

7.1) Wie unterscheidet sich der physikalische Mechanismus der Schwingungsanregung mittels IR- und Raman-Spektroskopie?

IR: direkte Absorption Photon, gekoppelt an Änderung Dipolmoment
 Raman: inelastische Streuung Licht, Polarisierbarkeit

7.2) Welche Vorteile hat die Ramanspektroskopie gegenüber der IR-Spektroskopie?

Wasser schwach Raman aktiv \Rightarrow wässrige Proben
 komplementäre Informationen zu IR \Rightarrow vor allem bei sym. Molekülen

7.3) Welche wichtigen Eigenschaften haben die Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators?

Wellenfunktionen orthogonal & normiert
 ν Knoten

7.4) Nennen Sie die Unterschiede zwischen einem anharmonischen und einem harmonischen Oszillator.

Harmonisch: äquidistante Energieniveaus, $\Delta\nu = \pm 1$ erlaubt

Anharmonisch: Niveaus enger mit wachsendem ν , $\Delta\nu \neq 1$ erlaubt

Aufgabe 27: Rotationsspektroskopie des Ammoniaks

Um welchen Typ Kreisel handelt es sich beim Ammoniakmolekül? Im Mikrowellenspektrum von NH₃ beobachtet man Übergänge bei 19,95, 39,91 und 59,86 cm⁻¹. Für ND₃ liegen die Übergänge bei 10,32, 20,63 und 30,95 cm⁻¹. Berechnen Sie daraus die Trägheitsmomente I senkrecht zur Figurennachse. Diese Trägheitsmomente errechnen sich aus dem Pyramidalwinkel θ und dem Abstand R (N zu H/D) gemäß ($m_{N,H,D}$ sind die Massen von Stickstoff, Proton und Deuteron):

$$I = m_{H,D} R^2 (1 - \cos \theta) + m_r R^2 (1 + 2 \cos \theta) \quad \text{mit} \quad m_r = \frac{m_N m_{H,D}}{m_N + 3m_{H,D}}$$

Nehmen Sie an, das NH₃ und ND₃ die gleiche Geometrie haben. Berechnen Sie die Bindungslänge R und den Winkel θ .



Aufgabe 28: Rotationsschwingungsspektroskopie von CO

Bei geringer Auflösung findet man die stärkste Absorptionsbande im IR-Spektrum von gasförmigem ¹²C¹⁶O bei 2150 cm⁻¹. Bei genauerer Betrachtung und höherer Auflösung zeigt sich, dass die Bande aus zwei eng benachbarten Gruppen von Peaks besteht, die rechts und links des Zentrums bei 2143,26 cm⁻¹ liegen. Der Abstand der beiden Peaks direkt links und rechts des Zentrums beträgt 7,655 cm⁻¹. Berechnen Sie in der Näherung des harmonischen Oszillators und des starren Rotators

a) die Schwingungswellenzahl des CO-Moleküls,

$$\begin{aligned} \text{Zentrum bei } & 2143,26 \text{ cm}^{-1} \\ \rightarrow \nu_0 \rightarrow \nu_1 & \quad \tilde{\nu}_{\text{Schw}} = 2143,26 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

b) seine molekulare Nullpunktsschwingungsenergie,

$$\begin{aligned} E_n &= h\nu : (n + \frac{1}{2}) \quad E_e = \frac{1}{2} h\nu \quad \nu = \frac{c}{\lambda} = c\tilde{\nu} \\ E_0 &= \frac{1}{2} h c = 2143,26 \text{ cm}^{-1} = 2,128 \cdot 10^{-20} \text{ J} \end{aligned}$$

c) die Kraftkonstante der CO-Bindung,

$$\begin{aligned} k &= M \cdot \omega^2 \quad \omega = 2\pi\nu = 2\pi c \tilde{\nu} \\ \mu &= \frac{m_c \cdot m_o}{m_c + m_o} = \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} = 1.139 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \\ k &= 1.139 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot (2\pi \cdot 2143,26 \text{ cm}^{-1}) = 1855,9 \frac{\text{N}}{\text{m}} \end{aligned}$$

d) die Rotationskonstante B und

$$\begin{aligned} \Delta\nu &= 7,655 \text{ cm}^{-1} \quad \Delta\nu = 2B \\ B &= \frac{\Delta\nu}{2} = 3,828 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

e) die CO-Bindungslänge.

