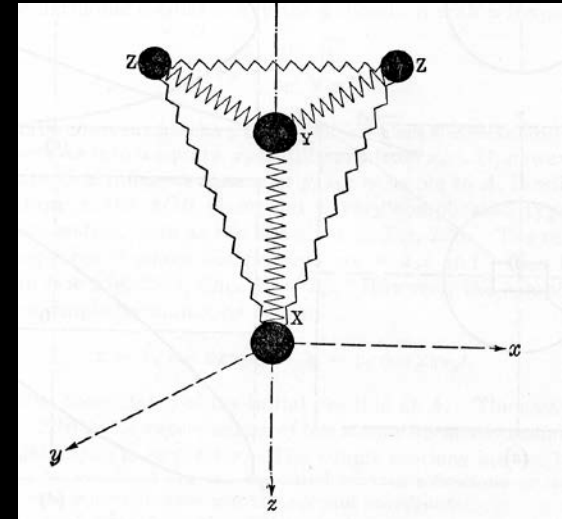
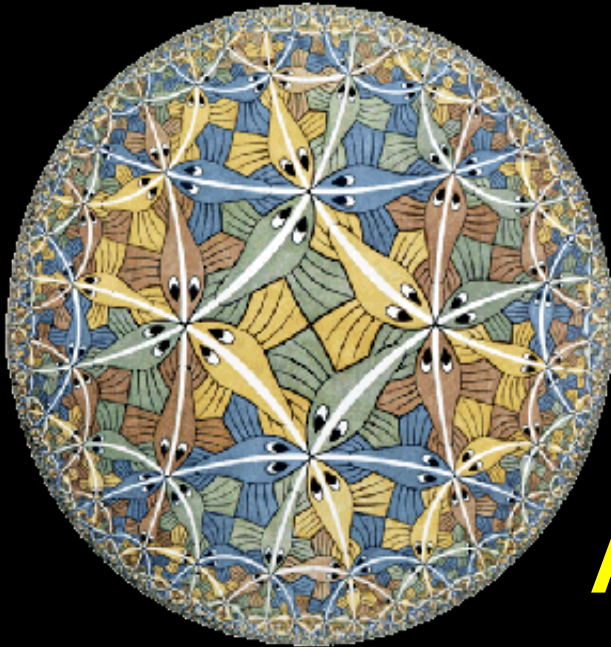


PC II

Kinetik und Struktur

Kapitel 6

Symmetrie und Anwendungen



Symmetrie von Schwingungen und Orbitalen,
Klassifizierung von Molekülschwingungen
Auswahlregeln: erlaubte – verbotene Übergänge
IR-, Raman-, π - π^* -Übergänge

Der Schlüssel – the molecular connection

Alle molekularen Bewegungen, Schwingungen,
Orbitale, Wellenfunktionen, etc.

MÜSSEN

die Symmetrie einer der irreduziblen
Darstellungen besitzen.

Schwingungen & Symmetrie

Strategie

- **Erinnern:** Für N Atome gibt es $3N$ unterschiedliche Bewegungen. In einem Molekül geht Rotation und Translation davon ab, so dass $3N - 6$ Schwingungen (resp. $3N-5$ bei linearen Molekülen) übrig bleiben.
- **Bestimmen:**
 - I. die Symmetrie dieser $3N$ Bewegungen
 - II. Rotation und Translation aussondern – der Rest sind Schwingungen.
 - III. Die Bewegungen der Atome im Molekül, d.h. die Schwingungen, müssen sich wie eine der Darstellungen Γ_i verhalten – Anzahl der Γ_i

Finden der 3N Symmetrie-Darstellungen

1. Summiere die Charaktere für die Transformation der x, y und z-Achsen (s. Charakterentafel) 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 der so erhaltenen reduziblen Darstellung Γ (Charaktere χ) wie häufig die irreduziblen Darstellungen Γ_i enthalten sind:

$$a_i = 1/h \sum_R g(R) \chi(R) \chi_i(R)$$

Mit h = Anzahl der Operationen; g = Anzahl der Operationen einer Klasse;

$\chi_i(R)$ = Charakter der i-ten Darstellung für die Operation R;

$\chi(R)$ = Charakter der reduziblen Darstellung Γ für die Operation R

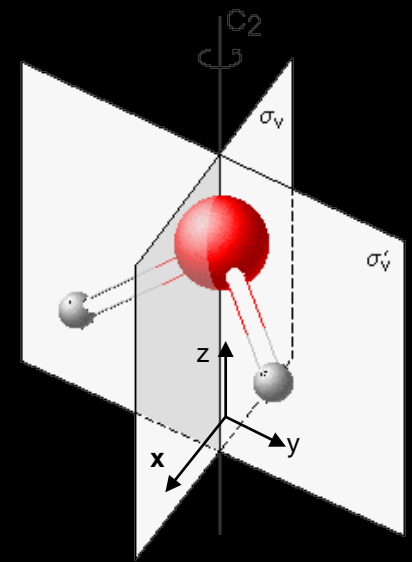
1. Beispiel Wasser; Punktgruppe C_{2v}

Symmetrieoperation R (jede ist eine Klasse)

g : Anzahl Operationen in einer Klasse (hier jeweils 1)

Gesamtzahl der Operationen

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x
Summe $\Gamma_{x,y,z}$	3	-1	1	1	
Anzahl ruhende Atome	3	1	1	3	
Γ_{total}	9	-1	1	3	



Finden der 3N Symmetrie-Darstellungen

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

$$a_i = 1/h \sum_R g(R) \chi(R) \chi_i(R)$$

Mit h = Anzahl der Operationen; g = Anzahl der Operationen einer Klasse;
 $\chi_i(R)$ = Charakter der i-ten Darstellung für die Operation R;
 $\chi(R)$ = Charakter der reduziblen Darstellung Γ für die Operation R

Wie häufig kommen die Γ_i , also A_1, A_2, B_1, B_2 , in Γ vor?

$$a_i = 1/h \sum_R g(R) \chi(R) \chi_i(R)$$

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
Γ	9	-1	1	3
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

$$a_{A_1} = 1/4 \{1 \cdot 9 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 3 \cdot 1\} = 3$$

$$a_{A_2} = 1/4 \{1 \cdot 9 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 3 \cdot (-1)\} = 1$$

$$a_{B_1} = 1/4 \{1 \cdot 9 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 3 \cdot (-1)\} = 2$$

$$a_{B_2} = 1/4 \{1 \cdot 9 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 3 \cdot 1\} = 3$$

$$\Gamma = 3A_1 + 1A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

Rotation + Translation aussondern: Rest sind Schwingungen

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	
Γ	9	-1	1	3	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x

Γ beschreibt alle Bewegungen :

$$\Gamma = 3A_1 + 1A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

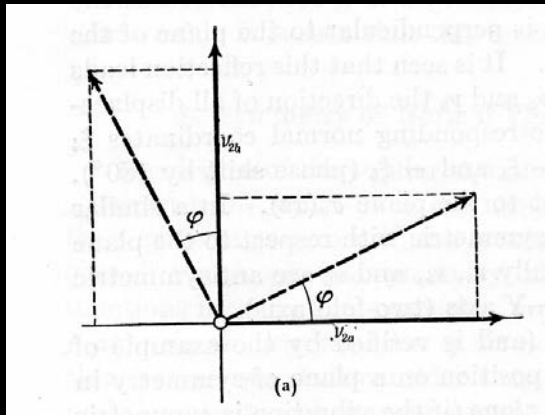
Translation: $T_x + T_y + T_z = B_1 + B_2 + A_1$

Rotation: $R_x + R_y + R_z = B_2 + B_1 + A_2$

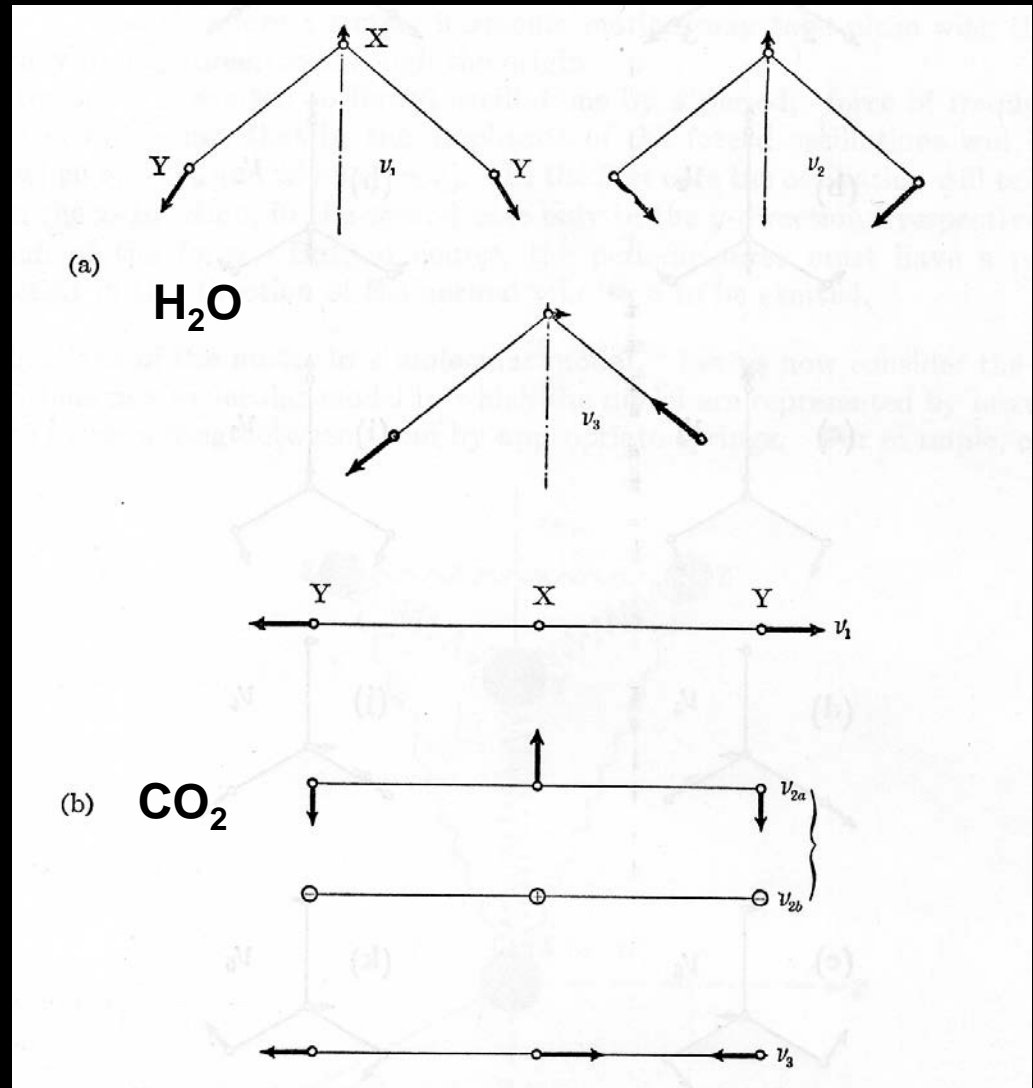
$$\Gamma_{\text{Vibration}} = \Gamma_{\text{total}} - \Gamma_{\text{Translation}} - \Gamma_{\text{Rotation}}$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Vibration}} &= (3A_1 + 1A_2 + 2B_1 + 3B_2) - (B_1 + B_2 + A_1) - (B_2 + B_1 + A_2) \\ &= 2A_1 + B_2 \end{aligned}$$

