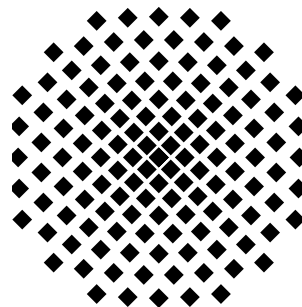


Gruppentheorie und Symmetrie in der Chemie

Martin Schütz

Institut für theoretische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart



Stuttgart, 21. Juni 2002

Das direkte Produkt

- Viele Matrixelemente (Integrale) in der QC verschwinden aus Symmetriegründen
- Integrand: Produkt von Funktionen, die “zu einer Irrep der Symmetriegruppe gehören” (bilden eine Standardbasis zu einer Irrep)
- $\phi_i^\alpha, \phi_j^\beta$ seien Basisfunktionen der Irreps $\mathbf{D}^\alpha(\mathcal{G})$ (Dimension n_α) und $\mathbf{D}^\beta(\mathcal{G})$ (Dimension n_β). Es gilt:

$$G\phi_i^\alpha = \sum_{k=1}^{n_\alpha} \phi_k^\alpha \mathbf{D}_{ki}^\alpha(G), \quad G\phi_j^\beta = \sum_{l=1}^{n_\beta} \phi_l^\beta \mathbf{D}_{lj}^\beta(G).$$

- Für das Produkt dieser beiden Funktionen folgt daraus

$$G\Psi_{ij}^\kappa = G\phi_i^\alpha \phi_j^\beta = G\phi_i^\alpha G\phi_j^\beta = \sum_{k=1}^{n_\alpha} \sum_{l=1}^{n_\beta} \phi_k^\alpha \mathbf{D}_{ki}^\alpha(G) \phi_l^\beta \mathbf{D}_{lj}^\beta(G) = \sum_{k,l=1,1}^{n_\alpha, n_\beta} \Psi_{kl}^\kappa \mathbf{D}_{ij,kl}^\kappa(G),$$

mit $\Psi_{kl}^\kappa = \phi_k^\alpha \phi_l^\beta$, und $\mathbf{D}_{ij,kl}^\kappa(G) = \mathbf{D}_{ki}^\alpha(G) \mathbf{D}_{lj}^\beta(G)$

Das direkte Produkt

- Die $n_\kappa = n_\alpha n_\beta$ Produktfunktionen $\Psi_{ij}^\kappa = \phi_i^\alpha \phi_j^\beta$ bilden eine Basis für eine n_κ -dimensionale (i.A. reduzible) Darstellung $\mathbf{D}^\kappa(\mathcal{G})$ von \mathcal{G} .

$\mathbf{D}^\kappa(\mathcal{G}) = \mathbf{D}^\alpha(\mathcal{G}) \otimes \mathbf{D}^\beta(\mathcal{G})$ wird als *direktes Produkt von $\mathbf{D}^\alpha(\mathcal{G})$ und $\mathbf{D}^\beta(\mathcal{G})$* bezeichnet.

- Für die $n_\kappa \times n_\kappa$ Darstellungsmatrix $\mathbf{D}_{ij,kl}^\kappa(G)$ des direkten Produkts gilt also

$$\mathbf{D}_{ij,kl}^\kappa(G) = \mathbf{D}_{ki}^\alpha(G) \mathbf{D}_{lj}^\beta(G).$$

- Der Charakter dieser Matrix ist dann

$$\chi^\kappa(G) = \sum_{(ij)=1}^{n_\kappa} \mathbf{D}_{ij,ij}^\kappa(G) = \sum_{i,j=1,1}^{n_\alpha, n_\beta} \mathbf{D}_{ij,ij}^\kappa(G) = \sum_{i,j=1,1}^{n_\alpha, n_\beta} \mathbf{D}_{ii}^\alpha(G) \mathbf{D}_{jj}^\beta(G) = \chi^\alpha(G) \chi^\beta(G)$$

⇒ Der Charakter der Symmetrieoperation G in der Darstellung des direkten Produkts zweier Funktions(mengen), ist gleich dem Produkt der beiden Charaktere von G in den Darstellungen der beiden Funktions(mengen).

