

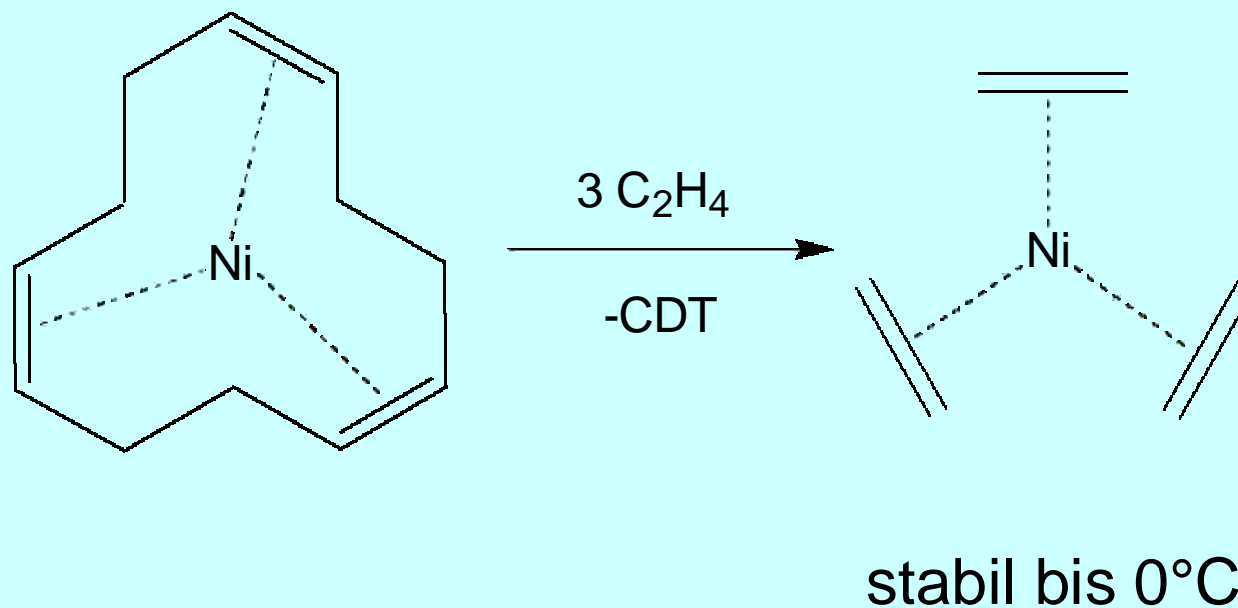
# Schwingungsspektroskopie

Infrarot (IR) &  
Raman

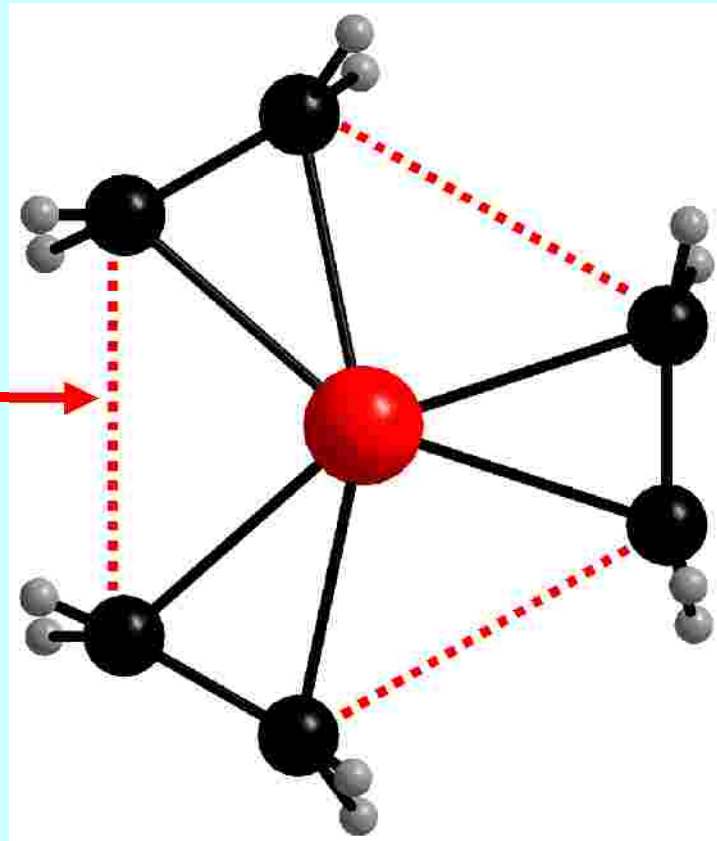
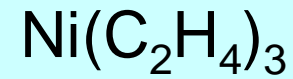
Teil II

## Beispiel: Ligand-Ligand-WW

Herstellung und Bedeutung von  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$



K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 620.



Ligand-Ligand-  
Wechselwirkung ?

$D_{3h}$ -Symmetrie

C und Metallatom  
in einer Ebene

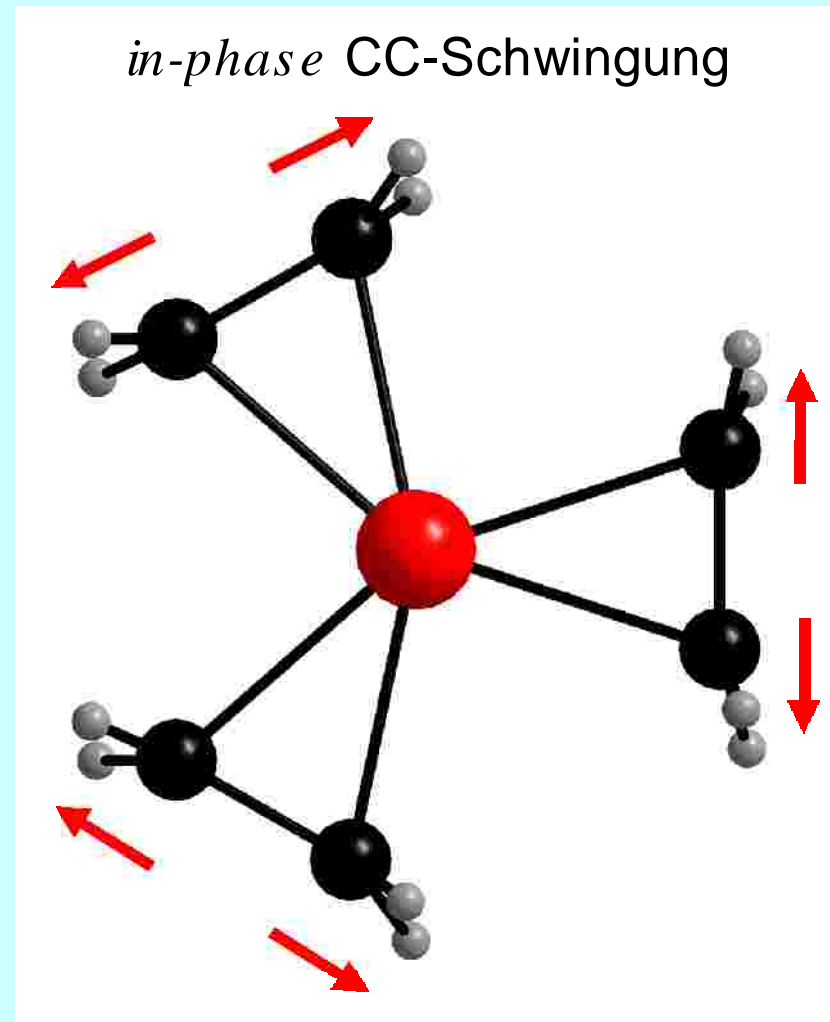
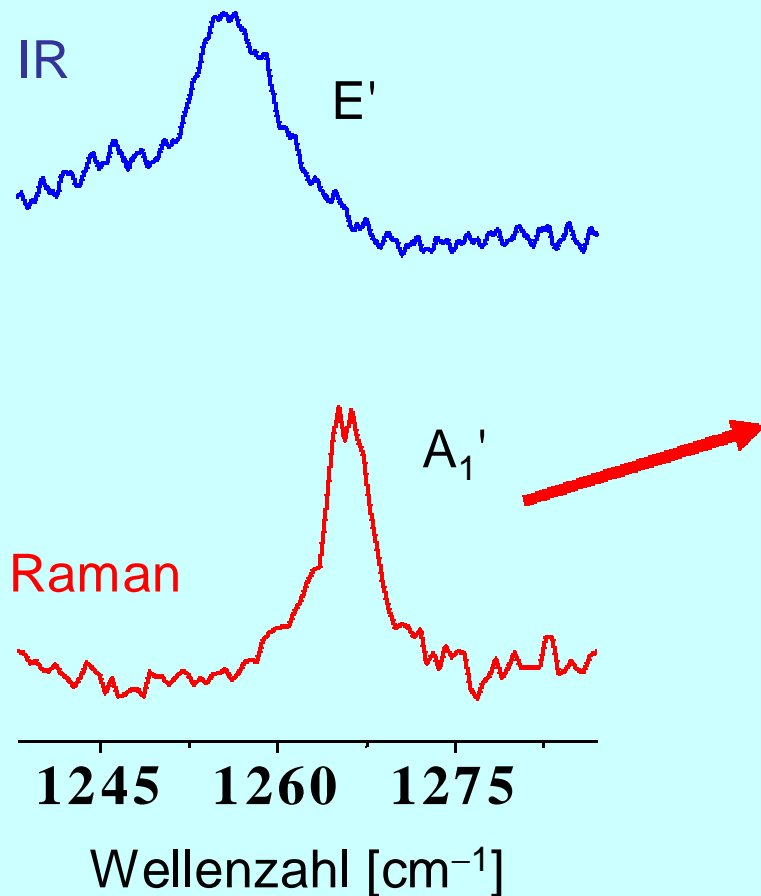
theoretischen Untersuchungen (Magnetstromdichte):

R. Herges, A. Papafilippopoulos,  
*Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4809.



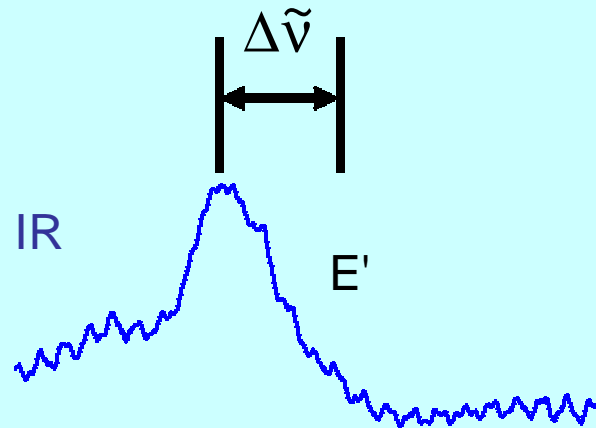
# Schwingungsspektroskopie: Bestimmung der *in-phase* CC-Schwingung (nur Raman aktiv) und der *out-of-phase* CC-Schwingungen (nur Raman-aktiv)

$\text{Pd}(\text{C}_2\text{D}_4)_3$  - matrixisoliert





## Quantifizierung der Wechselwirkung zwischen zwei $C_2D_4$ Liganden für $Pd(C_2D_4)_3$ (Bestimmung der Wechselwirkungs-Kraftkonstanten $f_{CC,CC}$ )

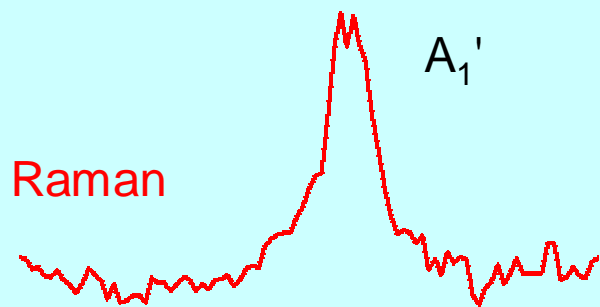


$$\frac{\Delta\tilde{\nu}}{3} = 130,3 \cdot \sqrt{\frac{2f_{CC,CC}}{m_C}}$$

$\Delta\tilde{\nu}$  in  $cm^{-1}$

$m_C$  in  $g\ mol^{-1}$

Wechselwirkungskraftkonstante  $f_{CC,CC}$  in  $N\ m^{-1}$



1245 1260 1275  
Wellenzahl [ $cm^{-1}$ ]

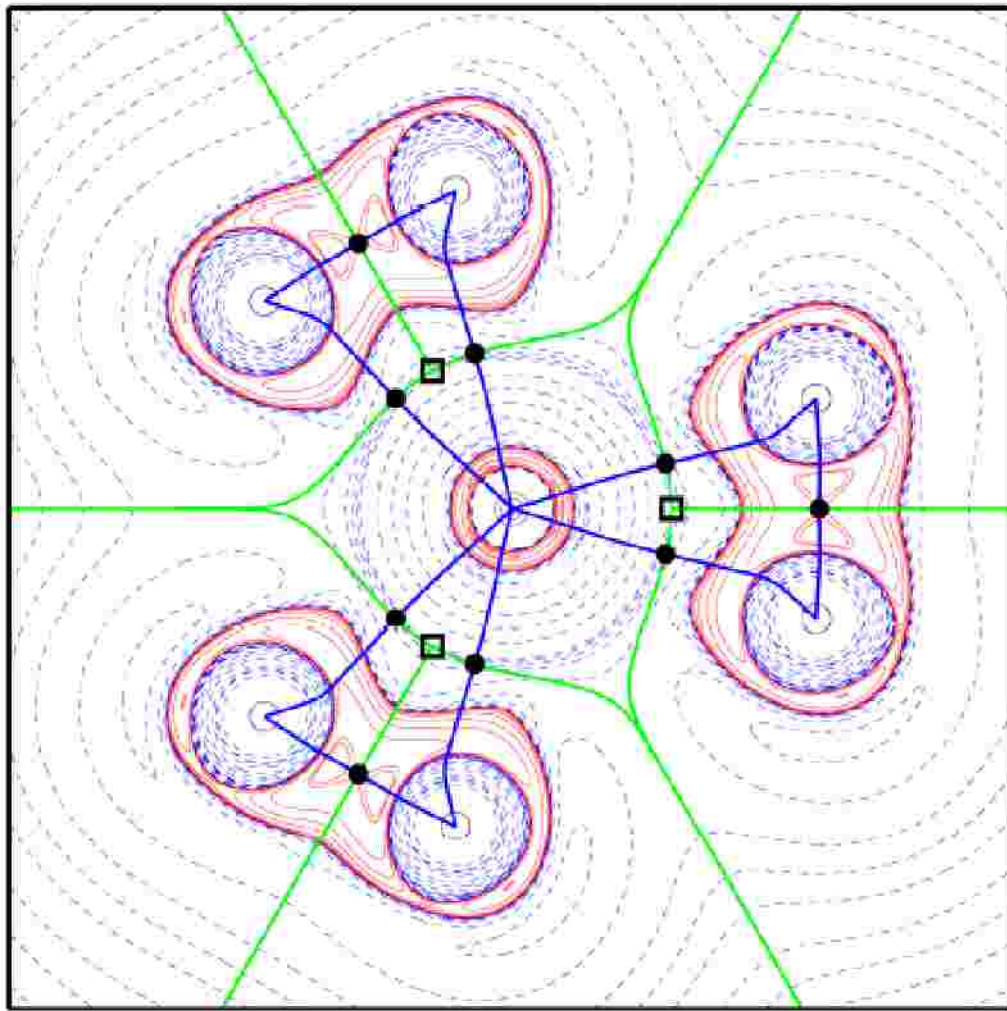
$$f_{CC,CC} = 2 \cdot 10^{-3}\ N\ m^{-1}$$

