

# Wiederholung PC II

## Kinetik

- am Beispiel von
- Kettenreaktionen - Quasistationaritätsprinzip
- Michaelis-Menten

**Spektroskopie** - harmonische Schwingung

## Symmetrie

- am Beispiel von
- $\text{BF}_3$

# Lösungen der Diffusionsgleichung

# Diffusion

## Fläche / eindimensionale Ausbreitung

wir betrachten eine sehr dünne Schicht  $dx$  von Teilchen zur Zeit  $t=0$ . Eine Lösung der Gleichung ist

$$c(x,t) = \alpha \sqrt{t} e^{-x^2/4Dt}$$

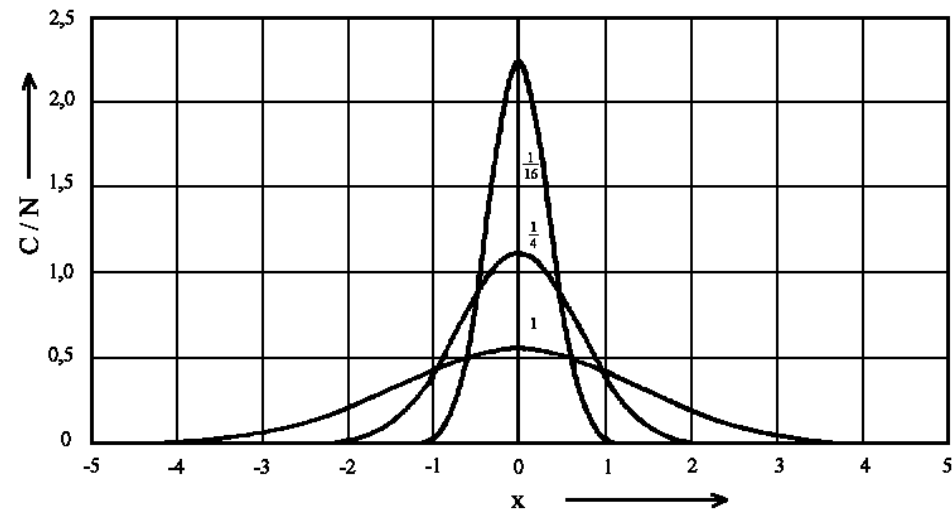
Konstante  $\alpha$  entspricht Stärke der Quelle, ersetzen von  $\alpha$  ergibt

$$c(x,t) = N_0 / 2A\sqrt{(\pi Dt)} \cdot e^{-x^2/4Dt}$$

## Punkt / radiale Ausbreitung

(ohne Herleitung)

$$c(r,t) = 1/8 N_0 \cdot (\pi Dt)^{-3/2} \cdot e^{-r^2/4Dt}$$



Betrachtung auf molekularer Ebene

$p(x)dx$  sei die Wahrscheinlichkeit für das Erreichen des Ortes  $x+dx$  durch diffundierende Teilchen

$$p(x)dx = C(x)dx / N_0 = \frac{1}{2} (\pi Dt)^{-1/2} e^{-x^2/4Dt} dx$$

$$p(x)dx = C(x)dx / N_0 = \frac{1}{2(\pi Dt)^{1/2}} \mathbf{exp}\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) dx$$

$\langle x^2 \rangle$  bezeichnet das mittlere Abstandsquadrat von Teilchen nach der Zeit  $t$ .

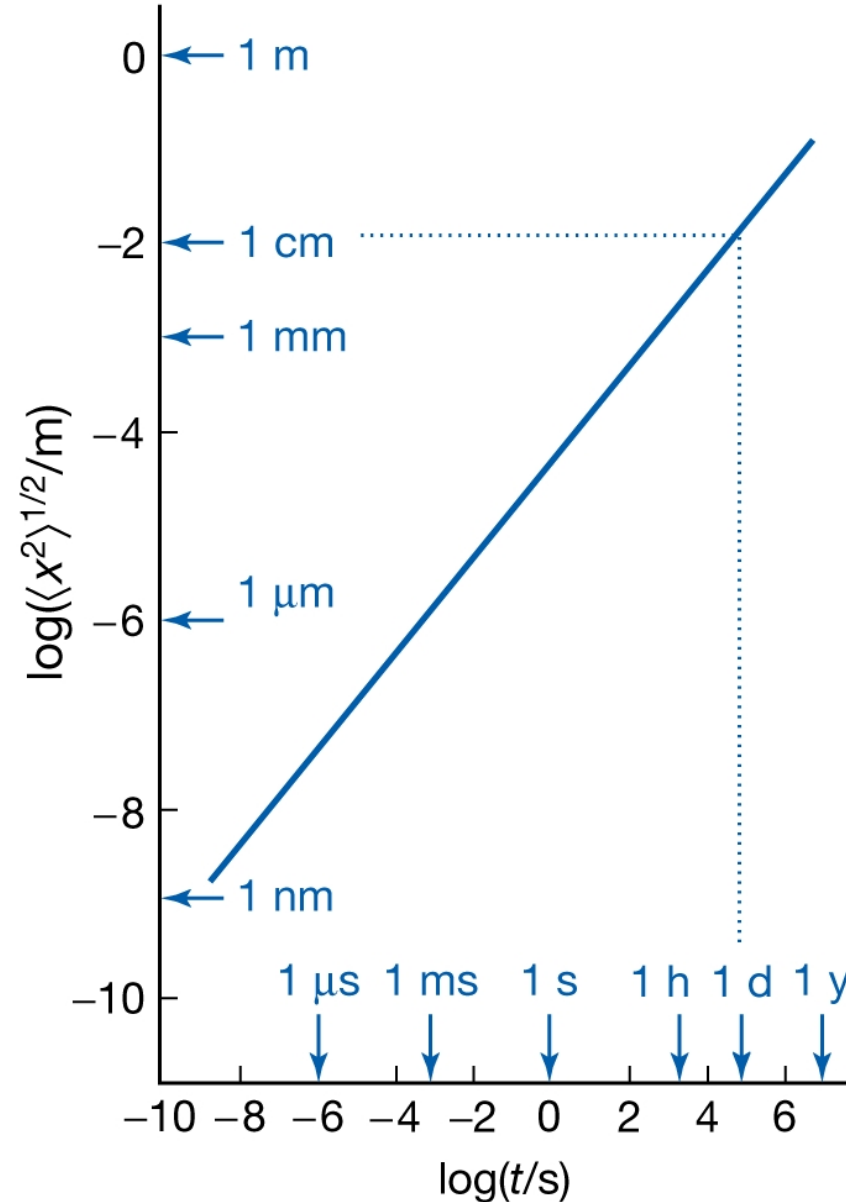
$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 p(x) dx$$

Lösen des Integrals

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$

Beispiel für Diffusionskoeffizient

Helium in Turmalin:  $D = 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$



# Reaktionsordnungen

$$-d[A]/dt = k [A]^a [B]^b [C]^c$$

Summe der Exponenten,  $a+b+c$ ,  
ist die Reaktionsordnung.