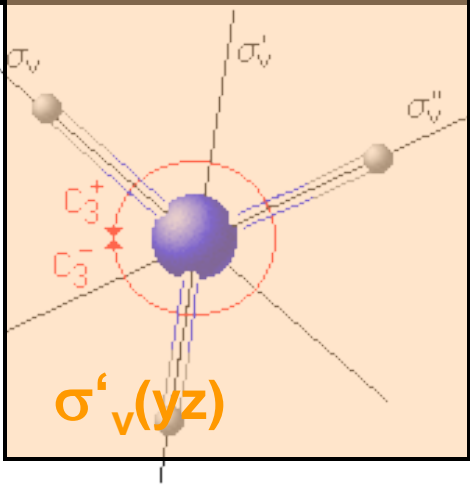
Normal-Schwingungen: dreiatomige Moleküle



Effect of the C_∞^ϕ on degenerate vibration



2. Beispiel NH₃: Punktgruppe C_{3v}



Symmetrieoperation R (jede ist eine Klasse)

g: Anzahl Operationen in einer Klasse

Gesamtzahl der Operationen

C _{3v}	E	2 C ₃	3 σ _v	h = 6	(quadr. Fkt.)
A ₁	1	1	1	z	z ² , x ² +y ²
A ₂	1	1	-1	R _z	
E	2	-1	0	(x,y), (R _x ,R _y)	xy, (x ² -y ²), (xz,yz)
Summe Γ _{x,y,z}	3	0	1		
Anzahl ruhende Atome	4	1	2		
Γ _{total}	12	0	2		

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.

Finden der 3N Symmetrie-Darstellungen

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

$$a_i = 1/h \sum_R g(R) \chi(R) \chi_i(R)$$

Mit h = Anzahl der Operationen; g = Anzahl der Operationen einer Klasse;
 $\chi_i(R)$ = Charakter der i-ten Darstellung für die Operation R ;
 $\chi(R)$ = Charakter der reduziblen Darstellung Γ für die Operation R

Wie häufig kommen die Γ_i , also A_1 , A_2 oder E , in Γ vor?

C_{3v}	E	$2 C_3$	$3 \sigma_v$
Γ	12	0	2
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

$$a_i = 1/h \sum_R g(R) \chi(R) \chi_i(R)$$

$$a_{A_1} = 1/6 \{1 \cdot 12 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot 1\} = 3$$

$$a_{A_2} = 1/6 \{1 \cdot 12 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot (-1)\} = 1$$

$$a_E = 1/6 \{1 \cdot 12 \cdot 2 + 2 \cdot 0 \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot 0\} = 4$$

$$\Gamma = 3A_1 + 1A_2 + 4E$$

Rotation + Translation aussondern: Rest sind Schwingungen

C_{3v}	E	2 C_3	3 σ_v	$h = 6$	(quadr. Fkt.)
A_1	1	1	1	z	z^2, x^2+y^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x,y), (R_x, R_y)$	$xy, (x^2-y^2), (xz,yz)$

Γ beschreibt alle Bewegungen :

$$\Gamma = 3A_1 + 1A_2 + 4E$$

Translation: $T_x + T_y + T_z = E + A_1$

Rotation: $R_x + R_y + R_z = E + A_2$

$$\Gamma_{\text{Vibration}} = \Gamma_{\text{total}} - \Gamma_{\text{Translation}} - \Gamma_{\text{Rotation}}$$

$$\Gamma_{\text{Vibration}} = (3A_1 + 1A_2 + 4E) - (E + A_1) - (E + A_2) = 2A_1 + 2E$$

Dies sind 6 Vibrationen (da die „E“s 2-fach entartet sind).

Noch'n Beispiel: Methan

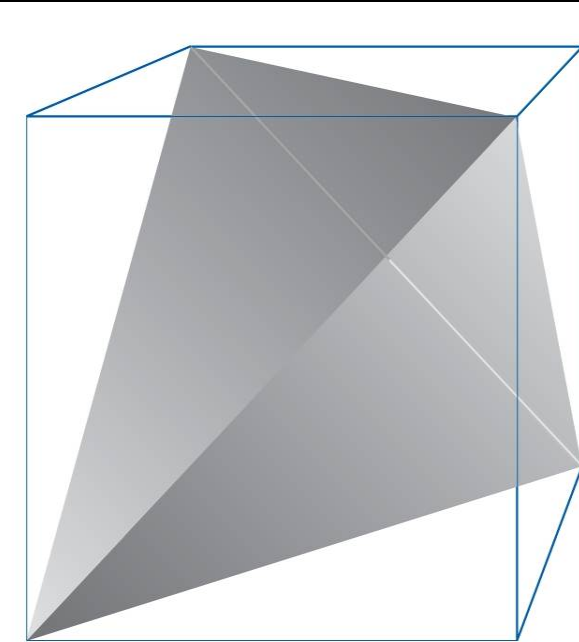
Tetraedrische Moleküle

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$h = 24,$ lineare Fkt., Rotation	quadratische 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		
ruhende Atome	+5	+2	+1	+1	+3		
Γ_{total}	+15	0	-1	-1	+3		

$$\Gamma_{total} = A_1 + E + T_1 + 3T_2$$

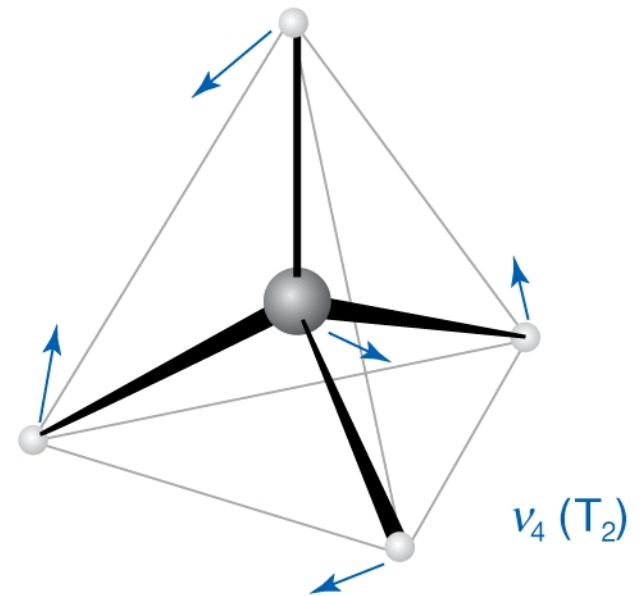
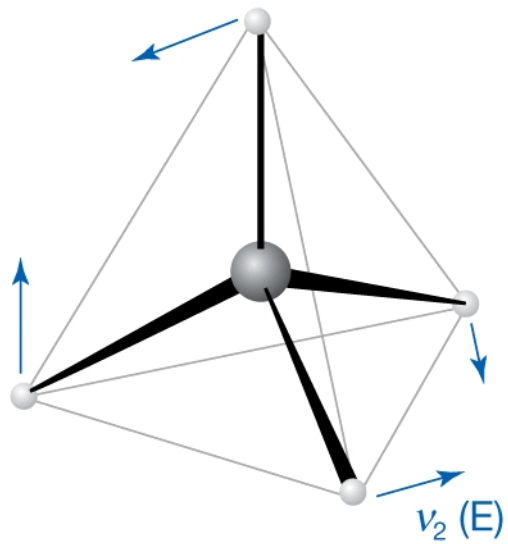
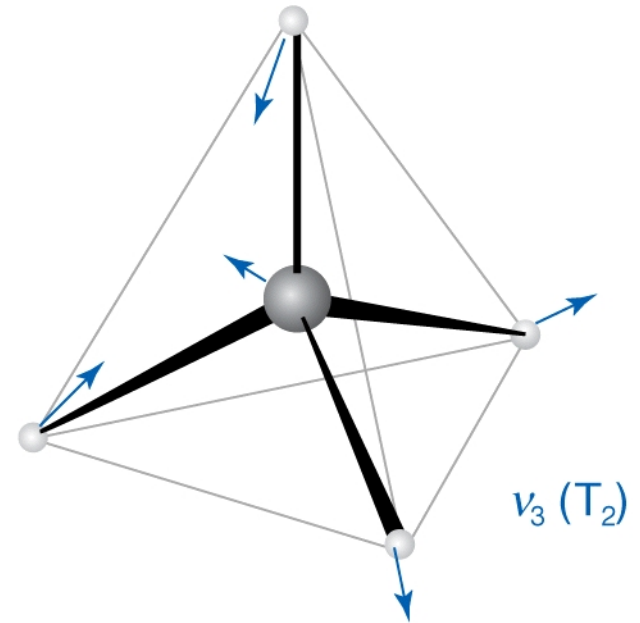
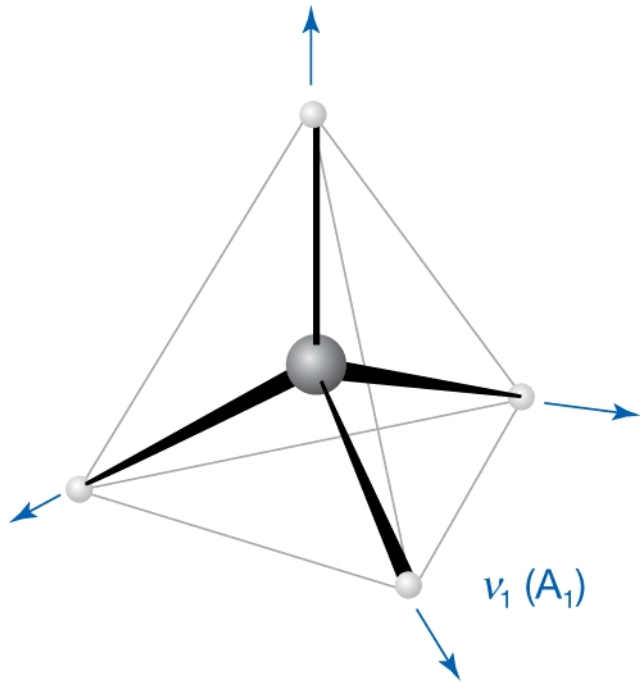
Translation: T_2

