

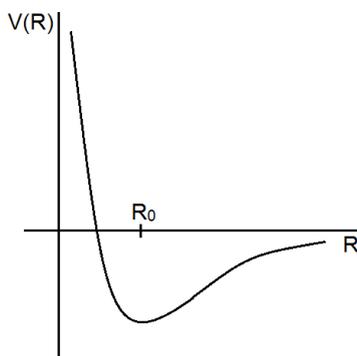
3 Anwendung der Gruppentheorie für Molekülschwingungen

3.1 Normalschwingungen (physikalischer Hintergrund)

3.1.1 Molekülschwingung im 2-atomigen Molekül

In einem 2-atomigen Molekül gibt es nur einen Freiheitsgrad, der die Bindungsenergie des Moleküls ändert, der Bindungsabstand R .

Energiepotentialfläche eines 2-atomigen Moleküls in Abhängigkeit von interatomarem Abstand R



$V(R \rightarrow 0) \rightarrow \infty$ Abstoßung der Kerne, Abstoßung der Elektronen (Pauli Prinzip)

R_0 : Gleichgewichtsabstand

Dissoziation: $V(R \rightarrow \infty) = 0$

Wenn man nur die Bewegung der Atomkerne um den Gleichgewichtsabstand R_0 beschreiben will, kann man auch eine harmonische Näherung ins Minimum anfitten und mit diesem Potential die Schwingungsgleichung (klassisch oder quantenmechanisch) lösen. (Siehe Thema "Harmonischer Oszillator" aus ACB)

3.1.2 Moleküle mit mehreren Atomen

Moleküle mit N Atomen $\Rightarrow N$ Atomkerne

Bewegung der Atomkerne (\Rightarrow Molekülschwingungen) kann von der Bewegung der Elektronen abgekoppelt werden (Born-Oppenheimer-Näherung).

Allgemein: N -Atomkerne: $3N$ Kernfreiheitsgrade

3 Anwendung der Gruppentheorie für Molekülschwingungen

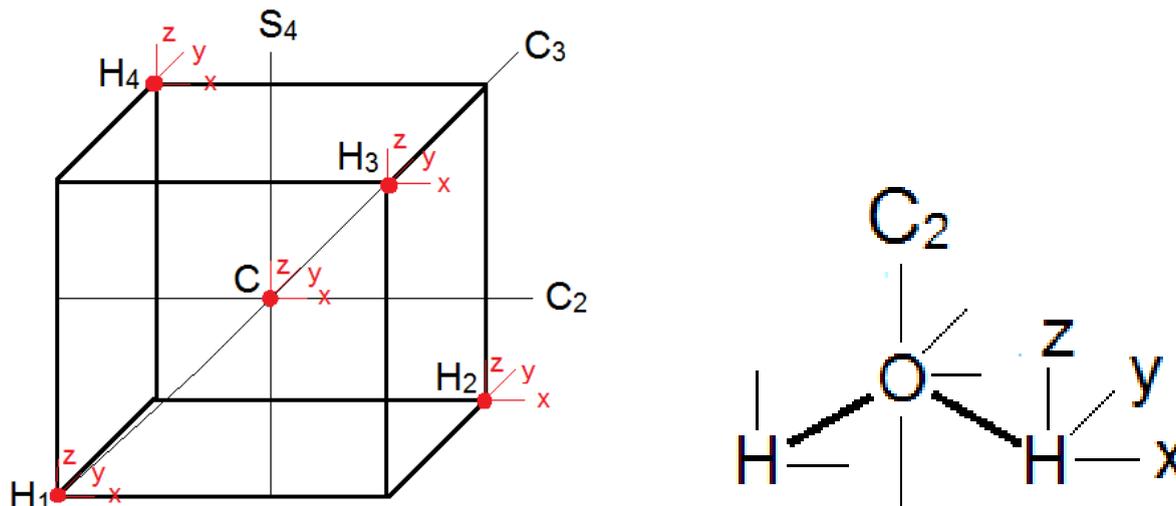


Figure 3.1: Beispiele für mögliche Auslenkungen in Methan und Wasser, jedes Atom kann sich in 3 Raumrichtungen bewegen

$$\vec{R} = (\underbrace{x_1, y_1, z_1}_{\vec{R}_1}, \underbrace{x_2, y_2, z_2}_{\vec{R}_2}, \dots, \underbrace{x_N, y_N, z_N}_{\vec{R}_N})$$

Energiepotentialfläche $V(\vec{R})$ ist Funktion von $3N$ Variablen (im Allg. nicht bekannt)

Annahme: Für Molekülschwingungen nur interessiert an kleiner Auslenkung um Gleichgewichtsstruktur \vec{R}_0

⇒ Potential um Gleichgewichtslage herum entwickeln → Auslenkung \vec{d} ($3N$ -Vektor)

$$\vec{R} = \vec{R}_0 + \vec{d} = (x_1^{(0)} + d_{x1}, y_1^{(0)} + d_{y1}, z_1^{(0)} + d_{z1}, \dots) \rightarrow \text{einfachere Zählung: } d_1, \dots, d_{3N}$$

Taylorentwicklung in $3N$ -Dimensionen:

$$V(\vec{R}) = V(\vec{R}_0 + \vec{d}) = \underbrace{V(\vec{R}_0)}_{=\text{const.}} + \sum_{l=1}^{3N} \underbrace{\frac{\partial V}{\partial d_l}}_{=0} \Big|_{\vec{R}_0} \cdot d_l + \frac{1}{2} \sum_{l,k=1}^{3N} \underbrace{\frac{\partial^2 V}{\partial d_l \partial d_k}}_{=F_{lk}} \Big|_{\vec{R}_0} \cdot d_l d_k + \dots \quad (3.1)$$

mit F_{lk} : Kraftkonstantenmatrix ($3N \times 3N$)

in harmonischer Näherung (bis quadratischen Term)

$$V(\vec{R}_0 + \vec{d}) = \frac{1}{2} \sum_{l,k=1}^{3N} F_{lk} d_k d_l \quad (3.2)$$

Hamiltonoperator für die Molekülschwingungen: $H = T + V$, gekoppeltes Problem, da F_{kl} nicht diagonal in Auslenkungen.

Entkoppeln durch Diagonalisieren der Kraftkonstantenmatrix

⇒ $3N$ 1-dim. Probleme (Harmonischer Oszillator) → Lösung bekannt (klassisch+q.m.)

