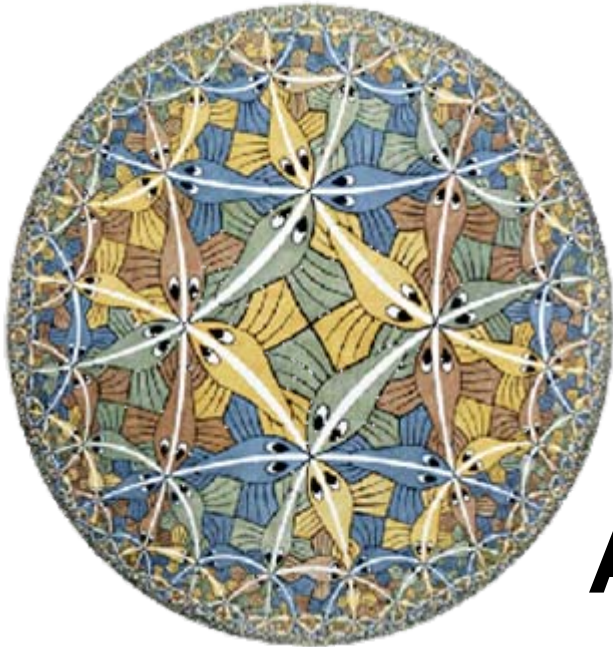


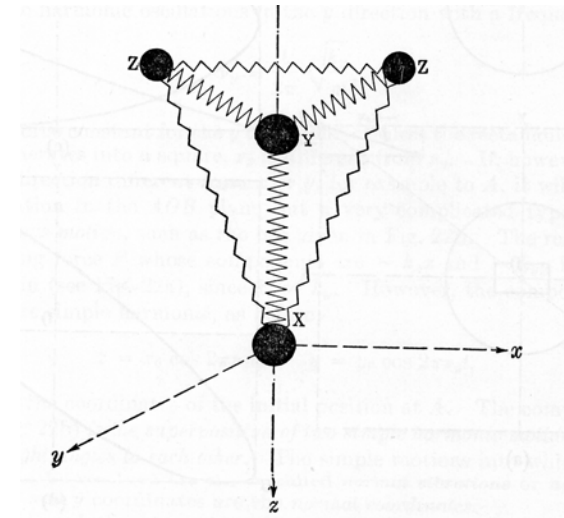
PC II

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

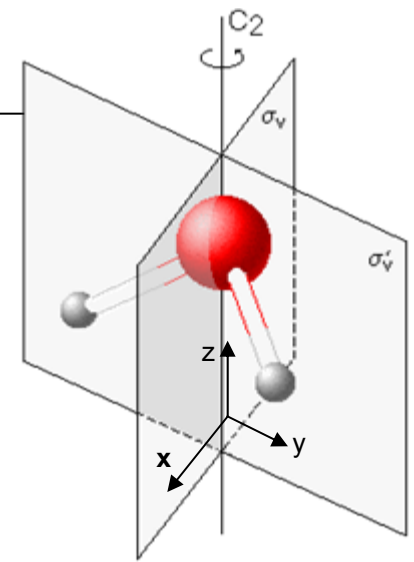
1. Beispiel Wasser; Punktgruppe C_{2v}

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 :

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

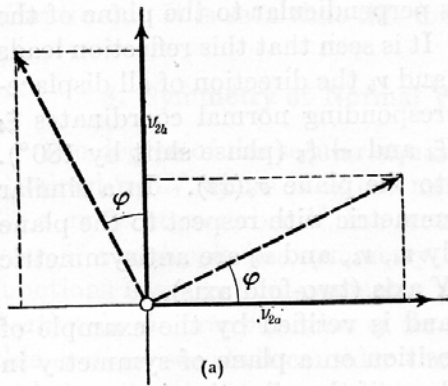
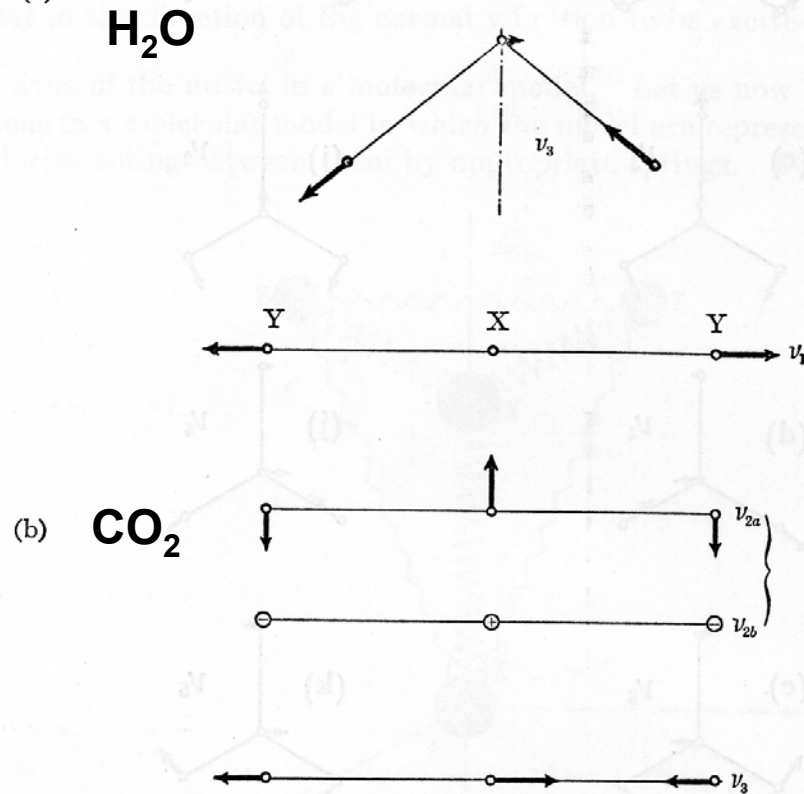
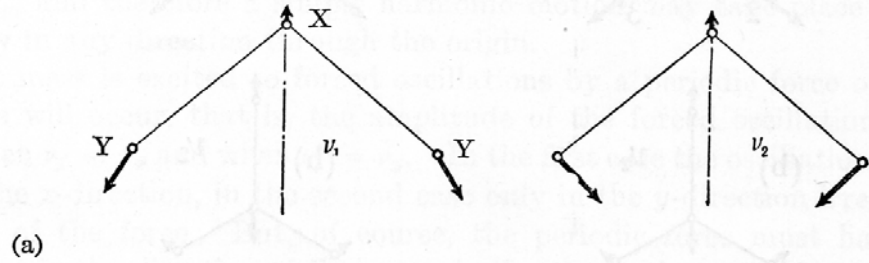
Translation: $T_x + T_y + T_z = B_1 + B_2 + A_1$

