

# **Experimentalphysik C1**

## **Aufgaben**

Markus Lippitz

28. September 2020



# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Theorie der molekularen Bindung</b>	<b>5</b>
1	Die Valenzbindungstheorie und die Form von Molekülen	7
2	Molekülorbitaltheorie	11
<b>II</b>	<b>Spektroskopie von Molekülen</b>	<b>15</b>
3	Dielektrische Eigenschaften	17
4	Rotationsspektroskopie	21
5	Vibrationsspektroskopie	23
6	Raman-Spektroskopie	27
7	Elektronische Spektroskopie	29



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.



**Teil I**

**Theorie der molekularen  
Bindung**



# Chapter 1

## Die Valenzbindungstheorie und die Form von Molekülen

Markus Lippitz  
28. September 2020

### 1.1 Aufwärmübung

In einem Gedankenexperiment werden die Wassermoleküle in 1 Liter Wasser markiert und dann ins Meer geschüttet, so dass sie sich gleichmäßig über alle Weltmeere verteilen. Schätzen Sie ab, wie viele markierte Wassermoleküle sich in 1 Liter Wasser befinden, den man wieder aus dem Meer entnimmt.

### 1.2 Wasserstoffatom

Die Lösung der Schrödingergleichung für ein Wasserstoff-Atom ist eine bekannte Aufgabe aus der Quantenmechanik. Die Wellenfunktion des Elektrons  $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  kann in einen Radialteil  $R_{nl}(r)$  und einen winkelabhängigen Teil  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  aufgespalten werden, mit den Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $m$ .

Die radialen Komponenten sind gegeben durch:

$$\begin{aligned}R_{10}(r) &= 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}, \\R_{20}(r) &= 2 \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/(2a_0)}, \\R_{21}(r) &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/(2a_0)},\end{aligned}$$

wobei  $a_0$  der Bohrsche Radius und  $Z$  die Kernladungszahl ist. Die winkelabhängigen Komponenten  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  sind die sphärisch harmonischen Kugelflächenfunktionen.

- (a) Wir wollen nun untersuchen, wie sich die Wellenfunktion beim Annähern an das Atom verhält. Benutzen Sie ein Simulationsprogramm (z.B. Matlab, Maple, Mathematica, ...) um den Radialteil der Wellenfunktionen  $\Psi_{100}$ ,  $\Psi_{200}$  und  $\Psi_{210}$  zu plotten. Was unterscheidet die Wellenfunktionen mit  $l = 0$  von denen mit  $l = 1$ ?



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

- (b) Das Quadrat des Absolutwerts der Wellenfunktion kann als die Wahrscheinlichkeitsdichte  $w_{nlm}$  des Elektrons interpretiert werden:

$$w_{nlm}(r, \theta, \varphi) dV = |\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV.$$

Betrachten Sie nun wieder den Radialteil  $w_{100}^{\text{radial}}$  der Wellenfunktion  $\Psi_{100}$ . Berechnen Sie den wahrscheinlichsten Abstand des Elektrons vom Kern, indem Sie das Maximum der Wahrscheinlichkeitsdichte in diesem Zustand mithilfe der folgenden Beziehung bestimmen.

$$w_{nlm}^{\text{radial}}(r) dr = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_{nlm}^* \Psi_{nlm} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$$

- (c) Der mittlere Radius des Elektrons kann über den Erwartungswert bestimmt werden:

$$\langle r \rangle = \langle \Psi_{nlm} | r | \Psi_{nlm} \rangle.$$

Betrachten Sie erneut die Wellenfunktion  $\Psi_{100}$  und berechnen Sie den Erwartungswert von  $r$  in diesem Zustand. Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem Maximum der Wahrscheinlichkeitsdichte (siehe Teilaufgabe b).

- (d) Nachdem wir uns mit dem einfachsten Orbital des Wasserstoffatoms beschäftigt haben, wollen wir uns noch den Orbitalen höherer Ordnung zuwenden. Nutzen Sie dazu zum Beispiel das Java-Applet „Hydrogen Atom Orbital Viewer“ (<http://www.falstad.com/qmatom/>). Visualisieren Sie alle möglichen Fälle für  $n = 3$ . Welche Symmetrien erkennen Sie?

### 1.3 Hybridisierung

In dieser Aufgabe betrachten wir Atomorbitale und wie diese hybridisieren. Insbesondere wird die Frage beantwortet, warum nur manche Linearkombinationen der Orbitale neue hybridisierte Orbitale bilden.

In Graphit bilden die Kohlenstoffatome drei identische, d.h. energetisch entartete, Bindungen zu ihren Nachbaratomen aus. Die  $2s$  und  $2p$  Orbitale hybridisieren zu neuen Orbitalen  $\psi_i$ , welche Linearkombinationen der alten Orbitale  $s$ ,  $p_x$  und  $p_y$  sind. Das  $p_z$  Orbital bleibt unverändert. Für die alten und neuen Orbitale gilt:

$$\begin{aligned}\phi_s &= e^{-r}(1-r), \\ \phi_{pz} &= e^{-r}r \cos \theta, \\ \phi_{px} &= e^{-r}r \sin \theta \cos \varphi, \\ \phi_{py} &= e^{-r}r \sin \theta \sin \varphi, \\ \psi_i &= a_{s,i}\phi_s + a_{px,i}\phi_{px} + a_{py,i}\phi_{py}.\end{aligned}$$

Orbitale sind immer orthonormierte Systeme, d.h. es gilt  $\langle \phi_k | \phi_l \rangle = \delta_{kl}$ , wobei  $\delta_{kl} = 1$  für  $k = l$  und  $\delta_{kl} = 0$  sonst. Diese Orthonormierung gilt für die alten Orbitale  $\phi$  und ist auch für die neuen Orbitale  $\psi$  erforderlich.



- (a) Berechnen Sie die Koeffizienten  $a_i$ , so dass die  $\psi_i$  orthonormiert sind.  
 Hinweis: Sie haben 9 Unbekannte  $a$  und nur 6 Gleichungen, benötigen also noch 3 zusätzliche Bedingungen. Zwei davon sind  $a_{s,1} = a_{s,2} = a_{s,3}$ . Warum muss dies gelten? Als letzte Bedingung wählen wir  $a_{py,3} = 0$ . Was beeinflusst man mit dieser Wahl?
- (b) Plotten Sie mithilfe eines Computerprogramms die alten und die neuen Orbitale  $\phi$  und  $\psi$  um eine Vorstellung von der räumlichen Verteilung der Wellenfunktion zu bekommen. Kennzeichnen Sie die Gebiete mit positivem und negativem Vorzeichen.