Kann Gruppentheorie beim Diagonalisieren helfen?

3.2 Mathematische Grundlagen B: Darstellungstheorie

Hinweis: Wir können Symmetrieeoperationen einer Punktgruppe zu Klassen zusammenfassen, Symmetrieeoperationen einer Klasse unterscheiden sich nur durch ein anderes Koordinatensystem (unitäre Transformation) machen aber “physikalisch” dasselbe.

z.B. in $C_{3v} : E, 2C_3, 3\sigma_v$

Die Gruppierung in Klassen sind in der ersten Zeile einer Charaktertafel (Erklärung dazu später) angegeben. Die Zahl vor der Symmetrieeoperation gibt die Anzahl der Elemente in dieser Klasse an.

3.2.1 Matrixdarstellungen einer Gruppe

Bis jetzt: Gruppenelemente sind abstrakt.

Schon bei der Einführung der Symmetrieelemente wurde eine Zuordnung von 3-dim. Matrizen zu den Symmetrieeoperationen einer Punktgruppe gemacht. 3-dim daher, weil sie auf einen Vektor (auf die Lage eines Atoms im Molekül in Bezug auf den Ursprung) wirken.

Mit Matrizen kann man einfach rechnen, dafür gibt es die lineare Algebra → Rechenregeln für Matrizen bekannt

Def.: Wenn eine eindeutige Zuordnung (homomorph) von den Gruppenelementen zu Matrizen $\Gamma(G)$ existiert, dann wird $\Gamma(G)$ eine Darstellung der Gruppe G genannt.

Es gilt: $G \rightarrow \Gamma(G)$ mit

- $\Gamma(AB) = \Gamma(A) \cdot \Gamma(B)$ Matrixprodukt
- $\Gamma(A^{-1}) = (\Gamma(A))^{-1}$ (inverse Matrix)
- $\Gamma(E) = 1$ (Einheitsmatrix)

3 Anwendung der Gruppentheorie für Molekülschwingungen

Bsp.: Eine 3-dim. Darstellung in C_{2h} :

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
$\Gamma^{3-dim.}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

Eigenschaften von Matrixdarstellungen

Def. 1: Zwei n -dim. Darstellungen Γ und Γ' heißen äquivalent zueinander, wenn eine reguläre Matrix M ($\det(M) \neq 0$) existiert, so dass $\Gamma'(A) = M^{-1}\Gamma(A)M$ für alle $A \in G$

Bem.: "Drehung und Verschiebung des Koordinatensystems liefert äquivalente Darstellungen"
 das bedeutet, egal wie wir unser Koordinatensystem wählen, die Eigenschaften einer Darstellung bleiben gleich

Def. 2: Eine Darstellung wird reduziert genannt, wenn die Matrix blockdiagonal ist.

$$\Gamma = \begin{pmatrix} A(11) & 0 \\ 0 & A(22) \end{pmatrix}$$

Was ist das besondere an blockdiagonal Matrizen?

$$\text{Vektor } \vec{x} = \begin{pmatrix} x^{(1)} \\ x^{(2)} \end{pmatrix}$$

$x^{(1)}$: z.B. n_1 -dim. $x^{(1)} \in L_1$ (Vektorraum)

$x^{(2)}$: z.B. n_2 -dim. $x^{(2)} \in L_2$ (Vektorraum)

$$\Gamma^{red}\vec{x} = \begin{pmatrix} A(11) & 0 \\ 0 & A(22) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x^{(1)} \\ x^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A(11)x^{(1)} \\ A(22)x^{(2)} \end{pmatrix}$$

\Rightarrow Die Komponenten von $x^{(i)}$ verlassen nicht L_i

$\Rightarrow L_i$ transformiert in sich selbst \rightarrow invarianter Unterraum

Vorteil: Bereich eines Moleküls, der nur in sich selbst transformiert, kann dann unabhängig behandelt werden.

Def. 3: Eine Darstellung wird reduzierbar genannt, wenn sie äquivalent zu einer reduzierten Darstellung ist. Anderenfalls nicht - reduzierbar (engl. irreducible representation, IRREP).

Bem.: Die IRREPs entsprechen den Blöcken in einer reduzierten Darstellung.

Satz 1: Die Anzahl der nicht-äquivalenten IRREPs einer Gruppe entspricht der Anzahl der Klassen der Gruppe.

Satz 2: Sei n_μ die Dimension der IRREP $\Gamma^{(\mu)}$, dann gilt $\sum_\mu n_\mu^2 = g$

Zusammenfassung:

- Man kann so ein Koordinatensystem finden, in der jede Matrix, die der Symmetrie des Systems gehorcht, in Blockdiagonalform darstellbar ist (enthält sehr viele Nullen)
- Für jede Punktgruppe gibt es nur eine endliche, definierte Zahl dieser Blöcke (IRREPs)

Wie kann man diese IRREPs charakterisieren?

3.2.2 Charaktere einer Darstellung

Def.: Ein Charakter χ_μ einer Darstellung $\Gamma^{(\mu)}$ ist die Spur der Matrix $\Gamma^{(\mu)}$
 $\chi_\mu(A) = \text{Spur}\Gamma^{(\mu)}(A) = \sum_n \Gamma_{nn}^{(\mu)}(A)$

Warum ist die Spur einer Matrix so wichtig?

äquivalente Darstellungen, d.h. Matrizen die durch eine Ähnlichkeitstransformation auseinander hervorgehen, haben dieselbe Spur.

Bem.: Elemente derselben Klasse haben denselben Charakter.