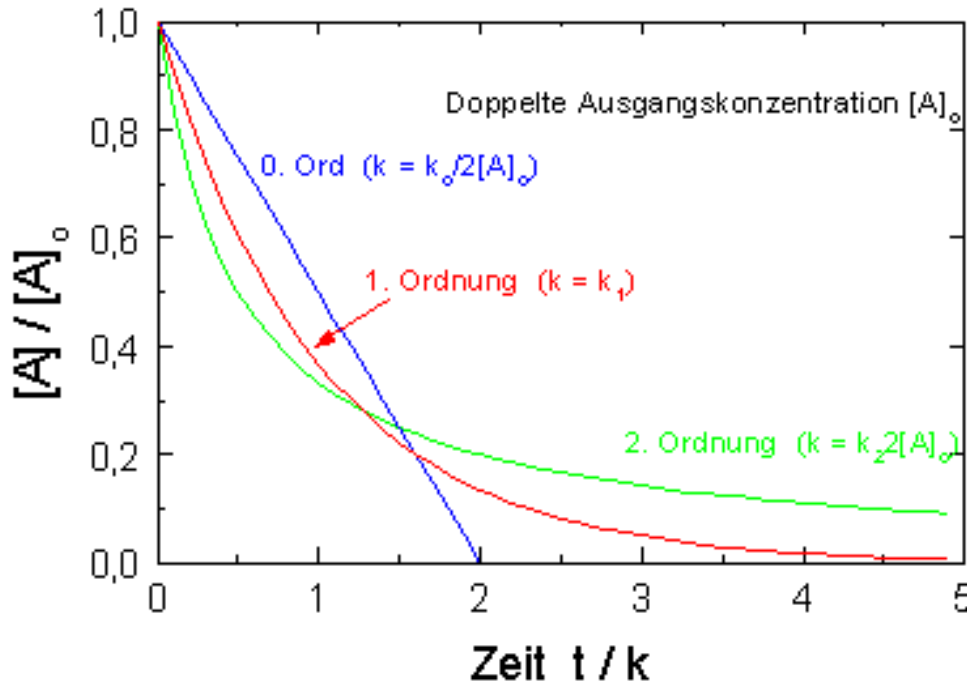
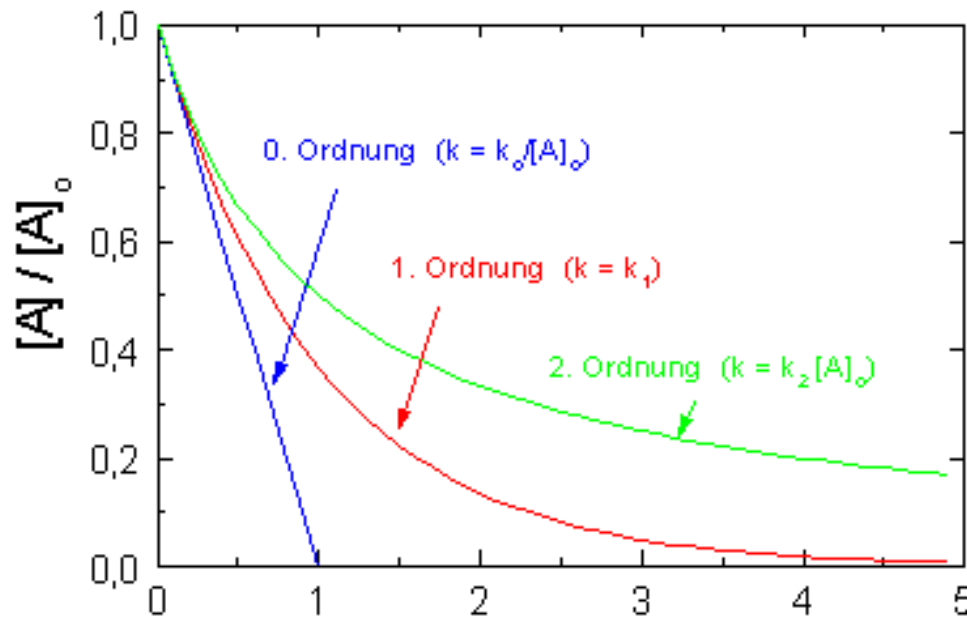
$$-d[A]/dt = k_1[A]^n$$

Links: Verlauf der Stoffkonzentration bei  
unterschiedlichen Reaktionsordnungen  
für die gleiche Anfangsgeschwindigkeit.

Links unten: Die Halbwertszeit ist nur  
bei der Reaktion 1. Ordnung von der  
Startkonzentration unabhängig.

Reaktion pseudo-1.Ordnung durch  
Überschuss eines Eduktes, z.B.

$A+B \rightarrow \text{Produkte}$ , für  $[B] \gg [A]$  ist  $k=k_2[B]$



# Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Bei den meisten Reaktionen nimmt die Geschwindigkeit zu, wenn man die Temperatur erhöht.

Arrhenius fand, dass für sehr viele Reaktionen eine später nach ihm benannte Gleichung gilt:

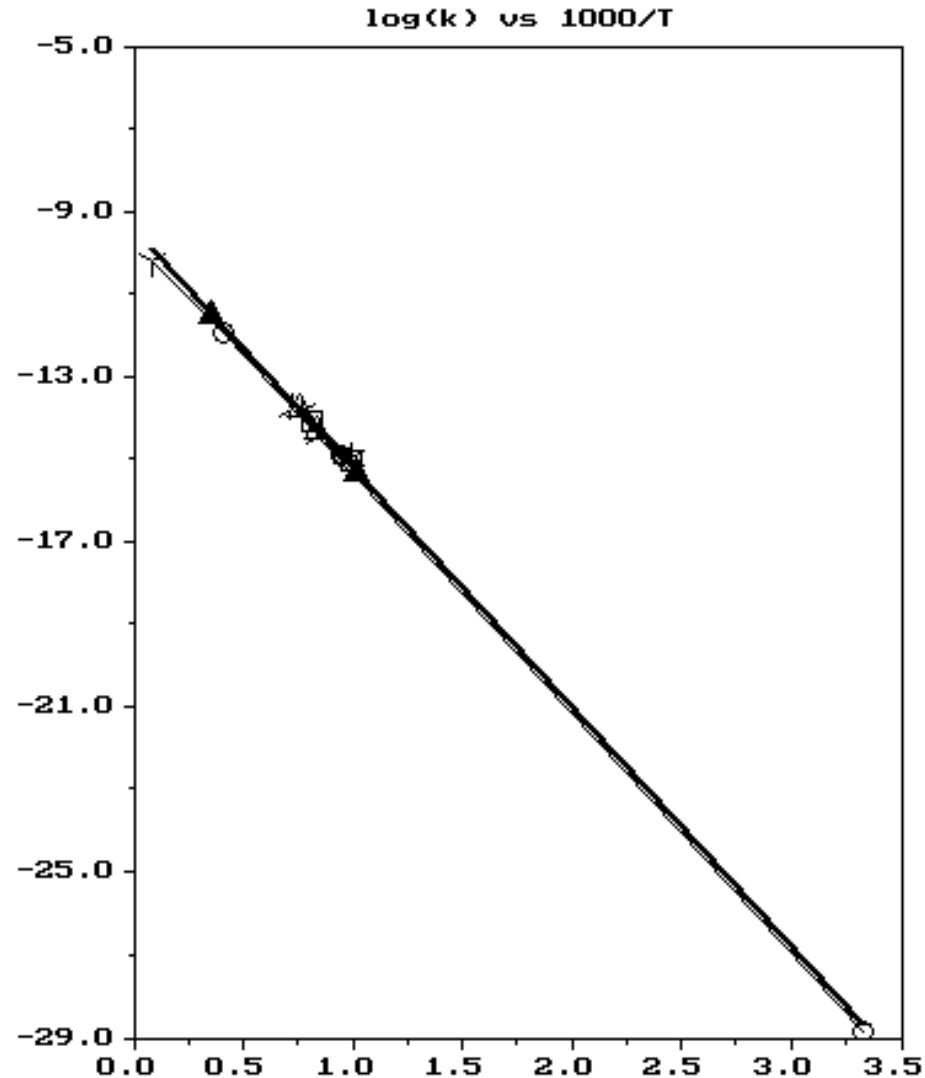
$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Logarithmierte Form:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

lineare Auftragung  $\ln k$  über  $T^{-1}$

- A ist der „Präexponentielle Faktor“ oder Frequenzfaktor
- $E_a$  ist die Aktivierungsenergie