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

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

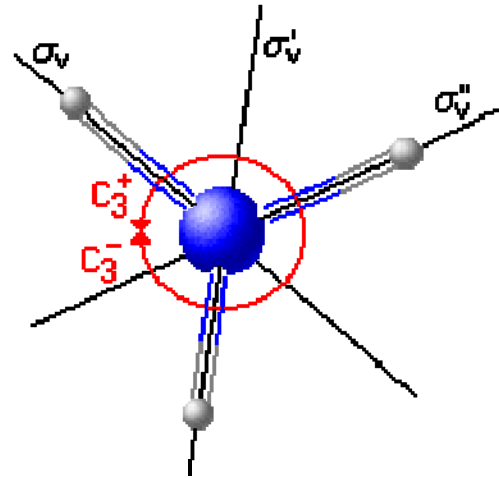
$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Vibration}} &= (3A_1 + 1A_2 + 2B_1 + 3B_2) - (B_1 + B_2 + A_1) - (B_2 + B_1 + A_2) \\ &= 2A_1 + B_2 \end{aligned}$$

Normal-Schwingungen: dreiatomige Moleküle



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

Γ beschreibt alle Bewegungen :

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

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

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

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

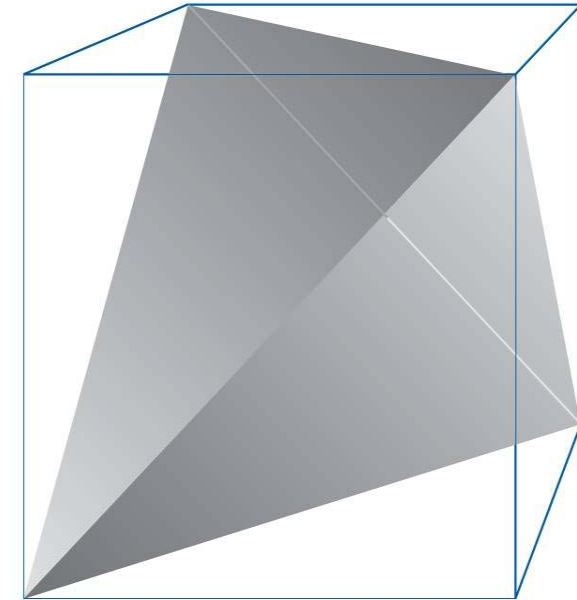
$$\Gamma_{\text{Vibration}} = (3A_1 + 1A_2 + 4E) - (E + A_1) - (E + A_2) = 2A_1 + 2E$$

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

Noch'n Beispiel: Methan

Tetraedrische Moleküle

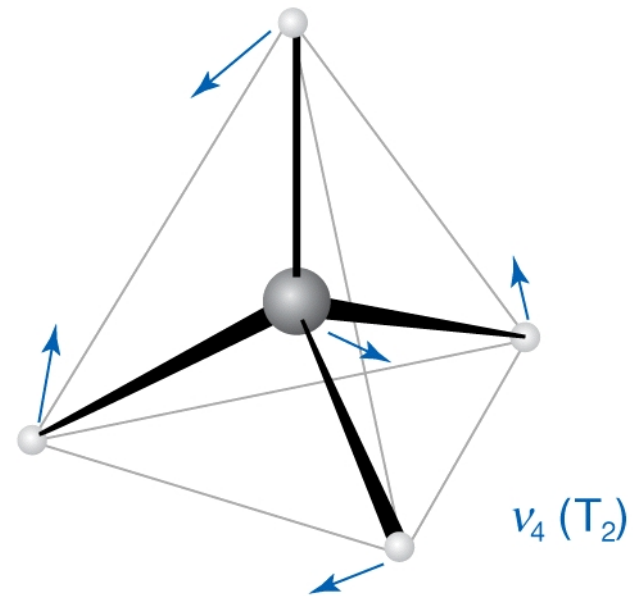
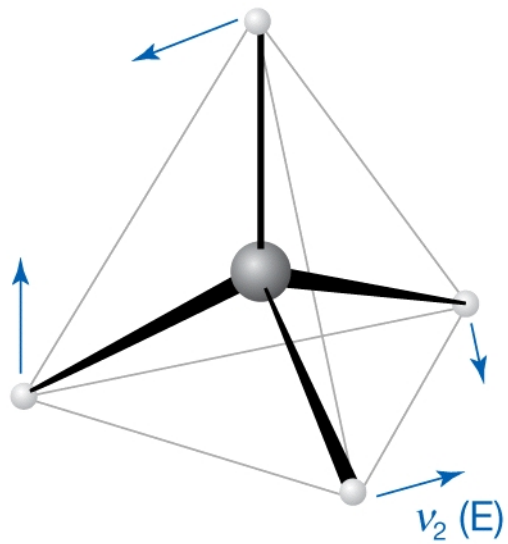
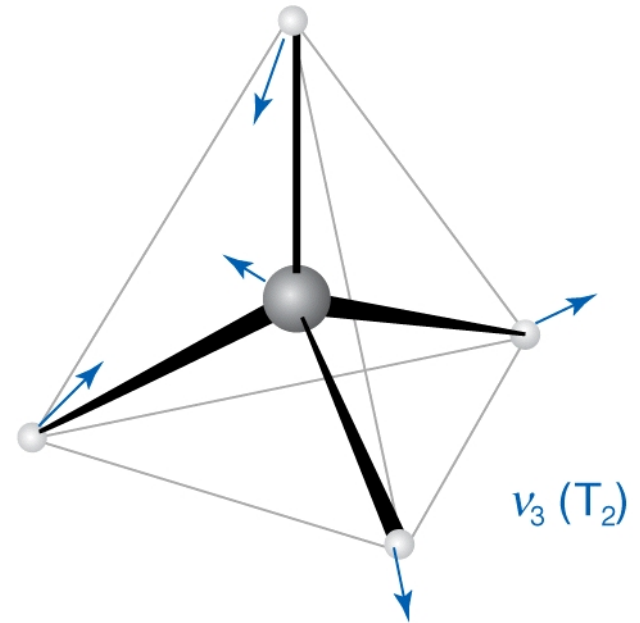
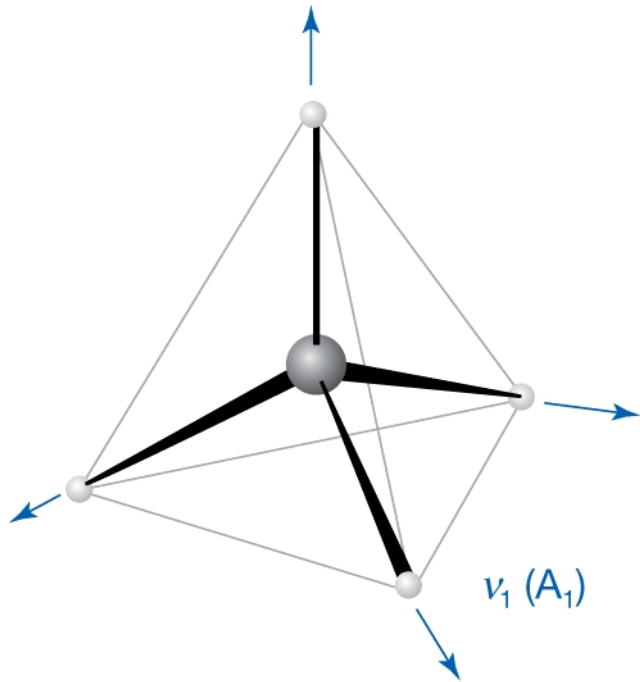
T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$h = 24,$ lineare Fkt., Rotation	quadratische Fkt.
A_1	+1	+1	+1	+1	+1	-	$x^2+y^2+z^2$
A_2	+1	+1	+1	-1	-1	-	-
E	+2	-1	+2	0	0	-	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	+3	0	-1	+1	-1	(R_x, R_y, R_z)	-
T_2	+3	0	-1	-1	+1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)
$\Gamma_{x,y,z}$	+3	0	-1	-1	+1		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