## 1.4 Valenzbindungstheorie (VB-Theorie)

- a) Geben Sie die VB-Beschreibung von  $\text{NH}_3$  an und sagen Sie aufgrund dieser Beschreibung den HNH-Winkel vorher. Vergleichen Sie die Vorhersage mit der Realität. b) Verwenden Sie die VB-Theorie, um die Form des Wasserstoffperoxids  $\text{H}_2\text{O}_2$  vorherzusagen.

## 1.5 Hybridisierung

Vor allem im Fall organischer Moleküle werden Bindungen häufig durch Hybridisierung beschrieben. Zu diesem Zweck werden alle entarteten Orbitale von Valenzelektronen der an der Bindung beteiligten Atome linear kombiniert (LCAO). Im folgenden gehe man von wasserstoffähnlichen Wellenfunktionen zur Hauptquantenzahl  $n = 2$ , also 2s- und 2p-Zuständen aus. a) Bestimmen Sie die Punkte maximaler (Ladungs-)Dichte bei diagonal oder sp-hybridisierten Elektronen. Gehen Sie von Wellenfunktionen der Form und maximieren Sie die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte als Funktion des Ortes. b) Vergleichen Sie das Ergebnis aus a) mit den jeweiligen Ladungsschwerpunkten. Um die Schwerpunkte bzw. die Ortsmittelwerte zu bestimmen, muss die Wellenfunktion inklusive der Normierungsaktoren integriert werden:

## 1.6 Spinwellenfunktionen

Unter der Voraussetzung, dass die Spinwellenfunktion eines nach oben gerichteten Spins des Teilchens  $j$  mit  $\alpha(j)$  und die eines nach unten gerichteten mit  $\beta(j)$  bezeichnet werden, zeige man, dass die Wellenfunktionen zum Gesamtspin 1 (mit verschwindender z-Komponente) beziehungsweise zum Gesamtspin 0 gehören. bezeichne dabei die (un)gerade Superposition der Produkte zweier Einteilchenwellenfunktionen beim  $\text{H}_2$ -Molekül. Hinweis: Für die Komponenten des Gesamtspins gilt:  $S_z = S_{1z} + S_{2z}$  (x,y analog). Bestimmen Sie die Matrixelemente von  $S^2$  bzgl. der Basis. Verwenden Sie dazu die Stufenoperatoren  $S_{\pm}$  (vgl. Aufgabe 5).

## 1.7 Hybridorbitale

- Animieren Sie Darstellungen der Orbitale des H-Atoms.

## 10 Aufgaben zu EPC1

- Animieren Sie Hybridorbitale.

# Chapter 2

## Molekülorbitaltheorie

Markus Lippitz  
28. September 2020

### 2.1 Kovalente Bindung

In dieser Aufgabe untersuchen wir die kovalente Bindung zwischen zwei Kernen und einem Elektron in einem idealisierten, eindimensionalen Modell. Die beiden Kerne haben den Abstand  $d$  zueinander. Die Kerne erzeugen ein elektrostatisches Potential

$$U_d(x) = -u_0 \cdot \left[ \delta\left(x - \frac{d}{2}\right) + \delta\left(x + \frac{d}{2}\right) \right], \quad u_0 > 0$$

an der Position  $x$  des Elektrons.  $\delta$  bezeichnet die Dirac-Delta Funktion. Die elektrostatische Abstoßung der Kerne führt zu einem Energiebeitrag

$$V_{NN}(d) = \gamma \frac{u_0^2}{d},$$

wobei  $\gamma$  eine Konstante ist.

- (a) Berechnen Sie die möglichen Zustände  $\psi(x)$  des Systems. Welche Zustände sind bindend und welche antibindend? Skizzieren Sie die Zustände. Geben Sie eine Gleichung für die Energien der Zustände an.

*Hinweis: Teilen Sie die Ortsachse des Systems in drei Bereiche. Stellen Sie, unter Ausnutzung der Symmetrien des Systems, die Kontinuitätsbedingungen für die Wellenfunktion an den Bereichsgrenzen auf. Für die erste Ableitung der Wellenfunktion gilt nahe des Delta-Potentials ( $\epsilon \rightarrow 0$ )*

$$\psi' \left( \pm \frac{d}{2} + \epsilon \right) - \psi' \left( \pm \frac{d}{2} - \epsilon \right) = -\frac{2mu_0}{\hbar^2} \cdot \psi \left( \pm \frac{d}{2} \right)$$

- (b) Beschreiben Sie das qualitative Verhalten der Eigenenergien als Funktion des Kernabstandes. Welche Eigenenergien erhalten Sie für  $d \rightarrow 0$  bzw.  $d \rightarrow \infty$ ?
- (c) Was bestimmt die Bindungslänge des Moleküls? Welchen Einfluss hat die abstoßende Kraft zwischen den Kernen und die Energie des Elektrons im gebundenen Zustand?



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

## 2.2 Symmetrie in Molekülen

In der Vorlesung haben Sie gelernt, dass man Elektronwellenfunktionen im Molekül durch Superposition aus atomaren Wellenfunktionen zusammensetzen kann (LCAO - Methode). Die Wellenfunktionen der  $\pi$ -Elektronen eines Benzolrings kann man beispielsweise aus den  $2p_z$ -Orbitalen  $\psi_{2pz}$  von Kohlenstoff zusammensetzen.

$$\Psi_{\pi} = \sum_1^6 c_i \psi_{2pz,i}$$

wobei  $\psi_{2pz,i}$  ein an der Position von Atom  $i$  lokalisiertes  $2p_z$ -Orbital bezeichnet.

Um mehr Information über die Koeffizienten  $c_i$  zu erhalten kann man die räumlichen Symmetrien des Moleküls ausnutzen. Diese spiegeln sich in seiner Wellenfunktion wider. Zum Beispiel besitzt Benzol 6-fache Drehsymmetrie, dh. eine  $60^\circ$  Rotation um eine Achse senkrecht zur Molekülebene verändert das Molekül nicht. Die Wellenfunktion kann sich bei einer Drehoperation also höchstens um einen konstanten Faktor ändern.

$$C_6 \Psi_{\pi} = \lambda \Psi_{\pi}$$

Berechnen Sie mit Hilfe dieser Gleichung die Koeffizienten  $c_i$ . Beachten Sie, dass die  $C_6$ -Operation keinen Einfluss auf die atomaren Orbitale hat, also  $C_6 \psi_{2pz} = \psi_{2pz}$ .

*Hinweis:*  $(C_6)^6 = 1$ .