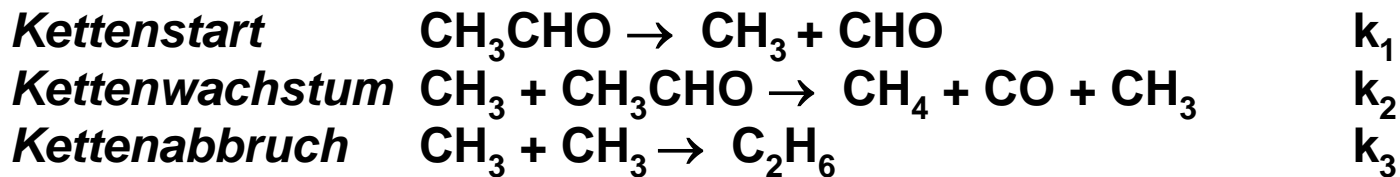


Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion  
 $H + CO_2 \rightarrow OH + CO$

# Kettenreaktionen - Quasistationaritätsprinzip

## Problemstellung:

Thermischer Zerfall von Acetaldehyd in  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}$  ist bezüglich Acetaldehyd von gebrochenzahliger Reaktionsordnung. Durch den Rice-Herzfeld-Mechanismus kann eine Erklärung für diesen Befund gegeben werden. Demnach sind die Elementarreaktionen:



**Ansatz:** Aufstellen der DGL für die/das Radikal (hier  $\text{CH}_3$ ).

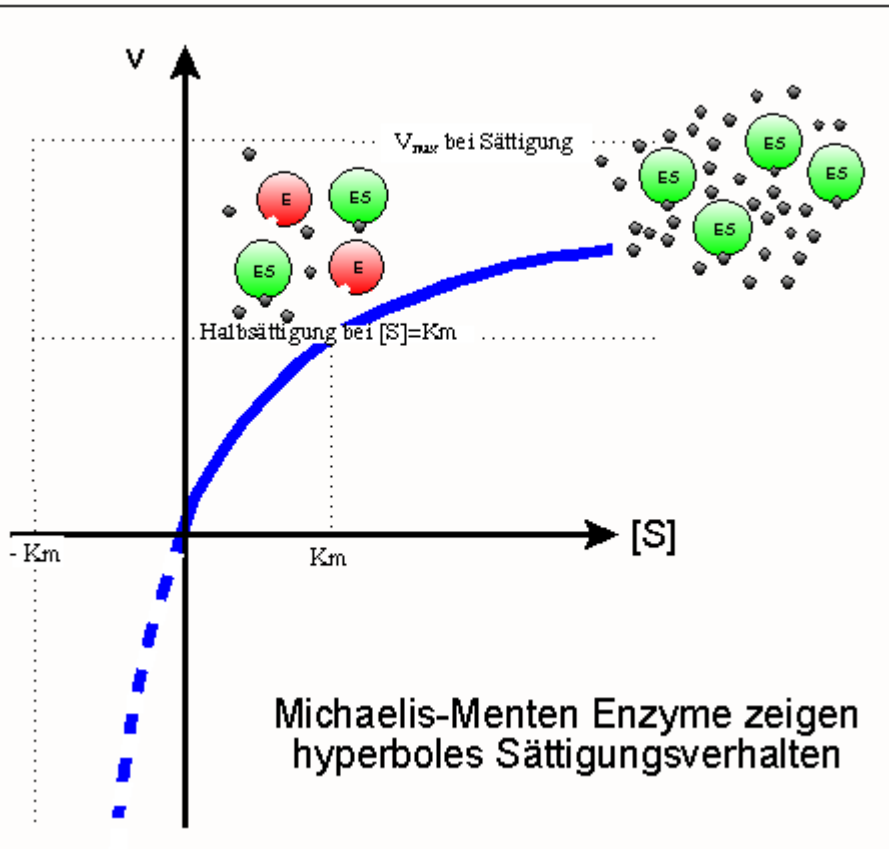
Kettenstart und Kettenabbruch bestimmen die Konzentration von Methylradikalen (bei 2. Gleichung wird es gebildet und vernichtet):

$$d[\text{CH}_3]/dt = +k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k_3[\text{CH}_3]^2.$$

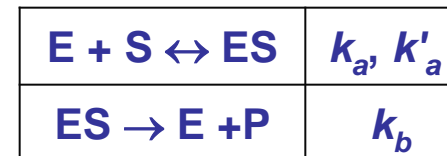
Für Radikale wird eine stationäre Konzentration angenommen (**Quasistationaritätsprinzip**):  $d[\text{CH}_3]/dt = 0$ . Dies führt zu  $[\text{CH}_3]=\dots$  und schließlich:

**Ergebnis:** 
$$d[\text{CH}_4]/dt = k_2 \left( \frac{k_1}{2k_3} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \leftrightarrow d[\text{CH}_4]/dt = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

# Enzymkatalysierte Reaktionen - der Michaelis-Menten-Mechanismus



1. Die Anfangsgeschwindigkeit der Produktbildung ist proportional zur Gesamtkonzentration des Enzyms,  $[E]_0$ . (Anfangskonzentration des Substrats:  $[S]_0$ )
2. Bei gegebenem  $[E]_0$  und niedrigen Werten von  $[S]_0$  ist die Geschwindigkeit der Produktbildung proportional zu  $[S]_0$ .
3. Bei gegebenem  $[E]_0$  und hohen Werten von  $[S]_0$  wird die Geschwindigkeit der Produktbildung unabhängig von  $[S]_0$  und erreicht einen Höchstwert  $v_{\max}$ .



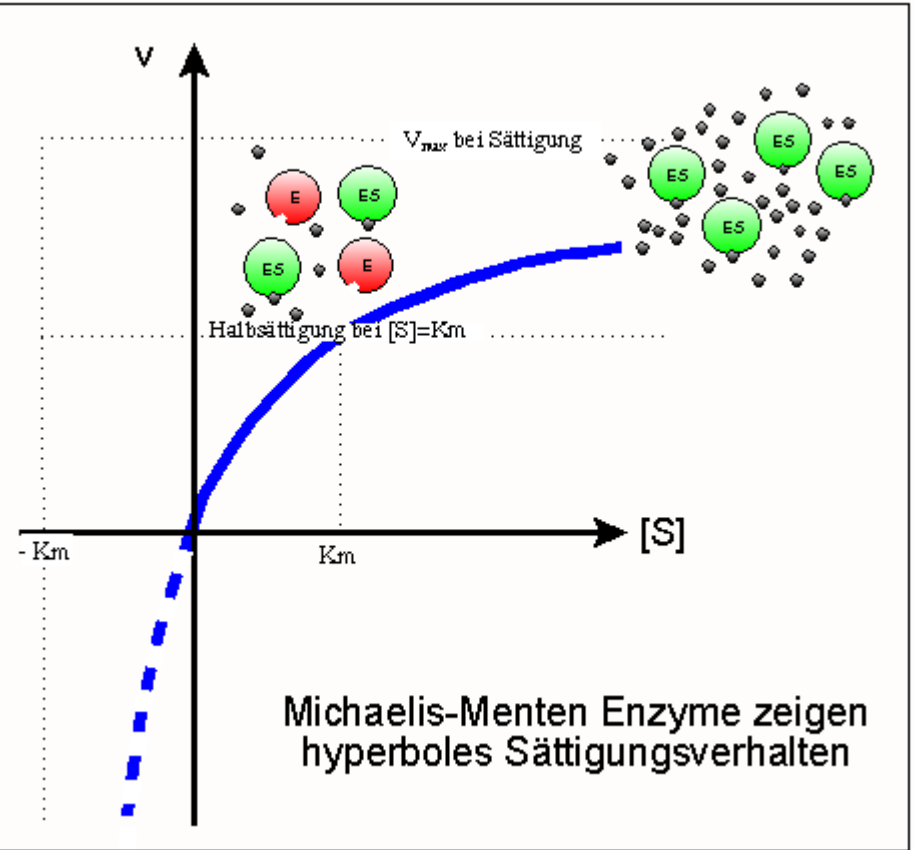
Mithilfe des Quasistationaritätsprinzips erhalten wir die Konzentration des Enzym-Substrat-Komplexes:

$$\text{Michaelis-Konstante } K_M = \frac{(k'_a + k_b)}{k_a}$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_a [E] [S] - k'_a [ES] - k_b [ES] = 0$$

$$[ES] = \frac{k_a}{(k'_a + k_b)} [E] [S] = K_M^{-1} [E] [S]$$

# Michaelis-Menten-Mechanismus



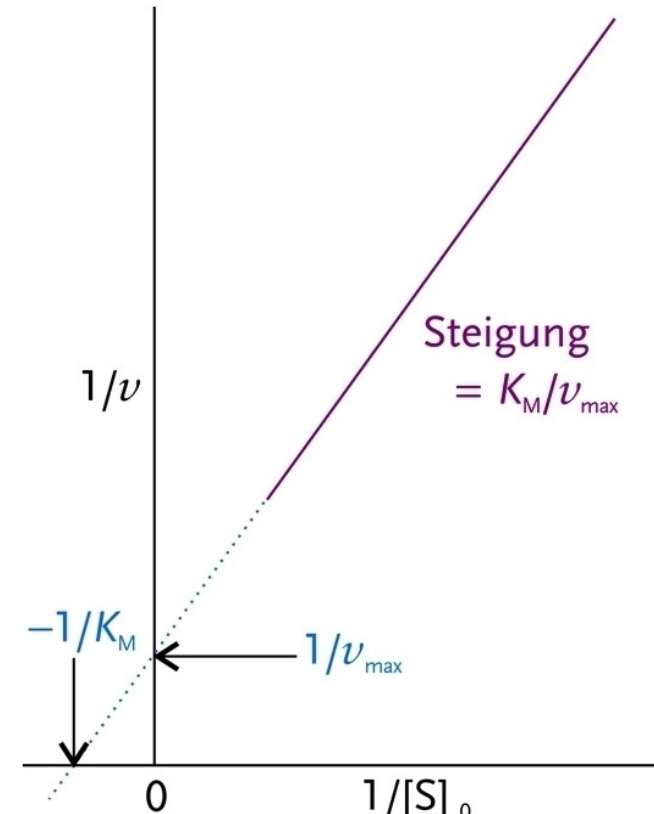
$$[E]_0 = [E] + [ES]; \quad [S] = [S]_0$$

Geschwindigkeit der Produktbildung  $v = d[P]/dt$

$$v = k_b [E]_0 / (1 + K_M/[S]_0)$$

$$v_{max} = k_b [E]_0 \quad \text{für } [S]_0 \rightarrow \infty$$

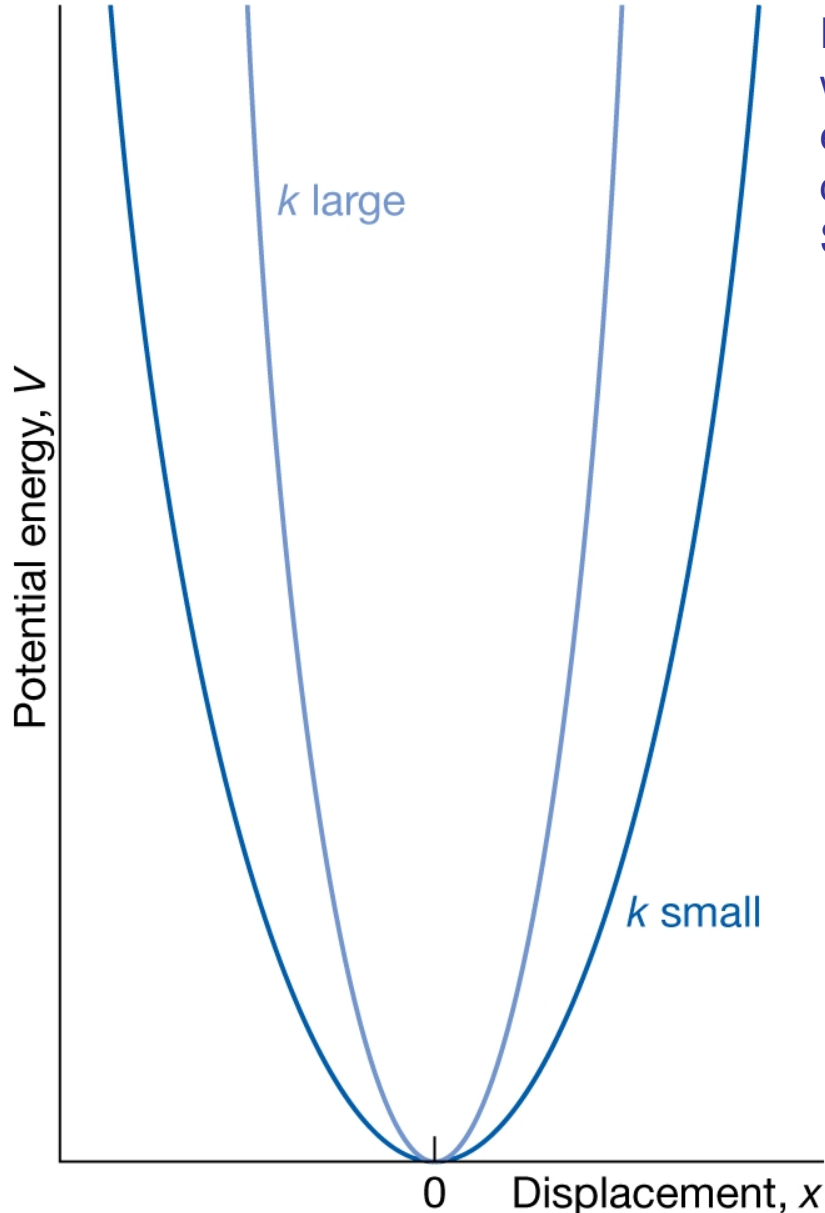
$$1/v = 1/v_{max} + (K_M/v_{max}) \cdot 1/[S]_0$$



katalytische Effizienz  $\varepsilon = k_b/K_M = (k_a k_b) / (k'_a + k_b)$



# Molekülschwingungen



In Molekülen schwingen die Atome gegeneinander, wobei sich der Schwerpunkt nicht verschieben darf. Im einfachsten Fall eines zweiatomigen Moleküls A-B, mit den beiden Massen  $m_A$  und  $m_B$  erhält man für die Schwingungsfrequenz mit der reduzierten Masse  $\mu$ :

