

Spektroskopia Ramana – drgania i widmo rozpraszania

Adrian Kamiński, *Instytut Fizyki UAM*

I. Czym jest spektroskopia ramanowska

Spektroskopia Ramana jest istotną metodą badania widm rotacyjnych i oscylacyjnych cząsteczek. Światło rozpraszane ma inne częstości niż światło padające. Obserwujemy przesunięcie linii zarówno w stronę większych jak i mniejszych częstości, a tym samym większych i mniejszych energii. Kilka cech tej spektroskopii jest niezwykle ważnych. Jedną z nich jest możliwość użycia światła widzialnego do badania widma Ramana. Potrafimy lepiej operować właśnie takim światłem w warunkach doświadczenia niż światłem podczerwonym lub mikrofalami. Niektóre dwuatomowe cząsteczki jak H_2 czy O_2 nie posiadają momentu dipolowego i dlatego nie są aktywne w podczerwieni, a ich widma mogą być badane właśnie w widmie Ramana. Zatem np. pod tym względem spektroskopia ramanowska jest dopełnieniem spektroskopii w podczerwieni i odwrotnie. Poza tym spektroskopia ramanowska umożliwia badanie ruchu cząsteczek, które zmieniając swoje położenie, wykonują np. ruchy obrotowe, co z kolei powoduje zmianę ich ukierunkowania względem padającego promieniowania. Objawia się to zmianą polaryzacji w stosunku do światła padającego. Ponadto rozpraszanie Ramana, podobnie jak spektroskopia w podczerwieni, dostarcza informacji o budowie cząsteczki, wiązaniach międzyatomowych, które ją tworzą, a także o ich polaryzowalności. Pozwala to przewidzieć reaktywność chemiczną i przebieg reakcji chemicznych.

II. Zjawisko Ramana – wgląd matematyczny

Jeżeli światło o natężeniu $E = E_m \cos(2\pi f_p t)$, (gdzie f_p – częstotliwość promieniowania padającego, E_m – wartość maksymalna natężenia) pada na cząsteczkę, to wystąpi oddziaływanie pomiędzy wektorem \vec{E} , a elektronowymi powłokami atomów tworzących cząsteczkę. Elektrony w cząsteczkach wykazują polaryzowalność α , czyli zdolność przemieszczania się pod wpływem pola elektrycznego. W wyniku takiego przemieszczenia jest indukowany w cząsteczce moment dipolowy

$$p_i = \alpha E = E_m \cos(2\pi f_p t), \quad (1)$$

który oscyluje z częstością f_p , co spowoduje emisję promieniowania o tej samej częstości, które nosi nazwę rozpraszania Rayleigha.

Jeżeli cząsteczka wykonuje drgania z częstością f_{osc} , to zmienia się odległość r między atomami:

$$r - r_0 = r_m \cos(2\pi f_{osc} t) \quad (2)$$

r_0 – położenie równowagi

r_m – maksymalne wychylenie,

Amplituda oscylacji indukowanego momentu dipolowego jest modulowana z częstością f_{osc} , z jaką drga cząsteczka, a polaryzowalność zmienia się wraz z odległością r i może być przedstawiona w postaci szeregu potęgowego:

$$\alpha(r) = \alpha(r_0) + \frac{d\alpha}{dr}(r - r_0) \quad (3)$$

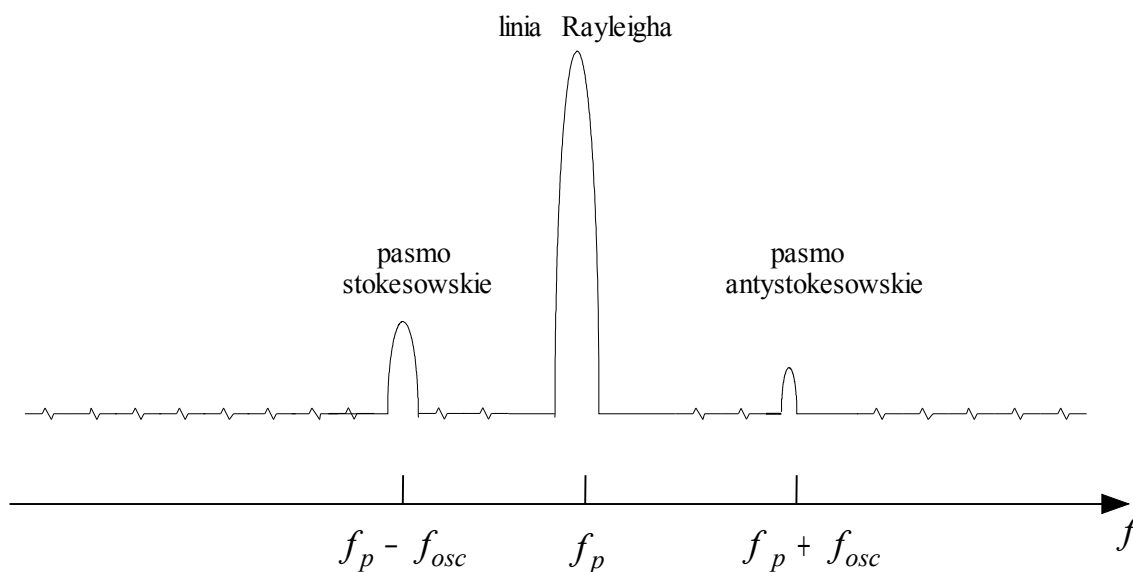
Wyrazy wyższych rzędów zostały pominięte. Biorąc pod uwagę wzory (2) i (3) oraz wzór $E = E_m \cos(2\pi f_p t)$, określający natężenie pola elektrycznego padającego światła, możemy przedstawić moment dipolowy:

$$p(t) = \alpha E = \left[\alpha(r_0) + \frac{d\alpha}{dr} r_m \cos(2\pi f_{osc} t) \right] E_m \cos(2\pi f_p t) \quad (4)$$

lub korzystając ze wzoru na iloczyn cosinusów:

$$p(t) = \alpha(r_0) E_m \cos(2\pi f_p t) + \frac{d\alpha}{dr} E_m r_m \left\{ \begin{array}{l} \cos[2\pi(f_p + f_{osc})t] + \\ \cos[2\pi(f_p - f_{osc})t] \end{array} \right\} \quad (5)$$

Argumenty funkcji cosinus zawierają częstotliwość światła padającego f_p zmienioną o $\pm f_{osc}$. Oznacza to, że w widmie światła rozproszonego będziemy obserwować pasma o częstotliwościach $f_p \pm f_{osc}$. Wielkość przesunięcia jest cechą charakterystyczną danej cząsteczki. Linie widma przesunięte w stronę mniejszych energii, są to tzw. pasma stokesowskie, a w stronę większych energii – antystokesowskie. Pokazuje to rys.1. Zjawisko to nosi nazwę rozpraszania Ramana.



