



Universität Münster  
Fachbereich Physik

---

## Symmetrien in der Molekülphysik

---

Seminar zur Theorie der Atome, Kerne und  
kondensierten Materie

Dana Brünink

Vortrag vom: 04.02.2015

Betreuer: Prof. Dr. N. Doltsinis

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Konstruktion eines Molekülorbitals</b>	<b>3</b>
2.1	Allgemeines - Molekülorbitaltheorie . . . . .	3
2.2	Bestimmung der Molekülorbitale . . . . .	3
2.3	Beispiel Wassermolekül . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Schwingungen und Spektroskopie</b>	<b>10</b>
3.1	Allgemeines . . . . .	10
3.2	Bestimmung der Normalschwingungen . . . . .	11
3.3	Beispiel Wassermolekül . . . . .	12

## 1 Einleitung

Ein Blick auf die Charaktertafel der Punktgruppe des betrachteten Moleküls liefert direkt Informationen zu bestimmten Eigenschaften des Moleküls. In dieser Ausarbeitung sollen Beispiele für Anwendungen von Charaktertafeln erläutert werden.

Dazu wird in den folgenden beiden Kapiteln verdeutlicht, dass sich die Tafeln als nützliches Hilfsmittel erweisen, um (ohne komplizierte Rechnungen) auf die Molekülorbitale und die Normalschwingungen eines Moleküls zu schließen.

## 2 Konstruktion eines Molekülorbitals

### 2.1 Allgemeines - Molekülorbitaltheorie

In der Molekülorbitaltheorie nimmt man an, dass die Atomorbitale miteinander wechselwirken und dadurch neue, sogenannte *Molekülorbitale* entstehen, welche über das gesamte Molekül delokalisiert sind. Mathematisch können diese Molekülorbitale  $\psi$  näherungsweise als eine Linearkombination von Atomorbitalen  $\varphi_j$  dargestellt werden:

$$\psi = \sum_j c_j \varphi_j, \quad (2.1)$$

wobei  $c_j$  der jeweils korrespondierende komplexe Koeffizient ist. Das Ziel in den folgenden Abschnitten ist, Molekülorbitale mit Hilfe der Molekülsymmetrie so zu konstruieren, dass sie zu den irreduziblen Darstellungen der Symmetrieeoperationen passen.

### 2.2 Bestimmung der Molekülorbitale

Um die Molekülorbitale unter Ausnutzung der Symmetrieeigenschaften des betrachteten Moleküls zu bestimmen, geht man wie folgt vor:

1. Die Symmetriegruppe des Moleküls wird bestimmt.
2. Man trifft eine Auswahl an Atomorbitalen  $\varphi_j$ , aus deren Überlappung sich das Molekül nach Gleichung (2.1) zusammensetzt.
3. Die reduzible Darstellung der Gruppe wird bestimmt, indem man die Atomorbitale als Basis heranzieht.
4. Durch die Zerlegung der reduziblen in irreduzible Darstellungen erhält man letztendlich die möglichen Linearkombinationen nach (2.1).

Diese vier Schritte sollen nun am Beispiel des H<sub>2</sub>O-Moleküls verdeutlicht werden, um am Ende ein qualitatives Molekülorbitalschema auf der Grundlage von Symmetrieüberlegungen zu konstruieren.

## 2.3 Beispiel Wassermolekül

### 1. Die Symmetriegruppe des Moleküls wird bestimmt.

Die möglichen Symmetrieelemente des Wassermoleküls sind in Abbildung 1 dargestellt. Man findet vier Operationen, wobei das erste Symmetrieelement, die Identität  $E$ , jedem Molekül zugeordnet werden kann. Außerdem findet man eine zweizählige Drehachse in z-Richtung ( $C_2$ ) sowie zwei Spiegelebenen in der yz-Ebene ( $\sigma_v$ ) bzw. in der xz-Ebene ( $\sigma_v'$ ). Daraus kann man auf die Symmetriegruppe  $C_{2v}$  schließen.

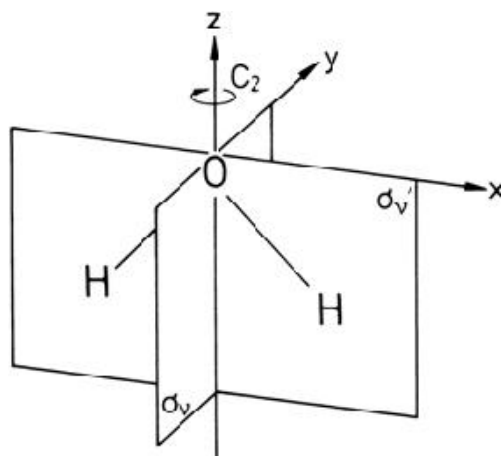


Abbildung 1: Wasserstoffmolekül mit eingezeichneten Symmetrieelementen

### 2. Man trifft eine Auswahl an Atomorbitalen $\varphi_j$ , aus deren Überlappung sich das Molekül nach Gleichung (2.1) zusammensetzt.