Das direkte Produkt, Spezialfall: $\alpha = \beta$

- wir haben

$$G\phi_i^\alpha \phi_j^\alpha = \sum_{kl} \phi_k^\alpha \phi_l^\alpha \mathbf{D}_{ki}^\alpha(G) \mathbf{D}_{lj}^\alpha(G), \quad G\phi_j^\alpha \phi_i^\alpha = \sum_{kl} \phi_k^\alpha \phi_l^\alpha \mathbf{D}_{kj}^\alpha(G) \mathbf{D}_{li}^\alpha(G).$$

- daraus folgt:

$$G(\phi_i^\alpha \phi_j^\alpha \pm \phi_j^\alpha \phi_i^\alpha) = \sum_{kl} \phi_k^\alpha \phi_l^\alpha (\mathbf{D}_{ki}^\alpha(G) \mathbf{D}_{lj}^\alpha(G) \pm \mathbf{D}_{kj}^\alpha(G) \mathbf{D}_{li}^\alpha(G))$$

$$G(\phi_i^\alpha \phi_j^\alpha \pm \phi_j^\alpha \phi_i^\alpha) = \sum_{kl} \phi_l^\alpha \phi_k^\alpha (\mathbf{D}_{li}^\alpha(G) \mathbf{D}_{kj}^\alpha(G) \pm \mathbf{D}_{lj}^\alpha(G) \mathbf{D}_{ki}^\alpha(G))$$

- Addition der beiden letzten Gl. liefert:

$$G(\phi_i^\alpha \phi_j^\alpha \pm \phi_j^\alpha \phi_i^\alpha) = \frac{1}{2} \sum_{kl} (\phi_k^\alpha \phi_l^\alpha \pm \phi_l^\alpha \phi_k^\alpha) (\mathbf{D}_{ki}^\alpha(G) \mathbf{D}_{lj}^\alpha(G) \pm \mathbf{D}_{kj}^\alpha(G) \mathbf{D}_{li}^\alpha(G))$$

⇒ Die Funktionen $\phi_i^\alpha \phi_j^\alpha \pm \phi_j^\alpha \phi_i^\alpha$ bilden eine Basis für eine $\frac{1}{2}n_\alpha(n_\alpha \pm 1)$ dimensionale Darstellung von \mathcal{G} , die als *symmetrische* bzw. *antisymmetrische* Produktdarstellung $(\mathbf{D}^\alpha(\mathcal{G}) \otimes \mathbf{D}^\alpha(\mathcal{G}))^\pm$ bezeichnet wird.

Weiter gilt: $\mathbf{D}^\alpha(\mathcal{G}) \otimes \mathbf{D}^\alpha(\mathcal{G}) = (\mathbf{D}^\alpha(\mathcal{G}) \otimes \mathbf{D}^\alpha(\mathcal{G}))^+ \oplus (\mathbf{D}^\alpha(\mathcal{G}) \otimes \mathbf{D}^\alpha(\mathcal{G}))^-$

Das direkte Produkt, Spezialfall: $\alpha = \beta$

- Für die Charakter der symmetrischen/antisymmetrischen Produktdarstellungen gilt:

$$\begin{aligned} \chi^{(\alpha \otimes \alpha)^\pm}(G) &= \frac{1}{2} \sum_{(ij)} \mathbf{D}_{ij,ij}^{(\alpha \otimes \alpha)^\pm}(G) = \frac{1}{2} \left[\sum_i \mathbf{D}_{ii}^\alpha(G) \sum_j \mathbf{D}_{jj}^\alpha(G) \pm \sum_i \sum_j \mathbf{D}_{ij}^\alpha(G) \mathbf{D}_{ji}^\alpha(G) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[(\chi^\alpha(G))^2 \pm \sum_i \mathbf{D}_{ii}^\alpha(G^2) \right] = \frac{1}{2} [(\chi^\alpha(G))^2 \pm \chi^\alpha(G^2)]. \end{aligned}$$

