

Versuch F 71:

Ramanspektroskopie

Aufgabe

1. Bestimmen Sie die Symmetrie (Punktgruppe) des CCl_4 , D_2O , S_8 , Benzol-, C_{60} -Moleküls.
2. Bestimmen Sie die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade dieser Moleküle und die Zahl der jeweiligen IR- und Raman-aktiven Schwingungen. Wie viele Banden erwarten Sie in den Spektren?
3. Berechnen Sie die Grundzustandsstruktur, sowie ein Schwingungsspektrum mittels TURBOMOLE.
4. Zeichnen Sie ein Ramanspektrum von CCl_4 , D_2O , C_6D_6 , C_6H_6 , CCl_4 , S_8 und C_{60} auf.
5. Vergleichen Sie Ihre Messungen mit Ihren Erwartungen und den Berechnungen in TURBOMOLE.
6. Diskutieren Sie Ihre Ergebnisse.

Bringen Sie (wenn möglich) einen USB-Stick mit, um Ihre Daten zu speichern.

1 Grundlagen

1.1. Schwingungsspektroskopie

Um die Schwingungen bei Molekülen zu messen, gibt es zwei wichtige Methoden – zum einen die Infrarot-Spektroskopie und zum anderen die Raman-Spektroskopie.

Bei der Ramanspektroskopie wird monochromatisches Licht auf eine Probe eingestrahlt und entweder elastisch oder inelastisch gestreut. Bei einer elastischen Streuung („Rayleigh-Streuung“) wird das Licht mit derselben Wellenlänge gestreut, mit der es auch ausgesandt wurde. Die Intensität der Rayleigh-Streuung hängt von der mittleren Polarisierbarkeit der Moleküle ab und ist stark frequenzabhängig: $I \propto \nu^4$. Bei einer inelastischen Streuung hingegen wird ein Teil der Energie des Lichts vom Molekül genutzt, um in einen virtuellen Zustand zu gelangen, dem eine Relaxation in einen angeregten Zustand folgt („Stokeslinie“), oder die Relaxation erfolgt in einen energetisch tiefer liegenden Zustand, das heißt es wird Energie vom Molekül an das Photon abgegeben („Antistokeslinien“), wodurch das Licht mit einer Verschiebung bezüglich der Wellenlänge reflektiert wird.

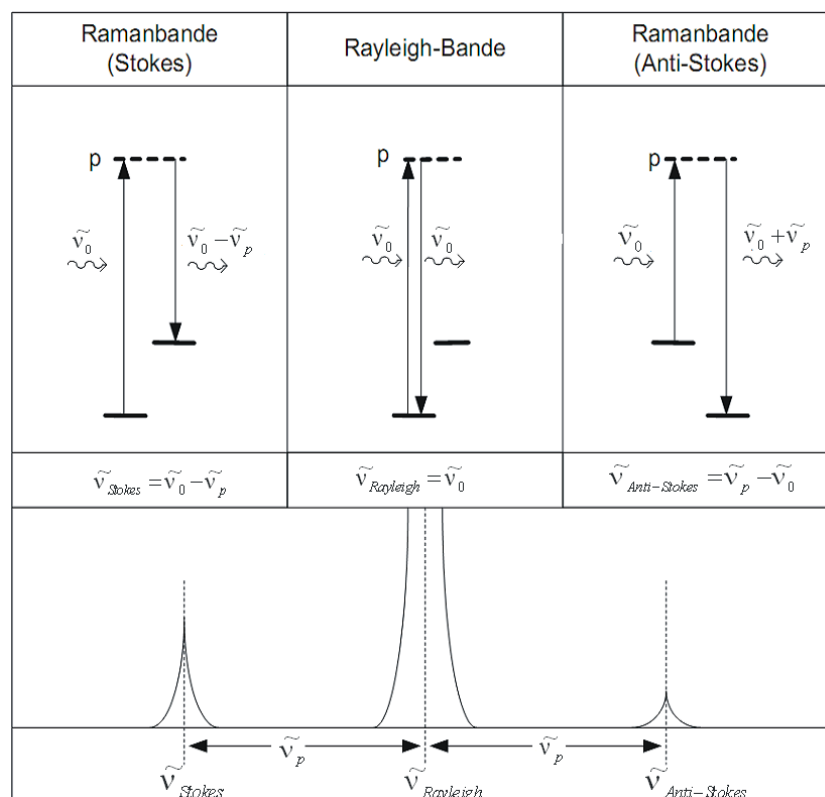


Abbildung 1: Schema der Übergänge bei Raman-Streuprozessen

Dieses gestreute Licht wird in Abhängigkeit der Wellenlänge detektiert.

Das elektrische Feld $\vec{E}$ der eingestrahlten elektromagnetischen Welle induziert im Molekül ein Dipolmoment $\vec{\mu}$, welches proportional zur Polarisierbarkeit α des Moleküls ist:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad \text{mit} \quad \vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \quad (\text{Gl. 1})$$

wobei ν_0 die Frequenz des eingestrahlten Lichts ist und t für die Zeit steht. Es resultiert ein oszillierender Dipol.

Die Polarisierbarkeit α spannt einen Tensor zweiter Stufe auf:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 2})$$

Bei einer Schwingung oder Rotation des Moleküls wird dieser Oszillation des Dipols eine weitere überlagert, die Polarisierbarkeit lässt sich in erster Näherung in einer Taylorreihe um die Gleichgewichtslage $q = 0$ der Normalkoordinate der entsprechenden Oszillation entwickeln

$$\alpha = \alpha_{q=0} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=0} q + \dots \quad (\text{Gl. 3})$$

wobei q für die Koordinate der Oszillation steht und folgende Gleichung eines harmonischen Oszillators erfüllt mit ν_M als Eigenfrequenz des Moleküls

$$q = q_0 \cos(2\pi \nu_M t) \quad (\text{Gl. 4})$$

Mit den Gleichungen 1 und 3 ergibt sich für das Dipolmoment:

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= \alpha \vec{E} \\ &= \left(\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=0} q_0 \cos(2\pi \nu_M t) \right) \vec{E}_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \\ &= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \frac{1}{2} \vec{E}_0 q_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=0} \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_M)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_M)t] \} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 5})$$

Hier stehen der erste Teil der Gleichung für die Rayleighstreuung, der zweite für die Anti-Stokes-Linie und der dritte für die Stokes-Linie. Die allgemeine Auswahlregel lautet also, dass sich die Polarisierbarkeit bei der entsprechenden Normalschwingung ändern muss, d.h.

$$\left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_0 \neq 0 \quad (\text{Gl. 6})$$

Die spezielle Auswahlregel für die Schwingungsübergänge eines harmonischen Oszillators lautet $\Delta v = \pm 1$.

Die Intensität der einzelnen Anregungen ist bestimmt durch das Quadrat des Übergangsdipolmoments sowie durch das Besetzungsschema der einzelnen Zustände (Boltzmannverteilung). Über die Boltzmannverteilung lässt sich erklären, dass die Intensität der Antistokeslinie schwächer ist als die der Stokeslinie, da bei Raumtemperatur die angeregten Zustände nur sehr schwach besetzt sind.

$$p_i = \frac{\exp\left\{-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right\}}{\sum \exp\left\{-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right\}} \quad \text{Boltzmannverteilung} \quad (\text{Gl. 7})$$

$$\vec{\mu}_{EA} = -\left\langle f \left| \vec{\mu} \right| i \right\rangle \quad \text{Übergangsdipolmoment} \quad (\text{Gl. 8})$$

$\vec{\mu}_{EA}$: Übergangsdipolmoment, f : Endzustand, i : Ausgangszustand, $\vec{\mu}$: induziertes Dipolmoment, p_i : Besetzungswahrscheinlichkeit, ε_i : Energie des Zustandes i , T : Temperatur, k : Boltzmannkonstante.

Die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade eines Moleküls ist gegeben durch $3N-6$ ($3N-5$ für lineare Moleküle), wobei N für die Anzahl der Atome im Molekül steht. Als Normalschwingung (Normalmode) wird eine Schwingung bezeichnet, deren Wellenfunktion orthogonal ist zu allen anderen Schwingungswellenfunktionen innerhalb des Moleküls, das heißt, die entsprechende Schwingung ist unabhängig von allen anderen Schwingungen (harmonische Näherung).

1.2. Gruppentheorie

Im Folgenden soll erläutert werden, wie mit Hilfe der Gruppentheorie Art und Zahl der Molekülschwingungen bestimmt und deren IR- bzw. Raman-Aktivität ermittelt werden kann.

Zunächst muss die Symmetrie (d.h. die Punktgruppe) des Moleküls ermittelt werden. Dazu bestimmt man das Verhalten des Moleküls unter verschiedenen Symmetrieeoperationen bzw. prüft, welche Symmetrieelemente das Molekül aufweist (Anhang 3.1 und 3.2). Im Falle des Wassermoleküls findet man die Punktgruppe C_{2v} . Kennt man die Punktgruppe eines Moleküls kann man mit Hilfe der Charaktertafel (Anhang 3.3) für diese Punktgruppe die IR- und/oder Raman-aktiven Schwingungen ermitteln.

Eine Charaktertafel ist wie folgt aufgebaut:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	
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

Tabelle 1: Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}

In der Kopfzeile der Charaktertafel steht in der Regel ganz links die entsprechende Punktgruppe, gefolgt von den zugehörigen Klassen der Symmetrieelemente (E , C_2 , $\sigma_v(xz)$, $\sigma'_v(yz)$). Die Punktgruppe C_{2v} weist in jeder Klasse genau ein Symmetrieelement auf – solche Gruppen werden als abelsch bezeichnet. Die Gesamtzahl aller Symmetrieelemente ergibt die Gruppenordnung h und ist im Falle der Punktgruppe C_{2v} gleich 4. (In der Punktgruppe C_{3v} beispielsweise ist die Gruppenordnung $h = 6$, da die Klasse C_3 zwei und die Klasse σ_v drei konjugierte Elemente aufweist). In den weiteren Zeilen sind die so genannten irreduziblen Darstellungen (A_1 , A_2 , B_1 , B_2 im Falle der Punktgruppe C_{2v}) mit ihren Charakteren bezüglich der Symmetrieelemente aufgeführt. Am Ende der jeweiligen Zeile finden sich noch einige Funktionen und Operationen, die sich gleich verhalten („transformieren“), wie die jeweilige irreduzible Darstellung – wobei R_i für die Rotation um die entsprechende Raumachse steht.

