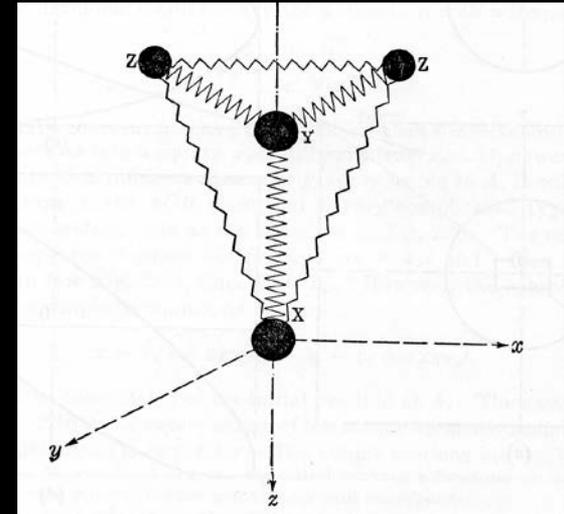
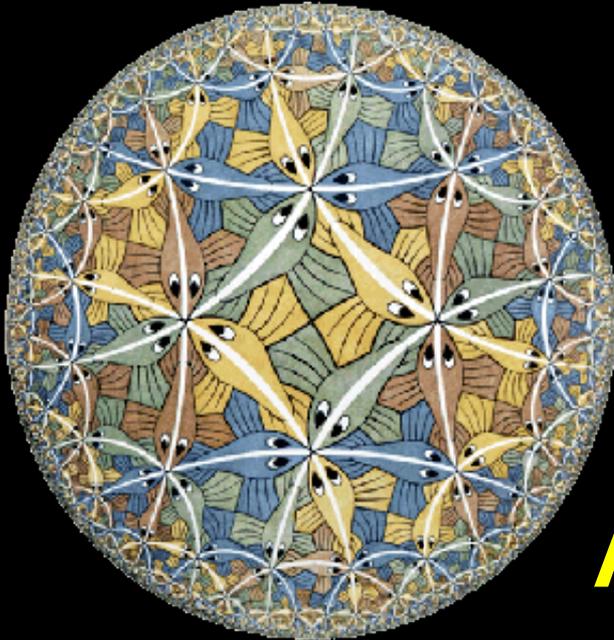


# PC II Kinetik und Struktur

## Kapitel 6

# Symmetrie und Anwendungen



**Symmetrie von Schwingungen und Orbitalen,  
Klassifizierung von Molekülschwingungen  
Auswahlregeln: erlaubte – verbotene Übergänge  
IR-, Raman-,  $\pi$ - $\pi^*$ -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  $\Gamma_i$  verhalten – Anzahl der  $\Gamma_i$

# 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  $\Gamma$  (Charaktere  $\chi$ ) wie häufig die irreduziblen Darstellungen  $\Gamma_i$  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  $\Gamma$  für die Operation R

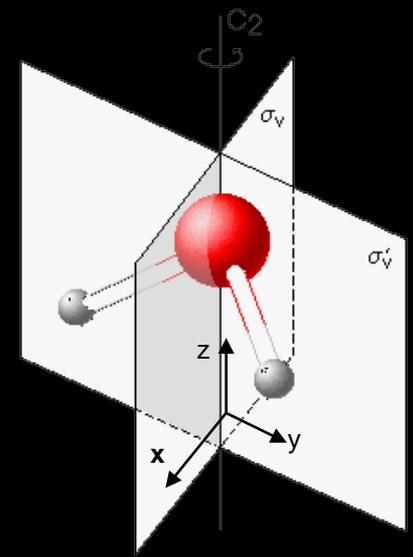
# 1. Beispiel Wasser; Punktgruppe $C_{2v}$

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	
$\Gamma_{total}$	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  $\Gamma$  (Charaktere  $\chi$ ) wie häufig die irreduziblen Darstellungen  $\Gamma_i$  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  $\Gamma$  für die Operation R

# Wie häufig kommen die $\Gamma_i$ , also $A_1, A_2, B_1, B_2$ , in $\Gamma$ vor?

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

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
$\Gamma$	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

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	
$\Gamma$	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	$y, R_x$

$\Gamma$  beschreibt alle Bewegungen :

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

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

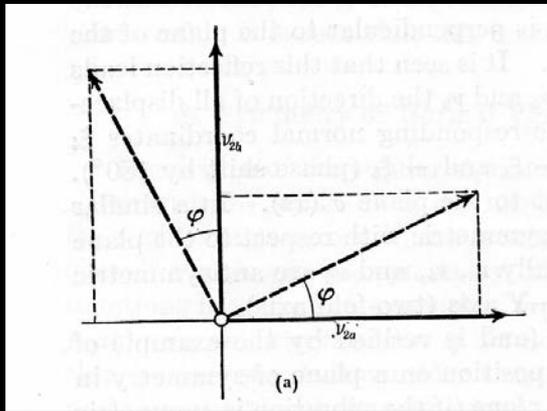
Rotation:  $R_x + R_y + R_z = B_2 + B_1 + A_2$

