

Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

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

Lösungsblatt 24

27. 1. 2004

Lösung zu Aufgabe 24.1

a) Hückelmatrix:

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

b)

Mit der Substitution $x = (\alpha - E)/\beta$ und unter Zuhilfenahme des Laplaceschen Entwicklungssatzes (Entwickeln nach der 2. Spalte) gilt:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 1 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 1 & 0 & x & 0 \\ 1 & 0 & 0 & x \end{vmatrix} = -1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 0 \\ 1 & 0 & x \end{vmatrix} + x \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 0 \\ 1 & 0 & x \end{vmatrix}$$
$$= -x^2 + x^4 - 2x^2 = x^4 - 3x^2 = 0$$

Die Wurzeln lauten:

$$x_{1,2} = 0; \quad x_3 = \sqrt{3}; \quad x_4 = -\sqrt{3}$$

und die Eigenwerte damit

$$\underline{\underline{E_{1,2} = \alpha; \quad E_3 = \alpha + \sqrt{3}\beta; \quad E_4 = \alpha - \sqrt{3}\beta}}$$

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

Zunächst die einfachen, nicht entarteten Fälle: $x = \sqrt{3}$:

$$\begin{array}{cccccc} \sqrt{3}c_1 + & c_2 + & c_3 + & c_4 = & 0 \\ c_1 + & \sqrt{3}c_2 & & = & 0 \\ c_1 & & + \sqrt{3}c_3 & = & 0 \\ c_1 & & & + \sqrt{3}c_4 = & 0 \end{array}$$

Gleichung 2-4 liefern: $c_2 = c_3 = c_4$.

$$\sqrt{3}c_1 + 3c_2 = 0 \rightarrow c_2 = -\frac{1}{\sqrt{3}}c_1$$

Normierung: $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$

$$\rightarrow c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}; c_2 = c_3 = c_4 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$$

Analog $x = -\sqrt{3}$:

$$\begin{array}{cccccc} -\sqrt{3}c_1 + & c_2 + & c_3 + & c_4 = & 0 \\ c_1 - & \sqrt{3}c_2 & & = & 0 \\ c_1 & & - \sqrt{3}c_3 & = & 0 \\ c_1 & & & - \sqrt{3}c_4 = & 0 \end{array}$$

Gleichung 2-4 liefern: $c_2 = c_3 = c_4$.

$$-\sqrt{3}c_1 + 3c_2 = 0 \rightarrow c_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}c_1$$

Normierung: $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$

$$\rightarrow c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}; c_2 = c_3 = c_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

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

$$\begin{array}{cccc} c_2 + & c_3 + & c_4 = & 0 \\ c_1 & & = & 0 \\ c_1 & & = & 0 \\ c_1 & & = & 0 \end{array}$$

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

- $c_2 = 1 \rightarrow c_3 = c_4 = -\frac{1}{2}$
Normieren liefert:

$$c_1 = 0; c_2 = \sqrt{\frac{2}{3}} = 0,8165; c_3 = c_4 = -\frac{1}{\sqrt{6}} = -0,4082$$

- $c_2 = 0 \rightarrow c_3 = -c_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}$
Normieren liefert:

$$c_1 = c_2 = 0; c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}; c_4 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

d) Ladungs- und Bindungsordnungsmatrix D :