Insgesamt hat das Wassermolekül $3N = 9$ Freiheitsgrade, wenn N die Anzahl der Atome ist, da jedes der drei Atome in die drei Raumrichtungen ausgelenkt werden kann.

Diese Freiheitsgrade lassen sich nun separieren in die jeweiligen Translationen des gesamten Moleküls in die drei Raumrichtungen, die Rotationen des Moleküls um die drei Hauptachsen des Moleküls (bei linearen Molekülen zwei Hauptachsen mit endlichem Trägheitsmoment) und die Normalmoden, welche in der harmonischen Näherung orthogonal zueinander und daher alle unabhängig voneinander sind. Will man sich der Gruppentheorie bedienen, um diese Normalmoden zu finden und zu beschreiben, so wird zunächst eine geeignete Basis benötigt, anhand welcher die Freiheitsgrade untersucht werden können. Eine solche geeignete Basis ist zum Beispiel die Gesamtheit der Einheitsvektoren, die die möglichen Verrückungen der Atome im Molekül beschreiben. Im Folgenden untersucht man, wie die Symmetrioperationen der entsprechenden Punktgruppe auf die Einheitsvektoren wirken:

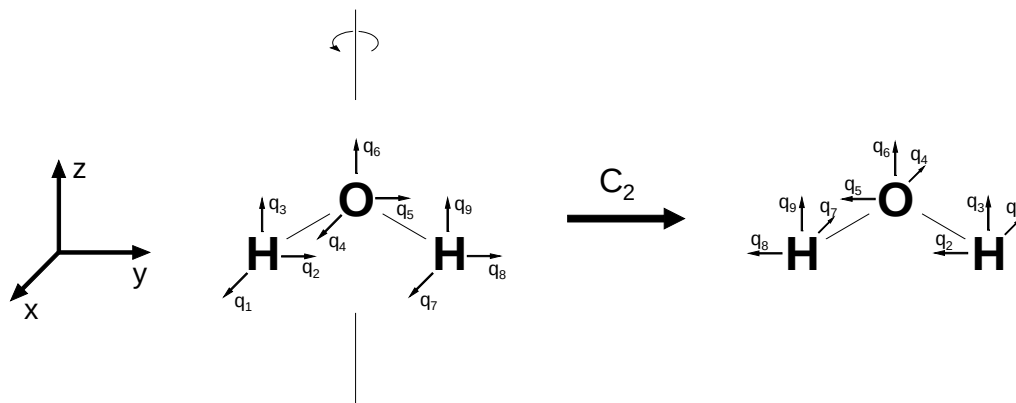


Abbildung 2: Transformationsverhalten der Einheitsvektoren an den Atomen im Wassermolekül (hier in der y,z -Ebene) unter dem Einfluss der Symmetrioperation C_2 (180° -Drehung um die z -Achse).

Die Basis aus den Einheitsvektoren an den jeweiligen Atompositionen „transformiert“ also unter dem Einfluss der Symmetrioperation C_2 wie folgt:

$$(q_1 \ q_2 \ q_3 \ q_4 \ q_5 \ q_6 \ q_7 \ q_8 \ q_9) \xrightarrow{C_2} (-q_7 \ -q_8 \ q_9 \ -q_4 \ -q_5 \ q_6 \ -q_1 \ -q_2 \ q_3) \quad (\text{Gl. 9})$$

q_6 bleibt unverändert ($q_6 \rightarrow q_6$), q_4 und q_5 ändern ihre Richtung ($q_4 \rightarrow -q_4$), q_3 und q_9 vertauschen ($q_3 \rightarrow q_9$) usw.

Allgemein kann man schreiben

$$\vec{q}' = \Gamma \cdot \vec{q} \quad (\text{Gl. 10})$$

mit der Darstellung Γ für die Symmetrieoperation C_2 :

$$\Gamma(C_2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 11})$$

Zu dieser Darstellung Γ gibt es unendlich viele äquivalente Darstellungen Γ' , die über die Ähnlichkeitstransformation mit einer regulären Matrix S ineinander überführbar sind (Basistransformation):

$$\Gamma' = S^{-1} \Gamma S \quad (\text{Gl. 12})$$

Unverändert bleibt bei der Ähnlichkeitstransformation die Summe der Diagonalelemente der Matrix Γ (grau unterlegt), welche auch als Charakter χ bezeichnet wird:

$$\chi(R) = \sum_k \Gamma(R)_{kk} \quad (\text{Gl. 13})$$

Im obigen Beispiel der Darstellung für die Drehung um 180° in der Basis der Einheitsvektoren ergibt sich der Charakter zu $\chi(C_2) = 0 + 0 + 0 + (-1) + (-1) + 1 + 0 + 0 + 0 = \underline{-1}$.

In ähnlicher Weise erhält man auch die Charaktere für die Identität E und die Spiegelungen an den vertikalen Spiegelebenen σ_{xz} und σ_{yz} :

$$\begin{aligned}\chi(E) &= 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 = \underline{9} \\ \chi(\sigma_{xz}) &= 0 + 0 + 0 + 1 + (-1) + 1 + 0 + 0 + 0 = \underline{1} \\ \chi(\sigma_{yz}) &= (-1) + 1 + 1 + (-1) + 1 + 1 + (-1) + 1 + 1 = \underline{3}\end{aligned}\tag{Gl. 14}$$

Zusammengefasst findet man für die Charaktere der reduziblen Darstellung der Freiheitsgrade des Wassermoleküls:

	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
χ	9	-1	1	3

Tabelle 2: Charaktere der reduziblen Darstellung der Freiheitsgrade des H_2O -Moleküls

Betrachtet man obige Darstellung der Drehung um die Hauptdrehachse (Gl. 11), so erkennt man, dass für die Ermittlung des Charakters nur die Atome betrachtet werden müssen, die bei der Symmetrioperation ihre Positionen beibehalten (sonst „landet“ man nach der Symmetrioperation nicht auf der Diagonalen).

Zusätzlich lassen sich die Symmetrioperationen in „eigentliche“ und „uneigentliche“ Symmetrioperationen einteilen. Eine Symmetrioperation, die ein rechtshändiges Objekt in ein linkshändiges überführt, nennt man uneigentlich, sämtliche übrigen Operationen eigentlich. Operationen, die eine ungerade Anzahl von Inversionen oder Spiegelungen enthalten, sind uneigentlich.

Untersucht man das Transformationsverhalten eines einzelnen Basisdreibeins (Vektoren $\vec{x}$, $\vec{y}$ und $\vec{z}$ an einem Atom), so findet man allgemein für die Darstellung eigentlicher Symmetrieeoperationen (E und C_n):

$$\Gamma_e = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) & 0 \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi_e = 2 \cdot \cos(\alpha) + 1 \quad (\text{Gl. 15})$$

und für uneigentliche Symmetrieeoperationen (σ , i und S_n):

$$\Gamma_u = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) & 0 \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi_u = 2 \cdot \cos(\alpha) - 1 \quad (\text{Gl. 16})$$

wobei α der Winkel der Drehung ist – also $\alpha = 360^\circ/n$ für C_n bzw. S_n . Für die Identität E und die Spiegelung σ ist $\alpha = 0^\circ$, während für die Inversion i $\alpha = 180^\circ$ wegen $i \equiv S_2$.

Man kommt also sehr viel schneller zu dem Ergebnis in Tabelle 2, wenn man untersucht, wie viele Atome in dem betrachteten Molekül bei Durchführung der jeweiligen Symmetrieeoperation ihre Positionen beibehalten und die erhaltene Zahl mit dem entsprechenden Charakter der jeweiligen Symmetrieeoperation nach Gleichung 15 bzw. Gleichung 16 multipliziert.

Wie sich leicht überprüfen lässt, ergeben sich die erhaltenen Charaktere als direkte Summe der irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe C_{2v} – nämlich $3 A_1 + 1 A_2 + 2 B_1 + 3 B_2$.

Kennt man die Charaktere der irreduziblen Darstellungen (aus der Charaktertafel), so lässt sich umgekehrt die Anzahl der irreduziblen Darstellungen mit folgender Formel bestimmen:

$$c_i = \frac{1}{h} \sum_k h_k \chi^i(R_k)^* \chi(R_k) \quad (\text{Gl. 17})$$

Hierin ist h die Gruppenordnung ($h(C_{2v}) = 4$), h_k die jeweilige Klassenordnung (im Falle von abelschen Gruppen wie C_{2v} für alle Klassen 1), $\chi^i(R_k)$ der Charakter der irreduziblen Darstellung i bezüglich eines Symmetrieelements R der Klasse k und $\chi(R_k)$ der entsprechende Charakter der Darstellung für die Freiheitsgrade des Moleküls bezüglich des Symmetrieelements R der Klasse k .

Man findet damit im Falle des Wassermoleküls für die jeweilige Anzahl der irreduziblen Darstellungen

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Tabelle 1: Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}

	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
χ	9	-1	1	3

Tabelle 2: Charaktere der reduzierten Darstellung der Freiheitsgrade des H_2O -Moleküls

$$c_1(A_1) = \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 3] = 3$$

$$c_2(A_2) = \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 3] = 1$$

(Gl. 18)

$$c_3(B_1) = \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 3] = 2$$

$$c_4(B_2) = \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 3] = 3$$

Es folgt also, dass sich die Freiheitsgrade des Moleküls (in der harmonischen Näherung) als direkte Summe voneinander unabhängiger Freiheitsgrade mit dem jeweiligen Transformationsverhalten zusammensetzen:

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2 \quad (\text{Gl. 19})$$

Da in diesen Freiheitsgraden noch die Translation und die Rotation des Moleküls enthalten sind

$$\Gamma = \Gamma_{trans} + \Gamma_{rot} + \Gamma_{vib}, \quad (\text{Gl. 20})$$

müssen letztere noch abgezogen werden, um auf die Schwingungsfreiheitsgrade zu kommen.