Satz: Orthogonalitätsrelationen von Charakteren

1. $\sum_A \chi_\mu(A)\chi_\nu(A) = g\delta_{\mu\nu} \quad \mu, \nu \in \text{IRREPs}$
2. $\sum_\mu \chi_\mu(K_r)\chi_\nu(K_s) = \frac{g}{g_r}\delta_{rs} \quad \chi_\mu(K_r): \text{Charakter der Klasse } K_r,$
 $g_r: \text{Anzahl der Elemente in Klasse } K_r$

3 Anwendung der Gruppentheorie für Molekülschwingungen

Aufbau der Charaktertafeln:

siehe <http://symmetry.jacobs-university.de/> für online-Benutzung
oder hochgeladenen Charaktertafeln auf BB

- Engel/Reid: Etwas bunter und übersichtlicher, aber nicht alle relevanten Punktgruppen vertreten
- Engelke: Enthält alle relevanten Punktgruppen mit der Zuordnung zu wichtigen Funktionen, zusätzlich zugeführt die Charaktertafel der Kugelgruppe (später mehr, bei Atombau und Kristallfeldaufspaltung)

Table 3.1: Genereller Aufbau einer Charaktertafel: (Anzahl Klassen = Anzahl IRREPs \Rightarrow Charaktertafel quadratisch)

Name der Gruppe	E	K_1	K_2	K_3	\leftarrow Klassen
\uparrow IRREPs					

Bezeichnungen von nicht-reduzierbaren Darstellungen (IRREPs):

Übliche Bezeichnung der IRREPs für Moleküle (nach Mulliken)

Dimension einer IRREP werden Buchstaben zugeordnet:

- 1-dim.: A, B
- 2-dim.: E
- 3-dim.: T
- 4-dim.: G
- 5-dim.: H

\Rightarrow Index oben/unten spezielles Verhalten unter bestimmten Symmetrieeoperationen

- A : symmetrisch unter Drehung mit höchster Zähligkeit $\chi_\mu(C_n) = 1$
- B : antisymmetrisch $— \parallel —$ $\chi_\mu(C_n) = -1$
- A_1/B_1 : symmetrisch unter σ_v oder $C_2 \perp C_n$ $\chi_\mu(\sigma_v) = 1$
- A_2/B_2 : antisymmetrisch unter σ_v $— \parallel —$ $\chi_\mu(\sigma_v) = -1$

- $E_g, T_g, A_g/B_g$: symmetrisch unter i $\chi_\mu(i) = 1$
- $E_u, T_u, A_u/B_u$: antisymmetrisch unter i $\chi_\mu(i) = -1$
- A'/B' : symmetrisch unter σ_h wenn $i \in G$ $\chi_\mu(\sigma_h) = 1$
- A''/B'' : antisymmetrisch unter σ_h wenn $i \in G$ $\chi_\mu(\sigma_h) = -1$
- mehrere gleiche IRREPs mit $\dim > 1 \rightarrow$ durchnummeriert z.B. E_1, E_2, \dots

Charaktertafeln spezieller Gruppen

1. Zyklische Gruppen:

C_n abelsch \Rightarrow jedes Element in einer Klasse \Rightarrow nur 1-dim. IRREPs

$$\Gamma(A) = \chi(A) = r$$

$$\Gamma(E) = \Gamma(A^n) = r^n = 1 \Rightarrow r = e^{\frac{2\pi i}{n}} \text{ (mit } 1 = e^{2\pi i}\text{)}$$

z.B.: \Rightarrow beide E gehören zusammen, aber nicht richtig 2-dim.

C_3	E	C_3	C_3^2	
A	1	1	1	
E	1	r	r^2	\leftarrow im Uhrzeigersinn drehen
	1	r^2	r	\leftarrow entgegen Uhrzeigersinn drehen

2. Punktgruppen linearer Moleküle Kontinuierliche Drehung $C_\infty \hat{=} R(\alpha, z)$ $\alpha =$ Winkel; $z =$ Molekülachse

$C_{\infty v}$	E	$2C_\infty^\alpha$	$\infty\sigma_v$
$\Sigma^+ \hat{=} A_1$	1	1	1
$\Sigma^- \hat{=} A_2$	1	1	-1
$\Pi \hat{=} E_1$	1	$e^{i\alpha}$	0
	1	$e^{-i\alpha}$	0
$\Delta \hat{=} E_2$	1	$e^{2i\alpha}$	0
	1	$e^{-2i\alpha}$	0

$\Rightarrow \Sigma^+, \Sigma^-, \Pi, \Delta =$ Termsymbole für lineare Moleküle

3 Anwendung der Gruppentheorie für Molekülschwingungen

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\alpha}$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\alpha}$	∞C_2
Σ_g^+	1	1	1	1	1	1
Σ_g^-	1	1	-1	1	1	-1
Σ_u^+	1	1	1	-1	-1	-1
Σ_u^-	1	1	-1	-1	-1	1
Π_g	2	$2\cos\alpha$	0	2	$2\cos\alpha$	0
Π_u	2	$2\cos\alpha$	0	-2	$-2\cos\alpha$	0
Δ_g	2	$2\cos 2\alpha$	0	2	$2\cos 2\alpha$	0
Δ_u	2	$2\cos 2\alpha$	0	-2	$-2\cos 2\alpha$	0

3.2.3 Aufstellen einer Darstellung für die Molekülschwingungen

- Jedes Atom hat 3 Freiheitsgrade \rightarrow am geschicktesten kartesischen Koordinatensystem in jedes Atom legen (x,y,z)
- Atomzentriertes Koordinatensystem an verschiedenen Atomen gleich ausrichten
- Darstellung Γ^{3N} für die Auslenkung des Moleküls: $3N$ -dimensional (N Anzahl der Atome)
- Spur dieser Γ^{3N} für alle Klassen der Punktgruppe des Moleküls bestimmen, d.h. sich überlegen, welche "Koordinate" wird auf sich selbst abgebildet (nur diese geben endlichen Beitrag in der Diagonale der Matrix)

Bsp.: Wasser, Punktgruppe C_{2v}

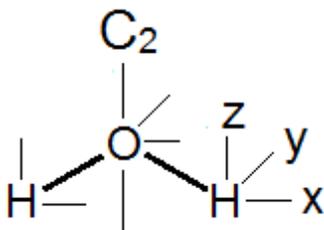


Figure 3.2: Bsp.: Wasser-Molekül, jedes Atom erhält kartesisches Koordinatensystem

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(x, z)$	$\sigma_v(y, z)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
Γ	9	-1	3	1
	3N	nur O \rightarrow O	O \rightarrow O	nur O \rightarrow O
	Dim.		H ₁ \rightarrow H ₁ H ₂ \rightarrow H ₂	
			z \rightarrow z	z \rightarrow z
			x \rightarrow -x	x \rightarrow x
			y \rightarrow -y	y \rightarrow -y

Ergibt eine 9-dimensionale Darstellung, die IRREPs in C_{2v} sind alle 1-dimensional.

