

## Handout zum Vortrag

**Das Schwingungsspektrum von  $H_2O$** 

## im Rahmen des Seminars zum OC-F-Praktikums

Allein aus der Kenntnis der Symmetrie eines Moleküls können Rückschlüsse auf und Voraussagen über das Verhalten des Moleküls bei Anwendung verschiedener Arten von Spektroskopie gezogen und getroffen werden. Andererseits lassen sich ohne Kenntnis der jeweiligen Symmetrie eines Moleküls dessen Spektren oft nicht oder nur unzureichend interpretieren.

Der Vortrag und dieses Handout sollen die Ermittlung von Normalmoden zur Interpretation von Schwingungsspektren, konkret am Beispiel von Wasser, verdeutlichen.

Dabei wird nicht auf den instrumentellen Aufbau der Spektrometer und das Aufnehmen der Spektren eingegangen. Auch die exakte quantenmechanische Beschreibung des Systems wird nicht aufgegriffen, hierfür sei auf gängige Lehrbücher der physikalischen Chemie (s. Literaturhinweise) verwiesen.

**1. Grundlagen****1a) Freiheitsgrade eines Moleküls**

Ein beliebiges  $N$ -atomiges Molekül kann durch die Angabe der Koordinaten jedes Atoms im Raum festgelegt werden, man benötigt also  $3N$  Koordinaten (als Freiheitsgrade bezeichnet). Alternativ lässt sich das Molekül auch durch seinen Schwerpunkt, die Rotation um den Schwerpunkt und zum Schwerpunkt relative interne Koordinaten beschreiben. Diese zum Schwerpunkt relativen Koordinaten entsprechen also Schwingungen der Atome.

Für die Beschreibung des Schwerpunktes bzw. der Translation des gesamten Moleküls werden 3 Freiheitsgrade (für  $x, y$  und  $z$ ) benötigt. Für die Rotation werden für lineare Moleküle 2 Freiheitsgrade benötigt, da eine Rotation um die Kernverbindungsachse keine Änderung der Koordinaten des Moleküls und somit keinen Freiheitsgrad darstellt. Für nichtlineare Moleküle werden jedoch 3 Freiheitsgrade zur Beschreibung der Rotation benötigt.

Somit bleiben für lineare Moleküle  $3N-5$ , für nichtlineare Moleküle  $3N-6$  Freiheitsgrade für Schwingungen übrig.

**1b) Normalschwingungen eines Moleküls**

Die Normalschwingungen sind die beschriebenen "übrigen" Freiheitsgrade des Moleküls. Andere Schwingungen, z.B. Schwingungen von nur zwei Atomen in mehr als zweiatomigen Molekülen lassen sich durch Kombination aus entsprechenden Normalschwingungen gewinnen.

Eine Normalschwingung zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

- Alle Atome des Moleküls schwingen mit gleicher Frequenz und (meist) Phase, sie durchlaufen also gleichzeitig Maxima, Nulldurchgänge und Minima
- Die Amplitude der jeweiligen Schwingung hängt von der Masse der schwingenden Atome ab
- Die Schwingung erfolgt derart, dass der Schwerpunkt erhalten bleibt (z.B. dürfen nicht alle Atome in die gleiche Richtung schwingen, es darf sich also keine Translation ergeben) und so dass sich außerdem keine Rotation ergibt

**1c) Arten von Normalschwingungen**

Es gibt verschiedene Typen von Normalschwingungen. Hier werden die grundlegenden vorgestellt:

- *Valenzschwingungen*  $\nu$  (auch als Streckschwingungen bezeichnet): Atome schwingen gegeneinander, sodass sich die Bindungslängen ändern, die Winkel aber gleich bleiben
- *Deformationsschwingungen*  $\delta$  (auch als Biegeschwingungen bezeichnet): die Bindungswinkel ändern sich, während die Bindungslängen konstant bleiben. Man unterscheidet in-plane-Schwingungen [ip], bei denen die Schwingung innerhalb einer durch die schwingenden Atome aufgespannten Ebene stattfindet und out-of-plane-Schwingungen, bei denen mind. ein Atom aus der durch drei oder mehr andere Atome aufgespannten Ebene heraus schwingt
- *Torsionsschwingungen*  $\tau$ : Wenn mehrere Atome zwei Ebenen bilden, die eine Bindung gemeinsam haben, wird der Winkel zwischen den beiden Ebenen als Torsionswinkel bezeichnet. Dieser Torsionswinkel ändert sich, während die Bindungsabstände und eigentlichen Bindungswinkel gleich bleiben.

Andere Schwingungstypen, die bei größeren Molekülen (insbesondere organischen) auftreten können, wie rocking, twisting oder wagging, können auf diese vier grundlegenden Typen zurückgeführt werden.

Symmetrische Schwingungen werden mit einem Index  $s$  versehen, dabei bleibt die Molekülsymmetrie vollständig erhalten. Antisymmetrische Schwingungen, bei denen ein oder mehrere Symmetrieelemente wegfallen, werden mit  $as$  indiziert, entartete Schwingungen, also Schwingungen mit derselben Energie mit  $e$ . Entartete Schwingungen geben nur eine Bande im Spektrum.