Rotation: T_1



(a) CH_4 : T_d -Gruppe

$$\begin{aligned} \Gamma_{Vibration} &= \Gamma_{total} - \Gamma_{Translation} - \Gamma_{Rotation} \\ &= A_1 + E + 2T_2 \\ &= 1 + 2 + 2 \cdot 3 = 9 \text{ Schwingungsmoden} \end{aligned}$$

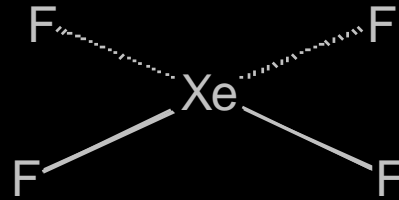


XeF₄ (D_{4h})

D _{4h}	E	2C ₄ (z)	C ₂	2C' ₂	2C'' ₂	i	2S ₄	σ _h	2σ _v	2σ _d	h = 16, lin.Fkt. Rotation	Quadr. Fkt.
A _{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x ² +y ² , z ²
A _{2g}	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	R _z	-
B _{1g}	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	-	x ² -y ²
B _{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-	xy
E _g	+2	0	-2	0	0	+2	0	-2	0	0	(R _x , R _y)	(xz, yz)
A _{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-	-
A _{2u}	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	z	-
B _{1u}	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	-	-
B _{2u}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-	-
E _u	+2	0	-2	0	0	-2	0	+2	0	0	(x, y)	-

(x axis coincident with C'₂ axis)

XeF₄ (D_{4h})



D _{4h}	E	2C ₄	C ₂	2C ₂ '	2C ₂ "	i	2S ₄	σ _h	2σ _v	2σ _d
Γ _{xyz}	3	1	-1	-1	-1	-3	-1	1	1	1
ruhend	5	1	1	3	1	1	1	5	3	1
∴Γ _{3N}	15	1	-1	-3	-1	-3	-1	5	3	1

Ausreduzieren → $\Gamma_{3N} = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + B_{2u} + 3E_u$

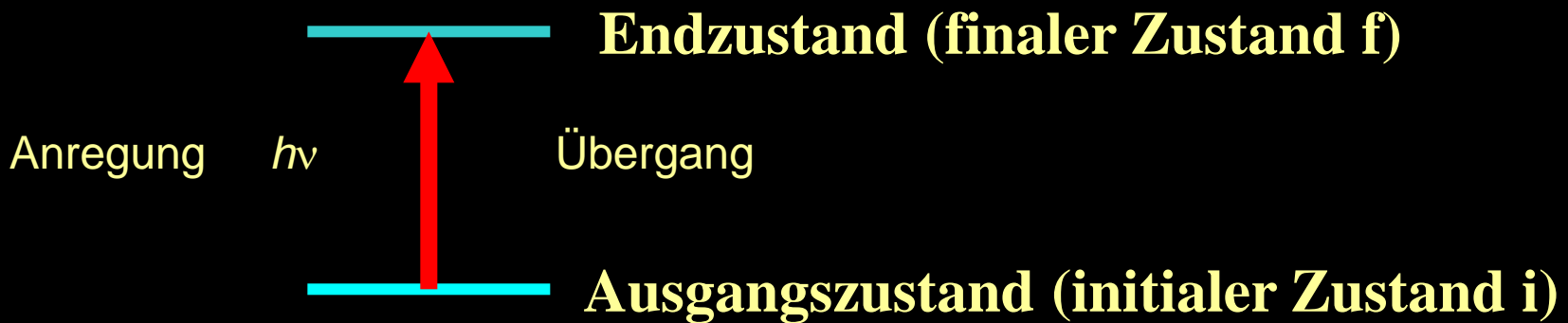
$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R g(R) \chi(R) \chi_i(R)$$

$$\Gamma_{T+R} \text{ (Charaktertafel) } = A_{2u} + E_u + A_{2g} + E_g$$

$$\therefore \Gamma_{\text{vib}} = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$$

Spektroskopische Auswahlregeln

Spektroskopie:



Auswahlregeln

- *nicht alle Übergänge sind erlaubt*
- *einige Übergänge sind verboten*

Ob Übergänge erlaubt oder verboten ist, hängt von den Symmetrieeigenschaften, d.h. irreduziblen Darstellungen der Anfangs- und Endzustände ab:

Für die Intensität eines Übergangs gilt:

$$\text{Intensität} \sim \left\{ \int \Psi_f P \Psi_i d\tau \right\}^2$$

Quantenmechanik

Quantenmechanik

P = OPERATOR - hängt von der Art der Spektroskopie ab, z.B.

Dipolmoment bei IR-Spektroskopie oder Polarisierbarkeit bei Raman-Spektroskopie

Ψ_f = Wellenfunktion des Endzustandes f

Ψ_i = Wellenfunktion des Ausgangszustandes i

Auswahlregeln

$$\int \psi_f P \psi_i d\tau$$

ist = 0 (verboten) außer wenn das Produkt

$$\psi_f P \psi_i$$

*völlig symmetrisch ist,
d.h. die totalsymmetrische irreduzible Darstellung enthält.*

**Totalsymmetrische irreduzible Darstellung einer Punktgruppe:
alle Charaktere $\chi = +1$**

Was heißt das nun praktisch - wie macht man's?

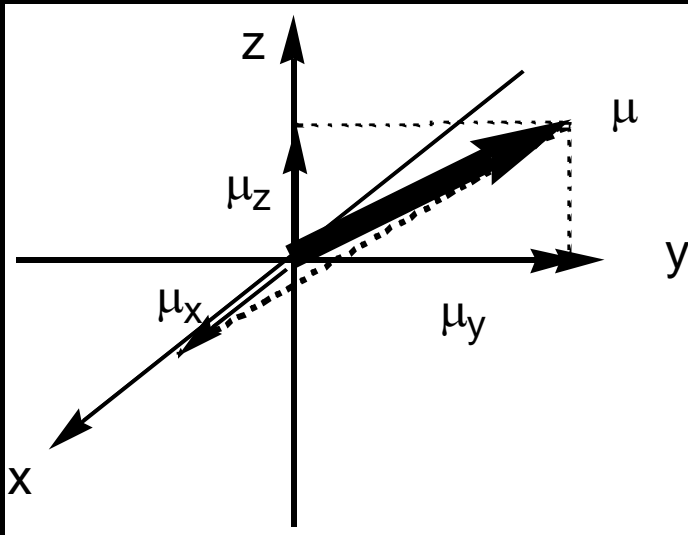
Auswahlregeln

"Ganz einfach": Bestimmung der Symmetrie des Produkts zweier

Wellenfunktion und eines Operators P: $\Gamma(f) \otimes \Gamma(P) \otimes \Gamma(i)$

→ **Berechnung des DIREKTEN PRODUKTS** ist die Multiplikation der einzelnen Charaktere der Γ . Damit der Übergang erlaubt ist, muss dieses direkte Produkt die vollsymmetrische Darstellung (1. Zeile in der Charakterentafel) enthalten.

IR-Spektroskopie: Operator P = Dipolmoment μ



→ Symmetrie von μ ?

Zur Erinnerung: μ = Vektor
Vektorzerlegung in x, y und z-Komponente

$$\mu \rightarrow \mu_x + \mu_y + \mu_z$$

Auswahlregeln

→ x,y,z-Komponenten des Dipolmoments haben *gleiche* Symmetrie wie Translationsvektoren x, y, z!

→ in Charaktertafel tabelliert unter x,y,z oder T_x, T_y, T_z

C_{2v}	E	C_2	s_{xz}	s_{yz}		
A_1	+1	+1	+1	+1	z	μ_z
A_2	+1	+1	-1	-1	R_z	
B_1	+1	-1	+1	-1	x R_y	μ_x
B_2	+1	-1	-1	+1	y R_x	μ_y

IR: Ψ_i und Ψ_f sind Wellenfunktionen der Schwingungen

Symmetrie der Wellenfunktionen Ψ_i und Ψ_f ?

Symmetrie & Aussehen der Wellenfunktionen

Ψ_0 ist für den Schwingungsgrundzustand besonders einfach; denn *alle Schwingungsgrundzustände sind totalsymmetrisch* und gehören zur totalsymmetrischen Darstellung (immer 1. Zeile der Charakterentafel)

Ψ_f - Symmetrie der Wellenfunktion entspricht der Symmetrie der *entsprechenden angeregten Schwingungsmode!*

z.B: *Schwingungsmode mit B_2 -Symmetrie* besitzt entsprechende Wellenfunktion mit B_2 -Symmetrie.