## 2.3 Zustandsterme von Molekülen

Leiten Sie die erlaubten Termsymbole von  $O_2$  und  $N_2^+$  her. Beginnen Sie mit der Herleitung der Elektronenkonfiguration und leiten Sie aus den möglichen Werten von Spin und Drehimpuls die Termsymbole her.

Fertigen Sie ein Orbitaldiagramm an.

## 2.4 Variationsprinzip

Beweisen Sie das Variationsprinzip der Quantenmechanik:

wobei die Schrödingergleichung (SGL) gilt und  $E_0$  der tiefste Eigenwert der SGL ist.  $\Psi$  sei dabei eine Funktion, die nicht notwendigerweise Eigenfunktion der SGL ist, aber deren Randbedingungen genügt.

## 2.5 Hückeltheorie: $\pi$ -System in Butadien

Die  $\pi$ -Orbitale des Butadien-Moleküls ( $H_2C = CH - CH = CH_2$ ) kann man mit dem Hückelverfahren näherungsweise beschreiben. Dabei nimmt man die  $\sigma$ -Bindungen als starres Gerüst an, das die Struktur des Moleküls bestimmt, und die  $\pi$ -Orbitale werden als Linearkombination der p-Orbitale der Kohlenstoffatome angesetzt. Dabei bezeichnet die Wellenfunktion des p-Orbitals

des Kohlenstoffatoms i. Die Koeffizienten werden mit Hilfe des Variationsprinzips berechnet. In der Hückelnäherung werden folgende Annahmen gemacht:

Alle Überlappintegrale  $S$  werden null gesetzt.

Alle Austauschintegrale  $H_{ij}$  zwischen nicht-nächsten Nachbarn werden ebenfalls null gesetzt.

Die restlichen Austauschintegrale werden gleich einem Parameter  $\beta$  gesetzt.

a) Bestimmen Sie zunächst mit Hilfe des Variationsprinzips die Hückel-Matrix von Butadien.

b) Bestimmen Sie nun die Energieeigenwerte der  $\pi$ -Orbitale von Butadien.

c) Berechnen Sie schließlich die Koeffizienten  $c_i$  des HOMO- (Highest Occupied Molecular Orbital) und des LUMO- (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) Niveaus.

d) Wie groß ist die Gesamtenergie des  $\pi$ -Elektronensystems? Vergleichen Sie diese Energie mit derjenigen zweier einzelner Ethen-Moleküle ( $H_2C=CH_2$ ). Diese Energiedifferenz stellt eine Abschätzung der zusätzlichen Stabilisierung des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems im Butadien-Molekül durch Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen dar (Delokalisationsenergie).

## 2.6 Cyclobutadien

a) Stellen Sie analog zu Aufgabe 2 die Hückel-Matrix von Cyclobutadien auf und berechnen Sie die zugehörigen Energieeigenwerte.

b) Wie groß ist die Delokalisationsenergie im Fall von Cyclobutadien? Bewerten Sie aufgrund dieser Abschätzung die Stabilität eines derartigen Moleküls im Vergleich zu Butadien.

Abb. 1: Cyclobutadien

## 2.7 LCAO-Variationen:

Für Molekülorbitalansätze für das soll dargestellt werden. Schrittweise: - zeichnen Sie zunächst das Atomorbital  $1d, 2d$ . - integrieren Sie die Wahrscheinlichkeitsdichte des Atomorbitals (numerisch) auf. - zeichnen Sie Linearkombinationen zweier Atomorbitale in  $1d, 2d$ . - integrieren Sie die Wahrscheinlichkeitsdichte dieser Kombinationen (numerisch) auf. - Berechnen Sie  $E = \int \psi^* H \psi$  (durch numerische Integration) - Zeichnen Sie für die Linearkombinationen der Atomorbitale. - Versuchen Sie, durch phantasievolle Ansätze für den Verlauf von  $\psi$  zu verbessern. Welche maximale Bindungsenergie erreichen Sie?



## **Teil II**

# **Spektroskopie von Molekülen**





# Chapter 3

## Dielektrische Eigenschaften

Markus Lippitz  
28. September 2020

### 3.1 Kramers-Kronig-Relation

Sie wollen durch eine Messung die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Konstante  $\epsilon = \epsilon' + i \cdot \epsilon''$  einer Substanz bestimmen. Da Ihnen experimentell bedingt aber nur der Imaginärteil zugänglich ist, planen Sie, den Realteil mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehung aus den Messdaten zu bestimmen.

Es gilt also

$$\begin{aligned}\Im[\epsilon(\omega)] &= -\frac{2}{\pi} CH \int_0^{\infty} \frac{\omega \cdot \Re[\epsilon(\Omega)]}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \\ \Re[\epsilon(\omega)] &= \frac{2}{\pi} CH \int_0^{\infty} \frac{\Omega \cdot \Im[\epsilon(\Omega)]}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \quad ,\end{aligned}$$

wobei CH den Cauchy-Hauptwert kennzeichnet.

Um die Anforderungen an Ihr Experiment abzuschätzen untersuchen Sie die praktische Anwendbarkeit der Kramers-Kronig-Relation zur Bestimmung des Realteils des Brechungsindex. Wichtige Parameter sind dabei die Breite des gemessenen Frequenzintervalls, die Anzahl der Messpunkte über dieses Intervall und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Um diese Größen zu untersuchen müssen Sie sich zunächst künstliche Messdaten mit Hilfe eines analytischen Modells erzeugen.

- (a) Sie wissen, dass die optische Antwort der untersuchten Substanz näherungsweise durch einen gedämpften, harmonischen Oszillator modelliert werden kann. Der Brechungsindex ist dann analytisch gegeben durch

$$\epsilon' - i \cdot \epsilon'' = \frac{e \cdot m \cdot (\omega^2 - \omega_0^2)}{m^2 \cdot (\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} - i \cdot \frac{e \cdot \gamma \cdot \omega}{m^2 \cdot (\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad ,$$

wobei  $\gamma$  die Dämpfung,  $\omega_0$  die Resonanzkreisfrequenz und  $m$  die Elektronmasse ist. Benutzen Sie diese Gleichung um einen Satz künstlicher Messdaten für  $\epsilon''$  zu erzeugen, das heißt einen diskreten Satz von Frequenzen und die dazugehörigen Werte von  $\epsilon''$ . Machen Sie sich insbesondere Gedanken über die Frequenzbandbreite und die Frequenzschrittweite



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

im Verhältnis zur Breite der Resonanzkurve (gegeben durch  $\gamma$ ). Für die Parameter müssen keine realistischen Werte angenommen werden.