---

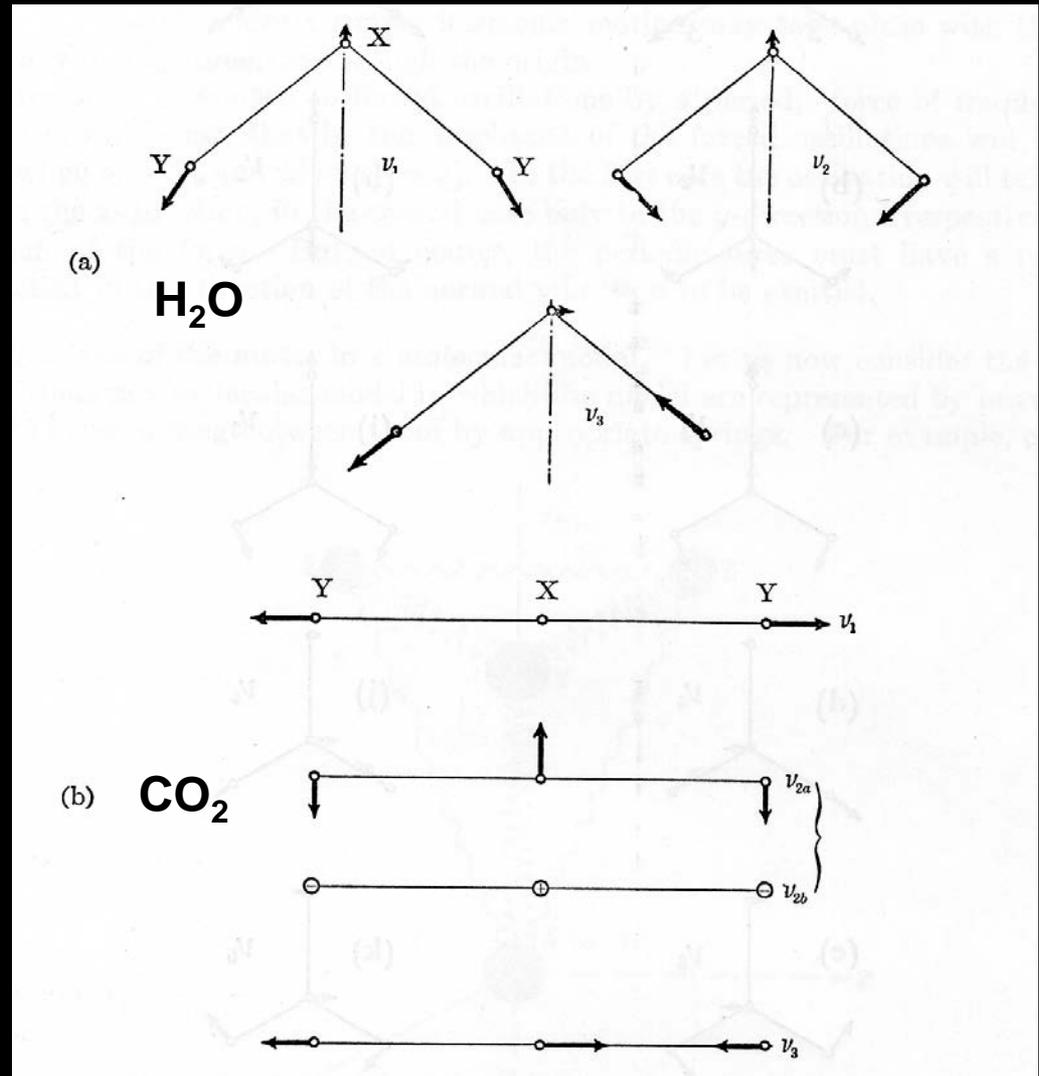

$$\Gamma_{\text{Vibration}} = \Gamma_{\text{total}} - \Gamma_{\text{Translation}} - \Gamma_{\text{Rotation}}$$

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

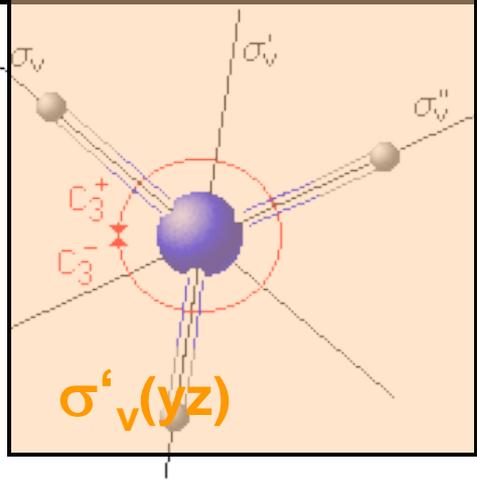
# Normal-Schwingungen: dreiatomige Moleküle



Effect of the  $C_{\infty\phi}$  on degenerate vibration



## 2. Beispiel NH<sub>3</sub>: Punktgruppe C<sub>3v</sub>



Symmetrieoperation R (jede ist eine Klasse)

g: Anzahl Operationen in einer Klasse

Gesamtzahl der Operationen

C <sub>3v</sub>	E	2 C <sub>3</sub>	3 σ <sub>v</sub>	h = 6	(quadr. Fkt.)
A <sub>1</sub>	1	1	1	z	z <sup>2</sup> , x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup>
A <sub>2</sub>	1	1	-1	R <sub>z</sub>	
E	2	-1	0	(x,y), (R <sub>x</sub> ,R <sub>y</sub> )	xy, (x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> ), (xz,yz)
Summe Γ <sub>x,y,z</sub>	3	0	1		
Anzahl ruhende Atome	4	1	2		
Γ <sub>total</sub>	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  $\Gamma$  (Charaktere  $\chi$ ) wie häufig die irreduziblen Darstellungen  $\Gamma_i$  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  $\Gamma$  für die Operation  $R$

Wie häufig kommen die  $\Gamma_i$ , also  $A_1$ ,  $A_2$  oder  $E$ , in  $\Gamma$  vor?

$C_{3v}$	$E$	$2 C_3$	$3 \sigma_v$
$\Gamma$	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 $\sigma_v$	$h = 6$	(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	$(x,y), (R_x, R_y)$	$xy, (x^2-y^2), (xz,yz)$

$\Gamma$  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

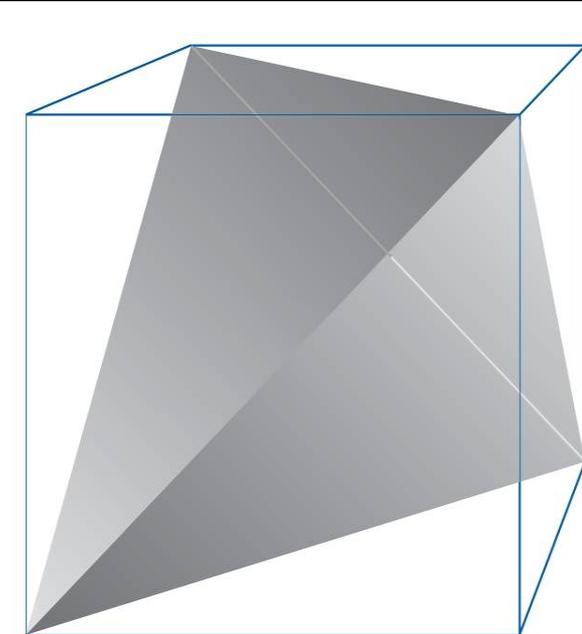
Tetraedrische Moleküle

$T_d$	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		
$\Gamma_{total}$	+15	0	-1	-1	+3		

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

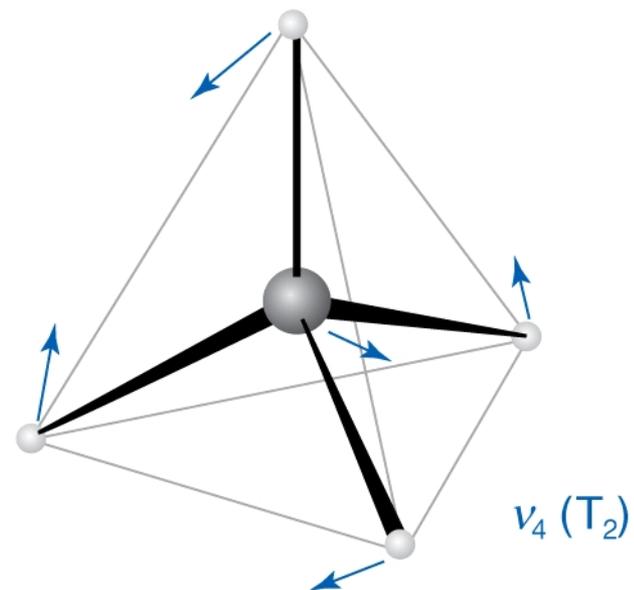
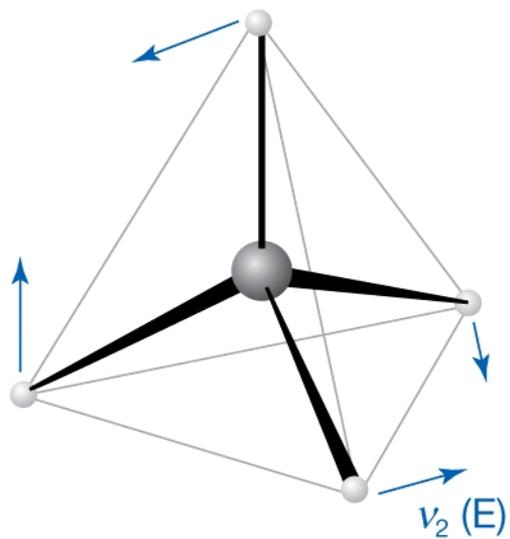
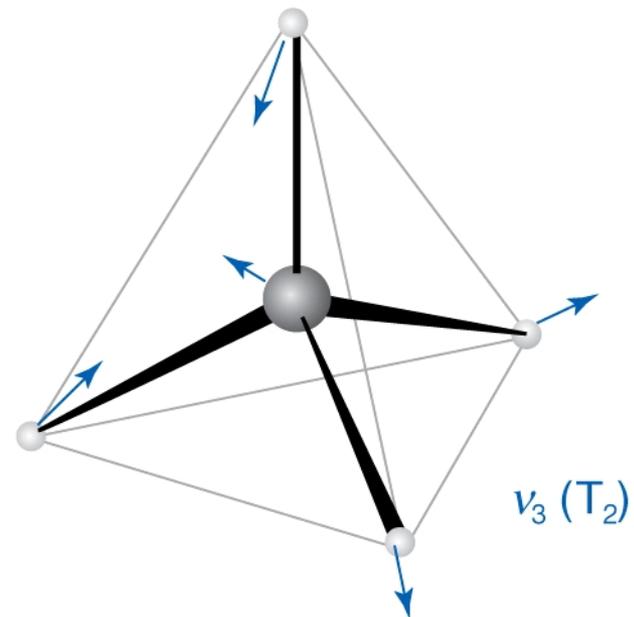
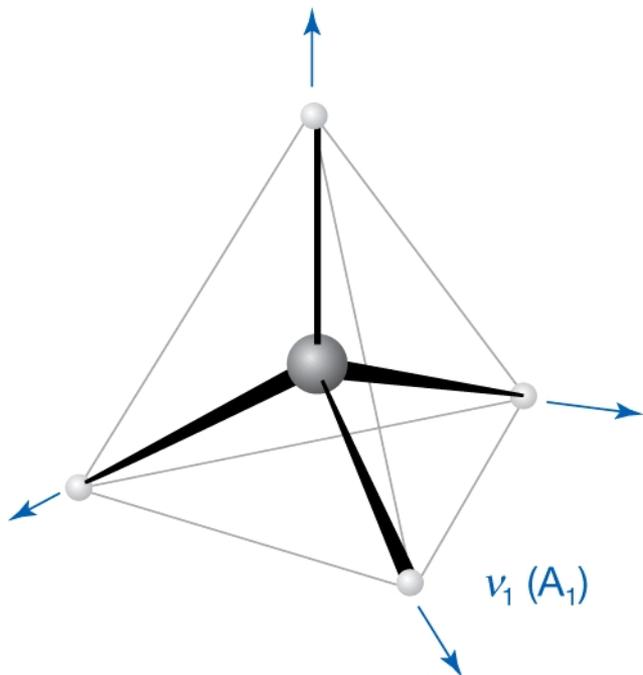
Translation:  $T_2$

