

Drgania normalne cząsteczek – aktywność widmowa i kierunki wychyleń zrębów atomowych.

Adrian Kamiński ^{a)}

Uniwersytet Adama Mickiewicza, Umultowska 85, 61-614 Poznań, Polska

Oscylacje atomów tworzących cząsteczkę mogą się ujawniać w postaci widma optycznego, które dostarcza informacji dotyczących budowy cząsteczki, rodzaju i siły wiązań, a przez to reaktywności cząsteczki. Aktywność niektórych drgań można przewidywać, a istotną w tym rolę odgrywa symetria cząsteczki. Jest ona podstawą umożliwiającą określenie kierunków wychyleń zrębów atomowych w trakcie drgań oraz otrzymanie tzw. charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych (CRN) niezbędnych do określenia typu i ilości drgań. Przedstawiona w artykule wizualna metoda znajdowania CRN, oparta jest na transformacji figury geometrycznej, która ma takie same operacje symetrii co dana molekula. Problem ten – który stanowi jedno z zainteresowań *Spektroskopii Molekularnej* oraz zastosowań *Teorii Grup* – wymaga w tym podejściu jedynie elementarnego rachunku i prostej geometrii. Przejrzystość metody pokazują przygotowane i dostępne do użytku programy i symulacje komputerowe. Są one zaprezentowane i opisane w artykule.

I. WPROWADZENIE

Zręby atomowe w cząsteczce oscylują wokół położenia równowagi. Ten dosyć skomplikowany ruch można rozłożyć na składowe otrzymując tzw. drgania normalne często używane w zastosowaniach *Fizyki Molekularnej* i *Teorii Grup* by określić m.in. wychylenia drgających atomów – ich amplitudę i kierunek. Wspomniana *Teoria* wykorzystuje również operacje symetrii cząsteczek do określenia CRN (więcej w sekcji IV), które są liczbami umożliwiającymi obliczenie ilości i rodzaju drgań, których efekt jest widoczny (jeżeli drganie aktywne) na ekranie w postaci widma. Symetria jest także istotna dla naszych rozważań. Istnieje definicja symetrii podana przez Weyla¹ i jej ekwiwalent w „Feynmana Wykłady z Fizyki”² która odnosi się do operacji symetrii. Mówi ona: “Operacją symetrii molekuly jest takie jej przekształcenie, w wyniku którego molekula przyjmuje nowe położenie nierozróżnialne od położenia początkowego.”³ Definicja ta została tu zastosowana w odniesieniu do niektórych cząsteczek – liniowych np. H_2 i mających kształt trójkąta równobocznego np. H_3^+ , NO_3 czy SO_3 . Ale zamiast badać bezpośrednio

cząsteczkę, przedstawiona jest tu metoda – poprzednio zastosowana w książce Kowalczyka „Fizyka Cząsteczek”³ w odniesieniu do cząsteczki wody – oparta na użyciu figury geometrycznej, która posiada te same operacje symetrii co dana cząsteczka. Kształt figury koresponduje z kształtem studni potencjału utworzonej przez rdzenie atomowe cząsteczki. Transformacja figury przez wszystkie operacje symetrii umożliwia otrzymanie CRN oraz typu drgań w bardzo prosty i elegancki sposób. Symetria cząsteczki determinuje również kierunek wychyleń drgających atomów. Istota przewidywania kierunków sprowadza się w dużej mierze do zasady, że jednoczesne wychylenia atomów molekuly z ich położeń równowagi nie mogą powodować przemieszczenia środka masy molekuly ani jej obrotu.

II. SYMULACJE I PROGRAM KOMPUTEROWY

Artykułowi niniejszemu towarzyszą symulacje komputerowe (animacje) oraz program komputerowy⁴ by dać czytelnikowi możliwość samodzielnej pracy i obserwowania jej wyników. Prezentowane są tu dwie grupy animacji – pierwsza wykorzystuje figurę geometryczną i jej przekształcenia przez wszystkie operacje symetrii, które są przypisane danej cząsteczce. Istnieje możliwość znalezienia CRN poprzez prostą transformację figury i zaobserwowanie rezultatu. Wyniki służą jako dane do programu komputerowego. Druga grupa zawiera formy przestrzenne cząsteczek oraz pokazuje ich oscylacje, co umożliwia obserwację wychyleń atomów tworzących molekułę i jednocześnie określenie kierunków tych wychyleń. Dzięki temu można również przewidzieć czy drganie jest aktywne w podczerwieni (IR) czyli, czy drganie jest obserwowalne w postaci widma (spectrum). Oscylacje są uporządkowane ze względu na typ i odpowiadają wynikom otrzymywanym w programie komputerowym. Program komputerowy wykorzystuje symulacje i znalezione dzięki nim CRN, by otrzymać liczbę drgań i typ symetrii⁵ danej oscylacji. Operacje symetrii – których znajomość jest niezbędna do programu – znajdujemy badając daną molekułę lub figurę geometryczną, która z nią koresponduje. Warunki odnoszące się do molekuł, a zastosowane w programie są standardowe. To znaczy, że długości wiązań w cząsteczce są mierzone w standardowej temperaturze i ciśnieniu.

