

Molekülschwingungen und Molekülspektren

Übungsblatt 2

H. Köppel

Wintersemester 2013/14

1. Der Hamiltonoperator für zwei elektronische Zustände verschiedener Symmetrie, die über eine nicht-totalsymmetrische Mode (u) miteinander wechselwirken, lautet in der Näherung linearer Kopplung (vgl. Vorlesung):

$$\mathbf{H} = \left(T_N + \frac{\omega_u}{2} Q_u^2 \right) \mathbf{1} + \begin{pmatrix} E + \Delta & \lambda Q_u \\ \lambda Q_u & E - \Delta \end{pmatrix},$$

- (a) Wie lauten die adiabatischen Potentialkurven (vgl. Vorlesung)?
 - (b) Man diskutiere deren stationäre Punkte und ihre Eigenschaften (Minimum oder Maximum) und die mögliche Symmetrierniedrigung (Stabilisierungsenergie bzw. Stokes-Shift) in Abhängigkeit von Δ , ω_u und λ . Was ergibt sich im Grenzfall $\Delta \rightarrow 0$?
2. Die untere adiabatische Potentialfläche des sog. $E \otimes e$ Jahn-Teller Effektes lautet gemäß Abschnitt B.6 des Vorlesungsskriptums:

$$V_- = V_1 = \frac{\omega}{2} \rho^2 - \sqrt{k^2 \rho^2 + \frac{1}{4} g^2 \rho^4 + g k \rho^3 \cos(3\chi)}$$

Hier sind ρ und χ die Polarkoordinaten der zweifach entarteten JT-aktiven Normalschwingung (e -Symmetrie). Bestimmen sie die stationären Punkte von V_- in Abhängigkeit von ω , k und g (Hinweis: es kann $k > 0$ und $g > 0$ angenommen werden.) Was ergibt sich für die Energiedifferenz von Sattelpunkten und Minima (= Barriere für die Pseudorotation, vgl. auch nachfolgende Aufgabe)?

3. Man betrachte die auf der 3. Seite dieses Übungsblattes (S. 58 des Skriptums) dargestellten Auslenkungen eines symmetrischen X_3 -Systems (Gleichgewichtslagen der Kerne auf den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, d.h. Punktgruppe D_{3h}) entlang den kartesischen Komponenten Q_x und Q_y der Normalkoordinaten einer zweifach entarteten Normalschwingung (e -Symmetrie, vgl. obere Diagramme). Die Verschiebungsvektoren an den beiden unteren Atomen sind kollinear oder orthogonal zu den Atom-Atom-Verbindungsvektoren, die am oberen Atom sind kollinear oder orthogonal zu deren Winkelhalbierenden. An jedem Atom sind die Vektoren zueinander orthogonal; sie sind alle gleich lang.

- a) Machen Sie sich klar, dass eine Verschiebung entlang der negativen Q_y -Achse (Punkt A im Diagramm Mitte rechts) das gleichseitige Dreieck in ein stumpfwinkliges gleichschenkliges (obtuse angled isosceles) Dreieck überführt. Dies ist im untersten Diagramm durch die Eckpunkte A der Kerne und die verbindende rote gestrichelte Linie markiert.
- b) Zeigen Sie geometrisch, dass analog der Punkt B im Normalkoordinatenraum des Diagramms Mitte rechts den Eckpunkten B im Diagramm unten Mitte (blaue gestrichelte Linie) entspricht. Analoges gilt dann offenbar für den Punkt bzw. die Punkte C.
- c) Folgern Sie, dass die gestrichelte, als kreisförmig aufgefasste Linie im Normalkoordinatenraum des Diagramms Mitte rechts durch die Kreislinien für die Kernlagen im Diagramm unten Mitte dargestellt wird (Pseudorotation).
4. Gegeben seien zwei Sätze (ψ_1, ψ_2) und (ϕ_1, ϕ_2) von je zwei Funktionen, welche sich gemäß den bekannten Drehmatrizen als Darstellungsmatrizen ineinander transformieren (Drehwinkel α , Charakter $\chi(\alpha) = 2 \cos \alpha$).
- (a) Wie lautet die resultierende Darstellungsmatrix für den folgenden Satz dreier Funktionen: $(\psi_1\phi_1, \psi_1\phi_2 + \psi_2\phi_1, \psi_2\phi_2)$? Man mache sich klar, dass für die Spur der Darstellungsmatrix bzw. Charakter $\chi^S(\alpha)$ die folgende Beziehung erfüllt ist

$$\chi^S(\alpha) = 1/2 (\chi(\alpha)^2 + \chi(2\alpha)).$$

- (b) Benutzen Sie diese Beziehung zwischen den Charakteren der irreduziblen Darstellung E und ihres symmetrischen direkten Produktes $(E)_{sym}^2$, um die folgende Zerlegung in der Punktgruppe D_3 zu beweisen: $(E)_{sym}^2 = A_1 + E$.

Hinweis: Die letzte Aufgabe ist optional, d.h. irrelevant für die Klausur. (Die anderen Aufgaben sind eingeschränkt relevant.)

Coordinates and JT surfaces for X_3 molecules