Rotation:  $T_1$



(a)  $CH_4$ :  $T_d$ -Gruppe

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

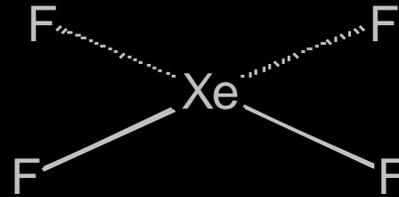


# XeF<sub>4</sub> (D<sub>4h</sub>)

D <sub>4h</sub>	E	2C <sub>4</sub> (z)	C <sub>2</sub>	2C' <sub>2</sub>	2C'' <sub>2</sub>	i	2S <sub>4</sub>	σ <sub>h</sub>	2σ <sub>v</sub>	2σ <sub>d</sub>	h = 16, lin.Fkt. Rotation	Quadr. Fkt.
A <sub>1g</sub>	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
A <sub>2g</sub>	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	R <sub>z</sub>	-
B <sub>1g</sub>	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	-	x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup>
B <sub>2g</sub>	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-	xy
E <sub>g</sub>	+2	0	-2	0	0	+2	0	-2	0	0	(R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> )	(xz, yz)
A <sub>1u</sub>	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-	-
A <sub>2u</sub>	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	z	-
B <sub>1u</sub>	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	-	-
B <sub>2u</sub>	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-	-
E <sub>u</sub>	+2	0	-2	0	0	-2	0	+2	0	0	(x, y)	-

(x axis coincident with C'<sub>2</sub> axis)

# XeF<sub>4</sub> (D<sub>4h</sub>)



D <sub>4h</sub>	E	2C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	2C <sub>2</sub> '	2C <sub>2</sub> "	i	2S <sub>4</sub>	σ <sub>h</sub>	2σ <sub>v</sub>	2σ <sub>d</sub>
Γ <sub>xyz</sub>	3	1	-1	-1	-1	-3	-1	1	1	1
ruhend	5	1	1	3	1	1	1	5	3	1
∴Γ <sub>3N</sub>	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*

$\Psi_f$  = Wellenfunktion des Endzustandes f

$\Psi_i$  = 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?

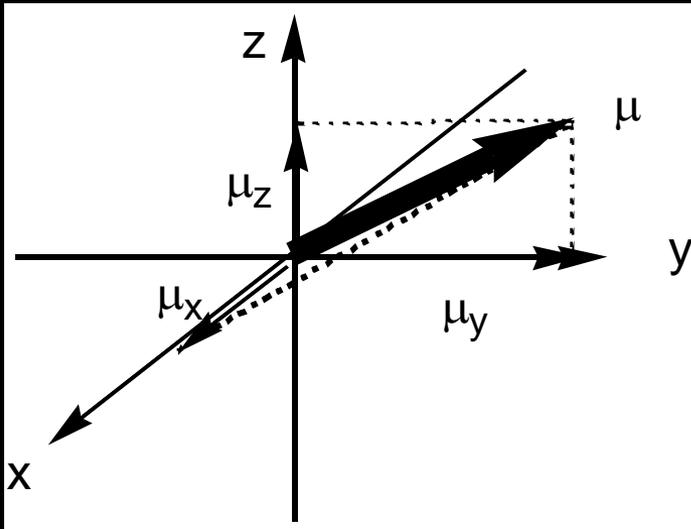
# Auswahlregeln

"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  $\Gamma$ . Damit der Übergang erlaubt ist, muss dieses direkte Produkt die vollsymmetrische Darstellung (1. Zeile in der Charakterentafel) enthalten.

IR-Spektroskopie: Operator P = Dipolmoment  $\mu$



→ Symmetrie von  $\mu$  ?

Zur Erinnerung:  $\mu$  = 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	$\mu_z$
$A_2$	+1	+1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	+1	-1	+1	-1	x $R_y$	$\mu_x$
$B_2$	+1	-1	-1	+1	y $R_x$	$\mu_y$

IR:  $\Psi_i$  und  $\Psi_f$  sind Wellenfunktionen der Schwingungen

Symmetrie der Wellenfunktionen  $\Psi_i$  und  $\Psi_f$ ?

