

Aufgabe 1 (10 Punkte)

- Wie lautet die Formel für die quantisierten Energieniveaus eines linearen starren Rotators?
- Welche Auswahlregeln gelten für reine Rotationsübergänge in der Mikrowellen-Spektroskopie, welche in der Raman-Spektroskopie?
- Welche der folgenden Moleküle sollten in einer Mikrowellen-Messung bzw. in einem Raman-Experiment ein Rotationsspektrum zeigen: CO, H₂, C₂H₂, SO₂, CO₂?

Aufgabe 2 (10 Punkte)

Der Abstand der beiden Atome im Molekül ¹²C¹⁶O beträgt 112,8 pm. Nehmen Sie an, dass das Modell des starren linearen Rotators gilt.

- Bei welcher Wellenzahl erwarten Sie den Übergang (J = 3) → (J = 4)?
- Um wieviel cm⁻¹ verschiebt sich dieser Übergang im Isotopomer ¹³C¹⁶O unter der Annahme, dass sich der Abstand der Atome nicht ändert?
- Welches Rotationsniveau J hat in ¹²C¹⁶O bei einer Temperatur von 295 K die größte Besetzung?

Aufgabe 3 (20 Punkte)

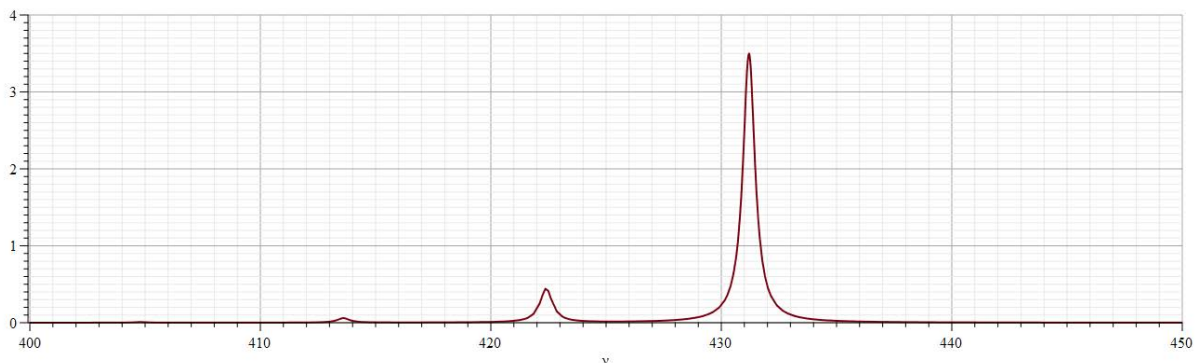
Betrachten Sie eine molekulare Streckschwingung, deren Potentialkurve entlang der entsprechenden Normalkoordinate gut durch ein Morsepotential

$$V(R) = D[1 - \exp(-b(R - R_0))]^2$$

beschrieben wird.

- Skizzieren Sie den Verlauf dieser Potentialkurve. Welche anschauliche Bedeutung haben die Parameter D und R₀? Zeichnen Sie diese in Ihr Diagramm ein.
- Wie lautet die Formel für die Energieniveaus eines solchen Oszillators?

Das Bild zeigt einen Ausschnitt aus dem (simulierten) IR-Spektrum eines solchen Oszillators in Lösung, d.h. ohne Rotationsfeinstruktur (ν = Wellenzahlen in Einheiten von cm⁻¹).



- Ordnen Sie den drei Banden die Quantenzahlen von Anfangs- und Endzustand zu.
- Berechnen Sie aus den Wellenzahlen der Bandenmaxima die Parameter der Energieformel.

Aufgabe 4 (5 Punkte)

Ein Molekül zeigt im IR-Spektrum eine Bande bei 955 cm⁻¹. Nehmen Sie an, dass diese Mode auch Raman-aktiv ist. Bei welcher Wellenlänge erwarten Sie die Stokes-Linie für diese Mode, wenn ein He-Ne Laser (bei 632,8 nm) zur Anregung benutzt wird? Bei welcher Wellenlänge tritt die Anti-Stokes-Linie auf?

