

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 Raman-Spektroskopie 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
 v Knoten

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

Harmonisch: äquidistante Energieniveaus, $\Delta v = \pm 1$ erlaubt
anharmonisch: Niveaus enger mit wachsendem v , $\Delta v > 1$ erlaubt

Aufgabe 27: Rotationsspektroskopie des Ammoniaks

Um welchen Typ Kreisel handelt es sich beim Ammoniakmolekül? Im Mikrowellenspektrum von NH_3 beobachtet man Übergänge bei 19,95, 39,91 und 59,86 cm^{-1} . Für ND_3 liegen die Übergänge bei 10,32, 20,63 und 30,95 cm^{-1} . Berechnen Sie daraus die Trägheitsmomente I senkrecht zur Figurenachse. Diese Trägheitsmomente errechnen sich aus dem Pyramidalwinkel θ und dem Abstand R (N zu H/D) gemäß ($m_{\text{N,H,D}}$ sind die Massen von Stickstoff, Proton und Deuteron):

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

Nehmen Sie an, das NH_3 und ND_3 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 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 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,

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

b) seine molekulare Nullpunktsschwingungsenergie,

$$E_n = h\nu \cdot (n + \frac{1}{2}) \quad E_0 = \frac{1}{2} h\nu \quad \nu = \frac{c}{\lambda} = c\tilde{\nu} \\ E_0 = \frac{1}{2} h c \cdot 2143,26 \text{ cm}^{-1} = 2,123 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

c) die Kraftkonstante der CO-Bindung,

$$k = \mu \cdot \omega^2 \quad \omega = 2\pi\nu = 2\pi c\tilde{\nu} \\ \mu = \frac{m_{\text{C}} \cdot m_{\text{O}}}{m_{\text{C}} + m_{\text{O}}} = \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} = 1,133 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \\ k = 1,133 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot (2\pi c \cdot 2143,26 \text{ cm}^{-1})^2 = 1855,9 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}$$

d) die Rotationskonstante B und

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

e) die CO-Bindungslänge.

$$I = \mu \cdot r^2 \quad r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \Rightarrow I = \frac{h}{8\pi^2 c B} \\ r = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c B \mu}} = 8,014 \cdot 10^{-11} \text{ m} \approx 0,8 \text{ \AA}$$

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.

$$\omega = 2\pi c \tilde{\nu} \quad k = \omega^2 \mu$$

$$\Rightarrow \omega_{C-C} = 2\pi c \cdot 1000 \text{ cm}^{-1} = 1,88 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \quad k_{C-C} = \omega_{C-C}^2 \mu_{C-C} = 356,22 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}$$

$$\omega_{C=C} = 3,109 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \quad \Rightarrow k_{C=C} = 952,17 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}$$

$$\omega_{C \equiv C} = 4,15 \text{ Hz} \quad k_{C \equiv C} = 1717,49 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}$$

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

$$k_{C-H} = \mu \cdot \omega^2 = \frac{10 \cdot 120}{10+120} (2\pi c \cdot 3050 \text{ cm}^{-1})^2 = 505,93 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}$$

$$k_{O-H} = \frac{10 \cdot 160}{10+160} (2\pi c \cdot 3650 \text{ cm}^{-1})^2 = 738,76 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2} \quad \Rightarrow k_{OH} > k_{NH} > k_{CH}$$

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

Aufgabe 30: Bindungslängen I

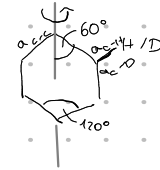
Aus den reinen Raman-Rotationsspektren von gasförmigem C_6H_6 und C_6D_6 bestimmt man die folgenden Rotationskonstanten: $B(C_6H_6) = 0,18960 \text{ cm}^{-1}$ und $B(C_6D_6) = 0,15681 \text{ cm}^{-1}$. Berechnen Sie über die mithilfe der dazugehörigen Trägheitsmomente die CC-, CH- und CD-Abstände d (Bindungslängen). 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.

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

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

$$r_H = \sqrt{\frac{I_{C_6H_6} \cdot (m_C r_C^2 + m_D r_D^2) - m_C r_C^2}{m_H}} = 216 \text{ pm} \quad \Rightarrow a_{C-H} = \frac{r_H - r_C}{\sin(60^\circ)} = 108,5 \text{ pm}$$



Aufgabe 31: Bindungslängen II

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

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

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

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

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

$$B_{^1H^{35}Cl} = \frac{20,8784 \text{ cm}^{-1}}{2} = 10,4392 \text{ cm}^{-1} \quad \Rightarrow \left. \begin{aligned} r_{^1H^{35}Cl} &= 1,284 \cdot 10^{-10} \text{ m} \\ r_{^2H^{35}Cl} &= 1,281 \cdot 10^{-10} \text{ m} \end{aligned} \right\} \approx$$

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