→ Beispiel!

Streckschwingungsbanden mit A_1 and E Symmetrie von Ammoniak

→ IR-aktiv?

Eine einfache Regel

Für Vib-Übergänge aus dem vollsymmetrischen **Grundzustand** gilt, dass

$$\Gamma_{\text{vib}} \otimes \Gamma(\mathbf{P}) \otimes \Gamma(\mathbf{A}) = \Gamma(\mathbf{A})$$

nur dann gilt (A steht für vollsymmetrisch), wenn $\Gamma_{\text{vib}} \otimes \Gamma(\mathbf{P}) = \Gamma(\mathbf{A})$.

Da die irreduziblen Darstellungen orthogonal zueinander sind,

$$\sum_{\mathbf{R}} g_{\mathbf{R}} \chi_i(\mathbf{R}) \cdot \chi_k(\mathbf{R}) = h \delta_{ik} ,$$

folgt daraus, dass nur die Übergänge anregbar sind, für die $\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma(\mathbf{P})$ gilt (oder das Element enthalten), wobei $\Gamma(\mathbf{P})$ im Falle der IR-Anregung $\Gamma(x, y \text{ oder } z)$ ist.

Jede Mode mit gleicher Symmetrieeigenschaft wie x, y oder z ist *IR-aktiv*.

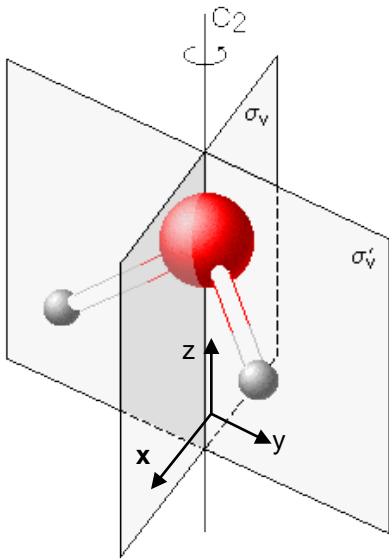
C_{3v}	E	2 C_3	3 σ_v	$h = 6$	(quadr. Fkt.)
A_1	1	1	1	z	z^2, x^2+y^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$xy, (x^2-y^2), (xz, yz)$

Beispiel NH_3 : Vibrationen $2A_1 + 2E$

Vibrationen $A_1 = \Gamma(z)$ IR-aktiv

Vibrationen $E' = \Gamma(x, y)$ IR-aktiv

Beispiel Punktgruppe C_{2v}



C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	z	z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Beim Wasser fanden wir die Schwingungen A_1 und B_2 : beide sind IR-aktiv, aber nach der IR-Anregung unterschiedlich ausgerichtet.

Schwingungsbanden von NH₃

Hier nun ausführlich die Multiplikation:

1.) Anregung vom Grundzustand $\Psi_i = A_1$
 zum Endzustand $\Psi_f = A_1$
 (Schwingung Symmetrie A₁)

$$\Gamma(\Psi_i) = A_1; \quad \Gamma(\Psi_f) = A_1$$

C _{3v}	E	2C ₃	3σ _v	
A ₁	+1	+1	+1	z
A ₂	+1	+1	-1	
E	+2	-1	0	x, y

$$\Gamma(\mu_z) = A_1 \text{ (aus Charaktertafel für z)}$$

$$\Gamma(\mu_{x,y}) = E \text{ (aus Charaktertafel für (x,y))}$$

1a) für $\mu_z(A_1)$ *Direktprodukt* : $A_1 \otimes A_1 \otimes A_1$

A ₁	+1	+1	+1	Ψ _A
A ₁	+1	+1	+1	μ _z
A ₁	+1	+1	+1	Ψ _E

$$A_1 \otimes A_1 \otimes A_1 \quad \underbrace{1 \cdot 1 \cdot 1}_{+1} \quad \underbrace{1 \cdot 1 \cdot 1}_{+1} \quad \underbrace{1 \cdot 1 \cdot 1}_{+1}$$

$$A_1 \leftarrow +1 \quad +1 \quad +1 \quad \Rightarrow \text{IR-aktiv, da totalsymmetrisch!}$$

Streckschwingungsbanden von NH₃

C _{3v}	E	2C ₃	3σ _v	
A ₁	+1	+1	+1	z
A ₂	+1	+1	-1	
E	+2	-1	0	x, y

1b) für $\mu_{x,y}(E)$: $\int \Psi_E \mu_{x,y} \Psi_A d\tau$

$$A_1 \otimes E \otimes A_1 = E \neq A_1 \Rightarrow \text{nicht totalsymmetrisch}$$

Fazit: Die A₁-Schwingungsmode ist IR-aktiv; das Dipolmoment liegt in der z-Achse

2.) Anregung vom Grundzustand $\Psi_A = A_1$
 zum Endzustand $\Psi_E = E$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	+1	+1	+1	z
A_2	+1	+1	-1	
E	+2	-1	0	x, y

Direktprodukt : $E \otimes \Gamma(\mu_z) \otimes A_1$

2a) für $\Gamma(\mu_z) = A_1$ $E \otimes A_1 \otimes A_1 = E$ \Rightarrow nicht totalsymmetrisch (s.1b)

2b) $\Gamma(\mu_{x,y}) = E$	A_1	+1	+1	+1	Ψ_A
	E	+2	-1	0	$\mu_{x,y}$
	E	+2	-1	0	Ψ_E

$$A_1 \otimes E \otimes E \quad \underbrace{1 \cdot 2 \cdot 2}_{+4} \quad \underbrace{1 \cdot -1 \cdot -1}_{+1} \quad \underbrace{1 \cdot 0 \cdot 0}_0$$

\rightarrow Ausreduzieren:

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\chi(R)$	+4	+1	0
$\chi_i(R)$	A_1 +1	+1	+1

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

$$h = 6$$

$$\frac{1}{6} \cdot (1 \cdot 4 \cdot 1 + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 0 \cdot 1) = \frac{1}{6} (4+2) = 1$$

enthält **1x A_1** \rightarrow **totalsymmetrisch! = IR-aktiv!**

Die einfache Regel für Übergänge aus dem Vibrationsgrundzustand:

Jede Mode mit gleicher Symmetrieeigenschaft wie x, y oder z ist *IR-aktiv*.

Beispiel BF_3 Vibrationen $A_1' + A_2'' + 2E'$

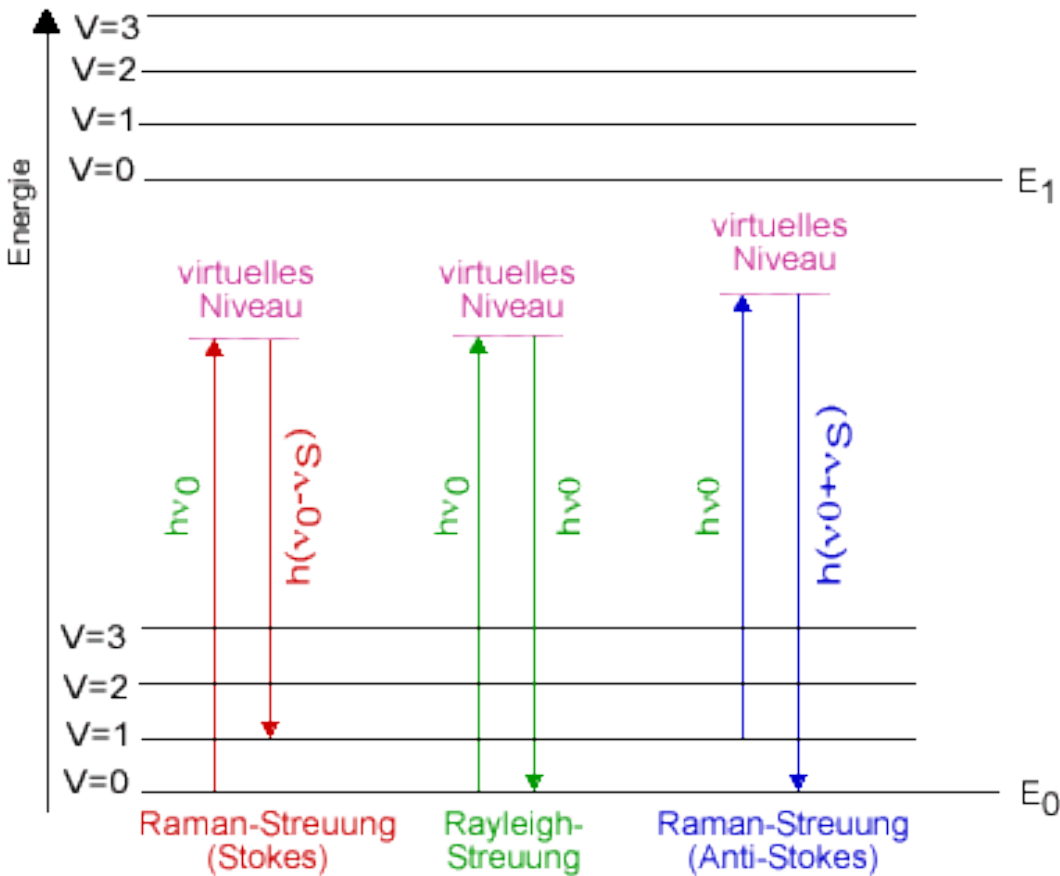
D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2'$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h = 12$	
A_1'	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x^2+y^2, z^2
A_2'	+1	+1	-1	+1	+1	-1	R_z	-
E'	+2	-1	0	+2	-1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-	-
A_2''	+1	+1	-1	-1	-1	+1	z	-
E''	+2	-1	0	-2	+1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

Vibration A_1' Nicht IR-aktiv, da kein x,y, oder z mit irreduzibler Darstellung A_1'

Vibration $E' = \Gamma(x,y)$ IR-aktiv

Vibration $A_2'' = \Gamma(z)$ IR-aktiv

Raman-Spektroskopie / Auswahlregeln



1. schnelle einfache Sicht:

Ramanprozess beinhaltet 2 Photonen
Bei Einphotonen war μ_x, μ_y, μ_z , also letztlich x-,y-,z-Symmetrie relevant.
Bei 2 Photonen analog $(x,y,z) \cdot (x,y,z)$, d.h. $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ Symmetrie; sind auch in Charakterentafel gelistet.