- Beispiel: \mathcal{D}_3

$$\begin{aligned} E \otimes E &= A_1 \oplus A_2 \oplus E \\ (E \otimes E)^+ &= A_1 \oplus E \\ (E \otimes E)^- &= A_2 \end{aligned}$$

Das direkte Produkt

- Eine zentrale Frage bei der Betrachtung der Symmetrie von Produkten von Funktionen, ist ob das direkte Produkt die *totalsymmetrische Darstellung* A_1 enthält oder nicht.
- Die früher hergeleitete Formel zum Ausreduzieren von Darstellungen lautet:

$$c_\alpha = \frac{1}{g} \sum_G \chi^\alpha(G)^* \chi(G)$$

Daraus folgt für A_1 (mit $\chi^{A_1}(G) = 1$): $c_{A_1} = \frac{1}{g} \sum_G \chi(G)$

- Für das direkte Produkt $\mathbf{D}^\alpha(\mathcal{G}) \otimes \mathbf{D}^\beta(\mathcal{G})$ gilt dann:

$$c_{A_1} = \frac{1}{g} \sum_G \chi^{\alpha \otimes \beta}(G) = \frac{1}{g} \sum_G \chi^\alpha(G) \chi^\beta(G) \stackrel{\text{GOT}}{=} \delta_{\alpha\beta}$$

- Damit die totalsymmetrische Darstellung im direkten Produkt zweier Funktions(mengen) enthalten ist, müssen diese zur gleichen Irrep gehören.

“The Vanishing Integral Rule”

- Wie wir früher gesehen haben, gilt für die Transformation von Funktionen unter Symmetrieeoperatoren: $Gf(\vec{r}) = f(G^{-1}\vec{r}) = f(\vec{r}')$
- Für ein Integral über $f(\vec{r})$ gilt (da über alle Punkte \vec{r} oder \vec{r}' integriert wird, und $d\tau_{\vec{r}'} = d\tau_{\vec{r}}$)

$$\int f(\vec{r})d\tau_{\vec{r}} = \int f(\vec{r}')d\tau_{\vec{r}'} = \int f(G^{-1}\vec{r})d\tau_{\vec{r}} = \int Gf(\vec{r})d\tau_{\vec{r}} = g^{-1} \int \left[\sum_G Gf(\vec{r}) \right] d\tau_{\vec{r}}$$

- Bei der Berechnung von Matrixelementen in der QC hat der Integrand $f(\vec{r})$ typischerweise die Form $\psi_m^* \hat{O}' \psi_n$ (\hat{O}' sei ein beliebiger Operator).
Es gilt also:

$$O_{mn} = \langle \psi_m | \hat{O}' | \psi_n \rangle = \int \psi_m^* \hat{O}' \psi_n d\tau = g^{-1} \int \left[\sum_G G(\psi_m^* \hat{O}' \psi_n) \right] d\tau$$

“The Vanishing Integral Rule”

- Der Integrand $\psi_m^* \hat{O}' \psi_n$ erzeugt die direkte Produktdarstellung

$$\mathbf{D}^m(\mathcal{G})^* \otimes \mathbf{D}'(\mathcal{G}) \otimes \mathbf{D}^n(\mathcal{G}) = \mathbf{D}^{mn'}(\mathcal{G})$$

(ψ_m^* habe die Symmetrie $\mathbf{D}^m(\mathcal{G})^*$, der Operator \hat{O}' die Symmetrie $\mathbf{D}'(\mathcal{G})$, ...)

- **Annahme:** $\mathbf{D}^{mn'}(\mathcal{G}) \not\supset A_1$

Der Integrand $\psi_m^* \hat{O}' \psi_n$ enthalte die totalsymmetrische Darstellung A_1 nicht.

