

6.1) Wie kann man aus Rotationsspektren Strukturdaten gewinnen?

- Linienbreite \rightarrow Rotationskonstante B
- $B = \frac{h}{8\pi^2 I c} \rightarrow$ Trägheitsmoment $I \rightarrow$ Bindungsabstand r

6.2) Wie koppelt der Kernspin mit der Rotation eines H_2 -Moleküls und welche Auswirkungen sind bei niedrigen und hohen Temperaturen zu beobachten?

- Protonenspins koppeln mit Rotation: ortho- H_2 (parallel, $I=1$) nur ungerade J , para- H_2 (antiparallel, $I=0$) nur gerade J
- tiefes T: überwiegend para- H_2 , hohes T: ortho- & para-Formen entsprechend statistischer Gewichte (3:1)

6.3) Wie unterscheiden sich die Linienabstände im Mikrowellenspektrum von denen im Rotations-Raman-Spektrum?

- MW: Übergänge mit $\Delta J = +1 \rightarrow$ Linienabstand: $2B$
- Rotation-Raman: $\Delta J = \pm 2 \rightarrow$ (im S-Zweig) Abstände von $4B$

Aufgabe 23: Rotationsspektroskopie**a) Welche Informationen erhält man aus der Rotationsspektroskopie?**

Energieübergänge, Bindungslängen, -energien, -winkel, Besetzung QM-Zustände, Trägheitsmoment, Masse, Nachweis Molekülbindungen

b) Mikrowellen-Rotationsspektroskopie:

- i) Welche Bedingung muss für ein zweiatomiges Molekül erfüllt sein, damit man reine Rotationsspektroskopie durchführen kann?

Muss permanentes Dipolmoment aufweisen, linear angeordnete Massepunkte, fester Abstand zu Massenschwerpunkt
 \rightarrow Interaktion mit Mikrowellen

- ii) Welche Auswahlregeln gibt es?

$$\Delta J = \pm 1, \Delta J_z = 0, \pm 1$$

- iii) Wie unterscheiden sich die Spektren (Energie in Abhängigkeit von J) eines starren und eines nicht-starren Rotators?

starr: $E = \frac{h^2}{2I} J(J+1) \rightarrow \Delta E \sim J \Rightarrow$ äquidistant

nicht-starr: Abweichung von $\Delta E \sim J^2 \Rightarrow$ nicht äquidistant \Rightarrow Absenkung Energieniveau

- iv) Was ändert sich bei höheren Schwingungen in einem realen Molekül?

Vergrößerung Abstand & Trägheitsmoment $\rightarrow \Delta E$ kleiner bei größeren J

Aufgabe 24: Rotationsspektroskopie des HCl (Besetzung der Niveaus)

Die Intensität einer Rotations-Absorptionsbande hängt zum einen von der Besetzungszahl des Zustandes, aus dem die Anregung stattfindet und zum anderen vom Quadrat des Übergangsdipolmoments des Übergangs ab: $I \propto N_J |\mu_{J,J+1}|^2$. Dabei ist das Quadrat des Übergangsdipolmoments von der Drehimpulsquantenzahl J und dem rein elektronischen Dipolmoment μ_e abhängig: $|\mu_{J,J+1}|^2 = \mu_e^2 \frac{J+1}{2J+1}$. Die Besetzungszahl N_J kann nach der Boltzmann-Statistik berechnet werden:

$\frac{N_J}{N_0} = \frac{g_J}{g_0} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$. Dabei sind g_J und g_0 die Entartung

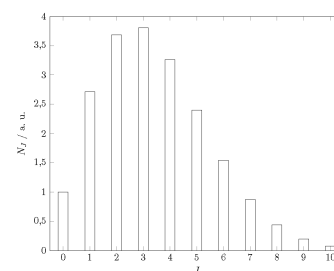
des Zustands J bzw. des Grundzustands und ΔE die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen. Berechnen Sie die Form des Rotationsspektrums für $^1H^{35}Cl$ bei 300K für Drehimpulsquantenzahlen von $J=0$ bis $J=10$

- a) indem Sie die spektralen Gewichte nur aufgrund der Boltzmann-Faktoren ausrechnen

$$\Delta E = hcB J(J+1) \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I c} \quad I = \mu r^2 \quad r = 127,5 \text{ pm}$$

$$\mu_{HCl} = \frac{m_H \cdot m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} \approx 1,626 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \rightarrow B = \frac{h}{8\pi^2 \cdot 1,626 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot (127,5 \cdot 10^{-12} \text{ m})^2} \approx 10,5902 \text{ cm}^{-1}$$

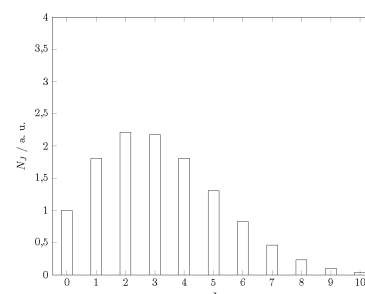
$$\frac{N_J}{N_0} = \frac{g_J}{g_0} e^{-\frac{hc \cdot 10,5902 \text{ cm}^{-1} \cdot J(J+1)}{k_B \cdot 300 \text{ K}}}$$



- b) indem Sie außerdem die Abhängigkeit des Übergangsmatrixelements berücksichtigen.