# Symmetrie & Aussehen der Wellenfunktionen

$\Psi_0$  ist für den Schwingungsgrundzustand besonders einfach; denn *alle Schwingungsgrundzustände sind totalsymmetrisch* und gehören zur totalsymmetrischen Darstellung (immer 1. Zeile der Charakterentafel)

$\Psi_f$  - 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*.**

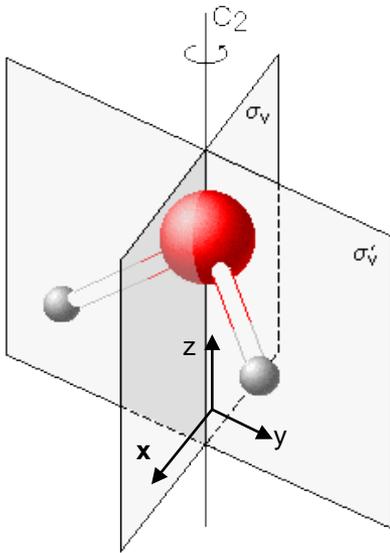
$C_{3v}$	E	2 $C_3$	3 $\sigma_v$	$h = 6$	(quadr. Fkt.)
$A_1$	1	1	1	$z$	$z^2, x^2+y^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$xy, (x^2-y^2), (xz, yz)$

Beispiel  $\text{NH}_3$ : 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 NH<sub>3</sub>

Hier nun ausführlich die Multiplikation:

1.) Anregung vom Grundzustand  $\Psi_i = A_1$   
 zum Endzustand  $\Psi_f = A_1$   
 (Schwingung Symmetrie A<sub>1</sub>)

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

C <sub>3v</sub>	E	2C <sub>3</sub>	3σ <sub>v</sub>	
A <sub>1</sub>	+1	+1	+1	<b>z</b>
A <sub>2</sub>	+1	+1	-1	
E	+2	-1	0	<b>x, y</b>

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

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

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

A <sub>1</sub>	+1	+1	+1	Ψ <sub>A</sub>
A <sub>1</sub>	+1	+1	+1	μ <sub>z</sub>
A <sub>1</sub>	+1	+1	+1	Ψ <sub>E</sub>

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

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

# Streckschwingungsbanden von NH<sub>3</sub>

C <sub>3v</sub>	E	2C <sub>3</sub>	3σ <sub>v</sub>	
A <sub>1</sub>	+1	+1	+1	<b>z</b>
A <sub>2</sub>	+1	+1	-1	
E	+2	-1	0	<b>x, y</b>

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 A<sub>1</sub>-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	<b>z</b>
$A_2$	+1	+1	-1	
E	+2	-1	0	<b>x, y</b>

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	$\Psi_A$
	E	+2	-1	0	$\mu_{x,y}$
	E	+2	-1	0	$\Psi_E$

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

$\rightarrow$  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  $\text{BF}_3$     Vibrationen  $A_1' + A_2'' + 2E'$

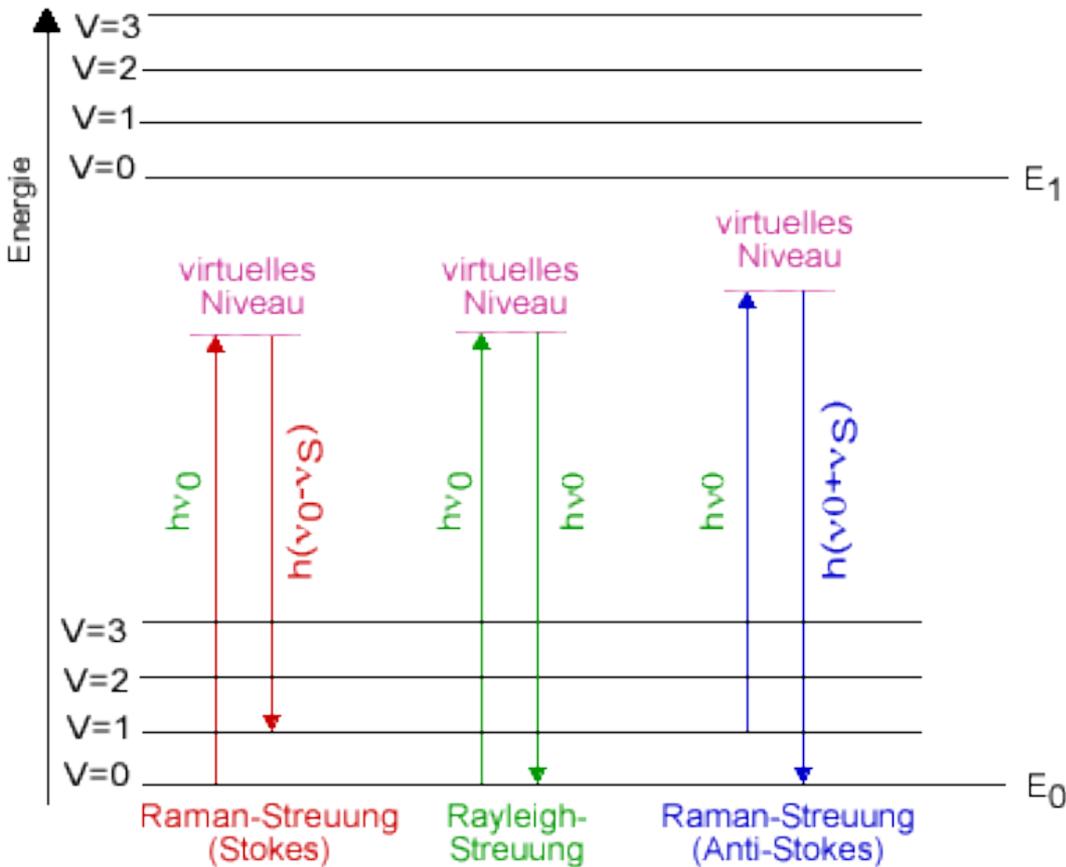
$D_{3h}$	E	$2C_3$	$3C_2'$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h = 12$	
$A_1'$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	$x^2+y^2, z^2$
$A_2'$	+1	+1	-1	+1	+1	-1	$R_z$	-
$E'$	+2	-1	0	+2	-1	0	$(x, y)$	$(x^2-y^2, xy)$
$A_1''$	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-	-
$A_2''$	+1	+1	-1	-1	-1	+1	$z$	-
$E''$	+2	-1	0	-2	+1	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

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  $\mu_x, \mu_y, \mu_z$ , 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:

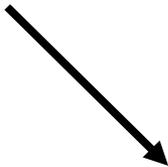
die nächsten 3 Folien...

# 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<sup>-</sup>-Wolke verzerren läßt**

→ *Polarisierbarkeit*: Symbol  $\alpha$ .

**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?*

$\alpha_{xx}$  gleiche Symmetrie wie  $x^2$ ;  $\alpha_{xy}$  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.

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

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

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

$D_{3h}$	E	$2C_3$	$3C_2'$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h = 12$	
$A_1'$	+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.

$C_{3v}$	$E$	$2 C_3$	$3 \sigma_v$	$h = 6$	(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  $\text{NH}_3$ : 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  $\text{BF}_3$     Vibrationen  $A_1' + A_2'' + 2E'$

$D_{3h}$	E	$2C_3$	$3C_2'$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h = 12$	
$A_1'$	+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  $\text{BF}_3$ !

# 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  $\text{BF}_3$ : 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  $x, y, z$ ).

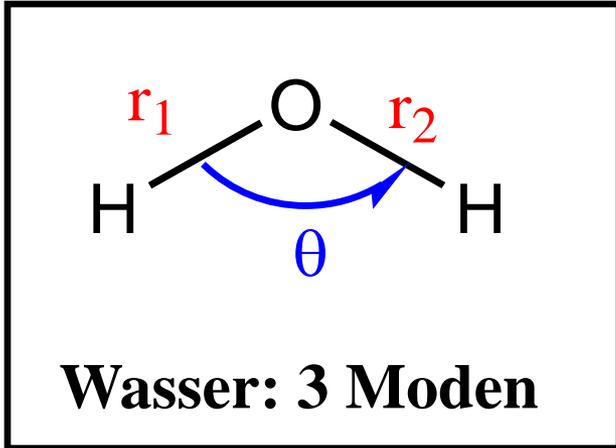
$D_{3h}$	E	$2C_3$	$3C'_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$	h = 12	
$A'_1$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	$x^2+y^2, z^2$
$A'_2$	+1	+1	-1	+1	+1	-1	$R_z$	-
$E'$	+2	-1	0	+2	-1	0	$(x, y)$	$(x^2-y^2, xy)$
$A''_1$	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-	-
$A''_2$	+1	+1	-1	-1	-1	+1	$z$	-
$E''$	+2	-1	0	-2	+1	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