- Der Projektionsoperator für A_1 ist $\mathcal{P}^{A_1} = \frac{1}{g} \sum_G G$

- Es gilt also unter unserer Annahme

$$\mathcal{P}^{A_1}(\psi_m^* \hat{O}' \psi_n) = 0, \Rightarrow \sum_G G(\psi_m^* \hat{O}' \psi_n) = 0$$

- Daraus folgt sofort: $\langle \psi_m | \hat{O}' | \psi_n \rangle = g^{-1} \int \left[\sum_G G(\psi_m^* \hat{O}' \psi_n) \right] d\tau = 0,$

falls gilt: $\mathbf{D}^{mn'}(\mathcal{G}) \not\supset A_1$

Beispiel: Variationsproblem

- Wir wollen die Schrödingergleichung $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$ näherungsweise lösen, indem wir die Wellenfunktion Ψ_n in einer finiten Basis von n_B symmetrieadaptierten, orthogonalen Basisfunktionen $\{\phi_i^\alpha\}$ entwickeln,

$$\Psi_n = \sum_i^{n_B} C_{i,n}^\alpha \phi_i^\alpha,$$

und die Koeffizienten $C_{i,n}^\alpha$ durch Minimieren des Energieerwartungswertes

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}$$

variationell bestimmen.

- Dies führt (wie z.B. in TC1 gezeigt) zu dem *finiten* Eigenwertproblem

$$\mathbf{H}\mathbf{C}_n = E_n\mathbf{C}_n, \text{ mit } H_{ij}^{\alpha\beta} = \langle \phi_i^\alpha | \hat{H} | \phi_j^\beta \rangle$$

- Um das Variationsproblem zu lösen, muß die $n_B \times n_B$ Hamiltonmatrix \mathbf{H} diagonalisiert werden.

Beispiel: Variationsproblem

- Gemäß der “Vanishing Integral Rule” muß das Produkt $\phi_i^\alpha \hat{H} \phi_j^\beta$ die totalsymmetrische Irrep A_1 enthalten, ansonsten ist $H_{ij}^{\alpha\beta} = \langle \phi_i^\alpha | \hat{H} | \phi_j^\beta \rangle$ null.
- Da der Hamiltonoperator *invariant unter* \mathcal{G} ist (siehe vorherige Kapitel), d.h. *totalsymmetrisch* bezüglich der Elemente $G \in \mathcal{G}$ ist, muß auch das Produkt der beiden Funktionen $\phi_i^\alpha \phi_j^\beta$ A_1 enthalten, oder $H_{ij}^{\alpha\beta}$ wird null.
- Daraus folgt unmittelbar: $H_{ij}^{\alpha\beta} = H_{ij}^{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} \Rightarrow$ **Hamiltonmatrix ist blockdiagonal**

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}^{\alpha\alpha} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \mathbf{H}^{\beta\beta} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{H}^{\omega\omega} \end{pmatrix}$$

\Rightarrow Das Eigenwertproblem kann für jede Irrep von \mathcal{G} *separat* gelöst werden.

\Rightarrow Die Eigenvektoren Ψ_n können entsprechend der Irreps von \mathcal{G} klassifiziert

werden: $\Psi_n^\alpha = \sum_i^{n_B^\alpha} C_{i,n}^\alpha \phi_i^\alpha.$

Molekülschwingungen

- Klassisch, harmonische Näherung, in kartesischen Koordinaten:

$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} m_i \dot{x}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{3N} x_i K_{ij} x_j$$

- in massegewichteten Koordinaten $q_i = \sqrt{m_i} x_i$:

$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{3N} q_i \frac{K_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} q_j = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{3N} q_i \tilde{K}_{ij} q_j$$

- in Normalkoordinaten $\mathbf{Q} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{q}$, $\mathbf{U} \tilde{\mathbf{K}} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{d}$ (Diagonalmatrix), $\mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{1}$:

$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} k_i Q_i^2$$

⇒ In Normalkoordinaten sind die einzelnen Freiheitsgrade des Schwingungsproblems *entkoppelt*.