Fragestellung: Wie kann ich die 9-dim Darstellung in IRREPs zerlegen

3.2.4 Reduzieren einer Darstellung

Ziel: Zerlegung einer Darstellung Γ in IRREPs

Satz: Wenn $\Gamma(A) = \sum_{\mu} \Gamma_{IRREP}^{(\mu)}(A)$ (zerlegbar in Blöcke)

$$\Gamma(A) = \begin{pmatrix} \Gamma_{\mu}(A) & & 0 \\ & \Gamma_{\nu}(A) & \\ 0 & & \Gamma_{\sigma}(A) \end{pmatrix}, \text{ dann gilt } \chi(A) = \sum_{\mu} n_{\mu} \chi_{\mu}(A)$$

n_{μ} = Anzahl wie oft Γ_{μ} als Block in Γ vorkommt

$$n_{\mu} = \frac{1}{g} \sum_A \chi(A) \chi_{\mu}(A)$$

wichtigste Formel in Gruppentheorie

Bsp.: T_d -Punktgruppe, Darstellung alle Schwingungen, die im Methan die CH-Bindungslänge verändern. Generiert durch ein Koordinatensystem in C mit je einen Vektor in Richtung jedes H.

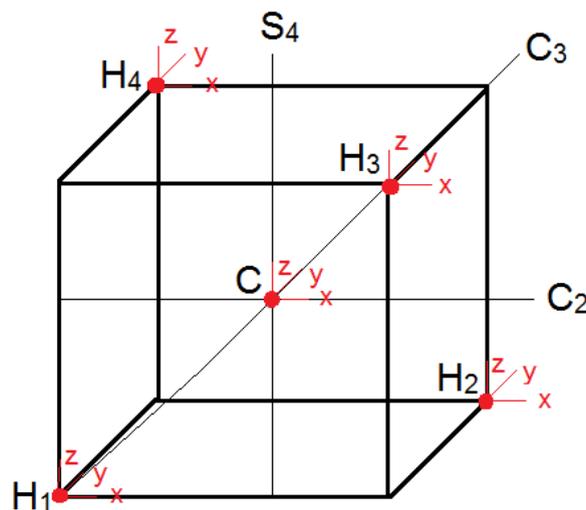


Figure 3.3: Methan

3.2 Mathematische Grundlagen B: Darstellungstheorie

T_d	$1E$	$8C_3$	$6S_4$	$3C_2$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	1	-1
E	2	-1	0	2	0
T_1	3	0	1	-1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1
Γ	4	1	0	0	2

$$n_{A_1} = \frac{1}{24}(1 \cdot 1 \cdot 4 + 8 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 0 + 6 \cdot 1 \cdot 2) = \frac{24}{24} = 1$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{24}(1 \cdot 1 \cdot 4 + 8 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot (-1) \cdot 2) = 0$$

$$n_E = 0$$

$$n_{T_1} = \frac{1}{24}(1 \cdot 3 \cdot 4 + 6 \cdot (-1) \cdot 2) = 0$$

$$n_{T_2} = \frac{1}{24}(1 \cdot 3 \cdot 4 + 6 \cdot 1 \cdot 2) = \frac{24}{24} = 1$$

Schreibweise: $\Gamma = A_1 \oplus T_2 = \begin{pmatrix} A_1 & 0 \\ 0 & T_2 \end{pmatrix}$

3.2.5 Verbindung zu Molekülschwingungen (Theorem vom Wigner)

Matrixdiagonalisierung von Kraftkonstantenmatrix F : Suche Transformationsmatrix U , so dass $D = U^{-1}FU$ diagonal

$$D = \begin{pmatrix} D_1 & & 0 \\ & D_2 & \\ 0 & & D_3 \end{pmatrix}$$

$3N$ Eigenwerte D_i (\Rightarrow Normalschwingungsfrequenzen $D_i \sim \omega_i^2$)

und

$$U = \begin{pmatrix} q_{1,1} & q_{2,1} & \dots & q_{3N,1} \\ q_{1,2} & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ q_{1,3N} & q_{2,3N} & \dots & q_{3N,3N} \end{pmatrix}$$

Eigenvektoren $\vec{q}_i = (q_{1,i}, \dots, q_{3N,i})$, $\Rightarrow 3N$ Auslenkungsmuster der Normalschwingung, auch Normalmoden genannt)

Mit gruppentheoretischen Überlegungen kann gezeigt werden:

Theorem von Wigner:

Sei Γ eine reduzierbare Darstellung mit $\dim \Gamma = a$

$$\Gamma = \sum_{\mu} n_{\mu} \Gamma^{(\mu)} \quad \dim \Gamma^{(\mu)} = l_{\mu}$$

und A eine beliebige $a \times a$ Matrix, die mit Γ vertauscht (Kommutator $[A, \Gamma] = 0$), dann kann A in folgender blockdiagonalen Form geschrieben werden:

$$A = \sum_{\mu} l_{\mu} A^{(\mu)} \quad \text{mit } \dim A^{(\mu)} = n_{\mu}$$

Anwendung auf Normalschwingungen:

d.h. $A =$ Kraftkonstantenmatrix; $\Gamma =$ Darstellung aller $3N$ Raumkoordinaten der Kerne
Wenn eine l -dim. IRREP n -mal in Γ auftaucht, dann existieren n -Sätze von l -mal entarteten Eigenschwingungen.

Bsp.: Streckschwingungen im Methan, $\Gamma = A_1 \oplus T_2$

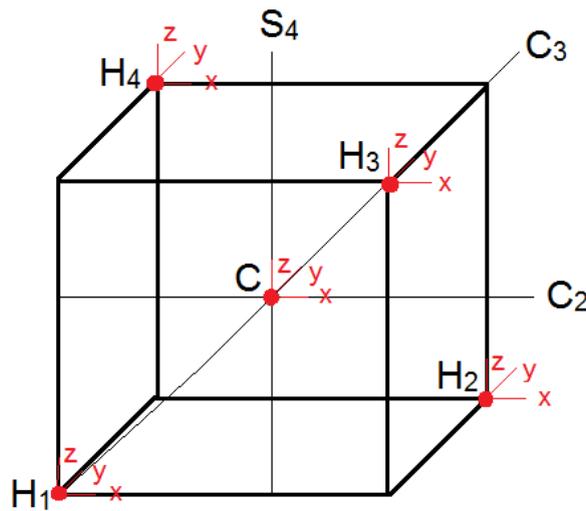
eine 1-dim IRREP A_1 und eine 3-dim IRREP T_2

\Rightarrow eine einfach entartete Schwingungsmode und eine 3-fach entartete Schwingungsmode (symmetrische Streckschwingung), d.h. 3 Schwingungen, mit unterschiedlichen Auslenkungsmustern aber gleicher Frequenz (asymmetrische Streckschwingung).