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:

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

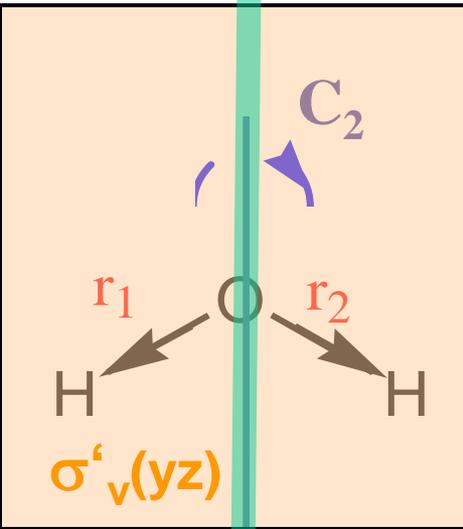
$$\Gamma_{\text{Biege}} = A_1 \quad (\text{IR: erlaubt})$$

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

→ Projektionsoperator

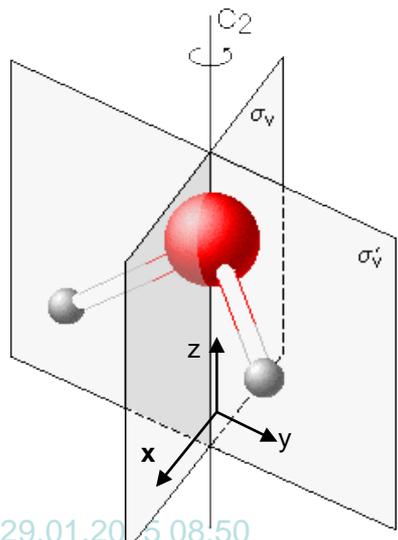
# Projektionsoperator

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



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

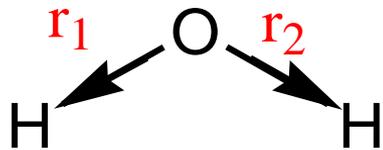
$\rightarrow \Gamma_{\text{Streck}} = A_1 + B_2!$



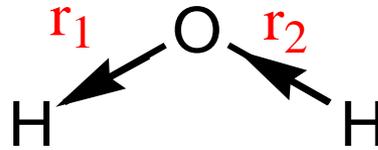
# Projektionsoperator

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

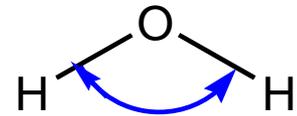
→ "heißt übersetzt" auf unser Koordinatensystem



$A_1$ -Mode  
*symmetrisch*

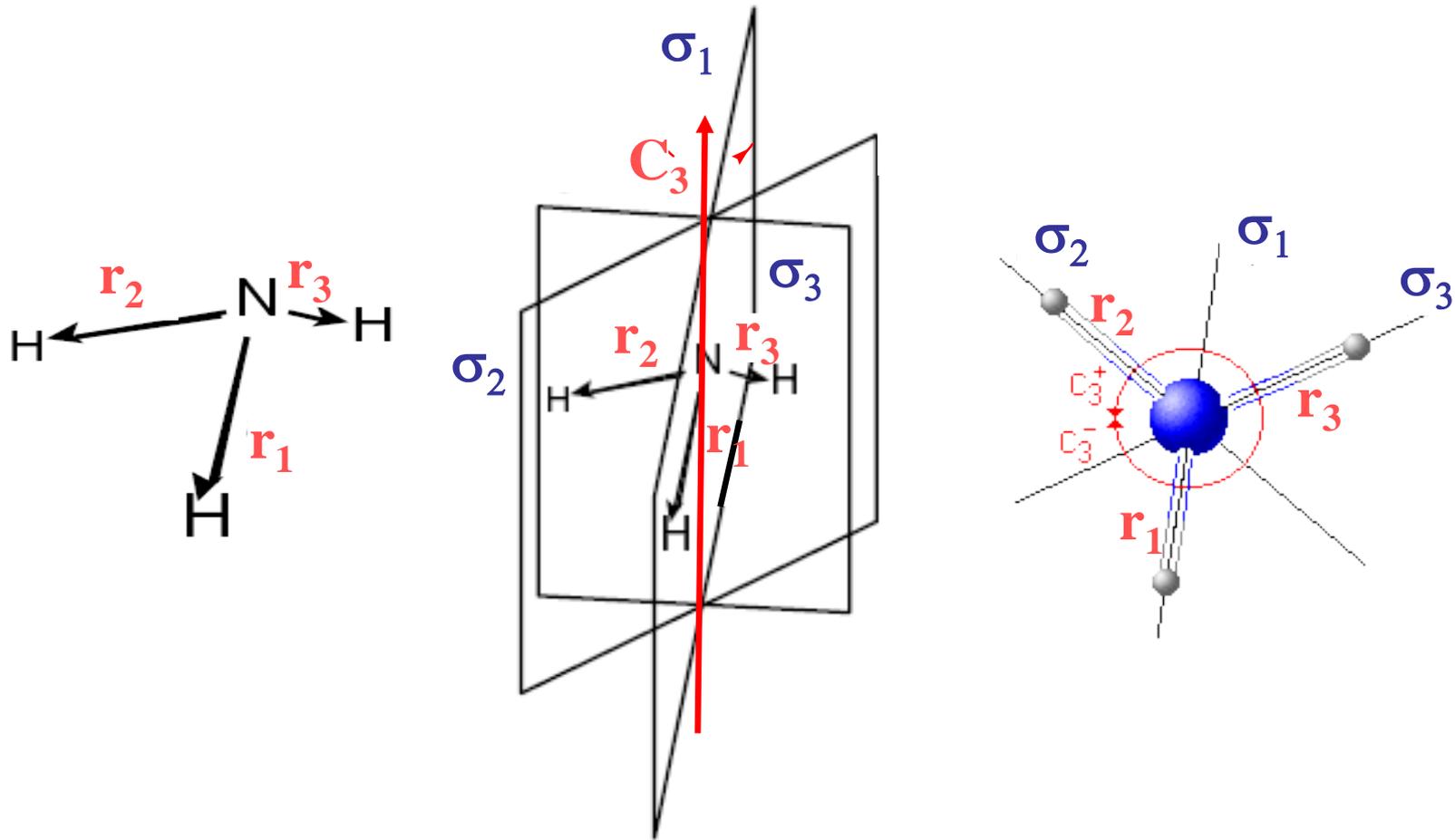


$B_2$ -Mode  
*antisymmetrisch*



analog  
 $A_1$ -Mode  
„Biegeschwingung“

# Projektionsoperator - Ammoniak



$C_{3v}$	E	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$
$r_1 \rightarrow$	$r_1$	$r_3$	$r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_3$

# Projektionsoperator - Ammoniak

$C_{3v}$	E	$2 C_3$	$3 \sigma_v$
A <sub>1</sub>	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	-1
E	2	-1	0