Molekülschwingungen

- Übergang zur Quantenmechanik, 1-D Problem, H_{vib} ist totalsymmetrisch:

$$\hat{H}_{\text{vib}} = \sum_i^{3N-6} \hat{H}_i, \quad \text{mit } \hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} k_i Q_i^2$$

- Lösung: $3N - 6$ entkoppelte harmonische Oszillatoren:

$$E_{\text{vib}} = \sum_i^{3N-6} E_i \quad E_i = \hbar \sqrt{k_i} (v_i + \frac{1}{2}), \quad v_i = 0, 1, 2, \dots$$

$$\Psi_{\text{vib}} = \prod_i^{3N-6} \psi_{v_i}(Q_i) \quad \psi_{v_i}(Q_i) = N_{v_i} \mathcal{H}_{v_i}(y_i) e^{-y_i^2/2}, \quad \text{mit } y_i = \sqrt{\frac{\sqrt{k_i}}{\hbar}} Q_i$$

v	$\mathcal{H}_v(y)$: Hermitpolynome
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$

- Ψ_{vib} wird charakterisiert durch $3N - 6$ Quantenzahlen v_i : $\Psi_{\text{vib}}(v_1, v_2, \dots, v_{3N-6})$ und ist klassifizierbar bezüglich der Irreps von \mathcal{G}

Molekülschwingungen

- Grundzustand:** $\Psi_{\text{vib}}(0, 0, 0, \dots) \propto \prod_i^{3N-6} e^{-y_i^2/2} = e^{-y^2/2}$ mit $y^2 = \sum_i^{3N-6} y_i^2$
 $\Rightarrow \Psi_{\text{vib}}(0, 0, 0, \dots)$ ist totalsymmetrisch $\forall G \in \mathcal{G}$
- 1-fach angeregter Zustand:** $\Psi_{\text{vib}}(0, \dots, v_k = 1) \propto Q_k e^{-y^2/2}$
 \Rightarrow Die Symmetrie von $\Psi_{\text{vib}}(0, \dots, v_k = 1)$ ist bestimmt durch die Symmetrie $\mathbf{D}^{Q_k}(\mathcal{G})$ der Normalkoordinate Q_k der angeregten Mode.
 \Rightarrow Die NK bilden somit Basen für Irreps der Gruppe \mathcal{G} des Moleküls.
- 2-fach angeregter Zustand, Oberton:** $\Psi_{\text{vib}}(0, \dots, v_k = 2) \propto Q_k^2 e^{-y^2/2}$
 \Rightarrow Die Symmetrie von $\Psi_{\text{vib}}(0, \dots, v_k = 2)$ ist bestimmt durch das *direkte Produkt* $\mathbf{D}^{Q_k}(\mathcal{G}) \otimes \mathbf{D}^{Q_k}(\mathcal{G})$.
- 2-fach angeregter Zustand, Kombination:** $\Psi_{\text{vib}}(0, \dots, v_{k,l} = 1) \propto Q_k Q_l e^{-y^2/2}$
 \Rightarrow Die Symmetrie von $\Psi_{\text{vib}}(0, \dots, v_{k,l} = 1)$ ist bestimmt durch das *direkte Produkt* $\mathbf{D}^{Q_k}(\mathcal{G}) \otimes \mathbf{D}^{Q_l}(\mathcal{G})$.

Elektrische Dipolübergänge

- Für die Intensität von elektrischen Dipolübergängen (z.B. IR, UV Spektroskopie) gilt: $S(I \leftarrow \prime\prime)_A \propto |\langle \Phi' | \hat{\mu}_A | \Phi'' \rangle|^2$ ($\hat{\mu}_A = \sum_j q_j \vec{r}_j$ ist der molekulare Dipolmomentoperator entlang der A Achse, wobei A den Schwerpunkt des Moleküls als Ursprung, und fixe Orientierung im Laborsystem hat. j läuft über Elektronen und Kerne)
 - Wir approximieren Φ' , Φ'' durch einen *Produktansatz*: $\Phi' = \Psi'_{\text{nspin}} \Psi'_{\text{rot}} \Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{\text{elec}}$
- ⇒ Kernspin und Rotationskomponente können absepariert und das vibronische kann Problem separat behandelt werden (z.B. Bunker Jensen).