(a) CH_4 : T_d -Gruppe

Translation: T_2
Rotation: T_1

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

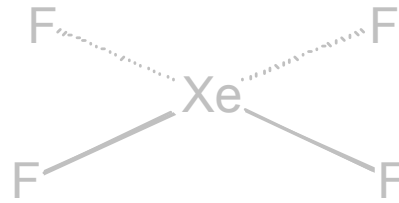


XeF₄ (D_{4h})

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

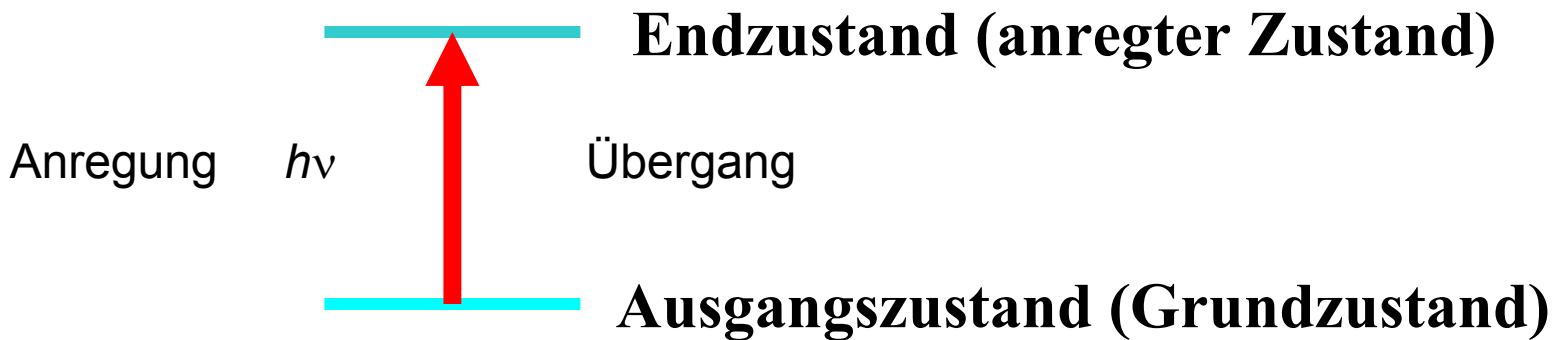
$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R g(R) \chi(R) \chi_i(R)$$

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

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

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:

$$\text{Intensität} \sim \left\{ \int \Psi_E \mathbf{P} \Psi_A \, d\tau \right\}^2$$

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

Dipolmoment bei IR-Spektroskopie oder Polarisierbarkeit bei Raman-Spektroskopie

Ψ_E = Wellenfunktion des Endzustandes

Ψ_A = Wellenfunktion des Ausgangzustandes

Auswahlregeln

$$\int \psi_E P \psi_A d\tau$$

ist = 0 (verboten) außer wenn das Produkt

$$\psi_E P \psi_A$$

völlig symmetrisch ist,

d.h. die totalsymmetrische irreduzible Darstellung enthält.

Totalsymmetrische irreduzible Darstellung einer Punktgruppe:

alle χ 's = +1

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

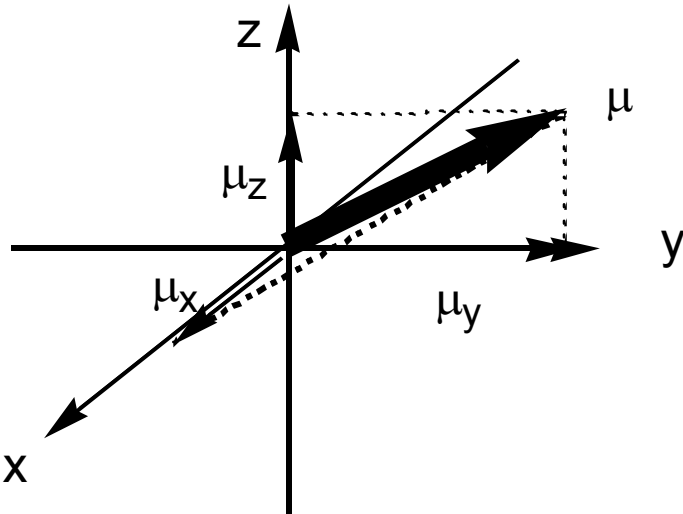
Auswahlregeln

"Ganz einfach": Bestimmung der Symmetrie des Produkts
zweier Wellenfunktion und eines Operators P

→ **Berechnung des DIREKTEN PRODUKTS**

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 T_x, T_y, T_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	T_z	μ_z
A_2	+1	+1	-1	-1	R_z	
B_1	+1	-1	+1	-1	T_x	μ_x
B_2	+1	-1	-1	+1	T_y	μ_y

Symmetrie der Wellenfunktionen Ψ_A und Ψ_E ?

IR: Ψ_A und Ψ_E sind Wellenfunktionen der Schwingungen

Symmetrie & Aussehen der Wellenfunktionen

Ψ_A einfach! - *alle Schwingungsgrundzustände sind totalsymmetrisch, gehören zur totalsymmetrischen Darstellung (A_1 ... = immer 1. Zeile der Charakterentafel)*

Ψ_E - 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?

Streckschwingungsbanden mit A₁ und E Symmetrie von NH₃

1.) $\psi_E = A_1$ Mode: $\Gamma(\Psi_A) = A_1; \Gamma(\Psi_E) = A_1$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A ₁	+1	+1	+1	T _z , z
A ₂	+1	+1	-1	
E	+2	-1	0	T _x , T _y , x, y

μ (aus Charaktertafel) = A₁ + E

Direktprodukt : A₁ ⊗ (A₁ + E) ⊗ A₁

1a) für A₁ (μ_z)

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

$$\begin{array}{ccccccc}
 & & \underbrace{1 \cdot 1 \cdot 1} & \underbrace{1 \cdot 1 \cdot 1} & \underbrace{1 \cdot 1 \cdot 1} & & \\
 \mathbf{A_1} & \rightarrow & +1 & +1 & +1 & \Rightarrow & \text{IR-aktiv, da totalsymmetrisch}
 \end{array}$$

1b) für E(μ_{x,y}): A₁ ⊗ (E) ⊗ A₁ = E ⇒ nicht totalsymmetrisch

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

2.) $\Psi_E = E$ Mode: $\Gamma(\Psi_A) = A_1; \Gamma(\Psi_E) = \Psi_E$

$\mu: A_1 + E$

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

Direktprodukt : $A_1 \otimes (A_1 + E) \otimes E$

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

A_1	+1	+1	+1	Ψ_A	
2b) für $E_1(\mu_{x,y})$	E	+2	-1	0	$\mu_{x,y}$
	E	+2	-1	0	Ψ_E

$\underbrace{1 \cdot 2 \cdot 2}_{+4}$ $\underbrace{1 \cdot -1 \cdot -1}_{+1}$ $\underbrace{1 \cdot 0 \cdot 0}_{+0}$

