

## BLATT 7

### BERECHNUNG MOLEKULARER EIGENSCHAFTEN

**AUFGABE 1:** Schwingungsfrequenzen

Schwingungsfrequenzen von Molekülen werden im Rahmen der HF-Theorie mit Hilfe der Normalmodenanalyse berechnet. Dabei diagonalisiert man die sog. *Kraftkonstantenmatrix* (auch: Hesse-Matrix).

- (a) Was versteht man unter der Kraftkonstantenmatrix? Geben Sie eine Formel an und benennen Sie die auftretenden Größen.
- (b) Interpretieren Sie die Eigenwerte der Kraftkonstantenmatrix physikalisch.
- (c) Wie viele von Null verschiedene Eigenwerte erhält man
  - (i) für  $\text{H}_2\text{O}_2$ ?
  - (ii) für Benzol?
  - (iii) für Ethin?
- (d) Welche Bedeutung hat es, wenn man aus einer Normalmodenanalyse imaginäre Schwingungsfrequenzen erhält?
- (e) Im Vergleich zum Experiment sind die im Rahmen der HF-Theorie aus der Normalmodenanalyse erhaltenen Schwingungsfrequenzen meist zu groß. Nennen sie zwei mögliche Ursachen für diesen Befund.

**AUFGABE 2:** Ableitungen der Gesamtenergie

- (a) Eigenschaften von Molekülen können aus Ableitungen der Gesamtenergie nach gewissen Parametern bestimmt werden. Welche Ableitungen muss man bilden um
  - (i) Raman-Intensitäten
  - (ii) Kräfte
  - (iii) die elektrische Polarisierbarkeit
  - (iv) die Magnetisierbarkeitzu berechnen? (Verwenden Sie hierzu die Tabelle aus dem Skript, Kapitel 5.5.3.)
- (b) Welche beiden prinzipiellen Möglichkeiten gibt es, das Dipolmoment eines Moleküls mit Hilfe einer quantenchemischen Rechnung (z.B. Hartree-Fock) zu bestimmen?

**AUFGABE 3:** Gemischtes

- (a) Sie wollen die Dissoziationsenergie von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Bildung zweier OH-Radikale) bestimmen.
  - (i) Die RHF-Methode ist hierzu nicht geeignet – warum?
  - (ii) Die UHF-Methode ist zwar qualitativ geeignet, doch wird hier die Dissoziationsenergie deutlich unterschätzt – warum?
- (b) Wie berechnet man effektive Atomladungen im Rahmen der Mullikenschen Populationsanalyse? Welchen Fehler macht man dabei?