- (b) Benutzen Sie nun die Kramers-Kronig-Beziehung um aus den künstlichen Messdaten für  $\epsilon''$  den Realteil von  $\epsilon$  zu berechnen. Da Sie diskrete Werte für  $\omega$  haben, können Sie das Integral durch eine Summe ersetzen. Welchen Einfluss hat die Bandbreite und die Schrittweite der Frequenzachse auf das Ergebnis? Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit der analytischen Lösung des Oszillatormodells.
- (c) Untersuchen Sie den Einfluss von Rauschen auf Ihre Messung. Simulieren Sie verrauschte Messdaten, indem Sie auf Ihr Signal normalverteilte Zufallswerte aufaddieren. Variieren Sie die Standardabweichung der Normalverteilung, um unterschiedliche Signal-Rausch-Verhältnisse zu erzeugen.

### 3.2 Permanenter elektrischer Dipol

Moleküle mit permanenten elektrischem Dipolmoment neigen in einem äußeren elektrischen Feld dazu, sich entlang der Feldrichtung zu orientieren. Dem wirkt eine thermische Unordnung entgegen.

- (a) Gemäß den Regeln der statistischen Mechanik lässt sich die Wahrscheinlichkeit dafür berechnen, dass sich ein molekularer Dipol  $p$  im Feld  $E$  vom Winkel  $\theta$  zwischen Dipol- und Feldrichtung nach  $\theta + \delta\theta$  verdreht. Versuchen Sie daraus, den thermischen Mittelwert  $\overline{\cos\theta} = L(\frac{p \cdot E}{k \cdot T})$  abzuleiten. Dabei ist  $L(x)$  die *Langevin-Funktion*

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad .$$

- (b) Wie groß muss die Feldstärke sein, um ein Wassermolekül ( $p = 6.17 \cdot 10^{-30} \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}$ ) bei Raumtemperatur exakt in Feldrichtung zu orientieren?
- (c) Wasser sei in sehr niedriger Konzentration in (unpolarem) n-Hexan gelöst. Welche Feldstärke benötigt man um bei Raumtemperatur 50% der theoretisch möglichen Orientierungspolarisation zu erhalten?
- (d) Welcher Polarisierungsgrad lässt sich bei einer realistischen Feldstärke von  $E = 10^5 \text{ V/cm}$  bei Kühlung auf die Temperatur flüssigen Heliums (4.2 Kelvin) erreichen?

### 3.3 Harmonischer Oszillator

Wie in der Vorlesung besprochen wurde, kann die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  bzw. des Brechungsindex  $n$  eines Moleküls in einem einfachen Modell durch einen gedämpften harmonischen Oszillator angenähert werden. Es gilt folgende Bewegungsgleichung:

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} + m\omega_0^2 = eE_0 e^{i\omega t}$$

wobei  $x$  die Auslenkung,  $m$  die Masse,  $\omega_0$  die Eigenfrequenz und  $\gamma$  die Dämpfungskonstante des Oszillators ist. Das elektrische Feld des anregenden Lichts hat die Amplitude  $E_0$  und schwingt mit der Frequenz  $\omega$ .  $e$  ist die Elementarladung.

- (a) Betrachten Sie die stationäre Lösung  $x(t) = X e^{i\omega t}$  und plotten Sie die Frequenzabhängigkeit von reeller Amplitude und Phase der komplexen Amplitude  $X$  für verschiedene Werte von  $\gamma/\omega_0$ . Skizzieren Sie außerdem Real- und Imaginärteil von  $X$ .
- (b) Berechnen Sie  $\varepsilon$  und  $n$  unter der Annahme, dass für das Dipolmoment des Moleküls  $p = ex$  gilt. Was ist die physikalische Bedeutung des Real- und Imaginärteils von  $n$ ? Erklären Sie anschaulich den Frequenzverlauf der beiden Anteile. Leiten Sie Ausdrücke für die Position des Absorptionsmaximums und für dessen Linienbreite her.

### 3.4 Orientierungs- und Verschiebungspolarisation

a) Berechnen Sie die makroskopische Polarisation in einem Ensemble permanenter elektrischer Dipolmomente  $p$  (z.B. in einer Flüssigkeit), welche sich in einem elektrischen Feld  $E$  befinden. Nehmen Sie für die Wahrscheinlichkeitsverteilung eine Boltzmannverteilung an. Das Ergebnis enthält die Langevin-Funktion  $L(x)$  mit  $x = p \cdot E$ , wobei  $p$  und  $E$  den Betrag des elektrischen  $k_B \cdot T$  Dipolmomentes bzw. des elektrischen Feldes,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur bezeichnen. b) Entwickeln Sie das Ergebnis von a) für hohe Temperaturen (Curie-Gesetz). c) Schätzen Sie für das Molekül HF ab, ab welcher elektrischen Feldstärke die Hochtemperaturnäherung aus b) zusammenbricht. Diskutieren Sie das Ergebnis hinsichtlich der Stabilität des Moleküls bei dieser Feldstärke (Hinweis: Vergleichen Sie diese Feldstärke mit der eines (klassischen) Dipols mit der Bindungslänge von HF, s.u.) d) Schätzen Sie für HF die Frequenzen ab, ab denen der Beitrag zur Orientierungs- bzw. Verschiebungspolarisation verschwindet. Rechnen Sie diese Frequenzen auch in Wellenzahlen um. In welchem Spektralbereich liegen diese Frequenzen? Für HF gilt: Bindungslänge:  $R_0 = 9,5 \cdot 10^{-11}$  m permanentes Dipolmoment:  $p_p = 6 \cdot 10^{-30}$  Cm

### 3.5 Rotationsfrequenz eines Moleküls

Die Umorientierung ganzer Moleküle (Orientierungspolarisation) kann Frequenzen des Feldes folgen, die ungefähr der inversen Rotationszeit der Moleküle entsprechen. Die  $|L|$  Größenordnung dieser Frequenz kann abgeschätzt werden mit  $\omega_{\text{rot}} = 2\pi \nu = \frac{\theta}{I}$ . Für das Trägheitsmoment gilt  $\theta = m R_0^2$ , wobei  $m$  die reduzierte Masse ist und  $R_0$  die Bindungslänge. Schätzen Sie die Rotationsfrequenz für kleine Moleküle (z.B. HCl) ab.

