

# Übungsblatt 12 zur "Theoretischen Chemie 1"

## Molekülsymmetrie und Gruppentheorie

SS 2014 Prof. H. Köppel

Abgabetermin 14.07.2014 (11:00)

---

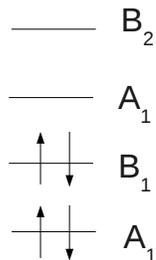
### Aufgabe 1

Die Symmetrien elektronischer Zustände erhalten Sie, indem Sie das direkte Produkt der irreduziblen Darstellung aller besetzten Orbitale bilden wie zum Beispiel:

$$A_2 \otimes A_2 \otimes B_1 = B_1$$

für ein doppelt besetztes  $A_2$ - und ein einfach besetztes  $B_1$ -Orbital.

Geben Sie für  $H_2O$  die Symmetrie der Wellenfunktion für den Grundzustand und alle möglichen einfachen Anregungen aus den beiden höchsten besetzten in die beiden tiefsten unbesetzten Orbitale an. Die energetisch tiefer liegenden -doppelt besetzten- brauchen hierfür nicht berücksichtigt zu werden (**Warum ?**).



Welche Übergänge sind dipol-erlaubt? Überprüfen Sie hierzu, ob das direkte Produkt  $\Gamma_{\vec{\mu}} \otimes \Gamma_{\Psi_f}$  die totalsymmetrische Darstellung enthält.  $\Gamma_{\Psi_f}$  entspricht der Symmetrie des angeregten Zustandes,  $\vec{\mu}$  ist der Dipolmomentoperator. Seine drei Komponenten transformieren sich wie die Raumkoordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$ . Die irreduziblen Darstellungen, denen sie entsprechen, können direkt aus der Charaktertafel abgelesen werden. (6P)

---

### Aufgabe 2

Zerlegen Sie das direkte Produkt der folgenden mehrdimensionalen Darstellungen der Punktgruppe  $T_d$  in seine irreduziblen Bestandteile (die Charaktertafel für  $T_d$  befindet sich auf dem Beiblatt zu Kapitel III.2):

a)  $E \otimes E$

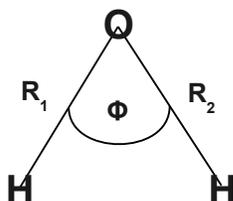
b)  $E \otimes T_1$

(4P)

---

**Aufgabe 3** (optional, Punkte zählen nicht zur Zulassungsregelung)

Untersuchen Sie das Transformationsverhalten der sogenannten “inneren Auslenkungs-koordinaten” von  $\text{H}_2\text{O}$  unter den Symmetrieeoperationen der Punktgruppe  $C_{2v}$ . Sie sind definiert als Änderungen  $\delta R_i (i = 1 - 3)$  der Bindungslängen  $R_i (i = 1, 2)$  und des (ska-lierten) Bindungswinkels  $R_3 = R_0\phi$ , d.h.  $R_i = R_0 + \delta R_i (i = 1, 2)$  und  $R_3 = R_0\phi = R_0(\phi_0 + \delta\phi) = R_0\phi_0 + \delta R_3$  (vgl. Skizze). Hier sind  $R_0$  und  $\phi_0$  die OH-Bindungslänge und der HOH-Bindungswinkel im Gleichgewicht.



Bestimmen Sie dazu (d.h. für alle Symmetrieeoperationen von  $C_{2v}$ ) die transformierte in-nere Auslenkungs-koordinate, die entsprechende Transformationsmatrix (Darstellungsmat-rix) und deren Spur. Reduzieren Sie diese aus und vergleichen Sie mit dem Ergebnis der Vorlesung für  $\Gamma_{vib}$ . Vergleichen Sie auch die Anzahl der inneren Auslenkungs-koordinaten mit der der Normalmoden (d.h. Normalschwingungen) von  $\text{H}_2\text{O}$ . (6P)

---