2. konventionelle Sicht:

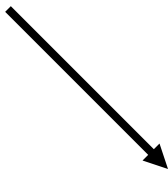
die nächsten 3 Folien...

Operator für Raman-Spektroskopie

IR: → *Dipoloperator* – Raman ?

Ramaneffekt: physikalische Grundlage

- Wechselwirkung von Molekülen mit sichtbarem Licht
 - sichtbares Licht = *oszillierendes elektro-*magnetisches Feld
 - *leichte Elektronen* können Oszillation des **E**-Feldes folgen,
 - *sehr viel schwerere Kerne* hingegen nicht.
- Verschiebung *negativer* Ladung - *positive* Ladung bleibt liegen



INDUZIERTES DIPOLMOMENT

Induziertes Dipolmoment → Raman-Schwingungsübergänge

IR: permanentes Dipolmoment

Größe des induzierten Dipolmoments abhängig davon wie leicht sich die e⁻-Wolke verzerren läßt

→ *Polarisierbarkeit*: Symbol α .

Polarisierbarkeit = TENSOR = 3 x 3 Matrix

vgl. Dipolmoment (3 x 1) Vektor

Polarisierbarkeitstensor

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$

9 Komponenten

Beachte: $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ = symmetrische Matrix

Symmetrieeigenschaften der Komponenten?

α_{xx} gleiche Symmetrie wie x^2 ; α_{xy} wie xy ..

Binärkombinationen ebenfalls in Charaktertafel tabelliert

Bestimmung *Raman-aktiver* Banden

→ analog zu IR-Banden

Verwendung der **Symmetrieeigenschaften** der **Komponenten des Polarisierbarkeitstensors** (anstelle des Dipolmoments), d.h.

$\Gamma(\mathbf{P})$, d.h. $\Gamma(x^2, y^2, z^2, xy, xz$ oder $yz)$ anstelle von $\Gamma(x, y$ oder $z)$

$\Gamma(\psi_f) \Gamma(\mathbf{P}) \Gamma(\psi_i)$ muss **vollsymmetrisch** sein, damit der **Übergang Raman-aktiv** ist

Beispiel BF_3 Vibrationen $A_1' + A_2'' + 2E'$

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2'$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h = 12$	
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)

⇐ $A_1' = \Gamma(x^2+y^2)$ und $\Gamma(z^2)$

⇐ $E' = \Gamma(x^2-y^2)$ und $\Gamma(xy)$

⇐ $E'' = \Gamma(xz)$ und $\Gamma(yz)$

Auch hier gilt die einfache Regel

Für Vib-Übergänge aus dem vollsymmetrischen Grundzustand, $\Gamma(\mathbf{A})$, gilt, dass

$$\Gamma_{\text{vib}} \otimes \Gamma(\mathbf{P}) \otimes \Gamma(\mathbf{A}) = \Gamma(\mathbf{A})$$

nur dann vollsymmetrisch $\Gamma(\mathbf{A})$ sein kann, wenn $\Gamma_{\text{vib}} \otimes \Gamma(\mathbf{P}) = \Gamma(\mathbf{A})$.

Da die irreduziblen Darstellungen orthogonal zueinander sind, folgt daraus, dass nur die Übergänge anregbar sind, für die $\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma(\mathbf{P})$ gilt (oder das Element enthalten), wobei $\Gamma(\mathbf{P})$ im Falle der IR-Anregung $\Gamma(x, y \text{ oder } z)$ ist

und im Falle der Raman-Anregung $\Gamma(x^2, y^2, z^2, xy, xz \text{ oder } yz)$ ist.

C_{3v}	E	2 C_3	3 σ_v	$h = 6$	(quadr. Fkt.)
A_1	1	1	1	z	z^2, x^2+y^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$xy, (x^2-y^2), (xz, yz)$

Beispiel NH_3 : Vibrationen $2A_1 + 2E$

Vibrationen $A_1 = \Gamma(\mathbf{z})$ IR-aktiv und $A_1 = \Gamma(\mathbf{z}^2)$ also Raman-aktiv

Vibrationen $E' = \Gamma(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ IR-aktiv und $= \Gamma(\mathbf{xy})$ Raman-aktiv

Die einfache Regel (für Übergänge aus dem Grundzustand) oder *Auswahlregeln - Kurzfassung*

(a) Jede Mode mit gleicher Symmetrieeigenschaft wie x , y oder z ist *IR-aktiv*.

(b) Jede Mode mit gleicher Symmetrieeigenschaft wie x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz , yz ist *Raman-aktiv*.

Beispiel BF_3 Vibrationen $A_1' + A_2'' + 2E'$

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2'$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h = 12$	
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)

Vibration $A_1' = \Gamma(z^2)$ also **Raman-aktiv**

Vibration $E' = \Gamma(x, y)$ IR-aktiv **und** $= \Gamma(xy)$ Raman-aktiv

Vibration $A_2'' = \Gamma(z)$ IR-aktiv

<- Hinweis: es gibt keine E'' Schwingung beim BF_3 !

Auswahlregeln für Übergang von einem angeregten Schwingungszustand

Bilde das direkte Produkt des Ausgangszustands mit dem Endzustand und siehe nach, ob das Ergebnis die gleiche Symmetrieeigenschaft wie x , y oder z hat (dann **IR-anregbar**) oder die gleiche Symmetrieeigenschaft wie x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz , yz hat, dann **Raman-anregbar**.

Beispiel BF_3 : kann ich die Vibration A_2'' anregen, wenn mein Ausgangszustand die angeregte Schwingung E' ist?

$\Gamma(A_2'') \otimes \Gamma(E') = \Gamma(E'')$, d.h. E'' hat die Symmetrieeigenschaft wie (xz, yz) und daher ist die Vibration A_2'' von E' über Raman anregbar nicht aber über IR (da kein x, y, z).

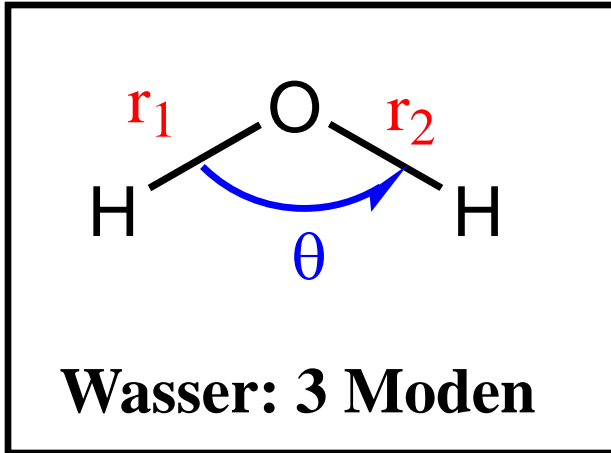
D_{3h}	E	$2C_3$	$3C'_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h = 12$	
A'_1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x^2+y^2, z^2
A'_2	+1	+1	-1	+1	+1	-1	R_z	-
E'	+2	-1	0	+2	-1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A''_1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-	-
A''_2	+1	+1	-1	-1	-1	+1	z	-
E''	+2	-1	0	-2	+1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

initiale Vibration E'

finale Vibration A_2''

= $\Gamma(A_2'') \otimes \Gamma(E')$, entspricht (xz, yz) Symmetrie \rightarrow Raman, aber kein x, y oder z , d.h. nicht über IR anregbar.

Bestimmung der Moden



Wir hatten gefunden, dass es beim Wasser 3 Schwingungen mit den irreduziblen Darstellungen $\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + B_2$ gibt:

$$\Gamma_{\text{Streck}} = A_1 + B_2 \quad (\text{IR: beide erlaubt})$$

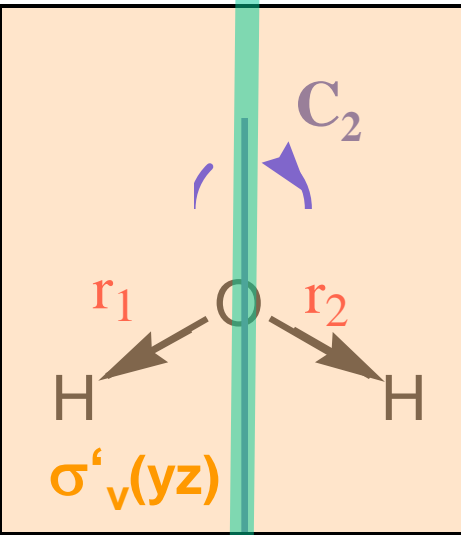
$$\Gamma_{\text{Biege}} = A_1 \quad (\text{IR: erlaubt})$$

$\Gamma_{\text{Streck}}, \Gamma_{\text{Biege}}$ - "Aussehen der Moden?"

→ Projektionsoperator

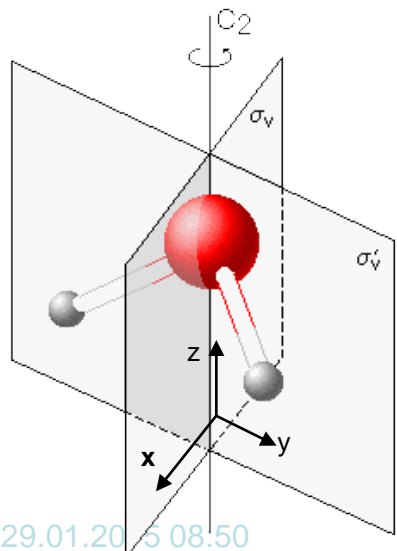
Projektionsoperator

Was wird aus r_1 nach Durchführung der Symmetrieeoperationen der entsprechenden Punktgruppe (hier C_{2v})?