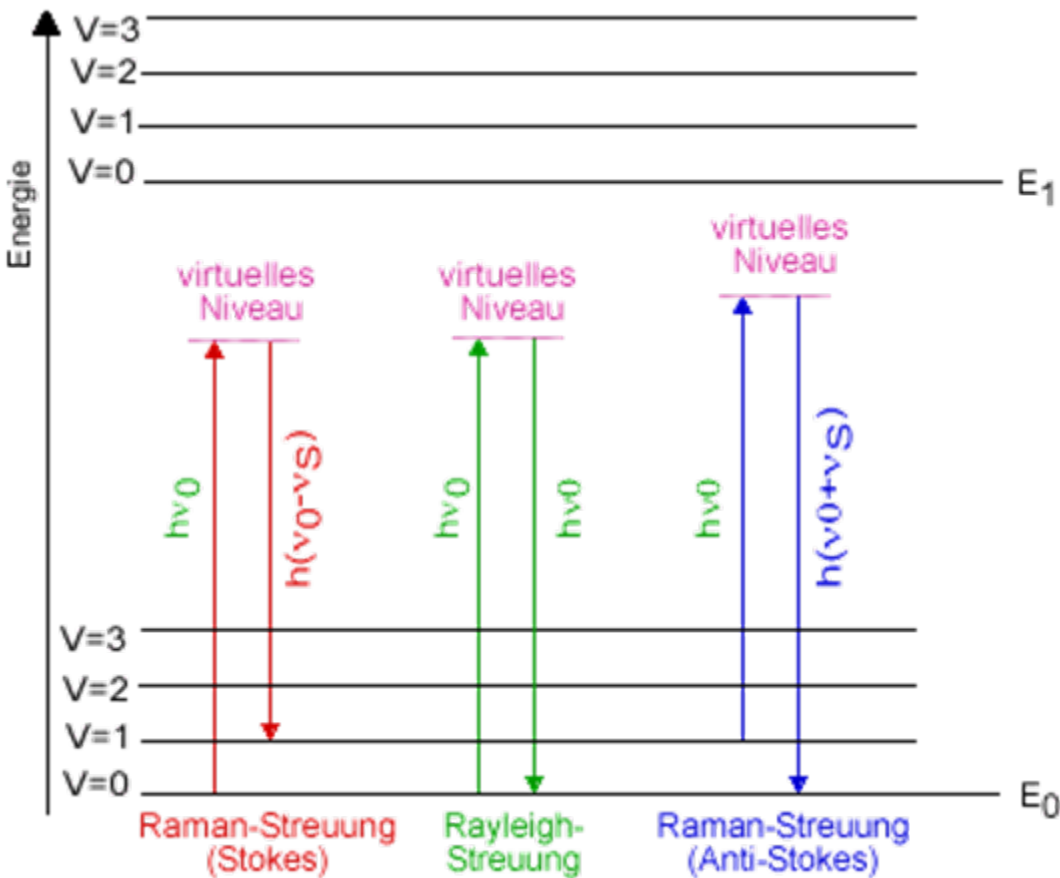
→ Ausreduzieren

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$a_i = \frac{1}{h} \sum_R g(R) \chi(R) \chi_i(R)$ $h = 6$
	+4	+1	0	
A_1	+1	+1	+1	

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

→ enthält **1x A_1** : *totalsymmetrisch!* = 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 $(x,y,z)^*(x,y,z)$, d.h. $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ Symmetrie; sind auch in Charakterentafel gelistet.

2. konventionelle Sicht:

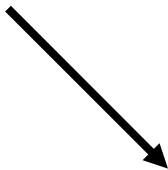
die nächsten 3 Folien...

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)

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

Eine einfache Regel

Für Vib-Übergänge aus dem vollsymmetrischen Grundzustand (mit $\Gamma(\mathbf{A})$) 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 $\Gamma_{\text{vib}} \otimes \Gamma(\mathbf{P})$ vollsymmetrisch ist.

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.

\mathbf{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 NH_3 : Vibrationen $2A_1 + 2E$

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

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

Die einfache Regel (für Übergänge aus 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)

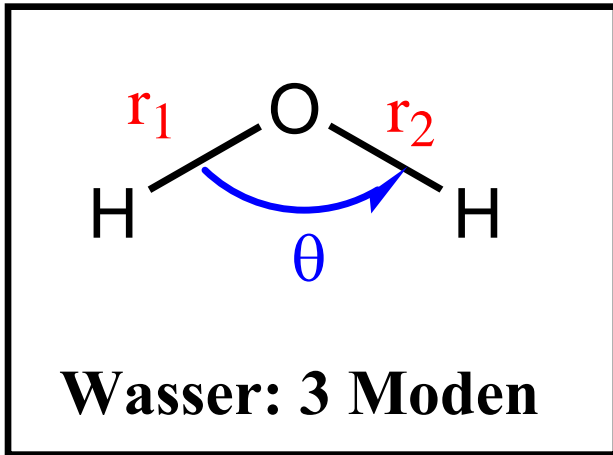
Vibration $A_1' = \Gamma(z^2)$ also Raman-aktiv

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 !

Bestimmung der Moden



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

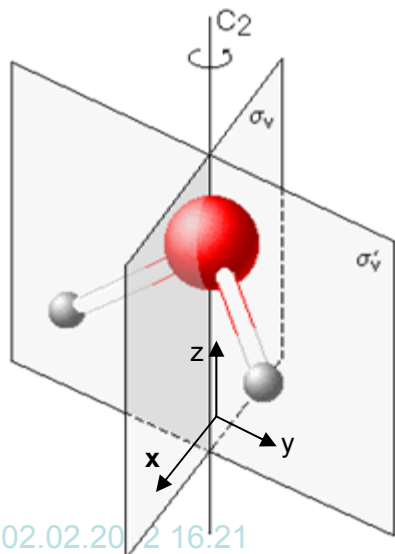
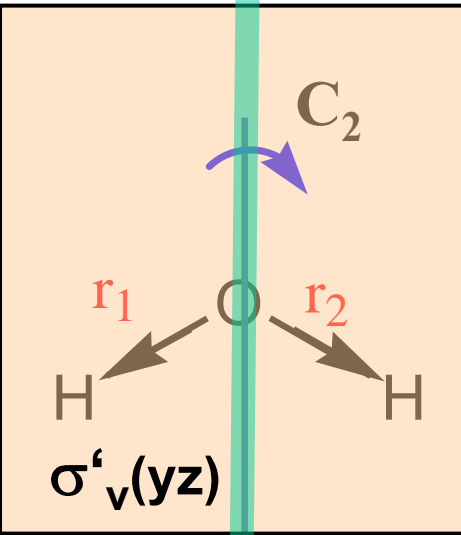
$$\Gamma_{\text{Streck}} = A_1 + B_2 \quad (\text{IR: beide } \textit{erlaubt})$$

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

Γ_{Streck} , Γ_{Biege} - "Aussehen der Moden?"