Rys. 1. Schemat widma ramanowskiego

III. Czynniki warunkujące zaistnienie zjawiska

Warunkiem zaistnienia zjawiska Ramana są zmiany polaryzowalności cząsteczki w trakcie danego drgania. Polaryzowalność jest wielkością, którą można wyrazić za pomocą tensora, który jest układem 9 współczynników (6)

$$\alpha_{pq} = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix} \quad (6)$$

Gdy mówimy np. o zaindukowanym momencie dipolowym, to pierwszy wskaźnik dwuelementowego indeksu oznacza kierunek momentu dipolowego, a drugi kierunek przyłożonego pola elektrycznego (wektora natężenia pola). Składowe tensora polaryzowalności (STP) $\alpha_{xx}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yx}, \alpha_{yy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx}, \alpha_{zy}, \alpha_{zz}$ przekształcają się odpowiednio jak iloczyny współrzędnych x^2, xy, xz, y^2, yz oraz z^2 . Omówione w artykule „Symetria cząsteczki a aktywność widmowa jej drgań” (patrz *Fizyka w Szkole* nr 2, 2008) operacje symetrii cząsteczki i charakterzy reprezentacji, posłużą nam również do określenia matematycznie, kiedy dane drganie wnosi wkład do rozpraszania Ramana. Jeżeli charakterzy reprezentacji drgania o danym typie symetrii są takie same jak STP, to drganie to jest aktywne w widmie ramanowskim. Zbadamy to na przykładzie cząsteczki o trójkątnej strukturze przestrzennej typu woda oraz czworokątnej typu tetrametylocyklobutan.

IV. Cząsteczka wody – aktywność w widmie Ramana

A. Składowe tensora polaryzowalności - prostokątny układ współrzędnych

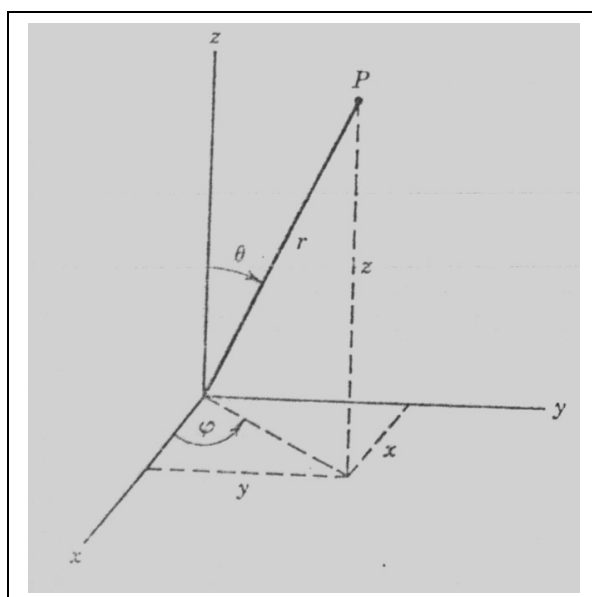
Zobaczmy jak zmieniają się współrzędne dla operacji symetrii H_2O , co umożliwi określenie iloczynów współrzędnych, a tym samym STP. Dla tożsamości E żadna ze współrzędnych się nie zmienia, a więc składowymi są same +1 (pierwsza kolumna tabeli 1). Przy obrocie o 180° C_2 współrzędna x oraz y zmieniają znaki na przeciwne, a współrzędna z nie. Po przemnożeniu przez siebie otrzymujemy składowe tensora (druga kolumna Tab.1), itd.

| | E | C_2 | σ_h | σ_v |
|---------------|---|-------|------------|------------|
| α_{xx} | 1 | 1 | 1 | 1 |
| α_{xy} | 1 | 1 | -1 | -1 |
| α_{xz} | 1 | -1 | 1 | -1 |
| α_{yy} | 1 | 1 | 1 | 1 |
| α_{yz} | 1 | -1 | -1 | 1 |
| α_{zz} | 1 | 1 | 1 | 1 |

Tab.1 Składowe tensora polaryzowalności dla H_2O

B. Składowe tensora polaryzowalności – sferyczny układ współrzędnych

Związek pomiędzy współrzędnymi sferycznymi r, θ, φ i kartezjańskimi x, y, z punktu P przedstawia rys.2



Rys.2. Współrzędne sferyczne r, θ, φ punktu P
i jego współrzędne prostokątne x, y, z

Algebraiczna postać tego związku jest następująca:

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \varphi \\y &= r \sin \theta \sin \varphi \\z &= r \cos \theta\end{aligned}\tag{7}$$

Przy operacjach symetrii r, θ nie zmieniają się, a tym samym nie zmieniają się również $\sin \theta$ i $\cos \theta$ - należy je traktować jako stałe. Odpowiednie iloczyny współrzędnych, a tym samym STP przekształcają się w następujący sposób:

$$\begin{aligned}x^2 &= r^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi = A \cos^2 \varphi \\y^2 &= r^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi = A \sin^2 \varphi \\z^2 &= r^2 \cos^2 \theta = B \\xz &= r^2 \sin \theta \cos \theta \cos \varphi = C \cos \varphi \\yz &= r^2 \sin \theta \cos \theta \sin \varphi = C \sin \varphi \\xy &= r^2 \sin^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi = D \sin 2\varphi\end{aligned}\tag{8}$$

A, B, C, D – stałe.

W związku z tym patrzymy jak zmienia się kąt φ i odpowiednie iloczyny współrzędnych – wzory (8). Cząsteczka jest w płaszczyźnie xz . Dla operacji C_2 kątem jest oczywiście 180° , przy operacjach odbicia σ_h, σ_v , obserwujemy zmianę kąta i jest to nasz kąt φ . Dla iloczynów x^2, y^2, z^2 obieramy jakiś punkt odpowiednio na osi x, y, z , a dla iloczynów xy, xz, yz , punkt na płaszczyźnie odpowiednio xy, xz, yz i dokonujemy przekształceń zgodnie z operacjami symetrii. Jeżeli w wyniku operacji znak funkcji się nie zmienia, to odpowiedni iloczyn współrzędnych, a tym samym STP jest równa $+1$. W przeciwnym wypadku -1 . Oczywiście iloczyny x^2, y^2, z^2 dają składowe tensora zawsze równe $+1$, ponieważ funkcje sinus i cosinus są w kwadracie (gdyby nawet zmienił się znak funkcji, to po podniesieniu do kwadratu będzie dodatnia), a przy z^2 mamy stałą, czyli automatycznie składowa jest równa $+1$. Prześledźmy jak można otrzymać STP α_{xz} . Umieszczamy punkt w płaszczyźnie xz , najlepiej na osi x , bo jest to wówczas najbardziej widoczne. Tożsamość E niczego nie zmienia, więc składowa jest $+1$. C_2 daje $\cos 180^\circ = -1$, odbicie σ_h zachowuje kąt nie zmieniony, a więc $\cos 0^\circ = 1$, odbicie σ_v (w płaszczyźnie yz) powoduje przejście punktu na ujemną część osi x , a tym

samym kątem $\varphi = 180^\circ$, czyli $\cos 180^\circ = -1$. Otrzymaliśmy STP α_{xz} – Tab.1. Gdybyśmy chcieli otrzymać STP α_{xy} , to wybieramy punkt – jak było powiedziane – w płaszczyźnie xy , w połowie między osią x i y . Mamy zatem $\varphi = 45^\circ$. Dla poszczególnych operacji symetrii otrzymujemy:

C_2 prowadzi do kąta 225° , σ_h : -45° , σ_v : 135° . Mnożymy otrzymane kąty przez 2, bo przy iloczynie xy mamy 2φ , co daje – C_2 : 450° , σ_h : -90° , σ_v : 270° . A więc:

$$C_2: \sin 450^\circ = \sin 90^\circ = 1$$

$$\sigma_h: \sin(-90^\circ) = -\sin 90^\circ = -1$$

$$\sigma_v: \sin 270^\circ = -1$$

E: brak zmiany znaku, czyli 1

Jest to zgodne ze STP z Tab.1. Analogicznie otrzymujemy pozostałe STP. Tak więc podejście oparte na przestrzennym układzie współrzędnych, daje te same wyniki w odniesieniu do możliwości znajdowania STP, co zastosowanie kartezjańskiego układu współrzędnych.