(zum Vergleich:  $76\ N\ m^{-1}$  in 1,3-Butadien)

Die Wechselwirkung zwischen den  $C_2H_4$ -Liganden  
ist sehr klein: keine „Homoaromatizität“



## Berechnung der Elektronendichteverteilung im $M(C_2H_4)_3$ ( $M = Ni, Pd, Pt$ )

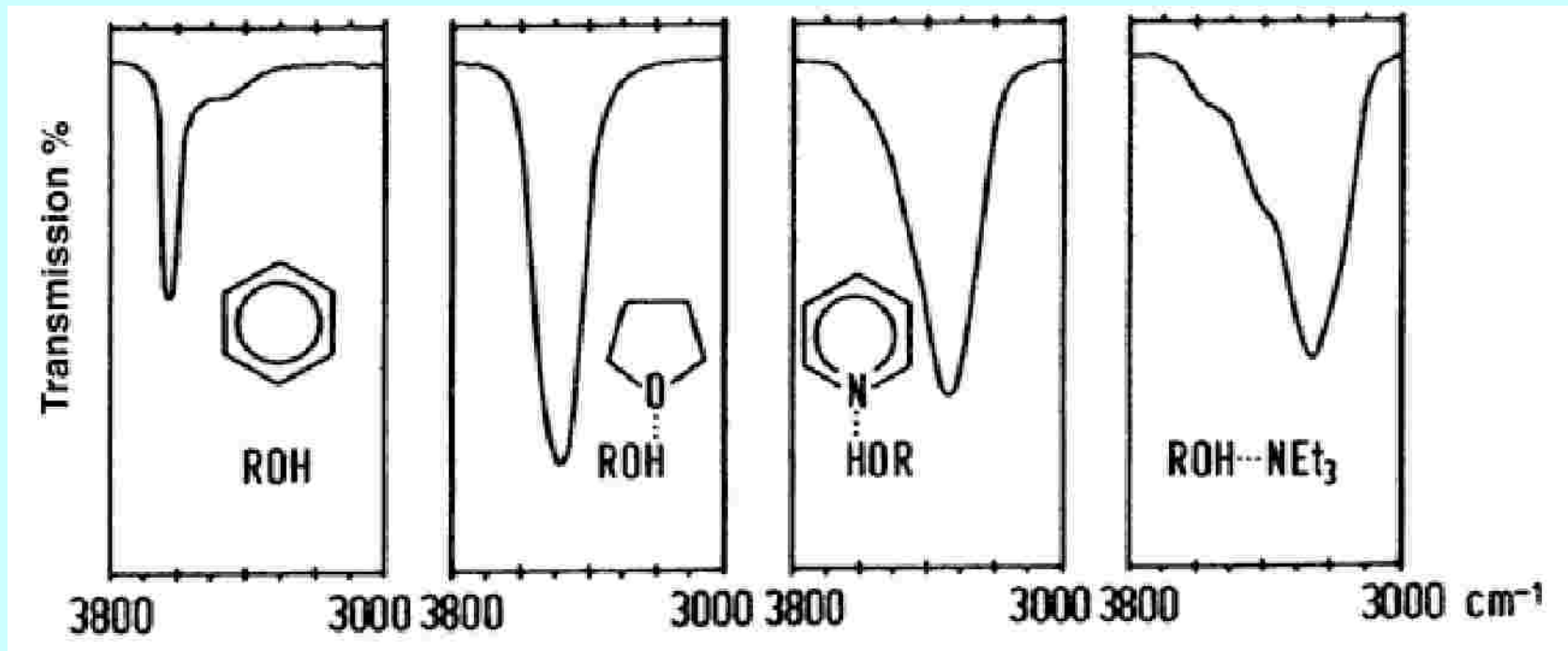


keine signifikanten  
Wechselwirkungen  
zwischen den  $C_2H_4$  Liganden;  
keine „Homoaromatizität“

Häufige Schwierigkeiten:

Einfluss der Umgebung auf  
die gemessene Wellenzahl

# Einfluss des Lösungsmittels auf die $\nu(\text{O-H})$ Streck-schwingung in Alkoholen



Starke Basen verschieben die  $\nu(\text{O-H})$  Streck-schwingung zu niedrigeren Wellenzahlen

# **Schwingungs-Rotations-Spektroskopie**

**Rotationsbanden können häufig nur in der Gasphase aufgelöst werden.**

**Ansonsten bewirken sie eine Verbreiterung der IR-Absorptionsbanden.**

## Schwingungs-Rotations-Spektroskopie

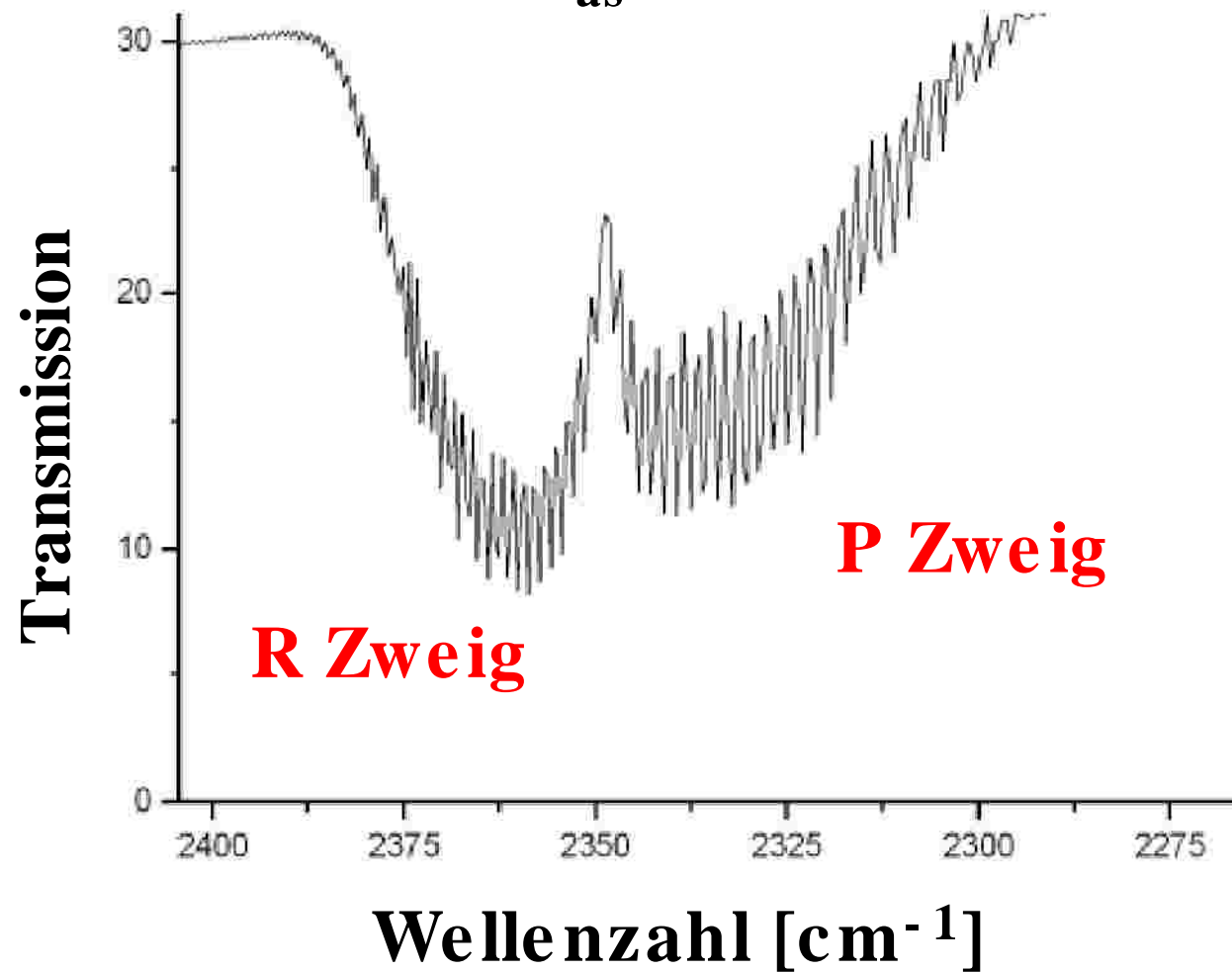
$$E_n = h \cdot c \cdot \omega_e \cdot \left( n + \frac{1}{2} \right) + h \cdot c \cdot B_n J(J+1)$$