III. KIERUNEK WYCHYLEŃ ZRĘBÓW ATOMOWYCH

Drgania, które odbywają się jednocześnie, z tą samą częstotliwością i są zgodne w fazie, są to tzw. drgania normalne. Podstawowym warunkiem umożliwiającym znajdowanie kierunków wychyleń atomów w trakcie tych drgań jest niezmienniczość położenia środka masy w trakcie drgań.

Implikuje to, że możliwe są tylko takie drgania, które nie zmieniają położenia środka masy cząsteczki oraz nie powodują jej obrotu i ruchu postępowego.⁶ Przeanalizujemy najpierw wychylenia atomów dla możliwie najprostszej cząsteczki – liniowej cząsteczki wodoru H₂.

A. Cząsteczka H₂

Położenie środka masy cząsteczki nie może się zmieniać w trakcie drgań, bo tylko wtedy możemy mówić o drganiach normalnych. Wychodząc z tego postulatu do obliczeń kierunku i wartości wychyleń atomów można zastosować średnią wagową, tak jak przedstawia to wzór (1). Jeżeli środek masy znajduje się w początku układu współrzędnych to:

$$\frac{m \cdot x_1 + m \cdot x_2}{m + m} = 0 \quad (1)$$

m – masa jądra wodoru

x_1, x_2 – współrzędne wychyleń odpowiednio jądra pierwszego i drugiego.

$$m = 1u \Rightarrow \frac{1x_1 + 1x_2}{2} = 0 \Rightarrow x_1 = -x_2 \quad (2)$$

u – jednostka masy atomowej

Czyli jądra mają te same wychylenia co do wartości, ale przeciwny zwrot – Fig.1.

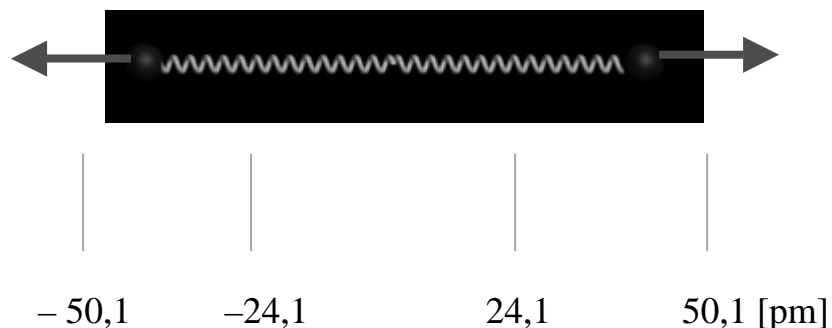


Fig.1. Drgania H₂. Liczby poniżej podają odległości dwóch krańcowych położenia jąder licząc od środka masy cząsteczki

Do tego samego wyniku można dojść poprzez zastosowanie pewnych elementów mechaniki kwantowej. Przyjrzyjmy się obecnie takiemu podejściu.

Energię kinetyczną i potencjalną drgającej cząsteczki H_2 wyrażają wzory (3) i (4):

$$E_k = \frac{1}{2}m (\dot{x}_1^2 + \dot{x}_2^2) \quad (3)$$

$$E_p = \frac{1}{2}k (x_2 - x_1)^2 \quad (4)$$

W obliczeniach wygodniej jest posługiwać się tzw. współrzędnymi masowymi $\omega_i = x_i \sqrt{m}$, wówczas:

$$E_k = \frac{1}{2}(\dot{\omega}_1^2 + \dot{\omega}_2^2) \quad (5)$$

$$E_p = \frac{1}{2m}k (\omega_2 - \omega_1)^2 = \frac{1}{2m}k (\omega_2^2 - 2\omega_1\omega_2 + \omega_1^2) \quad (6)$$

Skonstruujmy operatory energii w postaci macierzy ze współczynników stojących przy współrzędnych masowych ω :

$$\hat{E}_k = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \hat{E}_p = \begin{bmatrix} 1 & -2 \\ -2 & 1 \end{bmatrix} \quad (7)$$

Operator energii całkowitej jest sumą operatorów (7):

$$\hat{E} = \begin{bmatrix} 2 & -2 \\ -2 & 2 \end{bmatrix} \quad (8)$$

Trzeci postulat mechaniki kwantowej stwierdza, że układ (jakim w naszym przypadku jest drgająca cząsteczka H_2) można opisać wektorem własnym $|X\rangle$, który jest tutaj wektorem własnym operatora \hat{E} , zgodnie z równaniem na wartości własne:

$$\hat{E} |X\rangle = \lambda |X\rangle \quad (9)$$

λ jest wartością własną operatora energii całkowitej. Jeżeli przeniesiemy wszystkie wyrazy na lewą stronę i damy $|X\rangle$ prawostronnie poza nawias, otrzymamy

$$(\hat{E} - \lambda I) |X\rangle = |0\rangle \quad (10)$$

I oraz $|0\rangle$ są odpowiednio operatorem jednostkowym i wektorem zerowym. Można dowieść, że lewa strona (10) będzie wektorem zerowym, gdy wyznacznik $(\hat{E} - \lambda I)$ będzie równy zero, czyli:

$$\det(\hat{E} - \lambda I) = \det \begin{bmatrix} 2 - \lambda & -2 \\ -2 & 2 - \lambda \end{bmatrix} = 0 \quad (11)$$

a więc $\lambda^2 - 4\lambda = 0$, stąd $\lambda_1 = 0$, $\lambda_2 = 4$. To są nasze wartości własne, które wykorzystamy do znalezienia poszukiwanych wektorów własnych. W tym celu wstawiamy otrzymaną wartość λ_1 do (11)

$$\begin{bmatrix} 2 & -2 \\ -2 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} 2x_1 - 2x_2 &= 0 \\ -2x_1 + 2x_2 &= 0 \end{aligned} \quad (12)$$