C. Iloczyn prosty reprezentacji a aktywność widmowa drgań w rozpraszaniu Ramana

Znając charakterystyki reprezentacji możemy znaleźć charakter reprezentacji Γ_{12} , będącej tzw. iloczynem prostym reprezentacji Γ_1 i Γ_2 . Jest on po prostu równy iloczynom charakterów reprezentacji Γ_1 i Γ_2 obliczonym oddzielnie dla każdej operacji symetrii należącej do danej grupy punktowej. Tabela 2 podaje iloczyny proste reprezentacji dla cząsteczki wody.

| | E | C_2 | σ_h | σ_v | | E | C_2 | σ_h | σ_v | | E | C_2 | σ_h | σ_v |
|------------------|---|-------|------------|------------|------------------|---|-------|------------|------------|------------------|---|-------|------------|------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | B_2 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| $A_1 \times A_2$ | 1 | 1 | -1 | -1 | $A_1 \times B_1$ | 1 | -1 | 1 | -1 | $A_1 \times B_2$ | 1 | -1 | -1 | 1 |

| | E | C_2 | σ_h | σ_v | | E | C_2 | σ_h | σ_v |
|------------------|---|-------|------------|------------|------------------|---|-------|------------|------------|
| A_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | A_2 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | B_2 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| $A_2 \times B_1$ | 1 | -1 | -1 | 1 | $A_2 \times B_2$ | 1 | -1 | 1 | -1 |

Tab.2. Iloczyny proste reprezentacji – cząsteczka H_2O

Tworzymy teraz iloczyny proste posługując się tabelą 1 STP. Gdy w wyniku otrzymujemy reprezentację jednostkową (która odpowiada typowi symetrii A_1), to dane drganie jest aktywne w widmie Ramana – wyrażenia (9).

$$\begin{aligned}
A_1 \times \Gamma(\alpha_{xy}) \times A_2 &= A_1 \\
A_1 \times \Gamma(\alpha_{xz}) \times B_1 &= A_1 \\
A_1 \times \Gamma(\alpha_{yz}) \times B_2 &= A_1 \\
A_2 \times \Gamma(\alpha_{yz}) \times B_1 &= A_1 \\
A_2 \times \Gamma(\alpha_{xz}) \times B_2 &= A_1 \\
B_1 \times \Gamma(\alpha_{xy}) \times B_2 &= A_1
\end{aligned}
\tag{9}$$

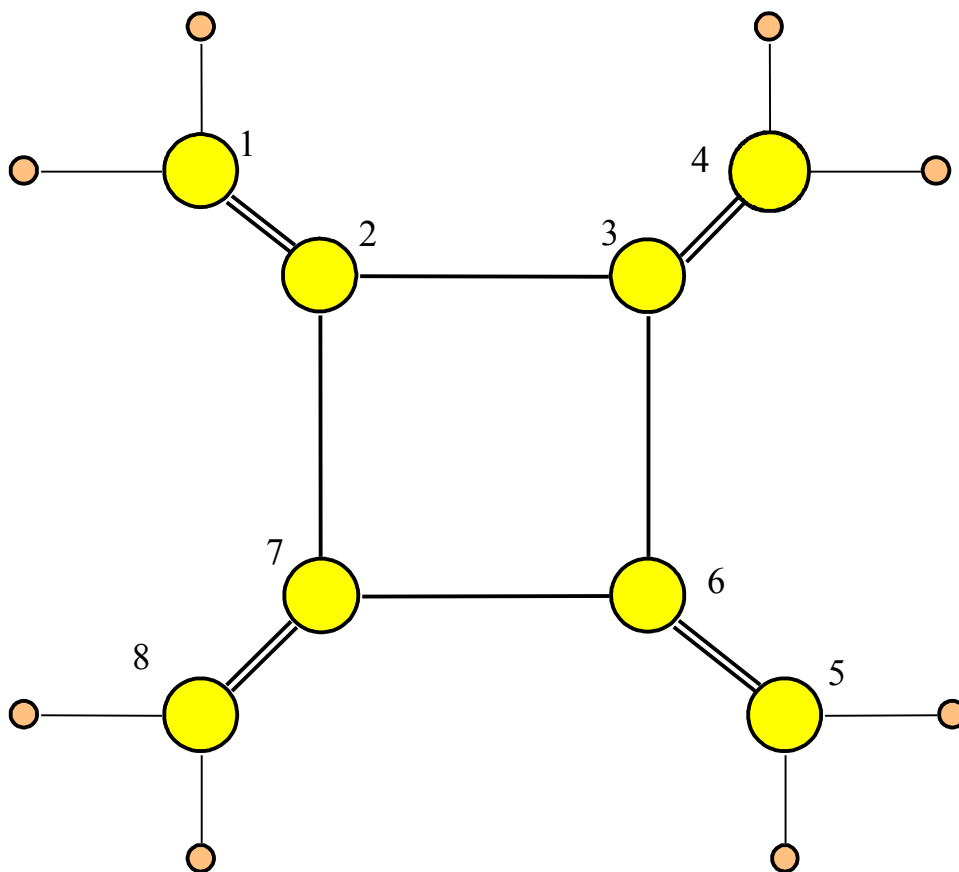
Czyli dla H₂O drgania wszystkich typów symetrii są aktywne w widmie Ramana. Do takich samych wniosków można dojść szybciej porównując charakterystyki reprezentacji H₂O i STP z tabeli 1. Jeżeli są takie same, to drganie daje wkład do rozpraszania Ramana. Np. wiersz drugi tab.1 jest taki sam jak charakterystyki reprezentacji typu symetrii A₂, co oznacza, że drganie odpowiadające temu typowi jest aktywne. Możemy to zapisać:

$$\begin{aligned}
A_1 \times \Gamma(\alpha_{xx}) &= A_1 \\
A_1 \times \Gamma(\alpha_{yy}) &= A_1 \\
A_1 \times \Gamma(\alpha_{zz}) &= A_1 \\
A_2 \times \Gamma(\alpha_{xy}) &= A_1 \\
B_1 \times \Gamma(\alpha_{xz}) &= A_1 \\
B_2 \times \Gamma(\alpha_{yz}) &= A_1
\end{aligned}
\tag{10}$$

Drgania w pełni symetryczne, czyli mające reprezentację złożoną z samych +1, są spolaryzowane. Do drgań spolaryzowanych należy to o typie symetrii A₁. Pozostałe drgania aktywne w widmie Ramana dają pasma zdepolaryzowane.

V. Tetrametylocyklobutan – widmo rozpraszania Ramana

Tetrametylocyklobutan (C₈H₈) jest cząsteczką złożoną z 8 atomów węgla i 8 atomów wodoru. Kształt przestrzenny i wiązania między atomami przedstawia rys.3.



Rys.3. Tetrametylocyklobutan – żółte, duże kule – atomy węgla, mniejsze – atomy wodoru

Operacjami symetrii, które możemy wykonywać w przypadku C_8H_8 są: E , $2C_4$, C_2 , $2C_2'$, $2C_2''$, i , $2S_4$, σ_h , $2\sigma_v$, $2\sigma_d$.

