

**Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg**

**Lösungen zum Übungsblatt 11
zur Vorlesung Physikalische Chemie II
WS 2012/13 Prof. E. Bartsch**

11.1 L Um eine Vorstellung von der Empfindlichkeit eines Rastertunnelmikroskops zu erhalten, wollen wir die Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms über das Modell eines eindimensionalen Potentialtopfs abschätzen, der von einer Barriere endlicher Höhe V_0 und Breite a begrenzt ist. Wir nehmen an, dass die Wellenfunktion des Elektrons zwischen der Spitze und der Oberfläche, d.h. innerhalb der Barriere, durch

$$\psi = D \exp(-k_{II}x) \quad \text{mit} \quad k_{II} = \left[2m_e (V_0 - E) / \hbar^2 \right]^{1/2}$$

beschrieben werden kann (m_e = Masse des Elektrons). Der Tunnelstrom I sei proportional zur Tunnelwahrscheinlichkeit.

a) Wie groß ist das Verhältnis der Ströme, wenn sich der Abstand der Spitze von der Probe von 0.2 nm auf 0.3 nm verändert? Die Größe $(V_0 - E)$ (=Austrittsarbeit) ist 2.5 eV.

b) Ein Wissenschaftler möchte ein Protonen-Tunnelmikroskop entwickeln. Um welchen Faktor ändert sich der Tunnelstrom bei einer Barrierenbreite von 0.2 nm, wenn anstelle von Elektronen Protonen verwendet werden?

Lösung:

a) Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist gegeben durch:

$$T = 16\varepsilon(1-\varepsilon)\exp(-2k_{II}a) \quad \varepsilon = E/V_0$$

Das Verhältnis der Ströme ist somit

$$\frac{I(a = 0.3 \text{ nm})}{I(a = 0.2 \text{ nm})} = \frac{T(a = 0.3 \text{ nm})}{T(a = 0.2 \text{ nm})} = \frac{16\varepsilon(1-\varepsilon)\exp(-2k_{II} \cdot 0.3 \text{ nm})}{16\varepsilon(1-\varepsilon)\exp(-2k_{II} \cdot 0.2 \text{ nm})}$$

$$\frac{I(a = 0.3 \text{ nm})}{I(a = 0.2 \text{ nm})} = \exp(-2k_{II} \cdot (0.3 - 0.2 \text{ nm})) = \exp\left(-2\sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(V_0 - E)} \cdot 0.1 \text{ nm}\right)$$

$$= \exp\left(-2\sqrt{\frac{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}{(1 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^2} \cdot 2.5 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot 0.1 \cdot 10^{-9} \text{ m}}\right) =$$

$$= \exp\left(-2\sqrt{7.3 \cdot 10^{19} \frac{\cancel{\text{kg}}}{\cancel{\text{kg}} \text{ m}^2 \cancel{\text{s}}^2 \cancel{\text{s}}^2} \cdot \cancel{\text{J}} \cdot 0.1 \cdot 10^{-9} \text{ m}}\right) =$$

$$= \exp\left(-1.71 \cdot 10^{10} \cancel{\text{m}^{-1}} \cdot 0.1 \cdot 10^{-9} \text{ m}\right) = 0.18 = \frac{1}{5.5}$$

Der Tunnelstrom fällt um den Faktor 5.5 ab, ein Effekt der sehr gut messbar ist. Die Rastertunnelmikroskopie löst daher Höhenunterschiede im atomaren Bereich ($\sim 1 \text{ \AA}$) sehr gut auf.