Ein Blick auf die Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v} verrät, dass die translatorischen Freiheitsgrade (x, y, z) transformieren wie A_1 , B_1 und B_2 :

$$\Gamma_{trans} = A_1 + B_1 + B_2 \quad (\text{Gl. 21})$$

und die rotatorischen Freiheitsgrade (R_x, R_y, R_z) wie A_2 , B_1 und B_2 :

$$\Gamma_{rot} = A_2 + B_1 + B_2 \quad (\text{Gl. 22})$$

Zieht man diese ab, erhält man für die Schwingungsfreiheitsgrade:

$$\Gamma_{vib} = 2A_1 + B_2 \quad (\text{Gl. 23})$$

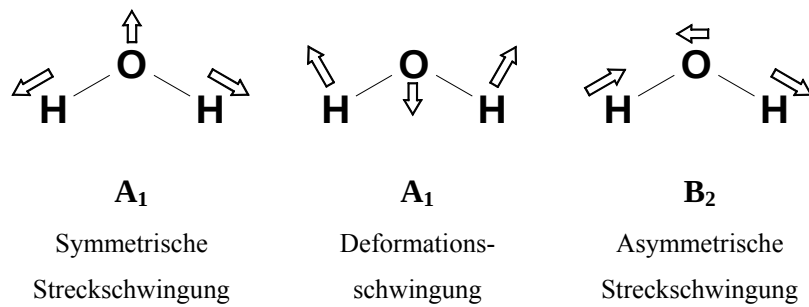


Abbildung 3: Normalmoden des Wassermoleküls

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		IR-aktiv	Raman-aktiv
A_1	1	1	1	1	x, 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	+	+

Tabelle 3: Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v} mit Zuordnung IR- bzw. Raman-aktiver Moden

Wie bereits erwähnt, ist es für die Ermittlung der reduziblen Darstellung der Schwingungsfreiheitsgrade Γ_{vib} nicht nötig, die Darstellungen für die Symmetrioperationen explizit zu kennen. Vielmehr genügt es, sich zu überlegen, wie viele Atome bei der jeweiligen Symmetrioperation ihre Position beibehalten und die so gefundene Zahl mit dem nach Gleichung 15 bzw. Gleichung 16 zu berechnenden Charakter dieser Symmetrioperation zu multiplizieren. Im Folgenden sei dies am Beispiel des Methanmoleküls (T_d -Symmetrie) demonstriert:

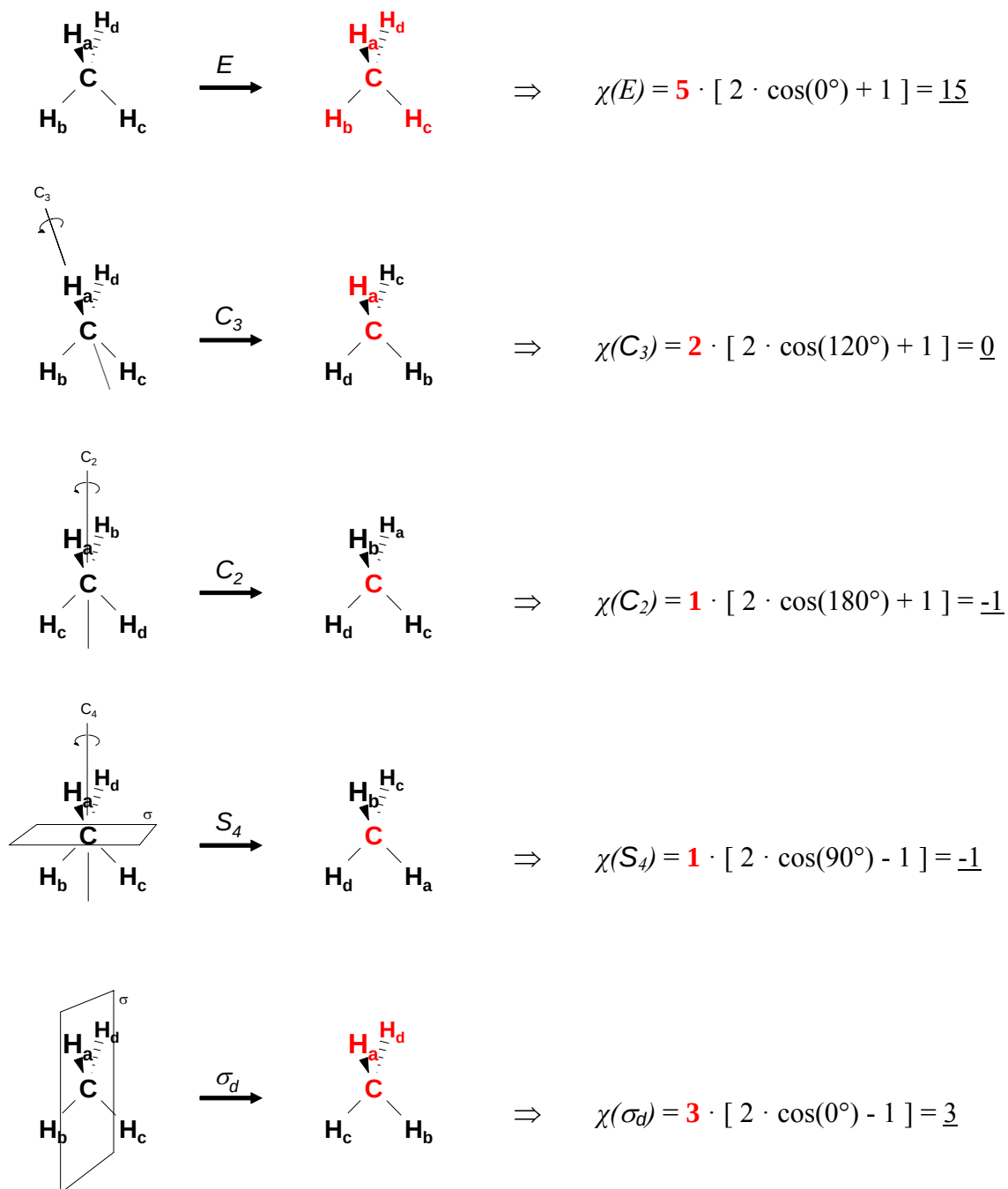


Abbildung 4: Herleitung der Charaktere der reduziblen Darstellung für die Freiheitsgrade des Methanmoleküls

Demnach bleiben bei der Identität E alle 5 Atome des Methanmoleküls unverändert an ihren Positionen. Bei der Drehung um eine C_3 -Achse (durch eine CH-Bindung) behalten nur die beiden Atome auf der Drehachse ihre Position bei. Die C_2 -Achsen verlaufen durch die Mitte zweier gegenüberliegender Tetraederkanten und nur durch das zentrale C-Atom, das als einziges bei einer C_2 -Drehung auf seiner Position bleibt. Ebenso bleibt bei der Drehspiegelung S_4 , die durch aufeinander folgende Ausführung einer Drehung um 90° (C_4) und einer anschließenden Spiegelung an der zur Drehachse senkrechten Spiegelebene durch das Molekülzentrum (σ) zustande kommt, nur das C-Atom an gleicher Stelle. Während bei einer Spiegelung an einer Ebene durch zwei H-Atome und dem C-Atom eben genau diese drei Atome ihren Platz beibehalten. Multipliziert mit den Charakteren der jeweiligen Symmetrieoperation nach den Gleichungen 15 bzw. 16 ergibt sich der Charakter der Freiheitsgrade des Methanmoleküls bezüglich der Identität E zu 15, bezüglich der C_3 -Drehung zu 0, bezüglich der C_2 -Drehung zu -1, bezüglich der S_4 -Drehspiegelung zu -1 und schließlich bezüglich der Spiegelung σ_d zu 3:

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
χ	15	0	-1	-1	3

Tabelle 4: Charaktere der reduziblen Darstellung der Freiheitsgrade des CH_4 -Moleküls

Anders als beim Wassermolekül mit C_{2v} -Symmetrie weist jedoch die Punktgruppe T_d der das Methanmolekül angehört auch konjugierte Symmetrieelemente und auch entartete Darstellungen auf. Hier beinhalten die Klassen C_3 , C_2 und S_4 jeweils 8, 3 bzw. 6 konjugierte Elemente. Darüber hinaus sind die Darstellung E zweifach und die Darstellungen T_1 und T_2 dreifach entartet (vierfach entartete werden mit G und fünffach entartete mit H bezeichnet).

T_d	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	$2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2$
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

Tabelle 5: Charaktertafel der Punktgruppe T_d

Man findet für das Methanmolekül:

$$\begin{aligned}
 c_1(A_1) &= \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 15 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot 3] = 1 \\
 c_2(A_2) &= \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 15 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) \cdot 3] = 0 \\
 c_3(E) &= \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 15 + 8 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot 2 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot 3] = 1 \\
 c_4(T_1) &= \frac{1}{24} [1 \cdot 3 \cdot 15 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) \cdot 3] = 1 \\
 c_5(T_2) &= \frac{1}{24} [1 \cdot 3 \cdot 15 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot 3] = 3
 \end{aligned} \tag{Gl. 24}$$