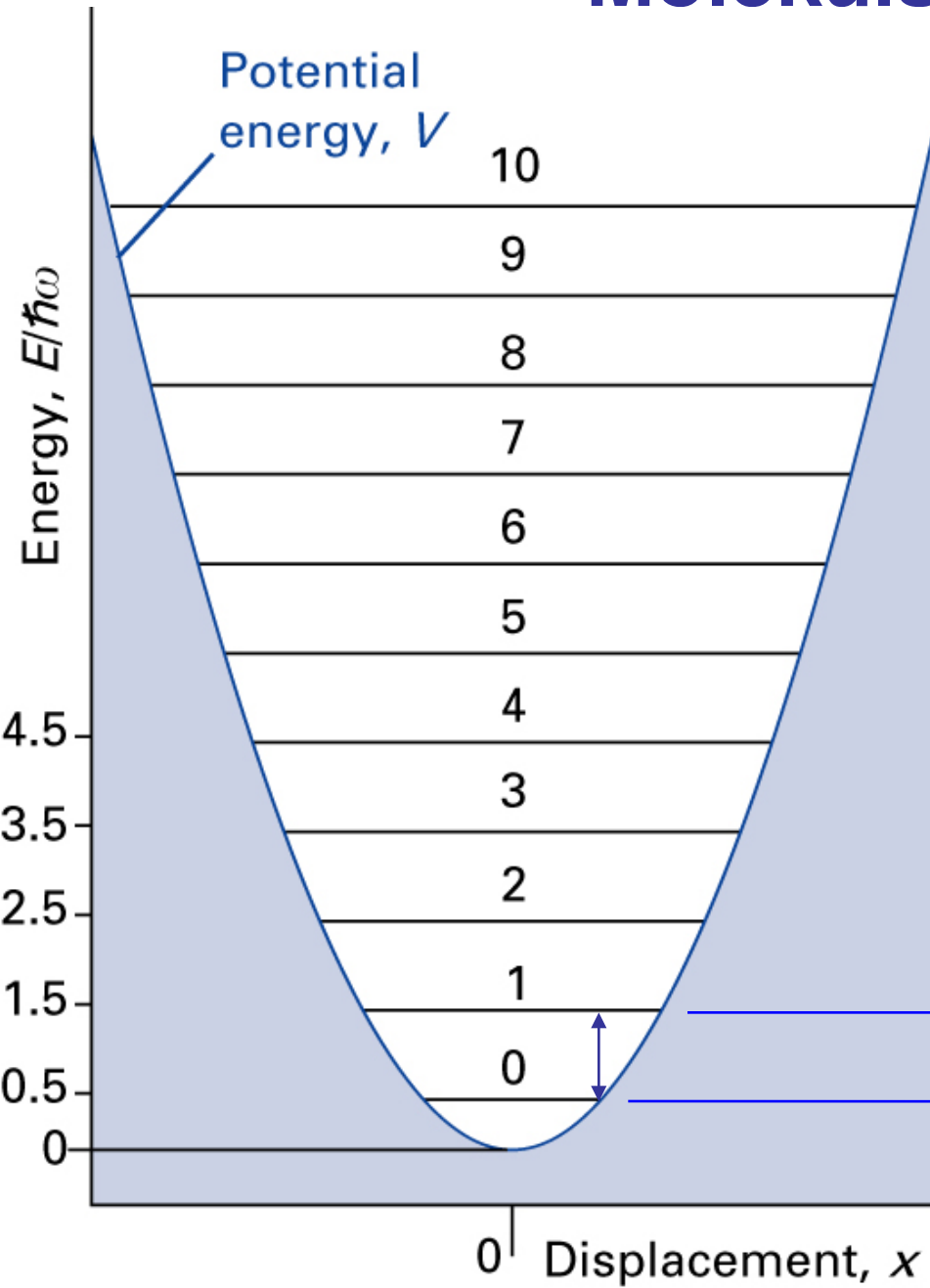
$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

Die Quantenmechanik zeigt, dass die Energie der Schwingung durch

$E = h\nu$  gegeben ist.

# Molekülschwingungen



Die Quantenmechanik zeigt auch, dass die Schwingungsenergie nur ganzzahlige Vielfache von  $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  sein kann und

dem Molekül nur jeweils dieser Betrag als Schwingungsenergie zugeführt werden kann (für  $V(r) = -kr^2$ ).

$$E = h\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

# Wiederholung Symmetrie

am Beispiel  $\text{BF}_3$

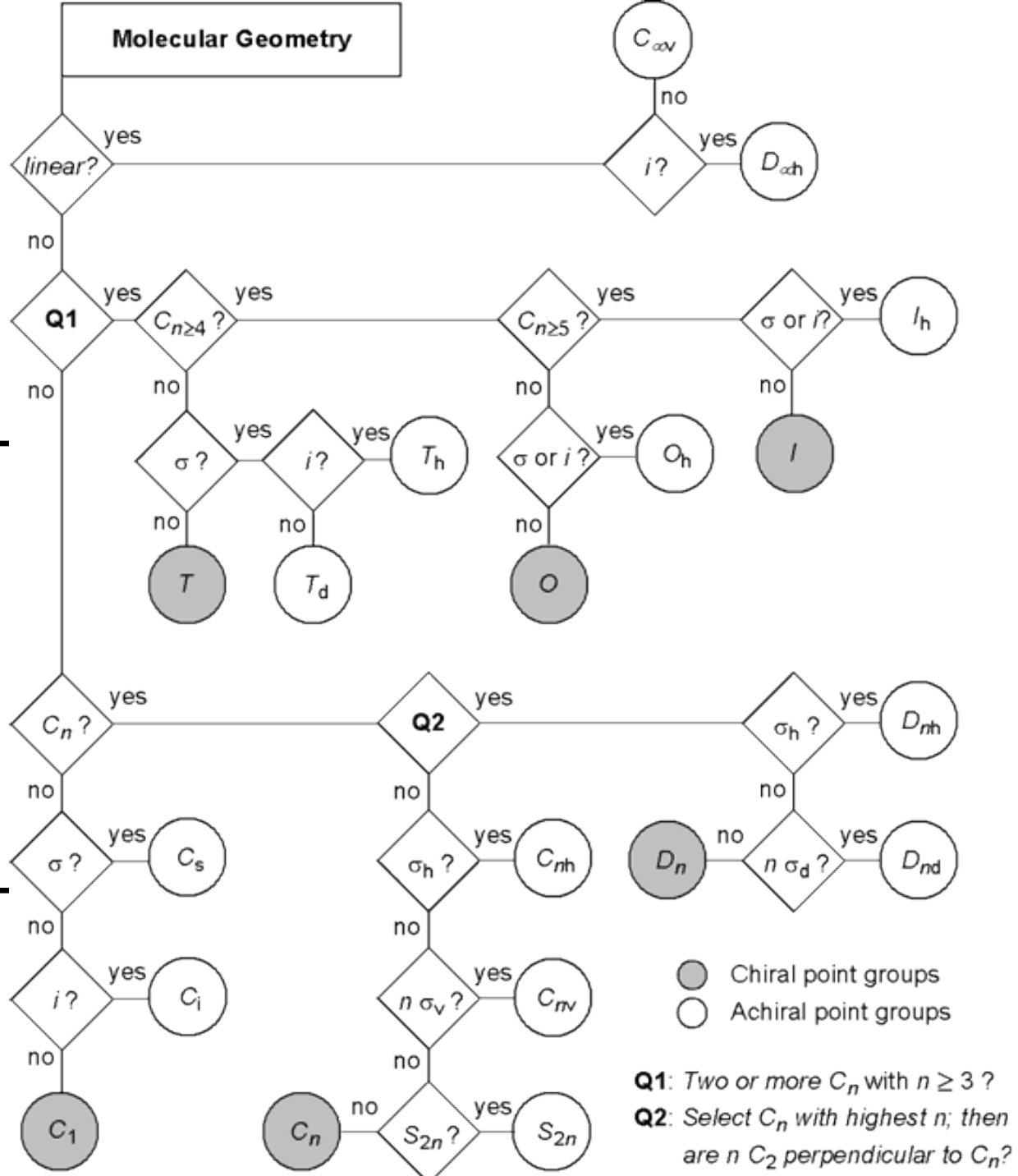
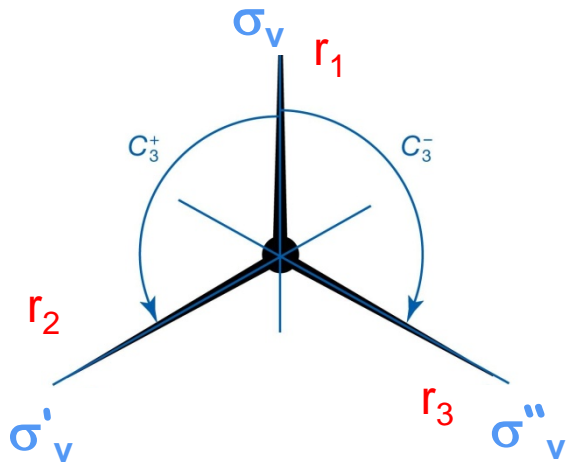
**Symmetrieoperationen:** Identität  $E$   
n-zählige Rotation  $C_n$   
Spiegelung  $\sigma$  ( $\sigma_v$ ,  $\sigma_d$ ,  $\sigma_h$ )  
Inversion  $i$   
Drehspiegelung  $S_n$

