

8.1) Rekapitulieren Sie die Grundsätze der quantenmechanischen Behandlung von Atomen und Molekülen.

- ψ Wellenfunktion beschreibt Zustand, $|\psi|^2$ Aufenthaltswahrscheinlichkeit
- Schrödingergleichung \rightarrow quantisierte Energien & Eigenzustände
- Operatoren: Observablen, Messwerte: Erwartungs-/Eigenwerte
- Überlagerungsprinzip & Orthogonalität Eigenfunktion
- Pauli-Spin & Spin bestimmen Elektronenzusetzung
- Born-Oppenheimer-Näherung: Trennung elektron. & nukl. Bewegung

8.2) Was versteht man unter dem HOMO-LUMO Konzept?

HOMO: highest occupied molecular orbital, LUMO: lowest unoccupied molecular orbital

HOMO-LUMO-Lücke: minimale Anregungsenergie, Aussage über Reaktivität, Stabilität, optische Übergänge & Farbe

Aufgabe 32: IR- und Raman-Spektroskopie

a) IR-Spektroskopie

- Welche Informationen erhält man aus der IR-Spektroskopie?
 - Bindungsverhältnisse \rightarrow C-C Einfach-, Doppel-, Dreifachbindungen
 - Funktionelle Gruppen
 - Bestimmung Kraftkonstanten

ii) Warum ist das IR-Spektrum eines Proteins nicht dicht (dicht bedeutet: An jeder Wellenlängenposition gibt es eine Absorption)?

- nicht alle Schwingungen IR-aktiv
- häufig auftretende Schwingungen: hohe Intensität \rightarrow „untergehen“ Schwingungen schwacher Intensität

iii) Welche Auswahlregeln/Bedingungen gelten?

- permanenter Dipol im Moleköl
- zwischen quantisierten Schwingungszuständen $\rightarrow \Delta v = \pm 1$
- Rotationsquantenzahl $\Delta J = \pm 1$

b) Raman-Schwingungsspektroskopie

i) Welche Auswahlregeln/Bedingungen gelten?

- Änderung Polarisierbarkeit im Moleköl
- $\Delta J = \pm 1$

ii) Was kann ein Vorteil von Resonanz-Raman sein?

- erhöhte Intensität Raman-Effekt im Verg. zu Raman
- sensitiver als Raman
- gezielte Untersuchung von Molekölbereichen

Aufgabe 33: Schwingungsspektroskopie von CS_2

a) CS_2 hat folgende Schwingungsenergien: 500 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} , 2000 cm^{-1} (stark gerundet).

Welche Schwingungsenergie gehört zu welcher Schwingung (qualitative Begründung)?

- asymmetrische Valenzschwingung $\overset{\leftarrow}{S}=\overset{\leftarrow}{C}=\vec{S} \Rightarrow 2000 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ hohe Energie benötigt um 3 Kerne zu bewegen
- symmetrische Valenzschwingung $\overset{\leftarrow}{S}-\overset{\uparrow}{C}-\vec{S} \Rightarrow 1000 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ geringere " " " " " " "
- Deformationsschwingung $\overset{\leftarrow}{S}-\overset{\uparrow}{C}-\vec{S} \Rightarrow 500 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ Änderung Bindungswinkel, nicht \rightarrow Längen \Rightarrow am wenigsten Energie benötigt

b) Welche Schwingungen aus a) sind Raman- und welche IR-aktiv (mit Begründung)?