→ Projektionsoperator

Projektionsoperator



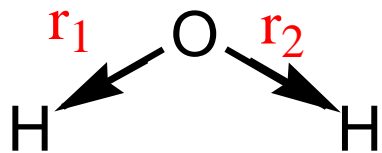
C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	Summe
$r_1 \rightarrow$	r_1	r_2	r_2	r_1	
A₁	$1 \cdot r_1$	$1 \cdot r_2$	$1 \cdot r_2$	$1 \cdot r_1$	$= 2r_1 + 2r_2$
A₂	$1 \cdot r_1$	$1 \cdot r_2$	$-1 \cdot r_2$	$-1 \cdot r_1$	$= r_1 + r_2 - r_1 - r_2$ $= 0$
B₁	$1 \cdot r_1$	$-1 \cdot r_2$	$1 \cdot r_2$	$-1 \cdot r_1$	$= r_1 - r_2 + r_2 - r_1$ $= 0$
B₂	$1 \cdot r_1$	$-1 \cdot r_2$	$-1 \cdot r_2$	$1 \cdot r_1$	$= 2r_1 - 2r_2$

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

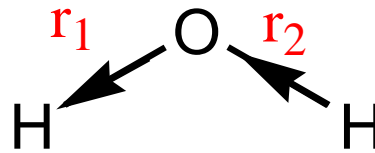
Projektionsoperator

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

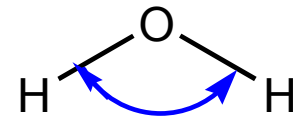
→ "heißt übersetzt" auf unser Koordinatensystem



A_1 -Mode
symmetrisch

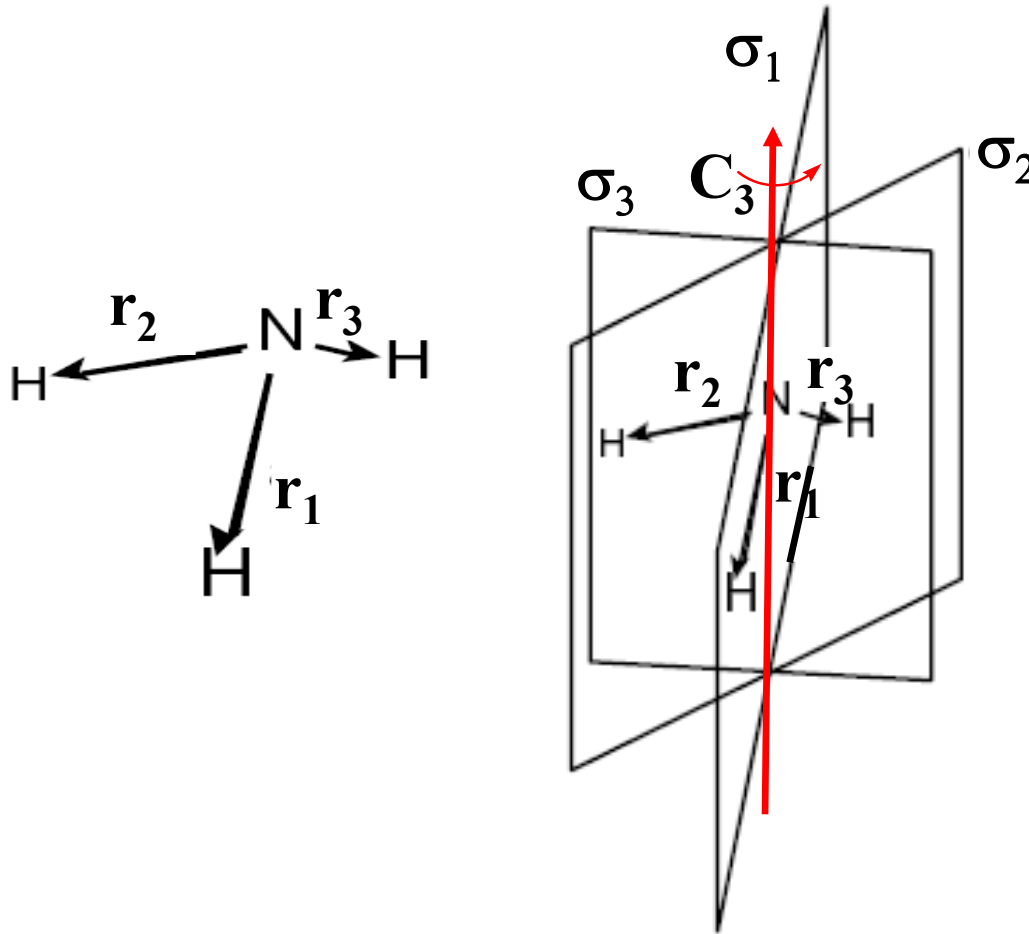


B_2 -Mode
antisymmetrisch



analog
 A_1 -Mode
„Biegeschwingung“

Projektionsoperator - Ammoniak



C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
$\mathbf{r}_1 \rightarrow$	\mathbf{r}_1	\mathbf{r}_3	\mathbf{r}_2	\mathbf{r}_1	\mathbf{r}_2	\mathbf{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

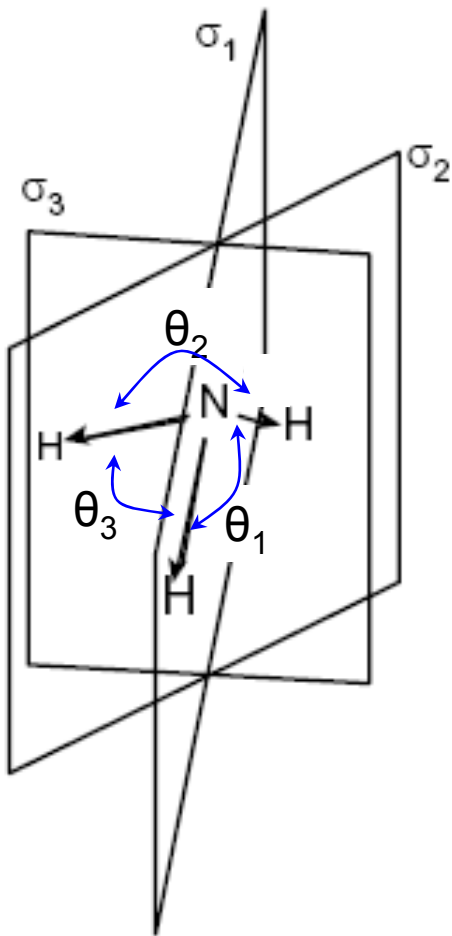
C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3	
A_1	$+1r_1$	$+1r_3$	$+1r_2$	$+1r_1$	$+1r_2$	$+1r_3$	$2r_1+2r_2+2r_3$
A_2	$+1r_1$	$+1r_3$	$+1r_2$	$-1r_1$	$-1r_2$	$-1r_3$	0
E	$+2r_1$	$-1r_3$	$-1r_2$	$0r_1$	$0r_2$	$0r_3$	$2r_1-r_2-r_3$

