

## ЛЕКЦІЯ №6

### КОЛИВАЛЬНА СПЕКТРОСКОПІЯ. ЧАСТИНА 2

#### Коливання багатоатомних молекул. Нормальні коливання

Ми розглядали коливання на прикладі двохатомної молекули. Коливання багатоатомних молекул та їх аналіз значно складніший. Необхідно розглядати *коливання різних типів*:

- *Валентні* – коливання, що приводять до зміни довжин зв'язків.
- *Деформаційні* – коливання, які супроводжуються зміною кутів між зв'язками.

Принцип розгляду коливань молекули помагає в наступному. Будь-яке складне коливання є комбінацією складових коливань – т.з. *нормальних коливань*, кожне з яких є незалежним ступенем свободи молекули. Взагалі,  $n$ -атомна молекула має  $3n$  ступенів свободи (рис. 6.1) – по 3 на кожен атом, що відповідає зміщенню атомів по трьом координатам (напрямам) у просторі. Однак не всі ступені свободи молекули відповідають коливанням. Три з них відповідають трансляційному рухові, ще 3 (для лінійних молекул 2) – обертанню молекули. Отже, коливанням відповідають  $3n-6$  (для лінійних молекул  $3n-5$ ) ступенів свободи молекули. Для кожної молекули можна віднести  $3n-6(5)$  *нормальних коливань*. Можна дати таке визначення:

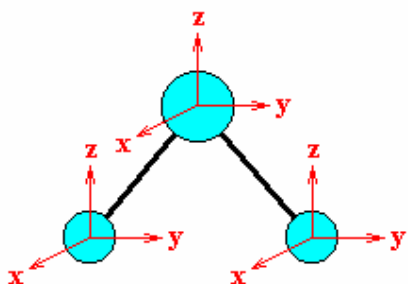


Рис. 6.1. 9 ступенів свободи 3-атомної молекули

Три з них відповідають трансляційному рухові, ще 3 (для лінійних молекул 2) – обертанню молекули. Отже, коливанням відповідають  $3n-6$  (для лінійних молекул  $3n-5$ ) ступенів свободи молекули. Для кожної молекули можна віднести  $3n-6(5)$  *нормальних коливань*. Можна дати таке визначення:

**Нормальне коливання** – це незалежне зміщення атомів в молекулі, при якому положення центру маси не змінюється.

На відміну від трансляції та обертання, які є *зовнішніми* рухами, коливання є *внутрішніми* рухами молекули.

#### Особливості нормальних коливань

1. Нормальне коливання – це *одночасний рух* усіх атомних ядер молекули, що відбувається з *однаковою частотою* і узгоджено за фазою.

2. Нормальне коливання детально описується за допомогою нормальної координати  $q_i$ . Ця координата описує рух усіх атомних ядер в  $i$ -му нормальному коливанні. Кожному нормальному коливанню відповідає одна нормальна координата. Нормальна координата – це переважно складна математична функція кутів і довжин зв'язків.

3. Хоч при нормальних коливаннях всі атомні ядра одночасно коливаються з однаковою частотою і в узгодженій фазі, однак амплітуди їх відхилень від положення рівноваги можуть бути різними.

4. Кожному нормальному коливанню відповідає одне коливальне квантове число  $v_i$ , а всіх цих чисел є  $3n-6(5)$ .

5. Симетрія нормального коливання визначається симетрією молекули. Коливання є базисом для незвідних представлень, тому за симетрією кожне нормальне коливання відповідає певному незвідному представленню точкової групи симетрії, до якої належить дана молекула.

В символах теорії груп нормальні коливання представляють символами незвідних представлень. Теорія груп дає можливість провести повний аналіз нормальних коливань – розділити їх на окремі типи і визначити активність їх у ІЧ чи КР спектрах.

6. Нормальні коливання є взаємно ортогональними, тобто незалежними один від другого. Такі коливання не зазнають взаємного впливу і не обмінюються енергією.

### Форми нормальних коливань

Як вже зазначалось розрізняють різні типи коливань: *валентні* та *деформаційні*. Ще їх поділяють на *симетричні* і *асиметричні* (рис. 6.2).