### 1d) Arten der Schwingungsspektroskopie

Es gibt zwei verschiedene Arten der Schwingungsspektroskopie, die auf unterschiedlichen Effekten beruhen.

*IR-Spektroskopie:*

Wenn ein Molekül mit elektromagnetischer Strahlung im Infrarot-Bereich beschossen wird, kann diese absorbiert werden, wenn durch die entsprechende Energie eine Molekülschwingung angeregt wird, das Molekül also in einen angeregten Zustand übergeht. Dadurch vermindert sich die Intensität dieser Wellenlänge, man kann also ein Absorptionsspektrum messen. Damit ein Übergang IR-erlaubt ist, muss sich das Dipolmoment bei der Schwingung ändern, also

$$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q} \neq 0 \text{ sein } (\mu \text{ ist das Dipolmoment, } Q \text{ die Normalkoordinate der Schwingung}).$$

*Raman-Spektroskopie:*

Wird ein Molekül mit energiereicherer Strahlung (oft im sichtbaren Bereich, z.B. mit Laser) beschossen, die nicht absorbiert werden kann, wird der meiste Teil durchgelassen. Ein Teil davon wird jedoch gestreut und kann abseits vom Primärstrahl (z.B. orthogonal dazu) detektiert werden. Der größte Teil der Streuung erfolgt elastisch, also unter Erhaltung der Energie. Ein kleiner Teil der Strahlung kann jedoch Energie an das Molekül abgeben und dieses somit anregen oder, wenn das Molekül bereits angeregt ist, vom Molekül aufnehmen, wird also inelastisch gestreut. Die Abweichung dieser Strahlung von der elastisch gestreuten erlaubt somit ebenfalls Rückschlüsse über die Schwingungszustände.

Damit ein Übergang Raman-aktiv ist, muss sich im Verlauf der Schwingung die Polarisierbarkeit  $\alpha$  des Moleküls verändern, also  $\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0$  gelten.

### 1e) Wellenzahlen

In der Spektroskopie wird die Energie häufig in Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  angegeben, die Einheit ist  $\text{cm}^{-1}$ .

$$\text{Es gilt: } \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}, c = \lambda \cdot \nu \Rightarrow E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \text{ und } \tilde{\nu} = E_{[\text{J}]} = \frac{E_{[\text{J}]}}{100 \cdot c}$$

**1f) Feinstruktur**

Da die Energie, die zur Anregung einer Rotation eines Moleküls nötig ist, wesentlich geringer ist als die zur Anregung einer Molekülschwingung, lässt sich kein reines Schwingungsspektrum aufnehmen. Es werden also die Rotations- und Schwingungsübergänge und somit ein Rotations-schwingungsspektrum gemessen.

Bei Messung in der Gasphase erhält man die Rotations-Feinstruktur, diese ist jedoch bei Messung in Flüssigkeit oder bei unzureichender Auflösung des Geräts nicht sichtbar.

**1g) Auswahlregeln**

Die Auswahlregeln beruhen auf dem Erwartungswert des Übergangoperators für den jeweiligen Übergang (dem sog. Übergangsmatrixelement). Vereinfacht lässt sich oft auch die Symmetrie des Operators und der Wellenfunktionen darauf schließen, ob ein Übergang erlaubt ist oder nicht. Die

genaue Herleitung der Auswahlregeln ist in gängigen Büchern beschrieben. Dabei werden zunächst Modelle gebraucht, namentlich der starre Rotator mit Quantenzahl J für die Rotation und der harmonische Oszillator mit Quantenzahl v für die Schwingung.

Für den starren Rotator findet man die Auswahlregel  $\Delta J = \pm 1$ , für den harmonischen Oszillator  $\Delta v = \pm 1$ .

Besser lassen sich die Schwingung durch den anharmonischen Oszillator beschreiben, bei dem auch Übergänge mit  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  erlaubt sind. Die Auswahlregeln für die hier betrachteten Spektroskopiearten sind:

- IR:  $\Delta J = \pm 1; \Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$   
Dabei sind  $\Delta v > 1$  die sog. Obertöne, deren Intensität rasch abnimmt. In Ausnahmefällen ist auch  $\Delta J = 0$  erlaubt.
- Raman:  $\Delta J = 0, \pm 2; \Delta v = \pm 1$

Die verschiedenen Werte von  $\Delta v$  für ein gegebenes  $\Delta J$  führen zu nah beieinander liegenden Peaks im Spektrum, die als Zweige bezeichnet werden. Die Bezeichnung der verschiedenen Zweige ist:

|    |    |   |   |   |            |
|----|----|---|---|---|------------|
| -2 | -1 | 0 | 1 | 2 | $\Delta J$ |
| O  | P  | Q | R | S | - Zweig    |