$$\begin{aligned} I &= \frac{M \cdot r^2}{\frac{8\pi^2 c B}{\mu}} \quad r = \sqrt{\frac{1}{\mu}} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \Rightarrow I = \frac{h}{8\pi^2 c B} \\ r &= \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c B}} = 8,014 \cdot 10^{-11} \text{ m} \approx 0,8 \text{ Å} \end{aligned}$$

Aufgabe 29: Bindungsstärken

Betrachten Sie bei Ihrer Argumentation nur die angegebenen Atome (Molekülausschnitte).

a) Die C-C-Einfachbindung hat eine charakteristische Schwingungsenergie von 1000 cm^{-1} , die C-C-Doppelbindung von 1640 cm^{-1} und die Dreifachbindung von 2200 cm^{-1} . Berechnen Sie die Kraftkonstanten für die jeweiligen Bindungstypen.

$$\omega = 2\pi c \tilde{\nu}$$

$$\omega_{C-C} = 2\pi c \cdot 1000 \text{ cm}^{-1} = 1,83 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\omega_{C=C} = 3,163 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\omega_{C\equiv C} = 4,15 \text{ Hz}$$

$$k = \omega^2 \mu$$

$$k_{C-C} = \omega_{C-C}^2 \mu_{C-C} = 356,22 \frac{\text{kg}}{\text{m}}$$

$$k_{C=C} = 952,17 \frac{\text{kg}}{\text{m}}$$

$$k_{C\equiv C} = 1717,49 \frac{\text{kg}}{\text{m}}$$

b) Folgende Energien für folgende Stretschwingungen sind bekannt: C-H: 3050 cm^{-1} , O-H: 3650 cm^{-1} , N-H: 3400 cm^{-1} . Setzen Sie die Kraftkonstanten in eine Reihenfolge!

$$k_{C-H} = \mu \cdot \omega^2 = \frac{10 \cdot 170}{10 + 170} (2\pi c \cdot 3050 \text{ cm}^{-1})^2 = 505,93 \frac{\text{kg}}{\text{m}}$$

$$k_{O-H} = \frac{10 \cdot 160}{10 + 160} (2\pi c \cdot 3650 \text{ cm}^{-1})^2 = 738,76 \frac{\text{kg}}{\text{m}}$$

$$k_{N-H} = \frac{10 \cdot 140}{10 + 140} (2\pi c \cdot 3400 \text{ cm}^{-1})^2 = 635,69 \frac{\text{kg}}{\text{m}}$$

$$\Rightarrow k_{O-H} > k_{N-H} > k_{C-H}$$

Aufgabe 30: Bindungslängen I

Aus den reinen Raman-Rotationsspektren von gasförmigem C_6H_6 und C_6D_6 bestimmt man die folgenden Rotationskonstanten: $B(C_6H_6) = 0,18960 \text{ cm}^{-1}$ und $B(C_6D_6) = 0,15681 \text{ cm}^{-1}$. Berechnen Sie über die mithilfe der dazugehörigen Trägheitsmomente die CC-, CH- und CD-Abstände d (Bindungslängen). Nehmen Sie in erster Näherung dazu an, dass $d(CH) = d(CD)$ und dass $d(CC)$ in beiden Molekülen gleich groß ist.