### 3.6 Schwingungsfrequenz eines Moleküls

Die Verschiebung von Ladungen im Molekül kann zwei Ursachen haben: • Die Verschiebung der Kerne relativ zueinander • Die Verschiebung der Elektronenwolke relativ zu den Kernen a) Die Frequenzen der Verschiebung der Kerne relativ zueinander liegen in der Größenordnung der Molekülschwingungsfrequenzen. Die Schwingungsfrequenzen können über die Rückstellkraft  $F_R = -k(R - R_0)$  abgeschätzt werden. Schätzen Sie die Schwingungsfrequenz eines Moleküls (z.B. HCl) ab unter der Annahme, dass die Bindungskraft durch eine reine Coulombkraft zustande kommt. b) Da die Elektronen eine viel geringere Masse als die Kerne besitzen, können sie höheren Frequenzen noch folgen. Die Resonanzen der Elektronen sind Valenz- elektronenübergänge. Deren Frequenzen werden in der Größenordnung der elektronischen Übergänge im Atom liegen. Berechnen Sie die Übergangsenergie atomarer Energieniveaus, um typische Werte für die Frequenz der Verschiebung der Elektronenwolke zu erhalten.

# Chapter 4

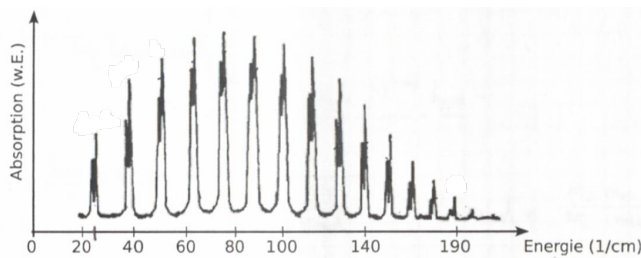
## Rotationsspektroskopie

Markus Lippitz

28. September 2020

### 4.1 Rotationsspektroskopie

Vom Molekül  $^1\text{H}^{127}\text{I}$  wurde folgendes Rotationsspektrum gemessen:



- (a) Bestimmen Sie aus diesem Spektrum in der Näherung des starren Rotators Rotationskonstante, Trägheitsmoment und Bindungslänge des Moleküls. Wie oft pro Sekunde rotiert das Molekül bei  $J = 0$ ,  $J = 1$  und  $J = 5$ ?
- (b) Berechnen Sie die Intensitäten einiger Rotationslinien unter der Annahme, dass das Spektrum bei einer Temperatur von 680 K gemessen wurde. Vergleichen Sie die berechneten mit den gemessenen Intensitäten.
- (c) In der Näherung des nicht-starren Rotators: Bestimmen Sie die Dehnungskonstante aus dem Rotationsspektrum. Berechnen Sie damit die Federkonstante des HI-Moleküls.

### 4.2 Rotationsspektren

a) An welchen Molekülen könnte man gemäß der Auswahlregeln für Rotationsspektren ein reines Mikrowellen-Rotationsspektrum beobachten:  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{CS}_2$ ?

b) Bestimmen Sie aus diesem Spektrum im Rahmen der Näherung des starren Rotators (a) die Rotationskonstante B (b) das Trägheitsmoment



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

$\theta$  (c) die Bindungslänge  $R$  des Moleküls (d) die Zahl der Rotationen pro Sekunde für  $J=0$ ,  $J=1$  und  $J=5$  c) Berechnen Sie die Intensitäten der Rotationslinien unter Annahme einer Boltzmann-Verteilung und vergleichen Sie die berechneten mit den gemessenen Intensitäten. Normieren Sie dabei auf den ersten Peak und gehen Sie von einer Temperatur  $T = 680 \text{ K}$  aus. Vernachlässigen Sie bei der Berechnung die Abhängigkeit vom Übergangsdipolmoment. Wichtig: Bei dem mit (\*) gekennzeichneten Peak handelt es sich um den Übergang von  $J = 1$  auf  $J = 2$ . 1 Besonders bei höheren Werten der Quantenzahl  $J$  spielen auch Dehnungseffekte eine Rolle und die Bindung kann nicht mehr als vollkommen starr betrachtet werden (nicht-starrer Rotator). d) Zeigen Sie zunächst, dass sich die Rotationsenergie im Falle eines nicht-starren Rotators schreiben lässt als: mit der bekannten Rotationskonstante  $B$  und der Dehnungskonstante  $D = \frac{3}{4} \left( \frac{k}{R_0^3} \right)$  ( $k$ : Federkonstante,  $\theta$ : Trägheitsmoment,  $R_0$ : Gleichgewichtsabstand der Atome,  $c$ : Lichtgeschwindigkeit). Hinweis: Drücken Sie dazu zunächst mit Hilfe des aus der klassischen Mechanik resultierenden Kräftegleichgewichts bei der Rotation die Rotationsenergie des Systems als Funktion des Drehimpulses  $L$ , der reduzierten Masse  $m_r$ , der Federkonstante  $k$  und des Gleichgewichtssabstandes  $R_0$  aus. Nehmen Sie dabei an, dass die Abweichung vom Gleichgewichtsabstand  $\Delta R = R - R_0$  sehr klein im Vergleich zu  $R_0$  sei. Ersetzen Sie schließlich den Drehimpuls  $L$  durch den entsprechenden quantenmechanischen Ausdruck. e) Bestimmen Sie nun die Dehnungskonstante aus dem Rotationsspektrum und berechnen Sie damit die Federkonstante des HI-Moleküls.

# Chapter 5

## Vibrationsspektroskopie

Markus Lippitz  
28. September 2020

### 5.1 Anharmonischer Oszillator

Die Schwingungsbewegung der Atomkerne in Molekülen kann in vielen Fällen durch harmonische Oszillatoren modelliert werden. Bei höheren Anregungsenergien wird diese Näherung zunehmend schlechter, weil das Potential von der Parabel abweicht. Eine Alternative zur harmonischen Näherung ist das Morsepotential,

$$U(R) = U_0 \cdot \left(1 - e^{-\beta(R-R_0)}\right)^2.$$

Die Wahl der Parameter  $U_0$ ,  $R_0$  und  $\beta$  muss an das jeweilige Molekül angepasst werden.

- (a) Formen Sie den Ausdruck für  $U(R)$  um und zeigen Sie, dass das Morsepotential als Summe eines kurzreichweitigen repulsiven und eines langreichweitigen attraktiven Anteils dargestellt werden kann.
- (b) Zeigen Sie, dass  $R_0$  dem Gleichgewichtszustand entspricht. Welchen Wert nimmt das Potential für den Grenzfall  $R \rightarrow \infty$  an? Welche Rolle spielen die Parameter  $\beta$  und  $U_0$ ?
- (c) Zeigen Sie, dass das Morsepotential um den Gleichgewichtsabstand  $R \approx R_0$  harmonisch genähert werden kann. Wie lautet die Kraftkonstante  $K = m\omega^2$  des genäherten Potentials?
- (d) Die Eigenenergien im Morsepotential sind gegeben durch

$$E_n = \hbar\omega_0 \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar^2\omega_0^2}{4U_0} \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right)^2$$

Wieviele gebundene Zustände gibt es? Bestimmen Sie die Parameter  $\beta$  und  $U_0$  für Wasserstoff (Kraftkonstante  $K = 573\text{N/m}$ , Dissoziationsenergie  $U_d = 4.52\text{eV}$  und Gleichgewichtsabstand  $R_e = 74\text{pm}$ ).