- asymmetrisch: IR, da $\Delta \mu \neq 0$
- symmetrisch: Raman, da $\Delta \mu = 0$
- Deformation: IR, da $\Delta \mu \neq 0$

c) Welche Wärmekapazität erwarten Sie für CS_2 bei sehr hohen Temperaturen unter der Annahme, dass das Moleköl stabil bleibt?

$$C_V = \frac{3}{2} (\nu_{\text{trans}} + \nu_{\text{rot}} + 2 \cdot \nu_{\text{flex}}) \cdot R$$

$$\nu_{\text{flex}} = 3N-5 = 3 \cdot 3 - 5 = 4$$

$$\hookrightarrow C_V = \frac{3}{2} (3+2+2 \cdot 4) \cdot R = \frac{13}{2} R \approx 54 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Aufgabe 34: Anharmonischer Oszillator

Die Potenzialkurve $V(x)$ des elektronischen Grundzustandes des H₂-Moleküls lässt sich genähert durch ein Morse-Potenzial $V_m(x) = D_e [1 - e^{-a(x-x_0)}]^2$ beschreiben. Die Dissoziationsenergie D_e beträgt 38462 cm⁻¹. Die Größe a errechnet sich aus dieser Energie, der reduzierten Masse m_r sowie der harmonischen Schwingungsfrequenz $\tilde{\nu} = 4181$ cm⁻¹ gemäß $a = \omega_e \sqrt{\frac{m_r}{2D_e}}$.

a) Zeichnen Sie die Potenzialkurve als Funktion der Auslenkung $x-x_0$. Überlagern Sie die Kurve mit dem harmonisch genäherten Potenzial. Dafür benötigen Sie die Kraftkonstante k , diese kann aus den angegebenen Größen berechnet werden.

$$\mu(H_2) = \frac{m_e + m_r}{2} = \frac{m_e}{2} = 8,368 \cdot 10^{-28} \text{ kg}$$

$$D_e = \hbar c \tilde{\nu} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 3846200 \text{ cm}^{-1} = 7,65 \cdot 10^{-4} \text{ J}$$

$$k = \omega_e^2 \cdot \mu = (2\pi \tilde{\nu})^2 \cdot \mu = 4\pi \cdot (418000 \text{ cm}^{-1})^2 \cdot (3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}})^2 \cdot 8,368 \cdot 10^{-28} \text{ kg} = 519 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

$$a = \omega_e = \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}} = 2\pi \tilde{\nu} \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}} = 2\pi \cdot 418000 \text{ cm}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot \sqrt{\frac{8,368 \cdot 10^{-28} \text{ kg}}{2 \cdot 7,65 \cdot 10^{-4} \text{ J}}} = 1,84 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$$

Morsepotential: $V_m(x) = D_e [1 - e^{-a(x-x_0)}]^2$

harmonisches Potential: $V(x) = \frac{1}{2} k (x-x_0)^2$

b) Die Energien der Eigenzustände des Morse-Oszillators sind gegeben durch:

$$E_n = \frac{\hbar \omega_e}{2\pi} \left(n + \frac{1}{2} \right) - x_e \frac{\hbar \omega_e}{2\pi} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad \text{mit} \quad x_e = \frac{\hbar \omega_e}{8\pi D_e}$$

- Zeigen Sie, dass sich der energetische Abstand benachbarter Energieniveaus ($n+1, n$) linear mit der Quantenzahl n ändert. Diese Formel gilt nur für gebundene Zustände.

- Geben Sie die Anzahl der gebundenen Niveaus des Grundzustands an.

- Vergleicht man das H₂-Molekül in der „Morse-Beschreibung“ mit der harmonischen Beschreibung, für welche Beschreibung ist der mittlere H-H-Abstand größer?

$$E_{n+1} - E_n = \frac{\hbar \omega_e}{2\pi} ((n+1 + \frac{1}{2}) - x_e(n+1 + \frac{1}{2})^2 - (n + \frac{1}{2}) - x_e(n + \frac{1}{2})^2) = \frac{\hbar \omega_e}{2\pi} (1 - x_e(n^2 + 2n \cdot \frac{3}{2} + \frac{9}{4} - n^2 - 2n \cdot \frac{1}{2} - \frac{1}{4})) = \frac{\hbar \omega_e}{2\pi} (1 - 2x_e(2n+2)) = \frac{\hbar \omega_e}{2\pi} (1 - 2x_e(n+1))$$

$$\rightarrow \frac{\hbar \omega_e}{2\pi} (1 - 2x_e(n+1)) \geq 0 \Rightarrow 0 \leq 1 - 2x_e(n+1) = 1 - 2 \cdot \frac{\hbar \omega_e}{8\pi D_e} (n+1) = 1 - 2 \cdot 0,027 (n+1)$$