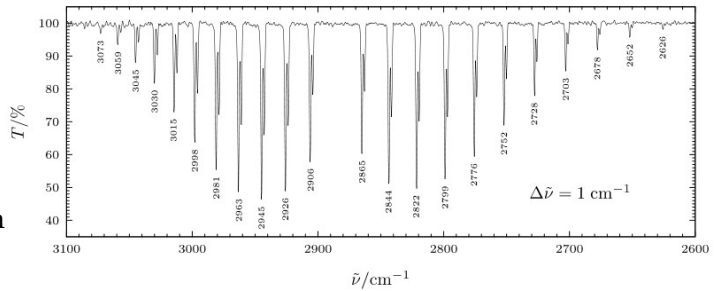


Abbildung 1: Rotationsschwingungsspektrum von HCl bei RT (Quelle: [www.wikipedia.de](http://www.wikipedia.de))

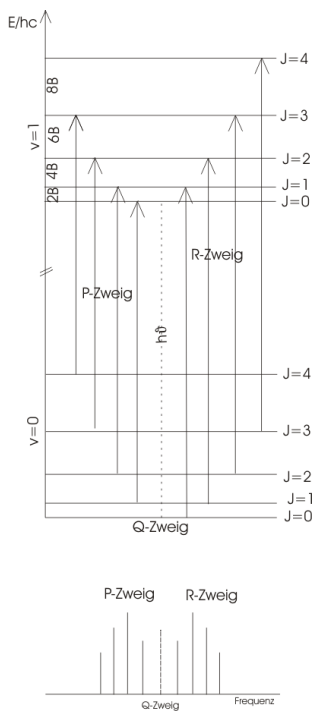


Abbildung 2: Zustandekommen der Zweige

**1h) IR- und Raman-Aktivität von Normalschwingungen**

- Eine Normalschwingung kann im IR-Spektrum beobachtet werden (ist IR-aktiv), wenn sie dieselbe Symmetrie hat wie x, y oder z (man sagt: wie x, y oder z transformiert). Diese Eigenschaft lässt sich aus Charaktertafeln ablesen, es wird später nochmal darauf eingegangen.
- Eine Normalschwingung kann im Raman-Spektrum beobachtet werden, wenn sie wie x<sup>2</sup>, y<sup>2</sup>, z<sup>2</sup>, xy, xz, yz oder eine Linearkombination davon transformiert.
- Hat das Molekül ein Inversionszentrum i, dann sind Moden mit ungerader Symmetrie nur IR-aktiv, Moden mit gerader Symmetrie nur Raman-aktiv. Bei i sind IR- und Raman-Spektrum also komplementär.

## 2. Definitionen der Gruppentheorie

Eine Gruppe bezeichnet allgemein eine Menge von Elementen mit darauf anwendbaren Verknüpfungen, die bestimmten Bedingungen gehorchen. Hier sind die zum Verständnis nötigen Zusammenhänge aufgeführt, Hintergründe und genauere Informationen lassen sich der Fachliteratur entnehmen.

Wichtig sind vor allem die reduziblen und irreduziblen Darstellungen (auch als irrep [irreducible representation] bezeichnet). Bei Anwendung der Symmetrioperationen auf das Molekül erhält man eine reduzible Darstellung für die jeweilige Gruppe. Diese kann nach dem unten beschriebenen Schema ausreduziert, also in eine irreduzible Darstellung zerlegt werden. Diese irreduzible Darstellung wiederum entspricht genau den Normalschwingungen des Moleküls. In diesem Zusammenhang sind außerdem die sog. Punktgruppen von Molekülen von Bedeutung. Diese enthalten die auf ein Molekül unter Erhalt der Symmetrie anwendbaren Symmetrioperationen sowie die Ergebnisse dieser Anwendung. Dabei bleibt bei Anwendung jeder Symmetrioperation ein Punkt im Raum fest, was zum Namen führt.

Die Nomenklatur von Punktgruppen erfolgt meist nach dem Schönflies-System, die Bezeichnung der irreduziblen Darstellungen geht auf den Chemiker Robert S. Mulliken (Nobelpreis 1966) zurück. Das Äquivalent zu Punktgruppen sind Raumgruppen, diese werden bei der Kristallographie verwendet und meist nach der Nomenklatur von Hermann-Mauguin benannt.

### 2a) Bezeichnungen der Punktgruppen

Die Punktgruppen werden je nach Symmetrie mit C, D, S, T, O und I bezeichnet, wieder einmal sei auf die Literatur verwiesen. Um ein Molekül einer Punktgruppe zuzuordnen, kann man entweder (mit einiger Erfahrung) genau hinschauen oder die Symmetrieelemente des Moleküls ermitteln und dann nach dem im Anhang beschriebenen Flusschema vorgehen.