→ **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

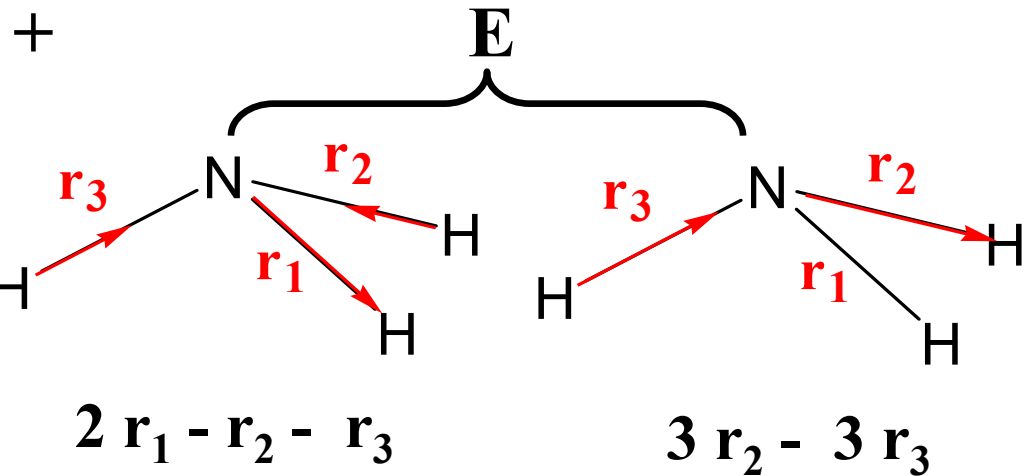
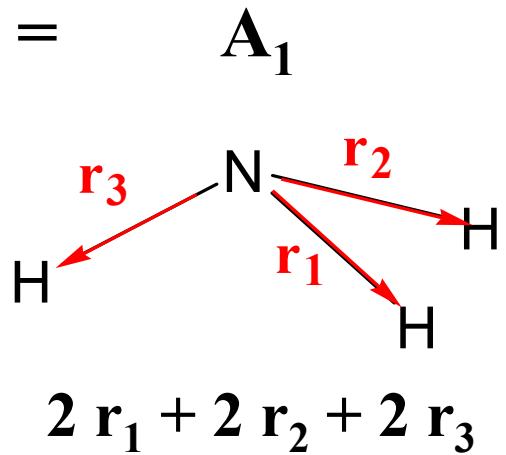
1. E

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	$3\theta_2 - 3\theta_3$

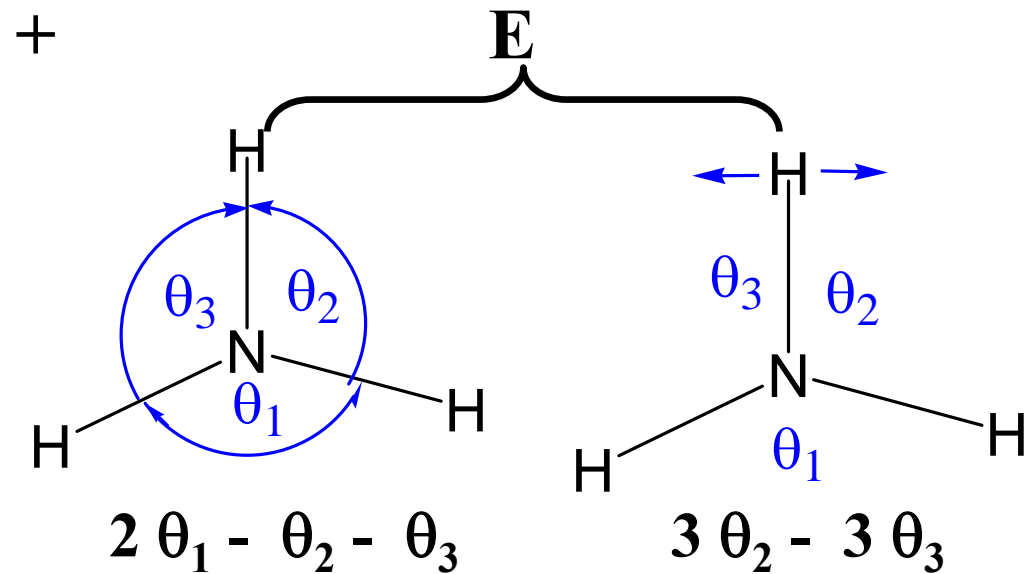
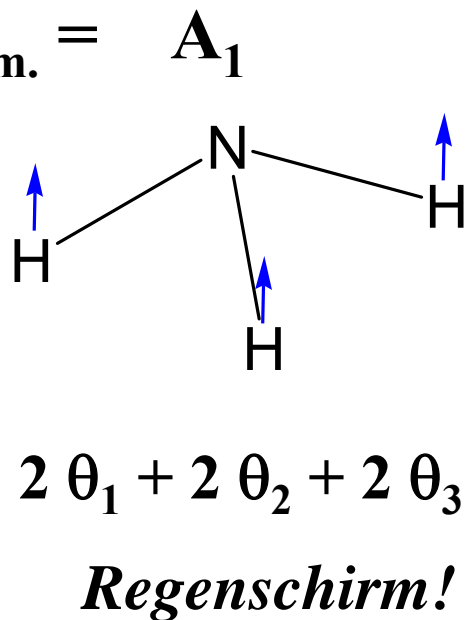
2. E Vibration