Znajdźmy charakterzy reprezentacji nieprzywiedlnych, w oparciu o przekształcenia prostej figury geometrycznej.

A. Otrzymywanie charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych – metoda wizualna

Symetria tetrametylocyklobutanu jest symetrią kwadratu z symetrycznymi „odgałężeniami” odchodzącymi od wierzchołków. Dlatego, w celu znalezienia charakterów, zastosujemy kwadrat. Zasada jest podobna do tej zastosowanej w opracowaniu „Symetria cząsteczki, a aktywność widmowa jej drgań” [3], gdzie rozważane były wizualne metody otrzymywania charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych dla cząsteczek H_2O i NH_3 , w oparciu odpowiednio o prostokąt i trójkąt. Poniżej przedstawione są różne formy kwadratów z odpowiednim przypisaniem znaków, których przekształcanie prowadzi do otrzymania charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych różnych typów symetrii. Dla drgań niezdegenerowanych – jeżeli figura w wyniku operacji przechodzi w siebie, to przypisanie jest

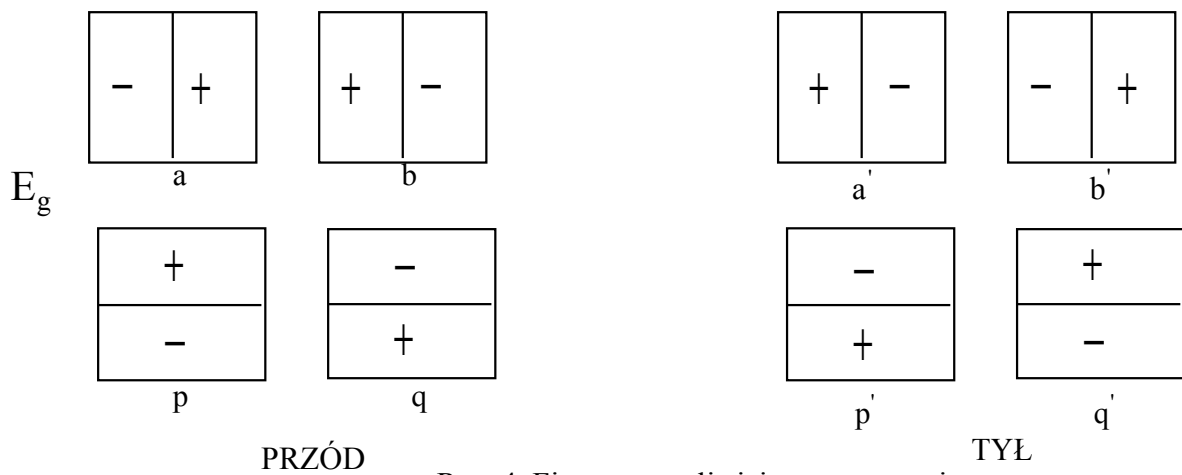
+1, w przeciwnym wypadku -1. Dla drgań zdegenerowanych przypisanie liczbowe jest podane we wzorach (11), (12).

1. Drgania zdegenerowane

E_u

| | | | |
|---|---|---|---|
| - | + | + | - |
| a | | b | |
| + | | - | |
| - | | + | |
| p | | q | |

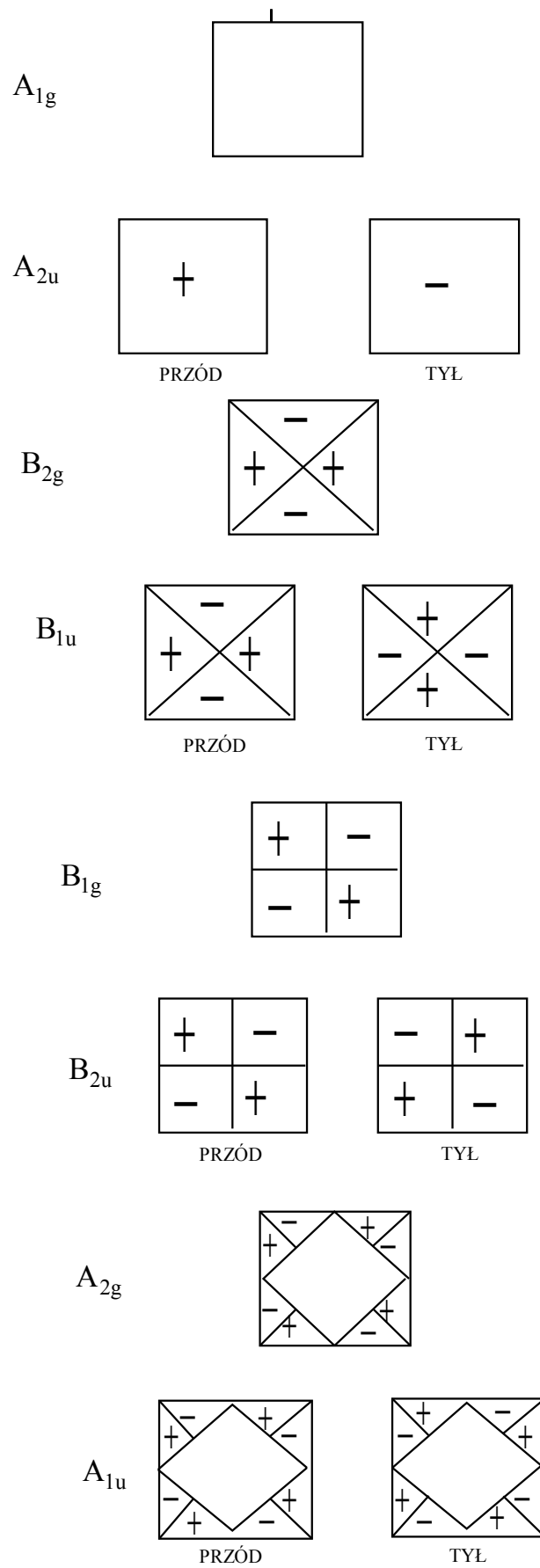
$$\left. \begin{matrix} a \\ p \end{matrix} \right\} \equiv 1 \quad \left. \begin{matrix} b \\ q \end{matrix} \right\} \equiv -1 \quad (11)$$



Rys. 4. Figury umożliwiające otrzymanie charakterów drgań zdegenerowanych

$$\left. \begin{matrix} a = b' \\ p = q' \end{matrix} \right\} \equiv 1 \quad \left. \begin{matrix} b = a' \\ q = p' \end{matrix} \right\} \equiv -1 \quad (12)$$

2. Drgania niezdegenerowane



Rys. 5. Figury dające charakterystyki drgań niezdegenerowanych

W przypadku drgań zdegenerowanych mamy dwie grupy figur: a, b i p, q . Wybieramy po jednej figurze z grupy np. a, p lub b, q i przekształcamy każdą z nich zgodnie z operacjami symetrii. Wyniki liczbowe (patrz (11), (12)) każdej z operacji dodajemy do siebie otrzymując charakter danego drgania zdegenerowanego. Ostatecznie tablica charakterów przedstawia się następująco (Tab.3):

| | E | $2C_4$ | C_2 | $2C_2'$ | $2C_2''$ | i | $2S_4$ | σ_h | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ | | |
|----------|---|--------|-------|---------|----------|----|--------|------------|-------------|-------------|--------------|------------------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_{2g} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z | |
| B_{1g} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | | $x^2 - y^2$ |
| B_{2g} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | | xy |
| E_g | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | (R_x, R_y) | (xz, yz) |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | |
| A_{2u} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | z | |
| B_{1u} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | | |
| B_{2u} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | | |
| E_u | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | -2 | 0 | 2 | 0 | 0 | (x, y) | |

