Übungsblatt 9 zur “Theoretischen Chemie 1”
Molekülsymmetrie und Gruppentheorie

SS 2014 Prof. H. Köppel

Abgabetermin 23.06.2014 (11:00)

Aufgabe 1

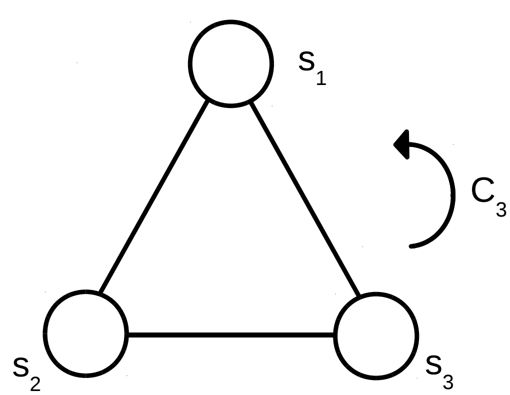
Bestimmen Sie das Transformationsverhalten der reellen p-Funktionen mit Winkelanteil

$$Y_{1x}(\vartheta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\vartheta\cos\varphi$$
$$Y_{1y}(\vartheta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\vartheta\sin\varphi$$
$$Y_{1z}(\vartheta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\vartheta$$

unter der Spiegeloperation σ_{xz}. Hierbei ist die x-Achse durch $\varphi = 0$ definiert, d. h. σ_{xz} entspricht einem Vorzeichenwechsel $\varphi \to -\varphi$. Bestätigen Sie damit das entsprechende Ergebnis der Vorlesung für die 2p-Funktionen am Sauerstoff (für H_2O). (4P)

Aufgabe 2

Betrachten Sie drei 1s-Atomorbitale auf den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks (z. B. H-Atome von NH_3).



bitte wenden

Wiederholen bzw. vertiefen Sie hierfür die Ausführungen der Vorlesung vom 18. 6. wie folgt. Zeigen Sie, dass bei der Drehung C_3 folgendes gilt:

$$\begin{aligned}
\hat{O}_{C_3} s_1(\vec{r}) &= s_1(\mathrm{C}_3^{-1}\vec{r}) = s_2(\vec{r}) \\
\hat{O}_{C_3} s_2(\vec{r}) &= s_3(\vec{r}) \\
\hat{O}_{C_3} s_3(\vec{r}) &= s_1(\vec{r})
\end{aligned}$$

Beachten Sie hierbei, dass der Ursprung des Koordinatensystems im Mittelpunkt des gleichseitigen Dreiecks liegt. Konstruieren Sie damit die Darstellungsmatrix $\underline{\underline{\Gamma}}(\mathrm{C}_3)$ gemäß:

$$\hat{O}_{C_3} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = \underline{\underline{\Gamma}}(\mathrm{C}_3) \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix}$$

und berechnen Sie deren Charakter (Hinweis $\chi(\mathrm{C}_3) = 0$).
Zeigen Sie ferner $\chi(\sigma) = 1$ für jede der drei Spiegeloperationen von C_{3v} im Raum dieser drei s-Funktionen und zerlegen Sie damit die entsprechende reduzible Darstellung in ihre irreduziblen Bestandteile (gemäß der Formel von Blatt 6, Aufgabe 2). (6P)

Aufgabe 3 (Hinweis: Aufgabe ist optional, d.h. zählt nicht zur Bonusregelung.)

Bestimmen Sie die symmetrieadaptierten Linearkombinationen für ein Zweizentrenproblem mit der einzigen (nichttrivialen) Symmetrieoperation $\hat{\mathrm{C}}_2$ und $\hat{\mathrm{C}}_2 s_1 = s_2, \hat{\mathrm{C}}_2 s_2 = s_1$. Benutzen Sie dazu die folgende Formel für den sog. Projektionsoperator:

$$\hat{P}^j = \frac{l_j}{h} \sum_R \chi^{(j)}(R)\hat{R}$$

und $j = A, B$ im Rahmen der Punktgruppe C_2. Angewandt auf eines der beiden s_H-Orbitale von H_2O überführt $\hat{P}^j$ dieses in deren symmetriegerechte Linearkombination (gemäß irreduzibler Darstellung A oder B). Vergleichen Sie mit dem entsprechenden Ergebnis der Vorlesung. Charaktertafel der Punktgruppe C_2:

C_2	E	C_2
A	1	1
B	1	-1

(5P)