$$S(I \leftarrow \prime\prime)_m \propto |\langle \Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{\text{elec}} | \hat{\mu}_m | \Psi''_{\text{vib}} \Psi''_{\text{elec}} \rangle|^2$$

($\hat{\mu}_m$: molek. Dipolmomentoperator im *molekülfesten Koordinatensystem*)

- Nach separater Integration über die elektronischen Koordinaten erhält man

$$\langle \Psi'_{\text{vib}} \Psi'_{\text{elec}} | \hat{\mu}_m | \Psi''_{\text{vib}} \Psi''_{\text{elec}} \rangle = \langle \Psi'_{\text{vib}} | \mu_m^{\text{el}, \prime \leftarrow \prime\prime} | \Psi''_{\text{vib}} \rangle \quad \text{mit} \quad \mu_m^{\text{el}, \prime \leftarrow \prime\prime} = \langle \Psi'_{\text{elec}} | \hat{\mu}_m | \Psi''_{\text{elec}} \rangle$$

Elektrische Dipolübergänge

$$S(I \leftarrow II)_m \propto |\langle \Psi'_{\text{vib}} | \mu_m^{\text{el}, I \leftarrow II} | \Psi''_{\text{vib}} \rangle|^2 \quad \text{mit} \quad \mu_m^{\text{el}, I \leftarrow II} = \langle \Psi'_{\text{elec}} | \hat{\mu}_m | \Psi''_{\text{elec}} \rangle,$$

- Das **Übergangsdipolmoment** $\mu_m^{\text{el}, I \leftarrow II}$ hängt parametrisch von den Kernkoordinaten ab. (Für reine Schwingungsübergänge mit $\Psi'_{\text{elec}} = \Psi''_{\text{elec}}$ ist $\mu_m^{\text{el}, I \leftarrow II}$ einfach der Erwartungswert des Dipolmoments.)

- Wir entwickeln $\mu_m^{\text{el}, I \leftarrow II} =: \mu_m^{\text{el}}$ als **Taylorreihe in den Normalkoordinaten** Q_i :

$$\mu_m^{\text{el}}(Q_1, \dots, Q_{3N-6}) = \mu_{m,0}^{\text{el}} + \sum_i \left(\frac{\partial \mu_m^{\text{el}}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 \mu_m^{\text{el}}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 Q_i Q_j + \dots$$

- Für elektronische Übergänge erhalten wir in niedrigster Ordnung:

$$S(I \leftarrow II)_m \propto |\mu_{m,0}^{\text{el}, I \leftarrow II}|^2 \quad |\langle \Psi'_{\text{vib}} | \Psi''_{\text{vib}} \rangle|^2, \quad \text{Franck - Condon Faktor}$$

- Damit der Übergang erlaubt ist, muss gelten

$$\mathbf{D}^{\Psi'_{\text{elec}}}(\mathcal{G}) \otimes \mathbf{D}^{\Psi''_{\text{elec}}}(\mathcal{G}) \supset \mathbf{D}^{\hat{\mu}_m}(\mathcal{G}) = \mathbf{D}^{T_x}(\mathcal{G}) \vee \mathbf{D}^{T_y}(\mathcal{G}) \vee \mathbf{D}^{T_z}(\mathcal{G}), \quad \text{und}$$

$$\mathbf{D}^{\Psi'_{\text{vib}}}(\mathcal{G}) = \mathbf{D}^{\Psi''_{\text{vib}}}(\mathcal{G})$$

Elektrische Dipolübergänge

- Damit eine Schwingungsanregung innerhalb des gleichen elektronischen Zustands erlaubt ist, muss gelten:

$$\mathbf{D}^{\Psi'_{\text{vib}}}(\mathcal{G}) \otimes \mathbf{D}^{\Psi''_{\text{vib}}}(\mathcal{G}) \supset \mathbf{D}^{\hat{\mu}_m}(\mathcal{G}) = \mathbf{D}^{T_x}(\mathcal{G}) \vee \mathbf{D}^{T_y}(\mathcal{G}) \vee \mathbf{D}^{T_z}(\mathcal{G}),$$

