

MC 1.3 Physikalische Chemie
Klausur Sommersemester 2017
A) Symmetrie in der Chemie

Name:

Matr.-Nr.:

28.09.2017

1	2	3	4	5	6	Σ
5	5	10	10	10	10	50

Charaktertafeln

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$
A	1	1	1	1
B_1	1	1	-1	-1
B_2	1	-1	1	-1
B_3	1	-1	-1	1

C_3	E	C_3	C_3^2	$\varepsilon = \exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right)$	
A	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xz)(yz, xz)$

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$	
A_2	1	1	-1	z, R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5	$\varepsilon = \exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right)$	
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E'	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E''	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{array} \right.$	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$								
A'_1	1	1	1	1	1	1							$x^2 + y^2, z^2$	
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z							
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)						$(x^2 - y^2, xy)$	
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1								
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	z							
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)						(xz, yz)	
D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$								
A_{1g}	1	1	1	1	1	1							$x^2 + y^2, z^2$	
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z							
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y)						$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$	
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1								
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z							
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)							
D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1		
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

Aufgabe 1: Theoretische Grundlagen

5 Punkte

Begründen Sie:

1. Richtig oder falsch: Schwingungen können nie gleichzeitig IR- und Raman-aktiv sein.
2. Richtig oder falsch: Die irreduzible Darstellung einer Symmetrieoperation kann beliebig-dimensional sein.
3. Richtig oder falsch: Moleküle mit mehreren Rotationsachsen können kein permanentes Dipolmoment ausweisen.
4. Richtig oder falsch: Moleküle mit mehr als einer Spiegelebene können kein Übergangsdipolmoment aufweisen.
5. Die Nacheinanderausführung zweier Rotationen ergibt wieder eine Rotation.

Aufgabe 2: Direkte Produkte

5 Punkte

Berechnen Sie die folgenden direkten Produkte. Indizieren Sie die symmetrischen bzw. antisymmetrischen Terme:

- $E \times E$ (in D_3)
- $E' \times E'$ (in D_{3h})

Aufgabe 3: Charaktertafel und Basisfunktionen

10 Punkte

Gegeben sei die Charaktertafel der Punktgruppe D_2 . Bestimmen Sie mithilfe eines Koordinatensystems, wie die linearen (x, y, z) bzw. quadratischen $(x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz)$ Basisfunktionen transformieren.

Aufgabe 4: SALCs

10 Punkte

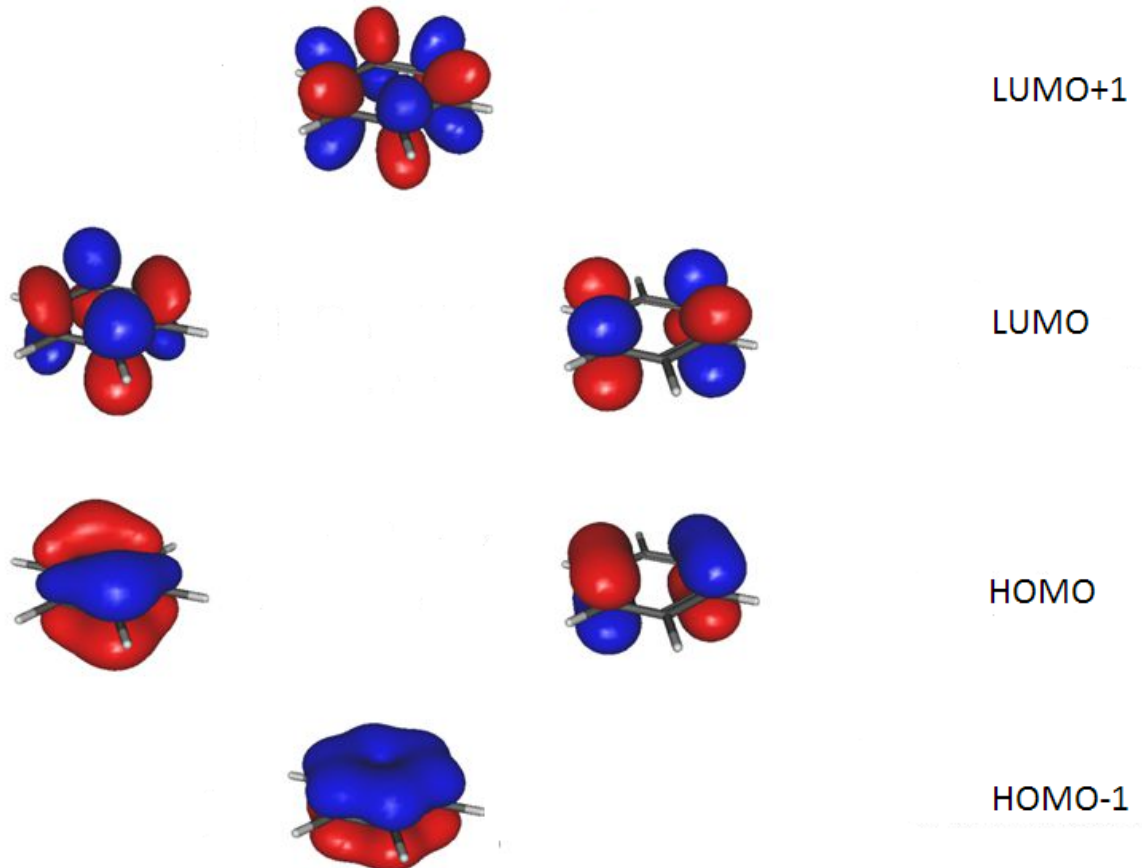
Betrachten Sie das Ammoniak-Molekül (NH_3).

1. Welcher Punktgruppe ordnen Sie das Molekül zu?
2. Erzeugen Sie mit Hilfe der Projektionsoperatoren aus den $1s$ -Orbitalen der Wasserstoffatome und den $2s$ - und $2p$ -Orbitalen des Stickstoffatoms als Basis symmetrieadaptierte Linearkombinationen (SALCs) und geben Sie deren Symmetrie an. Skizzieren Sie die Orbitale.

Aufgabe 5: Elektronische Spektroskopie

10 Punkte

Betrachten Sie das aromatische Benzolmolekül C_6H_6 . Die niedrigsten π -Orbitale HOMO-1, HOMO, LUMO und LUMO+1 sehen wie folgt aus:



1. Welcher Punktgruppe kann das Molekül zugeordnet werden?
2. Betrachten Sie die angegebenen Orbitale. Welche Symmetrie haben die Orbitale jeweils?
3. Bestimmen Sie jeweils die Gesamtsymmetrie des elektronischen Grundzustands (Spin- und Bahnanteil).
4. Berechnen Sie die Symmetrien des ersten angeregten Zustands (resultierend aus einem Übergang HOMO \rightarrow LUMO).
5. Ist der 0-0-Übergang erlaubt? Falls ja, wie ist dieser polarisiert?

Aufgabe 6: Schwingungsspektroskopie

10 Punkte

Betrachten Sie das BCl_3 Molekül, welches planar vorliegt.

1. Welcher Punktgruppe ordnen Sie die Moleküle zu?
2. Bestimmen Sie die Symmetrien der Normalschwingungen dieses Moleküls. Welche Schwingungen sind IR- und welche Raman-aktiv? Verwenden Sie hierfür die kartesischen Basisfunktionen für jedes Atom.
3. Wie viele Streckschwingungen gibt es unter den Normalschwingungen und welche Symmetrien haben diese?
4. Skizzieren Sie die Normalschwingungen von 3). (Bei entarteten Schwingungen ist es ausreichend, nur eine der Komponenten zu zeichnen.)