Die reduzierbare Darstellung setzt sich demnach wie folgt zusammen:

$$\Gamma = A_1 + E + T_1 + 3T_2 \tag{Gl. 25}$$

Da jedoch die Darstellungen T_1 und T_2 dreifach entartet sind, setzen sich diesmal die Darstellungen für die Translation und die Rotation nicht als Summe dreier irreduzibler Darstellungen zusammen:

$$\Gamma_{trans} = T_2 \quad \text{und} \quad \Gamma_{rot} = T_1 \tag{Gl. 26}$$

Für die Darstellung der 9 Schwingungsfreiheitsgrade findet man:

$$\Gamma_{vib} = A_1 + E + 2T_2 \tag{Gl. 27}$$

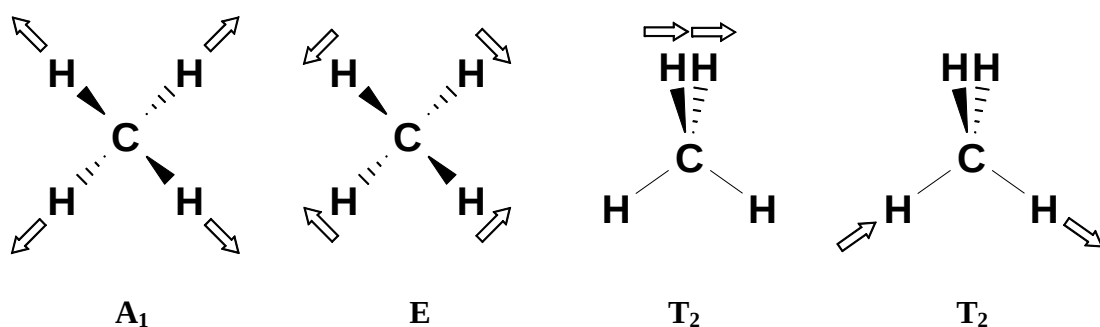


Abbildung 5: Normalmoden des Methanmoleküls

1.3. Theoretische Chemie

Zunächst wird die Struktur des Moleküls bestimmt. Hierzu werden Startkoordinaten unter der Ausnutzung der Molekülsymmetrie generiert. Ausgehend von diesen Atompositionen werden die Energie des Moleküls sowie die Gradienten der Energie bezüglich der Molekülkoordinaten berechnet. Nun wird das Molekül entlang eines Gradienten in Richtung niedrigerer Energie leicht verzerrt und erneut die Energie sowie die Gradienten berechnet. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis sich die Energie des Moleküls nicht weiter minimieren lässt (selbstkonsistentes Iterationsverfahren).

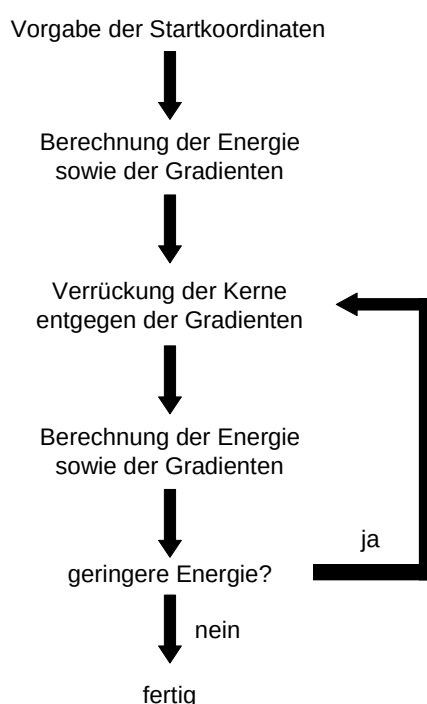


Abbildung 6: Schema zur Vorgehensweise bei der Geometrieoptimierung

Basierend auf dieser auskonvergierten Struktur des Moleküls kann nun das Schwingungsspektrum berechnet werden. Aus den zweiten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten lässt sich die Kraftkonstantenmatrix (Hessematrix) aufstellen. Nach Matrixdiagonalisierung erhält man die Kraftkonstanten der Normalschwingungen, aus denen sich innerhalb der harmonischen Näherung die Schwingungsfrequenzen berechnen lassen. Die Berechnung der Hessematrix bietet zusätzlich die Information, ob die zuvor berechnete Struktur einem Minimum, einem Maximum oder einem Sattelpunkt auf der Potentialhyperfläche entspricht – im Falle eines Sattelpunktes erhält man imaginäre Frequenzen.

2 Durchführung

2.1. Theoretischer Teil

Bestimmen Sie zunächst die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade von CCl_4 , C_6H_6 , C_6D_6 , S_8 und C_{60} , sowie die Symmetrie dieser Moleküle. Benutzen Sie hierzu das Fließschema in Abschnitt 3.2. Ermitteln Sie gemäß Abschnitt 1.2 die Charaktere der Normalmoden und bestimmen Sie mit Hilfe der Charaktertafeln die Zahl der IR- und Raman-aktiven Schwingungen.

Führen Sie eine Geometrieoptimierung für diese Moleküle durch und berechnen Sie ausgehend von den so erhaltenen Strukturen die Schwingungsspektren mittels *Turbomole*:

Lassen Sie sich hierfür eine user-shell vom Assistenten zur Verfügung stellen und richten Sie sich einen eigenen Ordner ein, innerhalb dessen Sie wiederum Ordner für die Berechnung der einzelnen Moleküle anlegen:

```
Last login: Fri Dec 22 05:19:08 2006 from ...  
Have a lot of fun...  
*** msg: Saemtliche Mitteilungen erhalten Sie durch Eingabe von msg -a  
server:~ > mkdir GruppeXY ↵  
server:~ > cd GruppeXY ↵  
server:~/GruppeXY > mkdir CCl4 ↵  
server:~/GruppeXY > mkdir C6H6 ↵  
server:~/GruppeXY > mkdir C6D6 ↵  
Usw.
```

Wechseln Sie in das Verzeichnis, in dem Sie Ihre erste Berechnung durchführen möchten und rufen Sie die interaktive Eingaberoutine „define“ von Turbomole auf, z.B.:

```
server:~/GruppeXY > cd CCl4 ↵  
server:~/GruppeXY/CCl4> define ↵
```


Das Programm stellt sich vor und gibt dann folgendes aus:

DATA WILL BE WRITTEN TO THE NEW FILE control

IF YOU WANT TO READ DEFAULT-DATA FROM ANOTHER control-TYPE FILE,
THEN ENTER ITS LOCATION/NAME OR OTHERWISE HIT >return<.

↵

Da eine neue „control“-Datei erzeugt werden soll, wird mit ↵ (>return<) bestätigt, worauf hin man aufgefordert wird, den Titel einzugeben – also zum Beispiel „CCl4“:

INPUT TITLE OR

ENTER & TO REPEAT DEFINITION OF DEFAULT INPUT FILE

CCl4 ↵

Es folgt nun das Hauptmenü der Eingaberoutine:

```
SPECIFICATION OF MOLECULAR GEOMETRY ( #ATOMS=0  SYMMETRY=c1 )
YOU MAY USE ONE OF THE FOLLOWING COMMANDS :

sy <group> <eps>  : DEFINE MOLECULAR SYMMETRY (default for eps=3d-1)
desy <eps>        : DETERMINE MOLECULAR SYMMETRY AND ADJUST
                   COORDINATES (default for eps=1d-6)
susy              : ADJUST COORDINATES FOR SUBGROUPS
ai               : ADD ATOMIC COORDINATES INTERACTIVELY
a <file>         : ADD ATOMIC COORDINATES FROM FILE <file>
aa <file>        : ADD ATOMIC COORDINATES IN ANGSTROEM UNITS FROM
                   FILE <file>
sub              : SUBSTITUTE AN ATOM BY A GROUP OF ATOMS
i               : INTERNAL COORDINATE MENU
ired            : REDUNDANT INTERNAL COORDINATES
red_info        : DISPLAY REDUNDANT INTERNAL COORDINATES
ff              : UFF-FORCEFIELD CALCULATION
m               : MANIPULATE GEOMETRY
frag            : Define Fragments for BSSE calculation
w <file>         : WRITE MOLECULAR COORDINATES TO FILE <file>
r <file>         : RELOAD ATOMIC AND INTERNAL COORDINATES FROM
                   FILE <file>
name            : CHANGE ATOMIC IDENTIFIERS
del             : DELETE ATOMS
dis             : DISPLAY MOLECULAR GEOMETRY
banal          : CARRY OUT BOND ANALYSIS
*              : TERMINATE MOLECULAR GEOMETRY SPECIFICATION
                   AND WRITE GEOMETRY DATA TO CONTROL FILE

IF YOU APPEND A QUESTION MARK TO ANY COMMAND AN EXPLANATION
OF THAT COMMAND MAY BE GIVEN
```

Es ist von Vorteil, zunächst einmal die Symmetrie festzulegen. Dadurch wird das mathematische Problem auf das Wesentliche reduziert und es genügt nur wenige Atompositionen anzugeben und die übrigen werden durch das Programm mittels den Symmetrioperationen der Punktgruppe abgebildet. Wollte man beispielsweise die Punktgruppe T_d als Symmetrie (C_6H_6 , C_6D_6 , S_8 und C_{60} haben natürlich eine andere Symmetrie) festlegen gibt man ein:

```
sy td ↵
```

Es erscheint dann wieder das Hauptmenü mit der Änderung, dass nun rechts oben „SYMMETRY=td“ zu lesen ist.

Als nächstes müssen nun Koordinaten als Ausgangsposition der Atome für die Rechnung vorgegeben werden. Hierzu wechselt man ins Untermenü „ai“:

```
ai ↵
```

woraufhin man aufgefordert wird, ein Elementsymbol einzugeben – also z.B. c für Kohlenstoff:

```
INPUT ELEMENT SYMBOL (END=*,REPEAT=&,DISPLAY=dis,DUMMY CENTER=q)
```

```
c ↵
```

Nun wird man aufgefordert, die Koordinaten für das erste C-Atom einzugeben. Die Eingabe erfolgt in kartesischen Koordinaten in der Reihenfolge x y z. Zu beachten ist, dass das Programm automatisch jedes eingegebene Atom gemäß den Symmetrieelementen der vorher angegebenen Punktgruppe vervielfältigt. Dabei liegt die Hauptdrehachse konventionsgemäß in Richtung der z-Achse – im Falle der Punktgruppe T_d weist die 3-zählige Achse in Richtung (1, 1, 1).