b) Wir vergleichen den Tunnelstrom für Protonen mit dem für Elektronen:

$$\frac{I(\text{Proton})}{I(\text{Elektron})} = \frac{\exp\left(-2\sqrt{\frac{2m_p}{\hbar^2}(V_0 - E)} \cdot a\right)}{\exp\left(-2\sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(V_0 - E)} \cdot a\right)} = \exp\left(-2\sqrt{\frac{2(V_0 - E)}{\hbar^2}}(\sqrt{m_p} - \sqrt{m_e}) \cdot a\right) =$$

$$= \exp\left(-2\sqrt{\frac{2 \cdot 2.5 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{(1 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^2}}(\sqrt{1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} - \sqrt{9.11 \cdot 10^{-34} \text{ kg}}) \cdot 0.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}\right) =$$

$$= \exp\left(-1.79 \cdot 10^{25} \cdot \frac{1}{\cancel{\text{m}} \cdot \sqrt{\cancel{\text{kg}}}} \cdot 4.08 \cdot 10^{-14} \cdot \sqrt{\cancel{\text{kg}}} \cdot 0.2 \cdot 10^{-9} \cancel{\text{m}}\right) = \exp(-146) =$$

$$= 3.67 \cdot 10^{-64}$$

Der Wissenschaftler hätte vielleicht vorher diese Rechnung durchführen sollen! Dann hätte er die Aussichtslosigkeit seines Projektes erkannt.

11.2 L Aus der IR-Spektroskopie wird die Schwingungs-Grundfrequenz $\tilde{\nu}_0$ von $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ zu 2991 cm^{-1} bestimmt. Für $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ beobachtet man die Absorption von Strahlung bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}_0 = 2143 \text{ cm}^{-1}$.

a) Berechnen Sie unter der Annahme der Gültigkeit des Modells des Harmonischen Oszillators für beide Moleküle die Kraftkonstanten f . Vergleichen Sie das Ergebnis mit den Werten für $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ ($f = 411.5 \text{ Nm}^{-1}$), $^1\text{H}^{127}\text{I}$ (313.8 Nm^{-1}), $^{16}\text{O}_2$ (1176.8 Nm^{-1})[§] und $^{14}\text{N}_2$ (2293.8 Nm^{-1})[§]. Geben Sie eine Erklärung für diese Unterschiede an. Ziehen Sie dazu auch die Dissoziationsenergien D_0 (in kJ mol^{-1}) dieser Moleküle heran (HCl: 428, HBr: 363, HI: 295, O₂: 493, N₂: 942). Schätzen Sie die Dissoziationsenergie von CO ab.

§ Bestimmt über Ramanspektroskopie. Hinweis: Die Atommassen erhält man durch Multiplikation der Molmasse mit der atomaren Masseneinheit (amu = atomic mass unit) $1 \text{ amu} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

b) Berechnen Sie für $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ das Besetzungszahlverhältnis N_1/N_0 zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Schwingungszustand bei Raumtemperatur ($T = 298 \text{ K}$). Was folgt aus dem Ergebnis für die Besetzung der Niveaus?

Lösung:

a) Im Modell des Harmonischen Oszillators ist die Kraftkonstante f mit der Schwingungsfrequenz und der Wellenzahl verknüpft über

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi c}{\lambda} = 2\pi c\tilde{\nu} = \sqrt{\frac{f}{\mu}} \Rightarrow f = (2\pi c\tilde{\nu})^2 \mu,$$

wobei die reduzierte Masse μ gegeben ist durch

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}.$$

Die Atommasse erhalten wir aus den Molmassen über

$$m = M \cdot \text{amu}$$

Damit ergibt sich für die reduzierten Massen von $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ und $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$:

$$\mu_{^1\text{H}^{35}\text{Cl}} = \frac{M_{^1\text{H}} \cdot M_{^{35}\text{Cl}}}{M_{^1\text{H}} + M_{^{35}\text{Cl}}} \cdot \text{amu} = \frac{1 \cdot 35}{1 + 35} \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1.61 \cdot 10^{-27} \text{ kg};$$

$$\mu_{^{12}\text{C}^{16}\text{O}} = \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1.13 \cdot 10^{-26} \text{ kg}.$$