$$\Delta n = \pm 1, \quad \Delta J = \pm 1$$

**$\Delta J = 0$  erlaubt wenn das Molekül ein elektrisches Winkelmoment besitzt (z.B. NO)**

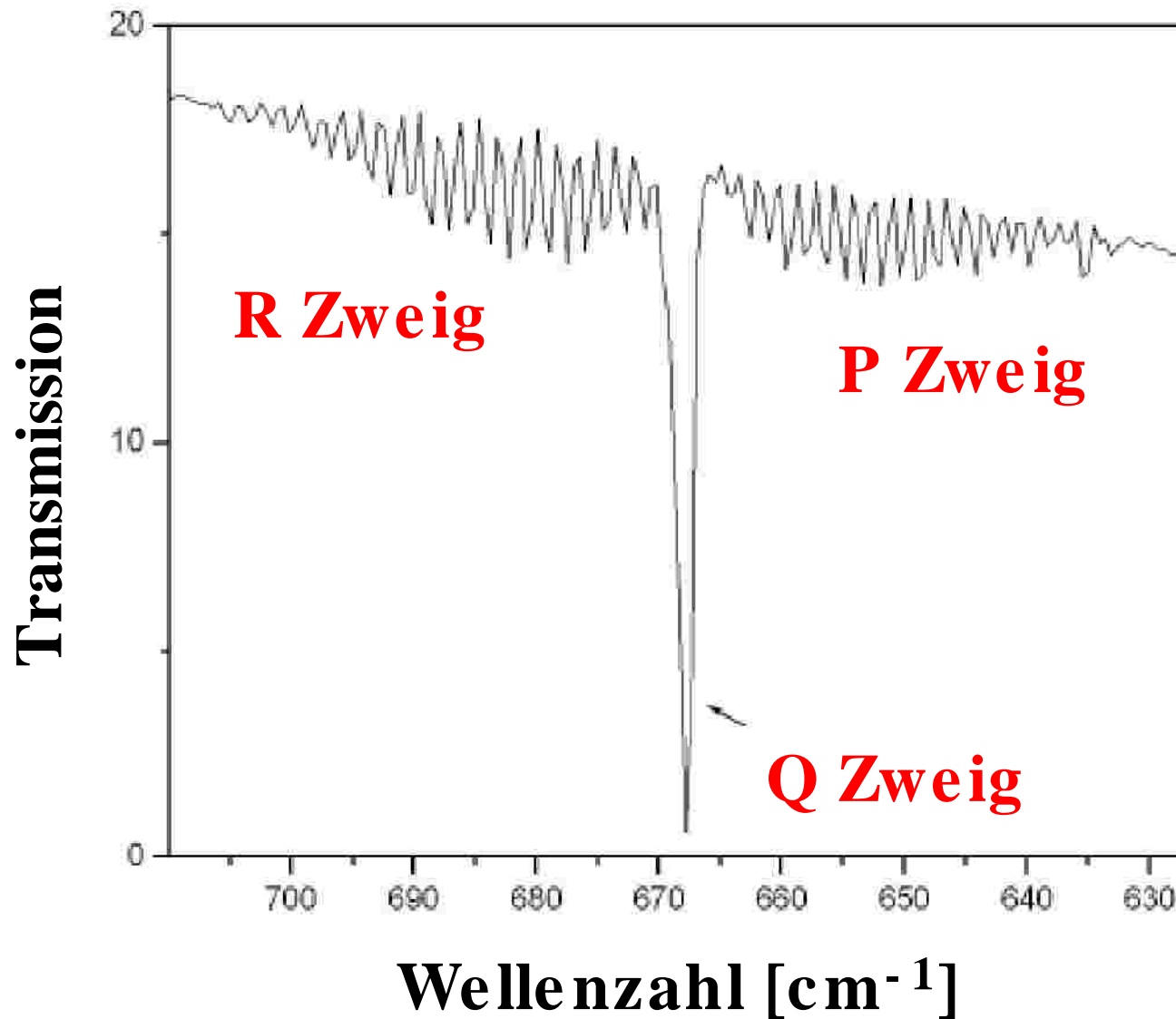
# Schwingungs-Rotations-Spektroskopie

asymmetrische CO Streckschwingung,  
 $n_{as}(\text{CO})$

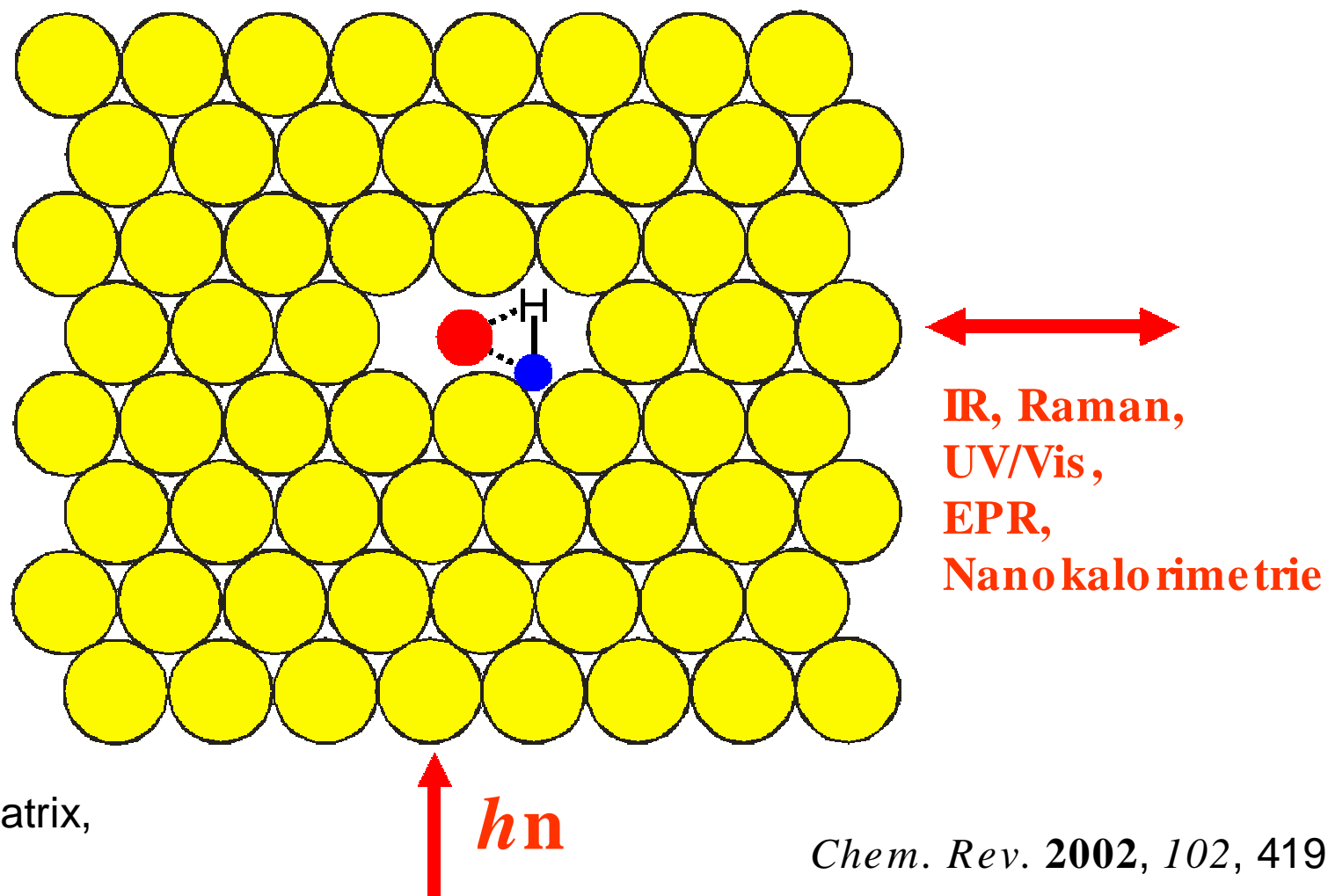


# Schwingungs-Rotations-Spektroskopie

## Deformationsmode von CO<sub>2</sub>

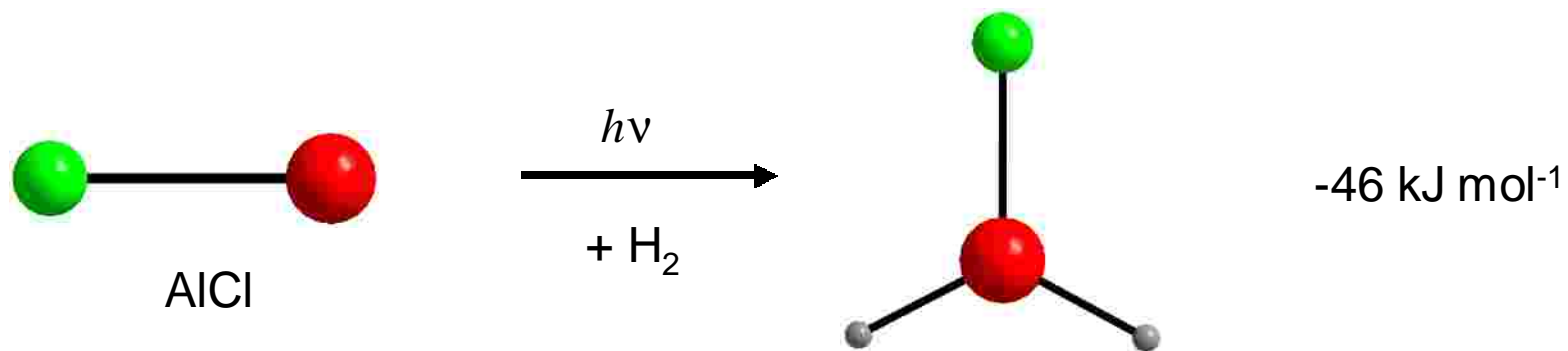


Matrixisolationstechnik: Messung reiner Schwingungsspektren,  
keine Rotationsverbreiterung

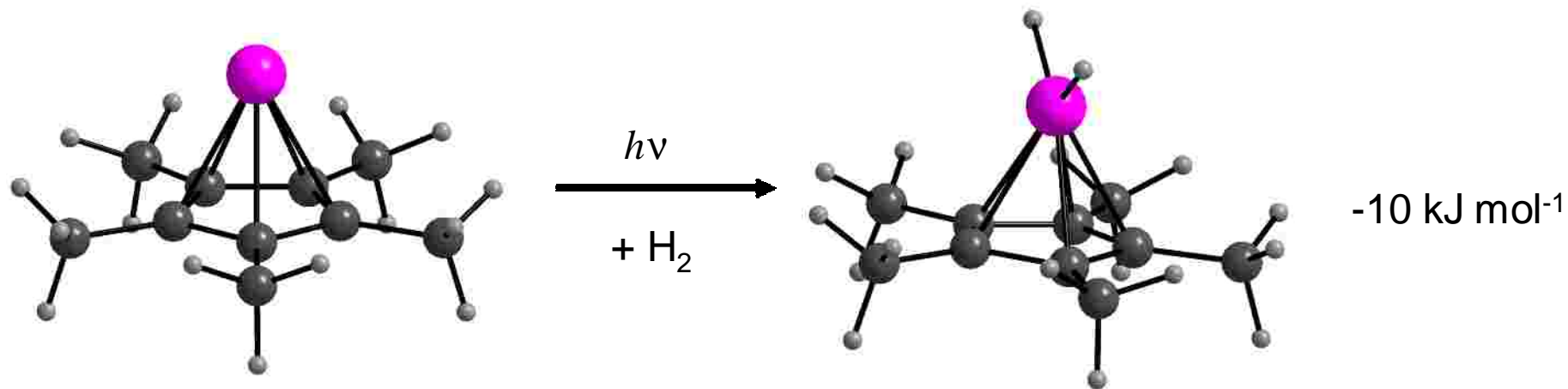


*Chem. Rev.* 2002, 102, 4191.

## Vergleich der Reaktivität von AlCp\* und AlCl

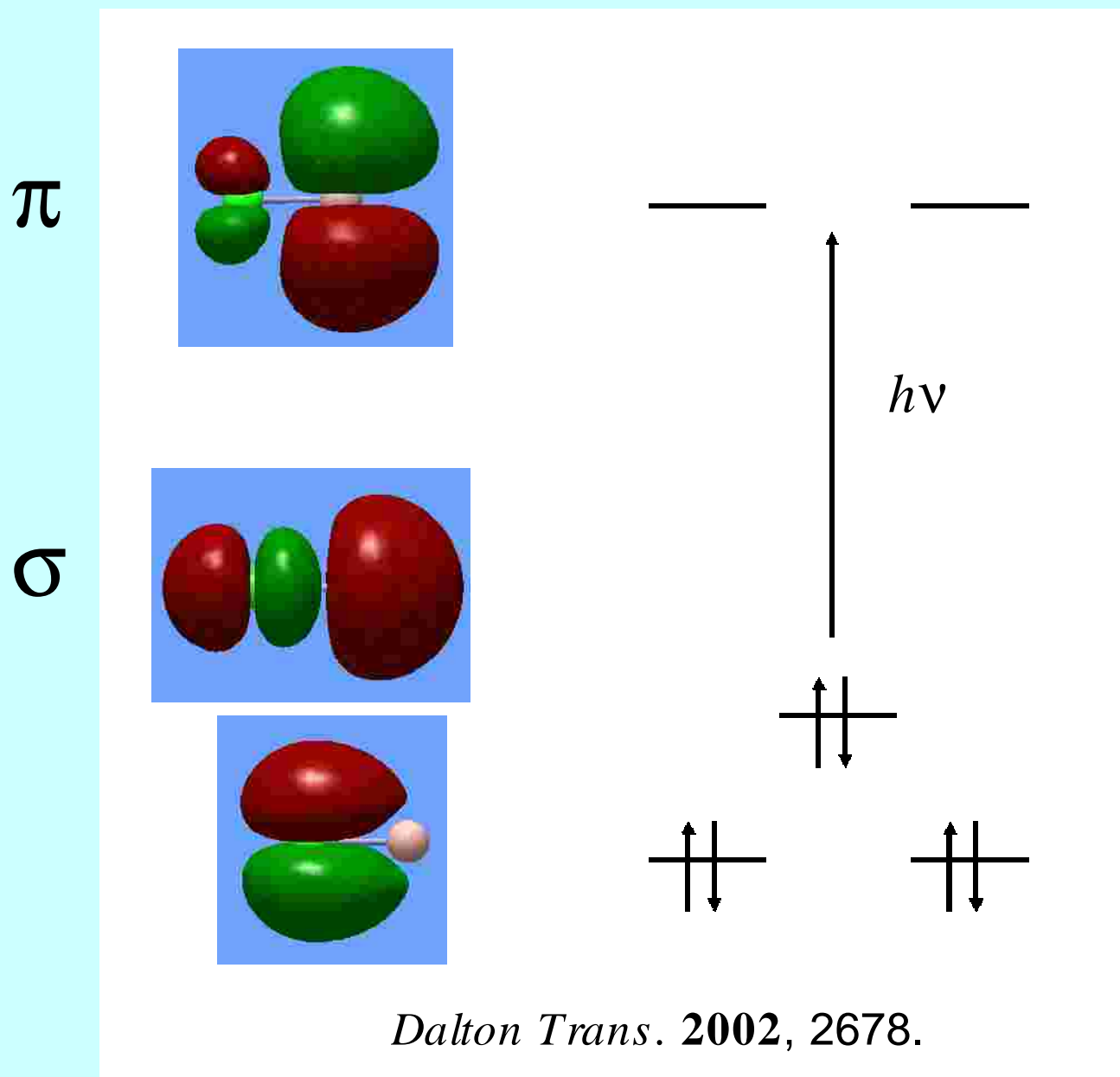


$\nu_{\text{as}}(\text{Al-H})$  1928.1 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{s}}(\text{Al-H})$  1915.9 cm<sup>-1</sup>

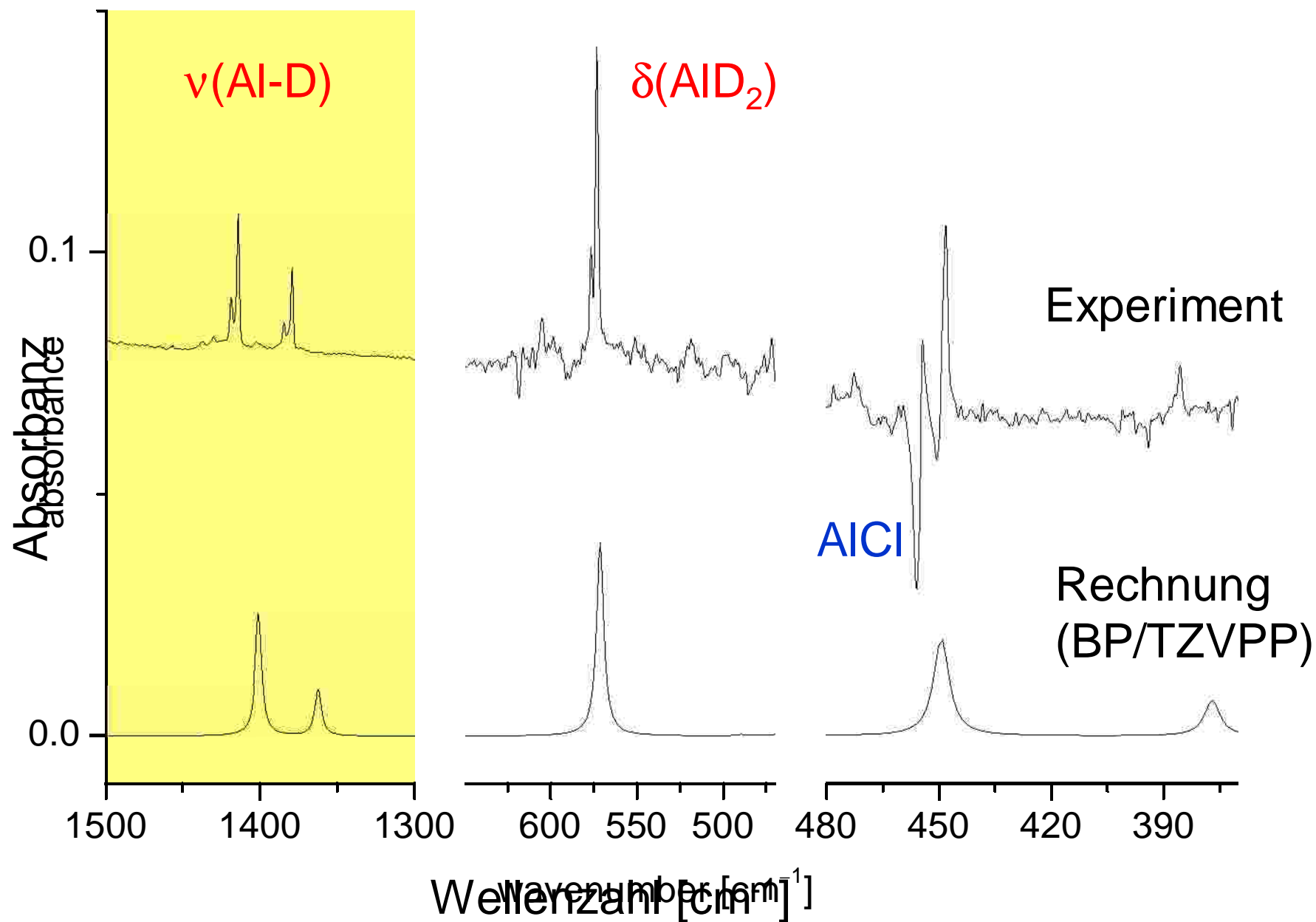


$\nu_{\text{as}}(\text{Al-H})$  1801.5 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{s}}(\text{Al-H})$  1773.7 cm<sup>-1</sup>

Mögliche Photochemie mit MX (M = Al, Ga oder In, X = Halogen)

