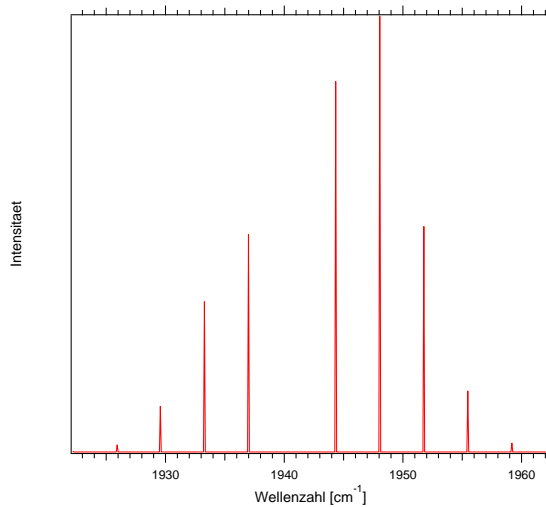


Abbildung 6.4: berechnetes Rotationsschwingungsspektrum bei 10 K

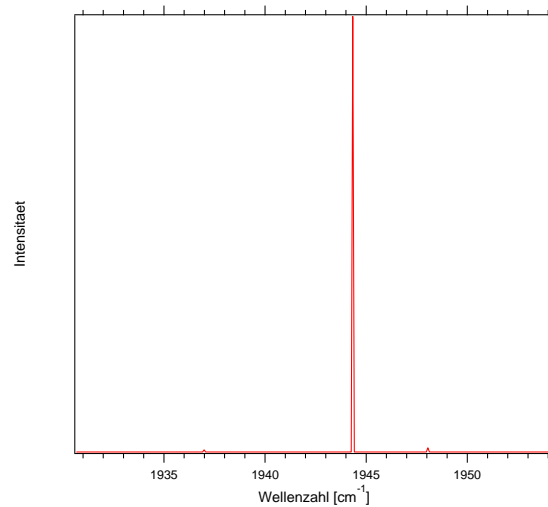


Abbildung 6.5: berechnetes Rotationsschwingungsspektrum bei 1 K

Abbildung 6.6: CO 10 und 1 Kelvin

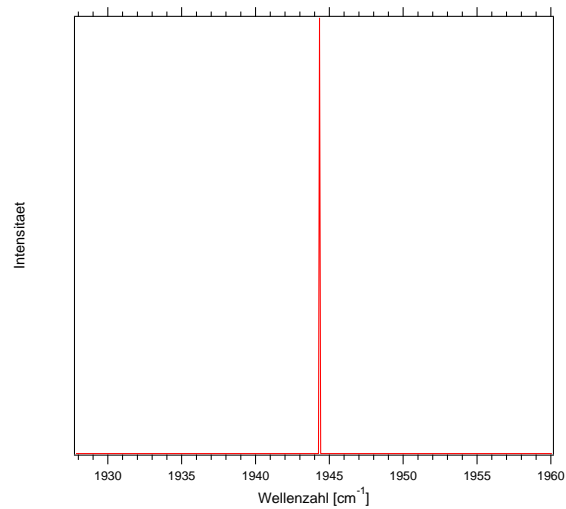


Abbildung 6.7: berechnetes Rotationsschwingungsspektrum bei 10 K

Abbildung 6.8: CO 10 und 1 Kelvin

Bilden Sie daraus einen Satz Abbildungen und erklären Sie die Beobachtung! Wieviel Linien erhält man für $T=0.01\text{K}$? Zu welchem Zweig gehört sie? (-1 geht nicht daher +1)