Die Kraftkonstanten erhalten wir dann über

$$\begin{aligned} f_{^1\text{H}^{35}\text{Cl}} &= (2\pi c\tilde{\nu})^2 \mu = \left(2 \cdot 3.14 \cdot 3 \cdot 10^8 \cancel{\text{ m}} \text{ s}^{-1} \cdot 2991 \cdot \frac{1}{\cancel{\text{ cm}}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{ cm}}}{10^{-2} \cancel{\text{ m}}} \right)^2 \cdot 1.61 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = \\ &= 3.18 \cdot 10^{29} \text{ s}^{-2} \cdot 1.61 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 512 \cancel{\text{ kg}} \cancel{\text{ s}^{-2}} \cdot \frac{\text{N}}{\cancel{\text{ kg}} \cancel{\text{ m}} \cancel{\text{ s}^{-2}}} = 512 \text{ Nm}^{-1}. \end{aligned}$$

$$f_{12C^{16}O} = (2\pi c\tilde{\nu})^2 \mu = \left(2 \cdot 3.14 \cdot 3 \cdot 10^8 \cancel{\text{m}} \text{ s}^{-1} \cdot 2143 \cdot \frac{1}{\cancel{\text{cm}}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{cm}}}{10^{-2} \cancel{\text{m}}} \right)^2 \cdot 1.13 \cdot 10^{-26} \text{ kg} =$$

$$= 1.63 \cdot 10^{29} \text{ s}^{-2} \cdot 1.1 \cdot 10^{-26} \text{ kg} = 1842 \cancel{\text{kg}} \cancel{\text{s}^{-2}} \cdot \frac{\text{N}}{\cancel{\text{kg}} \cancel{\text{m}} \cancel{\text{s}^{-2}}} = 1842 \text{ Nm}^{-1}.$$

Die Kraftkonstanten geben einen Hinweis auf die Stärke einer Bindung. So nimmt die Kraftkonstante in der homologen Reihe der Halogenwasserstoffe systematisch ab:

$$f_{1H^{35}Cl} > f_{1H^{81}Br} > f_{1H^{127}I}.$$

Dieser Trend abnehmender Bindungsstärke (aufgrund der Massezunahme der Halogenatome) spiegelt sich auch qualitativ in der entsprechenden Abnahme der Dissoziationsenergien wieder. Man sieht auch, dass die Zunahme der Bindungsstärke in der Reihenfolge Einfachbindung < Doppelbindung < Dreifachbindung in einer entsprechenden Zunahme der Kraftkonstanten entspricht. So hat CO eine vergleichbar große Kraftkonstante wie N₂. Qualitativ findet man diesen Trend auch in den Dissoziationsenergien. Allerdings gibt es keinen einfachen quantitativen Zusammenhang zwischen beiden Größen. So würde man aufgrund des Verhältnis der Kraftkonstanten erwarten, dass CO eine Dissoziationsenergie von 800-900 kJ mol⁻¹. Tatsächlich ist aber die Dissoziationsenergie von CO mit 1070 kJ mol⁻¹ sogar etwas größer als die von N₂. Dies zeigt die Grenzen solcher qualitativer Abschätzungen (vgl. den kleinen Unterschied der Dissoziationsenergien von O₂ und HCl).

b) Für die Berechnung des Besetzungszahlverhältnisses N_v/N₀ gehen wir von der Boltzmann-Verteilung aus, die angibt, welcher Anteil N_v/N einer Gesamtzahl von N Teilchen sich in einem Energiezustand E_v befindet:

$$\frac{N_v}{N} = \exp\left(-\frac{E_v}{k_B T}\right).$$

Das Besetzungszahlverhältnis ergibt sich damit zu:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{\cancel{N} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right)}{\cancel{N} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right)} = \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_0}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{(E_1 - E_0)}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right).$$

Zur Berechnung benötigen wir nun die Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators (HO):

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \nu_0.$$

Die Energiedifferenz ΔE berechnet sich zu

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \left(1 + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - \left(0 + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 = h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0} = hc\tilde{\nu}_0.$$

