

Molekülspektroskopie auf dem Rechner

1 Aufgaben

1. Anpassung der Parameter D_e , r_0 und β einer Morsefunktion an quantenchemisch berechnete Moleküldaten von HF (Praktikum) und HCl (Hausaufgabe).
2. Bestimmung der molekularen Konstanten r_0 , $\tilde{\nu}_e$, $\tilde{\nu}_e x_e$ und B aus der erschlossenen Morsefunktion für HF und HCl.
3. Vergleich dieser Konstanten mit Literaturdaten.
4. Prognose des Rotationsschwingungsspektrums von HF und HCl.

Stichworte zur Vorbereitung: Morsepotential, Schwingungskonstanten $\tilde{\nu}_e$ und $\tilde{\nu}_e x_e$, Rotationskonstante B , Rotationsschwingungsspektrum und Gleichungen für P- und R-Zweig, Temperaturabhängigkeit des Rotationsschwingungsspektrums.

Elementare Kenntnisse zur Spektroskopie zweiatomiger Moleküle, wie sie in der Vorlesung 21305 (Molekülspektroskopie) vermittelt werden, sind die notwendige Voraussetzung zur erfolgreichen Durchführung dieses Praktikumstermins.

Weitere wichtige Vorbereitung: Laden Sie sich das folgende Modul für die Arbeitsumgebung IGOR PRO herunter und installieren Sie das Modul auf Ihrem Rechner (aktiver Link, bitte klicken):

<http://pcprakt.userpage.fu-berlin.de/RotVibCalc.ipf>

2 Einleitung

Dieser Versuch ist das zweite Segment aus einem insgesamt dreiteiligen Projekt zur Verbindung von Theoretischer Chemie und experimenteller Physikalischer

Chemie im Bereich der Molekülspektroskopie. Sie sollen bei diesem Versuch *Rotationsschwingungsspektren* zweiatomiger, heteronuklearer Moleküle, insbesondere $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ und $^1\text{H}^{19}\text{F}$, für den Schwingungsübergang $v=0 \rightarrow v=1$ aus quantenchemisch errechneten Daten erschließen (voraussagen). Diese Daten stammen normalerweise aus dem Praktikumstermin „Quantenchemie auf dem Rechner“. Es handelt sich um Wertepaare $\{E(r), r\}$. Aus diesen Wertepaaren lässt sich eine Morsefunktion konstruieren, die in Näherung die Schwingungskonstanten $\tilde{\nu}_e$ und $\tilde{\nu}_e x_e$ sowie den Gleichgewichtsabstand r_0 liefert. Aus diesen Molekülkonstanten lässt sich das Rotationsschwingungsspektrum vorhersagen. Ihre Prognose des Spektrums für HCl können Sie später im Versuch „Rotationsschwingungsspektren“ experimentell überprüfen.

3 Theoretische Grundlagen

Im Folgenden werden die relevanten Gleichungen der Molekülspektroskopie lediglich zusammengestellt. Alle nachfolgend aufgeführten Gleichungen sind Näherungen, in denen höhere Terme vernachlässigt werden. Alle Gleichungen werden in Ref. 2 im Detail erklärt.

In den beiden untersten Schwingungszuständen (charakterisiert durch $v=0$ und $v=1$) können der Abstand der Atome im Minimum der Potentialkurve r_e und der mittlere Abstand r_0 der Atome näherungsweise einander gleichgesetzt werden.

1. Wellenzahl des Schwingungsüberganges $v=0 \rightarrow v=1$:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e. \quad (1)$$

$\tilde{\nu}_e$: harmonische Schwingungskonstante; $\tilde{\nu}_e x_e$: Anharmonizitätskonstante; $[\tilde{\nu}_e] = [\tilde{\nu}_e x_e] = \text{cm}^{-1}$ (Tradition!).