Aufgabe 5 (5 Punkte)

Das Ion eines Übergangsmetallatoms habe eine d^5 Elektronenkonfiguration.

- Wie viele Wellenfunktionen entstehen aus dieser Konfiguration?
- Welches Termsymbol hat der Grundzustand dieses Atoms im Vakuum? Wie groß ist der Entartungsgrad dieses Zustandes.

Theorie-Teil

Aufgabe 6 (6 Punkte)

Finden Sie die Eigenwerte der folgenden beiden Matrizen. (Hinweis: Überlegen Sie, was mit den Eigenwerten passiert, wenn Sie in einer Matrix zwei Zeilen und die entsprechenden beiden Spalten vertauschen)

$$M_1 = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 4 \end{pmatrix} \quad M_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 4 \end{pmatrix}$$

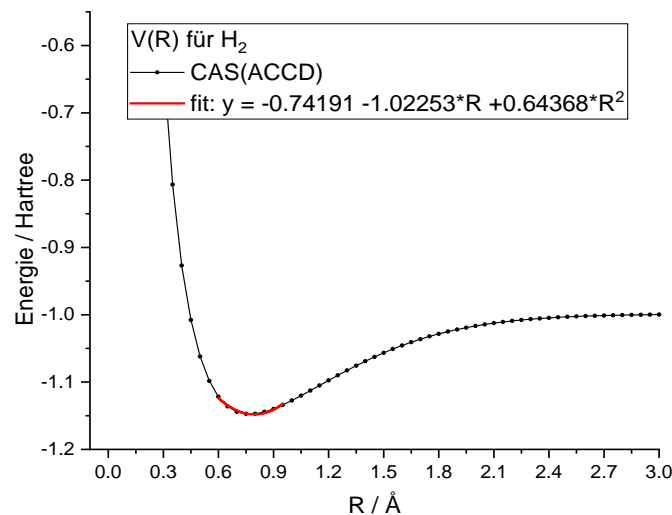
Aufgabe 7 (9 Punkte)

Geben Sie zu jeder der folgenden Matrizen an, ob sie a) unitär, b) hermiteisch, c) diagonal sind? Begründen Sie Ihre Entscheidung jeweils kurz.

$$A_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} ; \quad A_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} ; \quad A_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Aufgabe 8 (15 Punkte)

Die Abbildung zeigt die Potentialkurve für H_2 , die mit einem aufwendigen ab-initio Verfahren punktweise berechnet wurde. Die Energie (in Hartree-Einheiten) ist gegen den Bindungsabstand (in Angstrom) gezeichnet. Das rote Kurvenstück ist ein Fit mit einem Polynom zweiter Ordnung im Bereich des Minimums. Die Formel finden Sie im Bild.



- Finden Sie mit Hilfe der analytischen Fitfunktion den Gleichgewichtsabstand.
- Berechnen Sie die Kraftkonstante am Minimum.
- Wie groß wäre demnach die Schwingungsfrequenz des H_2 -Moleküls?

Aufgabe 9 (10 Punkte)

Bilden Sie die Exponentialfunktion der Matrix B :

$$C = \exp(B) \quad ; B = \begin{pmatrix} 0 & x \\ x & 0 \end{pmatrix}$$

Aufgabe 10 (10 Punkte)

Das Hartree-Fock Verfahren ist eines der populärsten Verfahren, um Näherungswellenfunktionen für Moleküle zu optimieren:

- a) Welchen Ansatz macht man für die Wellenfunktion?
- b) Warum kann man nicht einfach ein Produkt von Orbitalen nehmen?
- c) Welche anschauliche Bedeutung haben die Energien der kanonischen Hartree-Fock Orbitale?

Angaben: $\hbar = 1.055 \cdot 10^{-34}$ [Js]; $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ [Js]; $c = 2,998 \cdot 10^8$ [m/s]; $amu = 1,661 \cdot 10^{-27}$ [kg]; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ [mol⁻¹]; $k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23}$ [J/K]; Molare Massen H: 1,0078 [g/mol]; ¹⁶O: 15,9949 [g/mol]; ¹³C: 13,0034 [g/mol]; 1 Hartree = $4.3597482 \times 10^{-18}$ J.