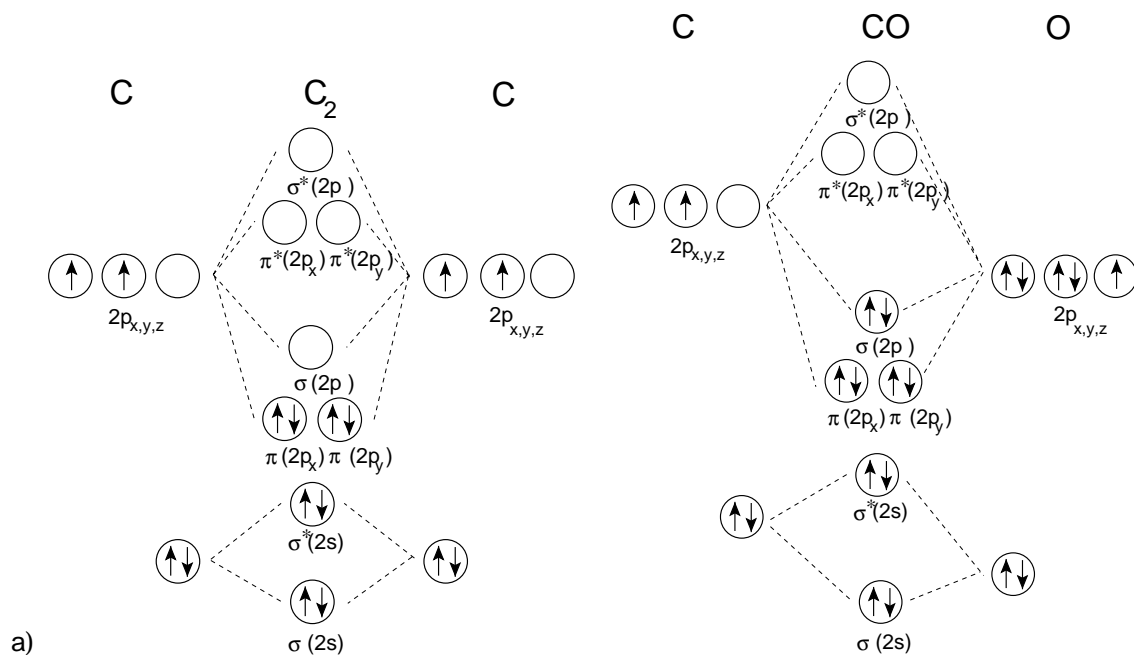
$$D_{kl} = \sum_i n_i c_{ik} c_{il}$$

Mit $n_1 = n_2 = 1$ (entartete Orbitale sind nach Hundscher Regel je einfach besetzt), $n_3 = 0$ und $n_4 = 2$ gilt:

$$D = \begin{vmatrix} 1,000 & 0,577 & 0,577 & 0,577 \\ 0,577 & 1,000 & 0,000 & 0,000 \\ 0,577 & 0,000 & 1,000 & 0,000 \\ 0,577 & 0,000 & 0,000 & 1,000 \end{vmatrix}$$

N.B. Für das zentrale C-Atom ergibt sich durch Addition aller σ - und π -Bindungsordnungen eine Gesamt-Bindungsordnung von 4,77, also größer als 4!!!

Lösung zu Aufgabe 24.2

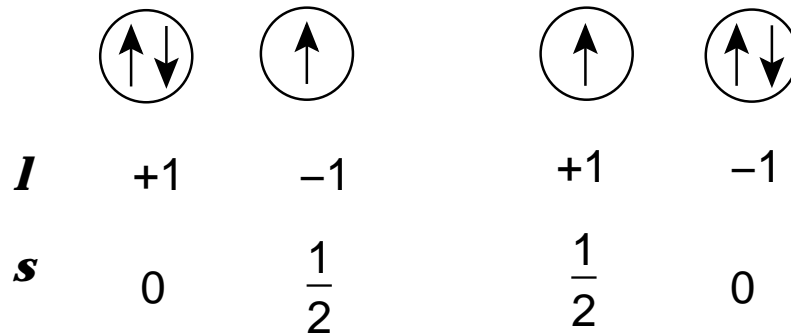


c) Zunächst das C_2 -Molekül:

Das zentrale Symbol ($\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$) ermittelt sich nach dem Gesamt-Bahndrehimpuls. Daher: Alle voll besetzten σ -Orbitale fallen heraus, da sie Bahndrehimpuls Null haben. Für jedes π -Orbital gilt $l = \pm 1$. In der vorigen Teilaufgabe sahen wir, daß die beiden bindenden π -Orbitale voll besetzt sind. Ihre Bahndrehimpulse addieren sich daher zu Null. Die Spinmultiplizität ist $2S + 1 = 1$ wegen $S = 0$. Jedes der π -Orbitale wechselt durch Punktspiegelung am Symmetriezentrum des Moleküls (das in der Mitte der Bindungsachse liegt) sein Vorzeichen und ist damit ungerade. Das Produkt beider ist gerade. Damit ergibt sich für das Termsymbol:

$$^1\Sigma_g.$$

Nehmen wir ein Elektron weg, so erhalten wir C_2^+ . Die zwei Besetzungsmöglichkeiten nach der Hundschen Regel zeigt folgende Skizze:



