

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (XHM-048) - ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ ΙΙΙ (XHM-305)

ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Επίλυση προβλημάτων μοριακής συμμετρίας (θεωρίας ομάδων)

Άσκηση 1 [2^η πρόοδος, X2015-16]

Να θεωρήσετε το μόριο τριχλωρομεθάνιο, CHCl_3 (χλωροφόρμιο).

α) Να προσδιορίσετε την ομάδα συμμετρίας σημείου και να σημειώσετε τα σχετικά στοιχεία συμμετρίας υποδεικνύοντας τις κινήσεις του μορίου σύμφωνα με τις πράξεις συμμετρίας.

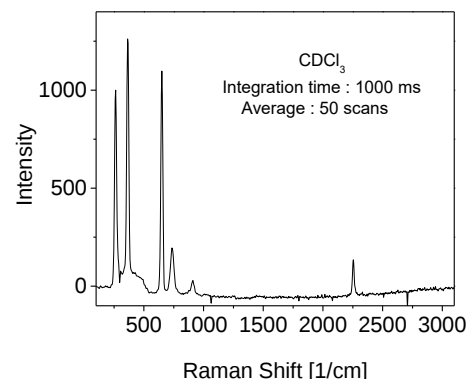
β) Να προσδιορίσετε τη συμμετρία των κανονικών τρόπων ταλάντωσης (Γ_{vib}) και να αναφέρετε ποιοι είναι ενεργοί όσον αφορά σε δονητικές μεταβάσεις απορρόφησης στο IR και σκέδασης Raman.

γ) Να προσδιορίσετε τη συμμετρία των ταλαντώσεων έκτασης (Γ_{stretch})

δ) Να προσδιορίσετε τη διανυσματική έκφραση των ταλαντώσεων έκτασης (συμμετρικών και ασύμμετρων).

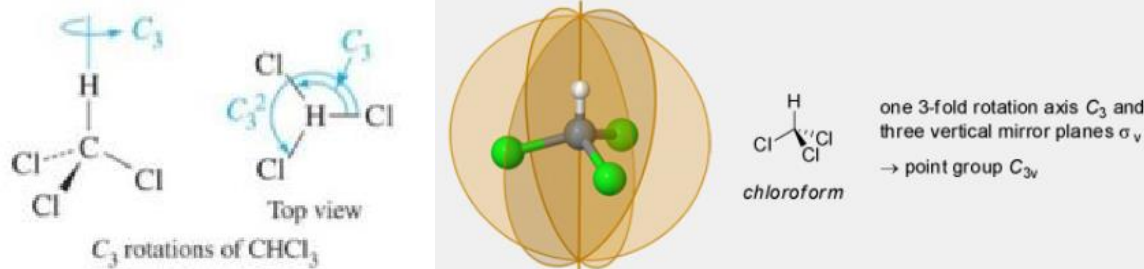
ε) Με τη βοήθεια της βιβλιογραφίας ή σχετικών ιστοσελίδων να αναφέρετε τις τιμές συχνότητας των ταλαντώσεων του CHCl_3 (φάσμα IR ή Raman) [να αναφέρετε την πηγή/τις πηγές σας].

στ) Να επισημάνετε και να αιτιολογήσετε τις διαφορές (μεγάλες ή μικρές) με τις τιμές συχνότητας των ταλαντώσεων του CDCl_3 , που εξάγονται από το εικονιζόμενο φάσμα Raman.



Σχ. 1 Φάσμα Raman του CDCl_3

α) Είναι προφανής η ύπαρξη ενός άξονα συμμετρίας 3^{ης} τάξης (C_3) και τριών κατακόρυφων επιπέδων σ_v . Επομένως το μόριο ανήκει στην ομάδα συμμετρίας σημείου : C_{3v} (Σχ. 2).



Σχήμα 2 Διαγραμματική αναπαράσταση στοιχείων και πράξεων συμμετρίας για το μόριο του CHCl_3 .

β) Για τον προσδιορισμό της συμμετρίας των κανονικών τρόπων ταλάντωσης του CHCl_3 χρησιμοποιούμε τον Πίνακα χαρακτήρων της ομάδας και ακολουθούμε τη διαδικασία, που αναλύθηκε στο μάθημα και παρουσιάζεται στις διαφάνειες.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$				Προσδιορίζουμε την ομάδα συμμετρίας του μορίου
A_1	1	1	1	z		$x^2 + y^2, z^2$	
A_2	1	1	-1		R_z		
E	2	-1	0	(x,y)	(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$	
$\Gamma_{xyz} = E(x,y) + A_1(z)$	3	0	1				Υπολογίζουμε την αναπαράσταση $\Gamma_{x,y,z}$
$\Gamma_{rot} = E(R_x, R_y) + A_2(R_z)$	3	0	-1				Υπολογίζουμε την αναπαράσταση Γ_{rot}
AA (ακίνητα άτομα)	5	2	3				Για κάθε πράξη συμμετρίας προσδιορίζουμε τον αριθμό των αμετακίνητων ατόμων (AA)
$\Gamma_{3N} = AA \times \Gamma_{xyz}$	15	0	3				Πολλαπλασιάζουμε κάθε χαρακτήρα AA με το αντίστοιχο στοιχείο του πίνακα χαρακτήρων της σειράς $\Gamma_{x,y,z}$
$\Gamma_{vib} = \Gamma_{3N} - \Gamma_{xyz} - \Gamma_{rot}$	9	0	3				Αφαιρούμε από την Γ_{3N} τις $\Gamma_{x,y,z}$ και Γ_{rot} (δλδ μεταφορικούς και περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας). Οι ΜΑΠ που απομένουν εκφράζουν τη συμμετρία των κανονικών τρόπων δόνησης (δλδ της εσωτερικής κίνησης).