Stąd poszukiwany wektor $|\lambda = 0\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$ (pomijamy tutaj procedurę normalizacyjną). Postępując analogicznie dla $\lambda_2 = 4$, otrzymujemy $|\lambda = 4\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$. Znalezione wektory możemy umieścić w tabeli – Tab.1.

Tab.1. Współrzędne normalne i masowe H_2

	ω_1	ω_2
q_1	1	1
q_2	-1	1

Symbol q oznacza współrzędną normalną odpowiadającą drganiu normalnemu. Pierwszy wiersz Tab.1. interpretujemy jako translację cząsteczki, drugi natomiast jako oscylacje jąder odbywające się z tą samą amplitudą lecz w przeciwne strony. Jest to zgodne z wcześniejszymi wynikami, których bazą była niezmienniczość środka masy (patrz wzór (2)).

B. Jon płaski H_3^+

Trzyatomowy jon H_3^+ jest to najprostsza, stabilna cząsteczka trójatomowa. W stanie podstawowym trzy jednakowe jądra wodoru zajmują w położeniu równowagi wierzchołki trójkąta równobocznego. Ze względu na dosyć

skomplikowaną postać podejścia opartego na mechanice kwantowej,³ przedstawimy podejście, którego bazą są prawa zachowania, a w szczególności Prawo Zachowania Pędu. Mówi ono, że jeżeli na układ nie działają żadne siły zewnętrzne, to suma wektorowa wszystkich pędów składników układu w dowolnym momencie musi być równa zero. W przypadku cząsteczki tymi składnikami układu są jądra atomowe, a suma ich pędów – rozumiana jako suma wektorowa – musi dawać w wyniku zero. Gdyby tak nie było możliwy byłby np. ruch postępowy cząsteczki, którego w przypadku drgań być nie może. Jądra cząsteczki H_3^+ poruszają się tylko wzdłuż takich kierunków, dla których straty energii są najmniejsze. Są to kierunki:

- (i) wzdłuż linii prostej zawierającej boki trójkąta
- (ii) wzdłuż linii prostej zawierającej odcinek łączący wierzchołek ze środkiem masy
- (iii) kierunki równoległe do (i) oraz (ii)

Fig.2(q₁) przedstawia drganie normalne q₁ jonu H_3^+ . Powiedzmy, że jądro górne porusza się wzdłuż osi pionowej, np. OY. Jądro to posiada zatem pęd $\vec{p}_1 = m\vec{v}_1$ (masy wszystkich jąder $m_1 = m_2 = m_3 = m$). Zgodnie z Zasadą Zachowania Pędu pęd p_1 musi być zrównoważony sumą pędów \vec{p}_2 i \vec{p}_3 jąder dolnych Fig.3(a). Ponieważ wszystkie wektory są równe, ze względu na symetrię i równość mas, więc żeby znaleźć kąt α , a tym samym kierunki \vec{p}_2 i \vec{p}_3 stosujemy twierdzenie kosinusów:

$$p_1 = p_2 = p_3 = p$$

$$p^2 = p^2 + p^2 - 2p^2 \cos \alpha \tag{13}$$

$$\cos \alpha = \frac{1}{2} \quad \Rightarrow \quad \alpha = 60^\circ \tag{14}$$

Przesuwając równoległe wektory p_2 i p_3 do wierzchołków dolnych trójkąta (p_2 do jądra prawego dolnego, p_3 do jądra lewego dolnego) otrzymujemy drgania q₁ – Fig.2(q₁). Przesuwając natomiast p_2 i p_3 w sposób odwrotny (p_2 do jądra lewego dolnego, p_3 do jądra prawego dolnego) otrzymujemy drgania q₂ Fig.2(q₂).