- Innerhalb der harmonischen Näherung, d.h., mit $\Psi_{\text{vib}} = \prod_i^{3N-6} \psi_{v_i}(Q_i)$ gilt weiter:

$$\begin{aligned} \langle \Psi'_{\text{vib}} | \mu_m^{\text{el}} | \Psi''_{\text{vib}} \rangle &= \mu_{m,0}^{\text{el}} \langle v'_i | v''_i \rangle \langle 0 | 0 \rangle \dots + \left(\frac{\partial \mu_m^{\text{el}}}{\partial Q_i} \right)_0 \langle v'_i | Q_i | v''_i \rangle \langle 0 | 0 \rangle + \dots \\ &= 0 + \left(\frac{\partial \mu_m^{\text{el}}}{\partial Q_i} \right)_0 \langle v'_i | Q_i | v''_i \rangle + \dots = \left(\frac{\partial \mu_m^{\text{el}}}{\partial Q_i} \right)_0 \langle \Psi'_{\text{vib}} | Q_i | \Psi''_{\text{vib}} \rangle \end{aligned}$$

Und damit der Term niedrigster Ordnung (linear bez. Änderung des mol. Dipolmoments entlang Q_i) nicht verschwindet, muss gelten

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{\Psi'_{\text{vib}}}(\mathcal{G}) \otimes \mathbf{D}^{\Psi''_{\text{vib}}}(\mathcal{G}) \supset \mathbf{D}^{Q_i}(\mathcal{G}) &\Rightarrow \mathbf{D}^{Q_i}(\mathcal{G}) = \mathbf{D}^{T_x}(\mathcal{G}) \vee \mathbf{D}^{T_y}(\mathcal{G}) \vee \mathbf{D}^{T_z}(\mathcal{G}), \\ \text{und} &\Rightarrow \Delta v_i = \pm 1 \end{aligned}$$

Beispiel: H₂O, \mathcal{C}_{2v}

\mathcal{C}_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x
$\chi_{\text{cart. displ.}}$	9	-1	3	1	
$\chi_{\text{T, R}}$	6	-2	0	0	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 2B_2$
χ_{vib}	3	1	3	1	$2A_1 \oplus B_1$

IR-aktive Übergänge:

$$\begin{array}{llll}
 (v_{A_1} = 1) \leftarrow 0 & A_1 \otimes A_1 = A_1 & \Rightarrow & \text{erlaubt, z-polarisiert} \\
 (v_{B_1} = 1) \leftarrow 0 & B_1 \otimes A_1 = B_1 & \Rightarrow & \text{erlaubt, x-polarisiert} \\
 (v_{B_1} = 2) \leftarrow 0 & (B_1 \otimes B_1) \otimes A_1 = A_1 & \Rightarrow & \text{erlaubt, z-polarisiert}
 \end{array}$$

- Der Übergang $(v_{B_1} = 2) \leftarrow 0$ ist in harmonischer Näherung verboten, da das Integral $\langle v_{B_1} = 2 | Q_i | 0 \rangle$ verschwindet:

$$\mathbf{D}^{v_{B_1}=2}(\mathcal{G}) \otimes \mathbf{D}^{Q_i}(\mathcal{G}) \otimes \mathbf{D}^0(\mathcal{G}) = (B_1 \otimes B_1) \otimes B_1 \otimes A_1 = B_1 \not\supseteq A_1$$

Raman Streuung (Zweiphotonenprozess)

