

Übungsblatt Nr. 11

Aufgabe 1: Nicht-starrer Rotator

Die Energie eines nicht-starren rotierenden Moleküls kann mit Hilfe der Rotationskonstante B und der Zentrifugaldehnungskonstante D durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\varepsilon_J = B J (J + 1) - D J^2 (J + 1)^2 \quad [\text{cm}^{-1}]$$

Die ersten vier Energieniveaus des Moleküls ${}^1\text{H}^{127}\text{I}$ liegen bei $\varepsilon_0 = 0 \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon_1 = 12,8519 \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon_2 = 38,5507 \text{ cm}^{-1}$ und $\varepsilon_3 = 77,0866 \text{ cm}^{-1}$.

- Betrachten Sie ${}^1\text{H}^{127}\text{I}$ als nicht-starren Rotator und berechnen Sie die Rotationskonstante B , sowie die Zentrifugaldehnungskonstante D (in cm^{-1}).
- Berechnen Sie mit Hilfe von B und D die Kraftkonstante k des Moleküls.
- Wie verhalten sich die Spektrallinien eines nicht-starren Rotators im Vergleich zum starren Rotator?

Der Übergang zwischen zwei benachbarten Rotationsniveaus im nicht-starren Rotator entspricht:

$$\tilde{\nu}_{J+1 \leftarrow J} = \varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J = 2 B (J + 1) - 4 D (J + 1)^3 \quad [\text{cm}^{-1}]$$

Leiten Sie diesen Ausdruck aus der Gleichung für die einzelnen Energieniveaus her und berechnen Sie die Wellenzahl des $11 \leftarrow 10$ -Übergangs im Rotationspektrum von ${}^1\text{H}^{127}\text{I}$.

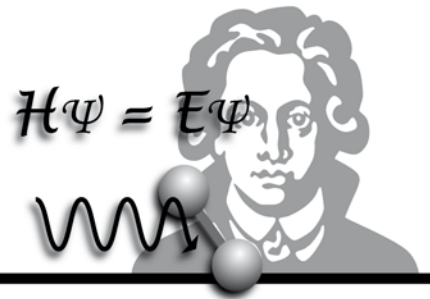
Aufgabe 2: Anharmonischer Oszillator

Die Schwingungsübergänge des Moleküls ${}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ wurden spektroskopisch untersucht. Für die Grundschiwingung ($\tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0}$) wurde eine Wellenzahl von $2\,885,3 \text{ cm}^{-1}$ gefunden, der erste Oberton ($\tilde{\nu}_{2 \leftarrow 0}$) liegt bei $5\,665,0 \text{ cm}^{-1}$. Betrachten Sie das System als anharmonischen Oszillator, dem ein Morse-Potential zu Grunde liegt:

$$\varepsilon_v = \frac{E_v}{hc} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu}_0 - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \tilde{\nu}_0 x_e \quad [\text{cm}^{-1}] .$$

- Leiten Sie einen allgemeinen Ausdruck für die Energiedifferenz (in cm^{-1}) zwischen einem energetisch höher gelegenen Schwingungsenergieniveau ε_v und dem Schwingungsgrundzustand ε_0 her.
- Berechnen Sie die Schwingungskonstante $\tilde{\nu}_0$ des anharmonischen Oszillators, die Anharmonizitätskonstante x_e , die Nullpunktschwingungsenergie ε_0 , die Dissoziationsenergie E_d und die Kraftkonstante k der Bindung.

Übungsblatt Nr. 11



Aufgabe 3: Rotation, FTIR und Raman

Betrachten sie folgende vier Moleküle:



- Welche dieser Moleküle können mittels (Mikrowellen-)Rotationspektroskopie untersucht werden?
- Wie viele Normalschwingungsmoden besitzt jedes dieser Moleküle? Skizzieren Sie diese; verwenden Sie dafür die jeweilige Lewisformel und zeichnen Sie mit Pfeilen die Bewegungen der Atome ein.
- Welche dieser Moden können mittels FTIR und welche können nur mit Raman-Spektroskopie untersucht werden?
- Welche Rotationsschwingungs-Zweige sind in der FTIR-Spektroskopie, welche in der Raman-Spektroskopie zu beobachten? Wie lauten die entsprechenden Auswahlregeln?