Tab.3. Charaktery reprezentacji nieprzywiedlnych tetrametylocyklobutanu

B. Zmiany elementów tensora polaryzowalności oraz ich kombinacji liniowych

Oprócz podanych w wyrażeniach (8) iloczynów współrzędnych możemy określić również ich kombinacje liniowe i pary złożone np. z takiej kombinacji i iloczynu współrzędnych. Kombinacją liniową będą np. wyrażenia postaci $x^2 + y^2$ lub $x^2 - y^2$. Zobaczmy jaką mają one postać we współrzędnych sferycznych.

$$x^2 + y^2 = A \cos^2 \varphi + A \sin^2 \varphi = A \quad (13)$$

$$x^2 - y^2 = A \cos^2 \varphi - A \sin^2 \varphi = A (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) = A \cos 2\varphi$$

Posłużyliśmy się tutaj wyrażeniami (8). Możemy też stworzyć pary typu

$$\begin{pmatrix} x^2 - y^2 \\ xy \end{pmatrix} \text{ oraz } \begin{pmatrix} xz \\ yz \end{pmatrix}.$$

Rozpatrzmy kombinację liniową współrzędnych $x^2 - y^2$, która zgodnie ze wzorem (13) jest równa $A \cos 2\varphi$. Dla uproszczenia pominiemy czynnik stały i sprawdzimy jakie wyniki otrzymamy przy przekształceniach przez poszczególne operacje symetrii cząsteczki tetrametylocyklobutanu. Jeżeli przy operacji znak funkcji cosinus nie ulega zmianie, wówczas kombinacja $x^2 - y^2$ określana jest jako +1. W przypadku przeciwnym -1. Otrzymujemy w ten sposób cyfry odwzorowujące zmianę kombinacji współrzędnych $x^2 -$

y^2 (zmiana kombinacji liniowej składowych tensora polaryzowalności), a jednocześnie cyfry z wiersza odpowiadającego typowi symetrii B_{1g} tabeli charakterów (Tab.3). Dlatego, po pierwsze, zmianę kombinacji $x^2 - y^2$ umieszczamy we wspomnianym wierszu, a po drugie, iloczyn prosty $B_{1g} \times \Gamma(\alpha_{x^2-y^2})$ musi zawierać reprezentację jednostkową, bo $B_{1g} = \Gamma(\alpha_{x^2-y^2})$. Oznacza to, że drgania o typie symetrii B_{1g} cząsteczki tetrametylocyklobutanu są aktywne w widmie Ramana. Dokładny opis otrzymywania składowych kombinacji $x^2 - y^2$, iloczynu xy oraz pary (xz, yz) jest podany w załączniku.

C. Liczba i rodzaj drgań tetrametylocyklobutanu aktywnych w widmie Ramana

Stosując znany wzór (14), podany wcześniej w artykule *Fizyka w szkole*, „Symetria cząsteczki, a aktywność widmowa jej drgań” [3] obliczmy liczbę translacji, rotacji i oscylacji danego typu symetrii.

$$n(K) = \frac{1}{h} \sum_q h_q \chi_q^{(I)} \chi_q^{(R)} \quad (14)$$

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 $2C_4$ w odniesieniu do C_8H_8 , to dwa obroty właściwe.

$\chi_q^{(I)}$ – charakter reprezentacji nieprzywiedlnej (patrz Tab.3) q -tej klasy

$\chi_q^{(R)}$ – charakter reprezentacji przywiedlnej [4] q -tej klasy

K – typ symetrii

By móc to zrealizować potrzebujemy reprezentację przywiedlną C_8H_8 . Podaje ją tabela 4.

| | E | $2C_4$ | C_2 | $2C_2'$ | $2C_2''$ | i | $2S_4$ | σ_h | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ |
|----------------|----|--------|-------|---------|----------|----|--------|------------|-------------|-------------|
| l.n.p.s.a. | 16 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 | 0 | 16 | 4 | 0 |
| w.n.p.s.a.d.c. | 3 | 1 | -1 | -1 | -1 | -3 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| r.p. | 48 | 0 | 0 | -4 | 0 | 0 | 0 | 16 | 4 | 0 |

Tab.4. l.n.p.s.a. – liczba nie przemieszczających się atomów

w.n.p.s.a.d.c. – wkład nie przemieszczających się atomów do charakteru [4]

r.p. – reprezentacja przywiedlna

$$n(A_{1g}) = 1/16[1 \cdot 1 \cdot 48 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot (-4) + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 16 + 2 \cdot 1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 \cdot 0] = 4$$

$$n(A_{2g}) = 1/16[1 \cdot 1 \cdot 48 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot (-1) \cdot (-4) + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 16 + 2 \cdot (-1) \cdot (-4) + 2 \cdot (-1) \cdot 0] = 5$$

Analogicznie:

$$n(B_{1g}) = 4$$

$$n(B_{2g}) = 4$$

$$n(E_g) = 5$$

$$n(A_{1u}) = 1$$

$$n(A_{2u}) = 3$$

$$n(B_{1u}) = 1$$

$$n(B_{2u}) = 3$$

$$n(E_u) = 8$$

Tak więc całkowita liczba translacji, rotacji, oscylacji:

$$\Gamma = 4A_{1g} + 5A_{2g} + 4B_{1g} + 4B_{2g} + 5E_g + A_{1u} + 2A_{2u} + B_{1u} + 3B_{2u} + 8E_u$$

Usuwając translacje i rotacje (kolumna 12 tabeli 3) otrzymamy liczbę i rodzaj oscylacji:

$$\Gamma_{osc} = 4A_{1g} + 4A_{2g} + 4B_{1g} + 4B_{2g} + 4E_g + A_{1u} + 2A_{2u} + B_{1u} + 3B_{2u} + 7E_u$$