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

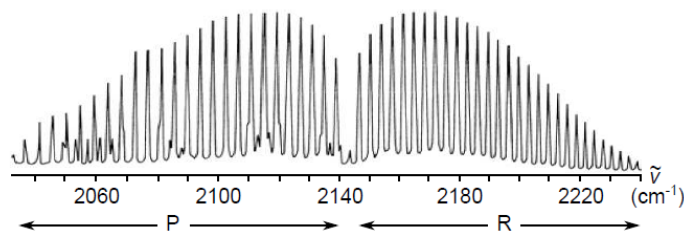
## 5.2 Schwingungsspektroskopie

Welche der folgenden Moleküle zeigen IR-aktive Schwingungsmoden (jeweils mit Begründung):  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HD}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{BeCl}_2$  (linear),  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ?

## 5.3 Rotations- und Schwingungsspektrum von CO

ML14

Am Beispiel von Kohlenmonoxid wollen wir genauer auf die Struktur der Schwingungsspektren von zweiatomigen Molekülen eingehen. Das CO-Molekül hat eine Bindungslänge von  $R_0 = 1.13 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . Betrachten Sie das unten abgebildete Absorptionsspektrum von CO-Gas bei Raumtemperatur (Quelle: Haken-Wolf). Gezeigt sind Übergänge zwischen verschiedenen Rotationszuständen um den Vibrationsübergang  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$  innerhalb des elektronischen Grundzustandes. Die fehlende Linie bei  $\nu_0 = 2143 \text{ cm}^{-1}$  entspricht dem Rotationsübergang  $k = 0 \rightarrow k = 0$ .



- Bestimmen Sie aus der Frequenz der fehlenden Linie die Federkonstante  $D$  des Moleküls.
- Ordnen Sie ausgehend von der Auswahlregel für Rotationsübergänge die Linien des R- und P-Zweigs den erlaubten Übergängen zu. Wie kommen die unterschiedlichen Intensitäten der Linien zustande? Welcher Rotationszustand ist bei Raumtemperatur am stärksten besetzt?
- Vergleichen Sie die Energieskalen für Rotation und Schwingung beim CO-Molekül (mit Rechnung). In welchem Wellenlängenbereich liegen die jeweiligen Übergänge?

## 5.4 Normalschwingungen von $\text{CO}_2$

- Bestimmen Sie die Eigenschwingungen des linearen Moleküls  $\text{CO}_2$  in einer einfachen Näherung. Nehmen Sie hierfür an, dass die Kerne bei Verschiebung entlang der Molekülachse mit der Federkonstante  $K_1$  und bei Verschiebung senkrecht zur Molekülachse mit der Federkonstante  $K_2$  aneinander koppeln. Stellen Sie die entsprechenden Bewegungsgleichung auf und bestimmen Sie aus dem Gleichungssystem die Eigenmoden und Eigenwerte in Abhängigkeit von den Massen und Federkonstanten. Zeichnen Sie schematisch die Eigenmoden in ein Diagramm ein. Wie verändert



sich dieses, wenn das Molekül asymmetrisch macht, also beispielsweise unterschiedliche Massen oder Federkonstanten für die beiden Sauerstoffatome wählt?

- (b) Wie läßt sich diese Näherung auf Wassermoleküle anwenden? (keine Rechnung)
- (c) Wie würden die Bewegungsgleichungen lauten, wenn man Verschiebungen entlang und quer zur Molekülachse nicht separieren könnte?

## 5.5 Schwingungsspektren

a) Welche der folgenden Moleküle zeigen im IR ein Schwingungsabsorptionsspektrum:  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ? Bei einer Messung an  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  findet man für die Frequenzen der ersten beiden Schwingungsübergänge  $1876,06\text{ cm}^{-1}$  ("Grundschiwingung") und  $3724,02\text{ cm}^{-1}$  (erster Oberton). Behandeln Sie  $\text{N}_2\text{O}$  im Rahmen des anharmonischen Oszillators und bestimmen Sie

- b) die Schwingungskonstante  $\nu_e$
- c) die Anharmonizitätskonstante  $x_e$
- d) die Nullpunktsenergie

Die maximal mögliche Schwingungsenergie des anharmonischen Oszillators kann analytisch berechnet werden, indem man im Ausdruck für die Schwingungsenergie die Quantenzahl als kontinuierliche Variable betrachtet.

e) Bestimmen Sie damit die Dissoziationsenergie  $D_0$  und vergleichen Sie diese mit dem gemessenen Wert von  $5,91\text{ eV}$ . Wodurch kommt die Abweichung zustande?

## 5.6 Heiße Banden

Das Iodmolekül  $\text{I}_2$  hat die Schwingungskonstante  $\nu_e = 215\text{ cm}^{-1}$  und die Anharmonizitätskonstante  $x_e = 0.003$  (anharmonischer Oszillator). Welches Intensitätsverhältnis zwischen der heißen Bande ( $\nu=1 \rightarrow \nu=2$ ) und der Grundschiwingungsbande ( $\nu=0 \rightarrow \nu=1$ ) erhält man bei  $T = 300\text{ K}$ ?

## 5.7 Schwingungsspektrum von Toluol

Welchen charakteristischen Schwingungen von Molekülgruppen entsprechen die in untenstehendem IR-Spektrum von Toluol gekennzeichneten Peaks bzw. Wellenzahlbereiche (A-D)?

