

Übung 9

1 – Schwingungsspektroskopie

- a) Betrachten Sie das Molekül NO_2 . Bestimmen Sie die Anzahl der Vibrationsfreiheitsgrade über die Anzahl der Gesamtfreiheitsgrade, skizzieren Sie die möglichen Schwingungen und ordnen sie diese nach ihrer energetischen Reihenfolge. Schätzen Sie ab, welche der Schwingungen mittels IR-Spektroskopie detektierbar sind, indem Sie die ggf vorliegende Änderung des Dipolmoments während der Schwingung betrachten. Überprüfen Sie ihre Aussagen diesbezüglich mithilfe der zugehörigen Charaktertafel, welche sie der einschlägigen Literatur entnehmen können.
- b) Wiederholen Sie Aufgabenteil a) für das Molekül Cl_2 .

2 – Birge–Sponer-Plot

In einem Birge–Sponer-Plot werden die energetischen Abstände ΔE benachbarter Schwingungsniveaus über die Quantenzahl v aufgetragen. Durch Extrapolation auf $\Delta E = 0$ lässt sich näherungsweise die Dissoziationsenergie des Moleküls bestimmen. Für die energetische Lage der Vibrationsniveaus G_v über dem Minimum der Potentialkurve des jeweiligen elektronischen Niveaus gilt näherungsweise:

$$G_v = \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (1)$$

- a) Bestimmen Sie einen Ausdruck für den energetischen Abstand zweier beliebiger benachbarter Niveaus!
- b) Tabelle 1 zeigt die Frequenzen der Übergänge vom Grundzustand in die Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten Zustandes ${}^3\Sigma_u^-$. Bestimmen Sie die Dissoziationsenergie des ersten angeregten Zustandes von O_2 , unter Verwendung der ersten 5 Frequenzen aus Tabelle 1 und einer

linearen Extrapolation, wie sie häufig in einem Birge-Sponer-Plot Anwendung findet.

- c) Berücksichtigen Sie nun alle in Tabelle 1 angegebenen Übergänge. Es zeigt sich eine signifikante Abweichung vom linearen Verhalten. Wie erklären Sie die Abweichung? Berechnen Sie die Dissoziationsenergie durch Extrapolation über ein quadratisches Polynom!

Tabelle 1: *Frequenzen der Übergänge vom Grundzustand in die Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten Zustandes ${}^3\Sigma_u^-$.*

E [cm^{-1}]
50063
50725
51369
51989
52579
53143
53680
54177
54642
55078
55460
55803
56107
56360
56570