

Das Schwingungsspektrum von Wasser

**Vortrag im Rahmen des Seminars
zum anorganisch-chemischen
Fortgeschrittenenpraktikum**

**Institut für Anorganische Chemie
Universität Karlsruhe**

Matthias Ernst

Freitag, 29.6.2006

Inhalt

1. Einführung

- a) „Das“ Schwingungsspektrum von Wasser
- b) Freiheitsgrade eines Moleküls
- c) Schwingungen
- d) Arten der Schwingungsspektroskopie
- e) Feinstruktur
- f) Auswahlregeln
- g) IR- und Raman-Aktivität

2. Auswertung des Spektrums am Beispiel Wasser

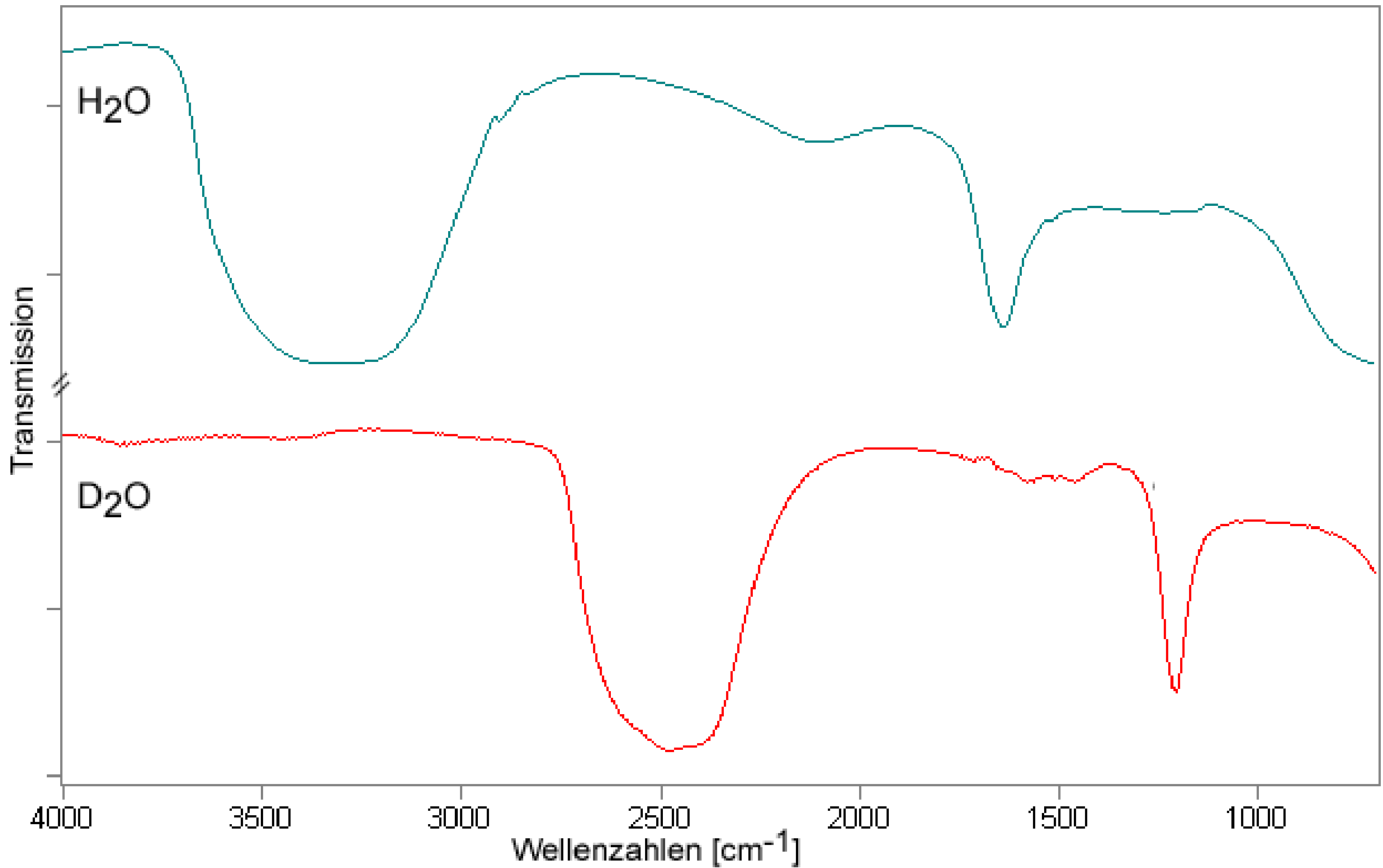
- a) Wasser
- b) Bestimmung der Normalschwingungen
 - (1) Vorgehen
 - (2) Koordinatensystem, Transformation
 - (3) Charaktere der Symm.op., Reduzible Darstellung
 - (4) Ausreduzieren
 - (5) Subtraktion von Trans/Rot
 - (6) Zuordnung

