

Schwingungsanalyse für Tetraedrische Moleküle

Bsp.: Methan, CH₄.

Punktgruppe T_d

Zahl der Freiheitsgrade: (nicht-linear) $5 \cdot 3 - 6 = 9$

Kartesische Verschiebungsvektoren ergeben folgende reduzible Darstellung:

T _d	E	8C ₃	3C ₂	6S ₄	6σ _d
Γ _{red}	15	0	-1	-1	3

Γ_{red} reduziert zu: $\Gamma = A_1 + E + T_1 + 3 T_2$.

Rotationen transformierten nach T₁,

Translationen nach T₂

Echte Schwingungen gehören also zu $\Gamma^{\text{vib}} = A_1 + E + 2 T_2$

Aktivitäten: nur Raman: A₁ und E

IR und Raman: T₂

Beiträge der internen Koordinaten, d.h. vier C-H Bindungen und 6 HCH Winkel:

T _d	E	8C ₃	3C ₂	6S ₄	6σ _d	Reduziert zu
Γ _{red} ^{CH}	4	1	0	0	2	Γ ^{CH} = A ₁ + T ₂
Γ _{red} ^{HCH}	6	0	2	0	2	Γ ^{HCH} = A ₁ + E + T ₂

Insgesamt gibt das 10 statt der geforderten 9 Schwingungen.

Bindungen können sich unabhängig voneinander ändern, nicht aber die 6 Winkel!

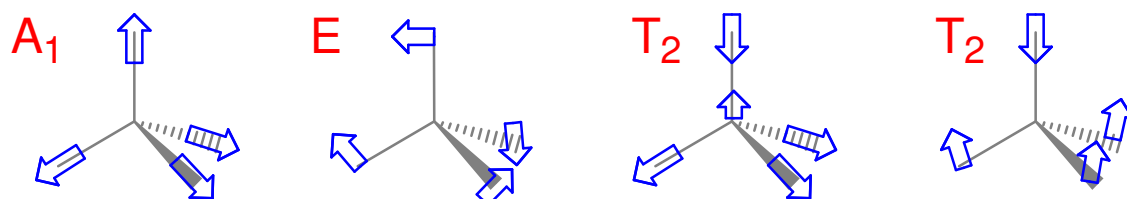
Γ^{HCH} enthält eine überzählige A₁ Darstellung, da die 6 Winkel nicht linear unabhängig sind.

A₁ Mode hat reinen Streckschwingungscharakter, die

E Mode reinen Deformationscharakter, die

T₂ Moden haben beides.

Form der Normalmoden: .



Schwingungsanalyse für Oktaedrische Moleküle

Bsp.: SF₆.

Punktgruppe O_h

Zahl der Freiheitsgrade (nicht-linear): 7·3 – 6 = 15

Kartesische Verschiebungsvektoren ergeben folgende reduzierbare Darstellung:

O _h	E	8C ₃	6C ₂	6C ₄	3C ₂ (=C ₄ ²)	i	6S ₄	8S ₆	3σ _h	6σ _d
Γ _{red}	21	0	-1	3	-3	-3	-1	0	5	3
Γ _{red} ^{SF}	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2
Γ _{red} ^{FSF}	12	0	2	0	0	0	0	0	4	2

Γ_{red} reduziert zu: $\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + 3 T_{1u} + T_{2u}$.

Rotationen transformierten nach T_{1g},

Translationen nach T_{1u}

Echte Schwingungen gehören also zu $\Gamma^{\text{vib}} = A_{1g} + E_g + 2 T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$

Aktivitäten: nur IR: 2 T_{1u}

nur Raman: A_{1g}, E_g und T_{2g}

inaktiv: T_{2u}

Die reduzierbare Darstellungen der internen Koordinaten (S-F Bindungen und F-S-F Bindungswinkel) lassen sich wie folgt reduzieren:

$$\Gamma^{\text{SF}} = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

$$\Gamma^{\text{FSF}} = A_{1g} + E_g + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$

Redundanz (18 statt 15 Freiheitsgrade) bei den Winkeln!