Wie wir die Auslenkungsmuster "berechnen" können, das kommt morgen!

3.2.6 Anwendungsbeispiel: Normalschwingungen im Methan, vollständig

1. Punktgruppe des Moleküls bestimmen: Methan T_d -Symmetrie
2. Charaktere von Darstellung Γ aller Atomauslenkungen bestimmen
Koordinaten für Auslenkung geschickt wählen (möglichst gleiches Koordinatensystem für alle Atome, Achsen in Hochsymmetrierichtung)



Aufstellen von Γ bzgl. der gewählten Auslenkungen, aber man braucht nur die Charaktere $\chi(\Gamma)$ bzgl. der Klassen

Man muss sich die Frage stellen, welche Koordinaten gehen in sich selbst (ganz/anteilig) über. Denn nur diese tauschen auf der Diagonalen von Γ auf.

T_d	$1E$	$8C_3$	$6S_4$	$3C_2$	$6\sigma_d$
Γ	15	0	-1	-1	3
Dim. des Problems	nur C \rightarrow C $H_1 \rightarrow H_1$	nur C	nur C	C und 2H	
	$x \rightarrow z$	$x \rightarrow y$	$x \rightarrow x$	$x \rightarrow y$	
	$y \rightarrow x$	$y \rightarrow -x$	$y \rightarrow -y$	$y \rightarrow -x$	
	$z \rightarrow y$	$z \rightarrow -z$	$z \rightarrow -z$	$z \rightarrow z$	

3 Anwendung der Gruppentheorie für Molekülschwingungen

3. Γ "ausreduzieren" nach IRREPs von T_d

T_d	$1E$	$8C_3$	$6S_4$	$3C_2$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	1	-1
E	2	-1	0	2	0
T_1	3	0	1	-1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1
Γ	15	0	-1	-1	3

$$n_{A_1} = \frac{1}{24}(15 \cdot 1 \cdot 1 + 0 \cdot 1 \cdot 8 + (-1) \cdot 1 \cdot 6 + (-1) \cdot 1 \cdot 3 + 3 \cdot 1 \cdot 6) = 1$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{24}(15 + 6 - 3 - 18) = 0$$

$$n_E = \frac{1}{24}(30 - 6) = 1$$

$$n_{T_1} = \frac{1}{24}(45 - 6 + 3 - 18) = 1$$

$$n_{T_2} = \frac{1}{24}(45 + 6 + 3 - 18) = 3$$

$$\Rightarrow \Gamma = A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 3T_2$$

4. Anwenden des Theorems von Wigner:

$$A_1 \rightarrow 1 \omega_i \quad 1\text{-fach}$$

$$E \rightarrow 1 \omega_i \quad 2\text{-fach}$$

$$T_1 \rightarrow 1 \omega_i \quad 3\text{-fach}$$

$$3T_2 \rightarrow 3 \omega_i \quad 3\text{-fach}$$

\Rightarrow 6 verschiedene Frequenzen, aber enthalten $\omega_i = 0$ für die Translation und $\omega_i = 0$ für die Rotation des gesamten Moleküls

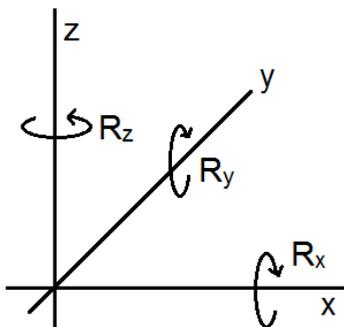
5. Bestimmen, welche IRREPS den Translationen/Rotationen entsprechen:

Einfachste Möglichkeit: Nachsehen in Charaktertafeln:

Translation wird mit (x, y, z) bezeichnet

Rotation wird mit (R_x, R_y, R_z) bezeichnet Für T_d gilt

T_d	$1E$	$8C_3$	$6S_4$	$3C_2$	$6\sigma_d$	
Γ_{Trans}	3	0	-1	-1	1	$\hat{=} T_2$
Γ_{Rot}	3	0	1	-1	-1	$\hat{=} T_1$



Translation transformiert wie $T_2 \Rightarrow$ eine der 3 ω_i zu T_2 ist Null

Rotation transformiert wie $T_1 \Rightarrow \omega_i$ zu T_1 ist Null

Andere Möglichkeit: Charaktere für Translation und Rotation "ausrechnen" mit Koordinatensystem nur Schwerpunkt (d.h. für Methan im C-Atom)

6. Aufteilung der reinen Schwingungsmoden (nur Vibrationen) auf die IRREPs (IRREPs für Translation und Rotation abziehen)

$$\Gamma = A_1 \oplus E \oplus 2T_2$$

3.2.7 Normalschwingungen in Gruppe-Untergruppe Beziehung

Ein Molekül gehört zur Punktgruppe G . Durch Substitution (oder andere äußere Effekte, Felder,...) wird die Symmetrie im Molekül verringert zur Untergruppe H von G .

\Rightarrow Die Entartung die in G auftritt, kann in H aufgehoben werden, indem man Γ_G^μ nach Γ_H ausreduziert.

Bsp.: Methan (nur Schwingungen): $\Gamma = A_1 \oplus E \oplus 2T_2$

Beim Substituieren eines H mit F ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{F}$) erniedrigt sich die Symmetrie von T_d nach C_{3v}

$\rightarrow T_2$ muss in C_{3v} aufspalten, da es in C_{3v} keine 3-dim. IRREPs gibt.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
T_2	3	0	1
$\Rightarrow T_2 = A_1 \oplus E$			

\Rightarrow 3-fach entartete Schwingung in T_d spaltet in eine 1-fach entartete und eine 2-fach entartete auf

3 Anwendung der Gruppentheorie für Molekülschwingungen

3.1 Normalschwingungen (physikalischer Hintergrund)

3.2 Mathematische Grundlagen B: Darstellungstheorie

3.2.7 Symmetrie adaptierte Basisvektoren

Kann man auch über die Auslenkungsmuster etwas mit Gruppentheorie lernen?

Definition: Auslenkungsmuster der Normalschwingungen, d.h. Eigenvektoren des Problems werden "Symmetrie adaptierte Basisvektoren" (SABV) genannt.