### 2b) Bezeichnungen der Symmetrieelemente

Eine Symmetrioperation überführt ein Molekül in eine von der Ausgangskonfiguration verschiedene neue Konfiguration, die jedoch von der Ausgangskonfiguration nicht unterschieden werden kann.

| Symbol         | Name                       | Aktion   |
|----------------|----------------------------|--|
| E              | Identität                  | Drehung um 360°, lässt das Molekül unverändert   |
| C <sub>n</sub> | n-zählige Drehachse        | Drehung um 360°/n<br>Die Drehachse mit höchster Zähligkeit heißt Hauptdrehachse  |
| i              | Inversionszentrum          | Punktspiegelung jedes Atoms am Inversionszentrum (Symmetriezentrum)  |
| σ              | Spiegelebene               | Spiegelt jedes Atom an der Ebene<br>Enthält die Spiegelebene die Hauptdrehachse, heißt sie σ <sub>v</sub> (vertikal)<br>Ist die Spiegelebene senkrecht zur Hauptdrehachse, heißt sie σ <sub>h</sub> (horizontal)<br>Diagonale Spiegelebene σ <sub>d</sub> : wie σ <sub>h</sub> , halbiert aber zusätzlich den Winkel zwischen zwei zur Hauptdrehachse senkrechten C <sub>2</sub> -Achsen |
| S <sub>n</sub> | n-zählige Drehspiegelachse | Drehung um 360°/n gefolgt von Spiegelung an Ebene senkrecht zur Drehachse  |

**2c) Bezeichnungen der irreduziblen Darstellungen:**  $\chi$ <sup>Superskript</sup><sub>Subskript</sub>

|                 |   |
|-----------------|---|
| A               | symmetrisch bei n-facher Drehung  |
| B               | antisymmetrisch bei n-facher Drehung  |
| E               | zweidimensionale Darstellung  |
| T               | dreidimensionale Darstellung  |
| 1 (Subskript)   | symmetrisch unter C <sub>2</sub> senkrecht zu C <sub>n</sub> oder, falls nicht vorhanden, zu σ <sub>v</sub>     |
| 2 (Subskript)   | antisymmetrisch unter C <sub>2</sub> senkrecht zu C <sub>n</sub> oder, falls nicht vorhanden, zu σ <sub>v</sub> |
| g (Subskript)   | symmetrisch unter i   |
| u (Subskript)   | antisymmetrisch unter i   |
| ' (Superskript) | symmetrisch unter σ <sub>h</sub> , wenn i nicht vorhanden   |
| " (Superskript) | antisymmetrisch unter σ <sub>h</sub> , wenn i nicht vorhanden   |
| + (Superskript) | symmetrisch unter σ <sub>v</sub> in D <sub>∞h</sub>   |
| - (Superskript) | antisymmetrisch unter σ <sub>v</sub> in D <sub>∞h</sub>   |

**2d) Charaktertafeln**

Charaktertafeln enthalten die Punktgruppe eines Moleküls, die Klassen von Symmetrioperationen, die irreduziblen Darstellungen mit deren Charakteren sowie Informationen, wie bestimmte Funktionen transformieren.

Beispiel:

| C <sub>2v</sub> | E | C <sub>2</sub> (z) | σ <sub>v</sub> (xz) | σ <sub>v</sub> (yz) | Linear, Rotationen | Quadratisch                                      |
|-----------------|---|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--|
| A <sub>1</sub>  | 1 | 1                  | 1                   | 1                   | z                  | x <sup>2</sup> , y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup> |
| A <sub>2</sub>  | 1 | 1                  | -1                  | -1                  | R <sub>z</sub>     | xy   |
| B <sub>1</sub>  | 1 | -1                 | 1                   | -1                  | x, R <sub>y</sub>  | xz   |
| B <sub>2</sub>  | 1 | -1                 | -1                  | 1                   | y, R <sub>x</sub>  | yz   |

Es gibt die Symmetrieklassen E, C<sub>2</sub>, σ<sub>v</sub> (xz) und σ<sub>v</sub>(yz), die jeweils ein Element beinhalten. Außerdem gibt es die irreduziblen Darstellungen A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub>. Z. B. transformiert z wie A<sub>1</sub>, y wie B<sub>2</sub> und xz wie B<sub>1</sub>.

**2e) Charaktere der Symmetrioperationen**

Symmetrioperationen lassen sich auch als Matrizen schreiben. Diese haben dabei die Dimension 3N×3N (für ein N-atomiges Molekül). Der Charakter χ der Symmetrioperation O entspricht der Summe der Diagonalelemente (Spur) der Matrix: χ(O)=sp(O)

**2f) Ausreduzieren reduzierbarer Darstellungen**

Eine gegebene reduzible Darstellung lässt sich mit folgender Formel in eine irreduzible Darstellung zerlegen:

$$N_{\text{irrep}} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{\text{red}}^R \cdot \chi_{\text{irrep}}^R \cdot n^R$$

Dabei sind

- N<sub>irrep</sub>: Häufigkeit der irrep (aus der Charaktertafel, also im Beispiel A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> in der reduziblen Darstellung).
- h: Gesamtzahl an Symmetrioperationen in der Punktgruppe (im Bsp. 4)
- R: Symmetrieklasse der Punktgruppe (im Bsp. E, C<sub>2</sub>, σ<sub>v</sub> (xz) und σ<sub>v</sub>(yz)). Kann auch mehrere einzelne Operationen behalten (2 C<sub>3</sub> in C<sub>3v</sub>...)
- n<sup>R</sup>: Anzahl der äquivalenten Symmetrioperationen in der Symmetrieklasse (im Bsp. überall 1, bei C<sub>3v</sub> für die C<sub>3</sub>-Achsen gleich 2)

- $\chi_{\text{red}}^R$  : Charakter von R in der gegebenen reduzierten Darstellung
- $\chi_{\text{irrep}}^R$  : Charakter von R in der irreduziblen Darstellung, ablesbar aus Charaktertafel

Die Formel muss für jede irrep aus der Charaktertafel angewendet werden.