C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	Summe
	$r_1 \rightarrow$	r_1	r_2	r_2	r_1
Vibration A_1	$1 \cdot r_1$	$1 \cdot r_2$	$1 \cdot r_2$	$1 \cdot r_1$	$= 2r_1 + 2r_2$
A_2	$1 \cdot r_1$	$1 \cdot r_2$	$-1 \cdot r_2$	$-1 \cdot r_1$	$= r_1 + r_2 - r_1 - r_2$ $= 0$
B_1	$1 \cdot r_1$	$-1 \cdot r_2$	$1 \cdot r_2$	$-1 \cdot r_1$	$= r_1 - r_2 + r_2 - r_1$ $= 0$
B_2	$1 \cdot r_1$	$-1 \cdot r_2$	$-1 \cdot r_2$	$1 \cdot r_1$	$= 2r_1 - 2r_2$

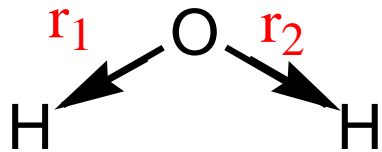
$\rightarrow \Gamma_{\text{Streck}} = A_1 + B_2!$



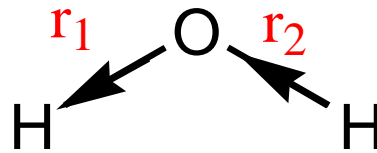
Projektionsoperator

Resultat: A_1 -Mode $2r_1 + 2r_2$
 B_2 -Mode $2r_1 - 2r_2$

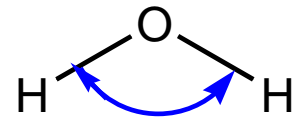
→ "heißt übersetzt" auf unser Koordinatensystem



A_1 -Mode
symmetrisch

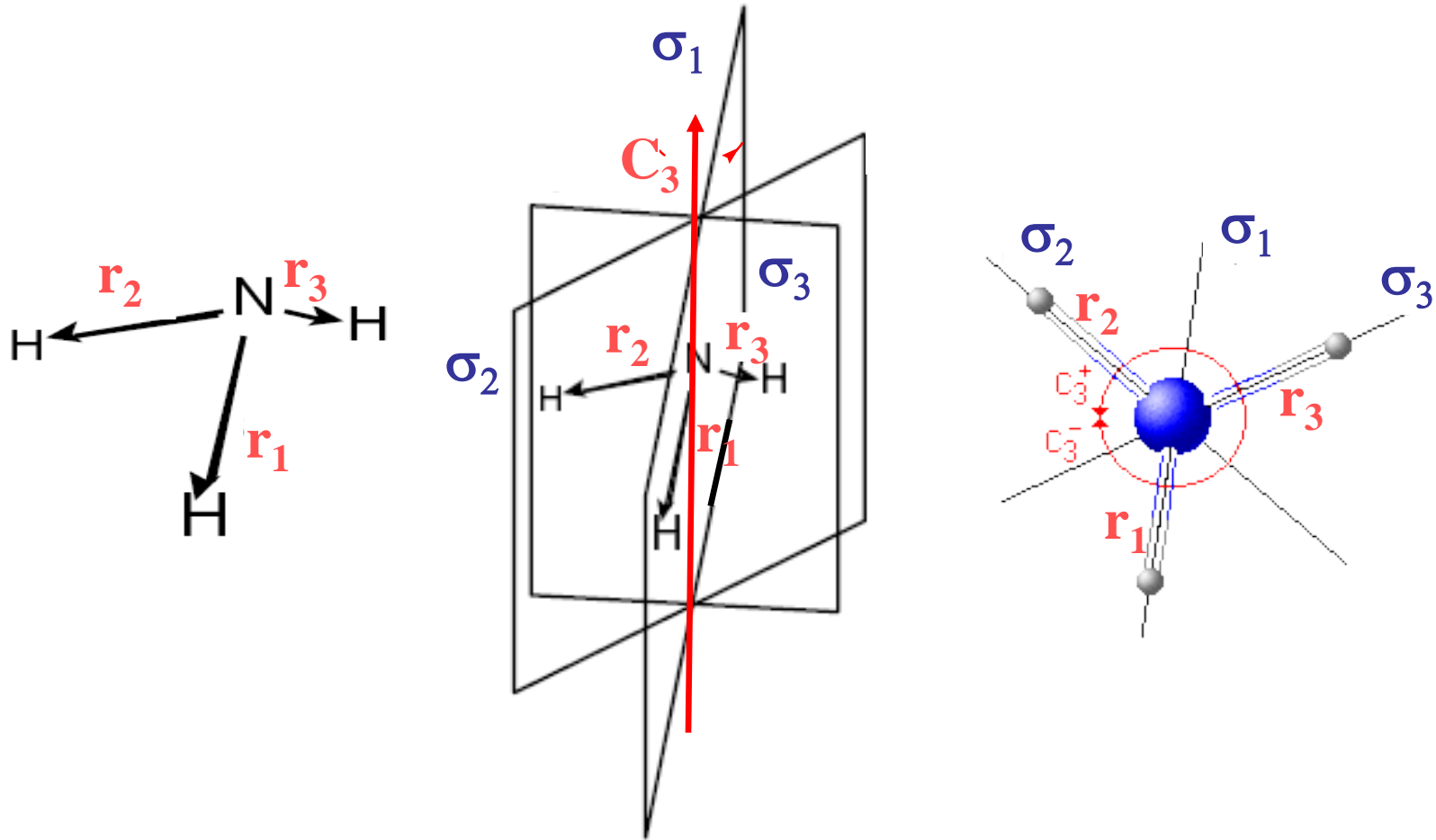


B_2 -Mode
antisymmetrisch



analog
 A_1 -Mode
„Biegeschwingung“

Projektionsoperator - Ammoniak



C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
$r_1 \rightarrow$	r_1	r_3	r_2	r_1	r_2	r_3

Projektionsoperator - Ammoniak

C_{3v}	E	$2 C_3$	$3 \sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

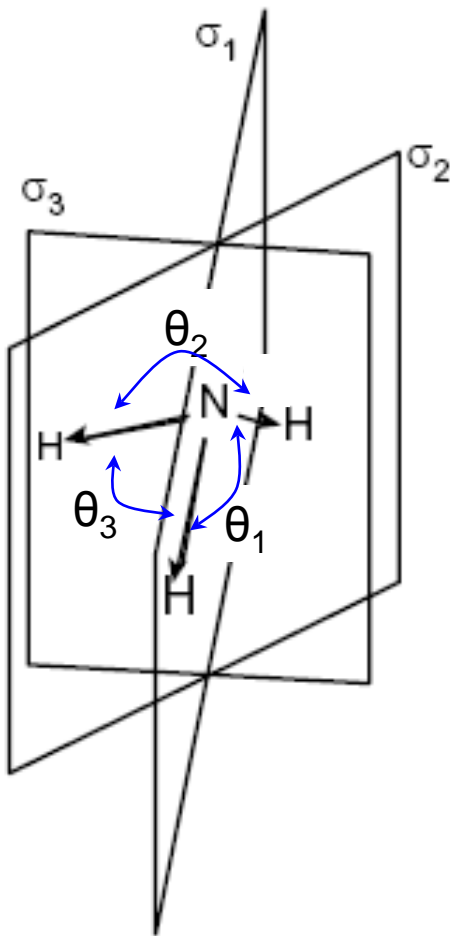
C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3	
A_1	$+1 r_1$	$+1 r_3$	$+1 r_2$	$+1 r_1$	$+1 r_2$	$+1 r_3$	$2r_1+2r_2+2r_3$
A_2	$+1 r_1$	$+1 r_3$	$+1 r_2$	$-1 r_1$	$-1 r_2$	$-1 r_3$	0
E	$+2 r_1$	$-1 r_3$	$-1 r_2$	$0 r_1$	$0 r_2$	$0 r_3$	$2r_1-r_2-r_3$

→ **E**: nur **eine** Mode! **Zweite** durch Verwendung einer anderen Basis
z.B. r_2-r_3 (steht senkrecht auf r_1)

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3	
E	$+2(r_2-r_3)$	$-1(r_1-r_2)$	$-1(r_3-r_1)$	$0(\dots)$	$0(\dots)$	$0(\dots)$	$= 3r_2-3r_3$

Projektionsoperator - Ammoniak

$$\Gamma_{\text{Deform.}} = A_1 + E$$



C_{3v}	E	$2 C_3$	$3 \sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3	Σ
A_1	θ_1	θ_2	θ_3	θ_3	θ_2	θ_1	$2\theta_1 + 2\theta_2 + 2\theta_3$
A_2	θ_1	θ_2	θ_3	$-\theta_3$	$-\theta_2$	$-\theta_1$	0
E	$2\theta_1$	$-\theta_2$	$-\theta_3$	$0 \cdot \theta_3$	$0 \cdot \theta_2$	$0 \cdot \theta_1$	$2\theta_1 - \theta_2 - \theta_3$

A_1

Vibration

1. E

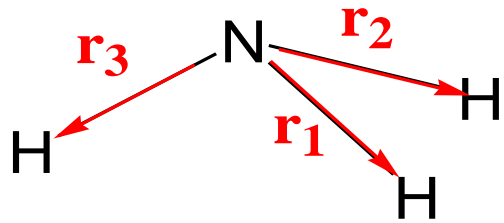
C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3	Σ
E	$2(\theta_2 - \theta_3)$	$-(\theta_1 - \theta_2)$	$-(\theta_3 - \theta_1)$	0	0	0	$3\theta_2 - 3\theta_3$