Ανάλυση της Γ_{vib} στις συνιστώσες ΜΑΠ, με τη βοήθεια του μικρού θεωρήματος ορθογωνικότητας των ΜΑΠ, μας δίδει τη συμμετρία των κανονικών τρόπων ταλάντωσης.

$$\text{Μικρό θεώρημα ορθογωνικότητας (μθο)} : a(\Gamma_i) = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_{\Gamma_i}(R) = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_{\Gamma_i}(R) C_{\ell}^R$$

Προσοχή : επειδή στον πίνακα χαρακτήρων οι πράξεις είναι οργανωμένες σε κλάσεις (δλδ $2C_3$, $3\sigma_v$) για την εύρεση των συνετελεστών των ΜΑΠ κάνουμε χρήση της κατάλληλης έκφρασης του μθο, και έχουμε:

$$a(\Gamma_i) = 1/h (\chi(E) \times \chi_{\Gamma_i}(E) \times C_{\ell}^E + \chi(C_3) \times \chi_{\Gamma_i}(C_3) \times C_{\ell}^{C_3} + \chi(\sigma_v) \times \chi_{\Gamma_i}(\sigma_v) \times C_{\ell}^{\sigma_v})$$

$$a(A_1) = 1/6 (9 \times 1 + 0 \times 1 + 3 \times 1) = 18/6 = 3$$

$$a(A_2) = 1/6 (9 \times 1 + 0 \times 1 + 3 \times (-1)) = 0/6 = 0$$

$$a(E) = 1/6 (9 \times 2 + 0 \times (-1) + 3 \times 0) = 18/6 = 3$$

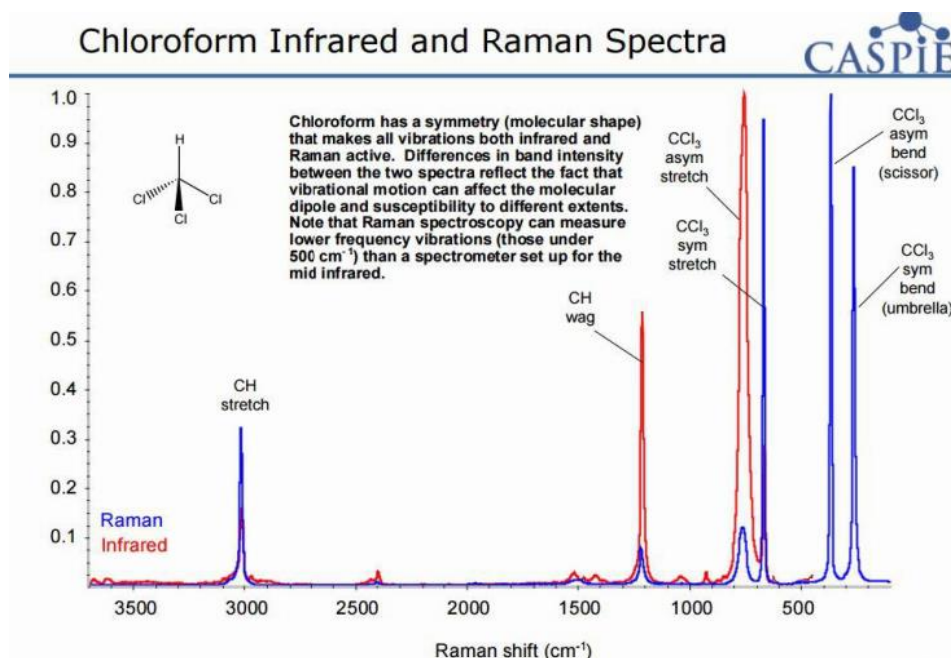
$$\text{Συνεπώς : } \Gamma_{\text{vib}} = 3A_1 + 3E$$

Άρα το χλωροφόρμιο έχει 9 κανονικούς τρόπους ταλάντωσης, τρεις (3) εξ αυτών συμμετρίας A_1 (δλδ συμμετρικές ταλαντώσεις) και έξι (6) συμμετρίας E . Σημειώνεται ότι επειδή η ΜΑΠ E είναι 2-διάστατη το γινόμενο $3E$ υποδηλώνει όντως 6 τρόπους ταλάντωσης, οι οποίοι όμως είναι ανα 2 εκφυλισμένοι, δλδ έχουν την ίδια συχνότητα ταλάντωσης αν και αντιστοιχούν σε διαφορετικές κινήσεις του μορίου.

Εφόσον οι ΜΑΠ A_1 και E έχουν ως βάση τα z και (x,y) έπεται ότι οι ταλαντώσεις συμμετρίας A_1 και E (δλδ όλοι οι τρόποι ταλάντωσης) είναι ενεργές (παρατηρούνται) στην υπέρυθρη φασματοσκοπία απορρόφησης.

