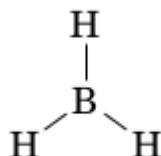


Øving 8

1)

a) Bestem punktgruppen til boran:



Molekylet ligger i et plan.

Bruker flytskjemaet for punktgrupper: Molekylet er ikke lineært $\rightarrow$ Det har en C_3 -akse og tre C_2 akser, og dermed ikke to eller flere C_n -akser med $n > 2 \rightarrow$ Det har en C_n akse $\rightarrow$ Det er $3C_2$ akser som står vinkelrett på C_3 -aksen $\rightarrow$ Det har ett σ_h -plan som deler molekylet på midten i planet det ligger i.

Ettersom hovedrotasjonsaksen har $n=3$, ligger boran i D_{3h} punktgruppen.

b) Anta vi har atomorbitalbasen

$$\{1s(H_A), 1s(H_B), 1s(H_C), 1s(B), 2s(B), 2p_x(B), 2p_y(B), 2p_z(B)\}.$$

Del inn atomorbitalbasen i ekvivalente sett og finn de irreducible representasjonene hvert av de ekvivalente settene utspenner. Følgende kan være nyttig: matrisen $R(\theta)$ som roterer et punkt i xy -planet θ radianer om z -aksen er gitt ved

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}}_{R(\theta)} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

Orbitaler som bytter plass, eller som delvis flyttet inn i hverandre i minst en symmetrioperasjon skal i samme ekvivalente sett. Rotasjon om hovedrotasjonsaksen gjør dette med $1s$ -orbitalene fra hydrogenatomene, samt $2p_x$ og $2p_y$ orbitalene fra boratomet. Ingen operasjoner gjør tilsvarende med de resterende orbitalene.

Dermed er de ekvivalente settene: $\{1s(\text{H}_A), 1s(\text{H}_B), 1s(\text{H}_C)\}$, $\{2p_x(B), 2p_y(B)\}$, $\{1s(\text{B})\}$, $\{2s(\text{B})\}$ og $\{2p_z(B)\}$.

Karaktertabelen til gruppen er:

D_{3h} $(\bar{6})_{m2}$	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)	$(x^2 - y^2, 2xy)$
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)	(xy, yz)

Vi vet at når en symmetrioperasjon utføres på en basis, så vil karakteren kunne bestemmes ved:

- En orbital som flytter seg fra plassen sin og tar en annen orbitals plass bidrar med 0.
- En orbital som blir liggende på plassen sin, og ikke endrer fortegn bidrar med +1.
- En orbital som blir liggende på plassen sin, men som endrer fortegn bidrar med -1.

Basert på dette vil karakterene til de ekvivalente settene bli:

(S_3 for dette folekylet et essensielt det samme som C_3 ettersom molekylet ligger i et plan, for alle orbitaler utenom $2p_z$)

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$1s(H_A), 1s(H_B), 1s(H_C)$	3	0	1	3	0	1
$2p_x(B), 2p_y(B)$	2	ukjent	0	2	ukjent	0
$1s(B)$	1	1	1	1	1	1
$2s(B)$	1	1	1	1	1	1
$2p_z(B)$	1	1	-1	-1	-1	1

Ettersom $\{2p_x(B), 2p_y(B)\}$ ikke treffer hverandre helt ved C_3 -rotasjon, må $2C_3$ og $2S_3$ karakterene bestemmes ved å bruke hintet i oppgaven:

Vi har en rotasjonsmatrise som roterer planet orbitalene ligger i 120 grader. Rotasjonsmatrisen blir da, med $\theta = 120^\circ$:

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Summerer diagonalelementene og får at $\chi(C_3) (= \chi(S_3)) = -1$

Setter inn i karaktertabellen, og finner hvilke irreducible representasjonene de ekvivalente settene spenner:

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
$1s(H_A), 1s(H_B), 1s(H_C)$	3	0	1	3	0	1	$A'_1 \oplus E'$
$2p_x(B), 2p_y(B)$	2	-1	0	2	-1	0	E'
$1s(B)$	1	1	1	1	1	1	A'_1
$2s(B)$	1	1	1	1	1	1	A'_1
$2p_z(B)$	1	1	-1	-1	-1	1	A''_2

c) Gruppeteorien gir oss også verktøy for å generere symmetriadapterte orbitaler. Vi får en molekylorbital med symmetrien Γ når vi bruker operatoren P^Γ på en atomorbital som (kanskje sammen med andre orbitaler) utspenner Γ :

$$P^\Gamma = \frac{d_\Gamma}{h} \sum_R \chi^\Gamma(R) R,$$

der

d_Γ = dimensjonalitet av representasjonen Γ
 h = antall symmetrioperasjoner R i gruppen

I oppgave b) fant vi at $\{1s(H_A), 1s(H_B), 1s(H_C)\}$ utspenner $A'_1 \oplus E'$. Vi ønsker å generere symmetriadapterte orbitaler av A'_1 - og E' -symmetri fra disse atomorbitalene. Bruk formelen for P^Γ for å vise at

$$P^{A'_1} = \frac{1}{12}(E + C_3^+ + C_3^- + C_2 + C'_2 + C''_2 + \sigma_h + S_3^+ + S_3^- + \sigma_v + \sigma'_v + \sigma''_v)$$

og

$$P^{E'} = \frac{1}{6}(2E - C_3^+ - C_3^- + 2\sigma_h - S_3^+ - S_3^-)$$

Ved å telle antall symmetrioperasjoner for D_{3h} , finner vi ut at $h = 12$. Dimensjonen av A'_1 er 1 (A-representasjon). For alle symmetrioperasjonene er karakterene til A'_1 er 1 (fra tabellen). Dermed blir:

$$P^{A'_1} = \frac{1}{12}(E + C_3^+ + C_3^- + C_2 + C'_2 + C''_2 + \sigma_h + S_3^+ + S_3^- + \sigma_v + \sigma'_v + \sigma''_v)$$

Dimensjonen av E-representasjoner er 2. Ved å hente karakterene til E' fra karaktertabellen blir:

$$P^{E'} = \frac{2}{12}(2E + -1C_3^+ + -1C_3^- + 0C_2 + 0C'_2 + 0C''_2 + 2\sigma_h + -1S_3^+ + -1S_3^- + 0\sigma_v + 0\sigma'_v + 0\sigma''_v)$$

Slik at:

$$P^{E'} = \frac{1}{6}(2E - C_3^+ - C_3^- + 2\sigma_h - S_3^+ - S_3^-)$$

d) Bruk $P^{A'_1}$ på $1s(H_A)$ for å finne en symmetriadaptert lineærkombinasjon ψ_1 med A'_1 -symmetri.

$$\psi_1 = P^{A_1} 1s(H_A) = \frac{1}{12} (E + C_3^+ + C_3^- + C_2 + C_2' + C_2'' + \sigma_h + S_3^+ + S_3^- + \sigma_v + \sigma_v' + \sigma_v'') 1s(H_A)$$

Ser på hvilken orbital som lå på plassen $1s(H_A)$ ender på ved de ulike symmetrioperasjonene:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{12} (1s(H_A) + 1s(H_B) + 1s(H_C) + 1s(H_A) + 1s(H_B) + 1s(H_C) + 1s(H_A) + 1s(H_B) + 1s(H_C)) \\ &= \frac{1}{3} (1s(H_A) + 1s(H_B) + 1s(H_C)) \\ \psi_1 &= \frac{1}{3} (1s(H_A) + 1s(H_B) + 1s(H_C)) \end{aligned}$$

e) Bruk $P^{E'}$ på $1s(H_A)$ og $1s(H_B)$ for å finne to symmetriadapterte lineærkombinasjoner ψ_2 og ψ_3 som sammen utspenner E' -symmetri.