2. E Vibration

Projektionsoperator - Ammoniak

$$\Gamma_{\text{Valenz}} =$$

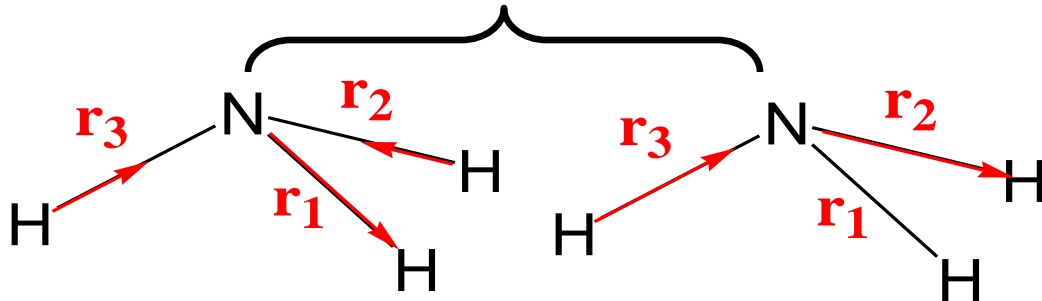
A₁



$$2 r_1 + 2 r_2 + 2 r_3$$

+

E

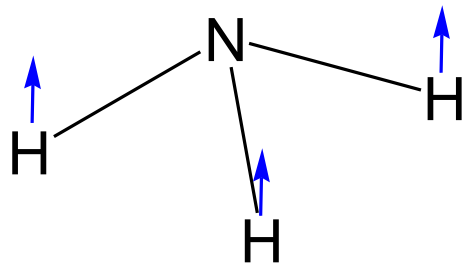


$$2 r_1 - r_2 - r_3$$

$$3 r_2 - 3 r_3$$

$$\Gamma_{\text{Deform.}} =$$

A₁

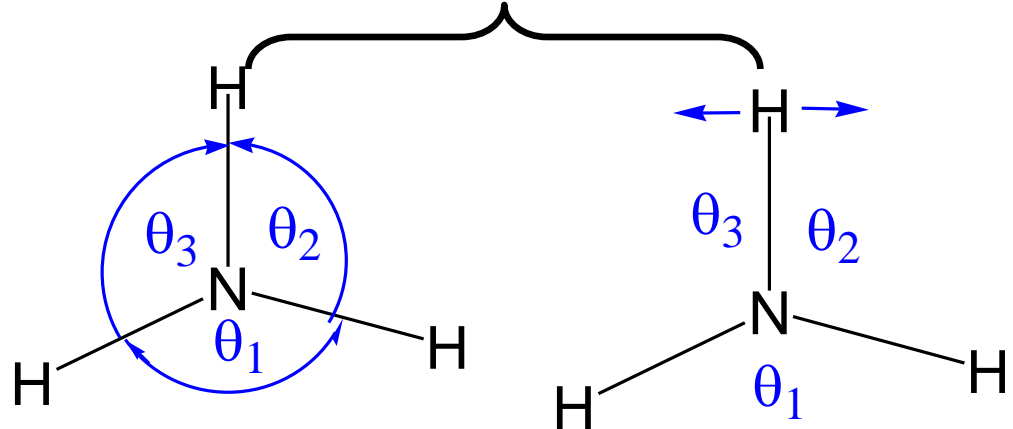


$$2 \theta_1 + 2 \theta_2 + 2 \theta_3$$

Regenschirm!

+

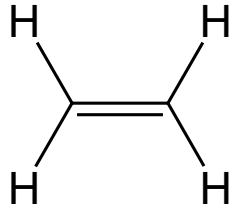
E



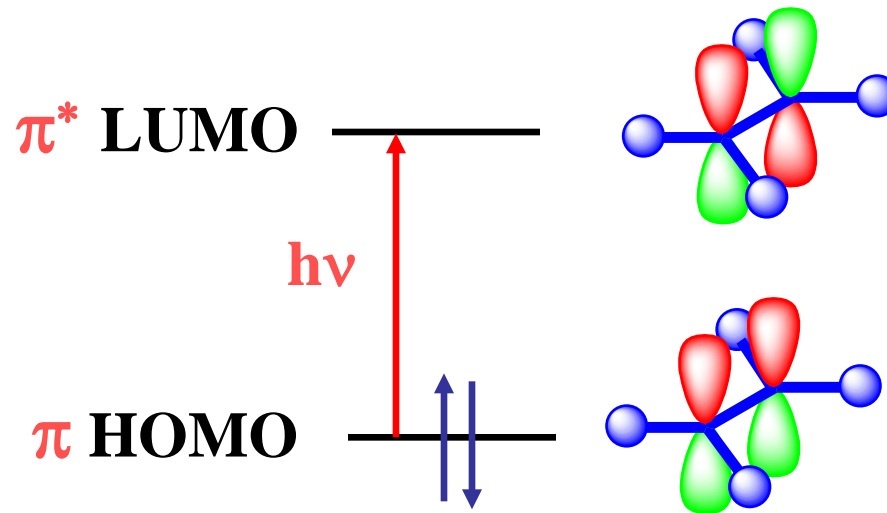
$$2 \theta_1 - \theta_2 - \theta_3$$

$$3 \theta_2 - 3 \theta_3$$

Auswahlregeln UV/VIS-Spektroskopie

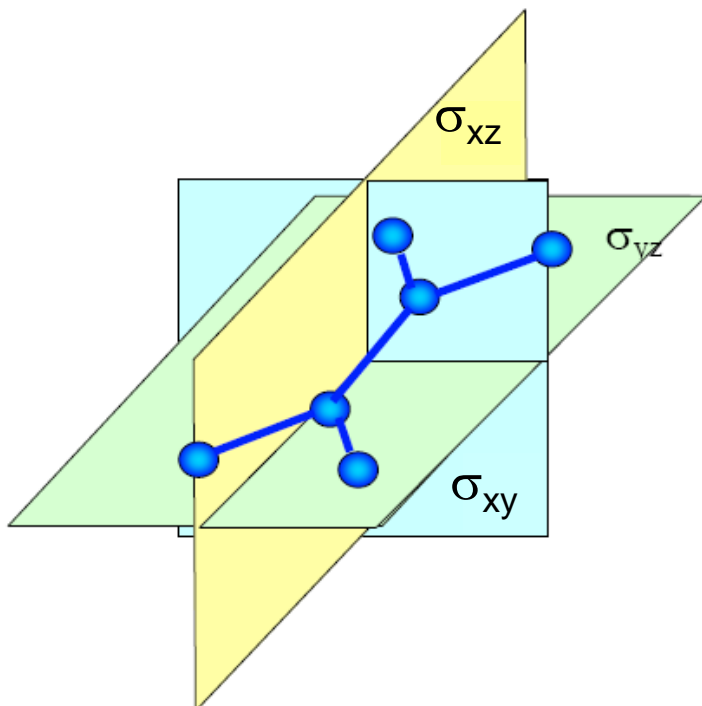


Ethen: π - π^* Übergang erlaubt?