Gesucht sind also die Wellenfunktionen, die für die Bindung der Wasserstoff- und Sauerstoffatome in Frage kommen. Die beiden H-Atome befinden sich vor der Bindung im Grundzustand, daher werden als Wellenfunktionen die 1s-Orbitale verwendet. Anders ist es bei dem Sauerstoffatom; hier ist das 1s-Orbital voll besetzt. Da eine abgeschlossene Schale nicht zur Bindung beiträgt, werden die Wellenfunktionen der zweiten Schale einbezogen - das 2s-Orbital und die 2p-Orbitale. D.h. die Basis von Atomorbitalen  $\varphi_j$  besteht aus den Wellenfunktionen  $s_1^H$ ,  $s_2^H$ ,  $2s^O$ ,  $2p_x^O$ ,  $2p_y^O$  und  $2p_z^O$ . Diese sechs Basiswellenfunktionen sind in Abbildung 2 bzw. 3 skizziert.

Um die Schritte 3. und 4. aus Kapitel 1.2 auszuführen genügt es aber nun, die Wellenfunktionen, die von den H-Atomen stammen, getrennt von denen, die von dem O-Atom eingebracht werden, zu betrachten.

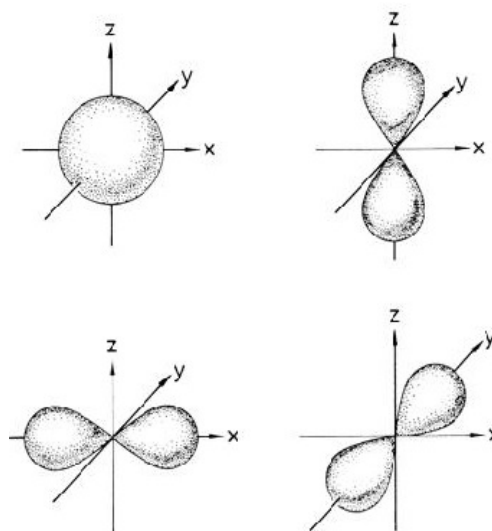
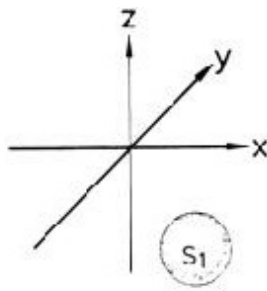
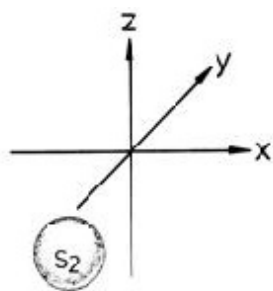


Abbildung 2: 1s-Funktionen der Wasserstoffatome

Abbildung 3: 2s- und 2p-Funktionen des Sauerstoffatoms

### 3. Die reduzible Darstellung der Gruppe wird bestimmt, indem man die Atomorbitale als Basis heranzieht.

Als eine Basis wurden bereits die Wellenfunktionen  $s_1^H$  und  $s_2^H$  gefunden, während als zweite Basis die Wellenfunktionen des Sauerstoffatoms  $2s^O$ ,  $2p_x^O$ ,  $2p_y^O$  und  $2p_z^O$  dienen.

Zunächst soll das Verhalten der Wasserstoff-Atomwellenfunktionen bzgl. der Symmetrieeoperationen untersucht werden. Durch einen erneuten Blick auf Abbildung 1 kann man sich leicht überlegen, wie die H-Wellenfunktionen unter den Symmetrieeoperationen der Gruppe  $C_{2v}$  transformiert werden. Beispielsweise geht die Wellenfunktion  $s_1$  bei Anwendung von  $E$  sowie nach einer Spiegelung an der Molekül-Ebene (xz-Ebene) wieder in sich selbst über. Anders werden bei Drehung um die z-Achse bzw. der Spiegelung an der yz-Ebene die beiden Wasserstoffatome ihre Plätze tauschen. Man stellt mit Hilfe dieser Überlegungen folgende Relationen auf:

$$\begin{aligned}
 E \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \cdot s_1 + 0 \cdot s_2 \\ 0 \cdot s_1 + 1 \cdot s_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix} \\
 C_2 \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \cdot s_1 + 1 \cdot s_2 \\ 1 \cdot s_1 + 0 \cdot s_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_2 \\ s_1 \end{pmatrix} \\
 \sigma_v \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix} \\
 \sigma_{v'} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

Hieraus können die Matrizen der reduziblen Darstellung direkt abgelesen werden. Und es bleibt nur noch die Zerlegung dieser reduziblen Darstellung vorzunehmen.