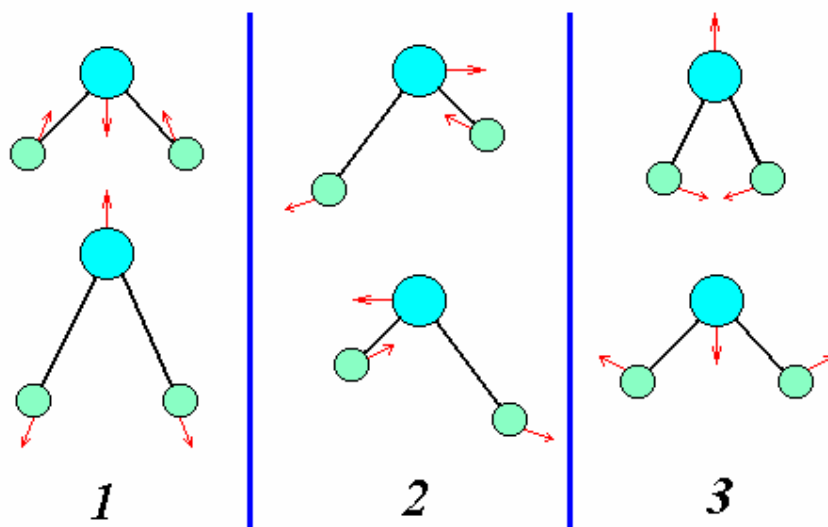


Рис. 6.2. Типи коливань молекули води (показано по дві "крайні" фази)

- 1 – валентне симетричне коливання. Хоч вважається, що при валентних коливаннях змінюються лише довжини зв'язків, однак насправді має місце і деяка зміна кута (для збереження положення центру мас молекули);
- 2 – валентне асиметричне коливання. Слід зазначити, що при асиметричному коливанні втрачається симетрія молекули. Це може мати значні наслідки, наприклад появу дипольного моменту;
- 3 – деформаційне симетричне коливання. Енергія (і частота) деформаційних коливань є нижчою, порівняно з валентними.

Якщо в молекулі є вісь власного обертання третього ( $C_3$ ) або ще вищого порядку, то вона має *двічі вироджене* нормальне коливання (тип симетрії E). Якщо в молекулі є більш ніж одна вісь  $C_3$ , то вона має і *тричі вироджене* коливання.

Щоб зрозуміти, що означає "*вироджене коливання*" розглянемо молекулу вуглекислого газу –  $CO_2$  (рис. 6.3).

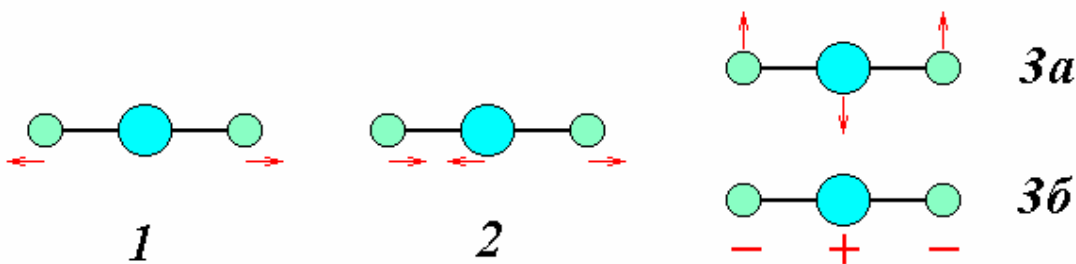


Рис. 6.3. Типи коливань молекули  $\text{CO}_2$   
(знак "+" вказує на рух вгору, а "-" – вниз щодо площини зображення)

- 1 – валентне симетричне нормальне коливання;
- 2 – валентне асиметричне нормальне коливання;
- 3а, 3б – це двічі вироджене деформаційне коливання.

Для  $\text{CO}_2$  є безмежна кількість деформаційних коливань, які відрізняються лише напрямком коливань, що відбуваються перпендикулярно до осі молекули. Однак кожне з них можна розглядати, як два коливання, які відбуваються перпендикулярно один до другого (3а і 3б).

### Символіка нормальних коливань

Є різні способи символічного відображення нормальних коливань.