Es besteht die Möglichkeit die SABV zu IRREP $\Gamma^{(\mu)}$ zu berechnen, ohne Transformationsmatrix U zu berechnen

Vorgehensweise:

1. SABV zu IRREP $\Gamma^{(\mu)}$:

$$\vec{D} \sim \sum_{R \in G} \chi_{\mu}(R) R \vec{d}$$

R : Symmetrieoperation der Punktgruppe

\vec{d} : beliebiger Basisvektor

$R\vec{d}$: Symmetrieoperation angewandt auf \vec{d}

$\chi_{\mu}(R)$: Charakter der IRREP $\Gamma^{(\mu)}$ zu R

2. Nachteil: Die so erhaltenen SABV sind nicht mehr orthonormal zueinander \Rightarrow anschließende Orthonormalisierung, falls orthonormale SABV nötig

Bsp.: Auslenkungsmuster der Normalmoden von H_2O in C_{2v} :

1. Aufstellen der Darstellung Γ aller Auslenkung aller Atome (in H_2O 9-dimensional)

3 Anwendung der Gruppentheorie für Molekülschwingungen

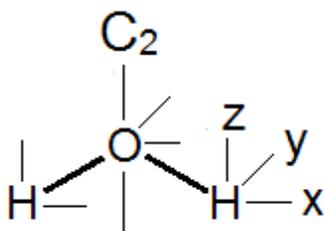


Figure 3.1: Kartesische Koordinaten, die zur Aufstellen der Darstellung aller Auslenkungen verwendet werden.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(x, z)$	$\sigma_v(y, z)$	
A_1	1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	
B_2	1	-1	-1	1	
Γ	9	-1	3	1	
Γ_{Trans}	3	-1	1	1	$= A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$
Γ_{Rot}	3	-1	-1	-1	$= A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$
Γ_{Vib}	3	1	3	1	$= 2A_1 \oplus B_1$

2. Translation- und Rotation-Darstellung von 9-dim Γ abziehen, der Rest beschreibt die "echten" Schwingungen, diese Darstellung nach IRREPs ausreduzieren
3. Zum Bestimmen der SABV sind die kartesischen Koordinaten schlecht geeignet, da sie nur in Kombination eine Bindungslänge- oder Bindungswinkeländerung anzeigen. Wahl eines geeigneten Koordinatensystems (nur 4 Auslenkungsvektoren nötig, da man für die Überlegung das O fest halten kann und die Auslenkung in y-Richtung nicht die Bindungsparameter ändert).

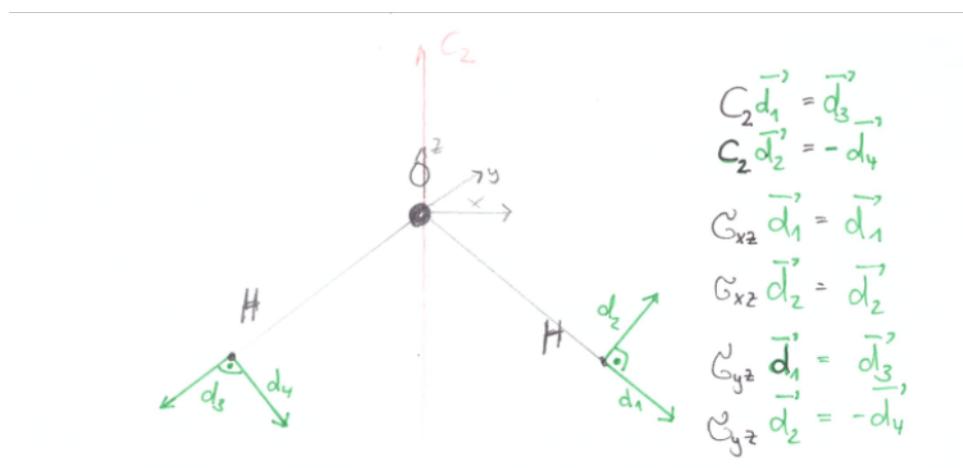


Figure 3.2: Koordinatenwahl, die den Effekt auf Bindungslänge und Bindungswinkel am besten reflektieren

4. Anwenden der Formel für SABV

a) Wo transformieren die Symmetrieoperationen die einzelnen Vektoren hin.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(x, z)$	$\sigma_v(y, z)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
Rd_1	d_1	d_3	d_1	d_3
Rd_2	d_2	$-d_4$	d_2	$-d_4$

b) Ergebnisse mit den Charaktere der Schwingungs-IRREPs multiplizieren

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(x, z)$	$\sigma_v(y, z)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
$\chi(A_1)Rd_1$	d_1	d_3	d_1	d_3
$\chi(A_1)Rd_2$	d_2	$-d_4$	d_2	$-d_4$
$\chi(B_1)Rd_1$	d_1	$-d_3$	d_1	$-d_3$
$\chi(B_1)Rd_2$	d_2	d_4	d_2	d_4

c) Einzelne Beiträge aufaddieren:

1. $D_{A_1}(d_1) \sim d_1 + d_3 + d_1 + d_3 \sim d_1 + d_3$ symmetrische Streckschwingung
2. $D_{A_1}(d_2) \sim d_2 - d_4 + d_2 - d_4 \sim d_2 - d_4$ Biegeschwingung
3. $D_{B_1}(d_1) \sim d_1 - d_3 + d_1 - d_3 \sim d_1 - d_3$ asymmetrische Streckschwingung
4. $D_{B_1}(d_2) \sim d_2 + d_4 + d_2 + d_4 \sim d_2 + d_4$ Keine Schwingung: Rotation des Moleküls um y-Achse.

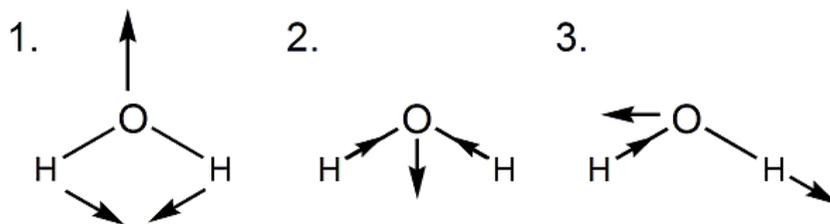


Figure 3.3: Auslenkungsmuster der Normalschwingungen des Wassermoleküls (1. Biegeschwingung, 2. sym. Streckschwingung, 3. asym. Streckschwingung, die Schwingung des O-Atoms ist so eingezeichnet, dass der Schwerpunkt des Moleküls in Ruhe bleibt.)