3. Die Normalschwingungen von Wasser

4. Literatur

a) „Das“ Schwingungsspektrum von Wasser

1. Einführung

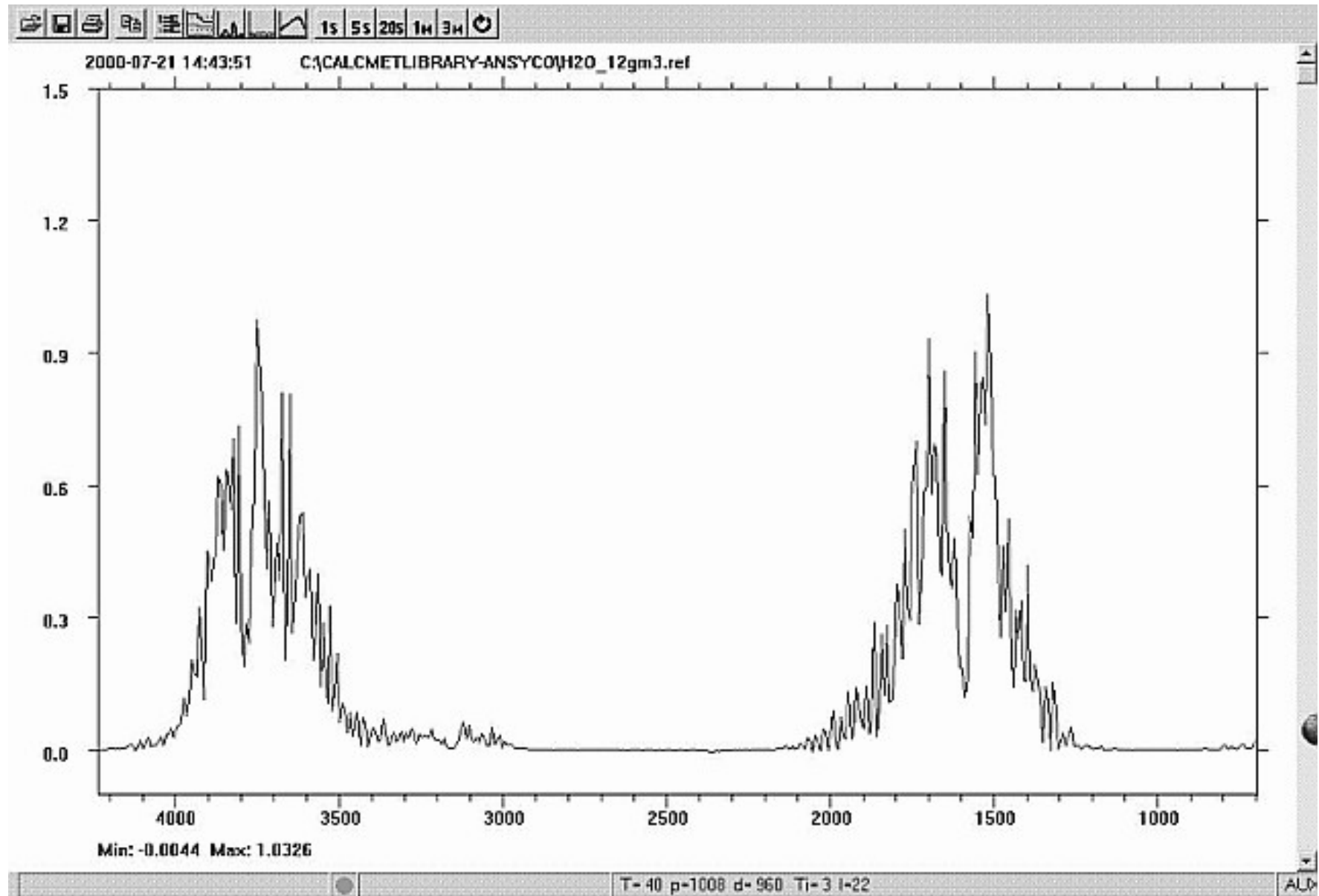


IR-Absorptionsspektren von flüssigem H₂O und D₂O (Quelle: www.chemgapedia.de)

3

a) „Das“ Schwingungsspektrum von Wasser

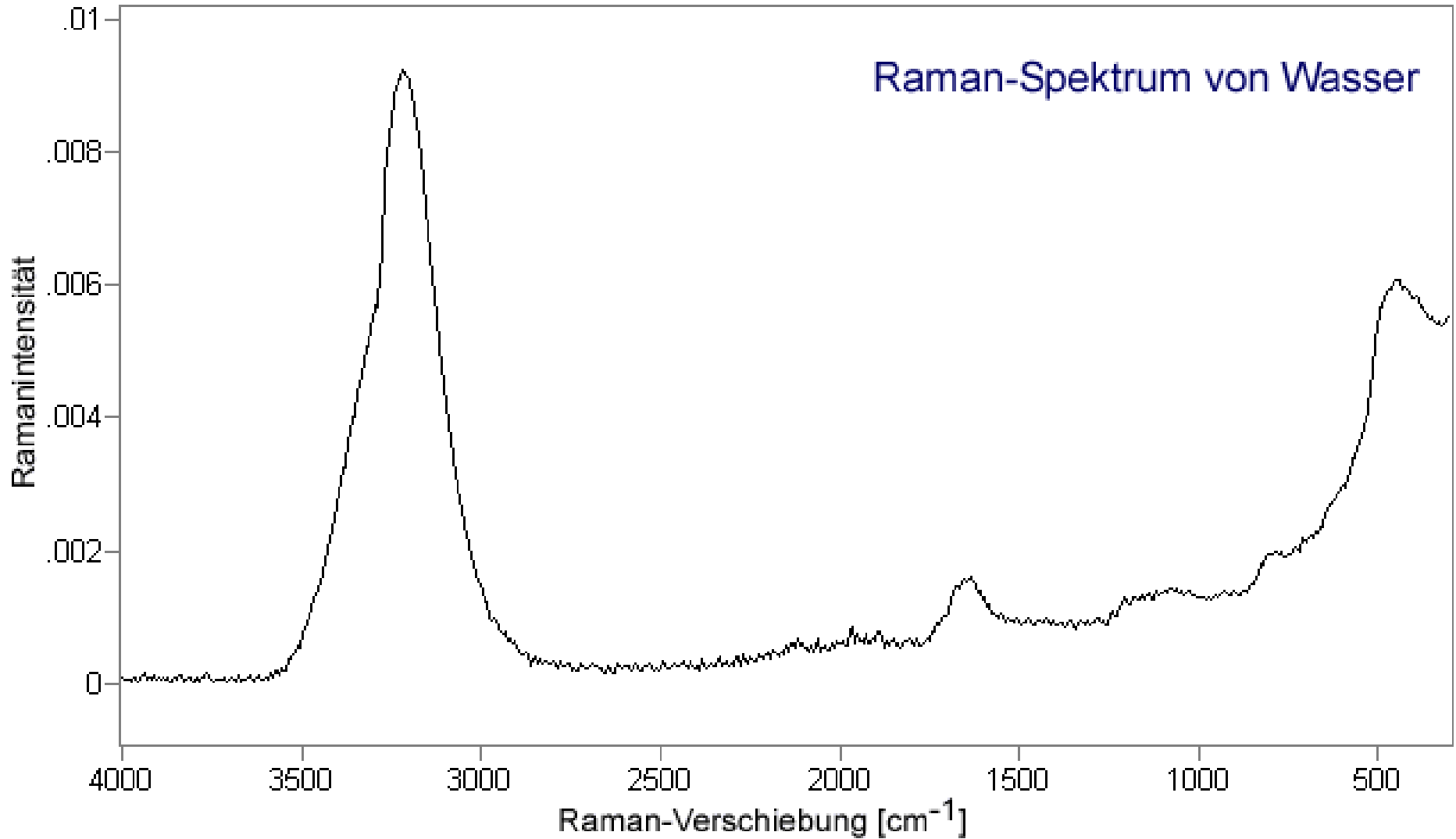
1. Einführung



IR-Absorptionsspektren von gasförmigem H_2O (Quelle: www.ansyco.de/)