Einsetzen in den Ausdruck für das Besetzungszahlverhältnis ergibt

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_0}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{6.6 \cdot 10^{-34} \cancel{\text{J}} \cdot 3 \cdot 10^8 \cancel{\text{m}} \cancel{\text{s}^{-1}} \cdot 2991 \frac{1}{\cancel{\text{cm}}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{cm}}}{10^{-2} \cancel{\text{m}}}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cancel{\text{J}} \cancel{\text{K}^{-1}} \cdot 298 \cancel{\text{K}}}\right) =$$

$$= \exp(-14.4) = 5.57 \cdot 10^{-7}.$$

Man erkennt, dass bei Raumtemperatur im Wesentlichen nur der Schwingungsgrundzustand von $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ besetzt ist. Daher sind beim Einstrahlen von IR-Licht nur Absorptionslinien zu erwarten, die Übergängen vom Schwingungsgrundzustand aus entsprechen. Da beim HO die Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$ gilt, ist nur eine Absorptionslinie im Spektrum zu erwarten. Aufgrund der Äquidistanz der Energiezustände des HO wäre dies ohnehin zu erwarten. Dieselbe Argumentation gilt aber auch für den anharmonischen Oszillator, bei dem aufgrund der mit zunehmender Quantenzahl abnehmenden Energiedifferenzen zwischen den Schwingungsniveaus, mehrere Absorptionslinien zu erwarten wären.

11.3 L Für mechanistische Untersuchungen in der Organischen Chemie ersetzt man häufig ^1H durch das Isotop $\text{D}(=^2\text{H})$. Untersucht man das Absorptionsspektrum eines Stoffes, bei dem C–H durch C–D ersetzt ist, findet man, dass die Wellenzahl, bei der diese Schwingung absorbiert, geändert ist. Nehmen Sie an

- die Schwingung ist harmonisch,
 - die Kraftkonstanten f_{CH} und f_{CD} sind gleich und
 - die C–H–Schwingung absorbiert bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}_{\text{CH}} = 2900 \text{ cm}^{-1}$.
- Bei welcher Wellenzahl erwarten Sie die Absorption der C–D–Schwingung?

Lösung:

a) Die Schwingungsfrequenz (ν) eines harmonischen Oszillators ist

$$\omega = 2 \pi \nu = \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

f = Kraftkonstante der Bindung

μ = reduzierte Masse des Moleküls

Wir betrachten die Schwingung in C–H und C–D und nehmen an, dass die Bindung, d.h. die Kraftkonstante, in beiden Molekülen gleich sei. Wir erhalten:

$$\frac{\cancel{f} \cancel{v}_{\text{CH}}}{\cancel{f} \cancel{v}_{\text{CD}}} = \frac{\sqrt{\frac{f_{\text{CH}}}{\mu_{\text{CH}}}}}{\sqrt{\frac{f_{\text{CD}}}{\mu_{\text{CD}}}}} = \left(\frac{\cancel{f}_{\text{CH}} \mu_{\text{CD}}}{\mu_{\text{CH}} \cancel{f}_{\text{CD}}} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\mu_{\text{CD}}}{\mu_{\text{CH}}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

$$\mu_{\text{CH}} = \frac{1 \cdot 12}{13} = 0.923 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\mu_{\text{CD}} = \frac{2 \cdot 12}{14} = 1.714 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\frac{v_{\text{CH}}}{v_{\text{CD}}} = \left(\frac{1.714}{0.923} \right)^{\frac{1}{2}} = 1.36 \rightarrow v_{\text{CH}} = 1.36 v_{\text{CD}}$$

Die Wellenzahl ist

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{v}{c} \rightarrow \frac{v_{\text{CH}}}{v_{\text{CD}}} = \frac{\tilde{\nu}_{\text{CH}}}{\tilde{\nu}_{\text{CD}}} \rightarrow \tilde{\nu}_{\text{CH}} = 1.36 \tilde{\nu}_{\text{CD}}$$

$$\tilde{\nu}_{\text{CH}} = 2900 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \tilde{\nu}_{\text{CD}} = 2130 \text{ cm}^{-1}$$