#### 4. Durch die Zerlegung der reduziblen in irreduzible Darstellungen erhält man letztendlich die möglichen Linearkombinationen nach (2.1)

Dazu muss zunächst der Charakter der reduziblen Darstellung, also die Spur der Darstellungsmatrizen aus Formel (2.2), bestimmt werden:

Tabelle 1: Charaktere der reduziblen Darstellung der H-Atome

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_{v'}$
$H(1s)$	2	0	0	2

Die Bestimmung der irreduziblen Darstellung kann nun auf zwei Arten erfolgen. In einfachen Fällen kann die Zerlegung durch den direkten Vergleich mit der Charaktertafel (Tabelle 2) bestimmt werden. Dabei ist die Zerlegung immer eindeutig. Man sieht in diesem Beispiel, dass eine

Tabelle 2: Charaktertafel der Gruppe  $C_{2v}$

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_{v'}$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

Addition der irreduziblen Darstellungen  $A_1$  und  $B_2$  genau auf die gewünschten Charaktere der reduziblen Darstellung aus Tabelle 1 führt. Falls sich die Zerlegung nicht direkt ablesen lässt, so erhält man das gleiche Ergebnis mit Hilfe der Formel

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_i(R^{-1}), \quad (2.3)$$

wobei  $h$  die Ordnung der Gruppe, also die Anzahl an Elementen, angibt und  $\chi(R)$  dem Charakter der reduziblen bzw.  $\chi_i(R^{-1})$  dem Charakter der irreduziblen Darstellung entspricht. Da  $n_i$  die Anzahl ist, mit der eine irreduzible in der reduziblen Darstellung vorkommt, muss in diesem Fall die Formel (2.3) viermal (für die vier irreduziblen Darstellungen  $A_1$  bis  $B_2$ ) angewandt werden. Man erhält daraus die folgenden Beziehungen:

$$A_1 : n_{A_1} = \frac{1}{4} [2 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 2 \cdot 1] = 1$$

$$A_2 : n_{A_2} = \frac{1}{4} [2 \cdot 1 + 2 \cdot (-1)] = 0$$

$$B_1 : n_{B_1} = \frac{1}{4} [2 \cdot 1 + 2 \cdot (-1)] = 0$$

$$B_2 : n_{B_2} = \frac{1}{4} [2 \cdot 1 + 2 \cdot 1] = 1$$

Durch die Rechnung konnte verifiziert werden, dass sich die reduzible Darstellung in die irreduziblen Darstellungen  $A_1 + B_2$  zerlegen lässt. In einem letzten Schritt soll noch eine zur irreduziblen Darstellung gehörende neue Basis gefunden werden. Zur Erinnerung; wir sind von der Basis  $[s_1^H, s_2^H]$  der reduziblen Darstellung ausgegangen. Diese ursprüngliche Basis wird mit Hilfe von einem Projektionsoperator  $P_i$  auf eine neue Basis projiziert. Die Definition der Projektionsoperatoren lautet

$$P_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi_i(R^{-1}) \hat{R}, \quad (2.4)$$

wobei  $h$  wieder die Ordnung der Gruppe und  $\chi_i(R^{-1})$  der Charakter der irreduziblen Darstellung ist.  $\hat{R}$  entspricht der jeweiligen in (2.2) gefundenen reduziblen Darstellungsmatrix.

Auf Grund der gegebenen Zerlegung genügt es, den Projektionsoperator für die Darstellungen  $A_1$  und  $B_2$  zu bestimmen. Man erhält:

$$\begin{aligned} P_{A_1} &= \frac{1}{4} \left\{ 1 \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + 1 \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + 1 \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + 1 \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right\} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \\ P_{B_2} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Wendet man die Projektionsoperatoren auf die zu Grunde liegende Basis  $[s_1^H, s_2^H]$  an, so erhält man letztendlich die gesuchten neuen Basiswellenfunktionen  $\psi_i$  für die Wasserstoffatome nach Gleichung (2.1).

$$\begin{aligned} P_{A_1} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} s_1 + s_2 \\ s_1 + s_2 \end{pmatrix} \\ P_{B_2} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} s_1 - s_2 \\ -s_1 + s_2 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Für die Basiswellenfunktion  $\psi_1$  ergibt sich daraus, dass die beiden Wasserstoff-Funktionen  $s_1$  und  $s_2$  das gleiche Vorzeichen haben, während die Funktionen in  $\psi_2$  unterschiedliche Vorzeichen besitzen.

$$\Rightarrow A_1: \quad \psi_1 = \frac{1}{2}(s_1 + s_2) \quad \Rightarrow B_2: \quad \psi_2 = \frac{1}{2}(s_1 - s_2) \quad (2.5)$$

Die Schritte **3.** und **4.** müssen nun analog für die zweite Basis bestehend aus den Wellenfunktionen des Sauerstoffatoms  $[2s^O, 2p_x^O, 2p_y^O, 2p_z^O]$  durchgeführt werden.

Für den dritten Punkt - die Bestimmung der reduziblen Darstellung - bedeutet dies, dass man eine 4-dimensionale Darstellung erwartet. Es werden nun erneut alle Symmetrieoperationen nacheinander angewandt, um die Darstellungsmatrizen zu erhalten. Die Auswirkung dieser Operationen kann leicht anhand der Abbildung 3 nachvollzogen werden.