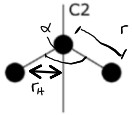
Hinweis: Die Entartung der Rotationsniveaus ist $2J+1$. Für HCl ist $r = 127,5 \text{ pm}$.

$$|\mu_{J,J+1}|^2 = \mu_e^2 \frac{J+1}{2J+1} \Rightarrow \frac{N_J}{N_0} = \frac{g_J}{g_0} \cdot \frac{J+1}{2J+1}$$



Aufgabe 25: Trägheitsmoment des H₂O

Wie groß ist das Trägheitsmoment eines H₂O-Moleküls um seine zweizählige Achse (die Winkelhalbierende des HOH-Winkels (siehe Skizze))?



Ansatz: Nach der Gleichung $I = \sum_i m_i \cdot r_i^2$ ist das Trägheitsmoment gleich der Summe über alle Massen multipliziert mit dem Quadrat ihres Abstandes von der Drehachse. Der Abstand lässt sich über einige trigonometrische Beziehungen durch die Bindungslänge und den Bindungswinkel ausdrücken.

$$\alpha = 104,45^\circ \rightarrow \frac{\alpha}{2} = 52,225^\circ, \quad r = 95,84 \text{ pm} = 95,84 \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

$$r_H = \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \cdot r = 7,58 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

$$I = \left(2 \cdot \frac{m_H}{N_A}\right) \cdot r_H^2 + \frac{m_O}{N_A} \cdot r_O^2 = 2 \cdot \frac{1,008 \cdot \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \cdot (7,58 \cdot 10^{-11} \text{ m})^2 + \frac{m_O}{N_A} \cdot 0 = 1,92 \cdot 10^{-44} \text{ g} \cdot \text{m}^2 = \underline{1,92 \cdot 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2}$$

Aufgabe 26: Das CO-Molekül

Das CO-Molekül hat eine Bindungslänge von 113 pm.

a) Berechnen Sie das Trägheitsmoment des Moleküls.

$$r = 113 \cdot 10^{-12} \text{ m} \quad M_C = 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad M_O = 16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$I = m_r \cdot R^2 = \frac{\frac{M_C}{N_A} \cdot \frac{M_O}{N_A}}{\frac{M_C}{N_A} + \frac{M_O}{N_A}} \cdot R^2 = \underline{1,43 \cdot 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2}$$

b) Berechnen Sie die Energieeigenwerte für die Rotationszustände E_J mit den 5 niedrigsten Energien.

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$
$$\begin{aligned} E_{\text{rot}}(J=0) &= 0 \text{ J} \\ E_{\text{rot}}(J=1) &= 7,79 \cdot 10^{-23} \text{ J} \\ E_{\text{rot}}(J=2) &= 2,34 \cdot 10^{-22} \text{ J} \\ E_{\text{rot}}(J=3) &= 4,67 \cdot 10^{-22} \text{ J} \\ E_{\text{rot}}(J=4) &= 7,79 \cdot 10^{-22} \text{ J} \end{aligned}$$

c) Geben Sie eine allgemeine Formel für die Energiedifferenz $\Delta E = E_{J+1} - E_J$ an.

$$\begin{aligned} E_{\text{rot}} &= \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \\ \Delta E = E_{J+1} - E_J &= \frac{\hbar^2}{2I} \cdot (J+1)((J+1)+1) - \frac{\hbar^2}{2I} \cdot J(J+1) = \frac{\hbar^2}{2I} [(J+1) \cdot (J+2) - J(J+1)] = \frac{\hbar^2}{2I} [J^2 + 2J + J + 2 - J^2 - J] \\ &= \frac{\hbar^2}{2I} [2J + 2] = \underline{\frac{\hbar^2}{I} (J+1)} \end{aligned}$$

d) Berechnen Sie die Rotationskonstante B .

$$\underline{B = \frac{h}{8\pi^2 c I} = 195 \text{ cm}^{-1} = 1,95 \text{ cm}^{-1}}$$