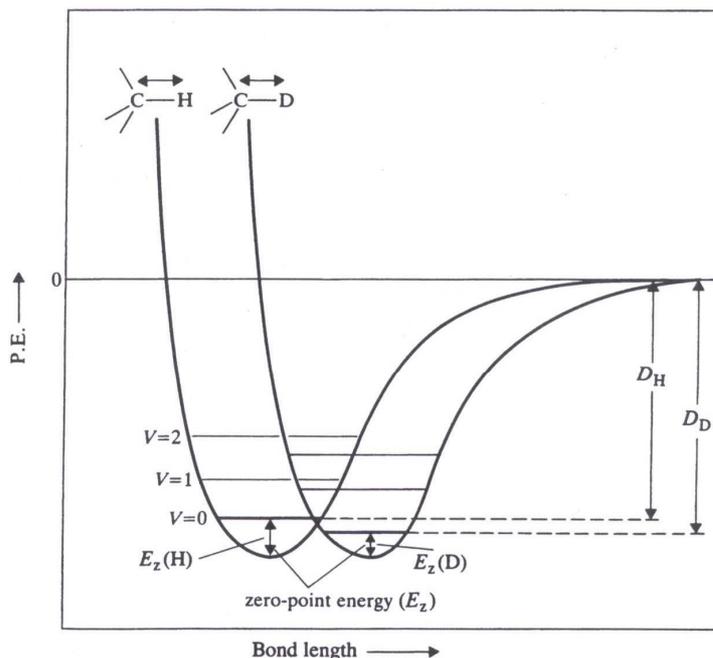
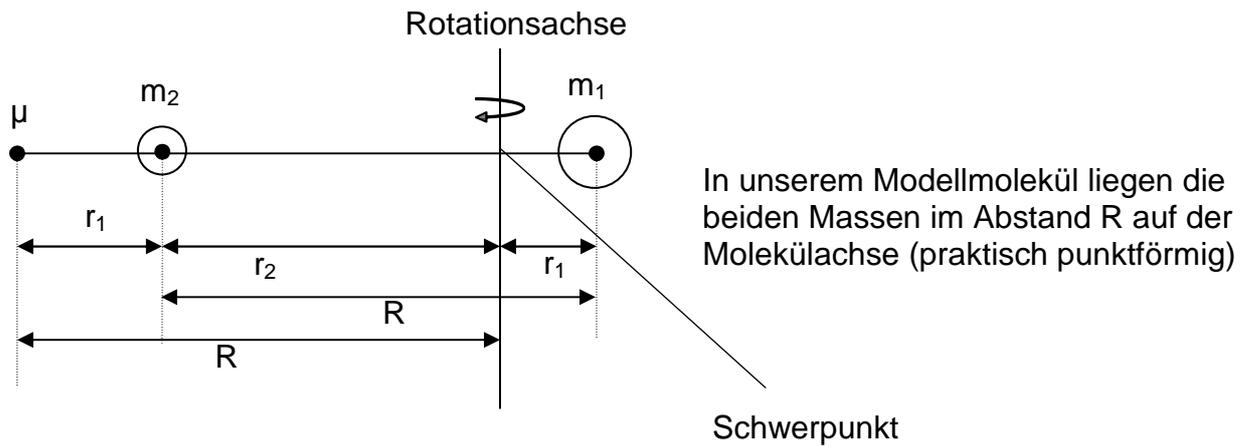


Fig. 7.1 Potential energy curves for C–H and C–D bonds showing the different dispositions of vibrational levels and the origins of their different bond dissociation energies. $E_z = E_v$ at $V = 0$ = zero point energy.

11.4 L Die Bindungslänge von $^1\text{H}^{19}\text{F}$ ist 91.7 pm. Die Rotationsachse liegt im Schwerpunkt des Moleküls. In welchen Abständen zu ^{19}F und ^1H liegt die Rotationsachse?

Lösung:



Für die Lage des Schwerpunkts gilt:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

r_2 wird ersetzt:

$$m_1 r_1 = m_2 (R - r_1)$$

$$r_1 (m_1 + m_2) = m_2 R$$

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} R$$

$$= \frac{19 m_u}{1 m_u + 19 m_u} \cdot 91.7 \text{ pm}$$

$$= 87.11 \text{ pm}$$

$$r_2 = R - r_1 = 91.7 \text{ pm} - 87.1 \text{ pm} = 4.6 \text{ pm}$$

11.5 L Berechnen Sie das Trägheitsmoment, die Energie der Rotation und den Betrag des Drehimpulses für den Zustand $J=2$ des $^{14}\text{N}_2$ -Moleküls (Bindungslänge: 110 pm, Masse ^{14}N : 14.01 amu).