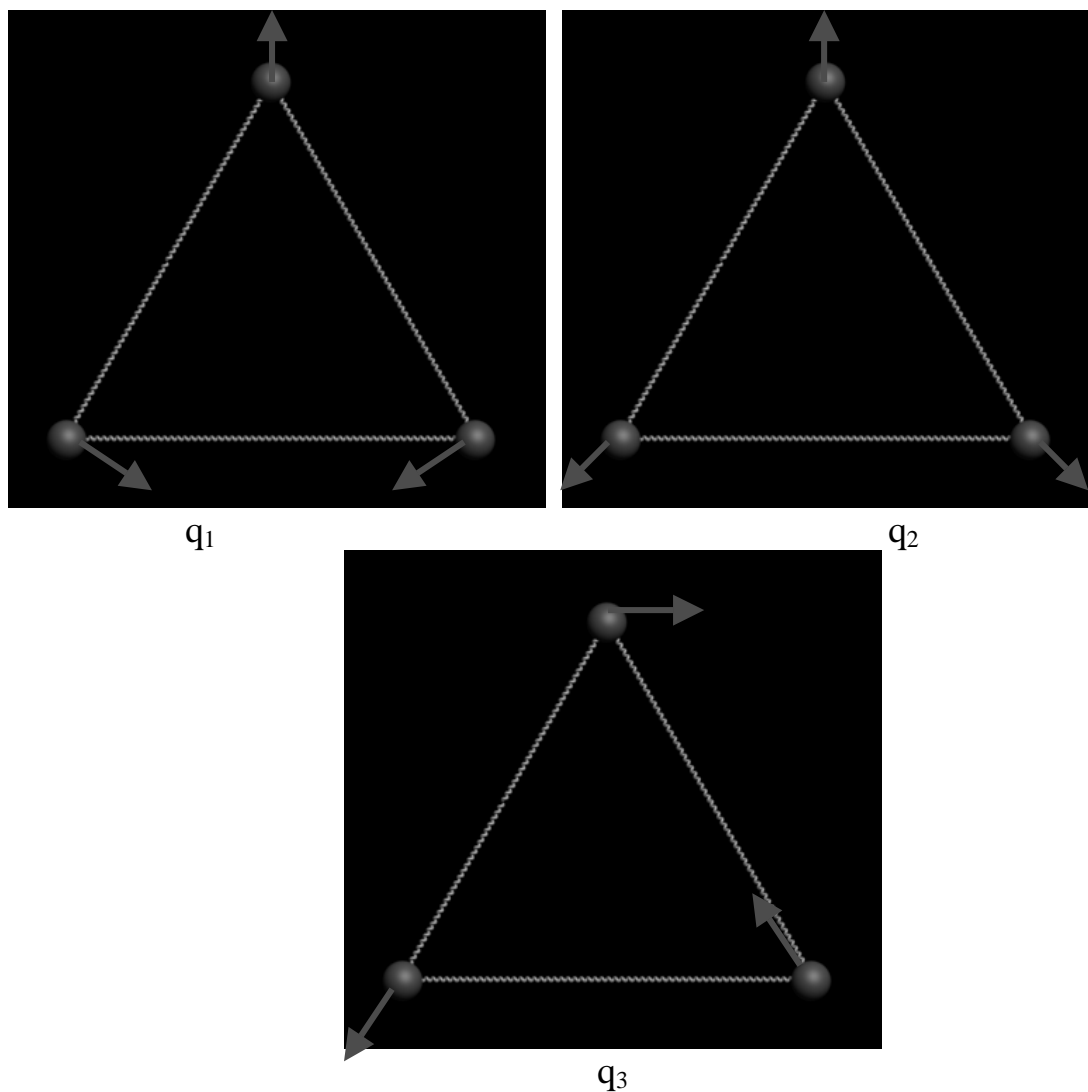


Fig.2. Drgania normalne jonu H_3^+

Jeżeli jądro górne porusza się w poziomie np. wzdłuż osi OX (Fig.2(q_3)), to odpowiedzią na wektor pędu tego jądra jest wektor \vec{u} – Fig.3(b), który jest sumą wektorową pędów \vec{u}_2 i \vec{u}_3 jąder dolnych. Przesunięcie \vec{u}_3 do

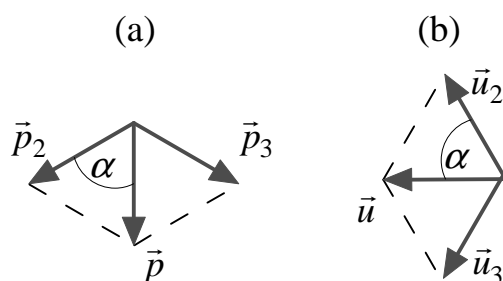


Fig.3. (a) Suma wektorów p_2 i p_3 daje wektor p , który równoważy wektor p_1 jądra górnego – drganie q_1
 (b) Wychylenia poziome jądra górnego są równoważone przez wektor \vec{u} . Odpowiada to drganiu normalnemu q_3

jądra dolnego lewego, a \vec{u}_2 do jądra dolnego prawego, daje kierunki ich wychyleń. Odpowiada to drganiu normalnemu q_3 . Gdyby przesunięcie było odwrotne – \vec{u}_3 do jądra dolnego prawego, a \vec{u}_2 do jądra dolnego lewego, mielibyśmy rotację cząsteczki.

C. Cząsteczki NO_3^- i SO_3

Struktura trójkąta równobocznego, która charakteryzuje jon H_3^+ występuje również w cząsteczkach NO_3^- oraz SO_3 , z tym że są to cząsteczki czteroatomowe, w których czwarty atom znajduje się w środku masy molekuly. Z tego względu również i jego pęd będzie wchodził w skład sumy pędów pozostałych jąder. Jego wychylenia mogą się odbywać tylko wzdłuż kierunku pionowego (oś OY) lub poziomego (oś OX). Analogiczne kierunki posiada również jądro górne (1) (patrz Fig.4).