Ομοίως προκύπτει ότι όλοι οι τρόποι ταλάντωσης του χλωροφορμίου είναι ενεργοί (παρατηρούνται) στη φασματοσκοπία σκέδασης Raman καθώς οι ΜΑΠ A_1 και E έχουν ως βάση τα δευτεροβάθμια μονώνυμα/πολυνόμια, που φαίνονται στον πίνακα χαρακτήρων.

Άρα στο φάσμα απορρόφησης IR και στο φάσμα Raman του χλωροφορμίου αναμένουμε την εμφάνιση έξι (6) κορυφών, όπως φαίνεται στο ακόλουθο Σχήμα 3 (να σημειωθεί ότι η χαμηλής συχνότητας ταλαντώσεις δεν είναι εύκολο να μετρηθούν στα συνήθη φασματόμετρα IR, ενώ αυτό είναι εφικτό σε φασματόμετρα Raman).



Σχήμα 3 Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρου (IR) και σκέδασης Raman του CHCl_3 .

γ) Η εύρεση της συμμετρίας των τρόπων ταλάντωσης, που αφορούν σε εκτάσεις δεσμών (άρα της αναπαράστασης Γ_{stretch}) πραγματοποιείται με αντίστοιχη διαδικασία, αλλά τώρα αντί των ατόμων του μορίου, θεωρούμε τους δεσμούς σε αυτό. Στην περίπτωση του χλωροφορμίου έχουμε 4 δεσμούς (C-H και 3 C-Cl) και μετράμε πόσοι εξ αυτών παραμένουν αμετακίνητοι κάτω από τις πράξεις συμμετρίας της ομάδας.

C _{3v}	E	2C ₃	3σ _v				Προσδιορίζουμε την ομάδα συμμετρίας του μορίου
A ₁	1	1	1	z		x ² + y ² , z ²	
A ₂	1	1	-1		R _z		
E	2	-1	0	(x,y)	(R _x ,R _y)	(x ² - y ² , xy), (xz, yz)	
Γ _{stretch} = AΔ (ακίνητοι δεσμοί)	4	1	2				Για κάθε πράξη συμμετρίας προσδιορίζουμε τον αριθμό των δεσμών που παραμένουν αμετακίνητοι (AΔ)

Είναι εύκολο να διαπιστωθεί (προκύπτει βεβαίως και από την εφαρμογή του μθο) ότι η αναπαράσταση Γ_{stretch} αναλύεται σε ΜΑΠ ως εξής.

$$\Gamma_{\text{stretch}} = 2A_1 + E$$

Άρα το χλωροφόρμιο θα έχει 4 τρόπους ταλαντώσεων έκτασης, δύο συμμετρικές εκτάσεις (A₁) και 2 ασύμμετρες (E), με τις τελευταίες λόγω εκφυλισμού να εμφανίζονται στην ίδια συχνότητα δλδ ως μία κορυφή στο φάσμα IR ή Raman.

Σε αυτό το σημείο, είναι πλέον σαφές ότι έχουμε τη δυνατότητα να χαρακτηρίσουμε περαιτέρω τις ταλαντώσεις έκτασης. Οι 2 ταλαντώσεις συμμετρίας A₁ αφορούν α) στην έκταση του δεσμού C-H και β) στη συμμετρική έκταση των δεσμών C-Cl. Οι ταλαντώσεις E, αναγκαστικά αφορούν σε ασύμμετρες δονήσεις των δεσμών C-Cl (η γεωμετρική αναπαράσταση αυτών προκύπτει από την απάντηση στο ερώτημα (δ) αλλά και από εμπειρία).

Σημειώνεται επίσης ότι η διαφορά : Γ_{vib} - Γ_{stretch} = A₁+2E, παρέχει τη συμμετρία των υπόλοιπων ταλαντώσεων, δλδ των διαφόρων κάμψεων / παραμορφώσεων γωνιών και εκφράζεται ως Γ_{bend} = A₁+2E.

δ) Ο προσδιορισμός της γεωμετρικής έκφρασης κάθε ταλάντωσης προκύπτει με εφαρμογή της μεθόδου που περιγράφεται στις διαφάνειες του μαθήματος «II. Συμμετρία και γεωμετρική απεικόνιση κανονικών τρόπων δόνησης».

Συμβολίζουμε την κάθε ταλάντωση, συμμετρίας Γ_i, ως μία παράσταση S (Γ_i) η οποία είναι μία κατάλληλη υπέρθεση των επι μέρους γεωμετρικών μεταβολών, που υφίστανται οι διάφοροι δεσμοί, π.χ. Δr_k ή Δs_k, ή οι γωνίες μεταξύ δεσμών στο μόριο. Ο δείκτης k αριθμεί τους ισοδύναμους δεσμούς (ή γωνίες).

