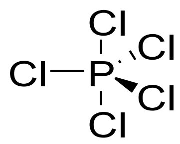
Lösungen zum Übungsblatt 12

Aufgabe 1



D_{3h}

Die Vorgehensweise ist wie folgt:

1. Summiere die Charaktere für die Transformation der x, y und z-Achsen separat für jede Symmetrieoperation.
2. Zähle für jede Symmetrieoperation wie viele Atome NICHT bewegt werden.
3. Multipliziere die Werte aus 1. und 2. separat für jede Symmetrieoperation.
4. Bestimme aus den so erhaltenen reduziblen Darstellungen Γ (Charaktere χ), wie häufig die irreduziblen Darstellungen Γ_i enthalten sind:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R g(R) \chi_i(R) \chi(R)$$

h	Anzahl der Operationen
$g(R)$	Anzahl der Operationen einer Klasse
$\chi_i(R)$	Charakter der irreduziblen Darstellung
$\chi(R)$	Charakter der reduziblen Darstellung (Γ_{Total})

D_{3h}	E	$2C_3$ (z)	$3C_2''$	$\sigma_h(xy)$	$2S_3$	$3\sigma_v$	h=12, lin. Fkt., Rot.	Quadr. Fkt.
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)
$\Gamma_{x,y,z}$	3	0	-1	1	-2	1		
N	6	3	2	4	1	4		
Γ_{Total}	18	0	-2	4	-2	4		

$a_{A1'} = 1/12 \cdot (1 \cdot 1 \cdot 18 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-2) + 1 \cdot 1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 \cdot (-2) + 3 \cdot 1 \cdot 4) = 2$

$a_{A2'} = 1/12 \cdot (1 \cdot 1 \cdot 18 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot (-2) + 1 \cdot 1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 \cdot (-2) + 3 \cdot (-1) \cdot 4) = 1$

$a_{E'} = 1/12 \cdot (1 \cdot 2 \cdot 18 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot (-2) + 1 \cdot 2 \cdot 4 + 2 \cdot (-1) \cdot (-2) + 3 \cdot 0 \cdot 4) = 4$

$a_{A1''} = 1/12 \cdot (1 \cdot 1 \cdot 18 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-2) + 1 \cdot (-1) \cdot 4 + 2 \cdot (-1) \cdot (-2) + 3 \cdot (-1) \cdot 4) = 0$

$a_{A2''} = 1/12 \cdot (1 \cdot 1 \cdot 18 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot (-2) + 1 \cdot (-1) \cdot 4 + 2 \cdot (-1) \cdot (-2) + 3 \cdot 1 \cdot 4) = 3$

$a_{E''} = 1/12 \cdot (1 \cdot 2 \cdot 18 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot (-2) + 1 \cdot (-2) \cdot 4 + 2 \cdot 1 \cdot (-2) + 3 \cdot 0 \cdot 4) = 2$

Somit lautet die reduzible Darstellung:

$$\Gamma = 2A_1' + A_2' + 4E' + 3A_2'' + 2E''$$

Als Letztes müssen noch die Translationen (x,y,z) und Rotationen (R_x, R_y, R_z) ausgesondert werden, sodass nur noch die Schwingungen übrig bleiben:

$$\Gamma_{vib} = \Gamma - \Gamma_{Trans} - \Gamma_{Rot}$$

$$\Gamma = 2A_1' + A_2' + 4E' + 3A_2'' + 2E''$$

$$\Gamma_{Trans} = E' + A_2''$$

$$\Gamma_{Rot} = A_2' + E''$$

Nach Abzug der Translationen und Rotationen ergibt sich:

$$\Gamma_{vib} = 2A_1' + 3E' + 2A_2'' + E'' \quad (3n\text{-}6=12)$$

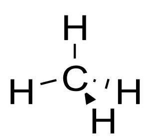
Die Gesamtzahl der Schwingungen bei Γ_{vib} stimmt mit der 3n-6-Regel überein. Dabei muss berücksichtigt werden, dass E zweifach entartet ist (zählt also doppelt).