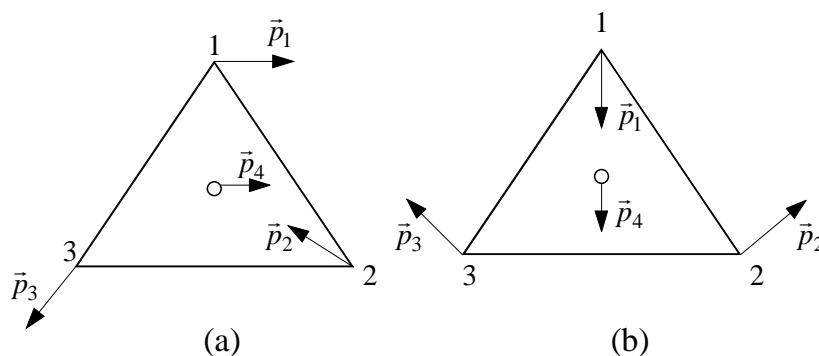


Fig.4. Kierunek ruchu jądra w środku ciężkości

Gdy jądro 1 (górne) porusza się wzdłuż osi pionowej OY, wówczas kierunki jąder 2 i 3 znajduje się w sposób analogiczny do omówionego przy H_3^+ , z tym że dochodzi tu jeszcze ruch jądra w środku ciężkości, a więc jego wektor pędu \vec{p}_4 będzie się sumował wektorowo z wektorem \vec{p}_1 – Fig.5(b) i (c). Możliwa jest sytuacja gdy jądro w środku ciężkości się nie porusza – przedstawia to Fig.5(e). Prezentowane wektory są iloczynem masy jądra i jego prędkości, a więc nie odzwierciedlają rzeczywistych amplitud wychyleń. Umożliwiają natomiast stwierdzenie jakie są kierunki wspomnianych wychyleń.⁷