**Punktgruppen:**  
 $C_1$ ,  $C_i$ ,  $C_s$   
 $C_n$ ,  $C_{nv}$ ,  $C_{nh}$ ,  $S_n$ ,  
 $D_n$ ,  $D_{nh}$ ,  $D_{nd}$ ,  
 $T$ ,  $O$ ,  $I$

# Bestimmung der Punktgruppe eines Moleküls

Beispiel: Punktgruppe von  $\text{BF}_3$

$C_3$ -Achse ist die z-Achse (senkrecht zur Zeichenebene)

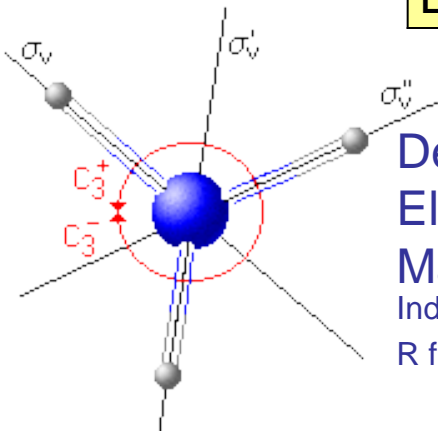


# Charaktertafel - Beispiel Punktgruppe $D_{3h}$

Schönflies Symbol  $D_{3h}$  Symmetrieoperation  $R$  (jede ist eine Klasse)  
 $g$ : Anzahl Operationen in einer Klasse  
 Gesamtzahl der Operationen  $h = 12$

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

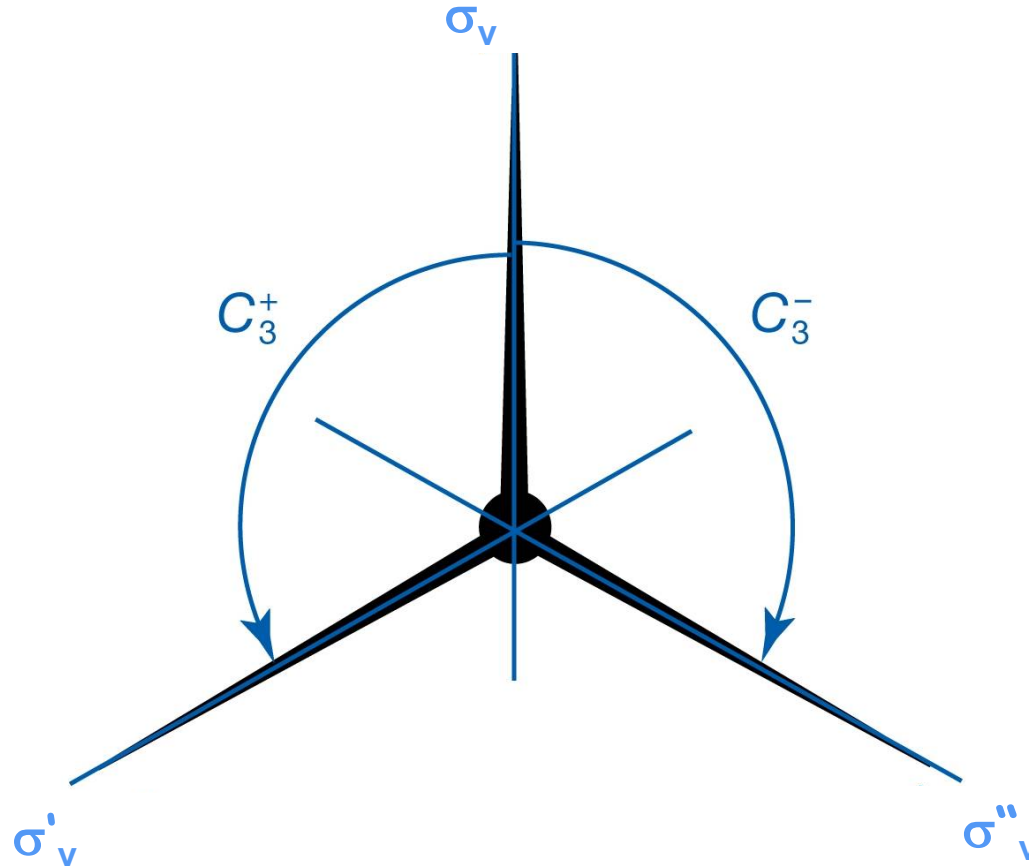
MULLIKEN  
Symbole  $\Gamma_i$   
irreduzible  
Darstellung



Der Charakter  $\chi_i(R)$  eines Elements ist die Spur der Matrix für dieses Element. Index  $i$  steht für die irreduzible Darstellung  $R$  für die Symmetrieoperation

Transformation der karthesischen Koordinaten  $x, y, z$  und Rotationen  $R_i$  und lineare Funktionen dieser Koordinaten (rechts entspr. quadr. Fkt.).

# Klasse von Symmetrieoperationen: $D_{3h}$



Punktgruppe  $D_{3h}$ : **12 Symmetrieoperationen** → **6 Klassen**

<b>E</b>	<b><math>C_3^1=C_3^+, C_3^2=C_3^-</math></b>	<b><math>C_2, C_2', C_2''</math></b>	<b><math>\sigma_h</math></b>	<b><math>S_3^1=S_3^+, S_3^2=S_3^-</math></b>	<b><math>\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''</math></b>
----------	--	--------------------------------------	------------------------------	--	---

# Regeln

$$h = \sum_i \chi_i(E)^2 = 1^2 + 1^2 + 2^2 + 1^2 + 1^2 + 2^2$$

$$\sum_R g_R \chi_i(R)^2 = h$$

$$= 1 \cdot 1^2 + 2 \cdot 1^2 + 3 \cdot (-1)^2 + 1 \cdot 1^2 + 2 \cdot 1^2 + 3 \cdot (-1)^2$$

$$= 1 \cdot 2^2 + 2 \cdot (-1)^2 + 3 \cdot 0^2 + 1 \cdot 2^2 + 2 \cdot (-1)^2 + 3 \cdot 0^2$$

$$\sum_R g_R \chi_i(R) \cdot \chi_k(R) = h \delta_{ik}$$

Beispiel:

$$A'_2 \cdot E' = 1 \cdot 1 \cdot 2 + 2 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 2 + 2 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot (-1) \cdot 0 = 0$$

Genau so verhalten sich orthogonale Vektoren!