Durch Anwendung der Identität erhält man, wie in jedem Fall, die Einheitsmatrix. Bei der Drehung um die z-Achse verändert sich die 2s-Funktion genau wie das 2p<sub>z</sub>-Orbital nicht (beide oben in Abbildung 2.3). Die Wellenfunktionen des 2p<sub>x</sub>- und des 2p<sub>y</sub>-Orbitals hingegen ändern ihr Vorzeichen. Spiegelt man in der Molekülebene (xz-Ebene), so weiß man direkt, dass sich nur das Vorzeichen der 2p<sub>y</sub>-Funktion ändern kann. Bei einer Spiegelung an der yz-Ebene verändert sich nur 2p<sub>x</sub>. Mit diesen Überlegungen können die Darstellungsmatrizen aufgestellt werden:

$$\begin{aligned}
 E \begin{pmatrix} 2s \\ 2p_x \\ 2p_y \\ 2p_z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2s \\ 2p_x \\ 2p_y \\ 2p_z \end{pmatrix} & \quad \sigma_v \begin{pmatrix} 2s \\ 2p_x \\ 2p_y \\ 2p_z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2s \\ 2p_x \\ 2p_y \\ 2p_z \end{pmatrix} \\
 C_2 \begin{pmatrix} 2s \\ 2p_x \\ 2p_y \\ 2p_z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2s \\ 2p_x \\ 2p_y \\ 2p_z \end{pmatrix} & \quad \sigma_{v'} \begin{pmatrix} 2s \\ 2p_x \\ 2p_y \\ 2p_z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2s \\ 2p_x \\ 2p_y \\ 2p_z \end{pmatrix} \quad (2.6)
 \end{aligned}$$

Um nun nach Schritt 4. auf die irreduzible Darstellung schließen zu können, müssen zunächst wieder die Charaktere der reduziblen Darstellung (2.6) bestimmt werden. Diese sind in Tabelle 3 aufgelistet. Mit Hilfe der Gleichung (2.3) können aus (2.6)-analog zur weiter oben bestimmten

Tabelle 3: Charaktere der reduziblen Darstellung des O-Atoms

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_{v'}$
$O(2s, 2p)$	4	0	2	2

Zerlegung der reduziblen Darstellung der Wasserstoffatome- die passenden irreduziblen Darstellungen gewonnen werden. Man erhält die Zerlegung in die Darstellungen  $2A_1 + B_1 + B_2$ . An dieser Stelle wendet man den Projektionsoperator (2.4) auf die gegebene Basis  $[2s^O, 2p_x^O, 2p_y^O, 2p_z^O]$  an und erhält daraus die neue zu den irreduziblen Darstellungen gehörende Basis für das Sauerstoffatom. Die Basiswellenfunktionen sind zusammen mit den Funktionen des H-Atoms aus (2.5) in Tabelle 4 dargestellt. Die fehlenden Einträge in der Spalte der irreduziblen Darstellung  $A_2$  bedeuten, dass es eben keine Wellenfunktion gibt, die sich gemäß den Symmetrieoperationen in der Darstellung  $A_2$  verhält.

Aus sechs Atomorbitalen sind somit sechs neue Molekülorbitale entstanden, aus denen nun ein Molekülorbitalschema konstruiert werden soll. Dazu muss man sich zunächst überlegen, wie die Orbitale der *gleichen* irreduziblen Darstellung (in Tabelle 4 die Wellenfunktionen in derselben Zeile) miteinander wechselwirken. Eine Übersicht der Molekülorbitale ist in Abbildung 4 gegeben. Es entstehen *bindende*, *antibindende* und *nicht-bindende* Zustände.

Der einfachste Fall ist für die irreduzible Darstellung  $B_1$  gegeben. Da sich nur  $2p_y$  nach den Symmetrieoperationen in  $B_1$  verhält, kann es keinerlei Wechselwirkung mit einem anderen Orbital geben und man erhält einen nicht-bindenden Zustand.



Tabelle 4: Basiswellenfunktionen der irreduziblen Darstellungen

	O-Orbitale	H-Orbitale
$A_1$	$2s, 2p_z$	$\psi_1 = \frac{1}{2}(s_1 + s_2)$
$A_2$		
$B_1$	$2p_y$	
$B_2$	$2p_x$	$\psi_2 = \frac{1}{2}(s_1 - s_2)$

