

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

- $\psi$  Wellenfunktion beschreibt Zustand,  $|\psi|^2$  Aufenthaltswahrscheinlichkeit
- Schrödingergleichung  $\rightarrow$  quantisierte Energien & Eigenzustände
- Operatoren: Observablen, Messwerte: Erwartungs-/Eigenwerte
- Überlagerungsprinzip & Orthogonalität Eigenfunktion
- Pauli-spin & Spin bestimmen Elektronenbesetzung
- 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****i) 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 Molekül
- zwischen quantisierten Schwingungszuständen  $\rightarrow \Delta v = \pm 1$
- Rotationsquantenzahl  $\Delta J = \pm 1$

**b) Raman-Schwingungsspektroskopie****i) Welche Auswahlregeln/Bedingungen gelten?**

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

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

- erhöhte Intensität Raman-Effekt im Vgl. zu Raman
- sensitiver als Raman
- gezielte Untersuchung von Molekülbereichen

**Aufgabe 33: Schwingungsspektroskopie von CS<sub>2</sub>**

a) CS<sub>2</sub> hat folgende Schwingungsenergien: 500 cm<sup>-1</sup>, 1000 cm<sup>-1</sup>, 2000 cm<sup>-1</sup> (stark gerundet).

Welche Schwingungsenergie gehört zu welcher Schwingung (qualitative Begründung)?

- asymmetrische Valenzschwingung  $\vec{S}=\vec{C}=\vec{S} \Rightarrow 2000 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$  hohe Energie benötigt um 3 Kerne zu bewegen
- symmetrische Valenzschwingung  $\vec{S}=\vec{C}=\vec{S} \Rightarrow 1000 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$  geringere " " " " " 2 " " "
- Deformationsschwingung  $\vec{S}=\vec{C}=\vec{S} \Rightarrow 500 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$  Änderung Bindungswinkel, nicht -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<sub>2</sub> bei sehr hohen Temperaturen unter der Annahme, dass das Molekül stabil bleibt?**

$$C_V = \frac{1}{2} (v_{\text{trans}} + v_{\text{rot}} + 2 \cdot v_{\text{schw}}) \cdot R$$

$$v_{\text{schw}} = 3N - 5 = 3 \cdot 3 - 5 = 4$$

$$\hookrightarrow C_V = \frac{1}{2} (3 + 2 + 2 \cdot 4) \cdot R = \frac{13}{2} R \approx 54 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

### Aufgabe 34: Anharmonischer Oszillator

Die Potenzialkurve  $V(x)$  des elektronischen Grundzustandes des  $H_2$ -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  $38462 \text{ cm}^{-1}$ . Die Größe  $a$  errechnet sich aus dieser Energie, der reduzierten Masse  $m_r$  sowie der harmonischen Schwingungsfrequenz  $\tilde{\nu} = 4181 \text{ cm}^{-1}$

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.

$$\mu(H_2) = \frac{m_H}{2} = \frac{1.673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{2} = 8.365 \cdot 10^{-28} \text{ kg}$$

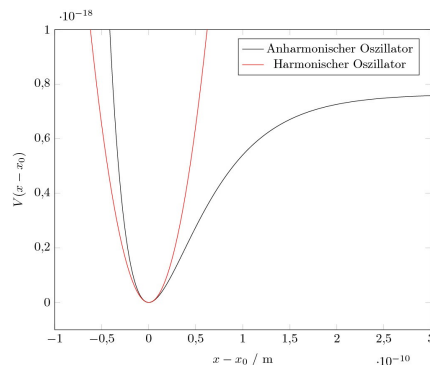
$$D_e = hc\tilde{\nu} = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \frac{\text{s}}{\text{m}} \cdot 3846200 \text{ m}^{-1} = 7.65 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$k = \omega_e^2 \mu = (2\pi \tilde{\nu} c)^2 \mu = 4\pi^2 \cdot (4181 \cdot 100 \text{ m}^{-1})^2 \cdot 8.365 \cdot 10^{-28} \text{ kg} = 519 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

$$a = \omega_e \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}} = 2\pi \tilde{\nu} c \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}} = 2\pi \cdot 418100 \text{ m}^{-1} \cdot \sqrt{\frac{8.365 \cdot 10^{-28} \text{ kg}}{2 \cdot 7.65 \cdot 10^{-18} \text{ J}}} = 1.84 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$$