a) „Das“ Schwingungsspektrum von Wasser

1. Einführung



Raman-Spektrum von H₂O (Quelle: www.chemgapedia.de)

b) Freiheitsgrade eines Moleküls

Freiheitsgrade eines N-atomigen Moleküls:

insgesamt $3N$, davon

- Translation: 3
- Rotation:
 - ◊ Lineare Moleküle: 2
 - ◊ Nicht-lineare Moleküle: 3
- Vibration: der Rest
 - ◊ Lineare Moleküle: $3N - 5$
 - ◊ Nicht-lineare Moleküle: $3N - 6$

c) Schwingungen

- Alle Atome des Moleküls schwingen mit gleicher
 - Frequenz und (meist)
 - Phase
- Amplitude hängt von der jeweiligen Atommasse ab
- Schwerpunkt bleibt erhalten (keine Translation)
- Keine Rotation

- Valenzschwingung ν :
Bindungslängen ändern sich
- Deformationsschw. δ (in plane), γ (out of plane):
Bindungswinkel ändern sich

Außerdem Torsionsschwingungen τ und andere

d) Arten der Schwingungsspektroskopie

- IR-Schwingungsspektroskopie:

Absorption von polychromatischer Strahlung im IR-Bereich

Bedingung: Dipolmoment ändert sich bei Schwingung

$$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q} \neq 0$$

- Raman-Schwingungsspektroskopie:

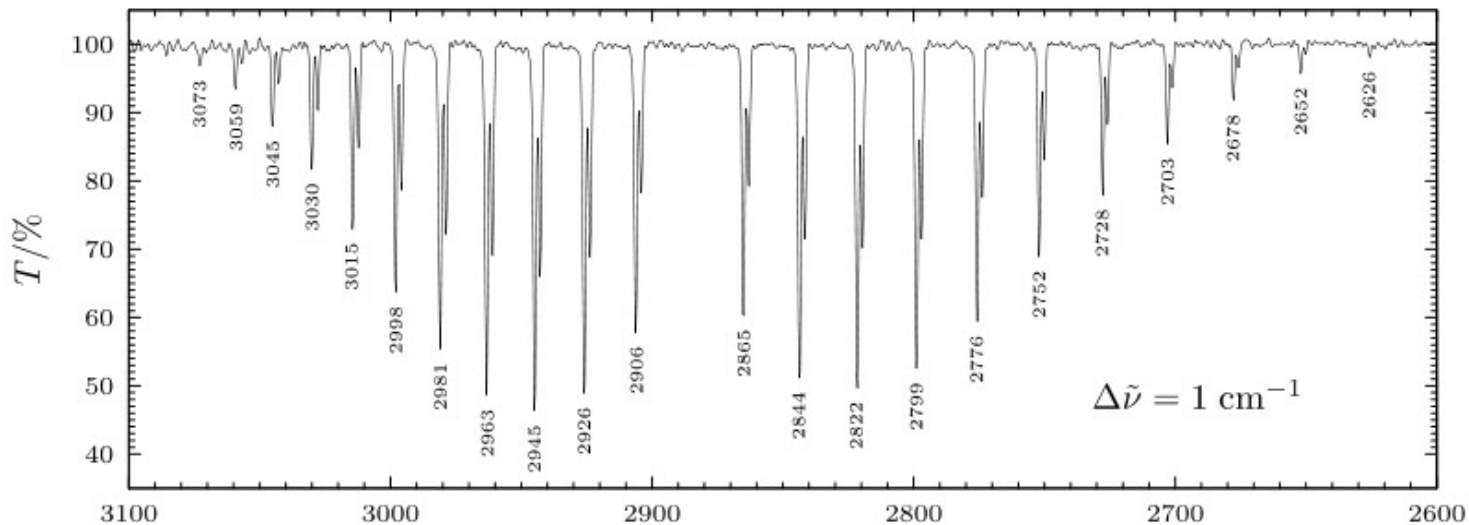
El. magn. Strahlung einer bestimmten Wellenlänge (energiereich, oft sichtbar), die vom Molekül nicht absorbiert werden kann, wird inelastisch gestreut

Bedingung: Polarisierbarkeit ändert sich bei Schwingung

$$\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \neq 0$$

e) Feinstruktur

- Anregung bei IR im Bereich von 100 bis 5000 cm^{-1}
 - Anregung von Rotationsniveaus: 0.1 bis 10 cm^{-1}
- => es werden sowohl Rotations- als auch Schwingungsübergänge angeregt
- => bei Messung in Gasphase: Rotations-Feinstruktur (P-,R-,Q-Zweig), in Lösung nur breite Banden



$$E_{\text{cm}^{-1}} = \frac{E_J}{100 \cdot c}$$

f) Auswahlregeln

- Auswahlregeln beruhen auf Erwartungswert des jeweiligen Übergangsmatrixelements bzw. der Symmetrie der Wellenfunktion und des Operators
- Modell:
Rotationsübergang: $\Delta J = \pm 1$ (starrer Rotator)
Schwingungsübergang: $\Delta v = \pm 1$ (harm. Oszillator)
- Realität: Rotationsschwingungsspektrum
=> anharmonischer Oszillator
→ IR: $\Delta J = \pm 1; \Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$
 $\Delta v > 1$ sind Obertöne mit abnehmender Intensität
in Ausnahmefällen auch $\Delta J = 0$ möglich
→ Raman: $\Delta J = 0, \pm 2; \Delta v = \pm 1$

- Zweige:

-2	-1	0	1	2	ΔJ
O	P	Q	R	S	- Zweig

g) IR- und Raman-Aktivität^

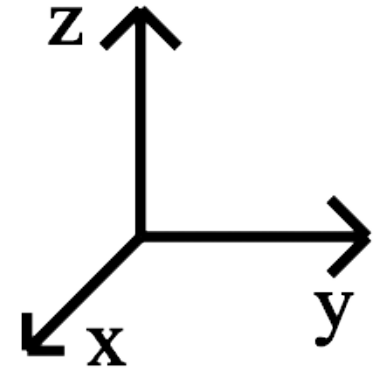
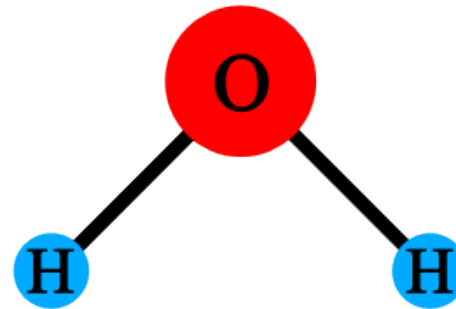
Eine Normalschwingung ist

- IR-aktiv, wenn sie zu einer irrep gehört, die wie x, y und z transformiert
- Raman-aktiv, wenn sie zu einer irrep gehört, die wie $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ oder eine Linearkombination transformiert
- Bei Inversionszentrum i :
 - Moden mit ungerader Symmetrie nur IR-aktiv
(nur im IR-Spektrum sichtbar, nicht im Raman)
 - Moden mit gerader Symmetrie nur Raman-aktiv
(nur im Raman sichtbar, nicht im IR)Bei i sind IR- und Raman-Spektrum komplementär

a) Wasser

- Summenformel H_2O

Punktgruppe C_{2v}



Charaktertafel von C_{2v} :

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	Linear, Rotationen	Quadratisch
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

A_1, A_2, \dots : irreduzible Darstellungen

E, C_2, \dots : Symmetrieoperationen in der Punktgruppe

b) Bestimmung der Normalschwingungen

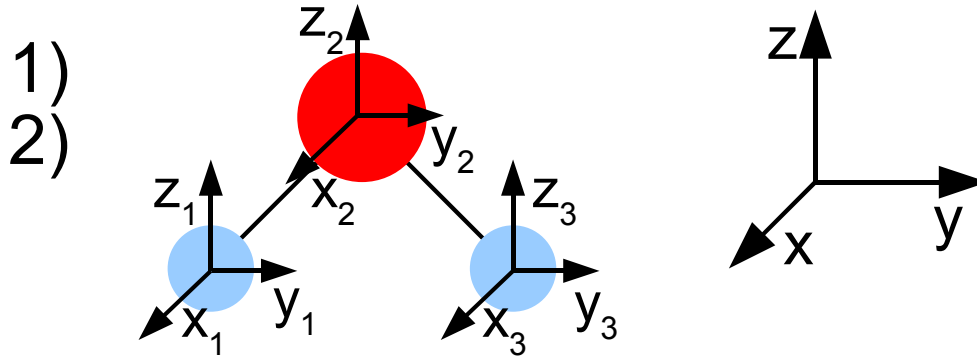
(1) Vorgehen

- 1) Molekülkoordinatensystem:
z-Achse als Hauptdrehachse
- 2) Atomkoordinatensysteme:
z-Achsen parallel zur z-Achse der Hauptdrehachse
- 3) Anwendung der Symmetrioperationen auf 2)
=> Charakter jeder Symmetrioperation
in Tabelle festhalten (reduzible Darstellung)
- 4) Zerlegung in irreduzible Darstellungen (irreps)
Es gibt so viele irrep-Arten wie Arten von Sym.op.
- 5) Subtraktion der irreps für Translation und Rotation
=> irrep(s) für Schwingung
dabei: Translationen als x, y, z
Rotationen als R_x, R_y, R_z

Die Irreps für Schwingung entsprechen den Normalschwingungen des Moleküls!

b) Bestimmung der Normalschwingungen

(2) Koordinatensystem, Transformation



3 Koordinaten pro Atom, N Atome

=> 3N-dim. Vektor, 3Nx3N Transformationsmatrizen

z.B. E:

$sp(E)=3N=9$

allg:

$\chi(O)=sp(O)$

also $\chi(E)=9$

$$E \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix}$$

b) Bestimmung der Normalschwingungen

(1) Vorgehen

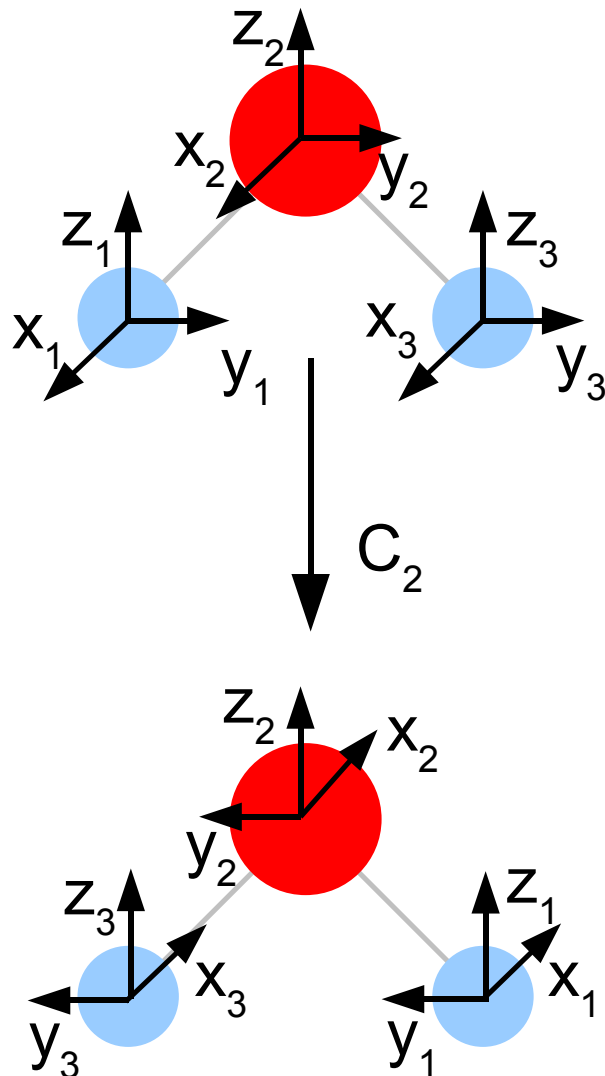
- 1) Molekülkoordinatensystem:
z-Achse als Hauptdrehachse
- 2) Atomkoordinatensysteme:
z-Achsen parallel zur z-Achse der Hauptdrehachse
- 3) Anwendung der Symmetrioperationen auf 2)
=> Charakter jeder Symmetrioperation
in Tabelle festhalten (reduzible Darstellung)
- 4) Zerlegung in irreduzible Darstellungen (irreps)
Es gibt so viele irrep-Arten wie Arten von Sym.op.
- 5) Subtraktion der irreps für Translation und Rotation
=> irrep(s) für Schwingung
dabei: Translationen als x, y, z
Rotationen als R_x, R_y, R_z