4 Symmetriebetrachtungen in der Spektroskopie: Auswahlregeln

Können wir mit Hilfe der Gruppentheorie auch etwas über spektroskopische Übergänge aussagen?

Bis jetzt Charakterisierung der Zustände nach den IRREPs der zugrundeliegenden Punktgruppe. Spektroskopie braucht immer einen Übergang von einem Zustand in den nächste.

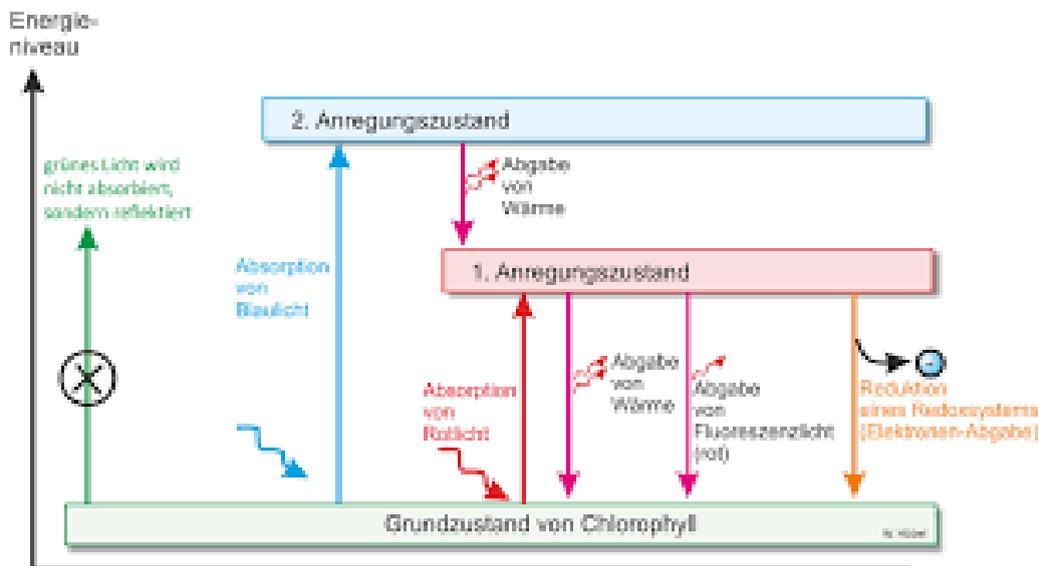


Figure 4.1: Beispiel der Anregung eines Systems mit Licht: Photosynthese (UV/Vis-Spektroskopie)

Was benötigen wir zur Beschreibung eines Übergangs:

- Ausgangszustand $\langle \psi_1 |$
- Endzustand $|\psi_2\rangle$
- Wechselwirkung = Anregungsoperator A
- Beschreibung der Anregung mit Matrixelement

$$A_{12} = \int \psi_1^*(\vec{r}) \hat{A} \psi_2(\vec{r}) d^3r = \langle \psi_1 | A | \psi_2 \rangle$$

4 Symmetriebetrachtungen in der Spektroskopie: Auswahlregeln

- “Fermi’s goldenen Regel” (zusätzlich muss natürlich die Anregungsenergie stimmen)

Auswertung des Übergangsmatrixelements nach gruppentheoretischen Überlegungen.

4.1 Mathematische Grundlagen C: Symmetrie von Produktfunktionen

Matrixelemente:

$$A_{12} = \int \psi_1^*(\vec{r}) \hat{A} \psi_2(\vec{r}) d^3r = \langle \psi_1 | A | \psi_2 \rangle$$

$\psi_1^*(\vec{r})$: System im Zustand 1

\hat{A} : Wechselwirkung/Operator

$\psi_2(\vec{r})$: System im Zustand 2

Satz: Wenn sich Funktionen nach IRREP $\Gamma^{(\mu)}$ transformieren, dann transformiert sich das Produkt der Funktionen wie das Produkt der IRREPs. Der Charakter des Produkts der IRREPs ist das Produkt der Charaktere.

$$\Gamma = \Gamma^{(\mu)} \otimes \Gamma^{(\nu)} \Rightarrow \chi_\Gamma = \chi_\mu \cdot \chi_\nu$$

Erwartungswerte werden immer über Integrale über den ganzen Raum berechnet, daher eine Bemerkung zu Integralen:

Bemerkung: Integrale über den gesamten Raum sind nur dann von Null verschieden, wenn der Integrand die total symmetrische IRREP der Gruppe enthält.

Hilfreiche Rechenregeln zur Berechnung von Produkten mit IRREPs

- Produkt mit total symmetrischer IRREP ist wie Multiplikation mit 1
- Produkt einer Darstellung mit sich selbst enthält immer A_1 (die total symmetrische IRREP)

Beispiel: Produktfunktionen in C_{3v} :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	
$A_1 \otimes A_1$	1	1	1	$\hat{=} A_1$
$A_1 \otimes A_2$	1	1	-1	$\hat{=} A_2$
$A_1 \otimes E$	2	-1	0	$\hat{=} E$
$A_2 \otimes A_2$	1	1	1	$\hat{=} A_1$
$A_2 \otimes E$	2	-1	0	$\hat{=} E$
$E \otimes E$	4	1	0	$\hat{=} E \oplus A_1 \oplus A_2$

Zusammenfassung:

Die Anwendung der Gruppentheorie kann für alle Matrixelemente, die in der Quantenmechanik auftreten, angewendet werden. Es ist egal, welche Art von Zuständen wir betrachten oder welche Anregung.

4.2 Auswahlregeln für Schwingungsspektroskopie

Bei der Schwingungsspektroskopie sind die Zustände die Schwingungszustände eines Moleküls (Normalmoden), die Anregung erfolgt mit elektromagnetischer Strahlung meist im IR-Bereich.

Vorgehensweise:

- Bestimmen der IRREPs, nach denen die Schwingungszustände transformieren.
Der Schwingungsgrundzustand transformiert immer nach der total symmetrischen IRREP.
- Bestimmen der IRREP des Anregungsoperators:
Wie beschreibt man Wechselwirkung von el.-magn. Welle (=Strahlung) mit dem System?