Wollte man beispielsweise ein Tetraeder aus C-Atomen erzeugen, um etwa daraufhin Tetrahedran zu berechnen, müßte man „1 1 1 ↵“ eingeben und die drei anderen C-Atome werden automatisch generiert:

```
INPUT COORDINATES FOR ATOM 1 c
IF COORDINATES ARE IN ANGSTROEM UNITS, APPEND A
(DEFAULT=0 0 0, END=*, REPEAT=&, DISPLAY=dis)
```

```
1 1 1 ↵
```

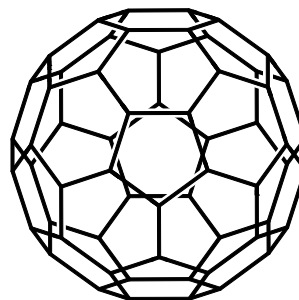
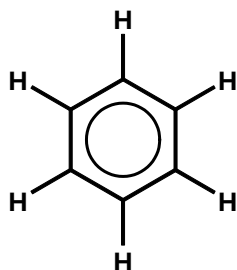
```
NUMBER OF EQUIVALENT NUCLEI IS 4
```

c	1	1.00000000	1.00000000	1.00000000
c	2	-1.00000000	1.00000000	-1.00000000
c	3	-1.00000000	-1.00000000	1.00000000
c	4	1.00000000	-1.00000000	-1.00000000

Man wird nun solange aufgefordert, Koordinaten für Kohlenstoffatome anzugeben, bis man alle hat. Beendet wird die Eingabe der Koordinaten für die Kohlenstoffatome durch Eingabe von „* ↵“. Daraufhin wird man wieder aufgefordert, ein Elementsymbol einzugeben usw. – ist das Molekül fertig, so verlässt man das Menü „ai“ durch (ggf. wiederholte) Eingabe von „* ↵“ bis man wieder im Hauptmenü landet.

Für die Berechnung des Moleküls ist eine sinnvolle Angabe der Ausgangskoordinaten nötig! Schätzen sie die Positionen der Atome ab, ziehen Sie hierzu die Tabelle in Anhang 5 zu Rate.

Nach der Eingabe der Startkoordinaten benötigt das Programm nun die so genannten internen Koordinaten, d.h. die inneren Freiheitsgrade, die bei der Geometrieoptimierung variiert werden dürfen bzw. sollen. Im Falle von C_6H_6 und C_{60} sind dies einfach jeweils die beiden verschiedenen Bindungstypen im Molekül, die in ihrer Länge variiert werden. So weist das Benzol CC-Bindungen und CH-Bindungen auf, während im C_{60} CC-Bindungen zwischen zwei Sechsecken und CC-Bindungen zwischen einem Sechseck und einem Fünfeck vorhanden sind:



Für die Eingabe dieser inneren Freiheitsgrade gibt man im Hauptmenü den Befehl „ired“ ein:

ired ↵

Man landet wieder im Hauptmenü („SPECIFICATION OF MOLECULAR GEOMETRY“), welches man nun mit „* ↵“ verlässt, da die Definition des Moleküls nun abgeschlossen ist.

Es folgen nun die Basissätze, die von dem Programm vorgeschlagen werden und übernommen werden können:

```
GEOMETRY DATA WILL BE WRITTEN TO FILE coord

SUPPLYING BASIS SETS TO 60 ATOMS
#
#      BASIS SET LIBRARY FOR CARBON
#      ECPs, HONDO-BASIS SETS FROM basen AND
#      FULLY OPTIMIZED BASIS SETS FROM newbas MERGED 02/6/93
#
#      abbreviation hondo refers to the version 7.0 of HONDO
#
#####
#      HF limit : E(3P) = -37.688619 a.u. (C. Froese Fischer, 1977)
#####
#      Roothaan parameters for C(3P) in symmetry I:
#      a = 3/4    b = 3/2
#####
#
c def-SV(P)
c def2-SVP
c def2-SV(P)
# c (7s4p1d)/[3s2p1d] {511/31/1}
# ROHF(equiv) energy is -37.64114337919 a.u. (virial theorem = 2.000000
```

```
# UHF(noneq) energy is -37.64522986135 a.u. (virial theorem = 2.000084
```

```
=====
```

NOTE: Improved basis sets are available for H-Rn ("def2-bases").

For further information type "bi".

```
=====
```

ATOMIC ATTRIBUTE DEFINITION MENU (#atoms=60 #bas=60 #ecp=0)

```
b      : ASSIGN ATOMIC BASIS SETS
bb     : b RESTRICTED TO BASIS SET LIBRARY
bl     : LIST ATOMIC BASIS SETS ASSIGNED
bm     : MODIFY DEFINITION OF ATOMIC BASIS SET
bp     : SWITCH BETWEEN 5d/7f AND 6d/10f
lib    : SELECT BASIS SET LIBRARY
ecp    : ASSIGN EFFECTIVE CORE POTENTIALS
ecpb   : ecp RESTRICTED TO BASIS SET LIBRARY
ecpi   : GENERAL INFORMATION ABOUT EFFECTIVE CORE POTENTIALS
ecpl   : LIST EFFECTIVE CORE POTENTIALS ASSIGNED
ecprm  : REMOVE EFFECTIVE CORE POTENTIAL(S)
c      : ASSIGN NUCLEAR CHARGES (IF DIFFERENT FROM DEFAULTS)
cem    : ASSIGN NUCLEAR CHARGES FOR EMBEDDING
m      : ASSIGN ATOMIC MASSES (IF DIFFERENT FROM DEFAULTS)
dis    : DISPLAY MOLECULAR GEOMETRY
dat    : DISPLAY ATOMIC ATTRIBUTES YET ESTABLISHED
h      : EXPLANATION OF ATTRIBUTE DEFINITION SYNTAX
*      : TERMINATE THIS SECTION AND WRITE DATA OR DATA REFERENCES
        TO control
GOBACK=& (TO GEOMETRY MENU !)
```

Dieses Menü wird mit „* ↵“ übersprungen (**Ausnahme: C₆D₆, und D₂O hier wird mit m „h“ 2, die Masse der Deuteriumatome gesetzt.**) und es folgt die Ausgabe des verwendeten Basissatzes und man gelangt in das Menü „OCCUPATION NUMBER & MOLECULAR ORBITAL DEFINITION“:

```
BASIS SETS WILL BE WRITTEN TO FILE basis BY DEFAULT
```

```
          ATOMIC COORDINATES          ATOM SHELLS CHARGE PSEUDO MASS
-x.xxxxxxxx y.yyyyyyyy z.zzzzzzzz c  6  6.  0 12.011
```

```

... (usw.)

we will work with the 1s 3p 5d 7f 9g basis set

there are 10 real representations :
ag t1g t2g gg hg au t1u t2u gu hu

OCCUPATION NUMBER & MOLECULAR ORBITAL DEFINITION MENU

CHOOSE COMMAND

infsao      : OUTPUT SAO INFORMATION
atb         : Switch for writing MOs in ASCII or binary format
eht         : PROVIDE MOS && OCCUPATION NUMBERS FROM EXTENDED HUECKEL
              GUESS
use <file>   : SUPPLY MO INFORMATION USING DATA FROM <file>
man         : MANUAL SPECIFICATION OF OCCUPATION NUMBERS
hcore       : HAMILTON CORE GUESS FOR MOS
flip        : FLIP SPIN OF A SELECTED ATOM
&           : MOVE BACK TO THE ATOMIC ATTRIBUTES MENU

THE COMMANDS use OR eht OR * OR q(uit) TERMINATE THIS MENU !!!
FOR EXPLANATIONS APPEND A QUESTION MARK (?) TO ANY COMMAND

```

Nun müssen noch die Koeffizienten für die MO-Orbitale bestimmt werden und die Molekülorbitale mit Elektronen bestzt werden. Auch hierfür macht das Programm Vorschläge – z.B. nach der Hückel-Theorie (Untermenü „eht“):

```

eht ↵

PROVIDING EHT AOS FOR THE FOLLOWING SET OF ATOMS :

  1 c      usw...
for the 6 electrons of the actual atom you have
to provide at least basis functions for the AO's : 2s 1p 0d 0f

reading orbital data 3P(DZ) from file /usr/app/TURBOMOLE-WV/TURBOMOLE/basen/c .

sao summary :
irrep      number of sao's referring to
           old basis  new basis
ag         4         10
Usw

```

Die vorgegebenen Parameter werden mit „↵“ übernommen und die Ladung des Moleküls, wie vorgeschlagen auf null gesetzt:

JUST SETTING UP HUECKEL MATRIX !

HUECKEL EQUATIONS ARE BEING SOLVED

ENTER THE MOLECULAR CHARGE (DEFAULT=0)

↵

Es folgt die Ausgabe der Besetzung der Molekülorbitale, welche wir ebenfalls akzeptieren:

NUMBER OF ELECTRONS IN YOUR MOLECULE IS 360

AUTOMATIC OCCUPATION NUMBER ASSIGNMENT ESTABLISHED !

FOUND CLOSED SHELL SYSTEM !

HOMO/LUMO-SEPARATION : 0.070901

ORBITAL SYMMETRY ENERGY DEFAULT

(SHELL) TYPE OCCUPATION

45	6gu	-0.40944	8
46	5hu	-0.39869	10
47	6hu	-0.38143	10
48	10hg	-0.38126	10
49	7t1u	-0.31036	0
50	3t1g	-0.26496	0
51	7t2u	-0.22836	0

DO YOU ACCEPT THIS OCCUPATION ? DEFAULT=y

↵

Für unsere Rechnung müssen wir nun schließlich nur noch die Rechenmethode wählen:

```
projection quality sqrt{sum[1-<i|i>]}/korb irrep ag : 0.59D-02

projection quality sqrt{sum[1-<i|i>]}/korb irrep t1g : 0.11D-01
...usw...

PROVIDING 'derivative' DEFAULT PARAMETERS ...

PROVIDING FORCE RELAXATION DEFAULT PARAMETERS ...

FILE SPACE LOCKING WILL BE DISABLED BY DEFAULT !

GENERAL MENU : SELECT YOUR TOPIC
scf      : SELECT NON-DEFAULT SCF PARAMETER
mp2/cc2  : OPTIONS AND DATA GROUPS FOR MP2, CC2, ETC.
ex       : EXCITED STATE AND RESPONSE OPTIONS
prop     : SELECT TOOLS FOR SCF-ORBITAL ANALYSIS
drv      : SELECT NON-DEFAULT INPUT PARAMETER FOR EVALUATION
          OF ANALYTICAL ENERGY DERIVATIVES
          (GRADIENTS, FORCE CONSTANTS)
rex      : SELECT OPTIONS FOR GEOMETRY UPDATES USING RELAX
stp      : SELECT NON-DEFAULT STRUCTURE OPTIMIZATION PARAMETER
e        : DEFINE EXTERNAL ELECTROSTATIC FIELD
dft      : DFT Parameters
ri       : RI Parameters
rijk     : RI-JK-HF Parameters
trunc    : USE TRUNCATED AUXBASIS DURING ITERATIONS
marij    : MULTIPOLE ACCELERATED RI-J
dis      : DISPLAY MOLECULAR GEOMETRY
list     : LIST OF CONTROL FILE
&        : GO BACK TO OCCUPATION/ORBITAL ASSIGNMENT MENU
* or q : END OF DEFINE SESSION
```

