

Besprechung am 11.11.2016

Übungsblatt 3

Aufgabe 1 – Starrer Rotator

Das Rotationsspektrum von $^{79}\text{Br}-^{19}\text{F}$ zeigt eine Serie von Linien mit einem gleichmäßigen Abstand von $0,71433\text{ cm}^{-1}$.

- Zeigen Sie allgemein, dass der energetische Abstand zwischen zwei Linien im Spektrum eines starren Rotators nur von der Rotationskonstante B abhängt. Berechnen Sie hierzu zunächst die Lage der jeweiligen Spektrallinien.
- Berechnen Sie die Rotationskonstante B , das Trägheitsmoment I und die Bindungslänge R des Moleküls.
- Ermitteln Sie die Wellenzahl des Übergangs $J = 5 \leftarrow J = 4$.
- Identifizieren Sie den Übergang, dem bei 355 K die stärkste Spektrallinie entspricht.
- Berechnen Sie die Zahl der Rotationen pro Sekunde für ein BrF-Molekül i) im Zustand $J = 0$, ii) im Zustand $J = 1$ und iii) im Zustand $J = 10$.

Aufgabe 2 – Auswahlregeln der Spektroskopie

Das Übergangsdipolmoment für einen Rotationsübergang ist gegeben durch

$$\mu = \langle Y_{l',m'} | \hat{\mu} | Y_{l'',m''} \rangle = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l',m'}(\theta, \varphi)^* \cdot \hat{\mu} \cdot Y_{l'',m''}(\theta, \varphi) \cdot \sin(\theta) d\theta d\varphi$$

Die einzelnen Komponenten des elektrischen Dipolmomentoperators $\hat{\mu}$, können in Kugelkoordinaten als Funktion vom Betrag des Vektors (μ_0) und der Winkel θ und φ geschrieben werden und lauten:

$$\begin{aligned}\hat{\mu}_x &= \mu_0 \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \\ \hat{\mu}_y &= \mu_0 \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \\ \hat{\mu}_z &= \mu_0 \cdot \cos(\theta)\end{aligned}$$

Dabei wird die Molekülachse als z-Achse definiert. Die Komponenten des Übergangsdipolmoment lassen sich dann wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned}\mu_x &= \mu_0 \langle Y_{l',m'} | \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) | Y_{l'',m''} \rangle \\ \mu_y &= \mu_0 \langle Y_{l',m'} | \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) | Y_{l'',m''} \rangle \\ \mu_z &= \mu_0 \langle Y_{l',m'} | \cos(\theta) | Y_{l'',m''} \rangle\end{aligned}$$

Berechnen Sie das Übergangsdipolmoment $\mu = \langle Y_{2,0} | \hat{\mu} | Y_{0,0} \rangle$ für die z-Komponente und entscheiden Sie anhand Ihres Ergebnisses, ob dieser Übergang erlaubt ist. Was gilt für die x- und y-Komponente des Übergangsdipolmoments?

Hinweis: Die Kugelflächenfunktionen lauten (siehe Seite 2):

Besprechung am 11.11.2016

$$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos(\theta)$$

$$Y_{2,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \cdot (3 \cos^2(\theta) - 1)$$

Aufgabe 3 – Nicht-starrer Rotator

Die Energie eines nichtstarr rotierenden Moleküls kann mit Hilfe der Rotationskonstante B und der Zentrifugaldehnungskonstante D durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\varepsilon_J = \frac{E_J}{hc} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad [cm^{-1}]$$

Der Übergang zwischen zwei benachbarten Rotationsniveaus ergibt sich daraus zu:

$$\tilde{\nu}_{J+1 \leftarrow J} = \varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \quad [cm^{-1}]$$

- a) Leiten Sie diesen Ausdruck aus der Gleichung für die einzelnen Energieniveaus her.

Das Mikrowellen-Rotationsspektrum von $H^{79}Br$ weist bei $84,544 \text{ cm}^{-1}$, $101,355 \text{ cm}^{-1}$ und $118,112 \text{ cm}^{-1}$ drei aufeinanderfolgende Linien auf.

- b) Ordnen Sie den Spektrallinien die jeweiligen Rotationsübergänge ($J+1 \leftarrow J$) zu.
Hinweis: Hier kann der Rotator in erster Näherung als starr angenommen werden.
- c) Berechnen Sie die Rotationskonstante B , sowie die Zentrifugaldehnungskonstante D .
- d) Bestimmen Sie die Bindungslänge und näherungsweise die Schwingungsfrequenz des Moleküls.
- e) Wie verhalten sich die Spektrallinien eines nicht-starren Rotators im Vergleich zum starren Rotator?