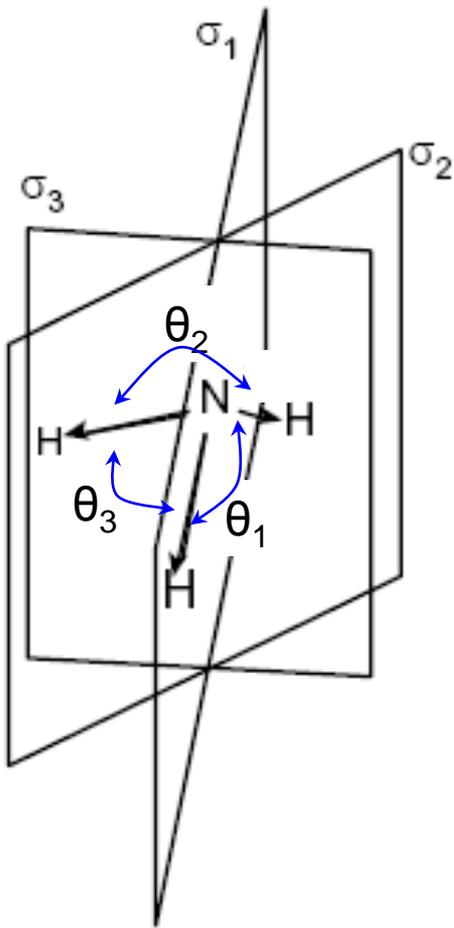
$C_{3v}$	E	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	
A <sub>1</sub>	+1 $r_1$	+1 $r_3$	+1 $r_2$	+1 $r_1$	+1 $r_2$	+1 $r_3$	$2r_1+2r_2+2r_3$
A <sub>2</sub>	+1 $r_1$	+1 $r_3$	+1 $r_2$	-1 $r_1$	-1 $r_2$	-1 $r_3$	0
E	+2 $r_1$	-1 $r_3$	-1 $r_2$	0 $r_1$	0 $r_2$	0 $r_3$	$2r_1-r_2-r_3$

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

$C_{3v}$	E	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	
E	+2( $r_2-r_3$ )	-1( $r_1-r_2$ )	-1( $r_3-r_1$ )	0(...)	0(...)	0(...)	= $3r_2-3r_3$

# 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

$C_{3v}$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\Sigma$
$A_1$	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_3$	$\theta_2$	$\theta_1$	$2\theta_1 + 2\theta_2 + 2\theta_3$
$A_2$	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$-\theta_3$	$-\theta_2$	$-\theta_1$	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

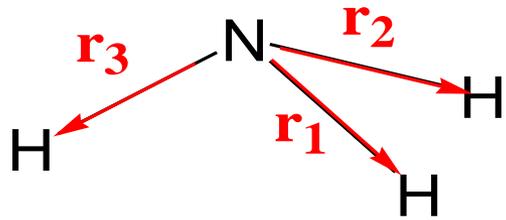
$C_{3v}$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\Sigma$
$E$	$2(\theta_2 - \theta_3)$	$-(\theta_1 - \theta_2)$	$-(\theta_3 - \theta_1)$	0	0	0	$3\theta_2 - 3\theta_3$