Για την έκταση του δεσμού C-H είναι προφανές ότι : S_{CH}(A₁) = Δr_{CH}

Για τη συμμετρική έκταση των δεσμών C-Cl επιλέγουμε έναν εκ των τριών ισοδύναμων δεσμών (C-Cl, k=3), συμβολίζουμε την έκταση του ως Δr₁ και καταγράφουμε τη μεταβολή του κάτω από κάθε μία από τις πράξεις συμμετρίας της ομάδας πολλαπλασιασμένη με τον αντίστοιχο χαρακτήρα σύμφωνα με τη σχέση:

$$S(\Gamma_i) = \frac{1}{h} \sum_R \hat{R} \cdot (\chi_{\Gamma_i}(R) \Delta s_k)$$

Προσοχή: εδώ ο πίνακας χαρακτήρων πρέπει να είναι στην εκτενή του μορφή η οποία παρουσιάζει τις πράξεις συμμετρίας ανεξάρτητα και όχι οργανωμένες σε κλάσεις.

C _{3v}	E	C ₃	C ₃ ²	(σ _v) ₁	(σ _v) ₂	(σ _v) ₃	
A ₁	1	1	1	1	1	1	
A ₂	1	1	1	-1	-1	-1	
E	2	-1	-1	0	0	0	
S _{CH} (A ₁)	Δr _{CH}	Δr _{CH}	Δr _{CH}	Δr _{CH}	Δr _{CH}	Δr _{CH}	= Δr _{CH}
S _{CCl} (A ₁)	Δr ₁	Δr ₂	Δr ₃	Δr ₁	Δr ₃	Δr ₂	= (1/3)(Δr ₁ + Δr ₂ + Δr ₃)
S _{CCl} (E)	2Δr ₁	-Δr ₂	-Δr ₃	0	0	0	= (1/6)(2Δr ₁ - Δr ₂ - Δr ₃) ή (1/2)(Δr ₂ - Δr ₃)*

Αναφορικά με τις εκτάσεις των δεσμών C-Cl είναι εμφανές ότι ο τρόπος ταλάντωσης S_{CCl}(A₁) παρουσιάζει όντως μία συμμετρική έκταση των δεσμών ενώ ο τρόπος ταλάντωσης S_{CCl}(E) παρουσιάζει ασύμμετρη έκταση κατά την οποία ο ένας δεσμός εκτείνεται (κατά 2 μονάδες μεταβολής μήκους) ενώ οι δύο δεσμοί συρρικνώνονται (κατά μία μονάδα μεταβολής μήκους έκαστος).

(*) Εδώ προκύπτει το ερώτημα της εύρεσης της γεωμετρίας του δεύτερου τρόπου ταλάντωσης συμμετρίας E. Είναι εύκολο, όχι όμως ορθό, να θεωρήσουμε την περίπτωση S_{CCl}(E) = (1/6)(-Δr₁ + 2Δr₂ - Δr₃), αλλά αυτή η γεωμετρία είναι απολύτως ισοδύναμη με εκείνη που έχουμε ήδη αναγράψει στον πίνακα δεδομένης της ισοδυναμίας (μη διακριτότητας των δεσμών C-Cl στο χλωροφόρμιο).

Τότε πώς θα ανακαλύψουμε τη γεωμετρία του δεύτερου τρόπου ταλάντωσης;

Λαμβάνοντας γραμμικούς συνδυασμούς των δύο ισοδύναμων.

Έστω το άθροισμα αυτών:

$S_{\text{CCl}}(E)_1 + S_{\text{CCl}}(E)_2 = (1/6)(2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3) + (1/6)(-\Delta r_1 + 2\Delta r_2 - \Delta r_3) = (1/6)(\Delta r_1 + \Delta r_2 - 2\Delta r_3)$: η οποία είναι και πάλι ισοδύναμη με τις άλλες δύο γεωμετρικές εκφράσεις.

Έστω η διαφορά:

$S_{\text{CCl}}(E)_1 - S_{\text{CCl}}(E)_2 = (1/6)(2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3) - (1/6)(-\Delta r_1 + 2\Delta r_2 - \Delta r_3) = (1/2)(\Delta r_1 - \Delta r_2)$, η οποία είναι σαφώς διαφορετική και αναπαριστάνει ασύμμετρη έκταση των δύο δεσμών C-Cl με τον τρίτο να μη δονείται.

Σημειώνεται ότι με όμοια διαδικασία προκύπτει και η γεωμετρική έκφραση των παραμορφώσεων/κάμψεων, όμως η θεώρηση των μεταβολών των γωνιών πρέπει να γίνει με προσοχή ώστε να αποφευχθεί η σύγχυση ταλαντώσεων με περιστροφές (βλ. σχετική συζήτηση στο ερώτημα (β) της Άσκησης 2).

ε) Σε συμφωνία με τα φάσματα Raman και IR του χλωροφορμίου, που παρατίθενται στο Σχ. 3 εμφανίζονται και οι τιμές από τις βιβλιογραφικές πηγές (π.χ. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C67663&Mask=800>) στον Πίνακα 1 διατεταγμένες κατά μειούμενη συμμετρία και φθίνουσα τιμή συχνότητας για κάθε τύπο συμμετρία (ΜΑΠ).

Πίνακας 1 Τιμές συχνότητας και συμμετρία ταλαντώσεων από δεδομένα φασματοσκοπίας απορρόφησης υπερύθρου (IR) και σκέδασης Raman για το χλωροφόρμιο (CHCl_3).