Lösung:

$$m(\text{N}) = 14 \text{ amu}$$

$$\mu(\text{N}_2) = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \frac{14 \text{ amu} \cdot 14 \text{ amu}}{14 \text{ amu} + 14 \text{ amu}} = 7 \text{ amu}$$

Für das Trägheitsmoment gilt:

$$\begin{aligned} I &= \mu r^2 = 7 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot (110 \cdot 10^{-12} \text{ m})^2 \\ &= 1.41 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2 \end{aligned}$$

Für die Energie gilt:

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = \frac{(1 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^2}{2 \cdot 1.41 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2} \cdot 2 \cdot 3 \left[\frac{\text{J}^2 \text{ s}^2}{\text{kg m}^2} = \frac{\text{J kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ s}^2}{\text{kg m}^2} = \text{J} \right] \\ &= 2.13 \cdot 10^{-22} \text{ J} \end{aligned}$$

Der Drehimpuls berechnet sich aus der kinetischen Energie über:

$$E = \frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1).$$

Auflösen nach dem Betrag des Drehimpulses ergibt:

$$|\vec{L}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar = \sqrt{6} \hbar = \sqrt{6} \cdot 1 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = 2.5 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

11.6 L Bei der Wellenzahl $\tilde{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet man die Absorption von Strahlung bei $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, welche auf die Valenzschwingung des Moleküls zurückzuführen ist. Die Rotationskonstante des $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ -Moleküls ist $B = 1.93 \text{ cm}^{-1}$

a) Berechnen Sie die Lage der Energieniveaus der Schwingung von $v=0$ bis $v=2$ und die Lage der Energieniveaus für die Rotation bei $v=0$ für $J=0, 1, 2, 3, 4, 10$ und 20 . Zeichnen Sie ihre Ergebnisse in ein Rotations-Schwingungs-Termschema ein.

b) Berechnen Sie das Besetzungszahlverhältnis N_1/N_0 für die angeregten Rotationszustände $J = 1, 4, 10, 20$ relativ zum Rotationsgrundzustand ($J = 0$) für $T = 298 \text{ K}$.

Lösung:

a) Schwingungsniveaus:

$$v = c\tilde{\nu} = 3 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1} \cdot 2143 \cdot 10^2 \text{m}^{-1} = 6.43 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1}$$

$$E = \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot h\nu$$

$$E_{v=0} = \left(0 + \frac{1}{2}\right) \cdot h\nu = \frac{1}{2} h\nu = \frac{1}{2} \cdot 6.43 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1} \cdot 6.6 \cdot 10^{-34} \text{Js} = 2.12 \cdot 10^{-20} \text{J} = 0.13 \text{ eV}$$

$$E_{v=1} = \left(1 + \frac{1}{2}\right) \cdot h\nu = \frac{3}{2} h\nu = \frac{3}{2} \cdot 6.43 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1} \cdot 6.6 \cdot 10^{-34} \text{Js} = 6.37 \cdot 10^{-20} \text{J} = 0.385 \text{ eV}$$

$$E_{v=2} = \left(2 + \frac{1}{2}\right) \cdot h\nu = \frac{5}{2} h\nu = \frac{5}{2} \cdot 6.43 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1} \cdot 6.6 \cdot 10^{-34} \text{Js} = 1.05 \cdot 10^{-19} \text{J} = 0.64 \text{ eV}$$

Rotationsniveaus:

$$B = \frac{\hbar^2}{hc2I} \rightarrow \frac{\hbar^2}{2I} = Bhc$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = Bhc J(J+1)$$

$$E_{J=0} = Bhc 0(0+1) = 0$$

$$\begin{aligned} E_{J=1} &= Bhc 1(1+1) = 1.93 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1} \cdot 6.6 \cdot 10^{-34} \text{Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1} \cdot 2 \\ &= 7.64 \cdot 10^{-23} \text{J} = 4.78 \cdot 10^{-4} \text{eV} \end{aligned}$$