Die irreps für Schwingung entsprechen den Normalschwingungen des Moleküls!

b) Bestimmung der Normalschwingungen

(3) Charaktere der Symmetrieoperationen

Drehung um C_2 -Achse:



Transformation der Vektoren:

$$\begin{aligned}x_1 &\rightarrow -x_3, & x_2 &\rightarrow -x_2, & x_3 &\rightarrow -x_1 \\y_1 &\rightarrow -y_3, & y_2 &\rightarrow -y_2, & y_3 &\rightarrow -y_1 \\z_1 &\rightarrow +z_3, & z_2 &\rightarrow +z_2, & z_3 &\rightarrow +z_1\end{aligned}$$

$$C_2 = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix}$$

$$\chi(C_2) = \text{sp}(C_2) = 1$$

b) Bestimmung der Normalschwingungen

(3) Charaktere der Symmetrieoperationen

Einfacher:

Nur die Atome, die ihre Position im Raum bei Anwendung der Symmetrieoperation nicht verändern, tragen zum Charakter bei.

Ein zu einem solchen Atom gehöriger Vektor trägt wie folgt bei:

+1, wenn er in sich selber übergeht (z.B. $z_2 \rightarrow +z_2$)

-1, wenn er in die andere Richtung zeigt ($x_2 \rightarrow -x_2$)

$2\cos\phi$, wenn er um ϕ gedreht wird (bei Orthogonalität 0)

Der Charakter χ ist die Summe der einzelnen Beiträge.

b) Bestimmung der Normalschwingungen

(3) Charaktere der Symmetrieoperationen

Für Wasser:

$$C_2: \text{ nur O trägt bei: } x_2 \rightarrow \underbrace{-x_2}_{-1}, \quad y_2 \rightarrow \underbrace{-y_2}_{-1}, \quad z_2 \rightarrow \underbrace{+z_2}_{+1}$$
$$\Rightarrow \chi(C_2) = (-1) + (-1) + 1 = -1$$

$$\sigma_{xz}: \text{ nur O trägt bei: } x_2 \rightarrow x_2, \quad y_2 \rightarrow -y_2, \quad z_2 \rightarrow +z_2$$
$$\Rightarrow \chi(\sigma_{xz}) = 1 + (-1) + 1 = +1$$

σ_{yz} : alle Atome tragen bei:

$$x_1 \rightarrow -x_3, \quad x_2 \rightarrow -x_2, \quad x_3 \rightarrow -x_1$$

$$y_1 \rightarrow +y_3, \quad y_2 \rightarrow +y_2, \quad y_3 \rightarrow +y_1$$

$$z_1 \rightarrow +z_3, \quad z_2 \rightarrow +z_2, \quad z_3 \rightarrow +z_1$$

$$\Rightarrow \chi(\sigma_{yz}) = (-1) + (-1) + (-1) + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 = +3$$

b) Bestimmung der Normalschwingungen

(3a) Reduzible Darstellung

Reduzible Darstellung:

C_{2v}	E	$1C_2$	$1\sigma_{xz}$	$1\sigma_{yz}$
Γ_{tot}	9	-1	1	3

Zerlegung in die irreduziblen Darstellungen in der Charaktertafel mittels der Formel

$$N_{irrep} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{red}^R \cdot \chi_{irrep}^R \cdot n^R$$

mit N_{irrep} : Häufigkeit der irrep in der reduzierten Darstellung

R: Symmetrieklasse der Punktgruppe (z.B. E, C_2 ,...)

h: Gesamtzahl der Symmetrieeoperationen in der Punktgruppe

n^R : Anzahl der äquivalenten Symmetrieeoperationen

χ_{red}^R : Charakter von R in der reduzierten Darstellung (siehe oben)

χ_{irrep}^R : Ch. von R in der irreduziblen Darstellung (Charaktertafel)

b) Bestimmung der Normalschwingungen

(1) Vorgehen

- 1) Molekülkoordinatensystem:
z-Achse als Hauptdrehachse
- 2) Atomkoordinatensysteme:
z-Achsen parallel zur z-Achse der Hauptdrehachse
- 3) Anwendung der Symmetrioperationen auf 2)
=> Charakter jeder Symmetrioperation
in Tabelle festhalten (reduzible Darstellung)
- 4) Zerlegung in irreduzible Darstellungen (irreps)
Es gibt so viele irrep-Arten wie Arten von Sym.op.
- 5) Subtraktion der irreps für Translation und Rotation
=> irrep(s) für Schwingung
dabei: Translationen als x, y, z
Rotationen als R_x, R_y, R_z

Die irreps für Schwingung entsprechen den Normalschwingungen des Moleküls!