### 3. Allgemeines Vorgehen zur Bestimmung der Normalmoden

Mit dem folgenden Vorgehen lassen sich bei Kenntnis der Symmetrie eines Moleküls und damit dessen Charaktertafel die Symmetrien der Normalschwingungen systematisch ermitteln. Dazu wird so vorgegangen:

- (1) Molekülkoordinatensystem: Lege ein kartesisches Koordinatensystem in das Molekül, das mit der Charaktertafel übereinstimmt. Wähle dabei die z-Achse als Hauptdrehachse.
- (2) Atomkoordinatensysteme: Lege kartesisches Koordinatensystem in jedes Atom. Wähle die z-Achsen parallel zur z-Achse der Hauptdrehachse (oft hilft es, diese KS gleich wie das Molekülkoordinatensystem zu orientieren).
- (3) Charakter der Symmetrieeoperationen: wende die in der Charaktertafel angegebenen Symmetrieeoperationen auf die Koordinatenvektoren aus (2) an. Erhalte so die Charaktere der Symmetrieeoperationen und halte diese in einer Tabelle fest. Dies ist eine reduzierbare Darstellung für die Punktgruppe.
- (4) irreps: Zerlege die reduzierbare Darstellung in irreduzible Darstellungen mit Hilfe der obigen Formel (also reduziere sie aus). Es gibt so viele Arten von irreps wie Arten von Symmetrieeoperationen. und insgesamt 3N irreps.
- (5) irreps der Vibration: subtrahiere die irreps für Translation und Rotation von den in (4) gefundenen irreps und erhalte so die irreps für die Schwingung.  
Die Irreps für die Schwingungen entsprechen den Normalschwingungen des Moleküls!

Anmerkungen:

Man benötigt auf jeden Fall die Symmetrie und die Charaktertafel des Moleküls.

ad (1) und (2): Die "richtige" Wahl der Koordinatensysteme ist nicht immer eindeutig. Das stellt kein prinzipielles Problem dar, man sollte nur daran denken, dass die Ergebnisse für die Symmetrien sich auf das gewählte Koordinatensystem beziehen.

ad (3): Die Charaktere ergeben sich eigentlich (s.o.) als Spur der Transformationsmatrix. Das Aufstellen der Transformationsmatrix ist aber nicht nötig, denn es tragen nur die Diagonalelemente bei. Das bedeutet, dass nur Vektoren der Atome beitragen können, die ihre Position im Raum bei der Transformation nicht verändern, (nur diese haben Diagonalelemente ungleich 0). Diese Vektoren tragen dann wie folgt bei:

- ◆ +1, wenn der Vektor in sich selber übergeht;
- ◆ -1, wenn er in sein Negatives transformiert wird, also in die andere Richtung zeigt
- ◆  $2\cos\phi$ , wenn er um  $\phi$  gedreht wird

Der Charakter ist dann die Summe aus allen so erhaltenen Beiträgen.

Das lässt sich auch explizit ausrechnen und tabellieren:

| Operation        | E | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> | C <sub>6</sub> | $\sigma$ | i  | S <sub>3</sub> | S <sub>4</sub> | S <sub>6</sub> |
|------------------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------|----|----------------|----------------|----------------|
| Beitrag pro Atom | 3 | -1             | 0              | 1              | 2              | 1        | -3 | -2             | -1             | 0              |

Dabei sind die Beiträge für  $C_n = 1 + 2 \cdot \cos\phi = 1 + 2 \cdot \cos\frac{360}{n}$  und für  $S_n = -1 + 2 \cdot \cos\frac{360}{n}$

Hier muss man die Anzahl der beitragenden, also nicht bewegten Atome ermitteln und mit dem tabellierten Beitrag multiplizieren,.

Die so erhaltenen Charaktere bilden die reduzible Darstellung und werden in einer Tabelle festgehalten, die dieselben Spalten wie die Charaktertafel enthält (außer den beiden rechten).  
 ad (4): Eigentlich nur stures Formel anwenden und hinschreiben.  $\chi_{\text{irrep}}$  sind alle irreps, die in der linken Spalte der Charaktertafel stehen, für jede muss deren Anzahl in der irrep des Moleküls berechnet werden.

R sind quasi die "Beschriftungen" der Spalten (ohne die erste) in der Charaktertafel und  $n^R$  die Zahlen, die vor dem jeweiligen Symmetriennamen stehen.  $h$  ist dann die Summe aus allen (!)  $n^R$ .  
 $\chi_{\text{red}}^R$  wird aus der in (3) erstellten Tabelle abgelesen,  $\chi_{\text{irrep}}^R$  aus der Charaktertafel.