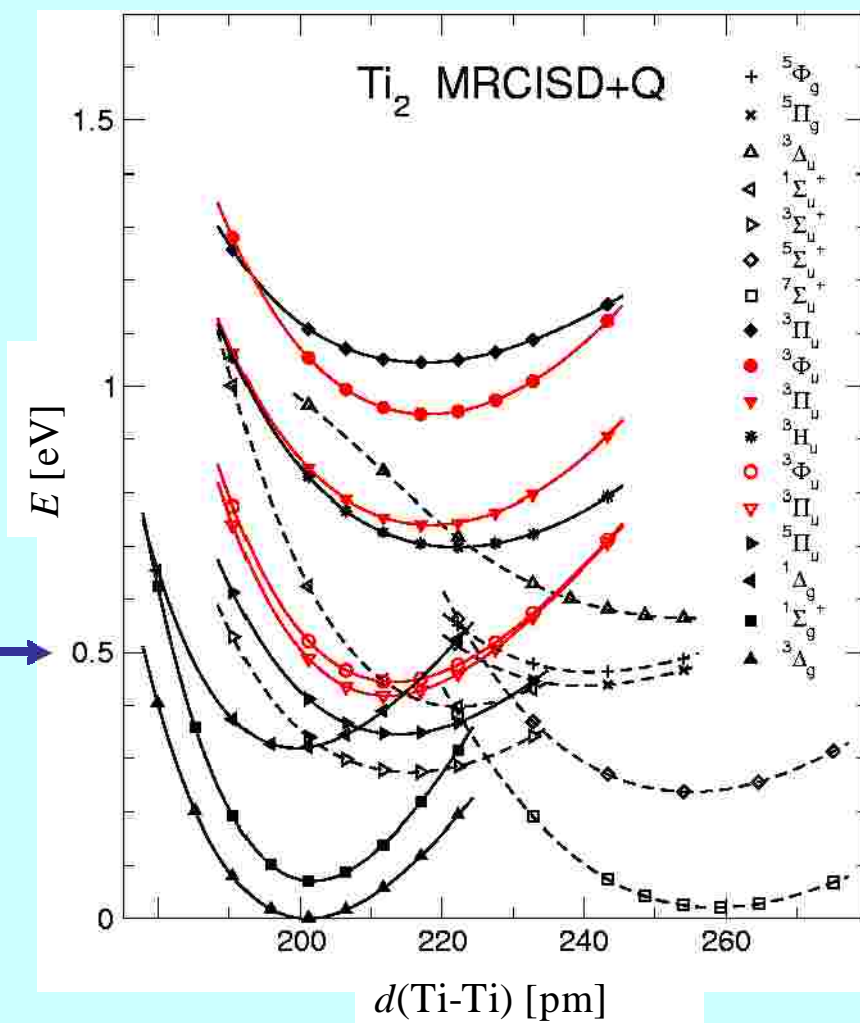


# IR-Differenzspektrum von $D_2AlCl$ isoliert in einer Ar Matrix

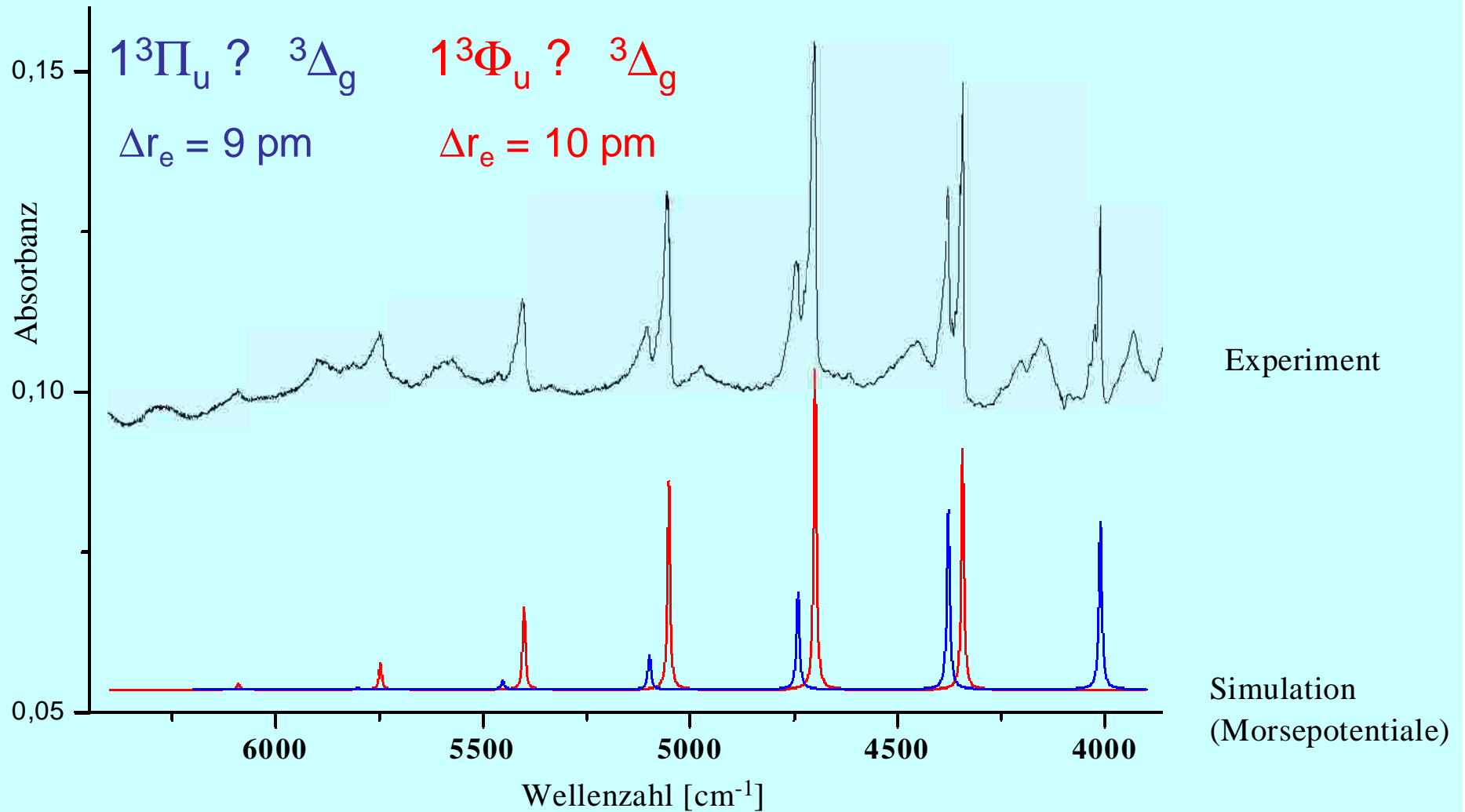


# Spektroskopie elektronisch angeregter Zustände: Ergebnis quantenchemischer CI-Rechnungen zu $\text{Ti}_2$

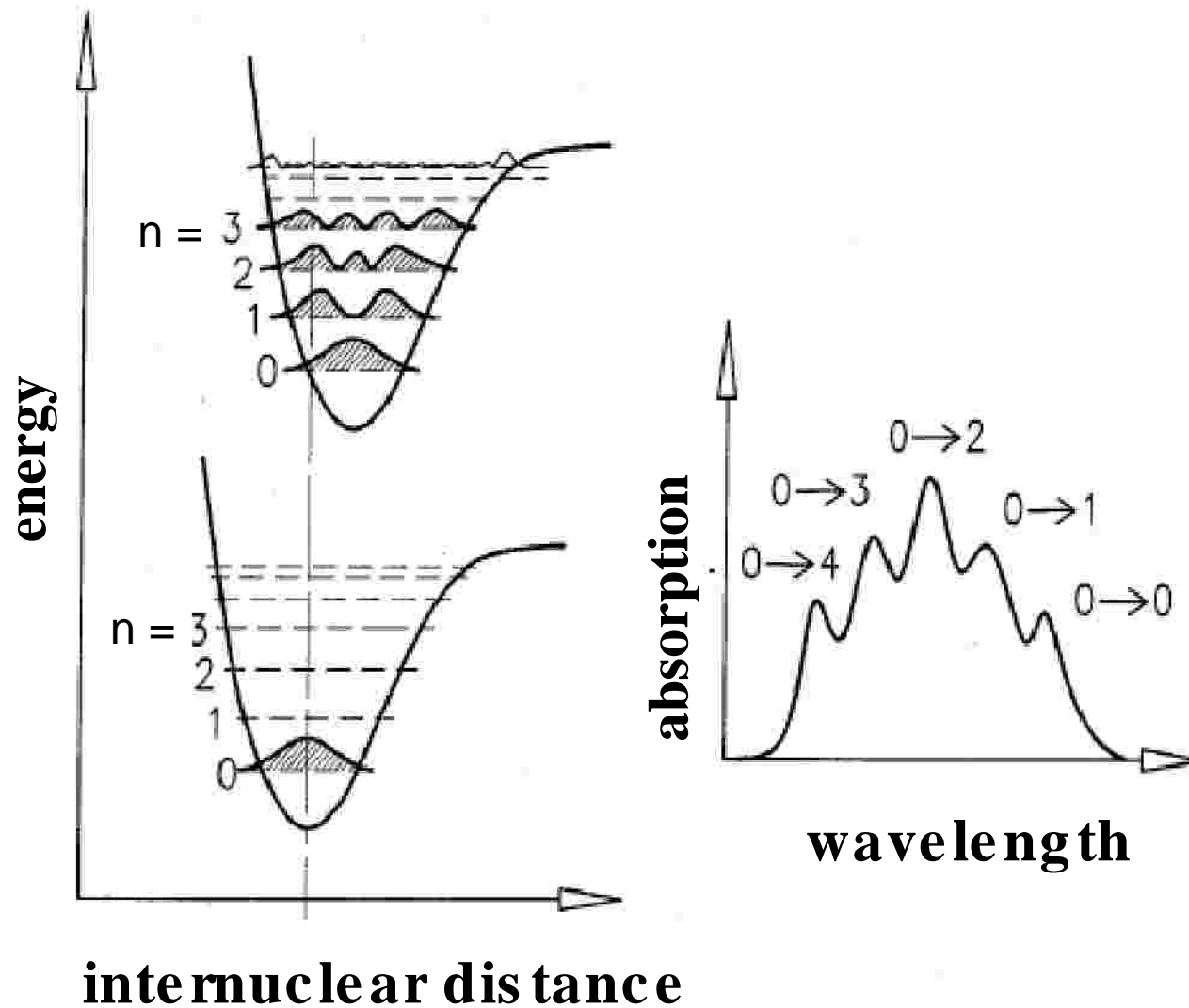
48,2 kJ mol<sup>-1</sup>  
4033 cm<sup>-1</sup>



# Die Ti–Ti-Bindung in elektronisch angeregten Zuständen des $\text{Ti}_2$ : Franck-Condon-Analyse des Intensitätsmusters



# Schwingungspektroskopie elektronisch angeregter Zustände



## **IR and Raman Intensitäten**

**Eine Mode ist IR aktiv, wenn sich das Dipolmoment während der Schwingung ändert.**

**Eine Mode ist Raman aktiv, wenn sich die Polarisierbarkeit während der Schwingung ändert.**

# IR Intensität

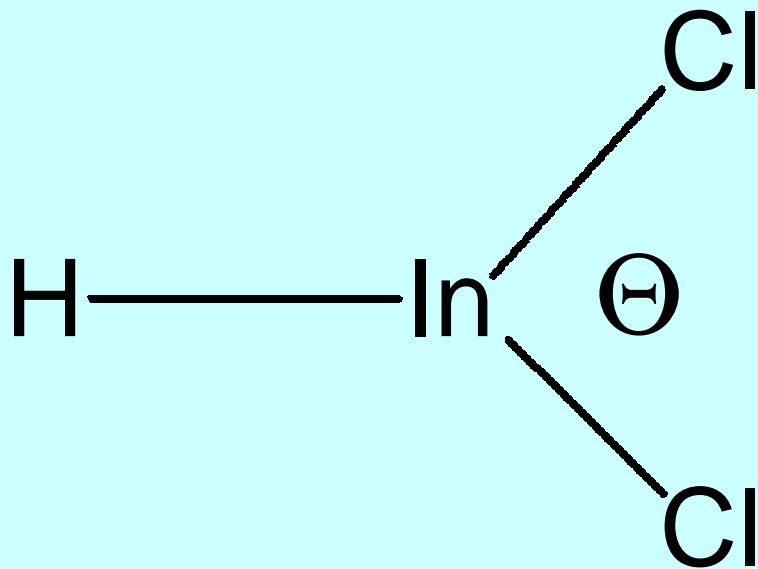
$$I \sim |R_n|^2$$

$R_n$ : Vibronisches Übergangsmoment

$$R_n = \int \Psi_{n'} \mu \Psi_n dt$$

$\mu$  ist das Dipolmoment und  $\Psi_{n'}$  and  $\Psi_n$  sind die vibronischen Wellenfunktionen der beiden involvierten vibronischen Zustände.

Abschätzung von Bindungswinkeln  
mit Hilfe der IR-Spektroskopie:  
Ein Beispiel:  $\text{HInCl}_2$  ( $C_{2v}$  Symmetrie)



Für  $\text{HIn}^{35}\text{Cl}_2$  gemessen:

$$\nu_{\text{sym}}(\text{In-Cl}) = 369.1$$

$$\nu_{\text{asym}}(\text{In-Cl}) = 358.5$$

Intensitätsverhältnis:

$$I_{\text{asym}} / I_{\text{sym}} = 2.545:1$$

$$\frac{I_{\text{asym}}}{I_{\text{sym}}} = \{(\tan\Theta)/2\}^2$$

$$\Rightarrow \Theta \sim 111^\circ$$

# Symmetrieeigenschaften des Dipolmoments $\mu$

→ x,y,z-Komponenten des Dipolmoments haben *gleiche* Symmetrie wie Translationsvektoren x, y, z ( $T_x, T_y, T_z$ )

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
→ $A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
→ $E$	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

$n_z$  hat  $a_1$  Symmetrie

$n_x, n_y$  haben e Symmetrie

$$\Gamma(z) = a_1$$

$\Gamma$ : Charakter

## Auswahlregeln - Kurzfassung

**(a) Jede Mode mit gleicher Symmetrieeigenschaft wie  $x$ ,  $y$  oder  $z$  (bzw.  $T_x$ ,  $T_y$  oder  $T_z$ ) ist *IR-aktiv*.**

**(b) Jede Mode mit gleicher Symmetrieeigenschaft wie  $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$ ,  $xy$  etc. ist *Raman-aktiv*.**

**$R_n^{-1} \neq 0$  nur dann wenn**

$\Gamma(\Psi_{n'}) \times \Gamma(\mu) \times \Gamma(\Psi_{n''}) = a$   
(für nicht entartete  
Schwingungszustände)

$\Gamma(\Psi_{n'}) \times \Gamma(\mu) \times \Gamma(\Psi_{n''}) \supset a$   
(für entartete Schwingungszustände)

a: total symmetrische irreduzible Darstellung

# Beispiel: Charaktertafel für die Punktgruppe $D_{2h}$

$D_{2h}$	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
$a_g$	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2, y^2, z^2$
$b_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$R_z$	xy
$b_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$R_y$	xz
$b_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$R_x$	yz
$a_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$b_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
$b_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
$b_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

$a_g$  ist die total symmetrische irreduzible Darstellung.