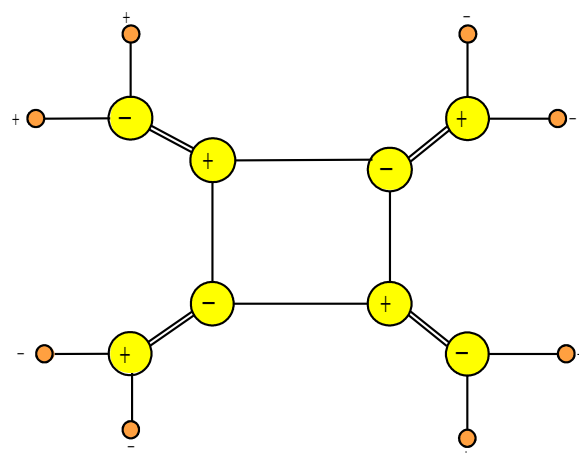
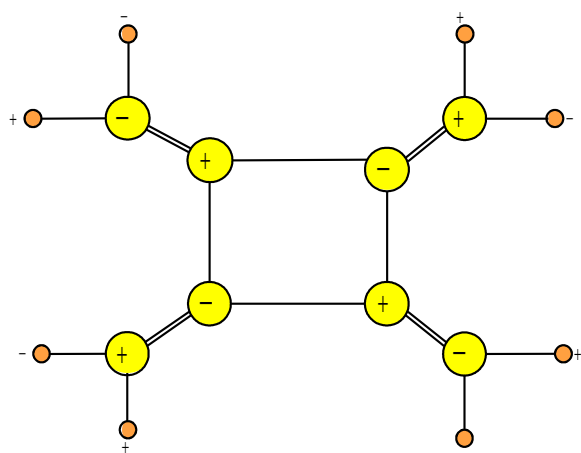
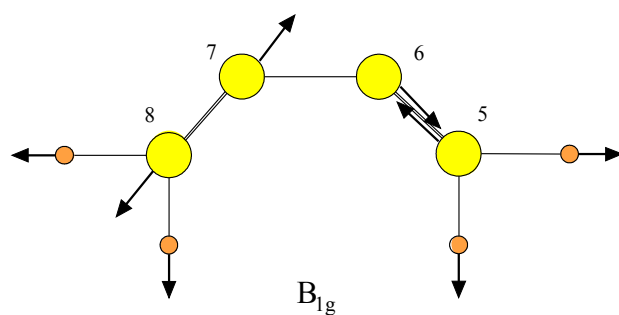
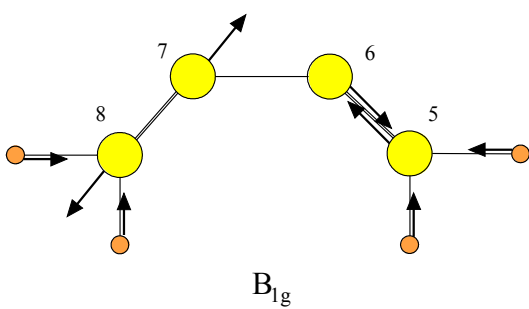
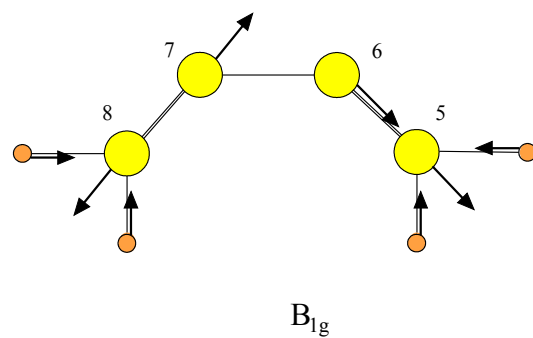
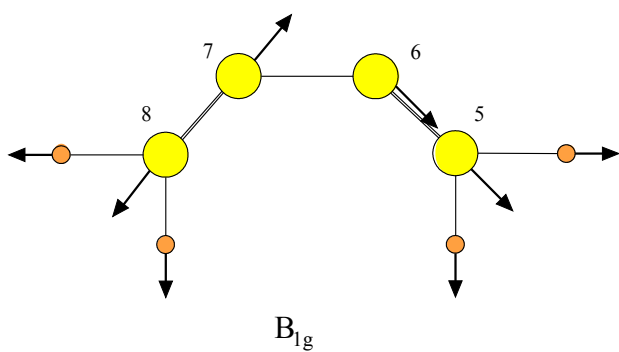
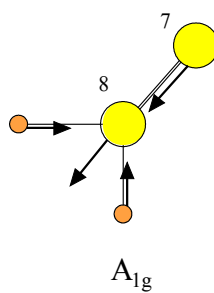
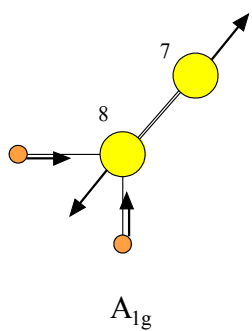
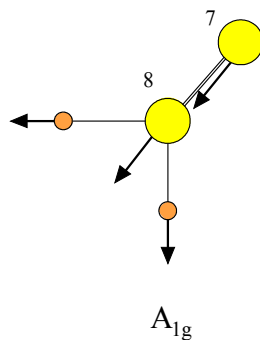
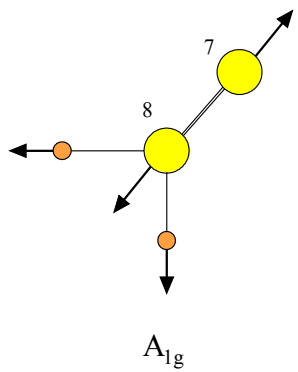
Chcąc znaleźć liczbę i rodzaj oscylacji aktywnych w widmie Ramana wybieramy te z tab.3, dla których zmienia się polaryzowalność – przynajmniej jedna składowa (kolumna 13 tabeli 3). Ostatecznie otrzymujemy:

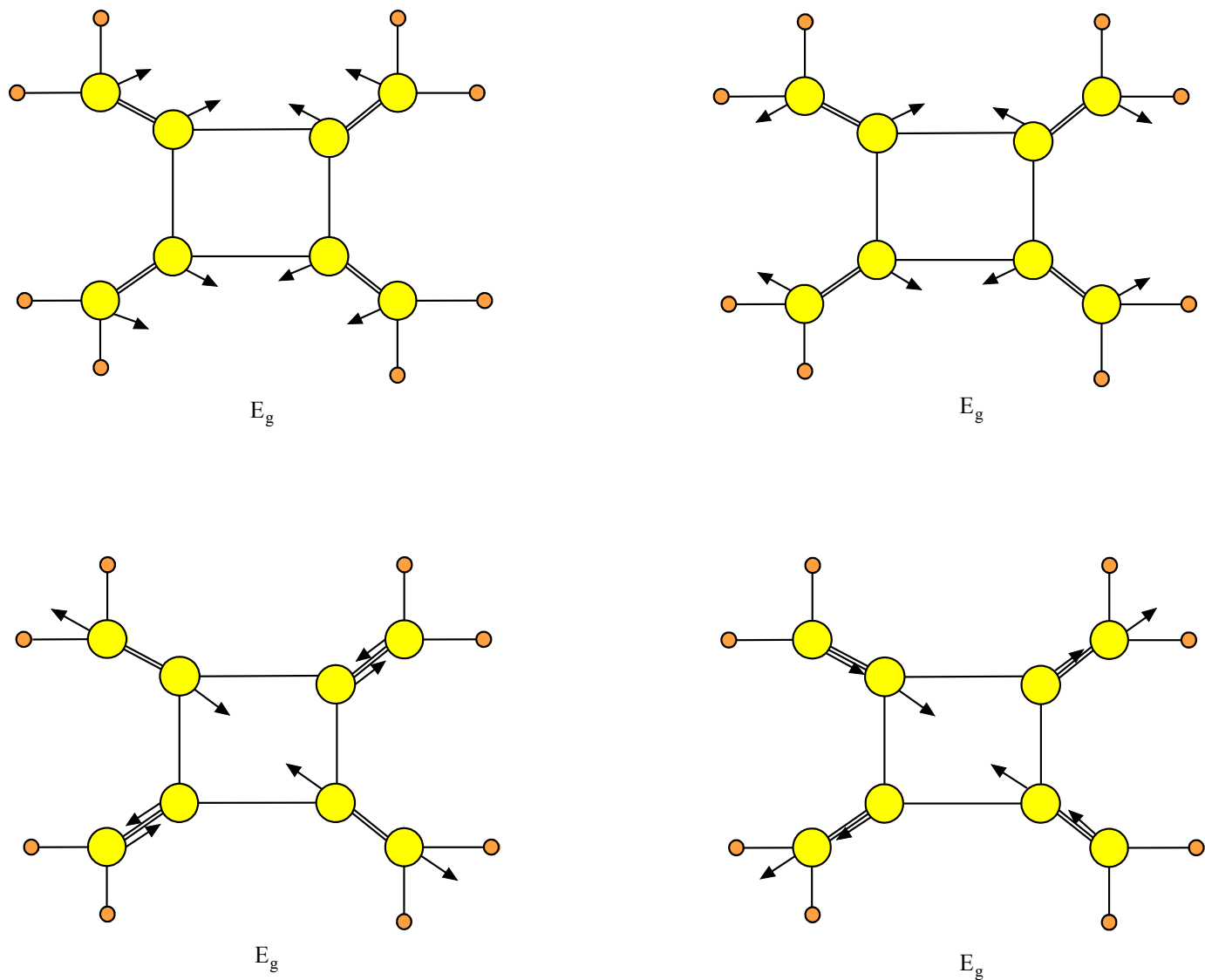
$$\Gamma_{RAM} = 4A_{1g} + 4B_{1g} + 4B_{2g} + 4E_g$$