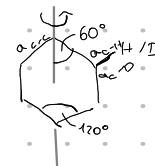
Lösungshinweise: (1) Berechnen Sie wie in der Vorlesung die Trägheitsmomente bezüglich der C_2 -Achsen über die Abstände r der Atome zur Drehachse. (2) Nutzen Sie die Näherung der Isotopenunabhängigkeit der Kernabstände, mit der 4 Unbekannte (r) zu 2 Unbekannten reduziert werden, so dass die zwei angegebenen Messwerte ausreichen. (3) Nutzen Sie die bekannte Struktur von Benzol, um aus den Abständen r zur Drehachse die gefragten Bindungslängen d zu bestimmen.

$$I_{C_6H_6} = 4m_C r_C^2 + 4m_H r_H^2$$

$$I_{C_6D_6} = 4m_C r_C^2 + 4m_D r_D^2 \Rightarrow \frac{I_{C_6H_6}}{I_{C_6D_6}} = \frac{4m_C r_C^2 + 4m_H r_H^2}{4m_C r_C^2 + 4m_D r_D^2} \Leftrightarrow \frac{I_{C_6H_6}}{I_{C_6D_6}} \cdot (m_C r_C^2 + m_D r_D^2) = m_C r_C^2 + m_H r_H^2$$

$$r_C = \sqrt{\frac{I_{C_6H_6} \cdot (m_C r_C^2 + m_D r_D^2) - m_H r_H^2}{m_C}} = 121 \text{ pm} \Rightarrow \alpha_{C-C} = \frac{r_C}{\sin(60^\circ)} = 139,8 \text{ pm}$$

$$r_H = \sqrt{\frac{I_{C_6H_6} \cdot (m_C r_C^2 + m_D r_D^2) - m_C r_C^2}{m_H}} = 215 \text{ pm} \Rightarrow \alpha_{C-H} = \frac{r_H - r_C}{\sin(60^\circ)} = 108,5 \text{ pm}$$



Aufgabe 31: Bindungslängen II

Die Wellenzahlen der $J = 1 \leftarrow 0$ Rotationsübergänge sind $20,8784 \text{ cm}^{-1}$ für ${}^1\text{H}{}^{35}\text{Cl}$ und $10,7840 \text{ cm}^{-1}$ für ${}^2\text{H}{}^{35}\text{Cl}$. Die genauen Atommassen sind 1,007825 amu für ${}^1\text{H}$, 2,0140 für ${}^2\text{H}$ und 34,96885 amu für ${}^{35}\text{Cl}$. Zeigen Sie durch Rechnung ob die Bindungslängen d in HCl und DCl gleich groß sind.

$$\tilde{\nu}_{^1\text{H}{}^{35}\text{Cl}} = 20,8784 \text{ cm}^{-1} \quad \tilde{\nu}_{^2\text{H}{}^{35}\text{Cl}} = 10,7840 \text{ cm}^{-1}$$

$$I = \mu r^2 \rightarrow \mu_{^1\text{H}{}^{35}\text{Cl}} = \frac{1,007825 \cdot 34,96885 \text{ u}}{1,007825 + 34,96885 \text{ u}} = 1,627 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\mu_{^2\text{H}{}^{35}\text{Cl}} = \frac{2,0140 \cdot 34,96885 \text{ u}}{2,0140 + 34,96885 \text{ u}} = 3,162 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{b}{8\pi c B}} \quad B = \frac{\Delta \tilde{\nu}}{2}$$

$$B_{^1\text{H}{}^{35}\text{Cl}} = \frac{20,8784 \text{ cm}^{-1}}{2} = 10,439 \text{ cm}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} r_{^1\text{H}-{}^{35}\text{Cl}} = 1,284 \cdot 10^{-10} \text{ m} \\ r_{^2\text{H}-{}^{35}\text{Cl}} = 1,281 \cdot 10^{-10} \text{ m} \end{cases} \approx$$

$$B_{^2\text{H}{}^{35}\text{Cl}} = \frac{10,7840 \text{ cm}^{-1}}{2} = 5,392 \text{ cm}^{-1}$$