Projektionsoperator - Ammoniak

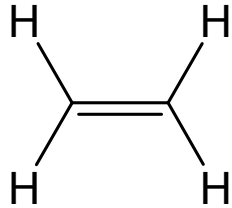
$$\Gamma_{\text{Valenz}} =$$



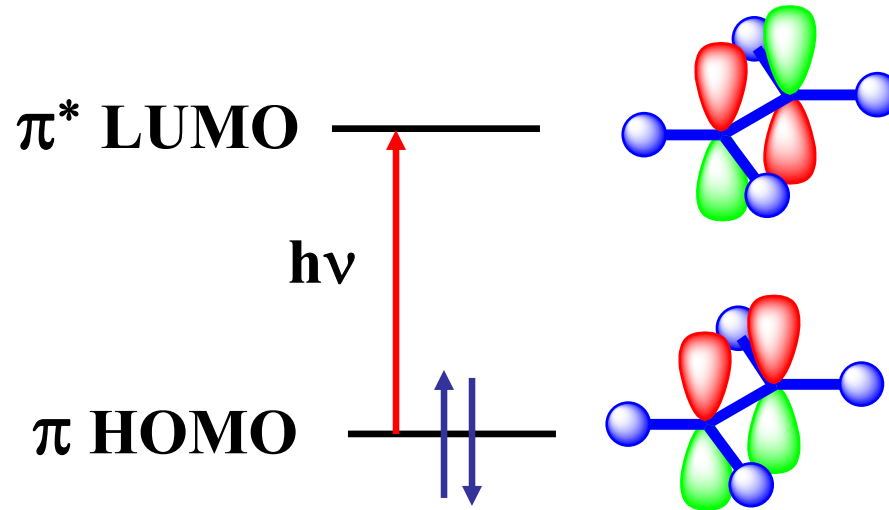
$$\Gamma_{\text{Deform.}} =$$



Auswahlregeln UV/VIS-Spektroskopie

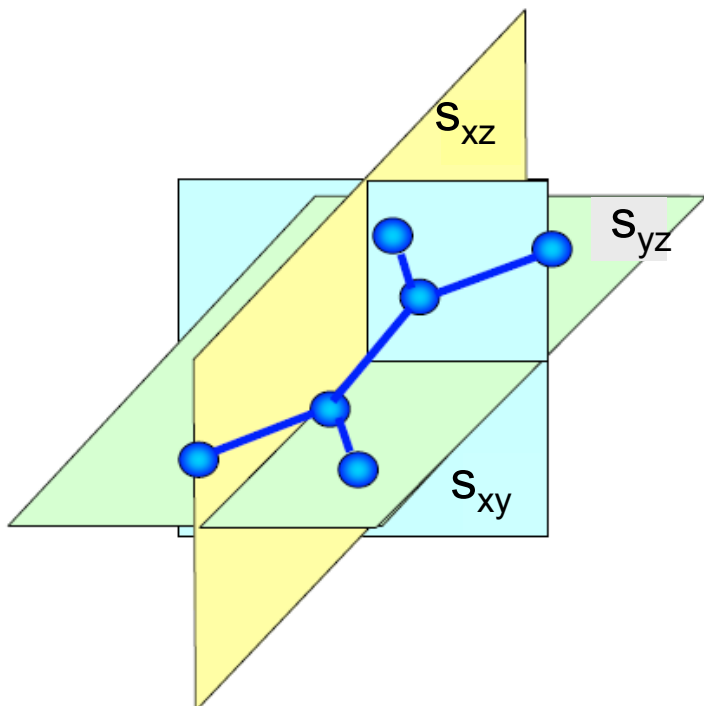


Ethen: π - π^* Übergang erlaubt?