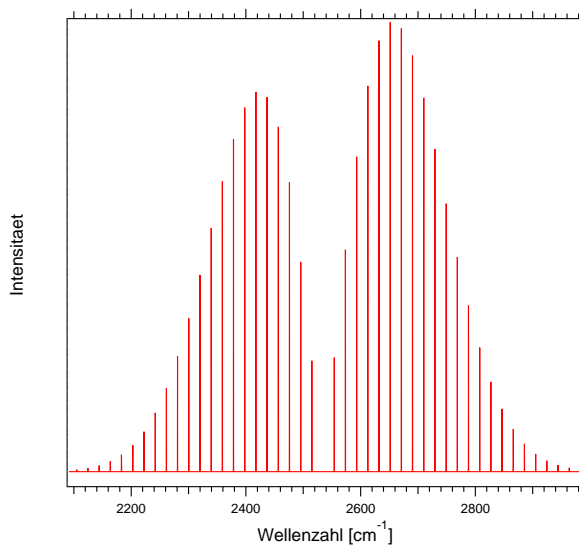


Abbildung 6.9: berechnetes Rotationsschwingungsspektrum bei 1000 Kelvin

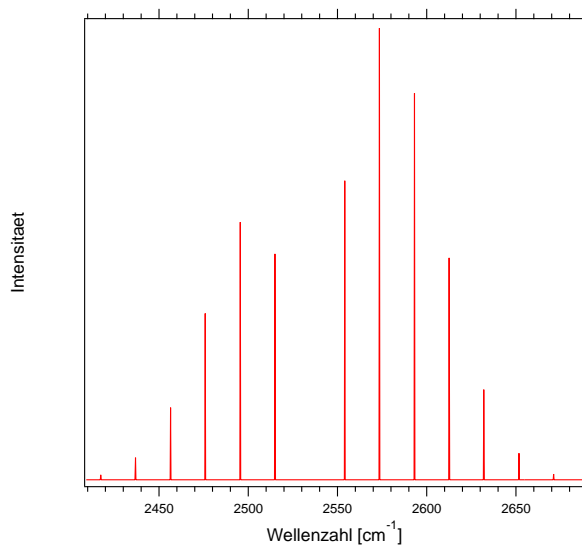


Abbildung 6.10: berechnetes Rotationsschwingungsspektrum bei 100 Kelvin

Abbildung 6.11: HCL 1000 und 100 Kelvin

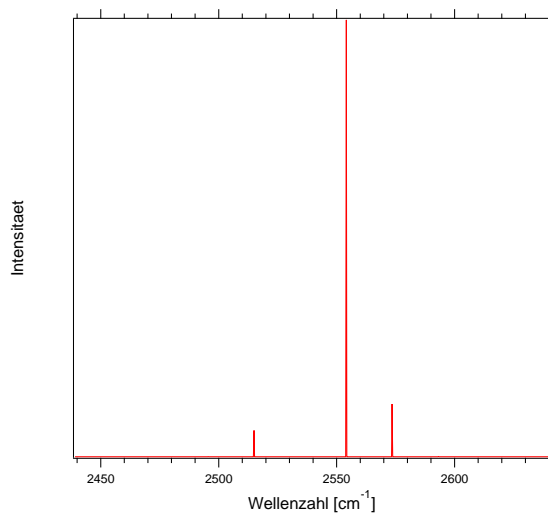


Abbildung 6.12: berechnetes Rotationsschwingungsspektrum bei 10 K

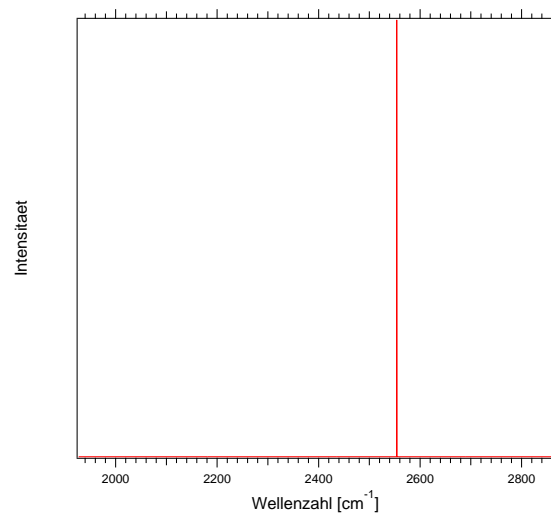


Abbildung 6.13: berechnetes Rotationsschwingungsspektrum bei 1 K

Abbildung 6.14: HCL 10 und 1 Kelvin

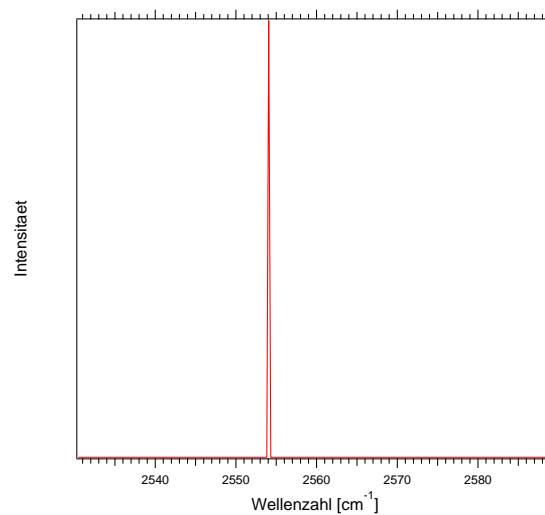


Abbildung 6.15: berechnetes Rotationsschwingungsspektrum bei 10 K

Abbildung 6.16: HCL 10 und 1 Kelvin

7 Rohdaten