Auch dieses Ergebnis könnte man in einer Tabelle darstellen, das ist aber nicht nötig. Besser ist es, man schreibt explizit  $N_{\text{irrep1}}\text{irrep}_1 + N_{\text{irrep2}}\text{irrep}_2 + \dots$

ad (5): Die irreps für Translation und Rotation stehen in den beiden ganz rechten Spalten der Charaktertafel. Für die Translation sind  $x$ ,  $y$  und  $z$  aufgeführt, für Rotation  $R_x$ ,  $R_y$  und  $R_z$ . Ist die Darstellung zwei- oder dreidimensional, stehen die Koordinaten in Klammern. Für jede Koordinate oder jedes Koordinatenpaar oder -tripel wird der vorne stehende Symmetrieterm von den in (4) gefundenen irreps abgezogen. Was übrig bleibt, sind die Symmetrien aller Normalschwingungen.

Die endgültige Zuordnung der gefundenen Symmetrien zum Spektrum kann durch Konstruktion der Valenzschwingungen (davon gibt es so viele wie es Bindungen im Molekül gibt), Aufstellen der Darstellung dafür und Subtraktion von den Normalschwingungen erfolgen.

Als grobe Faustregel kann man außerdem annehmen:

antisymmetrische Schwingungen haben größere Energie als symmetrische und

Valenzschwingungen haben höhere Energie als Deformationsschwingungen.

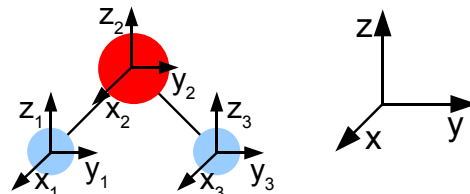
Praktisch wird man aber das Molekül mit einem entsprechenden Programm berechnen und auf diese Weise Schwingungsfrequenzen samt Symmetrie und Typ erhalten, die man mit dem gemessenen Spektrum vergleichen und so die Banden zuordnen kann.

### 4. Anwendung von 3. auf Wasser

Wasser H<sub>2</sub>O gehört zur Punktgruppe C<sub>2v</sub>

- (1) und
- (2) siehe rechts

Überlicherweise wird man dieses Koordinatensystem anlegen und an jedes Atom die Vektoren zeichnen.

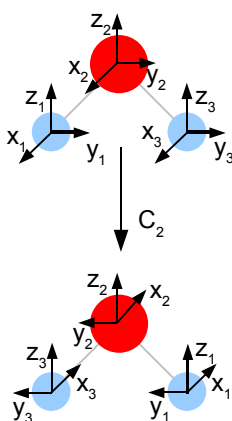


- (3) Hier zunächst beispielhaft die

Transformation für E:

Wasser hat 3 Atome, also braucht man 3x3=9 Koordinaten und eine 9x9-Transformationsmatrix. Für E steht auf der Diagonalen

nur 1, sonst 0. Die Spur und damit der Charakter von E ist also immer 3N, in diesem Fall 9.



Anwendung von C<sub>2</sub> auf Wasser

$$\begin{matrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} \\ \text{vorher} \end{matrix} \begin{matrix} E \\ = \end{matrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} \\ \text{vorher} \end{matrix} = \begin{matrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} \\ \text{nachher} \end{matrix}$$

Für andere Symmetrieelemente muss man sich überlegen, welcher Vektor in welchen anderen übergeht. Das ist für C<sub>2</sub>:

$$\begin{aligned} x_1 &\rightarrow -x_3, & x_2 &\rightarrow -x_2, & x_3 &\rightarrow -x_1 \\ y_1 &\rightarrow -y_3, & y_2 &\rightarrow -y_2, & y_3 &\rightarrow -y_1 \\ z_1 &\rightarrow +z_3, & z_2 &\rightarrow +z_2, & z_3 &\rightarrow +z_1 \end{aligned}$$

Die Transformationsmatrix dafür sieht so aus:

Der Charakter von C<sub>2</sub> ist die Spur dieser Matrix, also -1+1+1=1

$$C_2 \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix}_{\text{vorher}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix}_{\text{vorher}} = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix}_{\text{nachher}}$$

Statt die Matrizen aufzustellen, kann man auch, wie oben beschrieben, feststellen, welche Atome an ihrem Platz bleiben, nur die Änderungen ihrer Vektoren bei der Transformation betrachten und diese Beiträge summieren (das entspricht letztendlich dem Bilden der Spur der Transformationsmatrix).