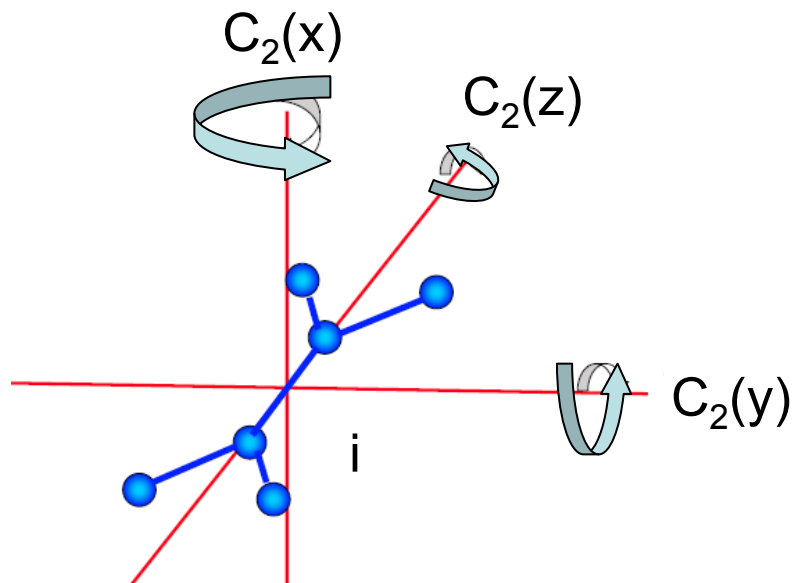


→ zunächst Punktgruppe bestimmen

Symmetrieoperationen



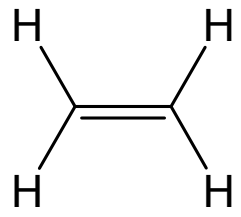
3 Spiegelebenen



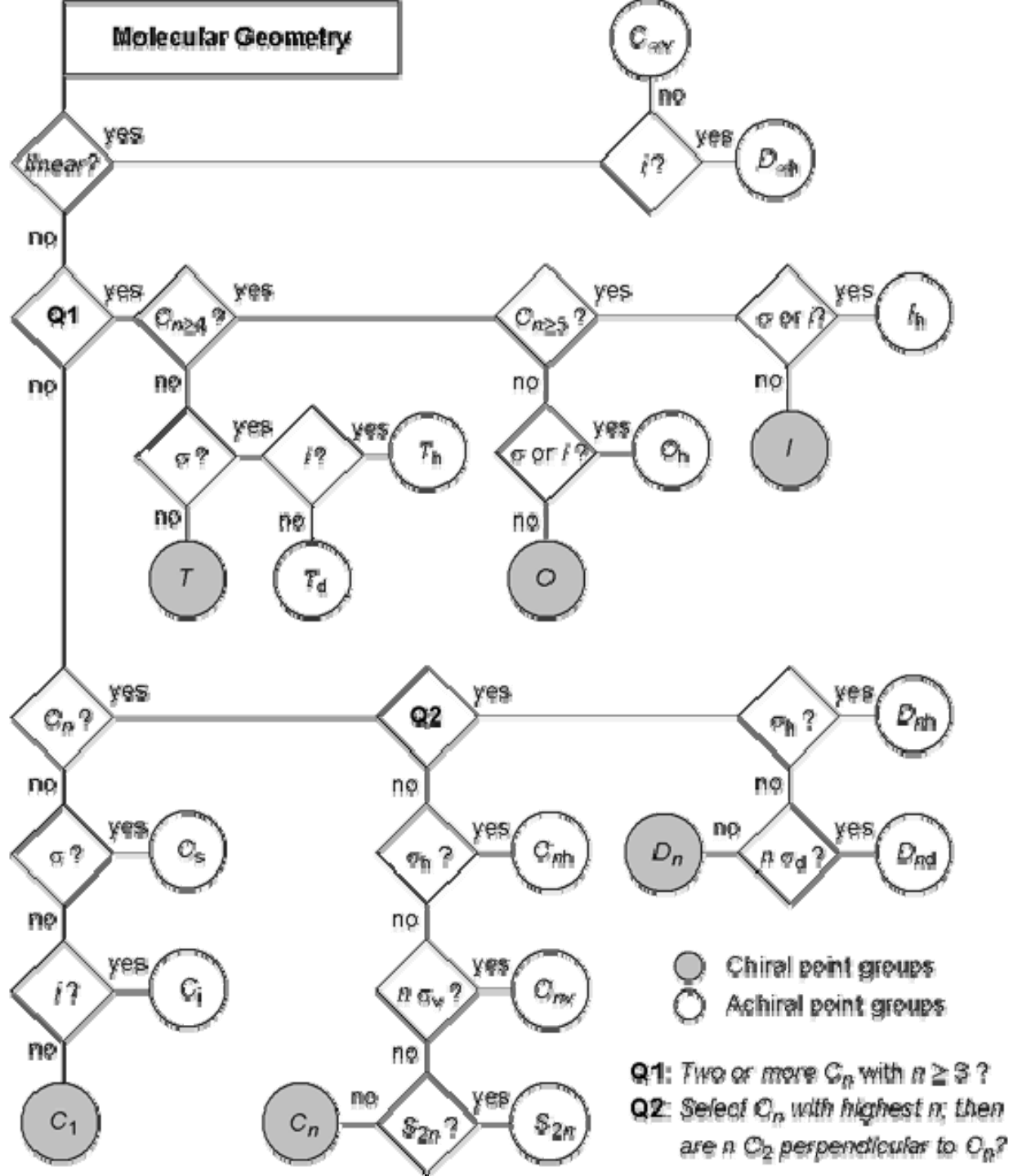
i, 3 C_2 -Achsen

D_{2h}

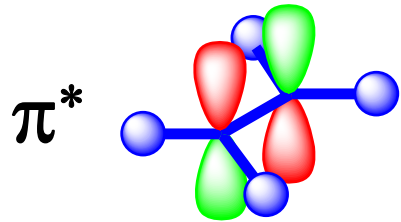
Bestimmung der Punktgruppe von Ethen



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



Symmetrie

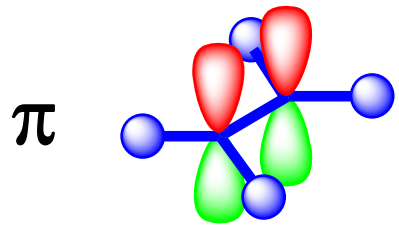


$C_2(z)$ $C_2(y)$
-1 +1

i
 1 → g

B_{2g}

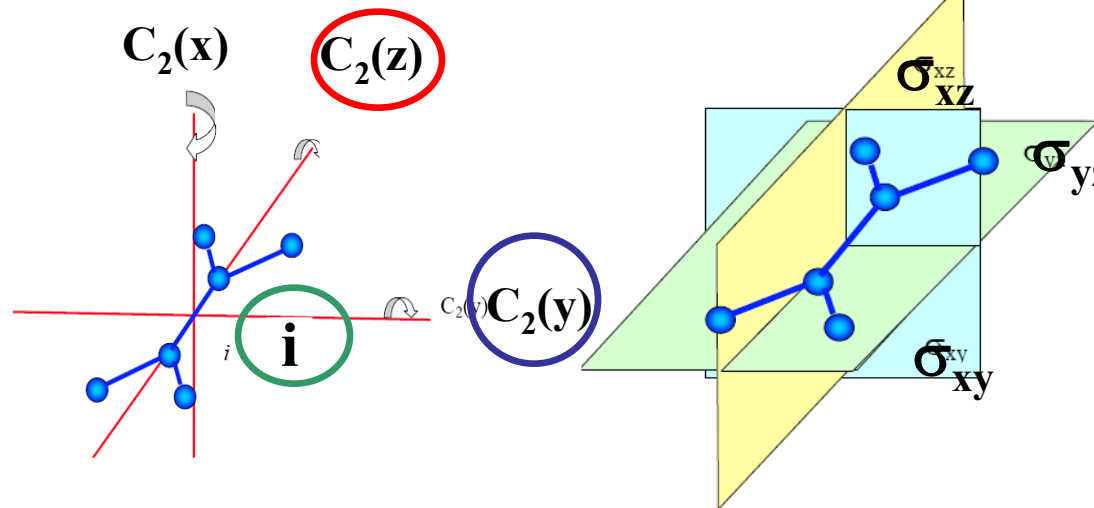
D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
A_g	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
B_{1g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1
B_{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1
B_{3g}	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
A_u	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1
B_{1u}	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
B_{2u}	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
B_{3u}	+1	-1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



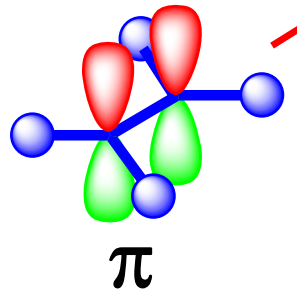
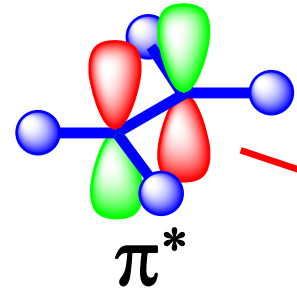
$C_2(z)$ $C_2(y)$
-1 -1

i
-1 → u

B_{3u}



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 functions, rotations
A _g	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-
B _{1g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	R _z
B _{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	R _y
B _{3g}	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	R _x
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

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

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

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

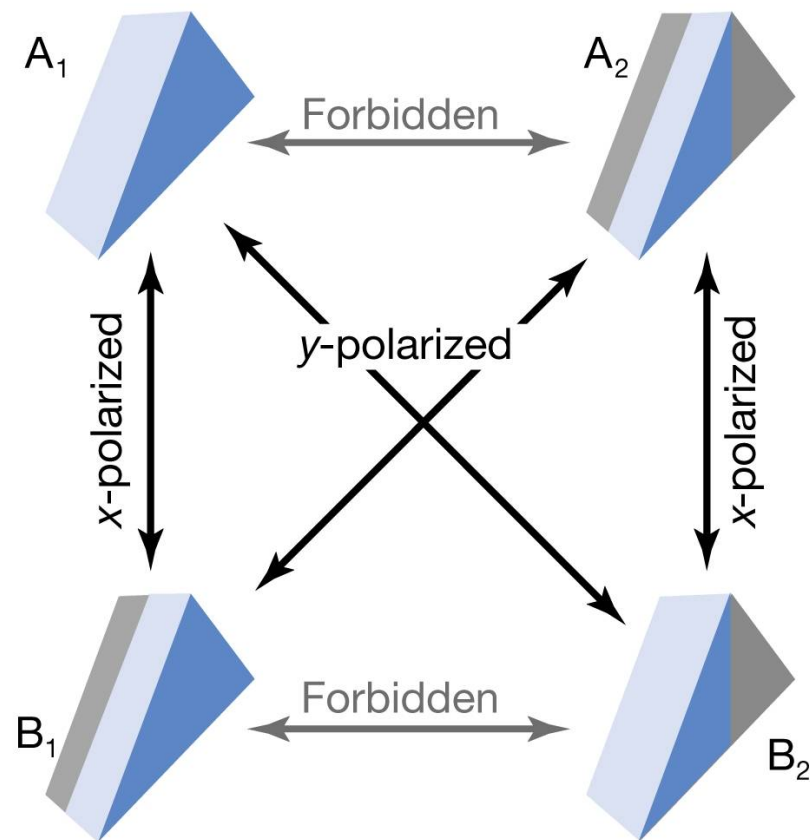
$\mu_z!$

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

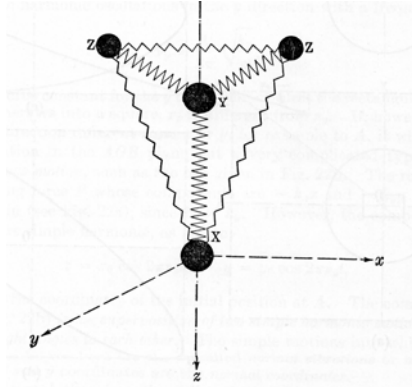
Selection Rules for Electronic Transitions

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_2CO (formaldehyde)



Model