**Wenn  $n'' = 0$**

$$\mathbf{G}(Y_{n''}) = \mathbf{a}$$

**und deshalb  $I^1 = 0$  nur wenn**

$$\mathbf{G}(Y_{n'}) \times \mathbf{G}(\mathbf{n}) = \mathbf{a}$$

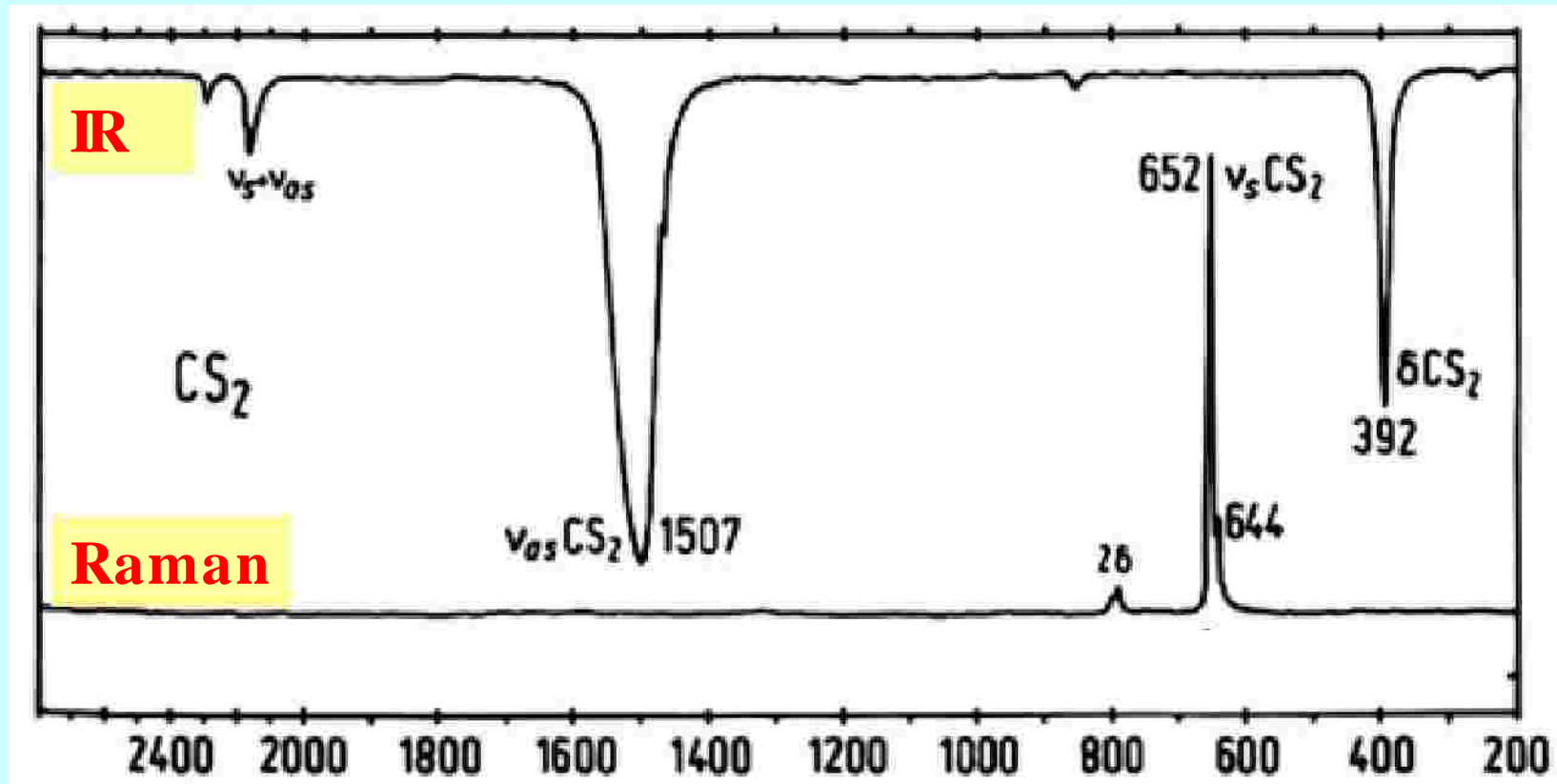
$$\mathbf{P} \quad \mathbf{G}(Y_{n'}) = \mathbf{G}(\mathbf{n})$$

**Eine Mode ist IR aktiv, wenn  
 $\mathbf{G}(Y_{n'}) = \mathbf{G}(\mathbf{x})$  und/oder  $\mathbf{G}(\mathbf{y})$  und/oder  $\mathbf{G}(\mathbf{z})$**

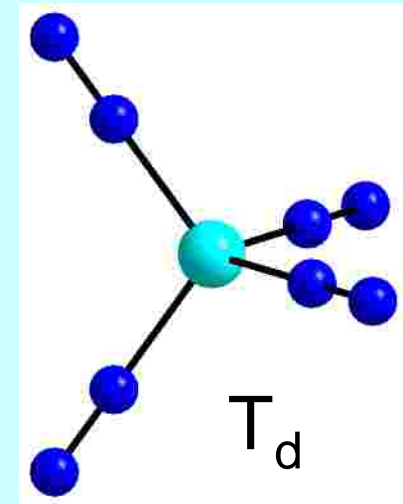
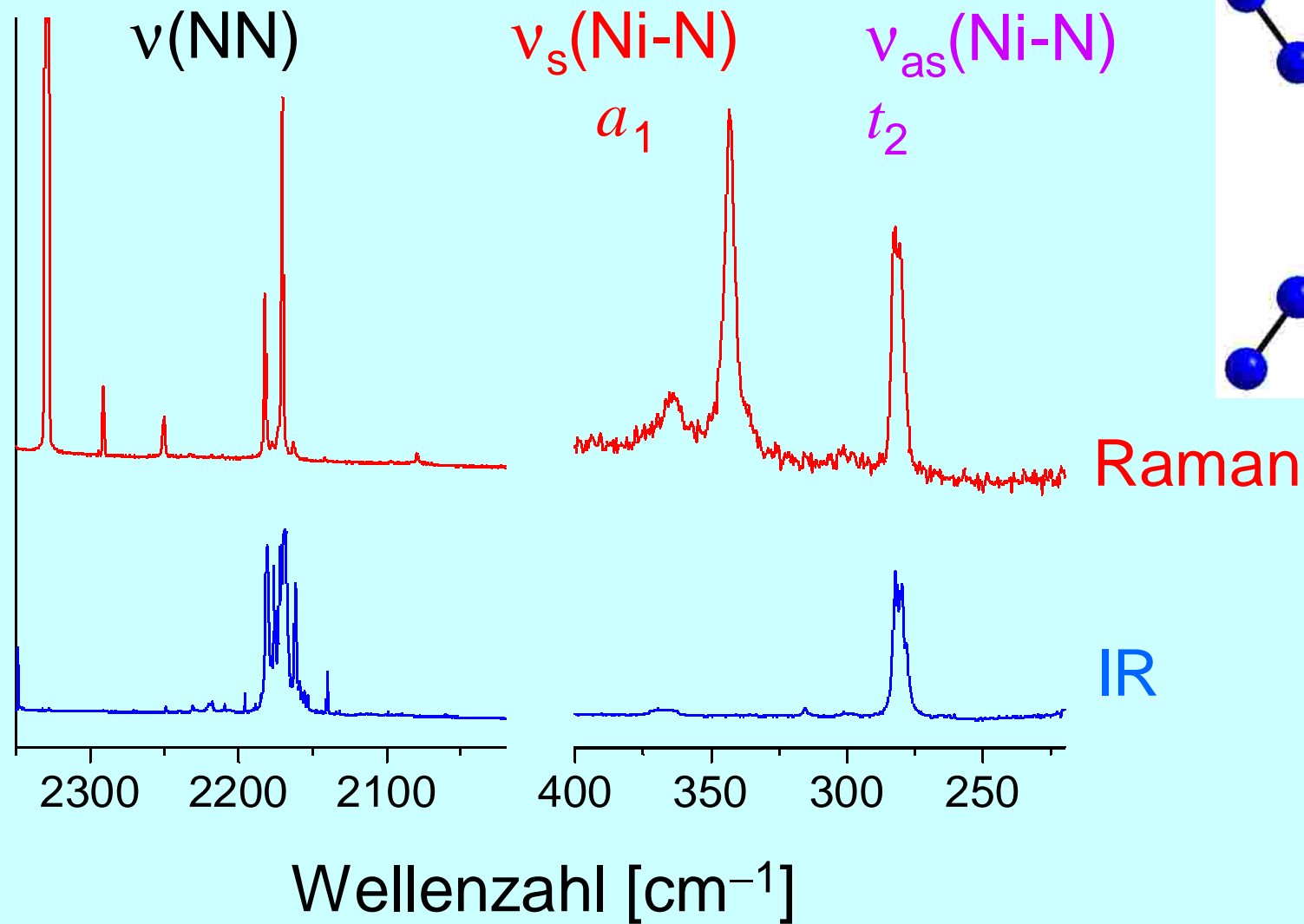
## Für Moleküle mit Inversionszentrum

Wenn ein Molekül zu einer Punktgruppe mit Inversionszentrum gehört, ist eine Mode nicht sowohl IR als auch Raman aktiv (Ausschlussregel).

# Beispiel: Schwingungsspektrum von $\text{CS}_2$



# Beispiel: Schwingungsspektrum von $\text{Ni}(\text{N}_2)_4$



kein Inversionszentrum

# Charaktertafeln

$C_{2v}$	E	$C_2$	$S_{xz}$	$S_{yz}$	
$A_1$	+1	+1	+1	+1	$T_z$
$A_2$	+1	+1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	+1	-1	+1	-1	$T_x$ oder $R_y$
$B_2$	+1	-1	-1	+1	$T_y$ oder $R_x$



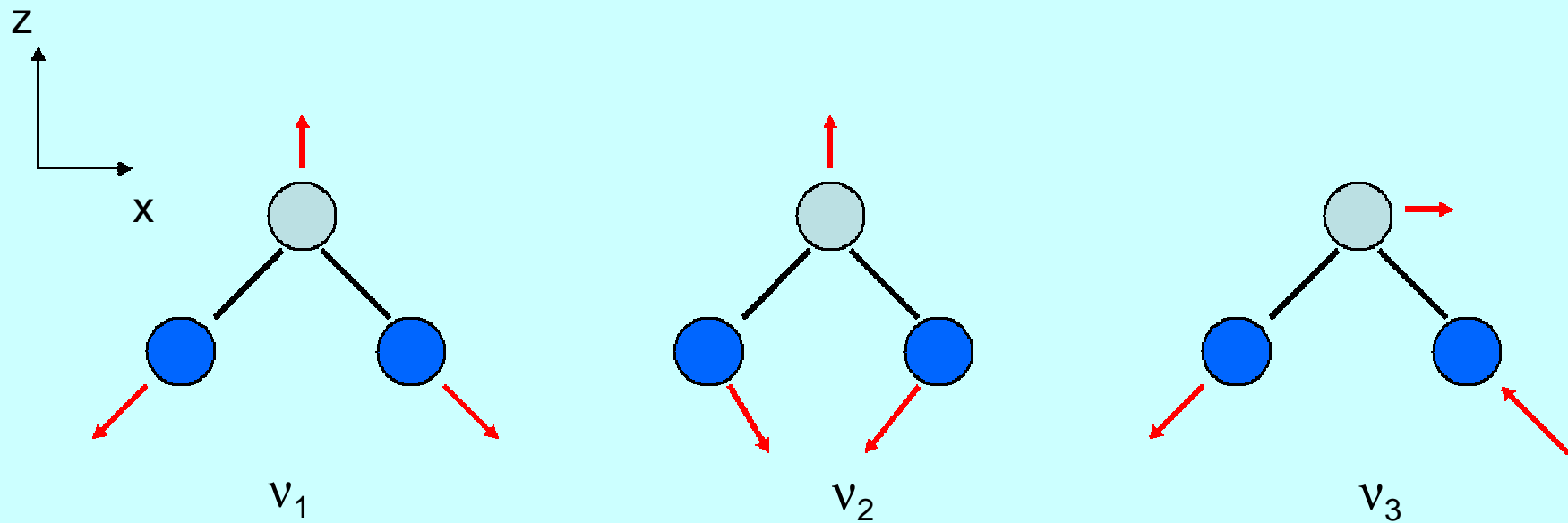
irreduzible  
Darstellungen



	$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3S_v$	
	$A_1$	+1	+1	+1	$T_z$
	$A_2$	+1	+1	-1	$R_z$
	E	+2	-1	0	$(T_x, T_y)$ oder $(R_x, R_y)$

# Normalschwingungen

Beispiel:  
dreiatomiges Molekül,  $C_{2v}$  Symmetrie  
3 Normalschwingungen



# 1. Anwendung der Charaktertafel

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$
$a_1$	1	1	1	1
$a_2$	1	1	-1	-1
$b_1$	1	-1	1	-1
$b_2$	1	-1	-1	1



irreduzible Darstellungen

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$
$v_1$	1	1	1	1
$v_2$	1	1	1	1
$v_3$	1	-1	1	-1

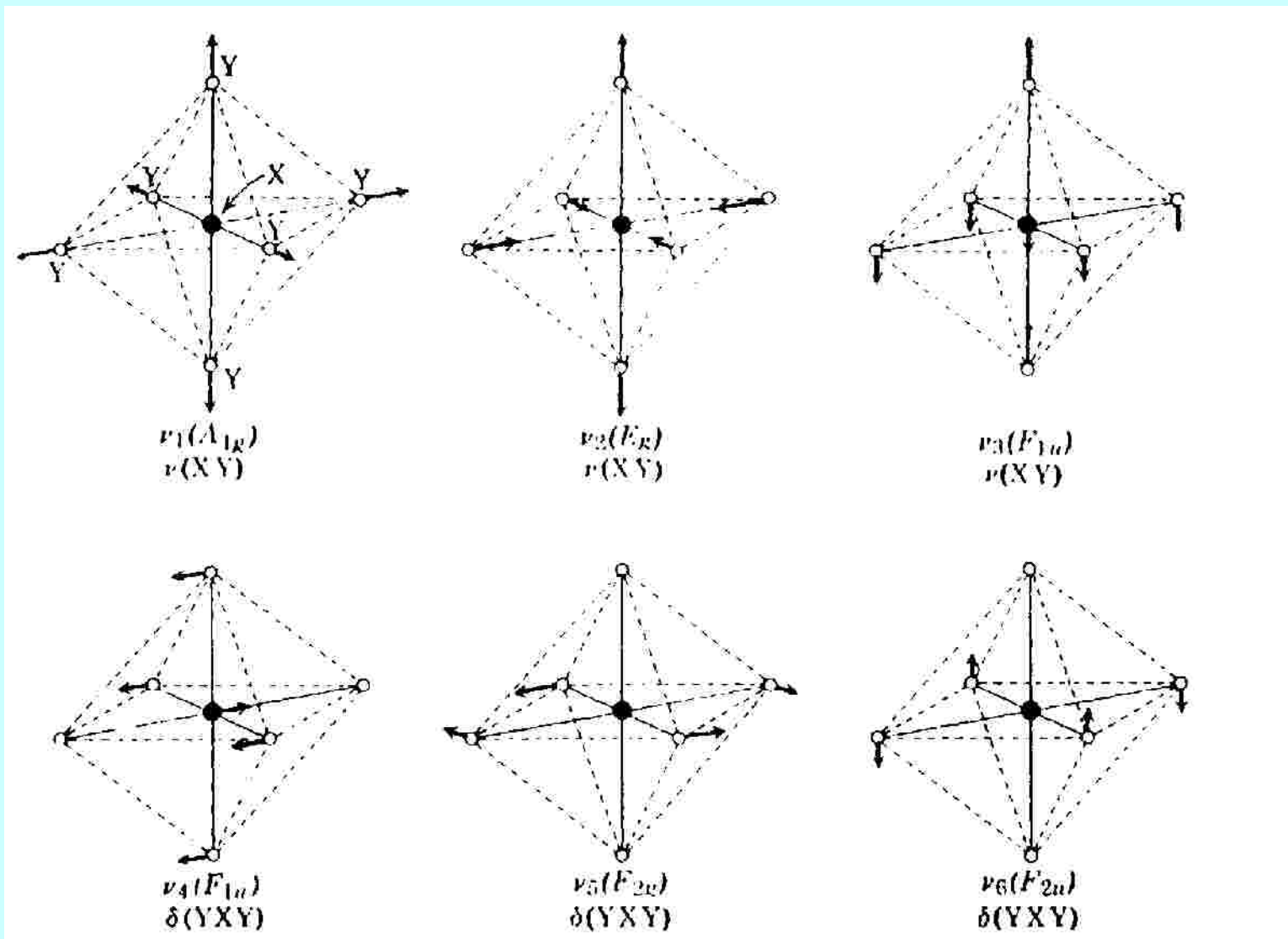
$\Rightarrow v_1(a_1), v_2(a_1), v_3(b_1)$

Die Schwingung  $v_1$  hat  $a_1$ -Symmetrie.