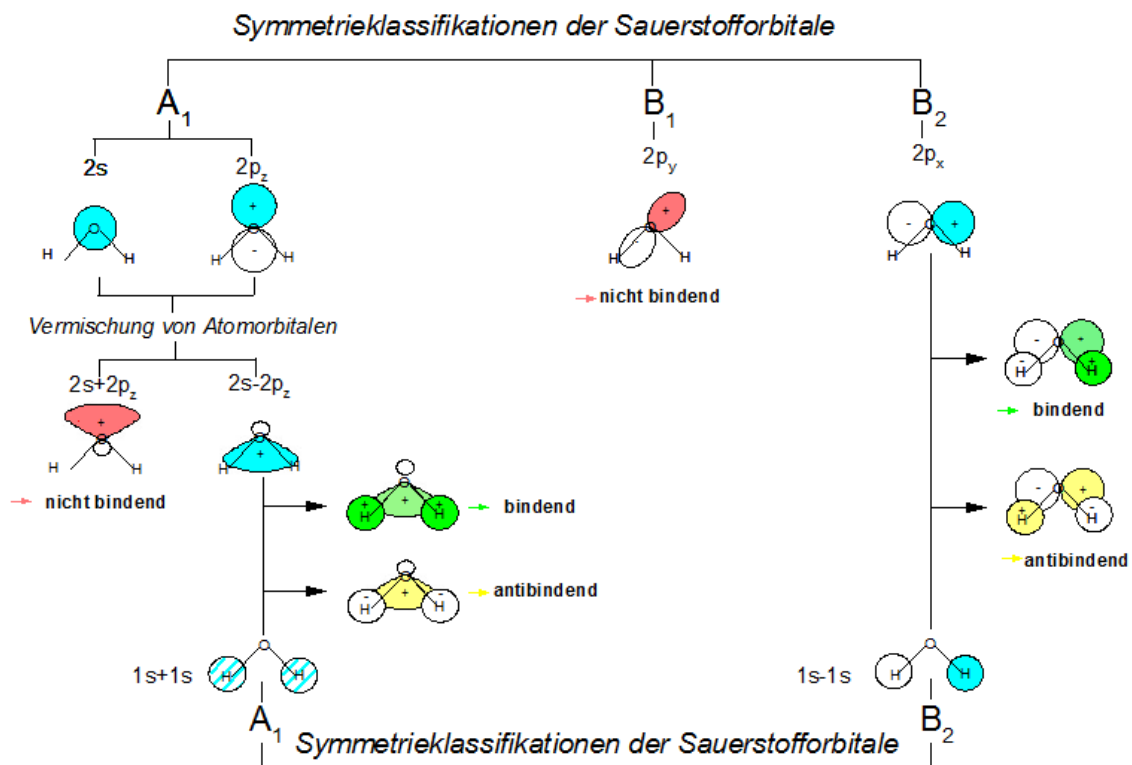


Abbildung 4: Übersicht über die sich ergebenden Wasser-Molekülorbitale

Im Fall der Darstellung  $B_2$  wechselwirkt das  $2p_x$ -Orbital mit der Wellenfunktion  $\psi_2$ . Da die Atomwellenfunktionen in  $\psi_2$  unterschiedliche Vorzeichen besitzen, können aus der Überlappung mit dem  $2p$ -Orbital genau ein bindender und ein antibindender Zustand entstehen. Nach der Symmetrie der irreduziblen Darstellung  $A_1$  verhalten sich drei Orbitale. Zunächst vermischen sich das  $2s$  und das  $2p_z$ -Orbital. Je nachdem wie das Vorzeichen von dem  $2p$ -Orbital gewählt wird, kommt es zu einer Überlappung mit  $\psi_1$  oder nicht. Geht man von der nebenstehenden Abbildung aus, so erhält man für  $2s + 2p_z$  einen nicht-bindenden Zustand. Für die Kombination  $2s - 2p_z$  entstehen zwei weitere Zustände. Wählt man die Vorzeichen der H-Atomwellenfunktionen in  $\psi_1$  positiv, so ergibt sich ein ein bindender bzw. bei negativen Vorzeichen der H-Wellenfunktionen ein antibindender Zustand.

Mit Hilfe der Kenntnis der Molekülorbitale kann nun die relative Lage der Energieniveaus festgelegt werden und man erhält ein sogenanntes *Molekülorbitalschema* (Abbildung 5). Die Reihenfolge der Zustände in Abbildung 5 ist dabei wie folgt festgelegt:

- Die bindenden Zustände sind energetisch günstiger als die nicht-bindenden und diese besitzen niedrigere Energien als die antibindenden Zustände.
- Innerhalb der bindenden bzw. antibindenden Zustände liegt das  $A_1$ -Molekülorbital tiefer als das  $B_2$ -Orbital, da die Atomwellenfunktionen  $s_1$  und  $s_2$  in  $\psi_1$  das gleiche Vorzeichen besitzen und die damit H-H-Wechselwirkung auch bindend -also energetisch tiefer- ist.
- Das nicht-bindende  $A_1$ -Orbital liegt tiefer als das nicht-bindende  $B_1$ -Orbital, da zu dem  $2p$ -Anteil noch ein  $2s$ -Anteil hinzu kommt (vgl. Abb. 4) und diese Kombination dadurch eine niedrigere Energie als ein reines  $p$ -Orbital besitzt.