Für die IR-Aktivität von Schwingungen schaut man sich die Spalte der linearen Funktionen an. Schwingungen, in deren Zeile sich x, y oder z befinden, sind IR-aktiv: E', A_2''
Diese Schwingungen kommen drei- bzw. zweimal vor, sodass man insgesamt 5 IR-Banden sehen kann.

Für die Raman-Aktivität schaut man sich die Spalte der quadratischen Funktionen an. Schwingungen, in deren Zeile sich quadratische Funktionen befinden, sind Raman-aktiv:
A_1', E', E''
Insgesamt können also 6 Raman-Banden beobachtet werden.

Aufgabe 2

Die Durchführung ist analog zur Aufgabe 1. Daher wird die Prozedur hier nicht mehr so ausführlich erklärt.



T_d

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	h=24, lin.Fkt. Rot.	Quadr. Fkt.
A_1	+1	+1	+1	+1	+1	-	$x^2+y^2+z^2$
A_2	+1	+1	+1	-1	-1	-	-
E	+2	-1	+2	0	0	-	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	+3	0	-1	+1	-1	(R_x, R_y, R_z)	-
T_2	+3	0	-1	-1	+1	(x,y,z)	(xy, xz, yz)
$\Gamma_{x,y,z}$	+3	0	-1	-1	+1		
N	5	2	1	1	3		
Γ_{Total}	15	0	-1	-1	3		

a_{A1}= 1 a_{A2}= 0 a_E= 1 a_{T1}= 1 a_{T2}= 3

Die reduzible Darstellung lautet somit:

$$\Gamma = A_1 + E + T_1 + 3T_2$$

Davon abzuziehen sind:

$$\Gamma_{Trans} = T_2$$

$$\Gamma_{Rot} = T_1$$

Somit ergibt sich für die Schwingungen:

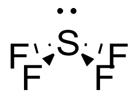
$$\Gamma = A_1 + E + 2T_2 \quad (3n\text{-}6=9)$$

Hier ist zu beachten, dass T dreifach entartet ist (zählt also dreifach). E ist nach wie vor zweifach entartet.

IR-aktiv: T_2 (2 Banden)
Raman-aktiv: A_1, E, T_2 (4 Banden)

Aufgabe 3

Dasselbe Vorgehen wie in den beiden Aufgaben zuvor...



C_{4v}

C_{4v}	E	$2C_4$ (z)	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	h=8, lin. Fkt.	Quadr. Fkt.
A_1	+1	+1	+1	+1	+1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	+1	+1	+1	-1	-1	R_z	-
B_1	+1	-1	+1	+1	-1	-	x^2-y^2
B_2	+1	-1	+1	-1	+1	-	xy
E	+2	0	-2	0	0	(x,y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
$\Gamma_{x,y,z}$	3	1	-1	1	1		
N	5	1	1	3	1		
Γ_{Total}	15	1	-1	3	1		

a_{A1}= 3 a_{A2}= 1 a_{B1}= 2 a_{B2}= 1 a_E= 4

Die reduzible Darstellung lautet:

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + B_2 + 4E$$

Davon abzuziehen sind:

$$\Gamma_{Trans} = A_1 + E$$

$$\Gamma_{Rot} = A_2 + E$$

Somit ergibt sich:

$$\Gamma = 2A_1 + 2B_1 + B_2 + 2E \quad (3n\text{-}6=9)$$

IR-aktiv: A_1, E (4 Banden)

Raman-aktiv: A_1, B_1, B_2, E (7 Banden)

Da in der Realität jedoch 8 Banden im IR-Spektrum und 9 Banden im Raman-Spektrum auftreten, kann gesagt werden, dass die hier betrachtete Form von SF_4 nicht korrekt ist.