Wir wollen eine Berechnung nach der Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung des Funktional b-p (vorgegeben) durchführen:

dft ↵

STATUS OF DFT_OPTIONS:

DFT is NOT used

functional b-p

gridsize m3

ENTER DFT-OPTION TO BE MODIFIED

func : TO CHANGE TYPE OF FUNCTIONAL

grid : TO CHANGE GRIDSIZE

on: TO SWITCH ON DFT

Just <ENTER>, q or '*' terminate this menu.

on ↵

...und verlassen das Menü "STATUS OF DFT_OPTIONS" wieder mit „* ↵“ und gehen in das Menü „STATUS OF RI-OPTIONS“ mit „ri ↵“:

ri ↵

STATUS OF RI-OPTIONS:

RI IS NOT USED

Memory for RI: 200 Mb

Filename for auxbasis: auxbasis

ENTER RI-OPTION TO BE MODIFIED

m: CHANGE MEMORY FOR RI

f: CHANGE FILENAME

jbas: ASSIGN AUXILIARY RI-J BASIS SETS

on: TO SWITCH ON RI

Use <ENTER>, q, end, or '*' to leave this menu

on ↵

RI steht für resolution of identity und ist ein Verfahren, mit dem die Berechnung vereinfacht und dadurch beschleunigt wird, welches wir nutzen wollen und daher mit „on ↵“ auswählen.

Wir verlassen nun das Menü „STATUS OF RI-OPTIONS“ mit „* ↵“ und auch das Menü „GENERAL MENU“ (ebenfalls mit „*“) und landen wieder in der Linux-Befehlszeile.

Nun können wir einzeln die Schritte der Geometrieoptimierung durchführen:

- Berechnung der Energie mit „**ridft** ↵“:
- es wird u.a. eine Ausgabedatei "energy" erzeugt, die man sich mit dem Befehl "**more energy**↵“ ansehen kann. Darin ist die Gesamtenergie als Ergebnis der Rechnung angegeben (in Hartree)

```
server:~/GruppeXY/C60 > ridft ↵
...
...
convergence criteria satisfied after 13 iterations

-----
| total energy      = -2284.67399522002 |
-----
: kinetic energy    = 2259.82344572708 :
: potential energy  = -4544.49744094710 :
: virial theorem    = 1.98912293415 :
: wavefunction norm = 1.000000000000 :
.....
...
...
server:~/GruppeXY/C60 >
```

- Berechnung des Gradienten mit „**rdgrad**“:
- es wird eine Ausgabedatei "gradient" erzeugt, die man sich mit dem Befehl "**more gradient**" ansehen kann

```

server:~/GruppeXY/C60 > rdgrad ↵
...
...
resulting FORCE      (fx,fy,fz)    = (0.364D-13,-.194D-14,-.203D-14)
resulting MOMENT    (mx,my,mz)    = (0.392D-13,0.244D-12,0.911D-13)

    exx =   -0.410731      eyy =   -0.410731      ezz =   -0.410731
    eyz =    0.000000      exz =    0.000000      exy =    0.000000

*****

|maximum component of gradient|      : 0.65571572E-01 (atom 48 c )
gradient norm                        : 0.51319751
*****

<getgrd> : data group $grad is missing

*** cartesian gradients written onto <gradient> ***

--- calculation of the energy gradient finished ---

-----

total cpu-time : 13.04 seconds
total wall-time : 13.19 seconds
-----

**** rdgrad : all done ****
...
server:~/GruppeXY/C60 >

```

- Relaxation mit „**statpt** ↵“, dadurch werden die Koordinaten verschoben. Das kann man mit "**more coord** ↵" verfolgen.

```
server:~/GruppeXY/C60 > statpt ↵
...
...
*****
CONVERGENCE INFORMATION

```

	Converged?	Value	Criterion
Energy change	no	2284.6739952	0.0000010
MAX geom. grad.	no	0.3202729	0.0010000

```
*****
-----
total cpu-time : 0.12 seconds
total wall-time : 0.21 seconds
-----
**** relax : all done ****
...
server:~/GruppeXY/C60 >
```

Die drei Schritte werden nun so lange wiederholt, bis der Energieunterschied und der Gradient dem Konvergenzkriterium genügen:

```
Energy statistics (Hartree) :
1 -2284.673995220
3 -2284.788687932
4 -2284.789571549
5 -2284.790160237
6 -2284.790176798
7 -2284.790176952
*****
CONVERGENCE INFORMATION

```

Converged?	Value	Criterion

```

Energy change      yes      0.0000002  0.0000010
MAX geom. grad.    yes      0.0000084  0.0010000
*****

-----

total cpu-time : 0.22 seconds
total wall-time : 0.33 seconds

-----

**** relax : all done ****

```

Bei der schrittweisen Durchführung der Geometrieoptimierung läßt sich mitverfolgen, wie die Energie von Schritt zu Schritt abnimmt. Erstellen Sie ein Diagramm der Energie in Abhängigkeit der Iterationsschritte! Die benötigten Daten hierfür finden sich auch in der Datei „energy“.

Alternative Vorgehensweise: die Sequenz „ridft, rdgrad,statpt“ wird mit einem Skript mit dem Namen jobex automatisch bis zur Konvergenz ausgeführt.

Führen Sie nun „**jobex** ↵“ aus:

```
server:~/GruppeXY/C60 > jobex ↵
```

Die Geometrieoptimierung sollte nun abgeschlossen und in dem Verzeichnis die Datei „GEO_OPT_CONVERGED“ vorhanden sein:

```

server:~/GruppeXY/C60 > ls ↵
total ...
-rw-rw---- 1 user ck 1025 2009-03-31 17:08 auxbasis
-rw-rw---- 1 user ck 742 2009-03-31 17:08 basis
-rw-rw---- 1 user ck 2416 2009-03-31 17:10 control
-rw-rw---- 1 user ck 321 2009-03-31 17:10 converged
-rw-rw---- 1 user ck 982 2009-03-31 17:10 coord
-rw-rw---- 1 user ck 628 2009-03-31 17:10 energy
-rw-rw---- 1 user ck 134 2009-03-31 17:10 forceapprox
-rw-rw-r-- 1 user ck 1160 2009-03-31 17:10 GEO_OPT_CONVERGED

```

```
-rw-rw---- 1 user ck 14000 2009-03-31 17:10 gradient
-rw-rw-r-- 1 user ck 87 2009-03-31 17:10 hessapprox
-rw-rw-r-- 1 user ck 37484 2009-03-31 17:10 job.last
-rw-rw-r-- 1 user ck 768 2009-03-31 17:10 job.start
-rw-rw---- 1 user ck 15867 2009-03-31 17:10 mos
-rw-rw-r-- 1 user ck 2024 2009-03-31 17:10 statistics
server:~/GruppeXY/C60 >
```

Jetzt kann die Berechnung der Schwingungsfrequenzen gestartet werden. Da diese Rechnung jedoch etwas zeitaufwändiger sein kann (insbesondere bei C₆₀), läßt man sich den Zugriff auf die user-shell sofort wieder geben (wird durch „&“ bewirkt):

```
server:~/GruppeXY/C60 > aoforce & ↵
server:~/GruppeXY/C60 >
```

Sie können nun während der Berechnung der Schwingungsfrequenzen das Verzeichnis wechseln und mit der Geometrieoptimierung des anderen Moleküls beginnen:

```
server:~/GruppeXY/C60 > cd .. ↵
server:~/GruppeXY > cd C6H6 ↵
server:~/GruppeXY/C6H6 > define ↵
```

In der Ausgabedatei „**vibspectrum**“ findet man die berechneten Normalmoden mit deren Frequenzen, Symmetrie, reduzierten Massen und Aussagen über deren IR- bzw. Raman-Aktivität (wie sie auch aus den Charaktertafeln ablesbar sind).

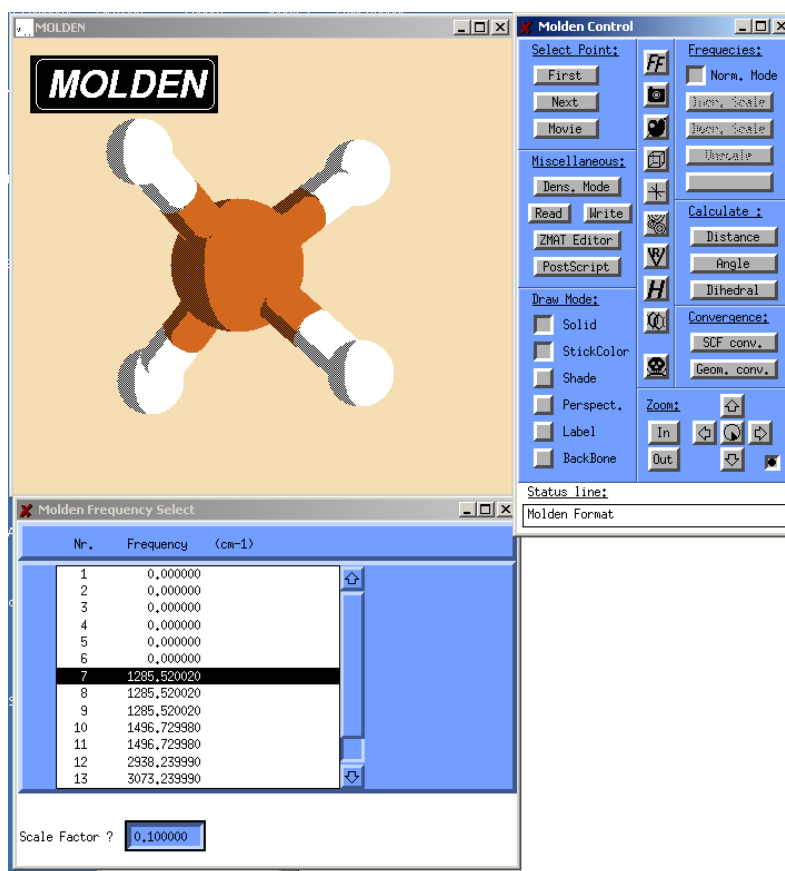
Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit Ihren Erwartungen und den Ergebnissen aus der gruppentheoretischen Betrachtung!