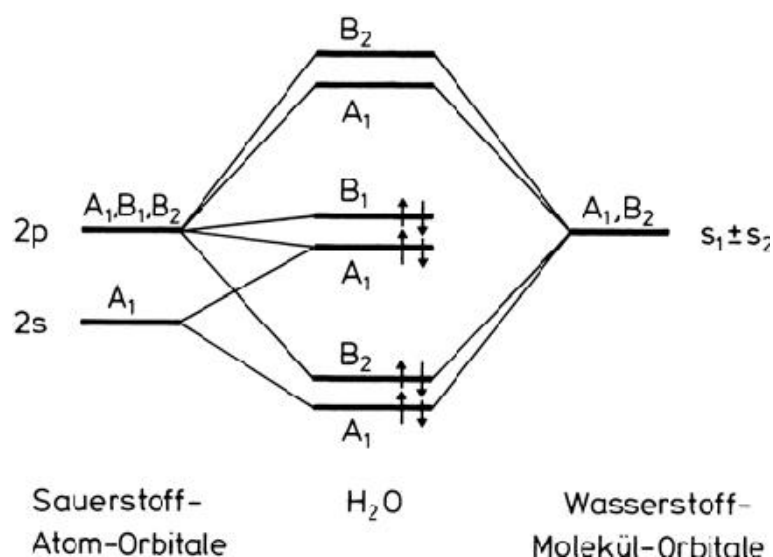


Abbildung 5: Molekülorbitalschema des Wassermoleküls

### 3 Schwingungen und Spektroskopie

#### 3.1 Allgemeines

##### Normalschwingungen

Betrachtet man ein  $N$ -atomiges Molekül, so besitzt dieses genau  $3N$  Freiheitsgrade. Drei dieser Freiheitsgrade sind zur Beschreibung der Translation und drei weitere (bzw. zwei bei linearen Molekülen) zur Beschreibung der Rotation notwendig, d.h. es bleiben  $3N-6$  (bzw.  $3N-5$ ) Freiheitsgrade für die gesuchten Normalschwingungen übrig. Bei Kenntnis der Symmetrie dieser Normalschwingung kann man mit Hilfe von Charaktertafeln auf das Schwingungsspektrum schließen. Die wichtigsten Methoden zur Schwingungsspektroskopie, die IR-Spektroskopie und die Raman-Spektroskopie, sollen nur kurz erläutert werden.

### IR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie beruht auf dem physikalischen Prinzip der Absorption. Wird Licht im Infrarot-Bereich eingestrahlt, kann es vom Molekül absorbiert werden, wodurch das Molekül zur Schwingung angeregt wird. Einen Übergang, der im IR-Spektrum zu sehen ist, nennt man Infrarot-aktiv.

Damit ein betrachteter Schwingungsübergang Infrarot-aktiv ist, muss sich das Dipolmoment während dieser Schwingung ändern. Kennt man die Symmetrie der Normalschwingung, kann man direkt aus der Charaktertafel 2 lesen, ob diese IR-aktiv ist. In der rechten Spalte sind die Übergänge, die man im Infrarot-Spektrum beobachten wird, mit einem  $x, y$  oder  $z$  gekennzeichnet.

### Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie wird ein Molekül durch die inelastische Streuung von beliebiger monochromatischer zu Schwingungen angeregt. Kriterium für das Auftreten im Raman-Spektrum ist die Änderung der Polarisierbarkeit. Ist ein Schwingungsübergang Raman-aktiv, so wird in der rechten Spalte der Charaktertafel eine der Kombinationen  $xy, xz, yz, x^2, y^2, z^2$  stehen. D.h. auch hier genügt die Kenntnis der Symmetrie der jeweiligen Schwingung, um vorherzusagen, ob diese im Raman-Spektrum zu finden sein wird.

## 3.2 Bestimmung der Normalschwingungen

Auch die Normalschwingungen können durch Ausnutzung der Symmetrieeigenschaften bestimmt werden. Hierzu geht man nach folgenden Schritten vor:

1. Ein Koordinatensystem wird so in das Molekül gelegt, dass die Hauptdrehachse mit der  $z$ -Achse zusammenfällt. Hierzu wird für das Beispiel Wasser das Koordinatensystem wie in Abbildung 1 gewählt.
2. An jedes Atom werden drei zueinander senkrechte 'Auslenk'-Vektoren gezeichnet.
3. Jede Symmetrieeoperation der Gruppe wird auf alle  $3N$  'Auslenk'-Vektoren angewandt, um die jeweiligen reduzierbaren Darstellungsmatrizen bzw. deren Charakter zu bestimmen.
4. Die gefundene reduzierbare Darstellung wird in ihre irreduzierbaren Darstellungen zerlegt. Es werden genau  $3N$  Darstellungen erzeugt.
5. Von den erhaltenen  $3N$  irreduzierbaren Darstellungen müssen sechs (bzw. fünf) Darstellungen für die Translationen und die Rotationen des Moleküls abgezogen werden, um letztendlich die Symmetrien der Normalschwingungen zu erhalten.

Die aufgeführten Schritte sollen auch in diesem Teil der Ausarbeitung am Beispiel des Wassermoleküls nachvollzogen werden. Ziel ist es, auf die Normalschwingungen von  $\text{H}_2\text{O}$  zu schließen und gleichzeitig das Spektrum vorherzusagen, in dem der jeweilige Schwingungsübergang beobachtbar sein wird.