Daher ist jeder Vektor darstellbar als:

reduzible Darstellung  $\chi(R) \rightarrow \chi(R) = \sum_i a_i \chi_i(R)$  ← irreduzible Darstellung  $\chi_i(R)$

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

Durch Ausreduzieren erhalte ich die Anteile  $a_i$

$D_{3h}$	E	$2C_3(z)$	$3C'_2$	$\sigma_h(xy)$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$A'_1$	+1	+1	+1	+1	+1	+1
$A'_2$	+1	+1	-1	+1	+1	-1
E'	+2	-1	0	+2	-1	0
$A''_1$	+1	+1	+1	-1	-1	-1
$A''_2$	+1	+1	-1	-1	-1	+1
E''	+2	-1	0	-2	+1	0



# 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 reduzierten Darstellung  $\Gamma$  (Charaktere  $\chi$ ) wie häufig die irreduziblen Darstellungen  $\Gamma_i$  enthalten sind:

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

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 reduzierten Darstellung  $\Gamma$  für die Operation  $R$

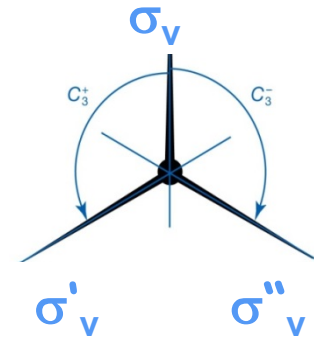
- 5.) Ziehe hiervon die irreduziblen Darstellungen der Translation und der Rotation ab; übrig bleiben die irreduziblen Darstellungen der Vibration.

Anmerkung: Man kann auch nach Ausführung von 3.) von der erhaltenen reduzierten Darstellung  $\Gamma$  die irreduziblen Darstellungen der Translation und der Rotation abziehen, um dann analog zu 4.) die Anteile der irreduziblen Darstellungen der Schwingung zu erhalten.

Anwendung auf  $\text{BF}_3$

# BF<sub>3</sub> – Symmetriepunktgruppe D<sub>3h</sub>

D <sub>3h</sub>	E	2C <sub>3</sub> (z)	3C' <sub>2</sub>	σ <sub>h</sub> (xy)	2S <sub>3</sub>	3σ <sub>v</sub>	h = 12 Lin.Fkt,Rotation	quadratische Fkt.
A' <sub>1</sub>	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
A' <sub>2</sub>	+1	+1	-1	+1	+1	-1	R <sub>z</sub>	-
E'	+2	-1	0	+2	-1	0	(x, y)	(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , xy)
A'' <sub>1</sub>	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-	-
A'' <sub>2</sub>	+1	+1	-1	-1	-1	+1	z	-
E''	+2	-1	0	-2	+1	0	(R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> )	(xz, yz)
1.) Γ <sub>x,y,z</sub>	+3	0	-1	+1	-2	+1		
2.) Γ <sub>ruh.A</sub>	4	1	2	4	1	2		
3.) Γ <sub>3N</sub>	+12	0	-2	+4	-2	+2		
Γ <sub>xyz,Rot</sub>	+6	0	-2	0	0	0		
Γ <sub>vib</sub>	+6	0	0	+4	-2	+2		



$$\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma_{3N} - (\Gamma_{\text{xyz}} + \Gamma_{\text{Rot}})$$

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

$$\rightarrow a_1=1; a_2=0; a_3=2; a_4=0; a_5=1; a_6=0$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_1' + 2E' + A_2''$$

Die E'-Schwingungen sind 2-fach entartet, also haben wir 1+2\*2+1 = 6 Schwingungsmoden vorliegen, was mit der allgemeinen Formel 3N-6 = 3\*4-6 übereinstimmt.

# Auswahlregeln

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

ist  $\neq 0$  (erlaubt) 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  $\chi$ 's = +1**

**Symmetrie von P ist für**

***Dipolübergang*** die Symmetrie von x,y oder z

***Raman-Übergang*** die Symmetrie von  $x^2, y^2, z^2, xy, xz$  oder  $yz$

# BF<sub>3</sub> – Symmetriepunktgruppe D<sub>3h</sub>

D <sub>3h</sub>	E	2C <sub>3</sub> (z)	3C' <sub>2</sub>	σ <sub>h</sub> (xy)	2S <sub>3</sub>	3σ <sub>v</sub>	h = 12 lineare Fkt, Rotation	quadratische Fkt.
A' <sub>1</sub>	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
A' <sub>2</sub>	+1	+1	-1	+1	+1	-1	R <sub>z</sub>	-
E'	+2	-1	0	+2	-1	0	(x, y)	(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , xy)
A'' <sub>1</sub>	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-	-
A'' <sub>2</sub>	+1	+1	-1	-1	-1	+1	z	-
E''	+2	-1	0	-2	+1	0	(R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> )	(xz, yz)
E'⊗E'	+4	+1	0	+4	1	0	nach ausreduzieren: E'⊗E' = A' <sub>1</sub> ' + A' <sub>2</sub> ' + E'	

$\Gamma_{\text{vib}} = \mathbf{A_1' + A_2' + 2E'}$   $\Gamma(\text{Grundzustand})$  immer A'<sub>1</sub>' (für Dipol-Übergang ist  $\Gamma(\text{P}) = \Gamma(x, y, z)$ )

Übergang nur IR-erlaubt, wenn  $\Gamma_{\text{vib}} \otimes \Gamma(x, y, z) \otimes \mathbf{A_1' = A_1'}$  (oder Element A'<sub>1</sub>' enthält)

# eine einfache Regel

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

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

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

Daraus folgt, 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.

$D_{3h}$	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

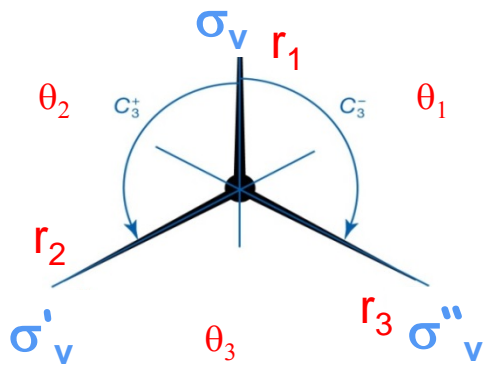
Vibration  $A''_2 = \Gamma(z)$  IR-aktiv

# Bestimmung der Moden

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_1' + A_2'' + 2E'$$

"Aussehen der Moden?"