Für Wasser findet man also:

→ C<sub>2</sub>: nur O trägt bei, beide H-Atome gehen ins jeweils andere über. Für O gilt:

$$x_2 \rightarrow \underbrace{-x_2}_{-1}, \quad y_2 \rightarrow \underbrace{-y_2}_{-1}, \quad z_2 \rightarrow \underbrace{+z_2}_{+1} \quad \text{und damit} \quad \chi(C_2) = (-1) + (-1) + 1 = -1$$

→ σ<sub>xz</sub>: nur O trägt bei. Die Vektoren transformation so: x<sub>2</sub> → x<sub>2</sub>, y<sub>2</sub> → -y<sub>2</sub>, z<sub>2</sub> → +z<sub>2</sub>

Damit ist  $\chi(\sigma_{xz}) = 1 + (-1) + 1 = +1$

→ σ<sub>yz</sub>: alle Atome tragen bei, da alle in der Spiegelebene liegen. Alle x-Komponenten gehen ins Negative über, x bleibt x, wie auch z.

$$\begin{aligned} x_1 &\rightarrow -x_3, & x_2 &\rightarrow -x_2, & x_3 &\rightarrow -x_1 \\ \text{Also: } y_1 &\rightarrow +y_3, & y_2 &\rightarrow +y_2, & y_3 &\rightarrow +y_1 \quad \text{und} \quad \chi(\sigma_{yz}) = (-1) + (-1) + (-1) + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 = +3 \\ z_1 &\rightarrow +z_3, & z_2 &\rightarrow +z_2, & z_3 &\rightarrow +z_1 \end{aligned}$$

Es ergibt sich mit diesen Ergebnissen folgende Tabelle :

|                  |   |                 |                  |                  |
|------------------|---|-----------------|------------------|------------------|
| C <sub>2v</sub>  | E | 1C <sub>2</sub> | 1σ <sub>xz</sub> | 1σ <sub>yz</sub> |
| Γ <sub>tot</sub> | 9 | -1              | 1                | 3                |

(4) Wenn man möchte, kann man diese Tabelle und die Charaktertafel zusammen schreiben (die beiden rechten Spalten mit den Transformationen werden nicht benötigt):

|                  |   |                 |                  |                  |
|------------------|---|-----------------|------------------|------------------|
| C <sub>2v</sub>  | E | 1C <sub>2</sub> | 1σ <sub>xz</sub> | 1σ <sub>yz</sub> |
| Γ <sub>tot</sub> | 9 | -1              | 1                | 3                |
| A <sub>1</sub>   | 1 | 1               | 1                | 1                |
| A <sub>2</sub>   | 1 | 1               | -1               | -1               |
| B <sub>1</sub>   | 1 | -1              | 1                | -1               |
| B <sub>2</sub>   | 1 | -1              | -1               | 1                |



Jetzt muss man die Formel zum Ausreduzieren anwenden:

$$N_{\text{irrep}} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{\text{red}}^R \cdot \chi_{\text{irrep}}^R \cdot n^R$$

irrep ist A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, h ist 4 weil es 4 Spalten gibt,

n<sup>R</sup> ist (für Wasser) immer 1, weil jede Klasse nur eine Operation enthält.

R ist E, C<sub>2</sub>, σ<sub>v</sub> (xz) oder σ<sub>v</sub> (yz).

Es muss also für χ<sub>red</sub><sup>R</sup> aus der Spalte von R und der Zeile Γ<sub>tot</sub> bzw. der Tabelle, die wir gerade angelegt haben, die dortige Zahl eingesetzt werden.

χ<sub>irrep</sub><sup>R</sup> ist die Zahl aus der Zeile irrep und der Spalte R.

Also:

$$N_{A_1} = \frac{1}{4} [9 \cdot 1 \cdot 1 + (-1) \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot 1] = 3,$$

$$N_{A_2} = \frac{1}{4} [9 \cdot 1 \cdot 1 + (-1) \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 3 \cdot (-1) \cdot 1] = 1,$$

$$N_{B_1} = \frac{1}{4} [9 \cdot 1 \cdot 1 + (-1) \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot (-1) \cdot 1] = 2 \text{ und}$$

$$N_{B_2} = \frac{1}{4} [9 \cdot 1 \cdot 1 + (-1) \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot 1] = 3$$

Man erhält also die Darstellung Γ<sub>tot</sub> = 3 A<sub>1</sub> + 1 A<sub>2</sub> + 2 B<sub>1</sub> + 3 B<sub>2</sub>.

(5) Aus der zweitreechten Spalte in der originalen Charaktertafel liest man ab, dass

Γ<sub>trans</sub> = A<sub>1</sub> + B<sub>1</sub> + B<sub>2</sub> (für die Translation) und Γ<sub>rot</sub> = A<sub>2</sub> + B<sub>1</sub> + B<sub>2</sub> (für die Rotation) sind.

Das zieht man von Γ<sub>tot</sub> ab:

$$\begin{array}{rcl} \Gamma_{\text{tot}} & = & 3 A_1 + A_2 + 2 B_1 + 3 B_2 \\ -(\Gamma_{\text{trans}} & = & A_1 + B_1 + B_2) \\ -(\Gamma_{\text{rot}} & = & A_2 + B_1 + B_2) \\ \hline \Gamma_{\text{vib}} & = & 2 A_1 + B_2 \end{array}$$

Der Vergleich der experimentellen Werte mit einer Rechnung (R. Ahlrichs, Turbomole, B3LYP, TZVPP) zeigt:

|               |                |                |                 |
|---------------|----------------|----------------|-----------------|
| Ber. Frequenz | 1631,8         | 3807,12        | 3910.16         |
| Experiment    | 1595           | 3657           | 3756            |
| Symmetrie     | A <sub>1</sub> | A <sub>1</sub> | B <sub>2</sub>  |
| Typ           | δ              | v <sub>s</sub> | v <sub>as</sub> |