### 3.3 Beispiel Wassermolekül

2. An jedes Atom werden drei zueinander senkrechte 'Auslenk'-Vektoren gezeichnet.

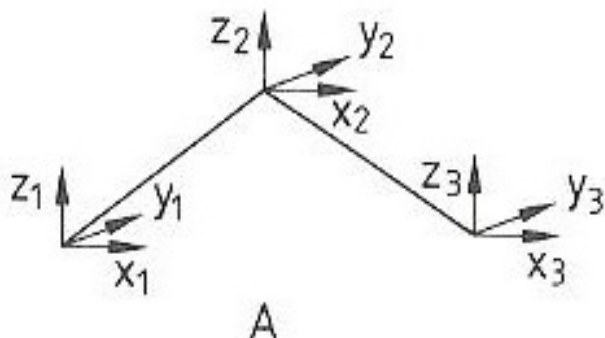


Abbildung 6: Drei Auslenkvektoren werden an jedes Atom gezeichnet

Hier wurde das Koordinatensystem der Auslenkvektoren in Übereinstimmung mit der Richtung der Hauptkoordinaten des gesamten Moleküls gewählt.

3. Jede Symmetrieoperation der Gruppe wird auf alle  $3N$  'Auslenk'-Vektoren angewandt.

In diesem Beispiel besteht die zu Grunde liegende Basis aus neun Auslenk-Vektoren, d.h. es ist eine 9-dimensionale Darstellungsmatrix zu erwarten. Da allerdings die Spur dieser Matrix bestimmt werden soll, interessieren nur die Einträge auf der Diagonalen. Ein Vektor hat aber nur genau dann Einträge auf der Diagonalen der Darstellungsmatrix, die von Null verschieden sind, wenn dieser Vektor unter der Transformation wieder auf sich selbst abbildet.

Wendet man die Identität auf die Auslenkvektoren an, so erhält man eine  $9 \times 9$ -Matrix mit Einsen auf der Diagonalen. Man berechnet also für  $E$  den Charakter 9.

Dreht man das Molekül um  $180^\circ$  entlang der  $z$ -Achse, so gehen nur die Vektoren am Sauerstoff-Atom wieder in sich über; die Wasserstoff-Atome hingegen tauschen die Plätze. Dies kann anhand der Abbildung 1 nachvollzogen werden. In diesem Fall werden also nur drei Einträge auf der Hauptdiagonalen zu finden sein. Nach der Anwendung von  $C_2$  transformieren die Vektoren am Sauerstoff wie folgt:

$$x_2 \rightarrow -x_2, \quad y_2 \rightarrow -y_2, \quad z_2 \rightarrow +z_2 \quad \Rightarrow \quad \text{Spur} = -1$$

Wird an der  $yz$ -Achse gespiegelt, so tauschen auch hier die Wasserstoffatome ihre Plätze und nur die Vektoren am Sauerstoff-Atom können Beiträge zum Charakter der Symmetrieoperation  $\sigma_v'$

leisten:

$$x_2 \rightarrow -x_2, \quad y_2 \rightarrow +y_2, \quad z_2 \rightarrow +z_2 \quad \Rightarrow \quad \text{Spur} = +1$$

Eine Spiegelung in der Molekülebene lässt alle Atome fest, wodurch man wieder eine  $9 \times 9$ -Matrix mit vollem Rang erhält. Für die Operation  $\sigma_v$  werden alle neun Vektoren berücksichtigt:

$$\begin{aligned} x_1 &\rightarrow +x_1, & y_1 &\rightarrow -y_1, & z_1 &\rightarrow +z_1 \\ x_2 &\rightarrow +x_2, & y_2 &\rightarrow -y_2, & z_2 &\rightarrow +z_2 \\ x_3 &\rightarrow +x_3, & y_3 &\rightarrow -y_3, & z_3 &\rightarrow +z_3 \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \text{Spur} = +3$$

Die Charaktere der reduziblen Darstellung, welche die gesamten neun Freiheitsgrade des Wassers beschreibt, sind in Tabelle 5 eingetragen.

Tabelle 5: Charaktere der reduziblen Darstellung der neun Freiheitsgrade von  $\text{H}_2\text{O}$

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_{v'}$
$\Gamma_{\text{tot}}$	+9	-1	+3	+1

#### 4. Die gefundene reduzible Darstellung wird in ihre irreduziblen Darstellungen zerlegt. Es werden genau 3N Darstellungen erzeugt.

Um auf die irreduziblen Darstellungen schließen zu können wird, wie im vorangegangenen Kapitel, die Formel (2.3) zur Hilfe genommen. Man berechnet, dass sich die reduzible Darstellung in  $\Gamma_{\text{tot}} = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$  zerlegen lässt. Die Forderung, dass genau 3N (also 9) Darstellungen gefunden werden müssen, ist damit erfüllt.

#### 5. Von den erhaltenen 3N irreduziblen Darstellungen müssen sechs (bzw. fünf) Darstellungen für die Translationen und die Rotationen des Moleküls abgezogen werden.