- Raman Streuung: Zweiphotonenprozess $I \leftarrow j \leftarrow II$ via intermediären (virtuellen) Zustand j , der energetisch viel höher liegt als I und II
- Für die Intensität des Übergangs gilt die Näherung (Kernspin und Rotationsanteil bereits absepariert):

$$S(I \leftarrow II)_{mn} \propto |\langle \Psi'_{\text{vib}} | \sum_j \left[(1 + \mathcal{P}_{mn}) \frac{\langle \Psi_{\text{elec}}^0 | \hat{\mu}_m | \Psi_{\text{elec}}^j \rangle \langle \Psi_{\text{elec}}^j | \hat{\mu}_n | \Psi_{\text{elec}}^0 \rangle}{E_{\text{elec}}^j - E_{\text{elec}}^0} \right] | \Psi''_{\text{vib}} \rangle|^2$$

$$= |\langle \Psi'_{\text{vib}} | \alpha_{mn} | \Psi''_{\text{vib}} \rangle|^2 \quad (\mathcal{P}_{mn} : \text{permutiert } m \text{ und } n)$$

α : Erwartungswert der *statischen Polarisierbarkeit* (geometrieabhängig) symmetrischer Tensor (mit nicht verschwindender Spur) hat gleiche Symmetrieeigenschaften wie d -Orbitale.

“Vanishing Integral Rule” bestimmt, ob Übergang Raman aktiv ist:

$$\mathbf{D}^{\Psi'_{\text{vib}}}(\mathcal{G}) \otimes \mathbf{D}^{\Psi''_{\text{vib}}}(\mathcal{G}) \supset \mathbf{D}^{d_{x^2}}(\mathcal{G}) \vee \mathbf{D}^{d_{xy}}(\mathcal{G}) \vee \dots \vee \mathbf{D}^{d_{z^2}}(\mathcal{G})$$

Raman Streuung (Zweiphotonenprozess)

- Nach Taylorentwicklung von α_{mn} nach den Normalkoordinaten Q_i

$$\alpha_{mn}(Q_1, \dots, Q_{3N-6}) = \alpha_{mn,0} + \sum_i \left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{mn}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 Q_i Q_j + \dots$$

erhält man in **harmonischer Näherung**
(analog zum elektrischen Dipolübergang):

$$\langle \Psi'_{\text{vib}} | \alpha_{mn} | \Psi''_{\text{vib}} \rangle = \left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial Q_i} \right)_0 \langle \Psi'_{\text{vib}} | Q_i | \Psi''_{\text{vib}} \rangle + \dots$$

$\left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial Q_i} \right)_0 \neq 0$: statische Polarisierbarkeit muss sich entlang der NK Q_i
ändern, damit die i -te Normalschwingung Raman aktiv ist.

$$\mathbf{D}^{Q_i}(\mathcal{G}) = \mathbf{D}^{d_{x^2}}(\mathcal{G}) \vee \mathbf{D}^{d_{xy}}(\mathcal{G}) \vee \dots \vee \mathbf{D}^{d_{z^2}}(\mathcal{G})$$

Beispiel: CH₄, \mathcal{T}_d

\mathcal{T}_s	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, xz, yz)
$\chi_{\text{cart. displ.}}$	15	0	-1	-1	3	
$\chi_{\text{T, R}}$	6	0	-2	0	0	$T_1 \oplus T_2$
χ_{vib}	9	0	1	-1	3	$A_1 \oplus E \oplus 2T_2$
χ_{CH}	4	1	0	0	2	$A_1 \oplus T_2$
χ_{HCH}	6	0	2	0	2	$A_1 \oplus E \oplus T_2$, (A_1 redundant)
$\chi_{\text{HCH}} - A_1$	5	-1	1	-1	1	$E \oplus T_2$

aktive Übergänge:

$(\nu_{A_1} = 1) \leftarrow 0$	$A_1 \otimes A_1 = A_1$	\Rightarrow	Raman aktiv	reine Steckschw.
$(\nu_E = 1) \leftarrow 0$	$E \otimes A_1 = E$	\Rightarrow	Raman aktiv	reine Biegeschw.
$(\nu_{T_2} = 1) \leftarrow 0$	$T_2 \otimes A_1 = T_2$	\Rightarrow	Raman und IR aktiv	Mix aus Steck- und Biegeschw.