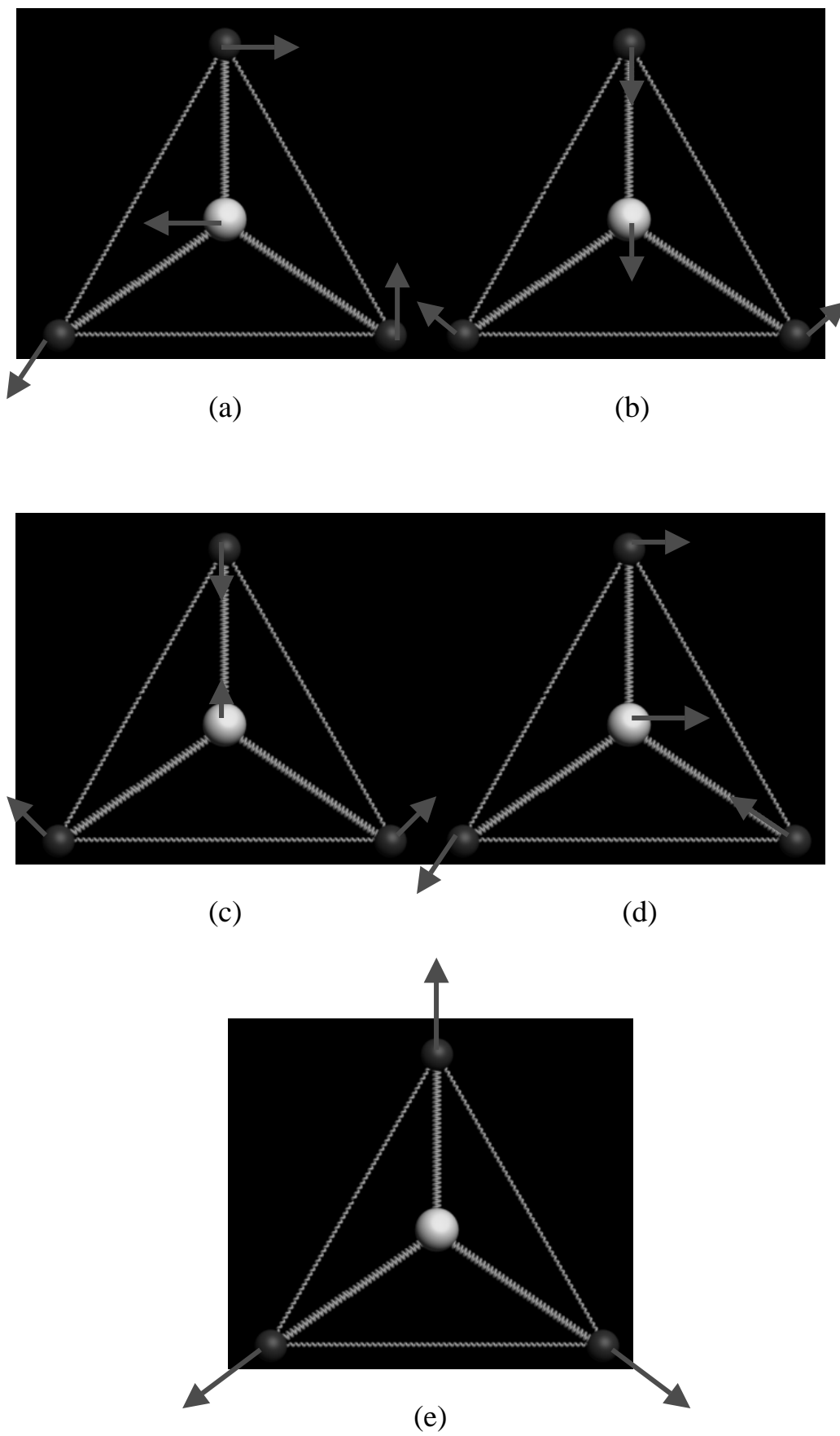


Fig.5. Drgania normalne cząsteczek NO_3^- i SO_3

Gdy jądro 1 (górne) porusza się wzdłuż OX, wówczas jądro w środku ciężkości (4) porusza się zgodnie z 1 (Fig.5(d)) lub w kierunku przeciwnym do 1 (Fig.5(a)). W obydwu przypadkach pozostałe jądra (2 i 3) „wybierają” takie kierunki drgań, aby suma wektorowa ich pędów równoważyła pędy jąder 1 i 4 oraz by położenie środka ciężkości się nie zmieniało (mówimy w tym wypadku o zgodności fazowej drgań). Otrzymuje się w ten sposób dwa kolejne drgania normalne pokazane na Fig.5(a) i (d).

IV. CHARAKTERY REPREZENTACJI NIEPRZYWIEDLNYCH

Czym są liczby znane jako charakterystyki reprezentacji nieprzywiedlnych CRN? Molekuła może posiadać elementy symetrii, a tym samym można ją przekształcać tak by otrzymać nowe jej położenie, ale nierozróżnialne od położenia wyjściowego. Takie przekształcenie nosi nazwę operacji symetrii. Np. cząsteczkę SO_3 możemy obrócić o 120° względem osi prostopadłej do jej płaszczyzny i przechodzącej przez atom siarki. Jest to obrót właściwy C_3 (dolny indeks oznacza przez ile należy podzielić 360° , by otrzymać rozpatrywany obrót). Jeżeli względem tej samej osi obrócimy o 240° to jest obrót C_3^2 . Gdybyśmy obrócili cząsteczkę o 180° względem osi przechodzącej przez jeden z atomów tlenu i środek przeciwległego boku trójkąta (taki kształt ma cząsteczka) to jest to obrót C_2 , których to obrotów mamy 3 (piszemy zwykle $3C_2$). Możemy też odbić cząsteczkę względem płaszczyzny, która ją zawiera (σ_h) oraz płaszczyzny prostopadłej do tej pierwszej przechodzącej przez jeden z atomów tlenu ($3\sigma_v$). Jeżeli połączymy obrót z odbiciem to otrzymujemy tzw. obrót niewłaściwy ($2S_3$). Mówimy wreszcie o przekształceniu, które niczego nie zmienia i nosi nazwę tożsamości (E). Operacji symetrii odpowiada macierz, która informuje jak zmieniają się współrzędne dowolnego punktu w wyniku przekształcenia. I tak np. macierz odbicia względem płaszczyzny yz jest macierzą diagonalną mającą na przekątnej dwie 1 i -1 . Przekształcenie punktu o współrzędnych (x, y, z) daje:

$$M(\sigma_{yz}) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (15)$$

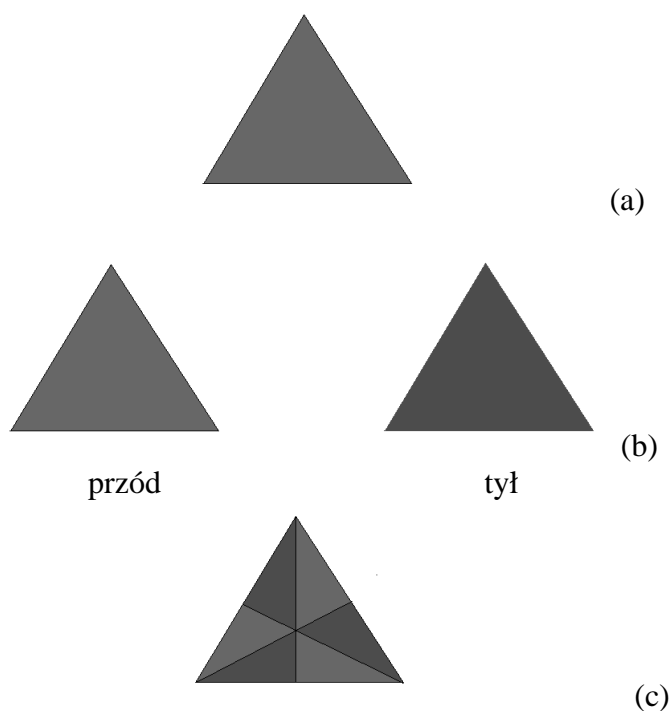
Suma liczb występujących na przekątnej macierzy jest właśnie charakterem reprezentacji i będzie użyta do znalezienia liczby i rodzaju drgań aktywnych.

CRN umożliwiają określenie typu oscylacji w danej cząsteczce. Podejście zastosowane tutaj jest oparte na użyciu figury geometrycznej,

która ma te same operacje symetrii co badana molekula. Symetria, która często stanowi łącznik między prawami fizycznymi⁸ jest tutaj podstawą zrozumienia różnych rodzajów widma molekularnego związanego z drganiem cząsteczki. Kontur pierwszej z zastosowanych figur pozostaje niezmienny przy następnych. Zmiany mogą się pojawić przy kolejnych figurach jako wynik podziału pierwszej. To pozwala znaleźć wszystkie CRN rozpatrywanych molekuł, a są nimi NO_3^- (lub SO_3 , cząsteczki te mają ten sam kształt, a przez to te same operacje symetrii).