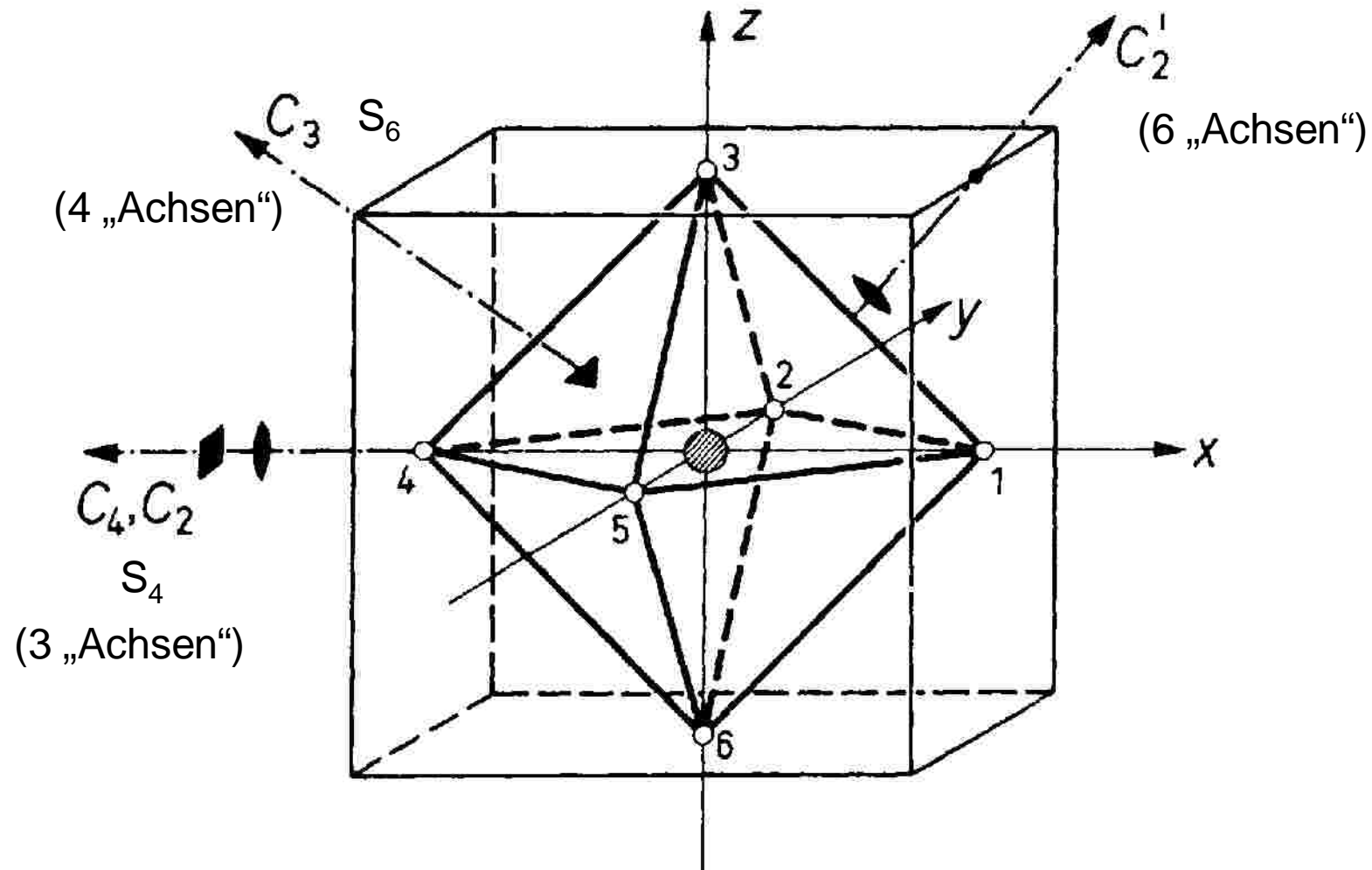
Die Schwingung  $v_2$  hat  $a_1$ -Symmetrie.

Die Schwingung  $v_3$  hat  $b_1$ -Symmetrie.

# Normalschwingungen eines oktaedrischen $XY_6$ -Moleküls

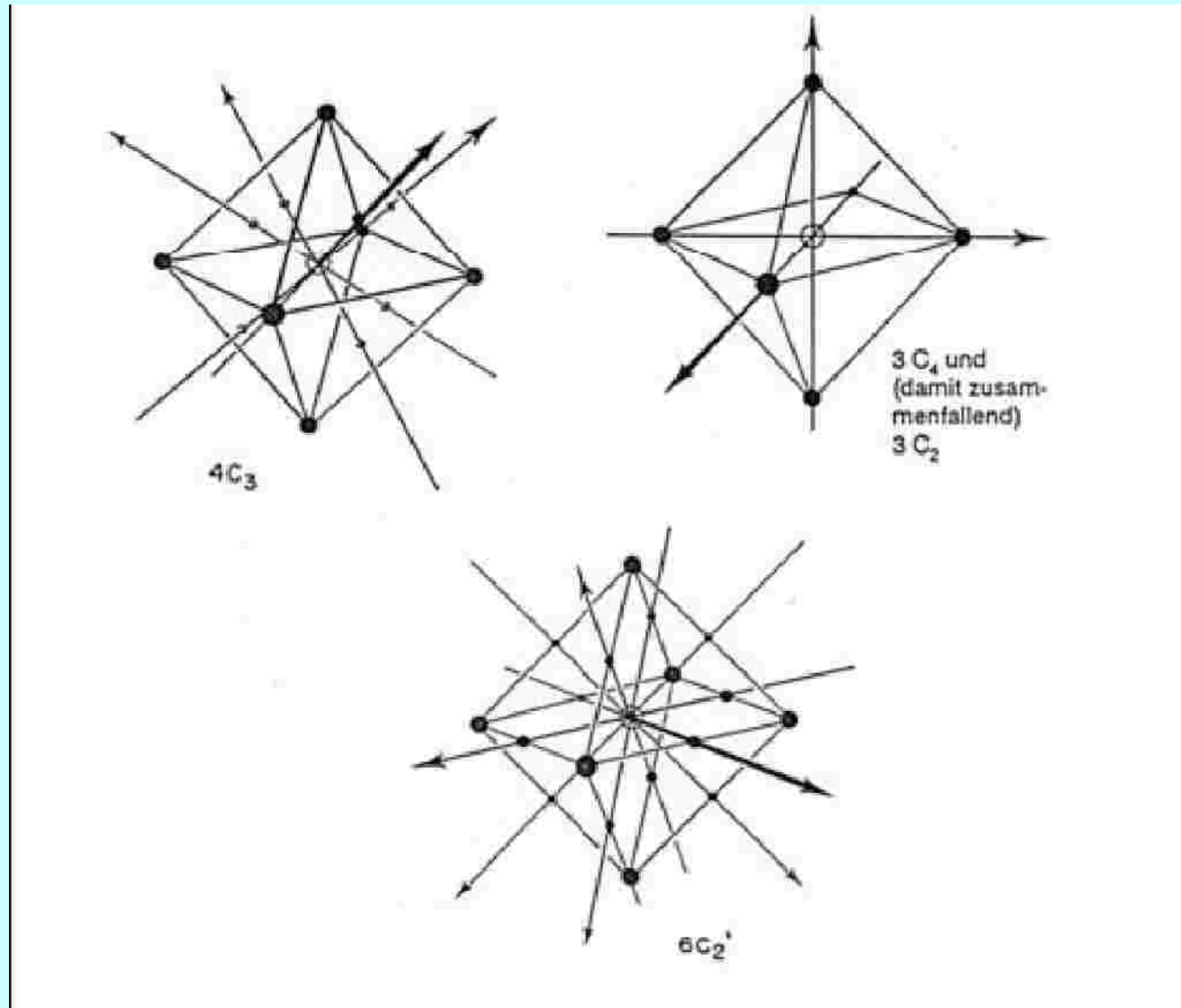


# Symmetrieoperationen in $O_h$ -Symmetrie



Drehspiegelung S: Drehung, gefolgt von einer Spiegelung an der Ebene senkrecht zur Drehachse

# Symmetrioperationen in $O_h$ -Symmetrie



# Charaktertafel für $O_h$

$O_h$	E	$8C_3$	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$6S_4$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	$[\frac{1}{\sqrt{3}}(2z^2 - x^2 - y^2), x^2 - y^2]$
$E_g$	2	-1	0	2	0	2	-1	0	2	0	
$T_{1g}$	3	0	1	-1	-1	3	0	1	-1	-1	$(yz, zx, xy)$
$T_{2g}$	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	
$E_u$	2	-1	0	2	0	-2	1	0	-2	0	
$T_{1u}$	3	0	1	-1	-1	-3	0	-1	1	1	$(x, y, z)$
$T_{2u}$	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	

Gesamtzahl der Symmetrioperationen:

$$h = 1 + 8 + 6 + 3 + 6 + 1 + 8 + 6 + 3 + 6 = 48$$

# Beziehungen zwischen den Symmetrioperationen für die Charaktertafel $O_h$

E	gefolgt von i	ergibt	i
$C_3$	gefolgt von i	ergibt	$S_6$
$C_4$	gefolgt von i	ergibt	$S_4$
$C_2$	gefolgt von i	ergibt	$\sigma_h$
$C_2'$	gefolgt von i	ergibt	$\sigma_d$

---

# Beispiel: $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Frage: Welche Symmetrien haben die Streckschwingungen  $\nu(\text{CO})$  ?

Lösung:

1. Schritt

Bestimmen Sie die reduzible Darstellung

$O_h$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{\text{C-O}}$	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

Zahl der C–O-Bindungen, die ihre Lage bei der Symmetrioperation nicht verändern.

## Reduktionsformel

$$a_p = \frac{1}{h} \sum_{R} \chi(R) \chi_p(R)$$

$a_p$  = Anzahl der *irreduziblen* Darstellung  $p$  in der *reduziblen* Darstellung

$h$  = Anzahl der Symm-Op's der Punktgruppe = Ordnung der Punktgruppe

$c(R)$  = Charakter der Symm-Op  $R$  der *reduziblen* Darstellung

$c_p(R)$  = Charakter der Symm-Op  $R$  der *irreduziblen* Darstellung  $p$

Ⓜ aus Charaktertafel

## 2. Schritt: Anwendung der Reduktionsformel

$$\begin{aligned}n(a_{1g}) &= 1/48 (6 \times 1 \times 1 + 0 \times 8 \times 1 + 0 \times 6 \times 1 + 2 \times 6 \times 1 + 2 \times 3 \times 1 + \\ &\quad 0 \times 1 \times 1 + 0 \times 6 \times 1 + 0 \times 8 \times 1 + 4 \times 3 \times 1 + 2 \times 6 \times 1) \\ &= 1/48 (48) \\ &= 1\end{aligned}$$

...