Gjør som i d):

$$\begin{aligned} \psi_2 &= P^{E'} 1s(H_A) \\ &= \frac{1}{6} (2E - C_3^+ - C_3^- + 2\sigma_h - S_3^+ - S_3^-) 1s(H_A) \\ &= \frac{1}{6} (2 \cdot 1s(H_A) - 1s(H_B) - 1s(H_C) + 2 \cdot 1s(H_A) - 1s(H_B) - 1s(H_C)) \\ &= \frac{1}{3} (2 \cdot 1s(H_A) - 1s(H_B) - 1s(H_C)) \\ \psi_3 &= P^{E'} 1s(H_B) \\ &= \frac{1}{6} (2E - C_3^+ - C_3^- + 2\sigma_h - S_3^+ - S_3^-) 1s(H_B) \\ &= \frac{1}{6} (2 \cdot 1s(H_B) - 1s(H_C) - 1s(H_A) + 2 \cdot 1s(H_B) - 1s(H_C) - 1s(H_A)) \\ &= \frac{1}{3} (2 \cdot 1s(H_B) - 1s(H_A) - 1s(H_C)) \end{aligned}$$

Får dermed at:

$$\begin{aligned} \psi_2 &= \frac{1}{3} (2 \cdot 1s(H_A) - 1s(H_B) - 1s(H_C)) \\ \psi_3 &= \frac{1}{3} (2 \cdot 1s(H_B) - 1s(H_A) - 1s(H_C)) \end{aligned}$$

f) I karaktertabellen er symmetrien utspent av $\{x, y\}$ samt z gitt (kolonne til høyre for karakterene). Bruk denne informasjon til å avgjøre hvorvidt en overgang fra

I) en tilstand med A'_1 -symmetri til en med A'_2 -symmetri

II) en tilstand med A'_1 -symmetri til en med E' -symmetri

er tillatt eller forbudt ved symmetri. (Hint: sjekk om overgangsdipolmomentet fra ψ_i til ψ_f , $\mu_{fi} = \langle \psi_f | \mu | \psi_i \rangle$, der dipolmomentoperatorens komponenter utspenner samme symmetri som x , y og z .)

Sjekker om $\langle \psi_f | \mu | \psi_i \rangle$ gir en totalsymmetrisk bølgefunksjon, i dette tilfellet A'_1 . Hvis den ikke gjør det er ikke overgangen tillatt. Må altså sjekke $\langle \psi_f | x | \psi_i \rangle$, $\langle \psi_f | y | \psi_i \rangle$ og $\langle \psi_f | z | \psi_i \rangle$ for begge tilfellene. (Eller til x, y eller z gir A'_1).

Fra karaktertabellen ser vi at x og y spenner E' symmetri, og z spenner A''_2 (ikke med i tabellen under)

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

i) Ettersom x og y spenner samme symmetri, kan de taes samtidig. $\psi_f = A'_2$ og $\psi_i = A'_1$

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
$A'_2 \otimes E' \otimes A'_1$	2	-1	0	2	-1	0	E'
$A'_2 \otimes A''_2 \otimes A'_1$	1	1	1	-1	-1	-1	A''_1

Ingen av produktene spenner A'_1 -symmetri. Dermed vil $\langle \psi_f | \mu | \psi_i \rangle = 0$, og overgangen er ikke tillatt.

ii) Gjøres likt som i), men $\psi_f = E'$

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
$E' \otimes E' \otimes A'_1$	4	1	0	4	1	0	$A'_1 \oplus A'_2 \oplus E'$
$E' \otimes A''_2 \otimes A'_1$	2	-1	0	-2	1	0	E''

$E' \otimes E' \otimes A'_1$ spenner A'_1 -symmetri. Dermed vil $\langle \psi_f | \mu | \psi_i \rangle \neq 0$. Overgangen er derfor tillatt.