Sym. Species	No	Approximate type of mode	Selected Value	Freq. Rating	Infrared Value	Phase	Raman Value	Phase
a_1	1	CH str	3034	B	3034.1	M gas	3030	W gas
a_1	2	CCl ₃ s-str	680	B	680	S gas	672	S gas
a_1	3	CCl ₃ s-deform	363	C	366	liq.	363	M gas
e	4	CH bend	1220	B	1219.7	VS gas	1217	W gas
e	5	CCl ₃ d-str	774	B	774.0	VS gas	760	W gas
e	6	CCl ₃ d-deform	261	B	260	liq.	261	W gas

Παρατηρούμε τις υψηλές τιμές συχνότητας των ταλαντώσεων που περιλαμβάνουν κίνηση του H (ν_1 , ν_4).

Οι ταλαντώσεις ν_1 , ν_2 , και ν_5 είναι εκείνες, που αναλύθηκαν στο ερώτημα (δ). Η συχνότητα της ασύμμετρης έκτασης, ν_5 είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη, ν_4 , της συμμετρικής ταλάντωσης των δεσμών C-Cl.

στ) Στο εικονιζόμενο φάσμα, αναμένουμε η ισοτοπική αντικατάσταση (του H με D) να τροποποιεί κυρίως εκείνες τις ταλαντώσεις που περιλαμβάνουν κίνηση του H (ν_1 , ν_4).

Θεωρώντας (απλοποιημένα) ότι οι εν λόγω ταλαντώσεις είναι αρμονικής φύσης, ισχύει η σχέση :

$$\tilde{\nu}_o = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{ή} \quad \tilde{\nu}_o (\text{cm}^{-1}) \cong 130 \sqrt{\frac{k(N/m)}{\mu(\text{amu})}}$$

Από τη σχέση αυτή προκύπτει για τα CHCl_3 και CDCl_3 ότι : $(\nu_1)_H / (\nu_1)_D = (\mu_D / \mu_H)^{1/2}$.

Αν θεωρήσουμε την έκταση του δεσμού C-H ως μία ταλάντωση μεταξύ του H και του C τότε η ανηγμένη μάζα του συστήματος C-H είναι :

$$\mu_H = m(\text{C})m(\text{H})/(m(\text{C})+m(\text{H})) = (12 \times 1)/(12+1) = 0.9231 \text{ amu.}$$

Αντίστοιχα η ανηγμένη μάζα του συστήματος C-D είναι :

$$\mu_D = m(\text{C})m(\text{D})/(m(\text{C})+m(\text{D})) = (12 \times 2)/(12+2) = 1.7143 \text{ amu.}$$

Επομένως : $\mu_D / \mu_H = 1.8568$ και $(\mu_D / \mu_H)^{1/2} = 1.363$

Άρα : $(\nu_1)_D = (\nu_1)_H / (\mu_D / \mu_H)^{1/2} = 3030 \text{ cm}^{-1} / 1.363 = 2223 \text{ cm}^{-1}$ (2257 cm^{-1} στο πειραματικό φάσμα)

Ομοίως $(\nu_4)_D = (\nu_4)_H / (\mu_D / \mu_H)^{1/2} = 1217 \text{ cm}^{-1} / 1.363 = 893 \text{ cm}^{-1}$ (907 cm^{-1} στο πειραματικό φάσμα)

Δ. Άγγλος (anglos@uoc.gr)

Η απόκλιση στους υπολογισμούς (< 2%) πιθανότατα οφείλεται στη θεώρηση των ταλαντώσεων ως αρμονικών.

Στη συνέχεια καταγράφονται οι τιμές συχνότητας των κορυφών στο φάσμα Raman του CDCl_3 συγκριτικά με τις τιμές της βιβλιογραφίας και είναι εμφανές ότι η σημαντική διαφοροποίηση υπάρχει σε εκείνες τις ταλαντώσεις που περιλαμβάνουν κίνηση του H.

Πίνακας 2 Τιμές συχνότητας ταλάντωσης από δεδομένα φασματοσκοπίας Raman για τα μόρια CHCl_3 και CDCl_3

Συχνότητα / cm^{-1}	CHCl_3	CDCl_3
ν_1	3030	2257
ν_2	672	651
ν_3	363	363
ν_4	1217	907
ν_5	760	735
ν_6	261	264

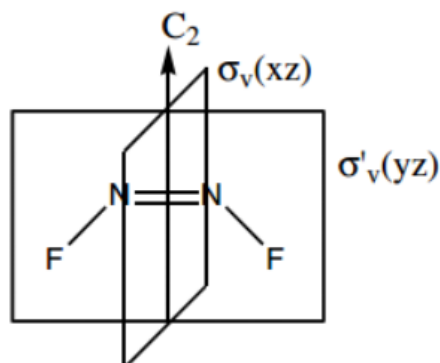
Άσκηση 2 [Άσκηση 17, Σετ ασκήσεων 6]

Να θεωρήσετε το μόριο N_2F_2 σε cis και trans γεωμετρία.