2. Dissoziationsenergie D_e aus dem Minimum des Potentials (*nicht* aus $v=0$):

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

3. Morsefunktion zur näherungsweisen Beschreibung der Potentialkurve in einem zweiatomigen Molekül (vgl. Ref. 2, III-98):

$$V(r) = D_e (1 - \exp(-\beta \cdot (r - r_0)))^2. \quad (3)$$

mit

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e h}} \quad \tilde{\nu}_e = 1.2177 \cdot 10^7 \tilde{\nu}_e \sqrt{\frac{\mu_A}{D_e}}, \quad (4)$$

Molekülspektroskopie auf dem Rechner

wenn die reduzierte Masse in atomaren Masseneinheiten (amu, $m(^1H) = 1$, $m(^{35}Cl) = 35$ etc.) und die Schwingungskonstante $\tilde{\nu}_e$ sowie die Dissoziationsenergie D_e in cm^{-1} angegeben werden.

Beachten Sie, dass die Gl. 3 zusammen mit Gl. 4 erlaubt, $\tilde{\nu}_e$ und $\tilde{\nu}_e x_e$ näherungsweise zu ermitteln ($\tilde{\nu}_e x_e$ ist in D_e enthalten, siehe Gl. 2), wenn es gelingt, eine Morsefunktion zu finden, die sich an die quantenchemisch berechneten Wertepaare $\{V(r), (r)\}$ genügend gut anpasst.

4. R- und P-Zweig eines Rotationsschwingungsüberganges:

$$\tilde{\nu}(R(J)) = \tilde{\nu}_0 + 2BJ + 2B, \quad (5)$$

$$\tilde{\nu}(P(J)) = \nu_0 - 2BJ, \quad (6)$$

worin die Rotationskonstante B gegeben ist zu

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I} \quad (7)$$

mit dem Trägheitsmoment I gemäß

$$I = \mu \cdot r_e^2. \quad (8)$$

und der reduzierten Masse μ gemäß

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (9)$$

In Gl. 5 und 6 wird $\tilde{\nu}_0$ gemäß Gl. 1 berechnet ($v=0 \rightarrow v=1$). In Gl. 7 bis 9 sind für alle Größen zunächst SI-Einheiten zu verwenden, B fällt dann in m^{-1} an und ist vor dem Einsetzen in die Gl. 5 und 6 auf cm^{-1} umzurechnen.

Die Abhängigkeit der Rotationskonstanten B vom durch v charakterisierten Schwingungszustand wird in den Gl. 5 und 6 vernachlässigt. Die beobachteten Zweige lassen sich besser durch Gleichungen charakterisieren, die in Ref. 2, III-133 und III-134 angegeben sind.

5. Temperaturabhängigkeit der Intensität I der Linien im P- und im R-Zweig in Absorption:

$$I \propto (J' + J'' + 1) \cdot \exp\left(\frac{-BJ'(J' + 1)hc}{k_B T}\right) \quad (10)$$

mit

$$J' = J'' - 1 \quad (\text{P-Zweig}) \quad (11)$$

$$J' = J'' + 1 \quad (\text{R-Zweig}) \quad (12)$$

sowie der Boltzmann-Konstante k_B und der absoluten Temperatur T .

(13)

4 Versuchsdurchführung:

Während des Praktikumstermins werden Sie, ausgehend von einem quantenchemisch erzeugten Datensatz zu Fluorwasserstoff lernen, ein Spektrum mit Hilfe von IGOR PRO zu erzeugen. Sie werden hierbei von einem Assistenten betreut. Dies soll Sie in die Lage versetzen, in Ihrem Protokoll als Hausaufgabe auf analoge Weise das Spektrum von Chlorwasserstoff ($^1\text{H}^{35}\text{Cl}$) zu simulieren.