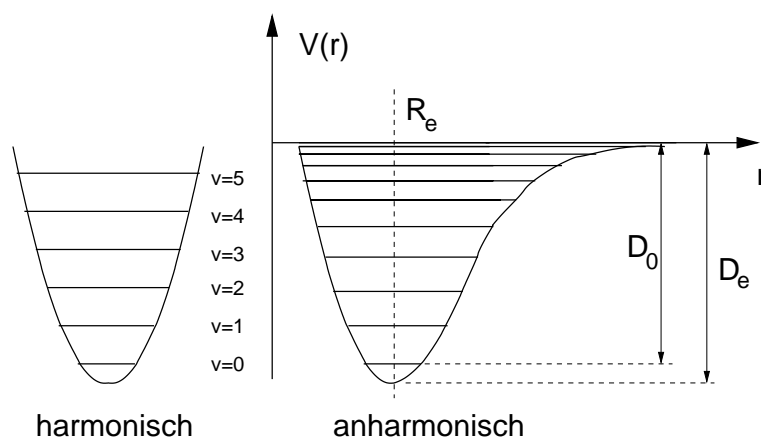
Wir haben also zwei energetisch gleiche Zustände. Die Spinmultiplizität ist $2S + 1 = 2$. Der Gesamt- Bahndrehimpuls ist Eins. Bei der Bestimmung der Gerade-Ungerade-Symmetrie bleibt ein Anteil des Ortsorbitals übrig, der ungerade ist. Das Termsymbol lautet daher

$$^2\Pi_u.$$

d) Nach der *Hundschen Regel* sind ein $2p\pi_u$ -Elektron sowie das $2p\sigma_g$ -Elektron ungepaart. Der Gesamtspin ist damit gleich $S = 1$, und die Multiplizität hat den Wert $2S + 1 = 3$. Die Gesamt- parität ist $g \times u = u$.

Lösung zu Aufgabe 24.3

a)



b) Mit der Formel für die Energie als Funktion von v ,

$$E_v \approx hc\tilde{\nu}_0 \left[v + \frac{1}{2} - x_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

erhalten wir für den Übergang von v nach $v+1$

$$\begin{aligned} E_{v+1} - E_v &= \approx hc\tilde{\nu}_0 \left[v + \frac{3}{2} - x_0 \left(v + \frac{3}{2} \right)^2 - v - \frac{1}{2} + x_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\ &= \approx hc\tilde{\nu}_0 [1 - 2x_0(v+1)] \end{aligned}$$

Damit gilt:

$$v=0 \rightarrow v=1: E_1 - E_0 = hc\tilde{\nu}_0(1 - 2x_0) = hc \cdot 2885,9 \text{ cm}^{-1}$$

$$v=1 \rightarrow v=2: E_2 - E_1 = hc\tilde{\nu}_0(1 - 4x_0)$$

$$v=0 \rightarrow v=2: E_2 - E_0 = hc\tilde{\nu}_0(2 - 6x_0) = hc \cdot 5668,0 \text{ cm}^{-1}$$

Durch Linearkombination von Gleichung 1 und 3 erhalten wir

$$\underline{\underline{\tilde{\nu}_0}} = (3 \cdot 2885,9 - 5668,0) \text{ cm}^{-1} = \underline{\underline{2989,7 \text{ cm}^{-1}}}$$

Für die Anharmonizitätskonstante gilt

$$(1 - 2x_0)\tilde{\nu}_0 = 2885,9 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \underline{\underline{x_0}} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{2885,9}{2989,7} \right) = \underline{\underline{0,01736}}$$

c) Für den Übergang vom Schwingungsniveau mit $v = v_{\max}$ zum nächsthöheren gilt:

$$E_{v+1} - E_v \approx hc\tilde{\nu}_0 [1 - 2x_0(v+1)] = 0$$

und damit

$$v_{\max} = \frac{1}{2x_0} + 1 = 27,8 \approx 28$$

D_0 ist die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem Kontinuum bzw. in guter Näherung den höchstmöglichen Schwingungsniveau:

$$E_{28} - E = 0 = hc\tilde{\nu}_0(28 - x_0(28,5^2 - 0,5^2)) = 8,258 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 5,154 \text{ eV} = 497,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Lösung zu Aufgabe 24.4

a) Schwingung:

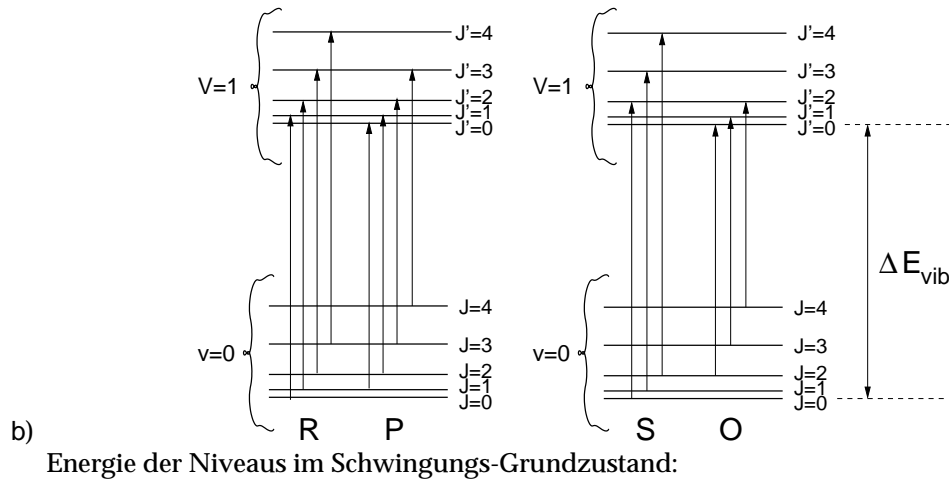
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = u \cdot \frac{168}{26} = 1,073 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \rightarrow \tilde{\nu}_v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 2069,18 \text{ cm}^{-1}$$

Rotation:

$$E_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \quad J = 0, 1, 2 \dots$$

$$E_1 - E_0 = \frac{\hbar^2}{\mu R^2} \rightarrow \tilde{\nu}_r = 3,81 \text{ cm}^{-1}$$



$$E_J = \tilde{B}_0 J(J+1) \quad \text{mit } \tilde{B}_0 = hcB_0$$

Analog: Energie der Niveaus im schwingungsangeregten Zustand:

$$E_{J'} = \Delta E_{\text{vib}} + \tilde{B}_1 J'(J'+1)$$

Für die Übergangsenergien ist zu beachten: Jeder Zweig hat zwar eine bestimmte Auswahlregel $J \rightarrow J'$, die die Energie der Linie bestimmt. Der Abstand benachbarter Linien errechnet sich aber in allen Fällen aus dem Rezept

$$\Delta(\Delta E) = \Delta E_{J+1} - \Delta E_J.$$

Daher gilt allgemein (unter der Voraussetzung konstanten Bindungsabstandes und daher $\tilde{B}_1 = \tilde{B}_0 = \tilde{B}$)

$$\Delta E = \Delta E_{\text{vib}} + \tilde{B}[J'(J'+1) - J(J+1)]$$

für den R-Zweig ($J' = J+1$):

$$\begin{aligned} \Delta E_R &= \Delta E_{\text{vib}} + \tilde{B}[(J+1)(J+2) - J(J+1)] \\ &= \Delta E_{\text{vib}} + 2\tilde{B}(J+1) \end{aligned}$$

Für den Abstand benachbarter Linien gilt dann

$$\Delta(\Delta E_R) = 2\tilde{B}(J+1 - J) = 2\tilde{B}.$$

P-Zweig ($J' = J-1$):

$$\begin{aligned} \Delta E_P &= \Delta E_{\text{vib}} + \tilde{B}[(J-1)J - J(J+1)] \\ &= \Delta E_{\text{vib}} - 2\tilde{B}(J+1) \end{aligned}$$

Für den Abstand benachbarter Linien gilt

$$\Delta(\Delta E_P) = -2\tilde{B}(J+2 - J-1) = -2\tilde{B}.$$

S-Zweig ($J' = J+2$):

$$\begin{aligned} \Delta E_S &= \Delta E_{\text{vib}} + \tilde{B}[(J+1)(J+2) - J(J+1)] \\ &= \Delta E_{\text{vib}} + 4\tilde{B}\left(J + \frac{3}{2}\right) \end{aligned}$$

Für den Abstand benachbarter Linien gilt

$$\Delta(\Delta E_S) = 4\tilde{B}\left(J + \frac{7}{2} - J - \frac{3}{2}\right) = 4\tilde{B}.$$

O-Zweig ($J' = J-2$):

$$\begin{aligned} \Delta E_O &= \Delta E_{\text{vib}} + \tilde{B}[(J-2)(J-1) - J(J+1)] \\ &= \Delta E_{\text{vib}} - 4\tilde{B}\left(J - \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$