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:

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

- 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  $H_2$ -Molekül in der „Morse-Beschreibung“ mit der harmonischen Beschreibung, für welche Beschreibung ist der mittlere H-H-Abstand größer?

$$E_{n+1} - E_n = \frac{h\omega_e}{2\pi} \left( (n+1 + \frac{1}{2}) - x_e (n+1 + \frac{1}{2})^2 \right) - \left( n + \frac{1}{2} - x_e (n + \frac{1}{2})^2 \right) = \frac{h\omega_e}{2\pi} (1 - x_e (2n+2)) = \frac{h\omega_e}{2\pi} (1 - 2x_e (n+1))$$

$$\rightarrow \frac{h\omega_e}{2\pi} (1 - 2x_e (n+1)) \geq 0 \Rightarrow 0 \leq 1 - 2x_e (n+1) = 1 - 2 \cdot \frac{h\omega_e}{8\pi D_e} (n+1) = 1 - 2 \cdot 0.027 (n+1)$$

$$\hookrightarrow n \geq 17.25 \Rightarrow \text{in Grundzustand 18 gebundene Niveaus}$$

### Aufgabe 35: Morse-Potential I

Das  $HCl$ -Molekül wird durch ein Morse-Potential mit  $D_e = 5.33 \text{ eV}$ ,  $\tilde{\nu} = 2989.7 \text{ cm}^{-1}$  und  $x_e \tilde{\nu} = 52.05 \text{ cm}^{-1}$  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)  $D_0 = D_e - E_0$

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

$$\omega_e = 2\pi c \tilde{\nu} \quad x_e = \frac{52.05 \text{ cm}^{-1}}{\tilde{\nu}}$$

$$D_0(HCl) = D_e - \left( \frac{h 2\pi c \tilde{\nu}}{4\pi} - \frac{52.05 \text{ cm}^{-1} h 2\pi c \tilde{\nu}}{8\pi} \right) = D_e - \left( \frac{hc \tilde{\nu}}{2} - \frac{52.05 \text{ cm}^{-1} hc}{4\pi} \right) = 8.5336 \cdot 10^{-19} \text{ J} - \left( \frac{hc 298970 \text{ m}^{-1}}{2} - \frac{52.05 \text{ cm}^{-1} hc}{4\pi} \right) = 8.2433 \cdot 10^{-19} \text{ J} \hat{=} 5.151 \text{ eV}$$

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

$$\omega_{DCl} = \omega_{HCl} \sqrt{\frac{\mu_{HCl}}{2D_e(HCl)}} \sqrt{\frac{2D_e(DCl)}{\mu_{DCl}}} = \omega_{HCl} \sqrt{\frac{\mu_{HCl}}{\mu_{DCl}}} = 51.64 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \sqrt{\frac{1.674 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{3.14 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 4.04 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$D_0(DCl) = D_e - E_0 = D_e - \left( \frac{h\omega_e}{4\pi} - \frac{h\omega_e}{8\pi} \cdot \frac{h\omega_e}{8\pi} \right) = 8.5336 \cdot 10^{-19} \text{ J} - \left( \frac{h \cdot 4.04 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}}{4\pi} - \frac{h^2 (4.04 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1})^2}{64\pi^2 \cdot 8.5336 \cdot 10^{-19} \text{ J}} \right)$$

$$= 8.3279 \cdot 10^{-19} \text{ J} \hat{=} 5.20 \text{ eV}$$