Visualisierung der Ergebnisse

Es ist auch sehr nützlich, sich nach der Geometrieoptimierung und Berechnung der Kraftkonstanten die Bewegungen der Atome in den einzelnen Normalmoden auf dem Bildschirm anzuschauen. Dazu steht das Programm „Molden“ zur Verfügung.

Erzeugen Sie zunächst eine Eingabedatei für dieses Programm mit dem Aufruf:

„**tm2molden** ↵“, akzeptieren Sie alle Eingabeaufforderungen mit „↵“, dann rufen Sie mit „**molden -m molden.input** ↵“, das Programm „Molden“ auf. Auf Ihrem Bildschirm erscheint ein neues Fenster:



Wählen Sie „**Draw Mode – Solid- Ball-and-Stick**“ und Frequencies „**Norm. Mode**“, klicken Sie eine Mode an...

Verlassen Sie das Programm durch Klicken auf das „Totenkopfsymbol“.

2.2. Praktischer Teil

Zeichnen Sie die Raman-Spektren von C_6H_6 und C_{60} auf und ordnen Sie die Banden ihren Normalmoden aus Ihrer Berechnung zu! Diskutieren Sie Ihre Ergebnisse!

Achtung:

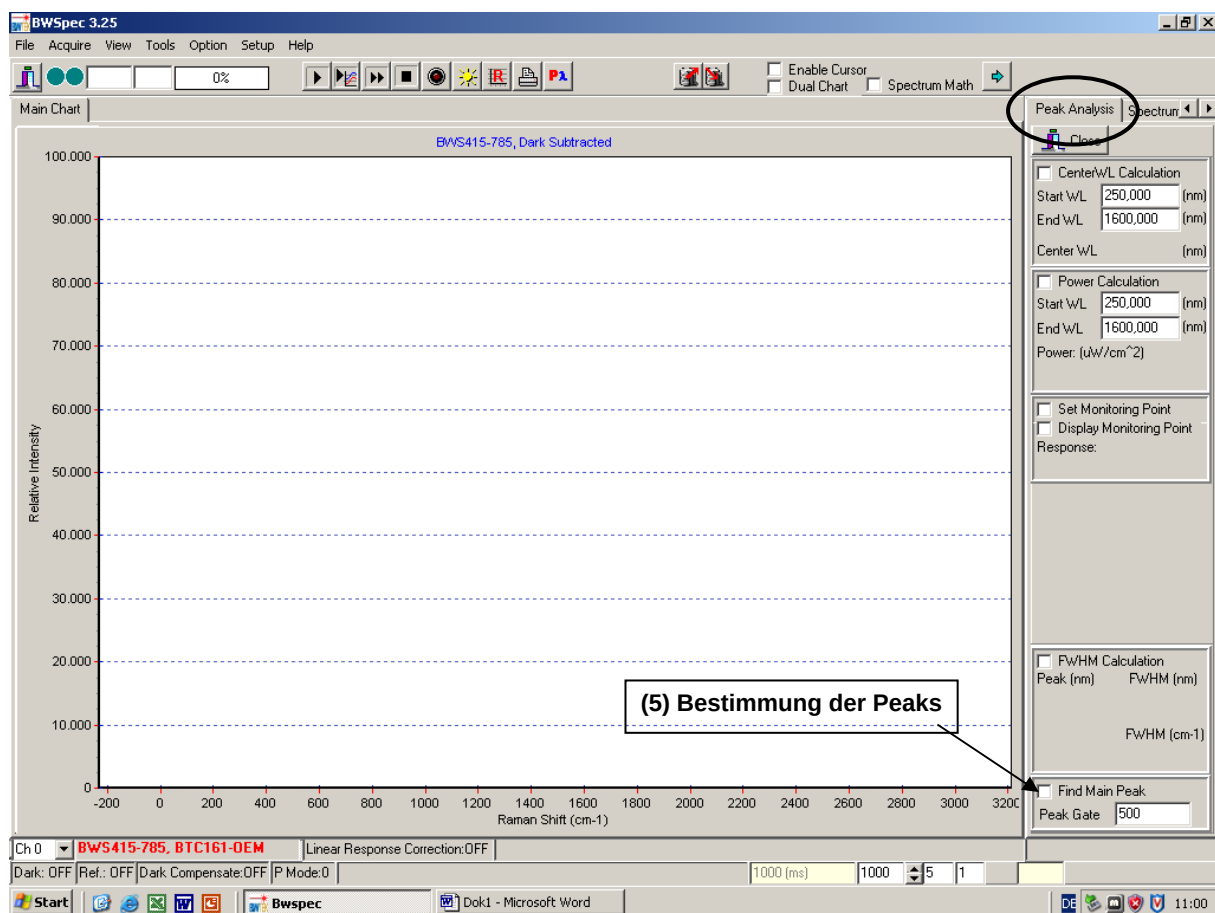
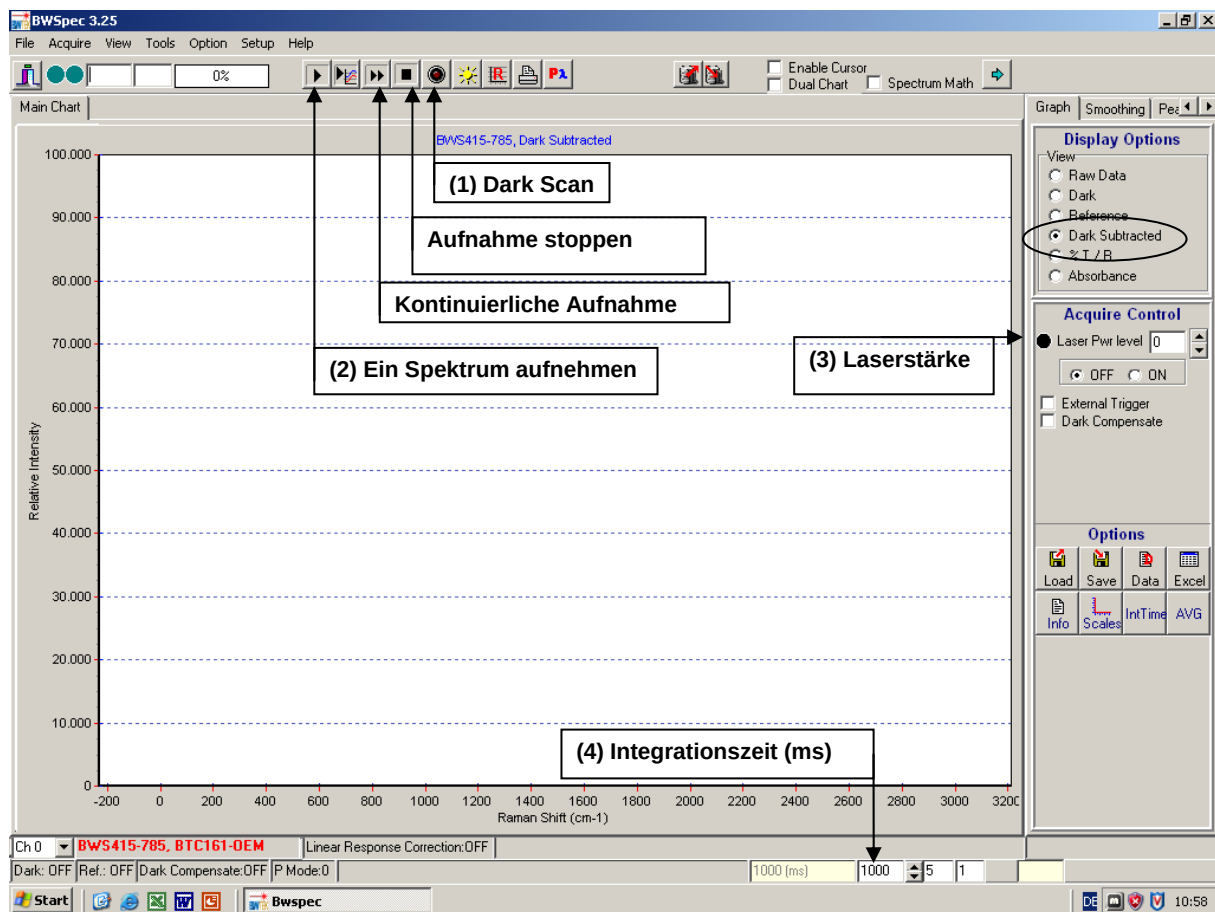
- **Während der Laser in Betrieb ist, ist stets eine Schutzbrille zu tragen!**
- **Niemals direkt in den Laser schauen!**
- **Während des Experiments darf kein Schmuck wie Armbänder oder Ringe getragen werden (Reflexe)!**

An dem Spektrometer befinden sich 3 wichtige Regulatoren: An der Rückseite des Spektrometers ist der Hauptschalter befestigt, zudem gibt es noch einen Sicherheitsschalter zur Inbetriebnahme des Lasers (Schlüssel!) und einen Schalter am Laserkopf.

Bevor das Spektrometer eingeschaltet wird, muss kontrolliert werden, dass sowohl der Schalter geschlossen, als auch der Sicherheitsschalter zu ist.

Danach platziert man die Küvette in dem Küvettenhalter. Nun schirmt man die Probe so mit dem Lichtschirm ab, dass möglichst wenig Hintergrundstrahlung durchdringt, befestigt den Laserkopf auf dem Küvettenhalter und schaltet den Laser (Schutzbrille!) an.