2. E Vibration

# Projektionsoperator - Ammoniak

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

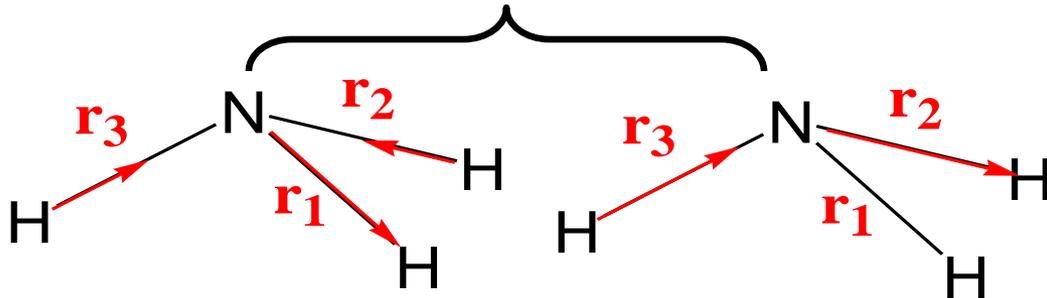
**A<sub>1</sub>**



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

+

**E**

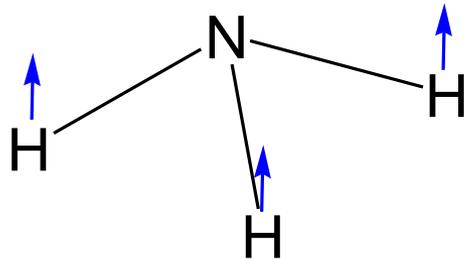


$$2 r_1 - r_2 - r_3$$

$$3 r_2 - 3 r_3$$

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

**A<sub>1</sub>**

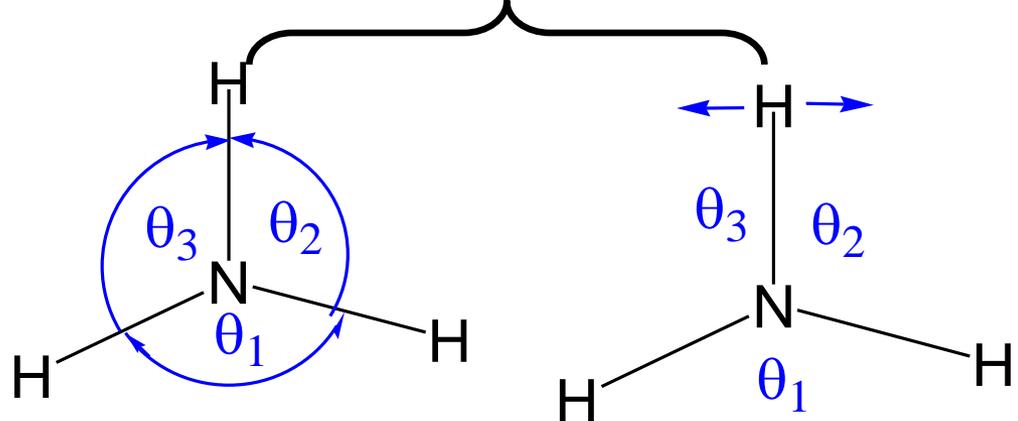


$$2 \theta_1 + 2 \theta_2 + 2 \theta_3$$

*Regenschirm!*

+

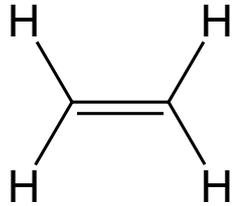
**E**



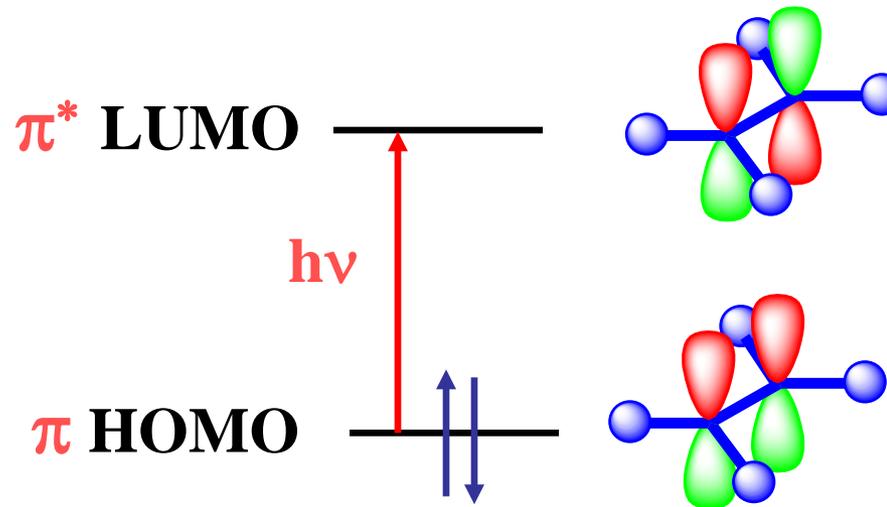
$$2 \theta_1 - \theta_2 - \theta_3$$

$$3 \theta_2 - 3 \theta_3$$

# Auswahlregeln UV/VIS-Spektroskopie

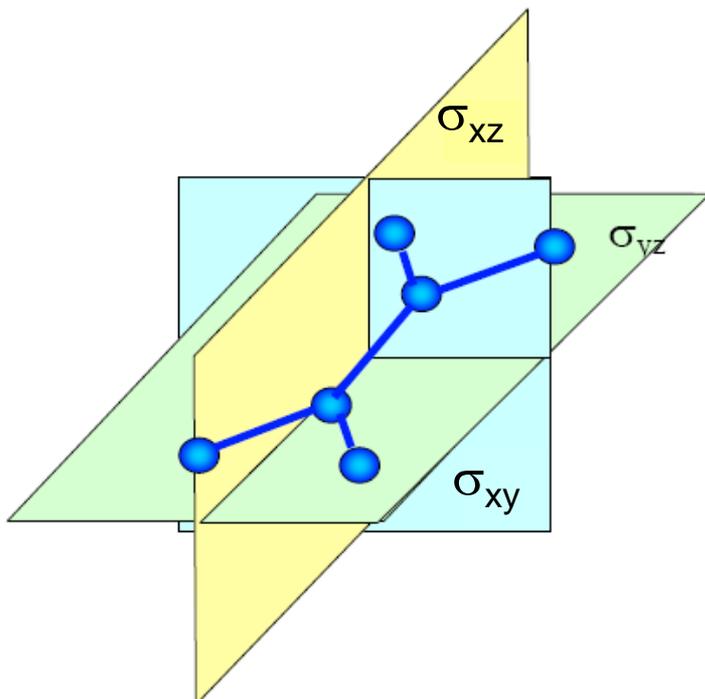


Ethen:  $\pi$ - $\pi^*$ Übergang erlaubt?

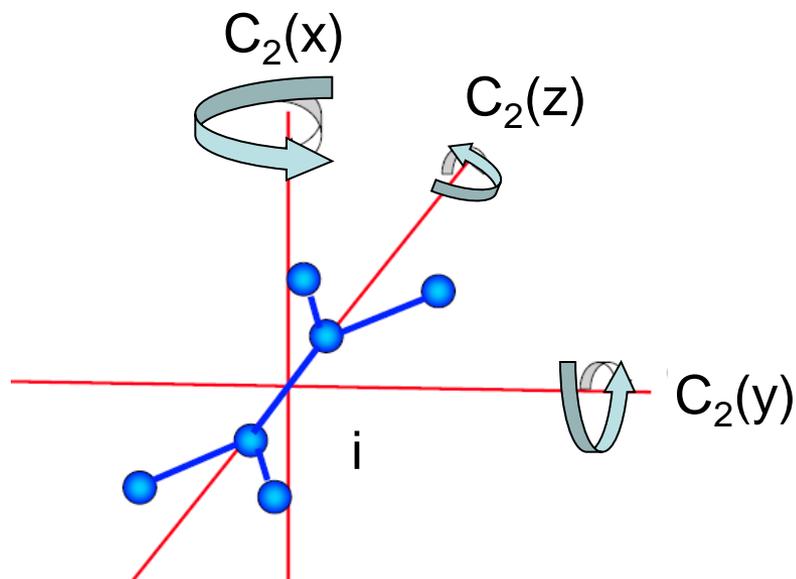


→ zunächst Punktgruppe bestimmen

# Symmetrieoperationen



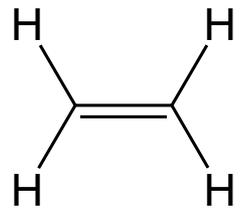
3 Spiegelebenen



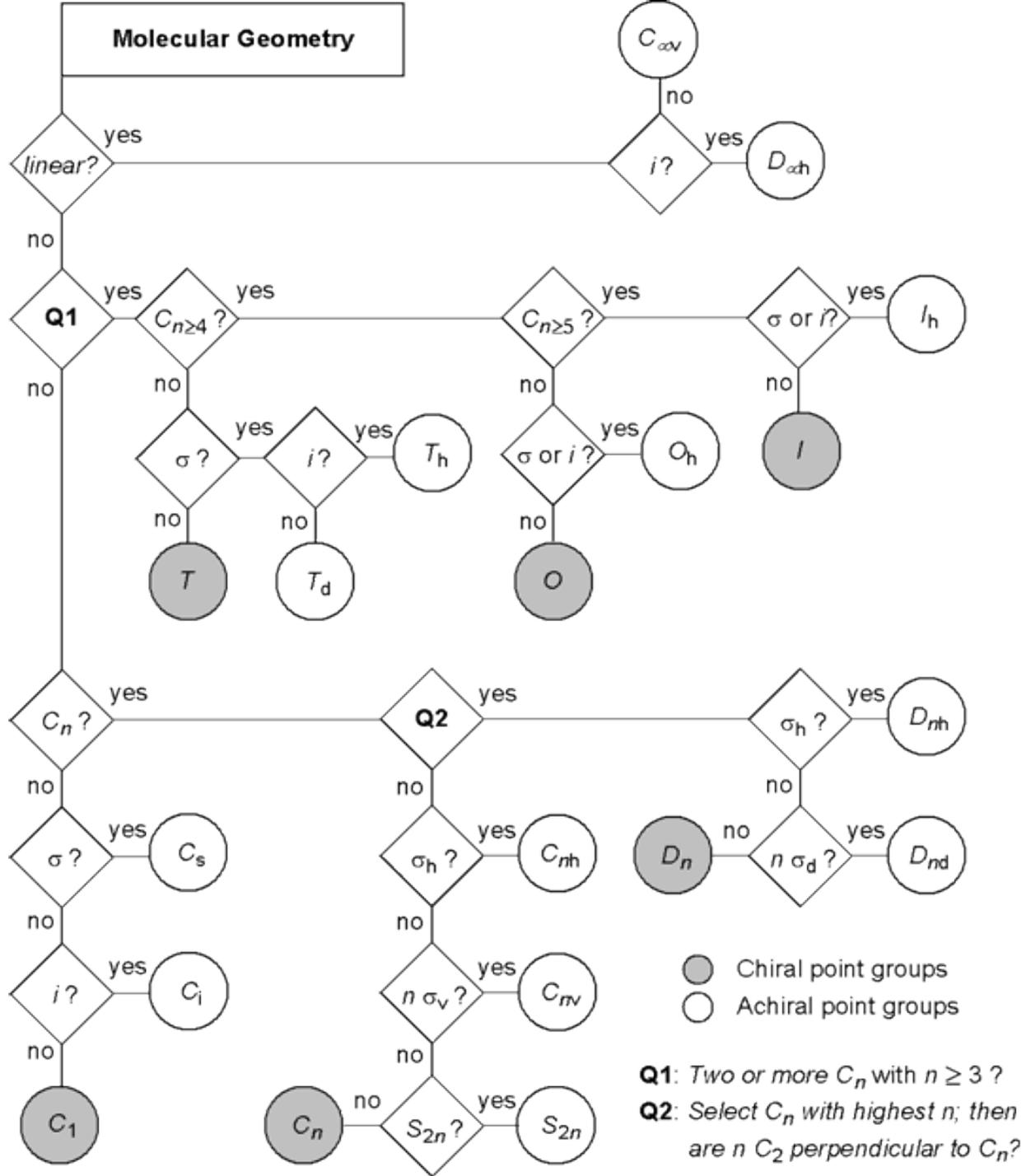
i, 3  $C_2$ -Achsen

$D_{2h}$

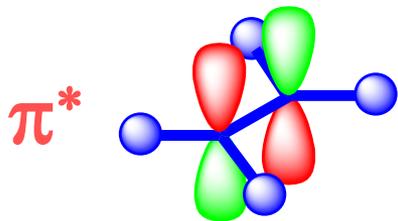
# Bestimmung der Punktgruppe von Ethen



$3C_2$ -Achsen  
 $\Rightarrow$ Q1: no  
 $\Rightarrow C_n$ : yes  
 $\Rightarrow$ Q2: yes  
 $\Rightarrow \sigma_h$ : yes  
 $\Rightarrow D_{2h}$ -Punktgruppe