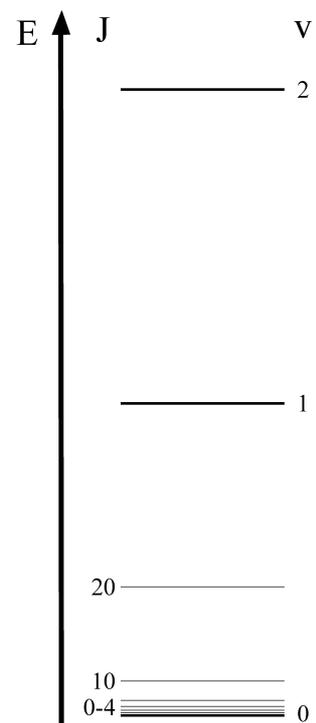
$$\begin{aligned} E_{J=2} &= Bhc 2(2+1) = 1.93 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1} \cdot 6.6 \cdot 10^{-34} \text{Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1} \cdot 6 \\ &= 2.29 \cdot 10^{-22} \text{J} = 1.43 \cdot 10^{-3} \text{eV} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{J=3} &= Bhc 3(3+1) = 1.93 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1} \cdot 6.6 \cdot 10^{-34} \text{Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1} \cdot 12 \\ &= 4.58 \cdot 10^{-22} \text{J} = 2.86 \cdot 10^{-3} \text{eV} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{J=4} &= Bhc 4(4+1) = 1.93 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1} \cdot 6.6 \cdot 10^{-34} \text{Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1} \cdot 20 \\ &= 7.64 \cdot 10^{-22} \text{J} = 4.78 \cdot 10^{-3} \text{eV} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{J=10} &= Bhc 10(10+1) = 1.93 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1} \cdot 6.6 \cdot 10^{-34} \text{Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1} \cdot 110 \\ &= 4.20 \cdot 10^{-21} \text{J} = 2.63 \cdot 10^{-2} \text{eV} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{J=20} &= Bhc 20(20+1) = 1.93 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1} \cdot 6.6 \cdot 10^{-34} \text{Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1} \cdot 420 \\ &= 1.60 \cdot 10^{-20} \text{J} = 0.10 \text{ eV} \end{aligned}$$



b) Das Besetzungszahlverhältnis ist gegeben durch

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

Mit

$$\Delta E = E_J - E_{J=0} = E_J - 0 = E_J$$

ergibt sich

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{7.64 \cdot 10^{-23} \cancel{\text{J}}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cancel{\text{J}} \cancel{\text{K}^{-1}} \cdot 298 \cancel{\text{K}}}\right) = \exp(-0.0186) = 0.98$$

$$\frac{N_4}{N_0} = \exp\left(-\frac{7.64 \cdot 10^{-22} \cancel{\text{J}}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cancel{\text{J}} \cancel{\text{K}^{-1}} \cdot 298 \cancel{\text{K}}}\right) = \exp(-0.186) = 0.83$$

$$\frac{N_{10}}{N_0} = \exp\left(-\frac{4.2 \cdot 10^{-21} \cancel{\text{J}}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cancel{\text{J}} \cancel{\text{K}^{-1}} \cdot 298 \cancel{\text{K}}}\right) = \exp(-1.02) = 0.36$$

$$\frac{N_{20}}{N_0} = \exp\left(-\frac{1.6 \cdot 10^{-20} \cancel{\text{J}}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cancel{\text{J}} \cancel{\text{K}^{-1}} \cdot 298 \cancel{\text{K}}}\right) = \exp(-3.89) = 0.02$$

Man sieht, dass im Gegensatz zur Schwingung bei der Rotation nicht nur der Grundzustand besetzt ist, sondern auch eine Reihe von angeregten Zuständen. Daher bestehen Rotationsspektren (in der Gasphase) in der Regel aus einer ganzen Serie von Absorptionslinien.