

# Lösung zu Übung 8

## Aufgabe 1

- 1.1 Vibrationswellenzahl: in der Mitte der „Lücke“ des Spektrums, also  
 $\tilde{\nu}_{vib} \approx 2885 \text{ cm}^{-1}$   
 (genauer Wert:  $2885,9775 \text{ cm}^{-1}$ )  
 entspricht einer Vibrationsfrequenz von  
 $\nu_{vib} = 8,65 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$

Abstand der mittleren beiden (Doppel)peaks =  $4B = 41 \text{ cm}^{-1}$   
 $\Rightarrow B = 10,3 \text{ cm}^{-1}$  (genauer:  $10,44025 \text{ cm}^{-1}$ )

$$B = \frac{h^2}{2Ihc} \Rightarrow I = \frac{h}{8\pi^2 c B} = \mu R_e^2$$

$$\Rightarrow R_e = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c B \mu}} = 1,29 \text{ \AA}$$

(genauer Wert:  $1,2746 \text{ \AA}$ )

- 1.2 Benötigt werden drei Werte von  $\tilde{\nu}_{vib}$  und  $B$  für  $^{35}\text{Cl}$ .

• Wegen  $\tilde{\nu}_{vib} \sim 1/\sqrt{\mu}$  gilt  
 $\tilde{\nu}_{vib}^{(37)} = \tilde{\nu}_{vib}^{(35)} \sqrt{\mu^{(35)}/\mu^{(37)}} = \dots = \tilde{\nu}_{vib}^{(35)} \sqrt{\frac{35}{37}} = 2882,8 \text{ cm}^{-1}$

• Wegen  $B \sim 1/\mu$  gilt.  
 $B^{(37)} = B^{(35)} \mu^{(35)}/\mu^{(37)} = B^{(35)} \frac{35}{37} = 10,28 \text{ cm}^{-1}$

$$\left. \begin{aligned} \Delta E^{(35)} &= \tilde{\nu}_{vib}^{(35)} + 2B^{(35)} \\ \Delta E^{(37)} &= \tilde{\nu}_{vib}^{(37)} + 2B^{(37)} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta \Delta E = \dots = 2,2 \text{ cm}^{-1}$$

- 1.3 Im angeregten Vibrationszustand  $v=1$  ist der (Durchschnitts-)Abstand zwischen den Atomen größer als im Vibrationsgrundzustand  $v=0$ . Daher ist für  $v=1$  die Rotationskonstante  $B$  – und damit der Abstand zwischen den Rotationsniveaus – kleiner als für  $v=0$ . Anhand der obigen Skizze kann man sich überzeugen, daß dann die äußeren Linien stärker nach links verschoben werden als die inneren.

## Aufgabe 2

- 2.1  $\tilde{\nu}_{vib} = 2142 \text{ cm}^{-1}$  (Mitte der Lücke)  
 (Tabellenwert:  $\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_0 = 2143,27 \text{ cm}^{-1}$ )  
 $\nu_{vib} = c \tilde{\nu}_{vib} = 6,42 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$

- 2.2  $B \approx 1,9 \text{ cm}^{-1}$ : OK!  
 (=  $\frac{1}{4}$  Abstand der beiden Peaks links und rechts von der Lücke)

- 2.3 Intensität  $\sim g_J e^{-E_J/kT}$   
 $= (2J+1) e^{-\frac{hcB}{kT} J(J+1)}$

- 2.4  $\frac{d}{dJ}$  Intensität  
 $\sim 2 e^{-\frac{hcB}{kT} J(J+1)} + (2J+1) e^{-\frac{hcB}{kT} J(J+1)} \left(-\frac{hcB}{kT}\right) (2J+1)$   
 $= -e^{-\frac{hcB}{kT}} \left[ \frac{hcB}{kT} (J^2 + J + \frac{1}{4} - \frac{kT}{2hcB}) \right]$   
 $= 0$  falls

$$J = \frac{1}{2} \left( -1 \pm \sqrt{1 - 4 \left( \frac{1}{4} - \frac{kT}{2hcB} \right)} \right)$$

$$= -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{kT}{2hcB}} =: J_{max}$$