(Quelle: <http://webbook.nist.gov/chemistry>)

## 5.8 Rotations-Schwingungsspektrum von $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$

Die experimentell für das  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ -Molekül gefundenen Strukturdaten sind: Bindungslänge  $r_e$ :  $127,5\text{ pm}$  Kraftkonstante der Bindung  $k$ :  $516,3\text{ Nm}$  Atommassen  $m$ :  $^1\text{H}$ :  $1,673 \cdot 10^{-27}\text{ kg}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ :  $58,066 \cdot 10^{-27}\text{ kg}$  Ermitteln Sie daraus unter Annahme eines harmonischen Oszillators bzw. eines starren Rotators (Vernachlässigung der Kopplung zwischen Rotation und Schwingung)

- a) die Nullpunktsenergie  $E_0$  für Schwingungen,
- b) die Rotationskonstante  $B$ ,
- c) die spektrale Lage (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der jeweils innersten drei Linien von P- und R-Zweig. Vernachlässigen Sie dabei die Effekte der Zentrifugal- und der Schwingungsdehnung.
- d) Wodurch kommen die Unterschiede zwischen dem in c) berechneten und einem tatsächlich gemessenen Spektrum zustande? Berücksichtigen Sie im Folgenden nun, dass die Rotationskonstante  $B$  aufgrund der Schwingungsdehnung von der Schwingungsquantenzahl  $v$  abhängt, d.h.  $B = B(v) (= B_v)$ . Vernachlässigen Sie  $n$
- e) Ermitteln Sie für die Grundschwingungsbande von  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  die Wellenzahl  $\nu(\text{JK})$  der Bandkante des R-Zweiges. Dabei ist JK derjenige der Werte von J, bei dem mit wachsendem J die Rotationslinien anfangen, auf der Wellenzahlskala umzukehren. Hinweis: Der Abstand der  $(J = 0)$ -Zustände der Schwingungsniveaus  $\nu = 0$  und  $\nu = 1$  von  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  beträgt  $\nu(1,0) = 2885,9 \text{ cm}^{-1}$ . Die Rotationskonstanten für  $\nu = 0$  und  $\nu = 1$  betragen  $B_0 =$  jedoch zur Vereinfachung die Dehnungskorrekturen höherer Ordnung als  $n = 1$  von  $[J \cdot (J + 1)] \cdot B_0$ .

# Chapter 6

## Raman-Spektroskopie

Markus Lippitz

28. September 2020

### 6.1 Ramanspektroskopie

- (a) Erklären Sie wie Raman-Streuung funktioniert. Benutzen Sie sowohl eine quantenmechanische Beschreibung (mit Übergängen zwischen Zuständen) als auch eine klassische (mit oszillierenden Ladungen).
- (b) Wie lauten die Auswahlregeln für Übergänge im Schwingungs- und im Rotations-Raman-Spektrum eines zweiatomigen Moleküls? Erläutern Sie anschaulich, wie diese zustande kommen. Skizzieren Sie das gesamte Raman-Spektrum eines zweiatomigen Moleküls und benennen Sie die Linien bzw. Zweige.
- (c) Welche der folgenden Moleküle zeigen Raman-aktive Schwingungsmoden (jeweils mit Begründung):  $N_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_3OH$ ,  $HD$ ,  $CCl_4$ ,  $CS_2$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $BeCl_2$  (linear),  $CH_3COCH_3$ ?

### 6.2 Kernspineinflüsse auf Rotations-Ramanspektren

a) Der gesamte Kernspin  $I_{ges}$  eines zweiatomigen homonuklearen Moleküls mit  $I_A = I_B = I$  ergibt sich durch Vektoraddition zu  $I_{ges} = 2I, 2I-1, \dots, 0$ . (1) Für ganzzahlige  $I$  sind die Kernspinzustände mit  $I_{ges} = 2I, 2I-2, \dots, 0$  (2) symmetrisch gegen Kernaustausch, die anderen antisymmetrisch. Bei halbzahligen  $I$  dagegen sind die symmetrischen Zustände  $I_{ges} = 2I, 2I-2, \dots, 1$ , (3) alle übrigen sind wiederum antisymmetrisch. Zeigen Sie, dass man aus der  $(2I_{ges} + 1)$ -fachen Entartung jedes Kernspinzustandes für das Verhältnis der statistischen Gewichte von antisymmetrischen ( $g_a$ ) zu symmetrischen Zuständen ( $g_s$ ) die allgemeine Formel  $g_a = I$  (4)  $g_s = I+1$  erhält.

b) Wasserstoff  $^1H$  besitzt einen Kernspin von  $I = 1/2$  und Sauerstoff  $^{16}O$  einen Kernspin von  $I = 0$ . Die elektronische Wellenfunktion des Grundzustandes von  $H_2$  hat positive, die von  $^{16}O_2$  negative Parität (Ortsanteil). Die Schwingungswellenfunktion besitzt in beiden Fällen positive Parität. Für die Parität der Rotationswellenfunktionen gilt  $(-1)^J$  mit der Rotationsquantenzahl  $J$ . Wie verhalten sich jeweils die Intensitäten aufeinanderfolgender Rotations-



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/) Lizenz.

Linien (d.h. solcher 16 Linien mit geradem zu solchen mit ungeradem J) für  $H_2$  bzw.  $O_2$ ?

### 6.3 Raman- und IR-Aktivität II

Im Infrarot-Absorptionsspektrum und im Raman-Spektrum eines Moleküls  $A_2B_2$  findet man die folgenden Linienintensitäten:  $cm^{-1}$  IR 3374 - 3287 sehr stark; PR-Struktur 1973 - 729 sehr stark, PQR-Struktur 612 - Raman stark - sehr stark - schwach. Auf welche Molekülstruktur schließen Sie aus diesen Daten? Weisen Sie die beobachteten Spektrallinien den einzelnen Schwingungsmoden zu und berücksichtigen Sie die bekannten Schwingungsfrequenzen häufig vorkommender Bindungen, um das Molekül  $A_2B_2$  schließlich zu identifizieren.

### 6.4 Raman- und IR-Spektren von $CO_2$

In untenstehender Abbildung sehen Sie eine schematische Darstellung des Schwingungs-IR- und des Schwingungs-Raman-Spektrums von  $CO_2$ , wobei die Rotationslinien vernachlässigt wurden. Weisen Sie den jeweiligen Linien die zugehörigen Normalschwingungen des  $CO_2$ -Moleküls zu und begründen Sie, warum diese jeweils IR- oder Raman-aktiv sind.

### 6.5 Raman-Spektroskopie

Betrachten Sie folgendes Ramanspektrum: a) Bei welcher Temperatur wurde dieses Spektrum aufgenommen? b) Ordnen Sie den Peaks die jeweiligen Schwingungen zu.

c) Bei der Anregung eines Moleküls mit einem Laser einer bestimmten Wellenlänge erhalten Sie folgendes Fluoreszenzspektrum: Wie können Sie überprüfen, ob der Peak in der Fluoreszenz ein Raman-Peak oder eine Charakteristik der Fluoreszenz ist?