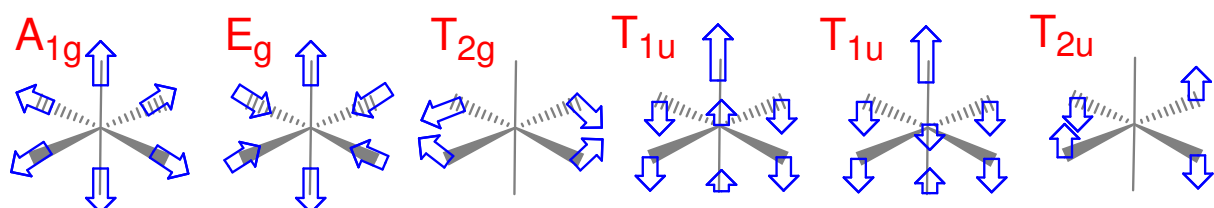
Vergleich von Γ^{vib} mit Γ^{SF} und Γ^{FSF} ergibt, dass A_{1g} und E_g von Γ^{FSF} zu streichen sind.

A_{1g} und E_g Moden haben reinen Streckschwingungscharakter, die

T_{2g} und T_{2u} Moden reinen Deformationscharakter, die beiden

T_{1u} Moden haben jeweils Streck- und Deformationscharakter.

Form der Normalmoden:



CO-Streckschwingungen in Metallcarbonylen

$M(CO)_6$

Streckschwingungen in O_h , also $\Gamma^{CO} = A_{1g} + E_g + T_{1u}$

A_{1g} und E_g nur Raman-aktiv, T_{1u} nur IR-aktiv.

$ML(CO)_5$

Punktgruppe C_{4v}

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	Reduziert zu
$\Gamma_{red}^{CO_{ax}}$	1	1	1	1	1	$\rightarrow A_1$
$\Gamma_{red}^{CO_{eq}}$	4	0	0	2	0	$\rightarrow A_1 + B_1$

A_1 ist IR- und Raman-aktiv, B_1 ist nur Raman-aktiv.

$ML_2(CO)_4$

trans-Isomer: Punktgruppe D_{4h}

D_{4h}	E	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_{red}^{CO}	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0

Γ_{red} reduziert zu: $\Gamma = A_{1g} + B_{1g} + E_u$.

E_u ist IR-aktiv, $A_{1g} + B_{1g}$ sind nur Raman-aktiv.

cis-Isomer: Punktgruppe C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	Reduziert zu
Γ_{red}^{CO}	4	0	2	2	$\rightarrow 2 A_1 + B_1 + B_2$

Alle vier Banden IR- und Raman-aktiv.

$ML_3(CO)_3$

fac-Isomer: Punktgruppe C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Reduziert zu
Γ_{red}^{CO}	3	0	1	$\rightarrow A_1 + E$

Alle zwei Banden sind IR- und Raman-aktiv.

mer-Isomer: Punktgruppe C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	Reduziert zu
Γ_{red}^{CO}	3	1	3	1	$\rightarrow 2 A_1 + B_1$

Alle drei Banden sind IR- und Raman-aktiv.

ML₄(CO)₂

trans-Isomer: Punktgruppe D_{4h}

D _{4h}	E	2C ₄	C ₂ (=C ₄ ²)	2C ₂ '	2C ₂ ''	i	2S ₄	σ _h	2σ _v	2σ _d
Γ _{red} ^{CO}	2	2	2	0	0	0	0	0	2	2

Γ_{red} reduziert zu: $\Gamma = A_{1g} + A_{2u}$.

A_{1g} ist IR-aktiv, A_{2u} ist Raman-aktiv.

cis-Isomer: Punktgruppe C_{2v}

C _{2v}	E	C ₂	σ _v	σ _v '	Reduziert zu
Γ _{red} ^{CO}	2	0	2	0	→ A ₁ + B ₂

Alle zwei Banden sind IR- und Raman-aktiv.

Intensitätsmuster der CO-Streckschwingungen

Jedem oszillierenden CO-Dipol wird näherungsweise das gleiche Übergangsmoment zugeschrieben. Die Intensitätsverteilung ergibt sich dann durch Vektoraddition.

Bsp.: cis-ML₄(CO)₂