Resultat: irreduzible Darstellung:  $a_{1g} + e_g + t_{1u}$

Erwartung:

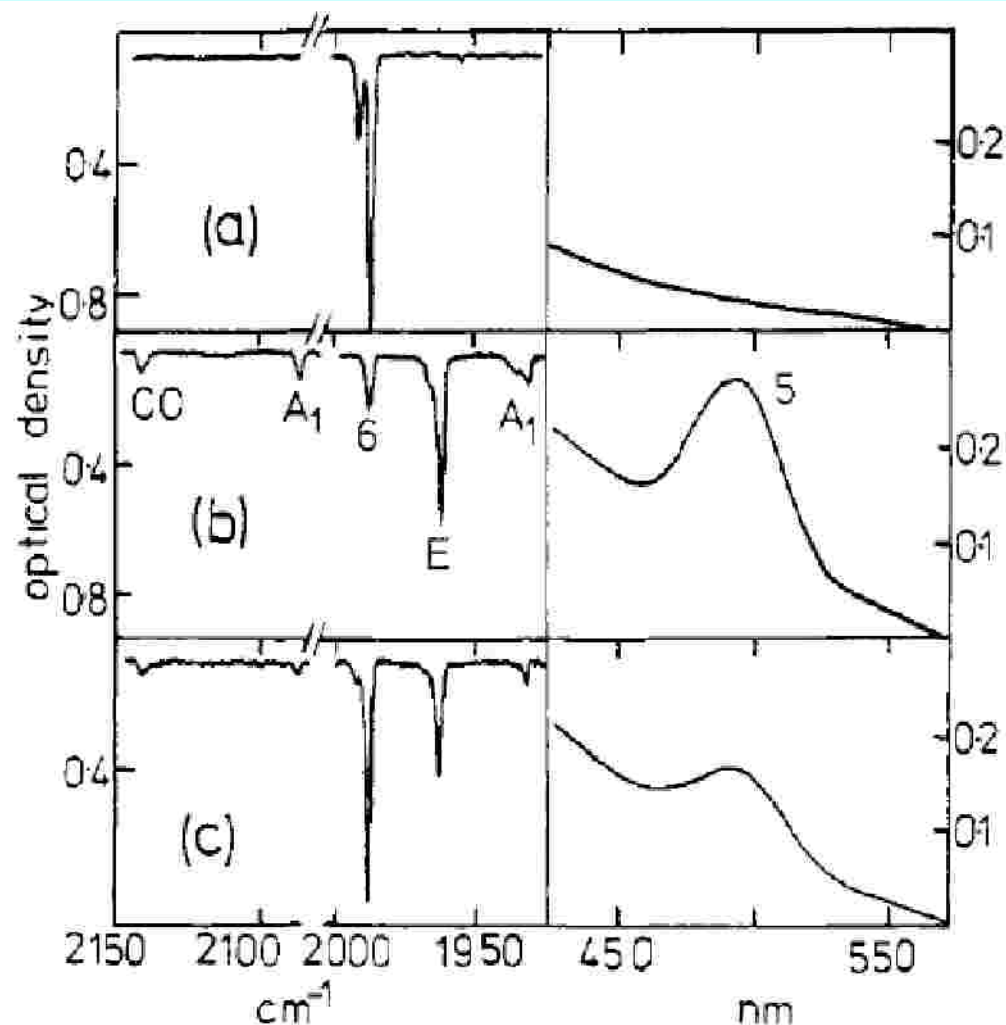
IR: nur eine  $\nu(\text{C-O})$  Bande ( $t_{1u}$ ) im Spektrum

Raman: zwei  $\nu(\text{C-O})$  Signale ( $a_{1g} + e_g$ ) im Spektrum

(dasselbe Resultat erhält man für die Streckerschwingungen  $\nu(\text{W-C})$ )

exp. Ergebnis für  $\text{W}(\text{CO})_6$ : nur eine  $\nu(\text{C-O})$  Bande im IR bei  $1980 \text{ cm}^{-1}$

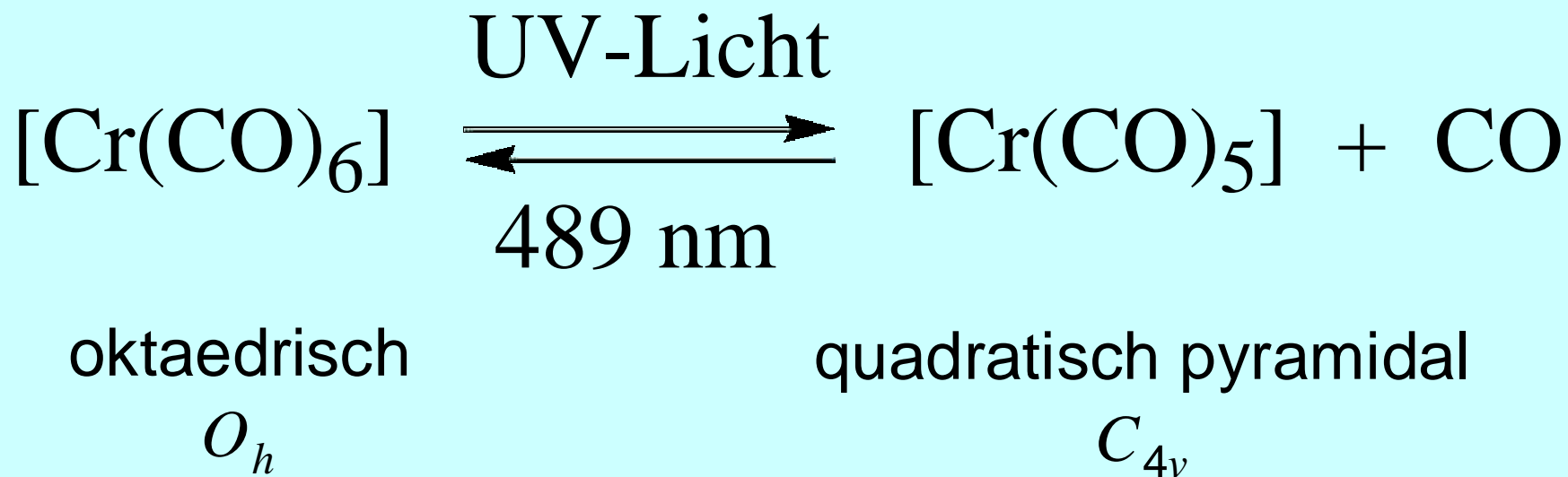
## Beispiel: Matrix-IR-Spektren von $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$



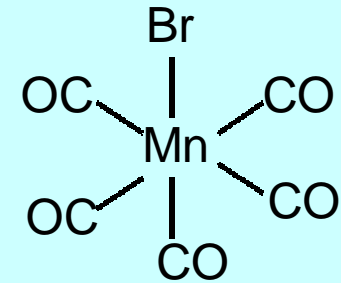
R. N. Perutz, J. J. Turner,  
*J. Am. Chem. Soc.* **1975**,  
97, 4791 – 4800.

Photolysis of  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in  $\text{CH}_4$  at 20°K (ir and visible spectra): (a) deposition of  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ( $T_{1u}$ , mode marked 6); (b) 15 sec photolysis with unfiltered Hg arc showing production of  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  and molecular CO;  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  has three ir bands (marked  $A_1$ ,  $A_1$ , and E) and a visible band (marked 5); the uv band of  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  is not shown; (c) 2 min photolysis with Hg arc +  $\lambda > 375$  nm filter, showing regeneration of  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . The spectra above 2050  $\text{cm}^{-1}$  and the visible spectra are taken with about five times as much material as the spectra below 2050  $\text{cm}^{-1}$ .

## Photolytische CO-Abspaltung in $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$



## Beispiel: $\text{BrMn}(\text{CO})_5$



Frage: Welche Symmetrien haben die Streckschwingungen  $\nu(\text{C-O})$  und  $\nu(\text{Mn-Br})$  ?

Lösung:

1. Schritt

Bestimmen Sie die reduziblen Darstellungen

$C_{4v}$	E	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_{\text{C-O}}$	5	1	1	3	1
$\Gamma_{\text{Mn-Br}}$	1	1	1	1	1

Zahl der C–O- bzw. Mn–Br-Bindungen, die ihre Lage bei der Symmetrieoperation nicht verändern.

## Charaktertafel für $C_{4v}$

$C_{4v}$	E	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_v'$		
$A_1$	1	1	1	1	1	z	$x^2+y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2-y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x,y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

## 2. Schritt: Wenden Sie die Reduktionsformel an.

Resultat:

Für C-O: irreduzible Darstellung:  $2a_1 + b_2 + e$

Erwartung:

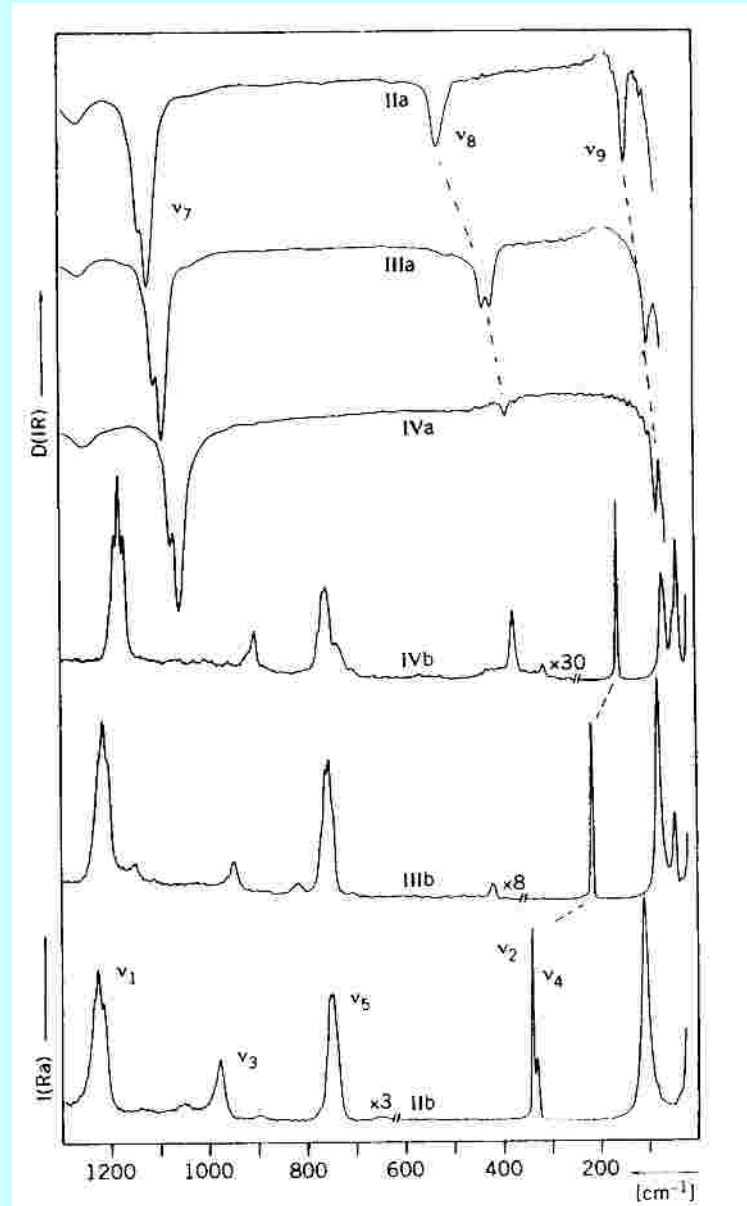
IR: drei  $\nu(\text{C-O})$  Banden ( $2a_1 + e$ ) und eine  $\nu(\text{Mn-Br})$  Bande ( $a_1$ ) im Spektrum

Experiment  $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ : drei IR-Banden bei 2140, 2051 und 2013  $\text{cm}^{-1}$ .

# Symmetrien der Streckschw. in oktaedrischen Komplexen

Verbindung	Struktur	Punktgruppe	IR oder Raman	M-X Streckschw.	M-Y Streckschw.
$\text{MX}_6$	Octahedral	$\text{O}_h$	IR	$F_{1u}$	
			R	$A_{1g}, E_g$	
$\text{MX}_5\text{Y}$	Octahedral	$\text{C}_{4v}$	IR	$2A_1, E$	$A_1$
			R	$2A_1, B_1, E$	$A_1$
<i>trans</i> - $\text{MX}_4\text{Y}_2$	Octahedral	$\text{D}_{4h}$	IR	$E_u$	$A_{2u}$
			R	$A_{1g}, B_{1g}$	$A_{1g}$
<i>cis</i> - $\text{MX}_4\text{Y}_2$	Octahedral	$\text{C}_{2v}$	IR	$2A_1, B_1, B_2$	$A_1, B_1$
			R	$2A_1, B_1, B_2$	$A_1, B_1$
<i>mer</i> - $\text{MX}_3\text{Y}_3$	Octahedral	$\text{C}_{2v}$	IR	$2A_1, B_2$	$2A_1, B_1$
			R	$2A_1, B_2$	$2A_1, B_1$
<i>fac</i> - $\text{MX}_3\text{Y}_3$	Octahedral	$\text{C}_{3v}$	IR	$A_1, E$	$A_1, E$
			R	$A_1, E$	$A_1, E$

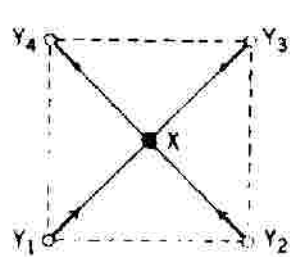
# Beispiel: $[B_6X_6]^{2-}$ , $O_h$ Symmetrie



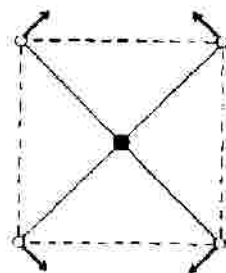
IR

Raman

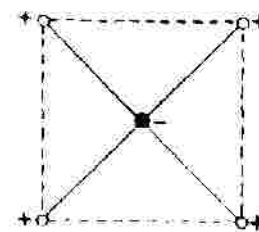
# Normalschwingungen eines planaren $XY_4$ -Moleküls ( $D_{4h}$ Symmetrie)



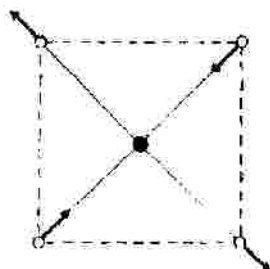
$\nu_1(A_{1g})$   
 $\nu_s(XY)$



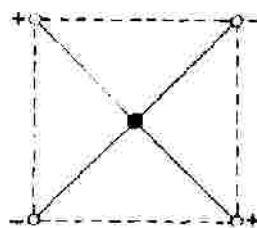
$\nu_2(B_{1g})$   
 $\delta(XY)$



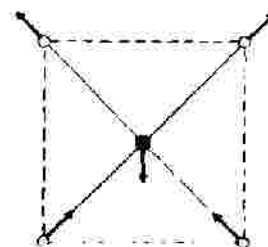
$\nu_3(A_{2u})$   
 $\pi$



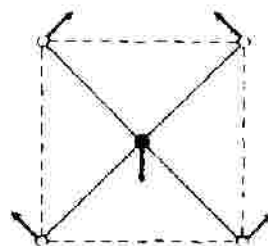
$\nu_4(B_{2g})$   
 $\nu_d(XY)$



$\nu_5(B_{2u})$   
 $\pi$



$\nu_6(E_u)$   
 $\nu_d(XY)$



$\nu_7(E_u)$   
 $\delta_d(XY)$

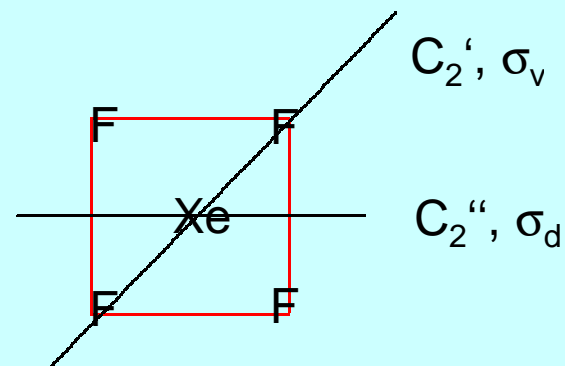
# Beispiele für planare $XY_4$ -Moleküle

$XY_4$	$\nu_1(A_{1g})$ $\nu_5(XY)$	$\nu_2(B_{1g})$ $\delta(XZ_2)$	$\nu_3(A_{2u})$ $\pi$	$\nu_4(B_{2g})$ $\nu_a(XY)$	$\nu_6(E_u)$ $\nu_d(XY)$	$\nu_6(E)$ $\delta_d(XY_2)$
$[\text{ClF}_4]^-$	505	288	425	417	680-500	-
$[\text{BrF}_4]^-$	523	246	317	449	580-410	(194)
$[\text{ICl}_4]^-$	288	128	-	261	266	-
$\text{XeF}_4$	554.3	218	291	524	586	(161)
$[\text{AuCl}_4]^-$	347	171	-	324	350	179
$[\text{AuBr}_4]^-$	212	102	-	196	252 <sup>b</sup>	~110 <sup>b</sup>
$[\text{AuI}_4]^-$	148	75	-	110	192	113
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	303	164	150	275	321	161
$[\text{PdBr}_4]^{2-}$	188	102	114	172	243	104
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	330	171	147	312	313	165
$[\text{PtBr}_4]^{2-}$	208	106	105	194	227	112
$[\text{PtI}_4]^{2-}$	155	85	105	142	180	127

# Charaktertafel $D_{4h}$

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
g	$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
	$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
	$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	$xy$	
	$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
	$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	
u	$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	$z$	
	$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1		
	$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1		
	$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1		
	$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	$(x, y)$

symmetrisch bzgl.  $i$ : gerade, g  
 unsymmetrisch: ungerade, u



Frage: Welche Symmetrien besitzen die Normalschwingungen von  $\text{XeF}_4$  ?