→ Projektionsoperator



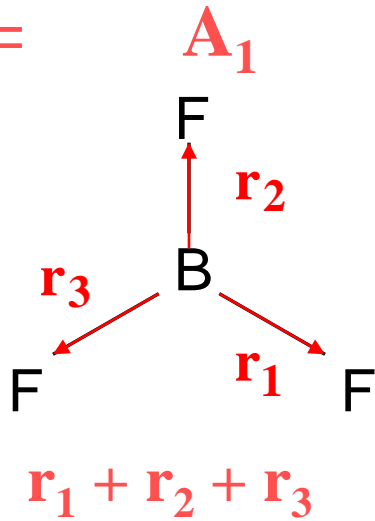
$D_{3h}$	E	$2C_3$		$3C_2'$			$\sigma_h$	$2S_3$		$3\sigma_v$			$h = 12$
$A_1'$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-
$A_2'$	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	$R_z$
$E'$	+2	-1	-1	0	0	0	+2	-1	-1	0	0	0	$(x, y)$
$A_1''$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-
$A_2''$	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	$z$
$E''$	+2	-1	-1	0	0	0	-2	+1	+1	0	0	0	$(R_x, R_y)$
$r_1 \rightarrow$	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_1$	$r_3$	$r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_1$	$r_3$	$r_2$	
$A_1' r_1$	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_1$	$r_3$	$r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_1$	$r_3$	$r_2$	$4r_1+4r_2+4r_3$
$A_2'' r_1$	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$-r_1$	$-r_3$	$-r_2$	$-r_1$	$-r_2$	$-r_3$	$r_1$	$r_3$	$r_2$	$0r_1+0r_2+0r_3$
$E' r_1$	$2r_1$	$-r_2$	$-r_3$	$0$	$0$	$0$	$2r_1$	$-r_2$	$-r_3$	$0$	$0$	$0$	$4r_1-2r_2-2r_3$
$\theta_1 \rightarrow$	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$-\theta_2$	$-\theta_1$	$-\theta_3$	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$-\theta_2$	$-\theta_1$	$-\theta_3$	
$A_1' \theta_1$	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$-\theta_2$	$-\theta_1$	$-\theta_3$	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$-\theta_2$	$-\theta_1$	$-\theta_3$	$0\theta_1+0\theta_2+0\theta_3$
$A_2'' \theta_1$	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_2$	$\theta_1$	$\theta_3$	$-\theta_1$	$-\theta_2$	$-\theta_3$	$-\theta_2$	$-\theta_1$	$-\theta_3$	$0\theta_1+0\theta_2+0\theta_3$
$E' \theta_1$	$2\theta_1$	$-\theta_2$	$-\theta_3$	$0$	$0$	$0$	$2\theta_1$	$-\theta_2$	$-\theta_3$	$0$	$0$	$0$	$4\theta_1-2\theta_2-2\theta_3$
$\vartheta$	$\vartheta$	$\vartheta$	$\vartheta$	$-\vartheta$	$-\vartheta$	$-\vartheta$	$-\vartheta$	$-\vartheta$	$-\vartheta$	$\vartheta$	$\vartheta$	$\vartheta$	
$A_2'' \vartheta$	$\vartheta$	$\vartheta$	$\vartheta$	$\vartheta$	$\vartheta$	$\vartheta$	$\vartheta$	$\vartheta$	$\vartheta$	$\vartheta$	$\vartheta$	$\vartheta$	$12\vartheta$

Wie  $NH_3$  aber  $A_2''$  ist „out-of-plane“ Schwingungsmode!

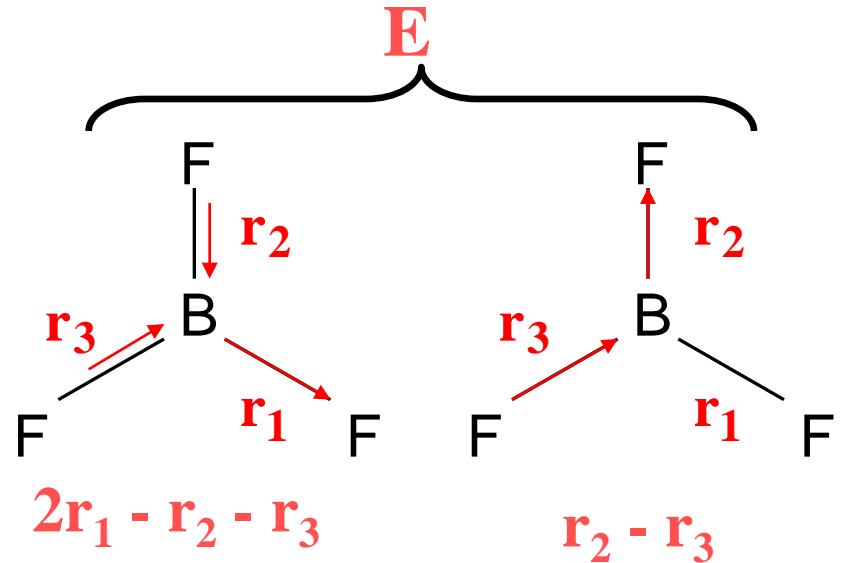
$\vartheta$  sei der Winkel aus der molekularen Ebene

# Projektionsoperator – $BF_3$

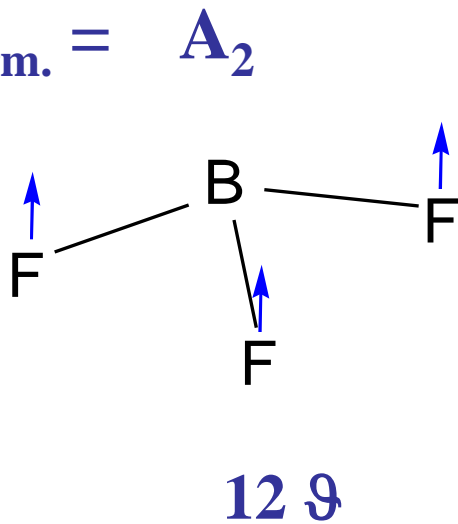
$\Gamma_{\text{Valenz}} =$



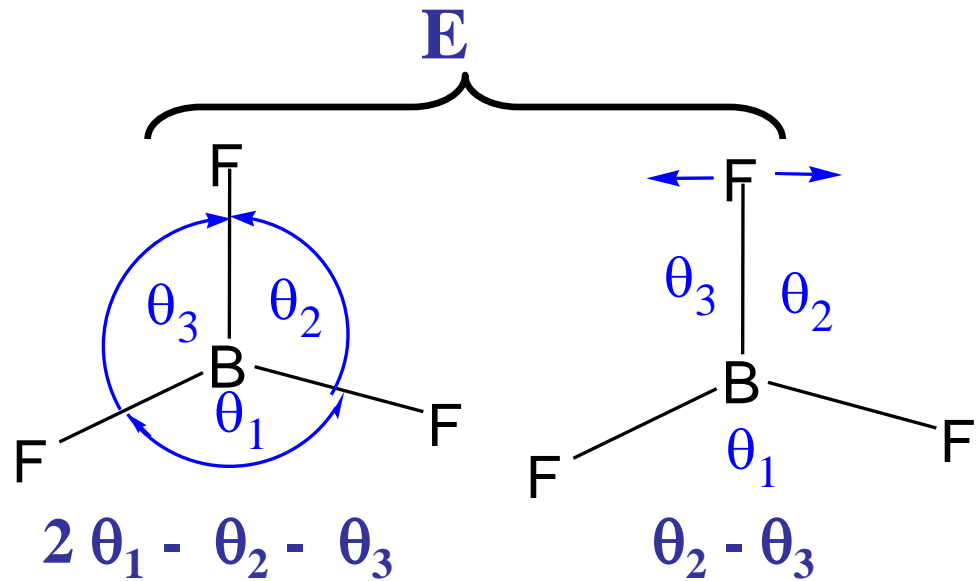
+



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



+



*Out-of-plane* ( $NH_3$ =Regenschirm)