# Symmetrie



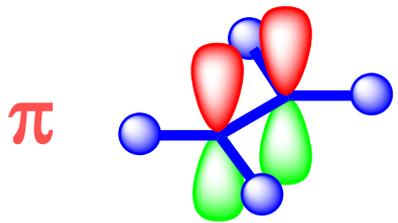
$$\begin{matrix} C_2(z) & C_2(y) \\ -1 & +1 \end{matrix}$$

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

$B_{2g}$

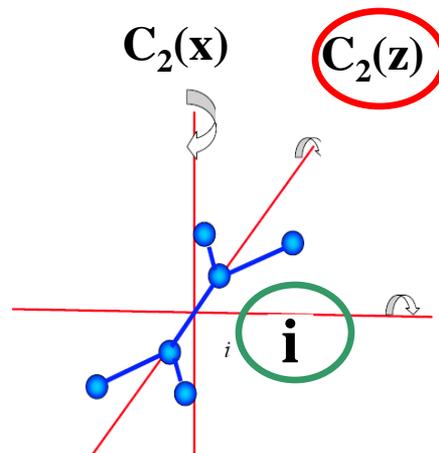
$B_{3u}$

$D_{2h}$	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

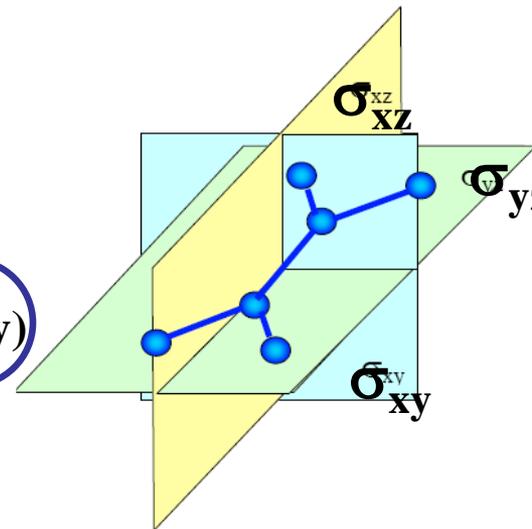


$$\begin{matrix} C_2(z) & C_2(y) \\ -1 & -1 \end{matrix}$$

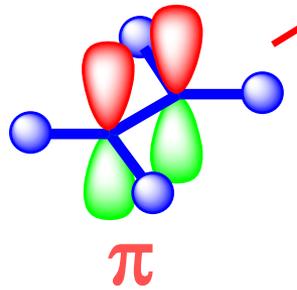
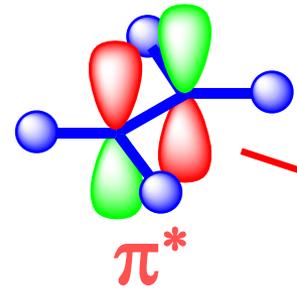
$$\begin{matrix} i \\ -1 \end{matrix} \rightarrow u$$



$C_2(y)$



# 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 <sub>2h</sub>	E	C <sub>2</sub> (z)	C <sub>2</sub> (y)	C <sub>2</sub> (x)	i	$\sigma$ (xy)	$\sigma$ (xz)	$\sigma$ (yz)	linear: rot	quadr. Fkt.
Ag	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	$x^2, y^2, z^2$
B <sub>1g</sub>	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	R <sub>z</sub>	xy
B <sub>2g</sub>	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	R <sub>y</sub>	xz
B <sub>3g</sub>	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	R <sub>x</sub>	yz
A <sub>u</sub>	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-	-
B <sub>1u</sub>	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	z	-
B <sub>2u</sub>	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	y	-
B <sub>3u</sub>	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	x	-

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

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

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

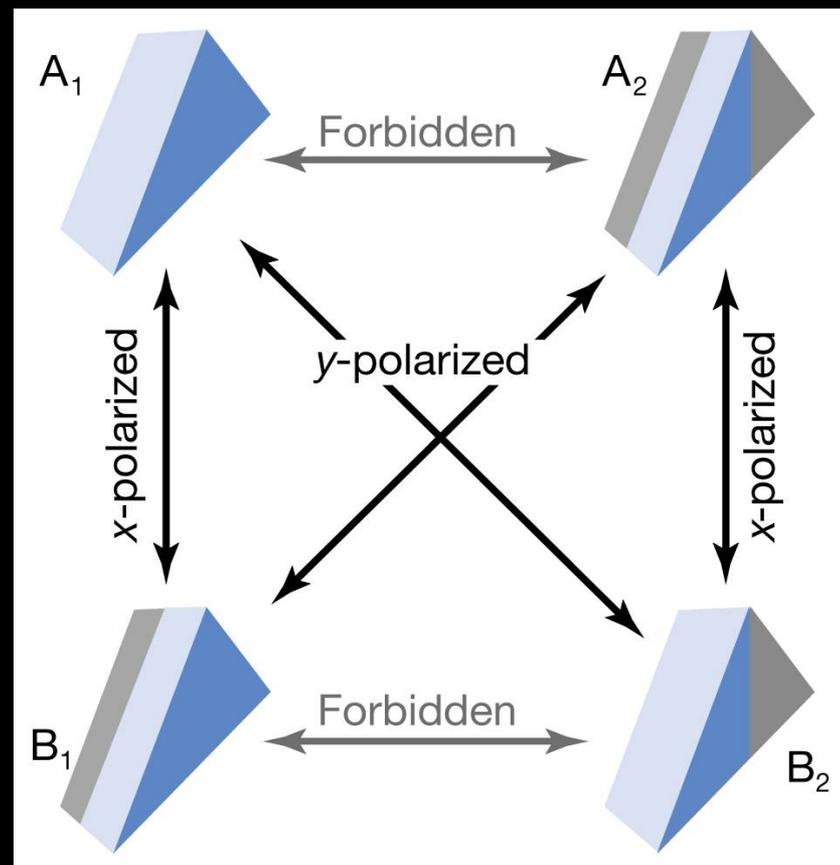
$\mu_z$   
!

$\rightarrow I \neq 0! \text{ erlaubt}$

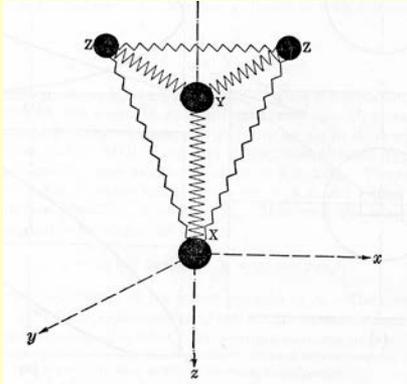
# Selection Rules for Electronic Transitions

## $C_{2v}$ 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: H<sub>2</sub>CO (formaldehyde)



Model