Zatem w widmie Ramana cząsteczki tetrametylocyklobutanu aktywne są 4 drgania A_{1g} dające pasma spolaryzowane, bo pochodzą od drgań w pełni symetrycznych, czyli mających reprezentację nieprzywiedlną składającą się z samych +1. W widmie Ramana ponadto aktywne są 4 drgania B_{1g} , 4 drgania B_{2g} i 4 dwukrotnie zdegenerowane drgania E_g – wszystkie dające pasma zdepolaryzowane.

D. Wizualizacja drgań tetrametylocyklobutanu w widmie Ramana

Poniżej przedstawione są drgania aktywne w widmie Ramana cząsteczki C_8H_8 . Symulacje komputerowe drgań cząsteczek o zbliżonych kształtach (a także innych) można oglądać na stronie www.fizmat.kki.pl oraz www.matphys.kki.pl





Rys.6. Drgania aktywne cząsteczki tetrametylocyklobutanu w widmie Ramana

Cyfry stojące przy atomach węgla dla drgań o typie symetrii A_{1g} i B_{1g} oznaczają atomy cząsteczki tak jak przedstawiliśmy to na rys.3. Przy drganiach A_{1g} pozostałe atomy wykonują takie same drgania, przy drganiach B_{1g} , drgania zachodzą symetrycznie parami, tzn. atomy 3, 4, wykonują drgania takie same jak atomy 7, 8, a atomy 1, 2, takie same jak atomy 5, 6.

[1] P. Kowalczyk, *Fizyka cząsteczkowa*, Wydawnictwo Naukowe PWN, W – wa 2000.

[2] F.A. Cotton, *Teoria grup – zastosowania w chemii*, PWN, W – wa 1973.

[3] A. Kamiński, „Symetria cząsteczki, a aktywność widmowa jej drgań”,

Fizyka w szkole, nr 2, 2008.

- [4] Charaktery reprezentacji przywiedlnych oraz wkład nie przemieszczających się są opisane na stronie: www.fizmat.kki.pl. Na tej stronie oraz na stronie: www.physmat.kki.pl można prześledzić symulacje komputerowe drgań wielu cząsteczek, w tym karbocyklicznych.
- [5] R.L. Carter, *Molecular Symmetry and Group Theory*, J.Wiley&Sons, Nowy Jork 1997.
- [6] G.M. Barrow, *Introduction to Molecular Spectroscopy*, Mc Graw – Hill, Nowy Jork 1962.
- [7] A. Kamiński, *Drgania normalne cząsteczek – aktywność widmowa i kierunki wychyleń zrębów atomowych*, Moja Fizyka nr 16, 2008.

ZAŁĄCZNIK

Zmiany kombinacji liniowych tensora polaryzowalności

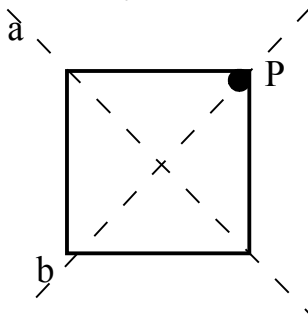
Kombinacja $x^2 - y^2$:

E – kąt φ się nie zmienia, więc +1

$2C_4 - \varphi = 90^\circ$, ale mnożymy przez 2, bo jest 2φ , czyli mamy $\cos 180^\circ = -1$
 $\varphi = 270^\circ$, ale razy 2, czyli $\cos 540^\circ = \cos(360^\circ + 180^\circ) = \cos 180^\circ = -1$

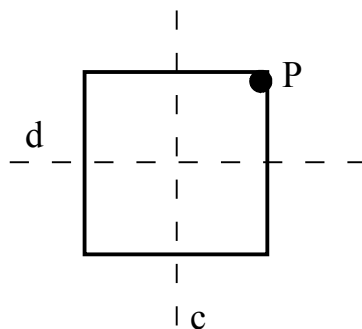
$C_2 - \varphi = 180^\circ$, $2\varphi = 360^\circ$, $\cos 360^\circ = 1$

$2C_2' -$ obrót względem osi „a” (rys.7) przekształca grupę atomów P o 180° , ale razy 2, czyli $\cos 360^\circ = 1$. Przekształcenie względem osi „b” daje ten sam punkt, czyli $\cos 0^\circ = 1$.



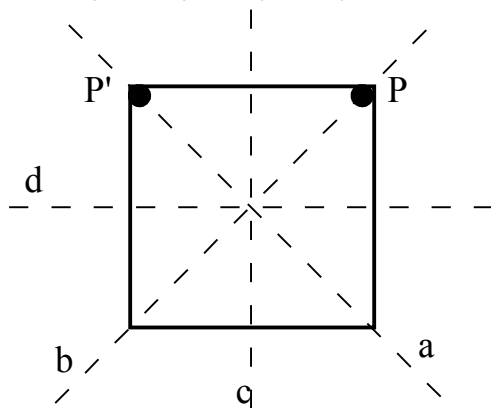
Rys.7.

$2C_2'' -$ obrót względem osi „c” (rys.8) o 90° , ale razy 2, czyli $\cos 180^\circ = -1$
Względem osi „d” obrót o -90° , ale razy 2, czyli $\cos(-180^\circ) = \cos 180^\circ = -1$



Rys.8.

Do tego samego wyniku dojdziemy traktując obroty $2C_2'$, $2C_2''$ jako sprzężone. Tzn. grupa atomów P – pierwsza ćwiartka, zostaje przekształcona o obrót o 90° względem osi „c” (rys.9), co daje drugą ćwiartkę P' , gdzie cosinus jest ujemny, czyli C_2'' otrzymuje -1 .



Rys.9.

Przekształcenie punktu P' względem osi „b” daje czwartą ćwiartkę, gdzie cosinus jest dodatni, a więc następuje zmiana znaku, czyli C_2' otrzymuje $+1$. Podobnie możemy zrobić przekształcając najpierw względem „d”, a następnie względem „b”.

$$\left. \begin{matrix} 2\sigma_v \\ 2\sigma_d \end{matrix} \right\} \rightarrow \text{tak jak} \left. \begin{matrix} 2C_2' \\ 2C_2'' \end{matrix} \right\}$$

i – odpowiada kątowi 180° , ale razy 2, czyli $\cos(360^\circ + \alpha)$. Znak się nie zmienia, czyli $+1$.