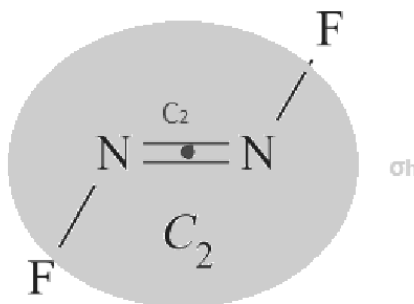
α) Να προσδιορίσετε την αντίστοιχη ομάδα συμμετρίας και στη συνέχεια τη συμμετρία (ΜΑΠ) των κανονικών τρόπων δόνησης του μορίου στις δύο περιπτώσεις. Να υποδείξετε ποιοι τρόποι δόνησης είναι ενεργοί όσον αφορά σε δονητικές μεταβάσεις απορρόφησης στο IR και σκέδασης Raman.

β) Στη συνέχεια να θεωρήσετε την τάση του δεσμού NF, την τάση του δεσμού NN και την κάμψη της γωνίας NNF και να εκφράσετε τις αντίστοιχες αναπαραστάσεις (Γ_{NN} , Γ_{NF} , Γ_{NNF}) ως συνάρτηση των ΜΑΠ της αντίστοιχης ομάδας συμμετρίας. Με βάση αυτήν την ανάλυση είναι δυνατό να προσδιοριστεί ποιοι τρόποι δόνησης περιορίζονται στο επίπεδο του μορίου (in-plane) και ποιοι εκτός του επιπέδου (out-of-plane).

α) cis- N_2F_2 (C_{2v})



trans- N_2F_2 (C_{2h})



Σχήμα 1 Μοριακή δομή του cis- N_2F_2 (εμφανής ο άξονας περιστροφής C_2 στο επίπεδο του μορίου, καθώς και δύο (2) κατακόρυφα επίπεδα, $\sigma_v(yz)$ και $\sigma_v'(xz)$, το επίπεδο του μορίου και κάθετο προς αυτό αντίστοιχα) και του trans- N_2F_2 (ο άξονας C_2 είναι κάθετος στο επίπεδο του μορίου, ενώ υπάρχει ένα οριζόντιο επίπεδο σ_h καθώς και κέντρο συμμετρίας, i, στο μέσο του δεσμού $\text{N}=\text{N}$.)

Συμμετρία κανονικών τρόπων ταλάντωσης του cis- N_2F_2 (C_{2v})

C_{2v}	E	$\text{C}_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$			
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_x	xz
B_2	1	-1	-1	1	y	R_y	yz
$\Gamma_{\text{xyz}} = B_1 + B_2 + A_1$	3	-1	1	1			
$\Gamma_{\text{rot}} = B_1 + B_2 + A_2$	3	-1	-1	-1			
AA	4	0	0	4			
Γ_{3N}	12	0	0	4			
$\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma_{3N} - \Gamma_{\text{xyz}} - \Gamma_{\text{rot}}$	6	2	0	4			

Ανάλυση της Γ_{vib} στις συνιστώσες ΜΑΠ, με τη βοήθεια του μικρού θεωρήματος ορθογωνικότητας των ΜΑΠ, μας δίδει τη συμμετρία των κανονικών τρόπων ταλάντωσης.

$$\text{Μικρό θεωρήμα ορθογωνικότητας (μθο)} : a(\Gamma_i) = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_{\Gamma_i}(R) = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_{\Gamma_i}(R) C_{\ell}^R$$

Παρατήρηση : καθώς οι κλάσεις της ομάδας C_{2v} είναι μονομελείς (μία πράξη ανά κλάση) χρησιμοποιούμε την απλή έκφραση του μθο για την εύρεση των συνετελεστών των ΜΑΠ, και έχουμε:

$$a(\Gamma_i) = 1/h (\chi(E) \times \chi_{\Gamma_i}(E) + \chi(C_2) \times \chi_{\Gamma_i}(C_2) + \chi(\sigma_v) \times \chi_{\Gamma_i}(\sigma_v) + \chi(\sigma_v') \times \chi_{\Gamma_i}(\sigma_v'))$$

$$a(A_1) = 1/4 (6 \times 1 + 2 \times 1 + 0 \times 1 + 4 \times 1) = 12/4 = 3$$

$$a(A_2) = 1/4 (6 \times 1 + 2 \times 1 + 0 \times (-1) + 4 \times (-1)) = 4/4 = 1$$

$$a(B_1) = 1/4 (6 \times 1 + 2 \times (-1) + 0 \times 1 + 4 \times (-1)) = 0/4 = 0$$

$$a(B_2) = 1/4 (6 \times 1 + 2 \times (-1) + 0 \times (-1) + 4 \times 1) = 8/4 = 2$$

$$\text{Συνεπώς : } \Gamma_{\text{vib}} = 3A_1 + A_2 + 2B_2$$

Άρα το cis-N₂F₂ έχει 6 κανονικούς τρόπους ταλάντωσης ($3N-6 = 3 \times 3 - 6 = 6$), τρεις (3) εξ αυτών συμμετρίας A₁ (δλδ συμμετρικές ταλαντώσεις), έναν συμμετρίας A₂ και δύο συμμετρίας B₂. Η συνολική διάσταση της Γ_{vib} είναι 3+1+2 = 6, και επιβεβαιώνει προφανώς τον υπολογισμό από τη σχέση 3N-6.

