Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Lösungsblatt 24 **28. 1. 2003**

Lösung zu Aufgabe 24.1

a) Hückelmatrix:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

b) Mit der Substitution $x = (\alpha - E)/\beta$ und unter Zuhilfenahme des Laplaceschen Entwicklungssatzes (Entwickeln nach der 1. Spalte) gilt:

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} &= x \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \end{vmatrix} \\ &= x^4 - 4x^2 = 0 \end{aligned}$$

Die Wurzeln lauten:

$$x_{1,2} = 0; \quad x_3 = 2; \quad x_4 = -2$$

und die Eigenwerte damit

$$\underline{\underline{E_{1,2} = \alpha; \quad E_3 = \alpha + 2\beta; \quad E_4 = \alpha - 2\beta}}$$

c)

Eigenvektoren erhalten wir durch Einsetzen in die Hückelgleichung, explizites Ausschreiben aller Koeffizienten und Lösen des linearen Gleichungssystems.

Zunächst die einfachen, nicht entarteten Fälle: $x = 2$:

$$\begin{aligned} 2c_1 \quad c_2 + \quad\quad + \quad c_4 &= 0 \\ c_1 + \quad 2c_2 + \quad c_3 \quad\quad &= 0 \\ c_2 + \quad 2c_3 + \quad c_4 &= 0 \\ c_1 \quad\quad + \quad c_3 + \quad 2c_4 &= 0 \end{aligned}$$

Gleichung 1 minus Gleichung 3: $c_3 = c_1$
Gleichung 2 minus Gleichung 4: $c_4 = c_2$
Einsetzen in Gleichung 1: $c_2 = -c_1$
Normierung: $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$

$$\rightarrow \underline{\underline{c_1 = c_3 = \frac{1}{2}; c_2 = c_4 = -\frac{1}{2}}}$$

Analog $x = -2$:

$$\begin{aligned} -2c_1 \quad c_2 + \quad\quad + \quad c_4 &= 0 \\ c_1 - \quad 2c_2 + \quad c_3 \quad\quad &= 0 \\ c_2 - \quad 2c_3 + \quad c_4 &= 0 \\ c_1 \quad\quad + \quad c_3 - \quad 2c_4 &= 0 \end{aligned}$$

Gleichung 1 minus Gleichung 3: $c_3 = c_1$
Gleichung 2 minus Gleichung 4: $c_4 = c_2$
Einsetzen in Gleichung 1: $c_2 = c_1$
Normierung: $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$

$$\rightarrow \underline{\underline{c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = \frac{1}{2}}}$$

Die entarteten Fälle sind etwas schwieriger zu behandeln, da jede Linearkombination zweier Vektoren Eigenvektor ist:

$$\begin{aligned} c_1 + \quad & c_3 &= 0 \\ c_2 + \quad & c_4 = & 0 \end{aligned}$$

Wir setzen folgende zwei Lösungen an, die garantiert voneinander linear unabhängig sind:

- $c_1 = 1, c_2 = 1; c_3 = -1, c_4 = -1$
  Normieren liefert:
  $$\underline{\underline{c_1 = c_2 = \frac{1}{2}; c_3 = c_4 = -\frac{1}{2}}}$$
- $c_1 = 1, c_4 = -1$
  Normieren liefert:
  $$\underline{\underline{c_1 = c_4 = \frac{1}{2}; c_2 = c_3 = -\frac{1}{2}}}$$

d) Wir legen die z-Achse auf die Verbindungslinie Fe–Mitte des Cyclobutadien-Ringe. Dann ist der Überlapp optimal zwischen:

- 3d$_{z^2}$-Orbital des Eisens und Orbital zu $x = -2$
- 3d$_{xz}$- sowie 3d$_{yz}$-Orbitalen des Eisens und den Orbitalen zu $x = 0$;
- 3d$_{xy}$-Orbital des Eisens und $x = -2$;
- keine WW zwischen 3d$_{x^2-y^2}$ und Cb-Ring!

Lösung zu Aufgabe 24.2

a) Schwingungs-Ramanspektren klassisch: induzierter Dipol $p = \alpha E$
Polarisierbarkeit ändert sich mit dem Kernabstand bei der Schwingung:

$$\alpha = \alpha_0 + (R - R_0)\frac{d\alpha}{dR} \qquad \text{mit} \qquad R = R_0 + a\cos(2\pi\nu_{vib}t) \qquad \rightarrow \qquad \alpha = \alpha_0 + a\frac{d\alpha}{dR}\cos(2\pi\nu_{vib}t)$$

Äußeres E-Feld schwingt mit Frequenz ν_{ein}: $E = E_0\cos(2\pi\nu_{ein}t)$

$$p = \left(\alpha_0 + a\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}R}\cos(2\pi\nu_{vib}t)\right)E_0\cos(2\pi\nu_{ein}t)$$

$$p = \alpha_0 E_0\cos(2\pi\nu_{ein}t) + \frac{a}{2}\frac{d\alpha}{dR}\left(\cos 2\pi t(\nu_{ein} - \nu_{vib}) + \cos 2\pi t(\nu_{ein} + \nu_{vib})\right)$$

Der 1. Term ist die unverschobene Rayleigh-Streuung, der 2. und 3. die Stokes- bzw. Anti-Stokes-Raman-Streuung mit den Frequenzen $\nu_{ein} \pm \nu_{vib}$.

b) Auswahlregeln: Schwingung $\Delta v = 0, \pm1, (\pm2, \pm3)$ analog zum harmonischen / anharmonischen Oszillator; Rotationsstruktur der Schwingungsübergänge $\Delta J = 0, \pm2$ wie reines Rotations-Ramanspektrum.

Lösung zu Aufgabe 24.3

	Rotationssp.	Rot. – Raman	Schwingungssp.	Schw. – Raman	Kreisel
H_2		•		•	linear
HCl	•	•	•	•	linear
CH_4			•	•	sphärisch
CH_3Cl	•	•	•	•	symmetrisch
H_2O	•	•	•	•	—
NH_3	•	•	•	•	symmetrisch
CO_2		•	•	•	linear
SF_6			•	•	sphärisch
HCN	•	•	•	•	linear
OCS	•	•	•	•	linear