$2S_4$ – tak jak $2C_4$. Odbicie nie zmienia kąta φ .

σ_h – kąt 0° , czyli mamy $\cos(0^\circ + \alpha)$. Znak się nie zmienia, czyli $+1$.

Iloczyn xy :

Iloczyn współrzędnych xy odpowiada we współrzędnych sferycznych $D\sin 2\varphi$. Pomijamy w rozważaniach stałą i i obieramy jakiś punkt, dla którego φ jest różne od zera, najlepiej w I ćwiartce układu współrzędnych

(ką φ jest liczony w płaszczyźnie xy). Otrzymujemy następujące wyniki przekształceń przez poszczególne operacje symetrii:

E – kąt się nie zmienia, a tym samym znak funkcji sinus, więc przypisanie $+1$

$2C_4$ – sinus kąta φ dodatni – I ćwiartka (ewentualnie II – a, bo wartość dodatnia jak wcześniej powiedziano) przechodzi w ujemną – ćwiartka III (lub IV), bo $\varphi = 90^\circ$, ale razy 2, więc $\sin(180^\circ + \alpha)$ zmienia znak, więc przypisanie -1 . Dla 270° razy 2 mamy $\sin(540^\circ + \alpha)$, zmienia znak, więc -1 .

C_2 – $\varphi = 180^\circ$, ale razy 2, czyli $\sin(360^\circ + \alpha)$, znak się nie zmienia, więc przypisanie $+1$.

$\left. \begin{array}{l} 2C_2' \\ 2C_2'' \end{array} \right\}$ grupa atomów P z I ćwiartki zostaje przekształcona względem osi „c” (rys.9.) o 90° . W wyniku czego otrzymujemy P' z drugiej ćwiartki, gdzie sinus jest dodatni, a więc dla C_2'' mamy $+1$. Następnie P' zostaje przekształcony względem osi „b”. Rezultatem jest IV ćwiartka, gdzie sinus jest ujemny, czyli mamy -1 .

$$\left. \begin{array}{l} 2\sigma_v \\ 2\sigma_d \end{array} \right\} \rightarrow \text{tak jak } \left. \begin{array}{l} 2C_2' \\ 2C_2'' \end{array} \right\}$$

i – odpowiada kątowi 180° , ale razy 2, a więc $\sin(360^\circ + \alpha) = \sin \alpha$. Znak się nie zmienia, czyli $+1$.

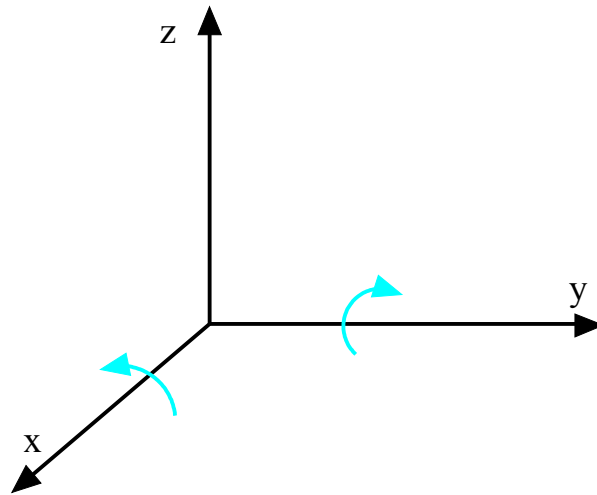
$2S_4$ – tak jak $2C_4$. Odbicie nie zmienia kąta φ .

σ_h – kąt 0° , czyli mamy $\cos(0^\circ + \alpha)$. Znak się nie zmienia, czyli $+1$.

Otrzymujemy w ten sposób cyfry odwzorowujące zmianę iloczynu współrzędnych xy , tym samym zmianę składowej tensora polaryzowalności α_{xy} , co pokrywa się z cyframi wiersza odpowiadającego typowi symetrii B_{2g} tabeli charakterów (Tab.3). Dlatego, mamy analogiczne wnioski jak przy kombinacji $x^2 - y^2$, tzn. umieszczamy składową tensora w wierszu odpowiadającym B_{2g} , iloczyn prosty $B_{2g} \times \Gamma(\alpha_{xy})$ musi zawierać reprezentację jednostkową, bo $B_{2g} = \Gamma(\alpha_{xy})$. Oznacza to, że drgania o typie symetrii B_{2g} cząsteczki tetrametylocyklobutanu są aktywne w widmie Ramana.

Para (xz, yz) :

Przekształca się ona tak samo jak para strzałek (R_x, R_y) (rys.10).



Rys. 10. Strzałki owinięte wokół osi x i y można przekształcać

I tak:

E – strzałki nie zmieniają swojego kierunku obrotu, więc dwa razy $+1$, razem $+2$.

$2C_4$ – obrót, stosujemy macierz obrotu $\begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi \\ \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix}$. Dla 90° ślad macierzy $\text{Tr} = 0$, tak samo dla 270° , $\text{Tr} = 0$.

C_2 – obrót o 180° , $\text{Tr} = -2$

$2C_2''$ – przekształcamy przez macierz odpowiadającą przekształceniu

$$\text{względem osi „d” (rys.6)} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_x \\ R_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \cdot R_x + 0 \cdot R_y \\ 0 \cdot R_x - 1 \cdot R_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_x \\ -R_y \end{pmatrix}$$

$$\text{Tr (d)} = 0$$

$$\text{Dla osi „c” macierzą przekształcenia jest } \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \text{Tr (c)} = 0$$

$$\text{Tr (c)} + \text{Tr (d)} = 0$$

$2C_2'$ – Weźmy jakiś punkt z I ćwiartki. Przekształcenie względem osi „b”

odpowiada macierzy $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \text{Tr (b)} = 2$. Przekształcenie względem

„a” odpowiada macierzy $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \rightarrow \text{Tr (a)} = -2$. Ostatecznie:

$$\text{Tr (a)} + \text{Tr (b)} = 0$$

i – rozpatrujemy (R_x, R_y) . Przekształcenie inwersji nie zmienia kierunku obrotu zarówno R_x jak i R_y , a więc dwa razy $+1$, czyli razem $+2$.

σ_h – następuje zmiana kierunku obrotu strzałek, a więc dwa razy -1 , razem -2 .

$2S_4$ – tak jak $2C_4$

$$\left. \begin{matrix} 2\sigma_v \\ 2\sigma_d \end{matrix} \right\} \rightarrow \text{tak jak } \left. \begin{matrix} 2C_2' \\ 2C_2'' \end{matrix} \right\}$$

Otrzymujemy w ten sposób cyfry odwzorowujące zmianę pary (xz, yz) , tym samym zmianę pary składowych tensora polaryzowalności $(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$. Pokrywa się to jednocześnie z cyframi wiersza odpowiadającego typowi symetrii E_g tabeli charakterów (Tab.3). Dlatego, parę (xz, yz) umieszczamy w wierszu odpowiadającym E_g , iloczyn prosty $E_g \times \Gamma(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$ musi zawierać reprezentację jednostkową, bo $E_g = \Gamma(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$. Oznacza to, że drgania o typie symetrii E_g cząsteczki tetrametylocyklobutanu są aktywne w widmie Ramana.