#### 1-й спосіб.

Всі нормальні коливання зображають символами  $\nu_n$ , де  $n = 1, 2, 3 \dots$  в порядку зменшення їхньої частоти. Повносиметричне нормальне коливання найвищої частоти зображають як  $\nu_1$ . Повносиметричне нормальне коливання меншої частоти як  $\nu_2$  і т.д. Після віднесення всіх симетричних коливань переходять до нумерації асиметричних, теж в порядку зниження частоти (при цьому не розрізняють валентних і деформаційних коливань – поділ відбувається лише по частотній характеристиці). Виняток з цього правила є для деформаційного коливання лінійної молекули, якому завжди приписують символ  $\nu_2$ .

#### 2-й спосіб.

Нормальні коливання позначають символами, які відображають тип коливань:

- $\nu$  – валентні коливання;
- $\delta$  – деформаційні плоскі коливання;
- $\pi$  – деформаційне неплоскі коливання;

Нижні індекси  $s$  і  $as$  вказують відповідно на симетричні і асиметричні коливання, а індекс  $d$  використовують для вироджених коливань. Наприклад:

$\nu_{as}$  – валентне асиметричне нормальне коливання.

Для окремих груп атомів використовують ще свої назви коливань. Наприклад для метиленової групи  $-\text{CH}_2-$  характерні 4 типи деформаційних коливань: *ножицеві*, *маятникові*, *віяльні* та *крутильні* та (рис. 6.4):

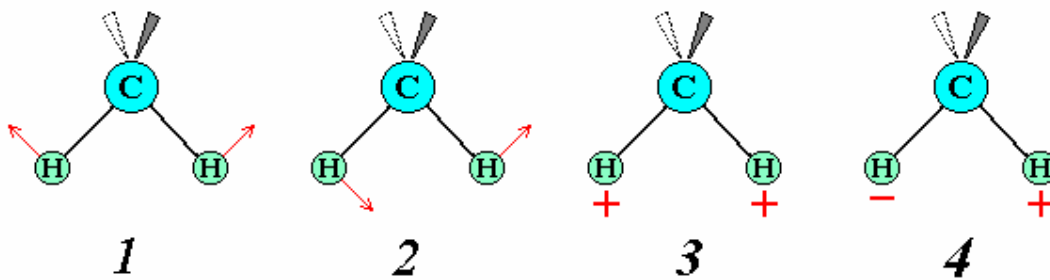


Рис. 6.4. Типи деформаційних коливань метиленової групи:

1 – ножицеве      2 – маятникове      3 – віяльне      4 – крутильне

### 3-й спосіб.

Він базується на понятті симетрії коливань. Як вже зазначалось нормальне коливання може бути базисом для незвідних представлень, тому за симетрією кожне нормальне коливання відповідає певному незвідному представленню точкової групи симетрії, до якої належить дана молекула. При цьому дотримують певних правил:

– якщо при нормальному коливанні не втрачається жоден елемент симетрії молекули, то воно називається *повносиметричним*.

– якщо молекула має ряд елементів симетрії, то нормальні коливання поділяють на типи в залежності від числа і характеру елементів симетрії, що при цьому зберігаються. Практично, це можна зробити, виконуючи операції симетрії над стрілками, що показують зміщення атомів у молекулі при нормальному коливанні.

Для прикладу розглянемо молекулу SO<sub>2</sub> (табл. 6.1):

Таблиця 6.1. Нормальні коливання молекули SO<sub>2</sub>

Форма НК	Назва НК	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	Способи позначень		
			1-й	2-й	3-й
	валентне симетричне	1151	$\nu_1$	$\nu_s$	A <sub>1</sub>
	деформаційне	519	$\nu_2$	$\delta$	A <sub>1</sub>
	валентне асиметричне	1361	$\nu_3$	$\nu_{as}$	B <sub>2</sub>

## АНАЛІЗ НОРМАЛЬНИХ КОЛИВАНЬ ЗА СИМЕТРІЄЮ

### Використання теорії груп для визначення числа нормальних коливань, їх типів симетрії і активності в ІЧ та КР спектрах

1. Спершу визначають повне представлення молекули. При цьому слід пам'ятати, що атоми, які змінюють свої координати (рухаються) під дією операції симетрії, не дають вкладу у повне представлення (їх вклад дорівнює нулю). Тому, беруть до уваги лише *незміщені атоми*. Повне представлення можна знайти на основі таблиці вкладів в повний характер на один незміщений атом.