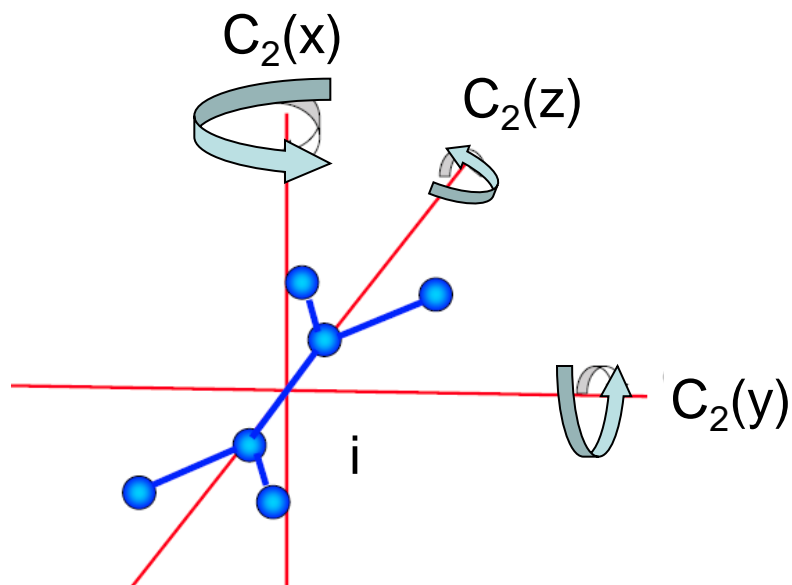


→ zunächst Punktgruppe bestimmen

Symmetrieoperationen



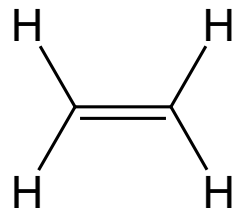
3 Spiegelebenen



i, 3 C_2 -Achsen

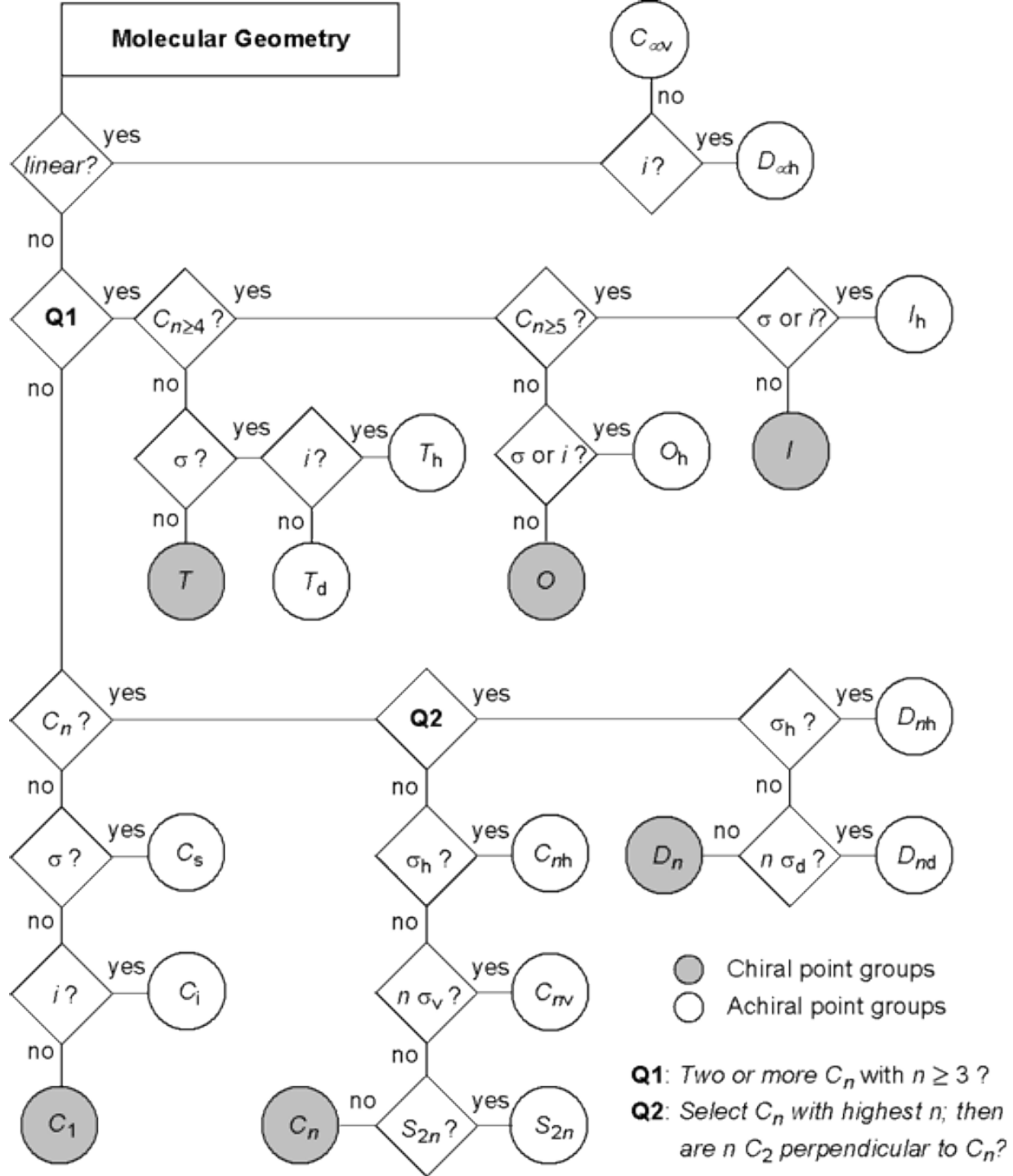
D_{2h}

Bestimmung der Punktgruppe von Ethen

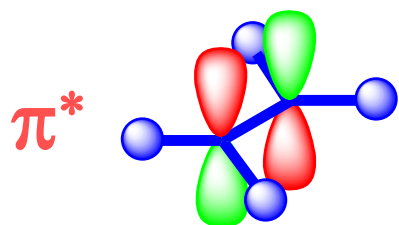


$3C_2$ -Achsen
 $\Rightarrow Q1$: no
 $\Rightarrow C_n$: yes
 $\Rightarrow Q2$: yes
 $\Rightarrow \sigma_h$: yes

$\Rightarrow D_{2h}$ -Punktgruppe



Symmetrie

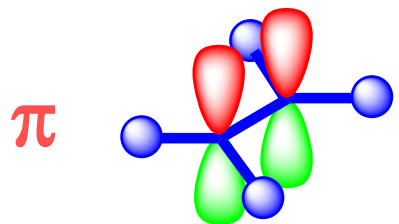


$$\begin{matrix} C_2(z) & C_2(y) \\ -1 & +1 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} i \\ 1 \end{matrix} \rightarrow gg$$

B_{2g}

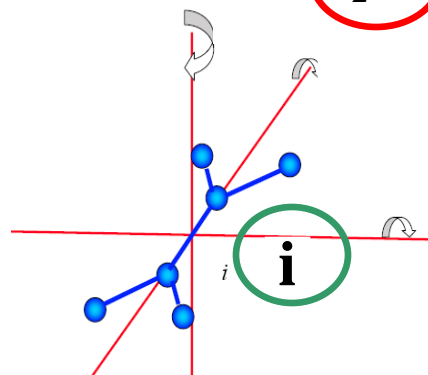
D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
A_g	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
B_{1g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1
B_{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1
B_{3g}	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
A_u	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1
B_{1u}	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
B_{2u}	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
B_{3u}	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1



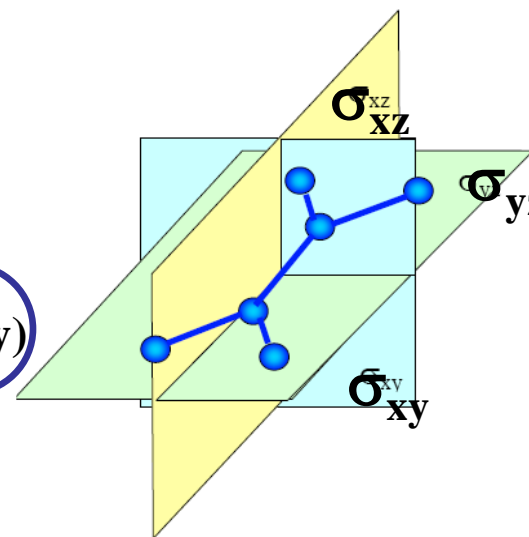
$$\begin{matrix} C_2(z) & C_2(y) \\ -1 & -1 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} i \\ -1 \end{matrix} \rightarrow u$$

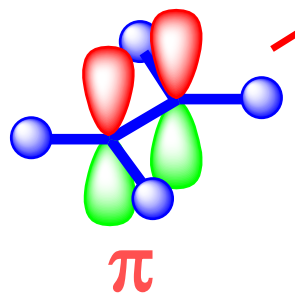
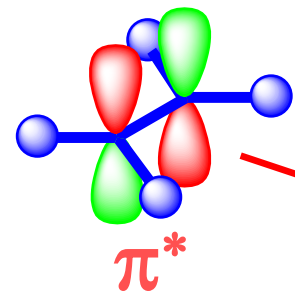
$$\begin{matrix} C_2(x) & C_2(z) \end{matrix}$$



$$C_2(y) \quad C_2(y)$$



Bande erlaubt?



B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
$B_{2g} \cdot B_{3u}$	1·1	-1·-1	1·-1	-1·1	1·-1	-1·1	1·1	-1·-1
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1

D _{2h}	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)	i	σ (xy)	σ (xz)	σ (yz)	linear: rot	quadr. Fkt.
Ag	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x^2, y^2, z^2
B _{1g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	R _z	xy
B _{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	R _y	xz
B _{3g}	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	R _x	yz
A _u	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-	-
B _{1u}	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	z	-
B _{2u}	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	y	-
B _{3u}	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	x	-

$\rightarrow I \sim \left(\int \psi_{\pi^*} \mu \psi_{\pi} d\tau \right)^2$

$B_{2g} \mu B_{3u}$

$B_{1u} B_{1u} = A_g!$

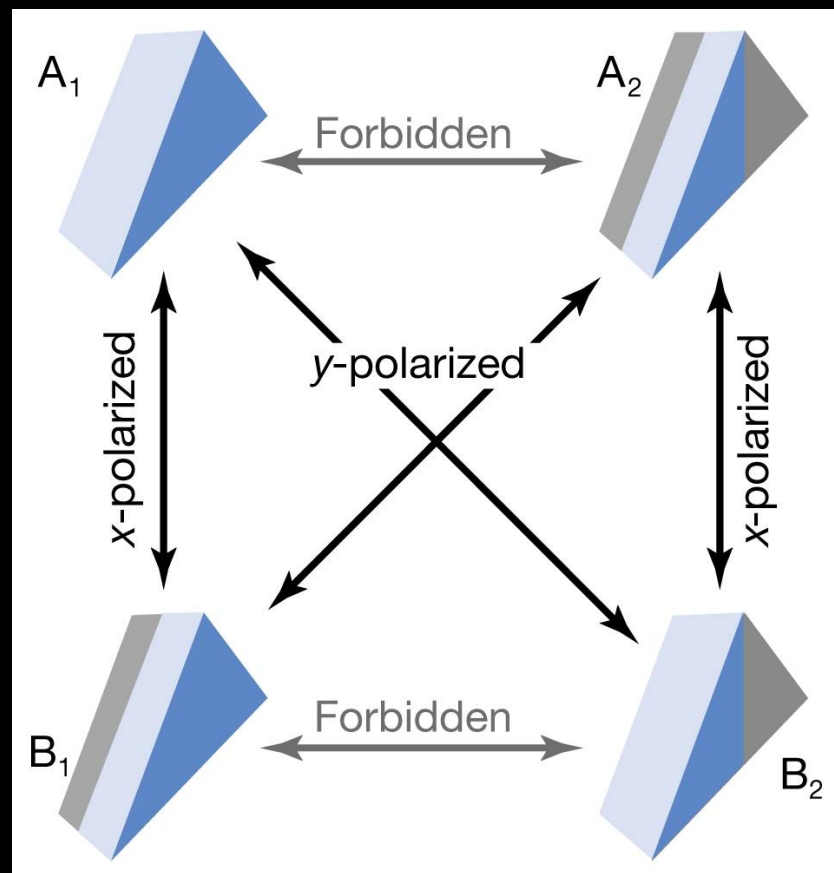
μ_z
!

$I \neq 0!$ erlaubt

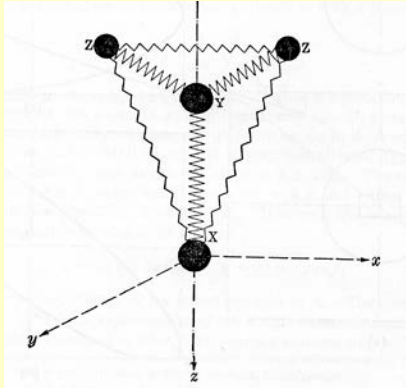
Selection Rules for Electronic Transitions

C_{2v} symmetry

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x



Normal Vibrational Modes: H₂CO (formaldehyde)



Model