Es wurden also diese Schwingungen identifiziert:

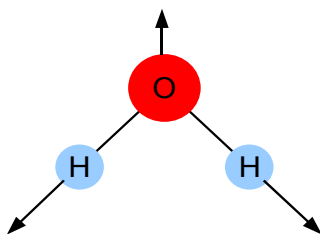


Abbildung 4: Symmetrische Valenzschwingung v<sub>s</sub>

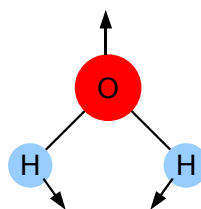


Abbildung 5: Deformationsschwingung δ

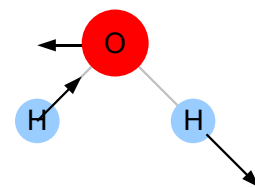


Abbildung 3: Antisymmetrische Valenzschwingung v<sub>as</sub>

## 5. Spektren von Wasser

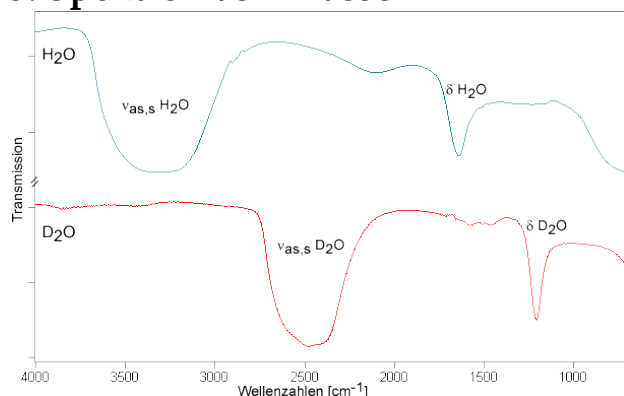


Abbildung 6: IR-Spektrum von flüssigem H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O

Beide Spektren stammen von [www.chemgapedia.de](http://www.chemgapedia.de).

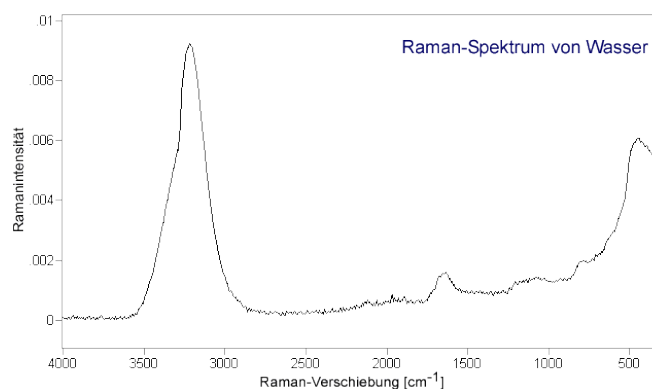


Abbildung 7: Raman-Spektrum von H<sub>2</sub>O

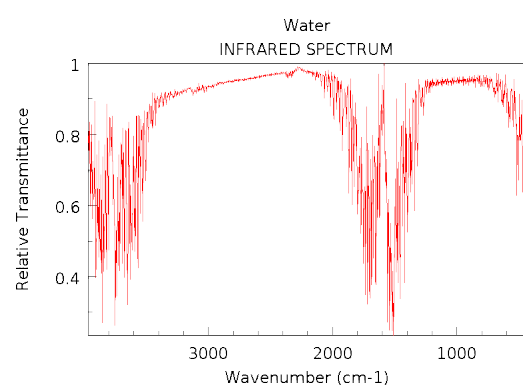


Abbildung 8:  
IR-Spektrum von Wasserdampf

NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

## 6. Literatur

- (1) F. Engelke, *Aufbau der Moleküle*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1996**.
- (2) J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2003**, S. 66-90
- (3) Gerd Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- (4) F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1971**.
- (5) [www.wikipedia.de](http://www.wikipedia.de)
- (6) [www.chemgapedia.de](http://www.chemgapedia.de)
- (7) [www.ansyco.de](http://www.ansyco.de)
- (8) S.E. Stein in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, (Hrsg. P.J. Linstrom, W.G. Mallard), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, **2005** (<http://webbook.nist.gov>).

(1) gibt einen guten, auch vom Stil her angenehmen Überblick über das Thema und wurde für den Vortrag hauptsächlich verwendet.

(2) enthält ein Flussdiagramm zur Ermittlung der Punktgruppe eines Moleküls.

(4) ist als das Standardwerk für Chemiker betreffs Gruppentheorie zu betrachten. Es behandelt sowohl die Grundlagen als auch die Anwendung davon. Im Anhang enthält es die Charaktertafeln der Punktgruppen.

Von (6), (7) und (8) stammen die im Vortrag verwendeten Spektren.

Der Vortrag mit Handout wird im Internet veröffentlicht: [www.schemie.de.vu](http://www.schemie.de.vu).