$\hookrightarrow n \geq 17,25 \Rightarrow$ im Grundzustand 18 gebundene Niveaus

Aufgabe 35: Morse-Potential I

Das HCl-Molekül wird durch ein Morse-Potenzial mit $D_e = 5,33$ eV, $\tilde{\nu} = 2989,7$ cm⁻¹ und $x_e \tilde{\nu} = 52,05$ cm⁻¹ sehr gut beschrieben. Berechnen Sie die Dissoziationsenergien D_0 von (a) HCl und (b) DCl (unter der Annahme, dass sich das Potential durch die Deuterierung nicht verändert).

a) $D_0 = D_e - E_0$

$$E_0 = \frac{\hbar \omega_e}{2\pi} (0 + \frac{1}{2}) - x_e \frac{\hbar \omega_e}{2\pi} (0 + \frac{1}{2})^2 = \frac{\hbar \omega_e}{4\pi} - x_e \frac{\hbar \omega_e}{8\pi}$$

$$\omega_e = 2\pi c \tilde{\nu} \quad x_e = \frac{5205 \text{ cm}^{-1}}{\tilde{\nu}}$$

$$D_0(\text{HCl}) = D_e - \left(\frac{h^2 \pi c \tilde{\nu}}{4\pi} - \frac{5205 \text{ cm}^{-1} h^2 \pi c \tilde{\nu}}{8\pi} \right) = D_e - \left(\frac{h c \tilde{\nu}}{2} - \frac{5205 \text{ cm}^{-1} h c}{4\pi} \right)$$

$$= 8,5396 \cdot 10^{-19} \text{ J} - \left(\frac{h \cdot 298970 \text{ cm}^{-1}}{2} - \frac{5205 \text{ cm}^{-1} h c}{4\pi} \right) = 8,2433 \cdot 10^{-19} \text{ J} \approx 5,4151 \text{ eV}$$

b) $\alpha_{\text{HCl}} = \alpha_{\text{DCl}} \Rightarrow \omega_{\text{HCl}} \sqrt{\frac{\mu_{\text{HCl}}}{2D_e(\text{HCl})}} = \omega_{\text{DCl}} \sqrt{\frac{\mu_{\text{DCl}}}{2D_e(\text{DCl})}} \quad D_e(\text{HCl}) = D_e(\text{DCl})$

$$\omega_{\text{DCl}} = \omega_{\text{HCl}} \sqrt{\frac{\mu_{\text{HCl}}}{2D_e(\text{HCl})}} \sqrt{\frac{2D_e(\text{DCl})}{\mu_{\text{DCl}}}} = \omega_{\text{HCl}} \sqrt{\frac{\mu_{\text{HCl}}}{\mu_{\text{DCl}}}} = 5,64 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \sqrt{\frac{1,614 \cdot 10^{-29} \text{ kg}}{3,14 \cdot 10^{-29} \text{ kg}}} = 4,04 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$D_0(\text{DCl}) = D_e - E_0 = D_e - \left(\frac{\hbar \omega_e}{4\pi} - \frac{\hbar \omega_e}{8\pi D_e} \cdot \frac{\hbar \omega_e}{8\pi} \right) = 8,5396 \cdot 10^{-19} \text{ J} - \left(\frac{h \cdot 4,04 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}}{4\pi} - \frac{h^2 (4,04 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1})^2}{64\pi^2 \cdot 8,5396 \cdot 10^{-19} \text{ J}} \right)$$

$$= 8,3279 \cdot 10^{-19} \text{ J} \approx 5,20 \text{ eV}$$