Εφόσον οι ΜΑΠ A₁ και B₂ έχουν ως βάση τα z και y αντίστοιχα, έπεται ότι οι ταλαντώσεις συμμετρίας A₁ και B₂ (δλδ πέντε (5) τρόποι ταλάντωσης) είναι ενεργές στην υπέρυθη φασματοσκοπία απορρόφησης και αναμένεται να καταγράφονται ως 5 φασματικές ταινίες στο αντίστοιχο φάσμα.

Όλοι οι τρόποι ταλάντωσης του cis-N₂F₂ είναι ενεργοί (παρατηρούνται) στη φασματοσκοπία σκέδασης Raman καθώς οι ΜΑΠ A₁, A₂ και B₂ έχουν ως βάση τα δευτεροβάθμια μονώνυμα/πολυνόμια, που φαίνονται στον πίνακα χαρακτήρων. Άρα στο φάσμα Raman αναμένουμε την εμφάνιση έξι (6) κορυφών.

Συμμετρία κανονικών τρόπων ταλάντωσης του trans-N₂F₂ (C_{2h})

C _{2h}	E	C ₂ (z)	i	σ _h (xy)		
A _g	1	1	1	1	R _z	x ² , y ² , z ² , xy
B _g	1	-1	1	-1	R _x , R _y	xz, yz
A _u	1	1	-1	-1	z	
B _u	1	-1	-1	1	x, y	
Γ _{xyz} = 2B _u + A _u	3	-1	-3	1		
Γ _{rot} = 2B _g + A _g	3	-1	3	-1		
AA	4	0	0	4		
Γ _{3N}	12	0	0	4		
Γ _{vib} = Γ _{3N} - Γ _{xyz} - Γ _{rot}	6	2	0	4		

Με ανάλυση της Γ_{vib} στις συνιστώσες ΜΑΠ, με την ίδια, όπως και πιο πάνω διαδικασία, έχουμε:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 3A_g + A_u + 2B_u$$

Αναμενόμενα και το trans-N₂F₂ έχει 6 κανονικούς τρόπους ταλάντωσης ($3N-6 = 3 \times 3 - 6 = 6$), τρεις (3) εξ αυτών συμμετρίας A_g (δλδ συμμετρικές ταλαντώσεις), έναν συμμετρίας A_u και δύο συμμετρίας B_u.

Εφόσον οι ΜΑΠ A_u και B_u έχουν ως βάση τα z και x ή y αντίστοιχα, έπεται ότι οι ταλαντώσεις συμμετρίας A_u και B_u (δλδ τρεις (3) τρόποι ταλάντωσης) είναι ενεργές στην υπέρυθη φασματοσκοπία απορρόφησης και αναμένεται να καταγράφονται ως 3 φασματικές ταινίες στο αντίστοιχο φάσμα.

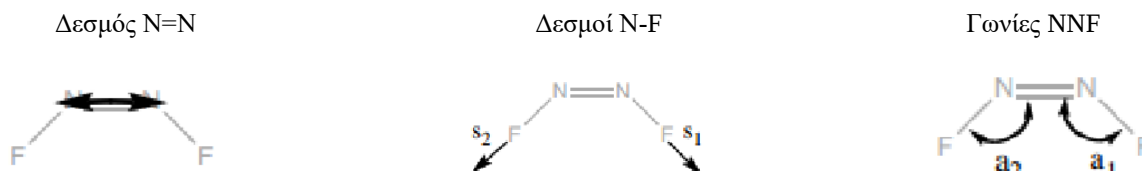
Αντίθετα, μόνο οι τρόποι ταλάντωσης συμμετρίας A_g είναι ενεργοί (παρατηρούνται) στη φασματοσκοπία σκέδασης Raman καθώς οι ΜΑΠ A_g έχει ως βάση τα δευτεροβάθμια μονώνυμα/πολυνόμια, που φαίνονται στον πίνακα χαρακτήρων. Ομοίως και στο φάσμα Raman αναμένουμε την εμφάνιση τριών (3) κορυφών οι οποίες όμως θα είναι διαφορετικές από εκείνες που καταγράφονται στο φάσμα απορρόφησης IR.

Το αποτέλεσμα αυτό απορρέει από τον κανόνα του αποκλεισμού (exclusion rule) στον οποίο υπακούουν τα κεντροσυμμετρικά μόρια.

β) Ο χαρακτηρισμός της συμμετρίας των τρόπων ταλάντωσης, που αφορούν σε συγκεκριμένες κινήσεις, π.χ. εκτάσεις δεσμών ή παραμορφώσεις γωνιών πραγματοποιείται με αντίστοιχη διαδικασία, αλλά τώρα αντί των ατόμων του μορίου, θεωρούμε είτε τους δεσμούς μεταξύ ατόμων είτε τις συγκεκριμένες γωνίες και καταγράφουμε τη μεταβολή αυτών των στοιχείων (ποια εξ αυτών παραμένουν αμετακίνητα κάτω από τις πράξεις συμμετρίας της ομάδας).

cis-N₂F₂ (C_{2v})

Για τις ζητούμενες ταλαντώσεις εξετάζουμε τη συμπεριφορά του μορίου κάτω από τις πράξεις συμμετρίας της ομάδας εστιάζοντας κατά περίπτωση στο δεσμό N=N, τους 2 δεσμούς NF (s₁, s₂), ή τις 2 γωνίες φ_{NNF} (a₁, a₂).