b) Bestimmung der Normalschwingungen

(4) Ausreduzieren

Anwendung der Formel:

$$N_{\text{irrep}} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{\text{red}}^R \cdot \chi_{\text{irrep}}^R \cdot n^R$$

hier: $h=4$, $n^R=1$ für alle R

C_{2v}	E	$1C_2$	$1\sigma_{xz}$	$1\sigma_{yz}$
Γ_{tot}	9	-1	1	3
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

$$N_{A_1} = \frac{1}{4} \{ 9 \cdot 1 \cdot 1 + (-1) \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot 1 \} = 3$$

$$N_{A_2} = \frac{1}{4} \{ 9 \cdot 1 \cdot 1 + (-1) \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 3 \cdot (-1) \cdot 1 \} = 1$$

$$N_{B_1} = \frac{1}{4} \{ 9 \cdot 1 \cdot 1 + (-1) \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot (-1) \cdot 1 \} = 2$$

$$N_{B_2} = \frac{1}{4} \{ 9 \cdot 1 \cdot 1 + (-1) \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot 1 \} = 3$$

$$\Rightarrow \Gamma_{\text{tot}} = 3A_1 + 1A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

b) Bestimmung der Normalschwingungen

(1) Vorgehen

- 1) Molekülkoordinatensystem:
z-Achse als Hauptdrehachse
- 2) Atomkoordinatensysteme:
z-Achsen parallel zur z-Achse der Hauptdrehachse
- 3) Anwendung der Symmetrioperationen auf 2)
=> Charakter jeder Symmetrioperation
in Tabelle festhalten (reduzible Darstellung)
- 4) Zerlegung in irreduzible Darstellungen (irreps)
Es gibt so viele irrep-Arten wie Arten von Sym.op.
- 5) Subtraktion der irreps für Translation und Rotation
=> irrep(s) für Schwingung
dabei: Translationen als x, y, z
Rotationen als R_x, R_y, R_z

Die irreps für Schwingung entsprechen den Normalschwingungen des Moleküls!

b) Bestimmung der Normalschwingungen

(5) Subtraktion von Trans/Rot

Aus Charaktertafel (rechter Teil) Γ_{trans} und Γ_{rot} :

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	Linear, Rotationen	Quadratisch
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

$$\Gamma_{\text{trans}} = A_1 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma_{\text{rot}} = A_2 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma_{\text{tot}} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

$$-(\Gamma_{\text{trans}} = A_1 + B_1 + B_2)$$

$$-(\Gamma_{\text{rot}} = A_2 + B_1 + B_2)$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + B_2$$

b) Bestimmung der Normalschwingungen

Also gibt es 3 Normalschwingungen:

2 mit A_1 -Symmetrie, 1 mit B_1 -Symmetrie

Faustregel zur energetischen Zuordnung:

$$\nu > \delta$$

antisymmetrisch > symmetrisch

Zuordnung der Normalschwingungen zum Spektrum durch Vergleich mit Rechnung:

Ber. Frequenz	1631,8	3807,12	3910.16
Experiment	1595	3657	3756
Symmetrie	A_1	A_1	B_2
Typ	δ	ν_s	ν_{as}

Rechnung:

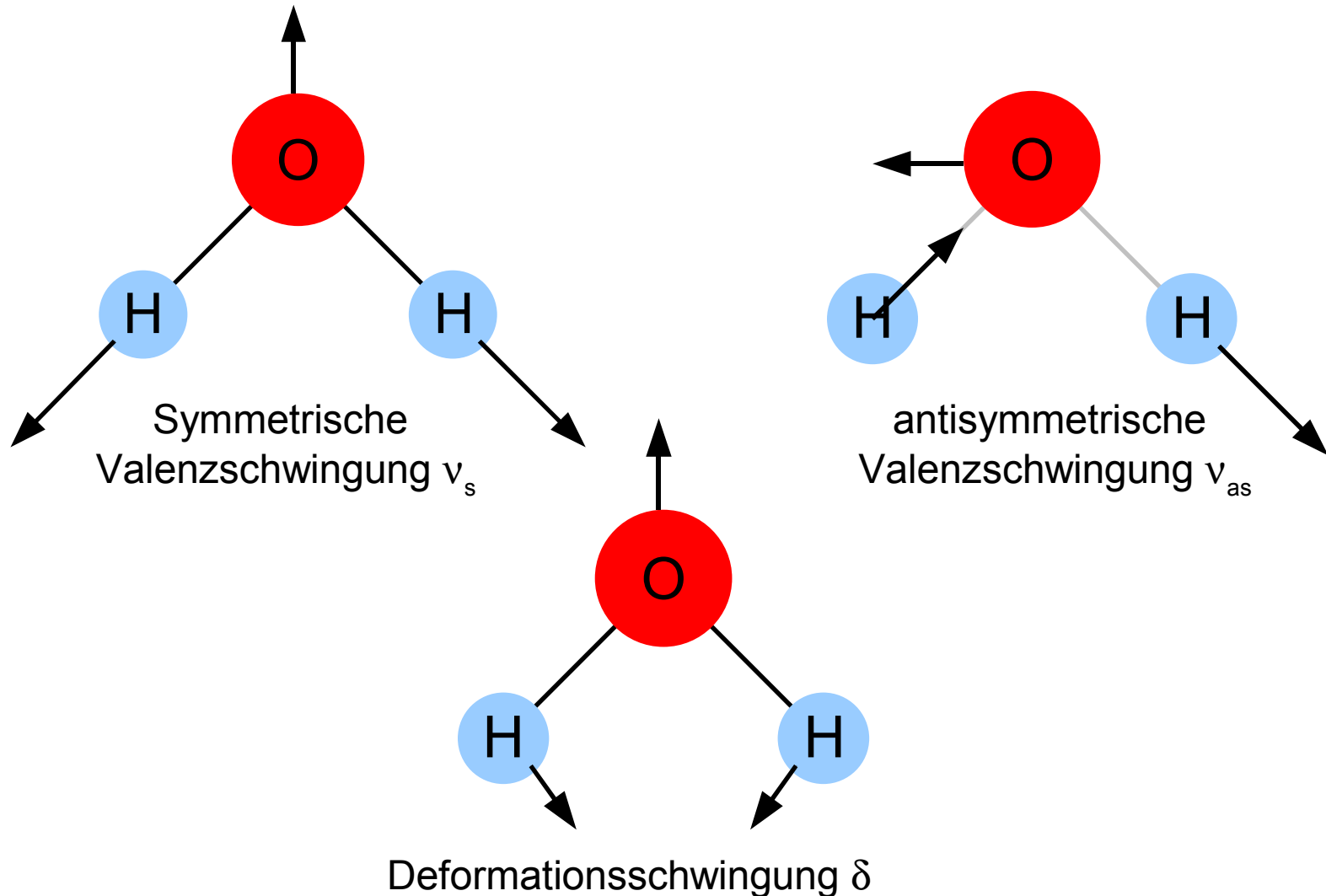
*R. Ahlrichs, 26.6.2007,
Turbomole, B3LYP, TZVPP*

exp. Werte:

<http://webbook.nist.gov>

Die Normalschwingungen von Wasser

Somit wurden diese Normalschwingungen identifiziert:



Symmetrische Valenzschwingung ν_s

3. Normalschwingungen

Antisymmetrische Valenzschwingung ν_{as}

3. Normalschwingungen

Deformationsschwingung δ

3. Normalschwingungen

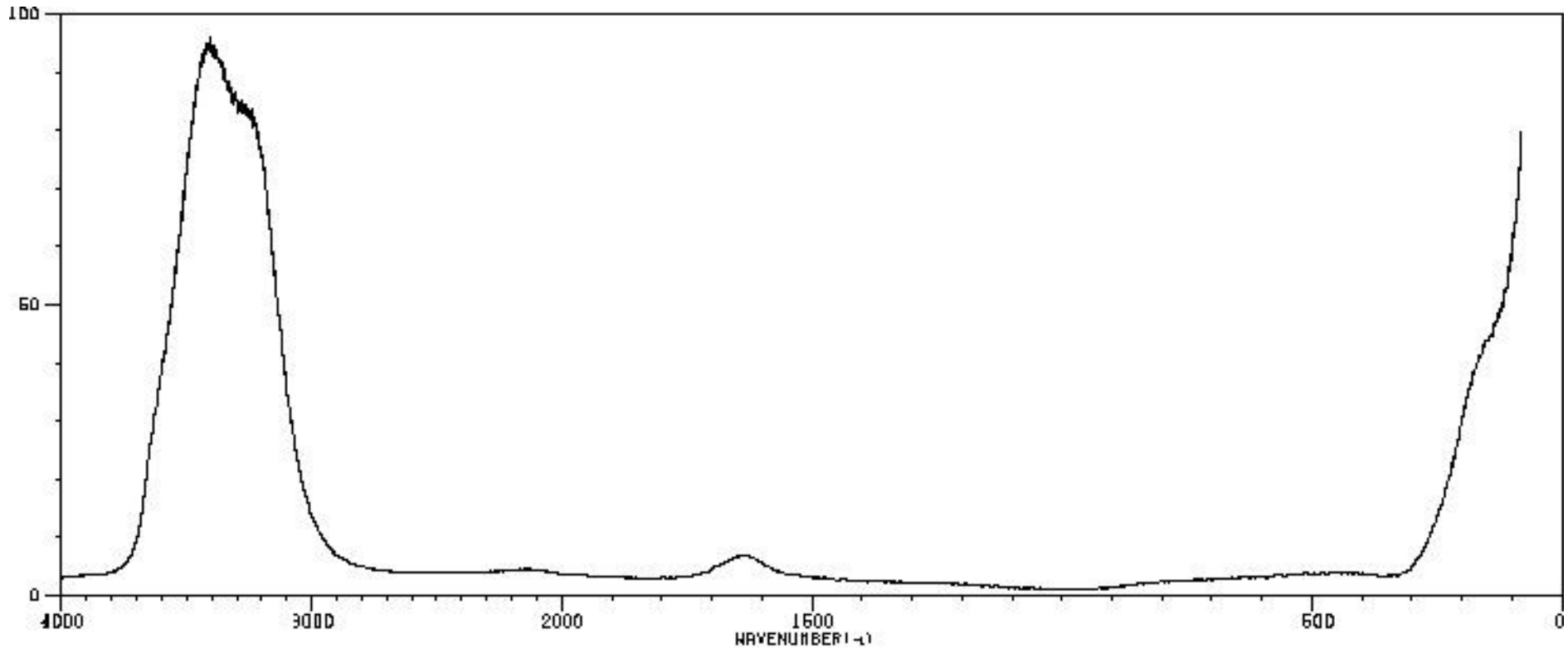
Verwendete & empfohlene Literatur

- F. Engelke, *Aufbau der Moleküle*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1996**.
- J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2003**, S. 66-90
- Gerd Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1971**.

- www.wikipedia.de
- www.chemgapedia.de
- www.ansyco.de
- S.E. Stein in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, (Hrsg. P.J. Linstrom, W.G. Mallard), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, **2005** (<http://webbook.nist.gov>).