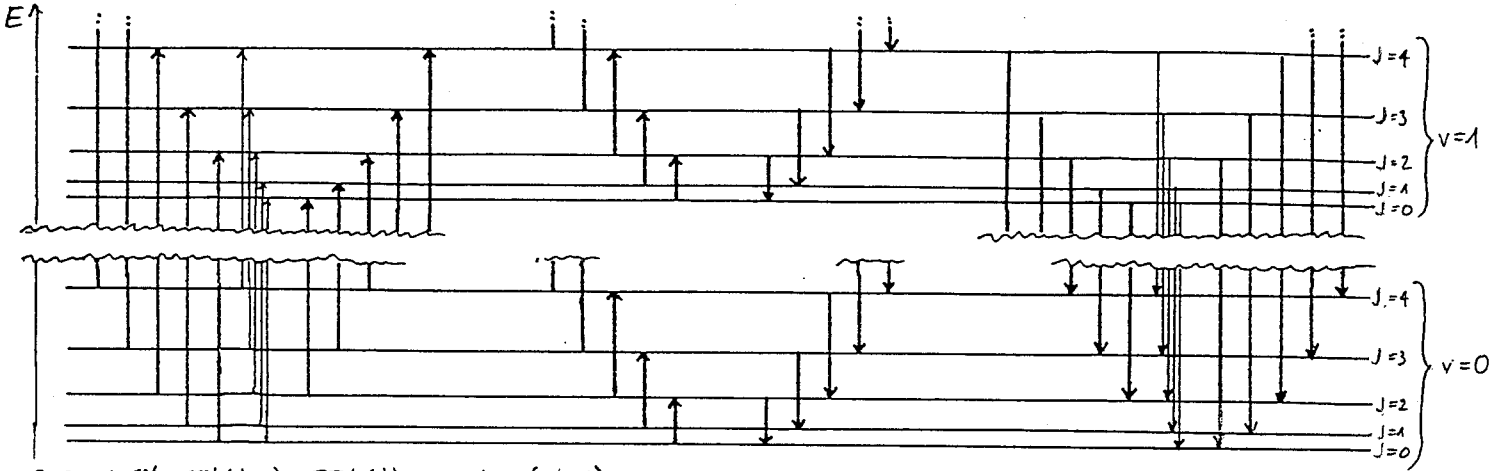
- 2.5  $T = \frac{2hcB}{k} \left( J_{max} + \frac{1}{2} \right)^2$   
 Aus  $J_{max} = 7$  und  $B = 1,9 \text{ cm}^{-1}$   
 folgt  $T \approx 307 \text{ K}$

## Aufgabe 3

Siehe Rückseite!

# Aufgabe 3

3.1

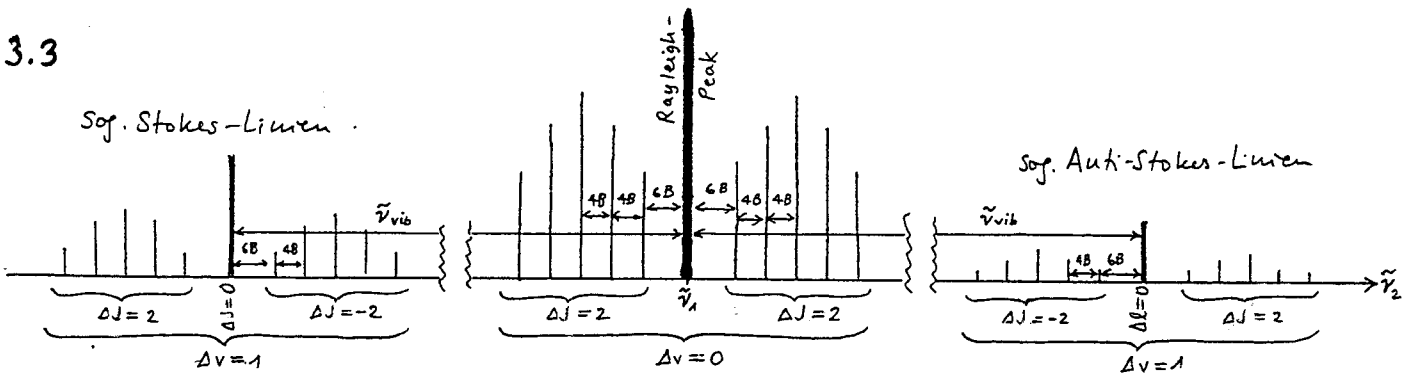


3.2  $\Delta E^{rot} = E^{rot}(J+2) - E^{rot}(J) = \dots = hcB(4J+6)$

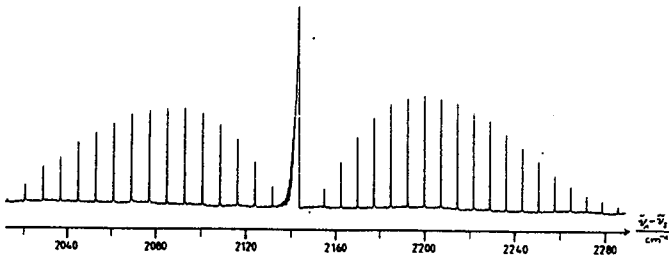
3.3

Soj. Stokes-Linien

Soj. Anti-Stokes-Linien



$v=1 \rightarrow 0$  - Stokes-Raman-Spektrum von CO



Ans: J.M.HOLLAS, Modern Spectroscopy, Wiley 1987, p. 127