C _{2v}	E	C ₂ (z)	σ _v (xz)	σ' _v (zy)				
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	
Γ(NN)	1	1	1	1				Γ (NN) = A ₁
Γ(NF) = Γ(s ₁ , s ₂)	2	0	0	2				Γ (NF) = A ₁ + B ₂
Γ(φ _{NNF}) = Γ(a ₁ , a ₂)	2	0	0	2				Γ (φ _{NNF}) = A ₁ + B ₂
Γ(b ₁ , b ₂)	2	0	0	-2				Γ(b ₁ , b ₂) = A ₂ + B ₁

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με την έκφραση για τη Γ_{vib} έχουμε:

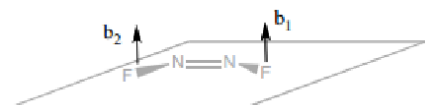
$$\Gamma_{\text{vib}} = 3A_1 + A_2 + 2B_2$$

$$\Gamma(\text{NN}) = A_1 \text{ και } \Gamma(\text{NF}) = A_1 + B_2 \text{ ή διαφορετικά : } \Gamma_{\text{stretch}} = 2A_1 + B_2$$

$$\Gamma(\phi_{\text{NNF}}) = A_1 + B_2 \text{ και αναγκαστικά (εκ της διαφοράς) απομένει άλλος ένας τρόπος ταλάντωσης: } \Gamma_? = A_2.$$

Η αναπαράσταση Γ(φ_{NNF}) αντιπροσωπεύει τις εντός του μοριακού επιπέδου κάμψεις γωνιών και αναφέρεται ως Γ_{ip-bend} (in plane bend) ενώ η A₂ αντιστοιχεί σε κάμψη εκτός του μοριακού επιπέδου Γ_{op-bend} (out of plane bend).

Η απόδειξη αυτού προκύπτει αν συμβολίσουμε την εκτός επιπέδου κίνηση των ατόμων του F ως εξής:



Τότε προκύπτει Γ(b₁, b₂) = A₂ + B₁ με τη B₁ να αντιστοιχεί σε ομόρροπη κίνηση των F, που (ΠΡΟΣΟΧΗ δεν είναι ταλάντωση αλλά) ισοδυναμεί με περιστροφή περί τον άξονα N=N (άρα R_y, βλέπε και πίνακα χαρακτήρων). Είναι πλέον προφανές ότι η εκτός επιπέδου κάμψη είναι όντως συμμετρίας A₂ και αφορά σε κίνηση του F₁ πάνω από το επίπεδο του μορίου και αντίστοιχα του F₂ κάτω από το επίπεδο, όπως φαίνεται στο σχετικό σχήμα.

trans-N₂F₂ (C_{2h})

Ακολουθώντας αντίστοιχη πορεία λαμβάνουμε:

C _{2h}	E	C ₂ (z)	i	σ _h (xy)				
A _g	1	1	1	1		R _z	x ² , y ² , z ² , xy	
B _g	1	-1	1	-1		R _x , R _y	xz, yz	
A _u	1	1	-1	-1	z			
B _u	1	-1	-1	1	x, y			
Γ(NN)	1	1	1	1				Γ (NN) = A _g
Γ(NF)	2	0	0	2				Γ (NF) = A _g + B _u
Γ(φ _{NNF})	2	0	0	2				Γ (φ _{NNF}) = A _g + B _u
Γ(b ₁ , b ₂)	2	0	0	-2				Γ(b ₁ , b ₂) = A _u + B _g

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με την έκφραση για τη Γ_{vib} έχουμε:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 3A_g + A_u + 2B_u$$

$$\Gamma(\text{NN}) = A_g \text{ και } \Gamma(\text{NF}) = A_g + B_u \text{ ή διαφορετικά : } \Gamma_{\text{stretch}} = 2A_g + B_u$$

$$\Gamma(\text{φNNF}) = \Gamma_{\text{ip-bend}} = A_g + B_u \text{ και αναγκαστικά (εκ της διαφοράς) } \Gamma_{\text{op-bend}} = A_u .$$

Σημειωτέον ότι στην εκτός επιπέδου ταλάντωση στο $\text{trans-N}_2\text{F}_2$ η κίνηση των ατόμων του F είναι προς την ίδια πλευρά του επιπέδου σε αντίθεση με την περίπτωση του $\text{cis-N}_2\text{F}_2$.

Ακολουθώντας τη διαδικασία, που αναπτύχθηκε στο ερώτημα (δ) της άσκησης 1, είναι εφικτός ο προσδιορισμός της γεωμετρίας καθενός από τους διαφορετικούς τρόπους ταλάντωσης στα cis- και $\text{trans-N}_2\text{F}_2$ (η απουσία 2-διάστατης ΜΑΠ κάνει και το εγχείρημα πιο απλό).

Μια πρόσθετη, χρήσιμη άσκηση είναι η ανάλυση και ερμηνεία της ενεργότητας των κανονικών τρόπων ταλάντωσης στις φασματοσκοπίες IR και Raman με βάση τη μεταβολή της ηλεκτρικής διπολικής ροπής ή της πολωσιμότητας του μορίου κατά την ταλάντωση.

=====