Kształtem wzmiankowanych cząsteczek jest trójkąt równoboczny, a operacje symetrii, które są do niego przypisane to: E , $2C_3$, $3C_2$, σ_h , $2S_3$, $3\sigma_v$. Więcej szczegółów znajdzie czytelnik w książce Hakena i Wolfa.⁹

Zatem bierzemy wcześniej wspomniany trójkąt do wszystkich operacji symetrii. Niezależnie od tego, którą z operacji symetrii wykonamy, zawsze otrzymujemy ten sam kształt (Fig.6(a)). Jeżeli figura przechodzi sama w siebie (po dokonaniu operacji), wówczas przypisujemy takiemu wynikowi 1. Jeżeli figura przechodzi w przeciwną, (patrz np. Fig.6(b)) tzn. kolor czerwony przechodzi w niebieski i odwrotnie, to takiemu wynikowi przypisujemy -1 . Stąd przekształcając Fig.6(a) otrzymujemy CRN odpowiadające typowi symetrii A_1' (Tab.2).⁴ Fig.6(b) przedstawia ten sam trójkąt, ale o różnych kolorach po dwóch stronach płaszczyzny, w której się znajduje (przód i tył są dwoma różnymi kolorami). Możemy traktować tę figurę jako złożoną z 2 pod-figur. Przekształcenia tej figury dają nam typ A_2'' (Tab.2), którego drgania są widoczne w widmie jako pasma równoległe.⁴



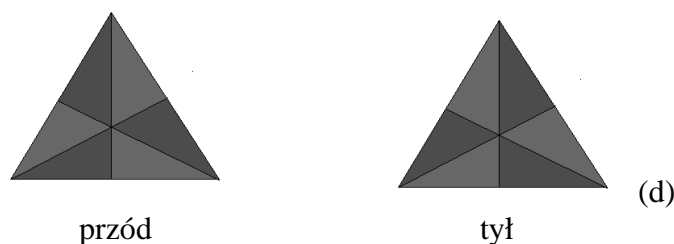


Fig.6. Figury, które służą do otrzymania CRN drgań niezdegenerowanych:
 (a) figura umożliwiająca otrzymanie drgań o typie symetrii A_1
 (b) dwie płaszczyzny tej samej figury – dają możliwość otrzymania A_2
 (c) wysokości trójkąta dzielą go na równe części – przekształcanie daje A_2
 (d) ta sama figura co przy (c), ale korespondujące ze sobą części mają różne kolory po obu stronach płaszczyzny - dają typ A_1

Nową formę trójkąta pokazuje Fig.6(c). Wysokości trójkąta dzielą każdy z jego boków na dwie części. Kolory przodu figury korespondują z tylnymi.

Tab.2. Tabela charakterów $\text{NO}_3^- (\text{SO}_3)$

	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_1	1	1	1	-1	-1	-1
A_2	1	1	-1	1	1	-1
A_2	1	1	-1	-1	-1	1

Transformacje dają typ A_2 (Tab.2), o drganiach nieaktywnych w IR^4 . Natomiast Fig.6(d) jest taką samą jak dla A_2 ale z różnymi kolorami po obydwu stronach płaszczyzny trójkąta. Wyniki przekształceń dają CRN dla typu symetrii A_1 .

V. DRGANIA AKTYWNE

Istnieje dobrze znany wzór w *Spektroskopii Molekularnej*

$$n(K) = \frac{1}{h} \sum_q h_q \chi_q^{(I)} \chi_q^{(R)}, \quad (16)$$

który pozwala obliczyć liczbę translacji, rotacji i oscylacji określonego typu symetrii. Znaczenie poszczególnych symboli jest następujące:
 h – liczba wszystkich operacji symetrii rozpatrywanej cząsteczki
 h_q – liczba operacji symetrii w q -tej klasie. Klasa jest to zbiór operacji symetrii, które mają te same charaktery. Np. klasa $3C_2$ w odniesieniu do NO_3^- , to dwa obroty właściwe.

$\chi_q^{(I)}$ – charakter reprezentacji nieprzywiedlnej (patrz Tab.2) q -tej klasy

$\chi_q^{(R)}$ – charakter reprezentacji przywiedlnej¹⁰ q -tej klasy

K – typ symetrii

Wzór (16) będzie zastosowany do cząsteczek omawianych w sekcji IV, a więc NO_3^- i SO_3 . Więcej informacji można znaleźć w książce Z. Kęckiego, na temat podstaw spektroskopii molekularnej.¹¹ Ale ponieważ rozważania zawarte w tej pracy są skierowane tylko na oscylacje, a dodatkowo aktywne w IR, równanie (16) zostało zmodyfikowane w ten sposób by wyeliminować translacje i rotacje, a otrzymać tylko oscylacje. Dlatego otrzymujemy:

$$n(\mathbf{K}) = \left[\frac{1}{h} \sum_q h_q \chi_q^{(\text{I})} \chi_q^{(\text{R})} \right] - c, \quad (17)$$

gdzie c oznacza liczbę translacji i rotacji danego typu. Okazuje się, że c dla drgań aktywnych w IR w odniesieniu do cząsteczek typu SO_3 (NO_3^-) pozostaje stała i równa 1. Np. liczba oscylacji o typie symetrii A_2'' dla SO_3 wynosi:

$$n(A_2'') = \frac{1}{2} [1 \cdot 1 \cdot 12 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot (-2) + 1 \cdot (-1) \cdot 4 + 2 \cdot (-1) \cdot (-2) + 3 \cdot 1 \cdot 2] - 1 = 1$$