1. Gehen Sie aus von einem Datensatz zu HF, den Sie im Versuch „Quantenchemie“ erzeugt haben (oder der Ihnen vom Assistenten zur Verfügung gestellt wird). Laden Sie den Datensatz in Igor Pro ein. Nennen Sie den Vektor (die Wave), der die Energieeigenwerte enthält, „ewHF“, und den Datensatz, der die Abstände enthält, „xwHF“. Stellen Sie ewHF über xwHF dar. Verwenden Sie unverbundene Marker, beispielsweise „ \boxtimes “, für die Datenpunkte. Beschriften Sie die Achsen sinnvoll und speichern Sie die Abbildung für Ihr Protokoll.
2. Ändern Sie die Dimension des Datensatzes auf spektroskopisch verwendbare Werte:
 - a) Skalieren Sie die Energiewerte aus Hartree um in reziproke Wellenzahlen; der Umrechnungsfaktor ist: $1 \text{ Hartree} \hat{=} 219474,63 \text{ cm}^{-1}$. Demnach lautet die Umrechnungsanweisung:
`ewHF *= 219474.63.`
 - b) Skalieren Sie nachfolgend die x-Werte um auf cm. (Die x-Werte sind normalerweise in Å gegeben, $1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$):
`xwHF *= 1e-8.`
 - c) Addieren Sie eine geeignete Konstante zu ewHF, so dass der niedrigste Wert nahe bei Null liegt.
3. Das von Ihnen zur Vorbereitung des Praktikumstermins heruntergeladene Modul `RotVibCalc.ipf` enthält eine Routine zur Anpassung der Parameter einer Morsefunktion an quantenchemische Daten. Passen Sie mit IGOR

PRO unter Betreuung durch den Assistenten die Parameter der Morsefunktion so an, dass sich die resultierende Funktion optimal an die Datenpaare anschmiegt. Entnehmen Sie der erzeugten Abbildung die spektroskopischen Konstanten.

4. Berechnen Sie die Rotationskonstante des Chlorwasserstoffs in der Einheit cm^{-1} . Als Hilfestellung enthält das Modul `RotVibCalc` eine *function*, die bei Eingabe der Massen und des Gleichgewichtsabstandes r_0 (näherungsweise r_e) die Rotationskonstante in der Einheit cm^{-1} ausgibt.
5. Laden Sie das Makro `Rotvib`, das Ihnen ein neues Fenster öffnet. Tragen Sie die ermittelten Konstanten ein, geben Sie eine Temperatur ein und klicken Sie auf „Berechnen“. Sie sollten nun ein Rotationsschwingungsspektrum von HCl erhalten. Dieses Spektrum beruht auf der Näherung, dass sich die Rotationskonstante in den beiden Schwingungszuständen nicht unterscheidet.

5 Hausaufgabe:

1. Stellen Sie das Rotationsschwingungsspektrum von HCl für die folgenden Temperaturen dar: 0,01 K, 1 K, 10 K, 100 K, 1000 K. Bilden Sie daraus einen Satz Abbildungen und erklären Sie die Beobachtungen! Wieviele Linien erhält man für $T=0.01$ K? Zu welchem Zweig gehört sie/gehören sie?
2. Ermitteln Sie die reduzierte Masse und die Rotationskonstante von DCl. Ändern Sie die Routinen in der Datei `RotVibCalc` so ab, dass Sie das Spektrum für DCl rechnen können.
3. Erklären Sie die Auswirkung der Vernachlässigung der Abhängigkeit der Rotationskonstante B vom Schwingungszustand v in den Gl. 5 und 6 auf die Abstände benachbarter Linien.

6 Hinweise zur Fehlerrechnung

1. Sämtliche von der Auswertesoftware (Igor Pro) ausgegebenen Fit-Parameter sind fehlerbehaftet. Das Programm gibt zusammen mit dem Parameter die Standard-Abweichung aus. Diese kann als Fehler des entsprechenden Wertes betrachtet werden.
2. Die Standardabweichung *muss* auf die in den PC-Praktika übliche Weise auf die sinnvolle Anzahl signifikanter Stellen gebracht werden; die Zahl signifikanter Stellen im Wert muss an die Größe des Fehlers angepasst sein.

3. Für die Rotationskonstante B muss ebenfalls eine Fehlerrechnung angefertigt werden. Dabei sind die Regeln der Fehlerfortpflanzung zu beachten. Beachten Sie, wie B von r abhängt und bestimmen Sie ΔB mit Hilfe der entsprechenden partiellen Ableitung!

7 Literaturhinweise:

1. Konstanten zu Chlorwasserstoff (H^{35}Cl) und Fluorwasserstoff (H^{19}F) finden Sie unter
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7647010&Units=SI&Mask=1000>
2. *Das Buch schlechthin zur Spektroskopie zweiatomiger Moleküle*: G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*, van Nostrand, Princeton 1950.

Kritik und Verbesserungsvorschläge zu dieser Skripte sind stets willkommen!

Version: 02.06.2012, R Flesch