Hierzu genügt auch wieder einmal ein Blick in die Charaktertafel 2. Man erkennt in der rechten Spalte, dass die Translationen  $x, y, z$  wie  $A_1, B_1$  und  $B_2$  transformieren, während die Rotationen  $R_x, R_y, R_z$  wie  $A_1, B_1$  und  $B_2$  transformieren. Zieht man nun diese irreduziblen Darstellungen von  $\Gamma_{\text{tot}}$  ab, so erhält man die Symmetrien der drei Normalschwingungen:

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

Das Ergebnis bedeutet, dass man nach drei Schwingungen sucht, die sich unter Anwendung der vier Symmetrioperationen wie  $A_1$  bzw.  $B_2$  verhalten. Diese Forderung wird durch die Schwingungen in der Abbildung 7 erfüllt. Man findet eine sich wie  $A_1$  verhaltende (symmetrische)

Valenzschwingung (links) bzw. eine Biegeschwingung (mittig) und eine sich wie  $B_2$  verhaltende (asymmetrische) Valenzschwingung (rechts).

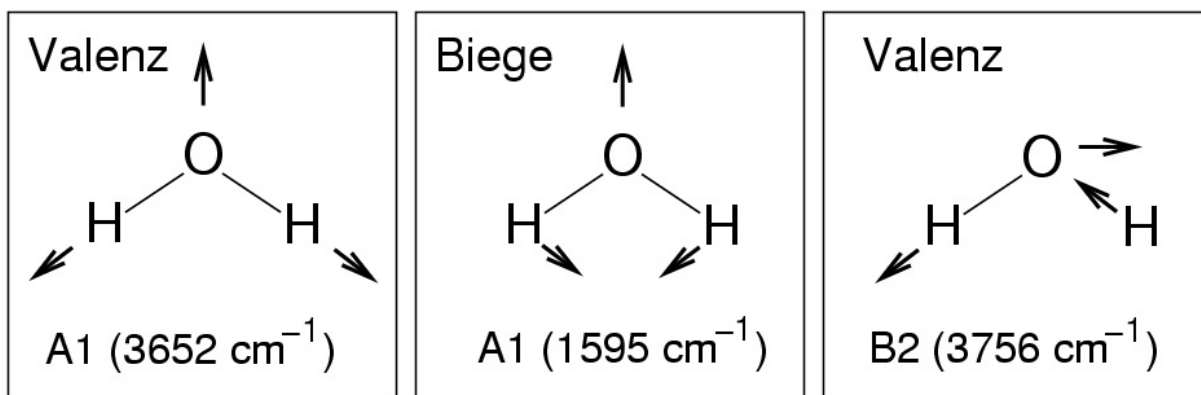


Abbildung 7: Normalschwingungen des Wassermoleküls

Dieses Ergebnis ist leicht nachzuvollziehen. Unter Anwendung der Identität bleiben alle drei Schwingungen gleich. Die ersten beiden Schwingungen bleiben auch unter Anwendung der anderen drei Symmetrioperationen der Gruppe  $C_{2v}$  erhalten. Anschaulich ändern sich die Pfeilrichtungen in Abb. 7 also weder bei einer Drehung entlang der  $z$ -Achse, noch bei den Spiegelungen an der  $xz$ - bzw.  $yz$ -Ebene. Damit passen die symmetrische Valenz- und die Biegeschwingung zur irreduziblen Darstellung  $A_1$ .

Die Charaktertafel 2 fordert weiterhin, dass sich eine zur Darstellung  $B_2$  passende Schwingung nur unter Anwendung von  $C_2$  und  $\sigma_v$  ändert. Dreht man die letzte Valenzschwingung in Abb. 7 entlang der  $z$ -Achse, so zeigen alle Pfeilspitzen nach der Drehung in die genau entgegengesetzte Richtung. Ebenso verhält es sich bei einer Spiegelung an  $yz$ -Ebene, während eine Spiegelung in der Molekülebene die Pfeile (und damit die Schwingung) unverändert lässt. Somit lässt sich die asymmetrische Valenzschwingung der Darstellung  $B_2$  zuordnen.

Durch einen letzten Blick auf die Charaktertafel in Tabelle 2 kann man abschließend bestimmen, welche Schwingung Infrarot- bzw. Raman-aktiv ist.

Aus der Tafel geht hervor, dass alle drei Normalschwingungen sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum beobachtet werden können.

## Literatur

- [1] Engelke, Friedrich: Aufbau der Moleküle : Eine Einführung, 3. Auflage, Stuttgart : Teubner, 1996
- [2] Haken, Hermann, Wolf, Hans C.: Molekülphysik und Quantenchemie, 5., völlig neu bearb. u. erw. Aufl., Springer, 2006
- [3] ChemgaPedia – Chemie lernen und mehr unter [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/15/thc/symmetrie/bindung/vlu/tcv006\\_mosymmetrie.vlu/Page/vsc/de/ch/15/thc/symmetrie/bindung/symchembind4.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/15/thc/symmetrie/bindung/vlu/tcv006_mosymmetrie.vlu/Page/vsc/de/ch/15/thc/symmetrie/bindung/symchembind4.vscml.html) [Stand 15.02.2015]
- [4] Universität Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr.-Ing. Caroline Röhr unter [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/methoden\\_I\\_7.xhtml](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/methoden_I_7.xhtml) [Stand 30.01.2015]