- a) Öffnen Sie das Programm BWSpec 3.25
- b) Zur Dunkelmessung den Schieber am Laser öffnen und den leeren Probenraum mit dem Deckel verschließen. Die Laserstärke auf 100 einstellen und auf den „Dark scan“-Knopf (1) drücken.
- c) Zur Probenmessung die Probe in der Küvette in den Probenraum stellen und diesen mit dem Deckel verschließen.
- d) „Dark subtracted“ unter „Display options“ einstellen und ein Spektrum aufnehmen (2).
- e) Variation der Laserstärke (3) und Integrationszeit (4) zur Optimierung des Spektrums
- f) Unter peak analysis „find main peak“ (5) auswählen. Adäquates peak gate auswählen. Notieren Sie sich die Werte der ausgewählten peaks.
- g) Speichern der Daten über „File... save as“ unter Eigene Dateien, F-Praktikum, in dem Gruppenverzeichnis.



3 Anhang

3.1. Symmetrioperationen und Symmetrieelemente

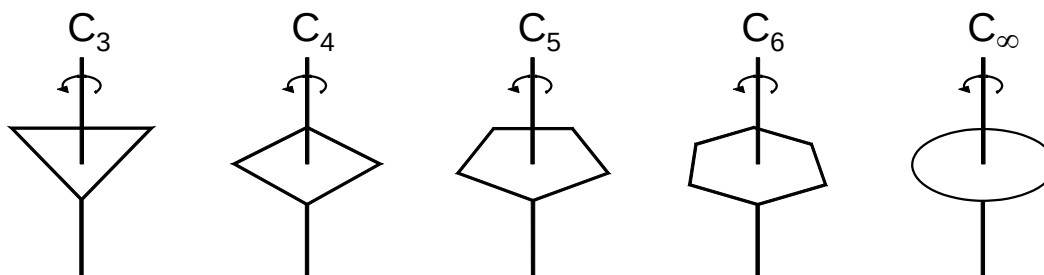
Unter Symmetrioperation versteht man die Bewegung oder Koordinatentransformation, die den betrachteten Körper auf sich selbst abbildet. Das zugehörige Symmetrieelement ist dabei die Menge aller Punkte (Punkt, Linie, Ebene oder auch der ganze betrachtete Körper selbst), die während dieser Symmetrioperation unverändert bleiben an ihrer Position bleiben. Beschränkt man sich auf Punktgruppen (s.a. Raumgruppen), gibt es fünf Arten von Symmetrioperationen:

3.1.1 Identität (E)

Die Identität E tut nichts anderes, als das betrachtete Objekt unverändert auf sich selbst abzubilden und ist in sofern das Eins-Element unter den Symmetrioperationen. Das zugehörige Symmetrieelement ist der betrachtete Körper selbst.

3.1.2 Drehung (C)

Bei der Drehung um $360^\circ/n$ ist das zugehörige Symmetrieelement die n -zählige Drehachse C_n :



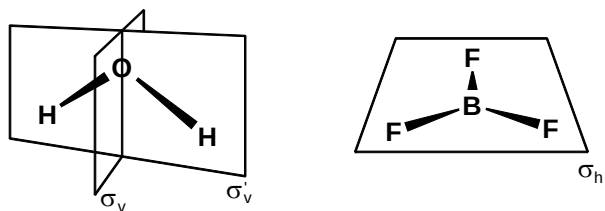
Wenn ein Objekt mehrere Drehachsen aufweist, wird die Drehachse mit der größten Zähligkeit (mit dem größten n) als Hauptdrehachse bezeichnet und konventionsgemäß in die Raumrichtung z gelegt.

3.1.3 Inversion (i)

Die Inversion i entspricht der Punktspiegelung am Schwerpunkt des Moleküls

3.1.4 Spiegelung (σ)

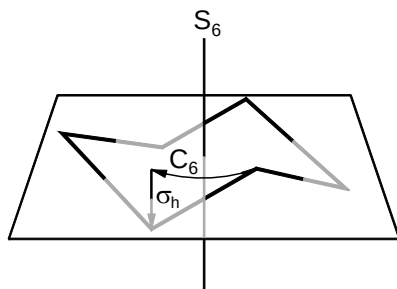
Symmetrieelement der Spiegelung ist die Spiegelebene, welche entweder senkrecht zur Hauptdrehachse liegen kann und dann als horizontal bezeichnet wird (σ_h) oder aber parallel zur Hauptdrehachse und dann als vertikal bezeichnet wird (σ_v):



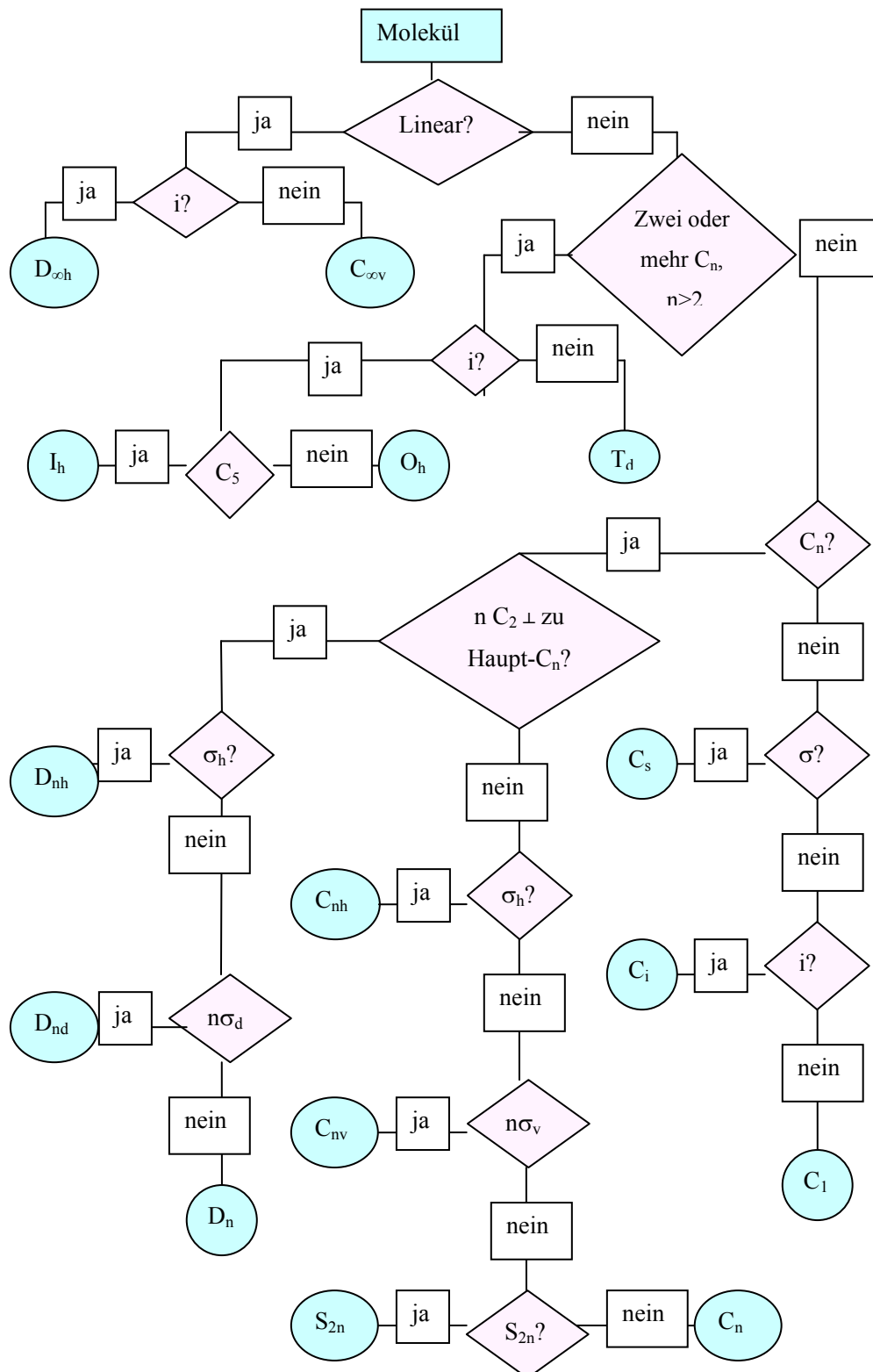
Gibt es senkrecht zur Hauptdrehachse C_2 -Achsen in deren Winkelhalbierenden Spiegelebenen liegen, so werden diese als Dieder-Spiegelebenen bezeichnet (σ_d):

3.1.5 Drehspiegelung (S)

Die Kombination einer n -zähligen Drehung mit der Spiegelung an der Ebene senkrecht zur Drehachse C_n nennt man Drehspiegelung – zugehöriges Symmetrieelement ist die Drehspiegelachse S_n . So weist beispielsweise das Sessel-Konformer des Cyclohexanmoleküls eine S_6 -Achse auf, wobei weder die 6-zählige Drehachse C_6 noch die Spiegelebene σ Symmetrieelement des Moleküls sind:



3.2. Flussdiagramm zur Bestimmung der Punktgruppe



3.3. Charaktertafeln

Siehe <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/Punktgruppen/Punktgruppen.htm>

4 Literatur

1. Alle gängigen Lehrbücher der Physikalischen Chemie
2. G. Davidson, „Introductory Group Theory For Chemists“, Elsevier London 1971
3. F. Engelke, „Aufbau der Moleküle“, W. de Gruyter & Co. Berlin 1975
4. J. Reinhold, „Quantentheorie der Moleküle“, B.G. Teubner Stuttgart 1994
5. <http://www.turbomole-gmbh.com/>

5 Startwerte (alle Koordinaten in a.u. =0.529177 Å)

sinnvolle Bereiche (Menupunkt „ai“ im ersten Menu)

	x	y	z
--	---	---	---

D₂O

o	0	0	0
h	0	1...2	1...2

für D₂O im nächsten menu: m "h" 2

CCl₄

c	0	0	0
cl	1...3	=x	=x

C₆H₆ und C₆D₆

c	2...3	0	0
h	4...6	0	0

für C₆D₆ im nächsten menu: m "h" 2

	x	y	z
--	---	---	---

S₈

s	4...5	$x \cdot \tan(22.5^\circ)$	0.5-1.5	Wichtig: y-Wert auf 10 Stellen genau eingeben
---	-------	----------------------------	---------	---

C₆₀

c	-2...-3	0	5...7
---	---------	---	-------