

Übungsblatt 12 zur "Theoretischen Chemie 1"

Molekülsymmetrie und Gruppentheorie

SS 2014 Prof. H. Köppel

Abgabetermin 14.07.2014 (11:00)

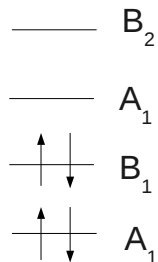
Aufgabe 1

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. Γ_{Ψ_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):

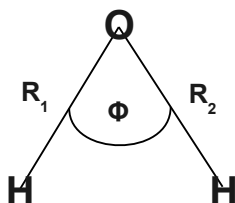
a) $E \otimes E$

b) $E \otimes T_1$

(4P)

Aufgabe 3 (optional, Punkte zählen nicht zur Zulassungsregelung)

Untersuchen Sie das Transformationsverhalten der sogenannten “inneren Auslenkungs-koordinaten” von H_2O 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 ϕ_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 Γ_{vib} . Vergleichen Sie auch die Anzahl der inneren Auslenkungs-koordinaten mit der der Normalmoden (d.h. Normalschwingungen) von H_2O . (6P)