Lösung:

1. Schritt

Bestimmen Sie die reduzible Darstellung

$D_{4h}$	E	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_{\text{tot}}$	15	1	-1	-3	-1	-3	-1	5	3	1

Zahl der x, y, oder z-Koordinaten jedes Atoms,  
die ihre Lage bei der Symmetrieoperation  
nicht verändern.

## 2. Schritt: Wenden Sie die Reduktionsformel an.

Resultat:

$$\Gamma_{\text{tot}} = a_{1g} + a_{2g} + b_{1g} + b_{2g} + e_g + 2a_{2u} + b_{2u} + 3e_u$$

$$\Gamma_{\text{trans}} = a_{2u} + e_u$$

$$\Gamma_{\text{rot}} = a_{2g} + e_g$$

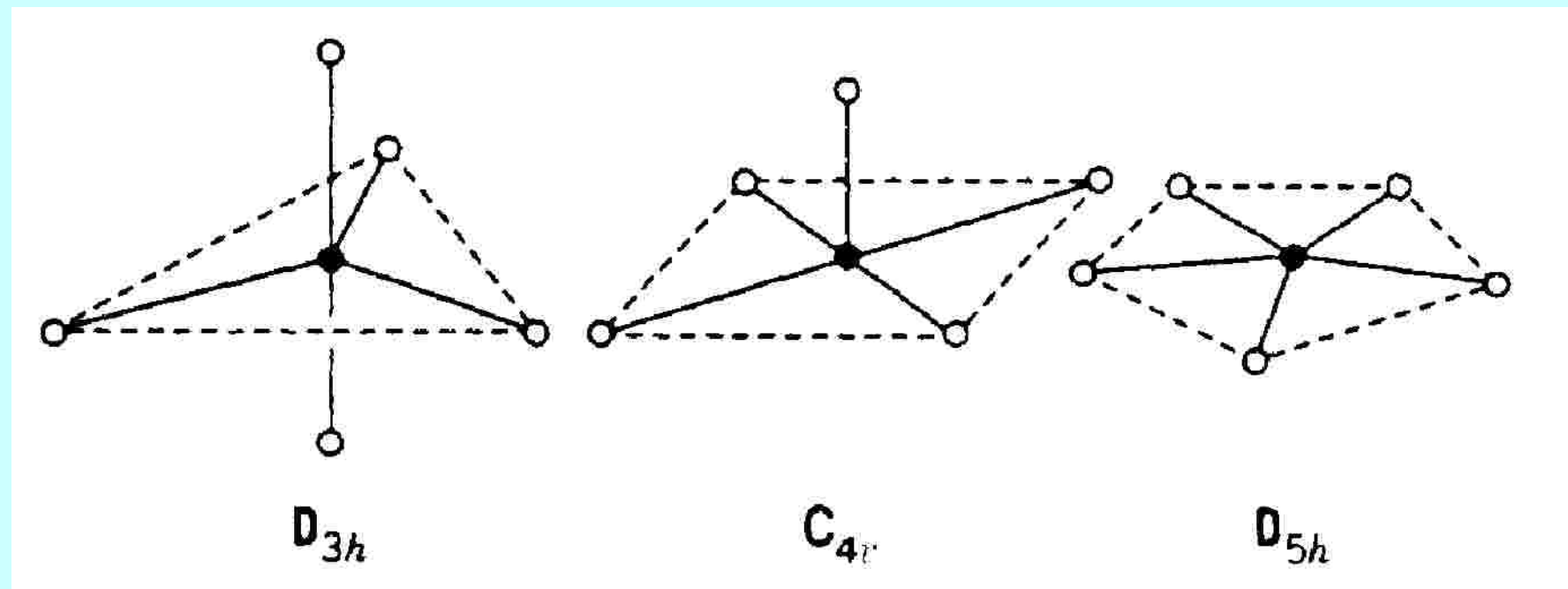
$$\Gamma_{\text{vib}} = a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + a_{2u} + b_{2u} + 2e_u$$

Die  $b_{2u}$  Normalschwingung läßt sich weder durch IR noch durch Raman anregen.

IR aktiv:  $a_{2u} + 2e_u$  (drei Banden)

Raman aktiv:  $a_{1g} + b_{1g} + b_{2g}$  (drei Signale)

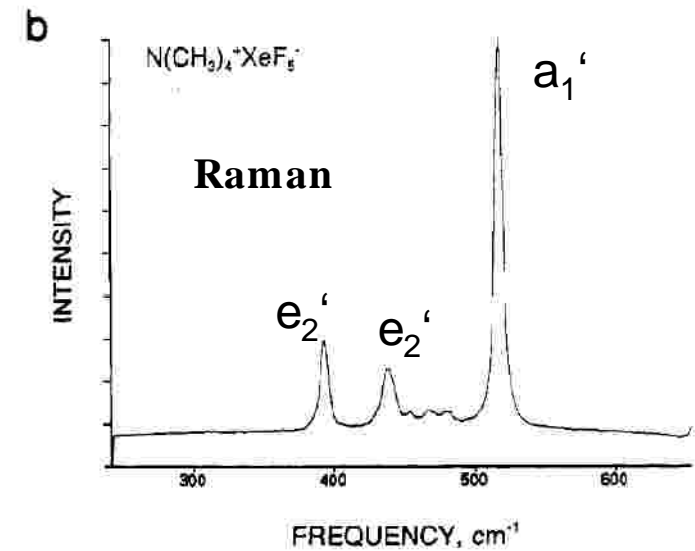
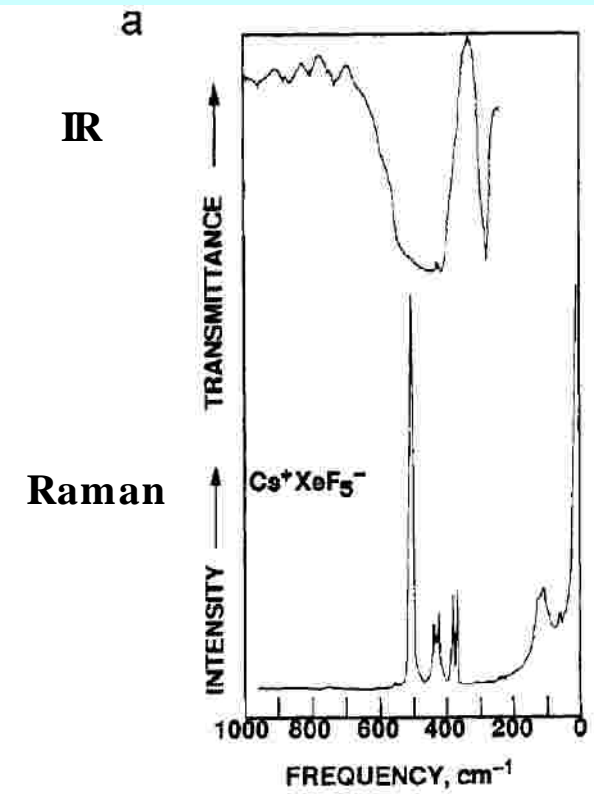
# Mögliche Geometrien für $\text{XeF}_5^-$



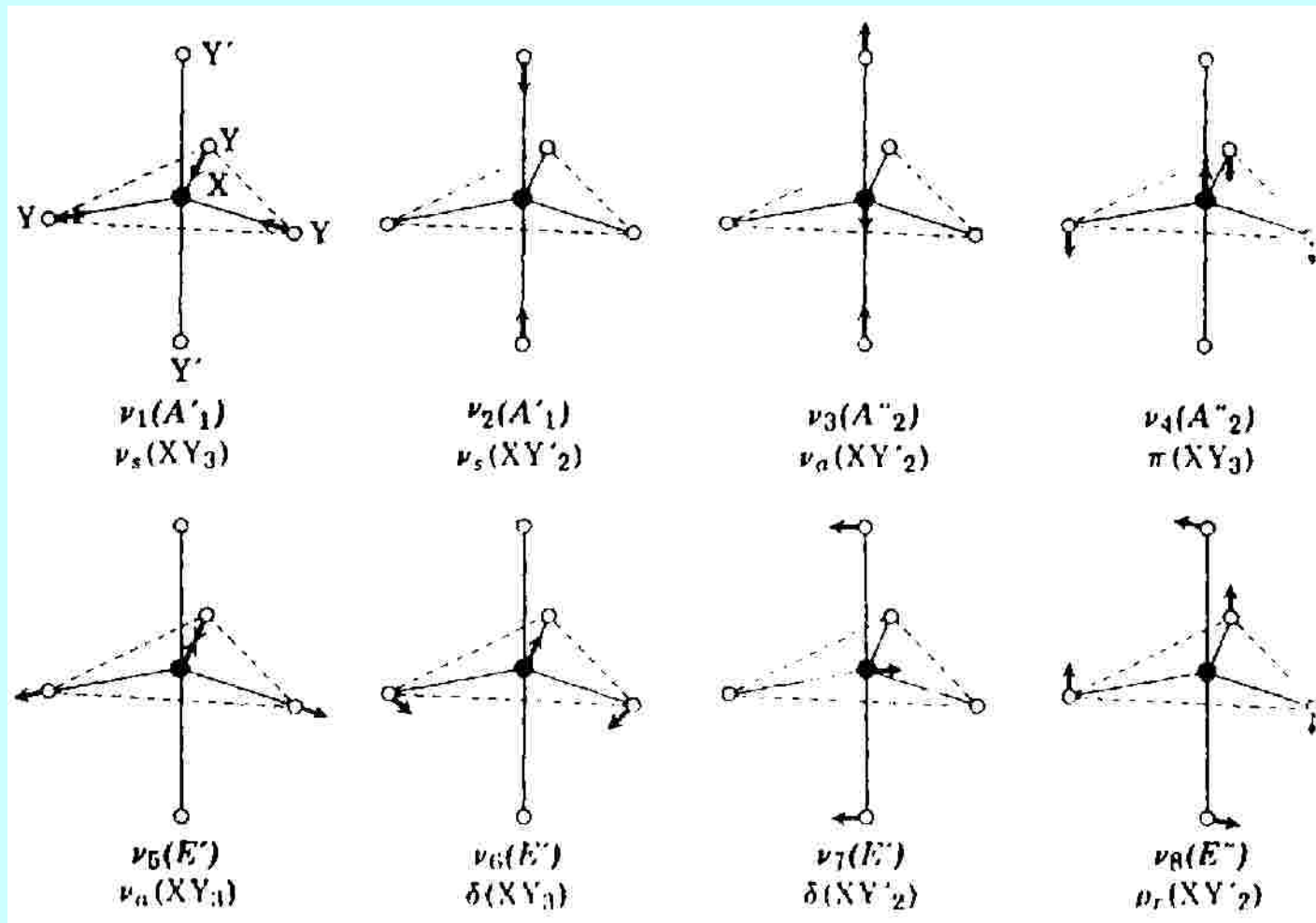
	$D_{3h}$	$C_{4v}$	$D_{5h}$
IR	$2A_2'' + 3E'$	$3A_1 + 3E$	$A_2'' + 2E_1'$
Raman	$2A_1' + 3E' + E''$	$3A_1 + 2B_1 + B_2 + 3E$	$A_1' + 2E_2'$

# Schwingungsspektren für $\text{XeF}_5^-$

=>  $D_{5h}$ -Symmetrie



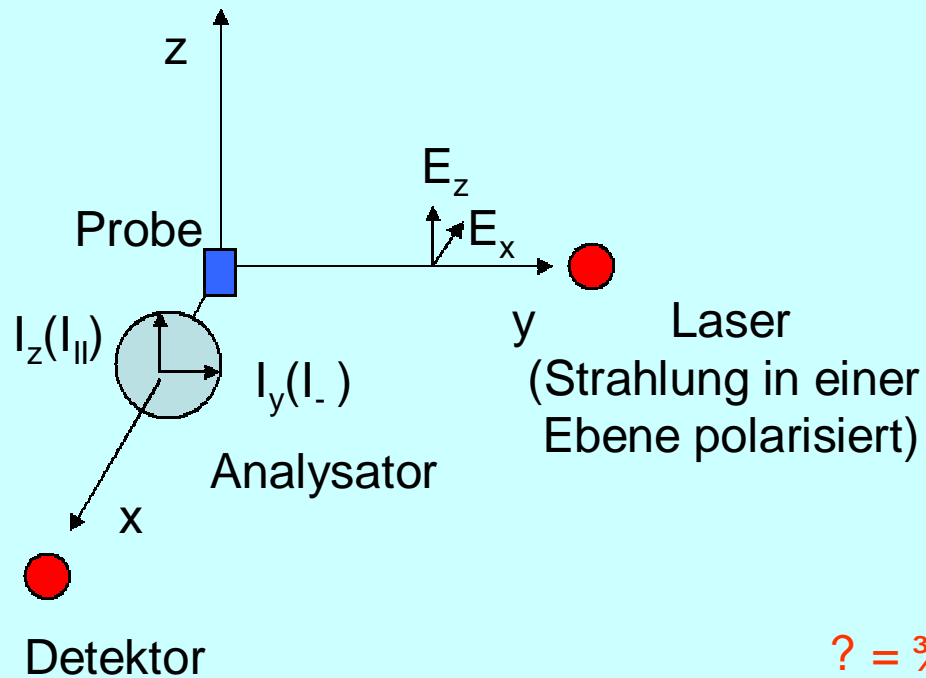
# Normalschwingungen eines $XY_5$ -Moleküls (trigonale Bipyramide)



## Valenzkraftkonstante für $\text{PF}_5$

Bindung	Kraftkonstante / $\text{N m}^{-1}$	Länge /pm
$\text{P-F}_{\text{ax}}$	440	158.0
$\text{P-F}_{\text{eq}}$	620	153.2

# Depolarisations-Verhältnis ?



$$? = I_{\perp} / I_{||}$$

? =  $\frac{3}{4}$  für alle nicht-totalsymmetrischen Schwingungsmoden.

$0 < ? < \frac{3}{4}$  für totalsymmetrische Moden.

# Beispiel: Raman-Spektren von $\text{CCl}_4$