# Chapter 7

## Elektronische Spektroskopie

Markus Lippitz  
28. September 2020

### 7.1 Franck-Condon-Prinzip

Es sollen die vibronischen Übergänge eines Moleküls vom elektronischen Grundzustand  $S_0$  in einen Schwingungszustand des ersten angeregten elektronischen Niveaus  $S_1$  betrachtet werden. Die Schwingungszustände werden in harmonischer Näherung beschrieben. Der  $S_1 \leftarrow S_0$  ( $1 \leftarrow 0$ )

Übergang liege bei  $15680\text{cm}^{-1}$  (welche Wellenlänge und Farbe ist das?) und der Abstand zweier

(b) Berechnen Sie die spektrale Position der Übergänge  $S_1 \leftarrow S_0(n \leftarrow 0)$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$

(c) Wodurch wird die Wahrscheinlichkeit für einen vibronischen Übergang bestimmt? Die Eigenfunktionen der Schrödingergleichung für den harmonischen Oszillator lauten (bis auf einen Vorfaktor): sind die Hermite'schen Polynome.

(d) Geben Sie die Überlappintegrale für die Übergänge  $S_1 \leftarrow S_0(n \leftarrow 0)$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots, m$  an.

(e) Man erhält für die relative Intensität  $I(n)$  dieser Übergänge die folgende Poissonverteilung:  $S_n n!$ . Berechnen Sie für  $S = 4.5$  die relativen Intensitäten der ersten 8 Linien im Spektrum und skizzieren Sie dieses mit Hilfe der Ergebnisse aus Teilaufgabe (b). Welche Bedeutung könnte der Parameter  $S$  haben?

### 7.2 Franck-Condon-Prinzip I

a) Erklären Sie kurz die Begriffe Born-Oppenheimer-Näherung und Franck-Condon-Prinzip. b) Wodurch wird die Wahrscheinlichkeit für einen vibronischen Übergang (z.B.  $S_1 \leftarrow S_0$  ( $m \leftarrow 0$ )) bestimmt? Die Schwingungsfrequenz des Kohlenmonooxids CO im Grundzustand beobachtet man im Infrarot-

Absorptionsspektrum bei Zimmertemperatur bei  $155\text{ nm}$  und weist eine Schwingungsprogression mit einem Bandenabstand von  $1480\text{cm}^{-1}$  auf. Jede Schwingungsbande besteht aus rot-abschattierten P-, Q- und R-Zweigen, aus deren Analyse an die Rotationskonstanten  $B' = 1,61\text{cm}^{-1}$  im angeregten



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

und  $B_{\text{doubleprime}} = 1,93 \text{ cm}^{-1}$  im Grundzustand gewinnt. Verwenden Sie zur Behandlung der Molekül-Vibration die harmonische Näherung mit dem parabolischen Potential:  $V(r) = k_2 (R - R_e)^2$  (1) Gehen Sie bei der Rotation zudem von einem starren Rotator aus.

c) Berechnen Sie aus den gegebenen Daten die mittleren Kernabstände  $R_{\text{doubleprime}}$  und  $R_{\text{prime}}$  für den elektronischen Grundzustand und den angeregten Zustand, sowie die beiden jeweiligen Kraftkonstanten  $k_{\text{doubleprime}}$  und  $k_{\text{prime}}$  der molekularen Bindung.

d) Skizzieren Sie mit den Ergebnissen aus Teilaufgabe c) ein vereinfachtes Schema für die Potentialkurven der beiden Zustände. Zeichnen Sie dazu die Graphen der beiden harmonischen Potentiale maßstabsgetreu in ein Diagramm. Zeichnen Sie auch die ersten drei Vibrationszustände des elektronisch angeregten Zustandes ein.

e) Ermitteln Sie nun anhand der Skizze aus Teilaufgabe d) mit Hilfe des Franck-Condon-Prinzips die stärksten vibronischen Übergänge des Spektrums.

### 7.3 Lumineszenz

(a) Welchen physikalischen Vorgang beschreibt der Begriff Lumineszenz?

Inwiefern unterscheidet sich Lumineszenz von Streuung von Licht an Materie?

(b) Denken Sie sich ein einfaches Experiment aus, mit dem man das Fluoreszenzspektrum eines Farbstoffs messen könnte (schematisch).

(c) Ein Molekül fluoresziert bei 400 nm mit einer Halbwertszeit von 1 ns durch den Übergang  $S^* \rightarrow S$ . Es phosphoresziert bei 500 nm durch den Übergang  $T \rightarrow S$ . Wenn das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten für stimulierte Emission der beiden Übergänge  $\frac{P(S^* \rightarrow S)}{P(T \rightarrow S)} = 10^5$  beträgt, wie lange ist dann die Halbwertszeit der Phosphoreszenz?

*Hinweis: Informieren Sie sich über die sogenannten Einstein-Koeffizienten für stimulierte und spontane Emission. Inwiefern besteht ein Zusammenhang zwischen den Einstein-Koeffizienten und Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzhalbwertszeiten?*

(d) Sie möchten die Farbe eines Polyen-Farbstoffs verändern. Würden Sie das Polyen dazu verlängern oder verkürzen und begründen Sie Ihre Wahl? Würde sich die Farbe ins rötliche oder bläuliche verschieben?

### 7.4 Quiz zur Molekülphysik

Prüfen Sie, ob folgende Aussagen korrekt sind und begründen Sie Ihre Antwort.

*Hinweis: Jede Teilaufgabe gibt einen halben Punkt.*

(a)  $O_2^+ : (1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g)^1$

Aus der gegebenen Elektronenkonfiguration folgt das Termsymbol  $^1\Pi_u$ .

- (b) Bei der Hybridisierung werden die Wellenfunktionen von zwei Energie-entarteten Zuständen gemischt.
- (c) Die J-Werte eines Übergangs im Rotationsspektrum können bestimmt werden durch die Aufspaltung der Linien im elektrischen Feld.
- (d) Bei Änderung des Schwingungszustand eines Moleküls ändert sich immer auch der Rotationszustand.
- (e) Wenn die Normalschwingungen von Benzol in der Gasphase untersucht werden sollen, müssen sowohl IR- als auch Raman-Spektren gemessen werden.
- (f) Aus dem Intensitätswechsel im Rotations-Ramanspektrum eines homonuklearen zweiatomigen Moleküls kann die Kernspin-Quantenzahl bestimmt werden.
- (g) Bei elektronischen Anregungen beeinflusst die Änderung des Kernabstands im Molekül nur die Intensitätsverhältnisse der verschiedenen vibronischen Banden.
- (h) Das Fluoreszenzspektrum eines Moleküls ist das exakte Spiegelbild des Absorptionsspektrums.