Obliczenia dla wszystkich typów symetrii – patrz Ref.11. Pozostałe typy drgań niezdegenerowanych są nieaktywne w IR. Aktywne natomiast są drgania zdegenerowane typu E' . Ostatecznie otrzymujemy

$$n^{\text{IR osc}} = A_2'' + 2E' \quad (18)$$

gdzie $n^{\text{IR osc}}$ oznacza całkowitą liczbę drgań aktywnych w IR. Tak więc w widmie podczerwieni cząsteczki SO_3 aktywne jest jedno drganie typu A_2'' dające pasmo równoległe oraz dwa drgania dwukrotnie zdegenerowane typu E' dające pasma prostopadłe. Przejście z równania (16) do (17) daje bezpośrednie wyniki, które mogą być również znalezione poprzez eksplorację, krok po kroku, translacji i rotacji¹¹. Zarówno jedno jak i drugie podejście prowadzi do tych samych rezultatów.

VI. PODSUMOWANIE

Zagadnienia omawiane w artykule są przedmiotem zainteresowań *Spektroskopii Molekularnej i Teorii Grup*, która jest potężnym instrumentem ułatwiającym i umożliwiającym obliczenia. Niektóre części tej *Teorii* – wymagające zaawansowanego aparatu matematycznego – zostały uproszczone, co dało możliwość bezpośredniego wnioskowania co do kierunku wychyleń jąder cząsteczki jak i znalezienia CRN, a przez to określenia typu i ilości drgań. Ponadto został podany zmodyfikowany sposób obliczania aktywnych drgań w podczerwieni, ściśle związany z

uprzednio znalezionymi CRN. Możliwość użycia programów komputerowych – obliczeniowych i symulacyjnych – daje szansę bezpośredniego udziału w poszukiwaniach odpowiedzi na pytania towarzyszące rozpatrywanym zagadnieniom. Omawiane tematy, w zaprezentowanym podejściu, wydają się być możliwe do zastosowania i wprowadzenia do systematycznej nauki w szkołach posiadających klasy o profilach ukierunkowanych na fizykę, chemię czy matematykę. W celu pogłębienia wiedzy na temat *Spektroskopii Molekularnej* właściwym jest zapoznanie się z Ref.12., a matematyczny wgląd w *Teorię Grup* daje Ref.13 i 14. Rozważania zawarte w artykule koncentrowały się na cząsteczkach liniowych i płaskich o kształcie trójkątnym, lecz łatwo mogą być one rozciągnięte na innego typu cząsteczki.

a) Electronic mail: matphys@go2.pl

¹H. Weyl, *Symmetry*, (Princeton University Press, New Jersey, 1983), Roz.1, ss.4 – 5. i Roz.2, ss.41 – 42.

²R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *Feynmana Wykłady z Fizyki*, (Addison – Wesley, Reading, MA, 1963), Vol.1, Roz.11, s.168.

³P. Kowalczyk, *Fizyka Cząsteczek*, (PWN SA, Warszawa, 2000), Roz.1, s.12. i ss.35 – 44 i ss.143 – 152.

⁴Symulacje i program komputerowy są dostępne na < www.matphys.kki.pl >.

⁵Więcej informacji na stronie www.fizmat.kki.pl

⁶J.M. Hollas, *Basic Atomic and Molecular Spectroscopy*, (Royal Society of Chemistry, 2002).

⁷Cabannes, “Spectroscopy applied to molecular physics”, *Reports on Progress in Physics*, (10)1, s. 412 (1944).

⁸J. Hanc, S. Tuleja and M. Hancova, “Symmetries and conservation laws: Consequences of Noether’s theorem,” *Am. J. Phys.* (72) 4, 428 – 433 (2004).

⁹H. Haken and H. C. Wolf, *Fizyka Molekularna z Elementami Chemii Kwantowej*, (PWN SA, Warszawa, 1998), ss. 112 – 138.

¹⁰Więcej informacji na temat charakterów reprezentacji przywiedlnych niektórych cząsteczek i ich obliczania na stronie < www.fizmat.kki.pl >

¹¹Z. Kęcki, *Podstawy Spektroskopii Molekularnej*, (PWN SA, Warszawa, 1998), Roz. 3, ss. 110 – 114.

¹²Gordon M. Barrow, *Introduction to Molecular Spectroscopy*, (McGraw-Hill, New York, 1962), ss. 141 – 197.

¹³J. F. Cornwell, *Group Theory in Physics*, (Academic Press, London, 1984), s. 333 i s. 329.

¹⁴S. B. Piepho and P. N. Schatz, *Group Theory in Spectroscopy: with applications to magnetic circular dichroism*, (J. Wiley & Sons, New York, 1983), ss. 161 – 200.