Spektroskopie 08.12.2016

Folien
Stichwort: Normalmodenanalyse
CO_2 • Klimawandel
• als neue Kohlenstoffquelle
(CO_2 aktivieren)
- Dissoziation
- heiß machen

Potentialhyperfläche
Reaktionskoordinate = Weg minimaler Energie
≠ über Normalmode

Q_1 führt zur Dissoziation; Q_3 führt nicht zur Dissoziation

Konzept der Normal~~sch~~moden hat seine Grenzen → Dissoziation
eventuell Übergang zum Konzept der lokalen Schwingung
(beschreibt Anharmonizität)

<u>Symmetrie in der Schwingungsspektroskopie</u>

z.B. H_2O $3N-6=3$ Normalschwingungen

Eigenschaften? IR-aktiv?

→ Symmetrie: Charaktertafel
(Punktgruppe?)

Spektroskopie 08.12.2016

Folien

Stichwort: Normalmodenanalyse

CO_2
- Klimawandel
- als neue Kohlenstoffquelle
  (CO_2 aktivieren)
  - Dissoziation
  - heiß machen

Potentialhyperfläche

Reaktionskoordinate = Weg minimaler Energie

≠ über Normalmode

Q_1 führt zur Dissoziation; Q_3 führt nicht zur Dissoziation

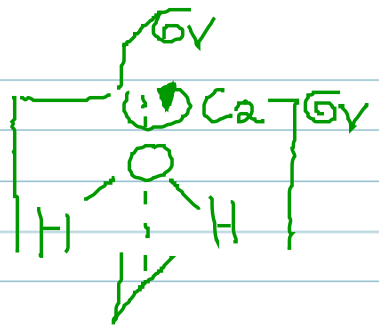
Konzept der Normal~~…~~moden hat seine Grenzen → Dissoziation
eventuell Übergang zum Konzept der Lokalen Schwingung
(beschreibt Anharmonizität)

<u>Symmetrie in der Schwingungsspektroskopie</u>

z.B. H_2O $3N-6=3$ Normalschwingungen

Eigenschaften? IR-aktiv?

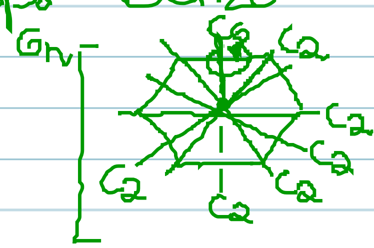
→ Symmetrie: Charaktertafel
(Punktgruppe?)



→ C_{2v}

Rotationsachsen
Spiegelebenen
Nomenklatur

Bsp. Benzol



→ D_{6h}

Diskussion der Symmetriecharaktere anhand von SO_2 (Folie)

p_S isolierbar → $\Gamma^{(1)}$ irreduzierbare Darstellung

Linearkombination führt zu Blockdiagonalen, wieder reduzierbar → $\Gamma^{(1)}$ & $\Gamma^{(1)'}$

$\Gamma^{(3)} = 2\Gamma^{(1)} + \Gamma^{(1)'}$

	E	C_2	σ_v	σ_v'
χ B_2	1	−1	−1	1
	1	−1	−1	1
A_2	1	1	−1	−1
	3	−1	−3	1

kondensierte Symmetrieinformation

Summe der Blockdiagonalen der Ursprungsmatrizen

A → 1 bei C_2
B → −1 bei C_2
E → Entartung
T → mehrfach entartet

} Komplexchemie Übergangsmetalle

Symmetrie Schwingungen ?

$$\boxed{\Gamma^{vib} = \Gamma^{3N} - \Gamma^{rot} - \Gamma^{trans}}$$

$H_2O \rightarrow$ 9D Problem
wesentliche Symmetrieinformation (Hauptdiagonale) = auf sich selbst abgebildet

	E	C_2	σ_v	σ_v'
$\Gamma^{3N} =$	9	−1	1	3

Welche Γ_{irr} in Γ^{3N} ?
Reduktionsformel:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R)\, \chi(R_i)\, C(R)$$

h: Ordnung wie viele Symmetrieelemente in der Punktgruppe
$\chi(R)$: Gesamtmatrix
$\chi(R_i)$: irreduzierbare Darstellung
$C(R)$: wie oft kommt der Charakter vor?

$$a\,\Gamma^{A1} = \frac{1}{4}\left[9 \cdot 1 \cdot 1 + (-1) \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot 1\right]$$

$= 3$ (= 3x in Gesamtmatrix enthalten)

$$a\,\Gamma^{A2} = \frac{1}{4}\left[9 \cdot 1 \cdot 1 + (-1) \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 3 \cdot (-1) \cdot 1\right]$$

$= 1$

$a\Gamma^{B1} = \frac{1}{4}[\quad]$

$= 2$

$a\Gamma^{B2} = \frac{1}{4}[\quad]$

$= 3$

Spalte nach den Zahlen: T / R
Translation / Rotation
(abziehen von Γ^{3N})

$\Gamma^{3N} = 3\Gamma^{A1} + \Gamma^{A2} + 2\Gamma^{B1} + 3\Gamma^{B2}$

$\Gamma^{rot} = \Gamma^{A2} + \Gamma^{B1} + \Gamma^{B2}$

$\Gamma^{trans} = \Gamma^{A1} + \Gamma^{B1} + \Gamma^{B2}$

$\Rightarrow \Gamma^{vib} = 2\Gamma^{A1} + \Gamma^{B2} = 2a_1 + b_2$
3 Rassen → 3 Normalschwingungen

<u>IR-Aktivität?</u>

$(\mu_z)_{v'v''} = \int \psi^{*'} \overset{A_1}{\mu_z} \psi'' d\tau \neq 0$

A_1 Translation A_1
was passiert in x, y, z?

$\underbrace{A_1 A_1 A_1}_{A_1} \neq 0$
totalsymmetrische Rasse

Grundzustand v=0 bildet sich auf sich selbst ab

$\underbrace{B_2 \; A_1 \; A_1}_{B2} = 0$ in z-Richtung

$$\underbrace{B_2 \; B_2 \; A_1}_{A_1} \neq 0 \quad \text{für } (\mu_y)_{v'v''}$$

allgemein: keine Polarisationsspektroskopie, deshalb heißt Translationsbeitrag automatisch IR-Aktivität

Grund-, Ober-, und Kombinationsschwingung

$$\underbrace{\underset{(2\,\text{Quanten})}{A_1} \; B_2 \; A_1}_{B_2} = 0 \quad \text{für } (\mu_y)_{v'v''}$$

$\neq 0$ invariant zur Symmetrieoperation

Bsp. ν_2, ν_3 Kombination
$a_1, b_2 \Rightarrow B_2$

$$(\mu)_{v'v''} = \int \underbrace{\underset{B_2}{\psi^{*'}} \; \underset{B_2}{\mu} \; \underset{A_1}{\psi''}}_{A_1} \, d\tau \neq 0$$

IR-aktiv

Bsp.: NH_3
üben