Annahmen und ihre Auswirkung:

- WW mit elektrischen Feld ist sehr viel größer als WW mit magnischen Feld
- Licht als kleine Störung des Systems
⇒ Energie entwickeln nach elektrischen Feld $\vec{\epsilon}$

$$E(\vec{\epsilon}) = E(0) + \sum_{k=1}^3 \underbrace{\frac{\partial E}{\partial \epsilon_k}}_{\mu_k} \Big|_0 \cdot \epsilon_k + \frac{1}{2} \sum_{k,k'=1}^3 \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_k \partial \epsilon_{k'}}}_{\alpha_{kk'}} \Big|_0 \cdot \epsilon_k \epsilon_{k'} + \dots$$

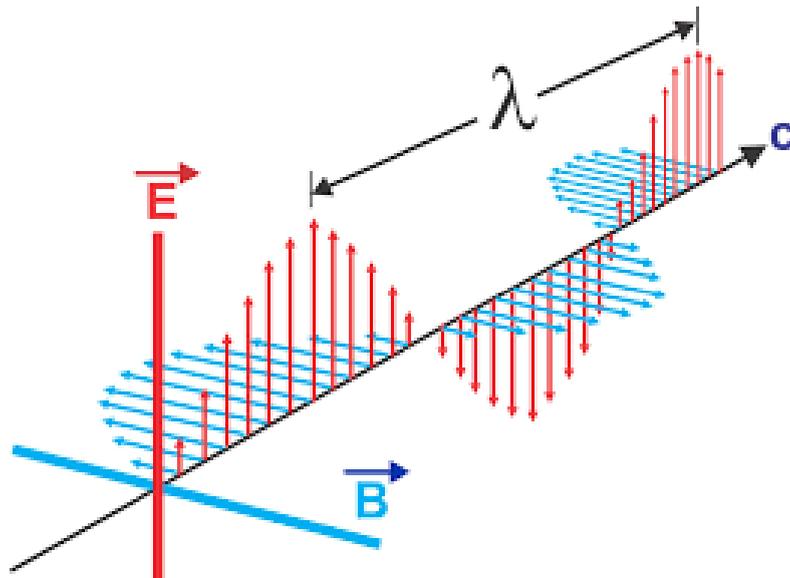


Figure 4.2: Darstellung einer elektro-magnetischen Welle mit Wellenlänge λ , im Vakuum ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit die Lichtgeschwindigkeit c

$\vec{\mu} = (\mu_x, \mu_y, \mu_z)$: Dipolmoment

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \text{Polarisierbarkeitstensor}$$

3. Transformationsverhalten von Anregungsoperatoren:

Dipoloperator transformiert wie Translation

Die einzelnen Komponenten des Polarisierbarkeitstensor transformiert

wie x^2, y^2, z^2 (Diagonalelemente),

wie xy, xz, yz (Nichtdiagonalelemente)

\Rightarrow Die Richtung des eingestrahlten elektrischen Feldes (Polarisation) ist wichtig für die Symmetriestimmung des Operator.

4. Dreier-Produkt aus den IRREPs der beiden Zustände bilden und der Anregung bilden und ausreduzieren.

Enthält dieses Produkt die total symmetrische Darstellung: Übergang erlaubt

Enthält dieses Produkt die total symmetrische Darstellung nicht: Übergang verboten

5. Bei erlaubten Dipolübergängen spricht man von **IR-aktiv**

Bei nicht-erlaubten Dipolübergängen, aber erlaubten Polarisationsübergängen spricht man von **Raman-aktiv**

Beispiel: Auswahlregeln für Vibrationsspektrum von Methan (T_d):

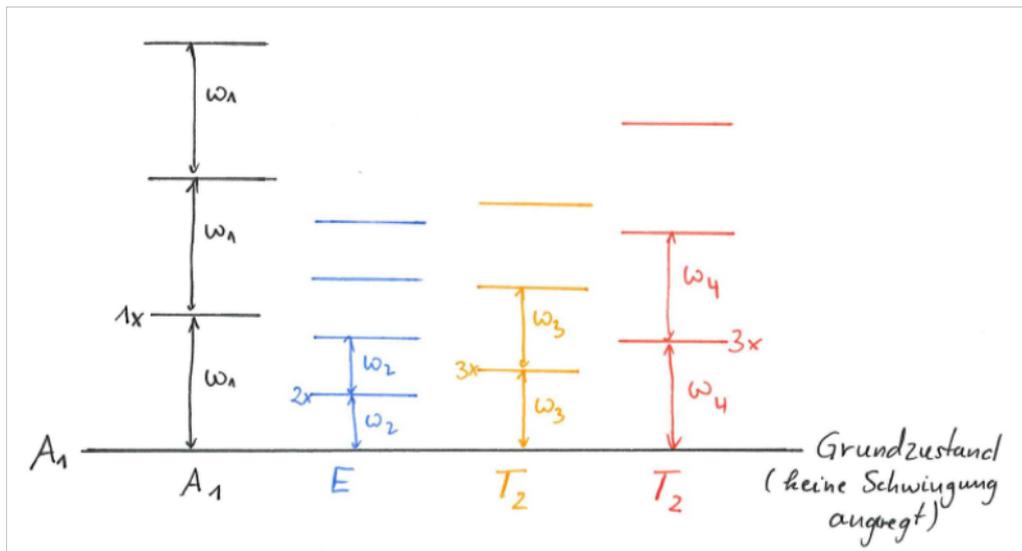


Figure 4.3: Mögliche Schwingungen in Methan, Abstand der Schwingungsniveaus willkürlich.

- Schwingungszustände transformieren bezüglich bestimmter IRREPs der Punktgruppe, hier A_1, E, T_2, T_2 .
- Energetische Anordnung willkürlich, kann nicht gruppentheoretisch bestimmt werden.
- IR erlaubte Übergänge ? : Wechselwirkung $\vec{\mu}$ transformiert wie T_2
- Dreierprodukt mit Schwingungsgrundzustand A_1 bilden

$$A_1 \otimes T_2 \otimes \text{IRREP der Schwingungsmode}$$

- $A_1 \otimes T_2 \otimes A_1 = T_2 \Rightarrow$ nicht A_1 , IR verboten
- $A_1 \otimes T_2 \otimes E = T_1 \oplus T_2 \Rightarrow$ nicht A_1 , IR verboten
- $A_1 \otimes T_2 \otimes T_2 = A_1 \oplus \dots \Rightarrow$ enthält A_1 , IR erlaubt (IR aktiv)
- von den 4 möglichen Schwingungsanregungen sind nur 2 (die nach T_2 transformieren) IR-aktiv, die anderen beiden sind nur Raman-aktiv.
- bei den Raman-aktiven kann man jetzt noch ausrechnen, welche Polarisation das Licht haben muss.