Raman-Spektrum von flüssigem Wasser

5. Anhang



WATER

SDBSNO = 4544

H₂O

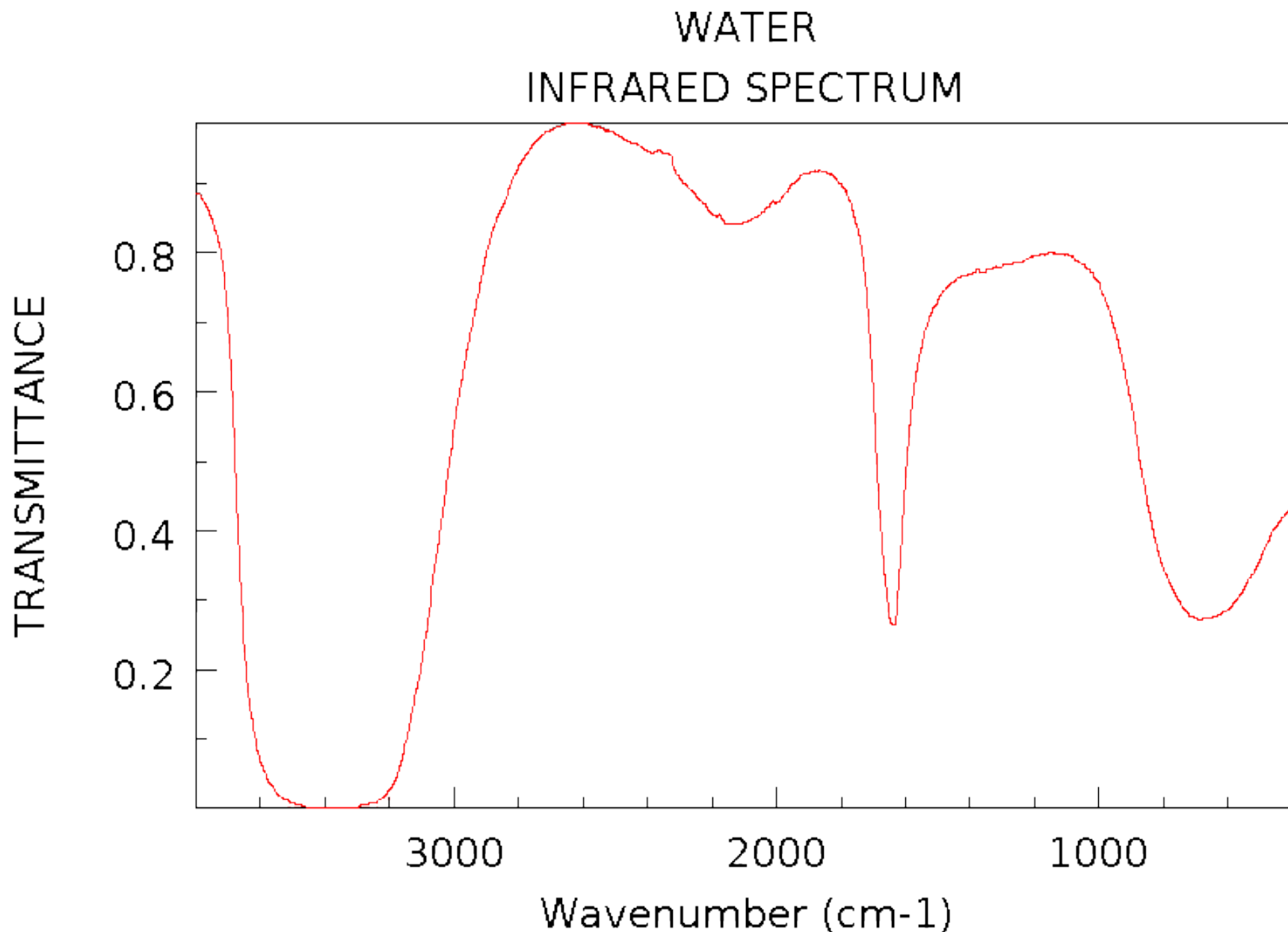
RM-01-00034 : 4880A.200M.LIQUID

3439	92
3429	94
3405	95
3396	94
3362	90
3330	88
3309	86
3227	82
3200	77

Raman-Spektrum von flüssigem H₂O (Quelle: www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/)

IR-Spektrum von flüssigem Wasser

5. Anhang

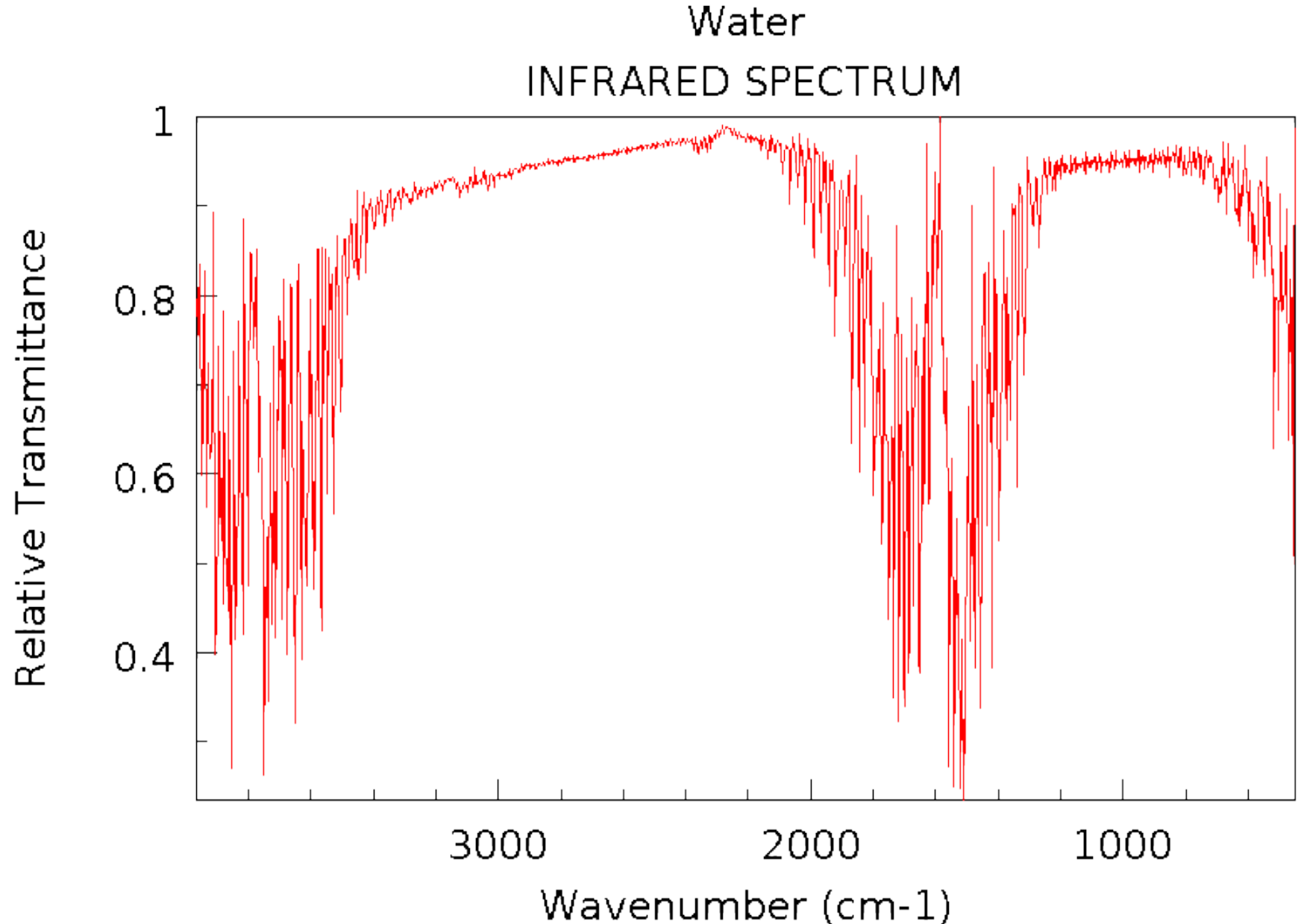


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

32

IR-Spektrum von gasförmigem Wasser

5. Anhang



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

33