Übungsblatt 10 zur "Theoretischen Chemie 1"
Molekülsymmetrie und Gruppentheorie

SS 2014 Prof. H. Köppel

Abgabetermin 30.06.2014 (11:00)

Aufgabe 1

In der Vorlesung haben Sie die symmetrieadaptierten Linearkombinationen (SALKs) für ein Dreizentren-Problem kennengelernt. In vereinfachter Nomenklatur lauten diese:

$$s_{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}(s_1 + s_2 + s_3)$$
$$s_{E_x} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2s_1 - s_2 - s_3)$$
$$s_{E_y} = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_2 - s_3)$$

a) Zeigen Sie, dass die angegebenen SALKs normiert und orthogonal sind, falls auch die zugrundeliegenden "lokalisierten" s-Funktionen (s_1, s_2 und s_3) normiert und orthogonal sind, das heißt $\langle s_i | s_j \rangle = \delta_{ij}$ gilt. (3P)

b) Verifizieren Sie, dass die angegebenen SALKs bei Anwendung der Symmetrieoperation C_3 von C_{3v} das gleiche Transformationsverhalten wie die Atomorbitale $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$ zeigen.

   Bestimmen Sie dazu zunächst die transformierten Funktionen $\hat{C}_3 s_{E_x}$ und $\hat{C}_3 s_{E_y}$ anhand der Abbildungsvorschrift von Blatt 9, Aufg. 2 für die Funktionen s_1, s_2 und s_3; vergleichen Sie dies mit dem Resultat, das Sie erhalten, wenn Sie s_{E_x} und s_{E_y} direkt in die entsprechende Transformationsmatrix (Darstellungsmatrix) für die $2p_x$ und $2p_y$ Funktionen am N-Atom gemäß der 1. Seite des Beiblatts zu Kap. III.1 (Molekülorbitale von NH_3) einsetzen. Verfahren Sie analog für s_{A_1} und $2p_z$. (4P)

c) Zeigen Sie, dass die obigen SALKs sich wie die irreduziblen Darstellungen A_1' und E' der Punktgruppe D_{3h} transformieren. Nutzen Sie dazu das obige Transformationsverhalten unter der Symmetrieoperation $\hat{C}_3$ (Teilaufgabe b) sowie den Spiegeloperationen σ_{xz} und σ_h aus. Charaktertafel von D_{3h} umseitig. (4P)

   Hinweis: Der einfacheren Notation halber ist hier der Operator $\hat{O}_{C_3}$ durch $\hat{C}_3$ ersetzt.

Bitte wenden.

Aufgabe 2

Der Charakter, d.h. die Spur der Darstellungsmatrix der fünf d-Funktionen bei einer Drehung um die z-Achse (Drehwinkel α) lautet gemäß Vorlesung

$$\chi_d(\alpha) = 1 + 2\cos\alpha + 2\cos 2\alpha$$

Werten Sie diesen Ausdruck für die relevanten Drehwinkel aus (= Wiederholung des Tafelanschriebs der Vorlesung) und zerlegen Sie diese Darstellung in die irreduziblen Bestandteile der Punktgruppe

a) O

b) D_4

Benutzen Sie dazu die Formel gemäß Blatt 6, Aufgabe 2 und die entsprechenden Charaktertafeln für D_4 sowie O (s. unten). (5P)

Benötigte Charaktertafeln

O	E	$6C_4$	$3C_2$	$8C_3$	$6C_2$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	-1	1	1	-1
E	2	0	2	-1	0
T_1	3	1	-1	0	-1
T_2	3	-1	-1	0	1

D_4	E	$2C_4$	C_2	C_2'	C_2''
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
A_1'	1	1	1	1	1	1
A_2'	1	1	-1	1	1	-1
E'	2	-1	0	2	-1	0
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1
E''	2	-1	0	-2	1	0