Система координат  $x, y, z$  зв'язана з кожним атомом і за допомогою таблиці характерів можна визначити повне представлення в цьому базисі.

Складають таку таблицю:

	Класи операцій симетрії ТГ				
Число незміщених атомів					
Характер на один незміщений атом					
Повне представлення					

Характер на один незміщений атом можна знайти також по-іншому (не з таблиці). Для кожної операції дістають суму характерів при базисних функціях  $x, y$  і  $z$ . Це дасть ці ж характери, що і в вищезгаданій таблиці.

2. Одержане повне представлення розкладають і знаходять вклад окремих незвідних представлень (див. лекцію №3). Одержана комбінація незвідних представлень фактично є набором всіх ступенів свободи молекули ( $3n$ , де  $n$  – число атомів молекули).

3. З повного представлення віднімають незвідні представлення, які відповідають трансляційному рухові ( $x, y, z$ ), і ті, які відповідають обертанню навколо осей координат ( $R_x, R_y, R_z$ ).

4. Одержане представлення містить лише незвідні представлення, яким відповідають нормальні коливання. Їх кількість має відповідати  $3n-6(5)$  ступеням свободи коливального руху.

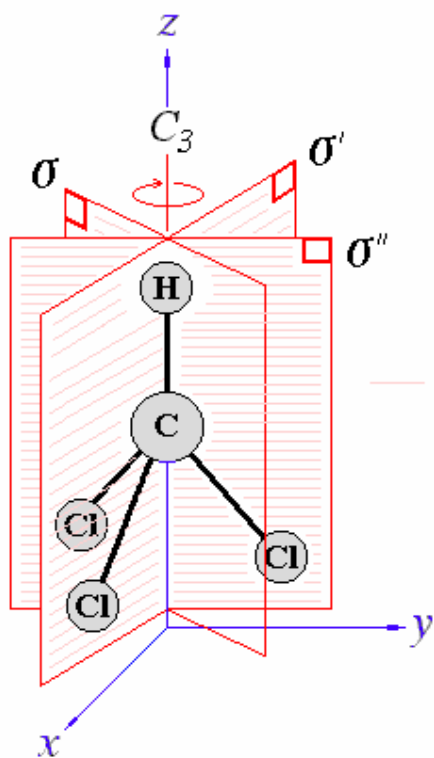
5. Далі визначають які з одержаних нормальних коливань будуть активними в ІЧ спектрі, а які – у спектрі КР:

- нормальне коливання буде активним в ІЧ спектрі, якщо за симетрією воно відповідає незвідному представленню базисної функції  $x, y$  чи  $z$ .
- нормальне коливання буде активним в спектрі КР, якщо за симетрією воно відповідає незвідному представленню квадратичної базисної функції  $x^2, y^2, z^2, xy, xz$  чи  $yz$  (поляризовані лінії відповідають НК типу  $A_1$ , решта – деполаризовані).

Для прикладу розглянемо аналіз за симетрією нормальних коливань молекули  $\text{CHCl}_3$  точкової групи  $C_{3v}$ .

Таблиця 6.2. Таблиця характеристик точкової групи  $C_{3v}$

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	Базисні функції
$A_1$	1	1	1	$z$ $x^2+y^2$ ; $z^2$ ; $2z^2-x^2-y^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$
$E$	2	-1	0	$(x, y)$ $(x^2-y^2, xy)$ ; $(xz, yz)$ $(R_x, R_y)$



Аналіз норм. коливань мол. $CHCl_3$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
Число незм. атомів	5	2	3
Характер на один незміщений атом	3	0	1
Повне представлення	15	0	3
Розкладаємо повне представлення	$4A_1 + A_2 + 5E$		
Віднімаємо трансляційні НП: $A_1(z), E(x, y)$	$3A_1 + A_2 + 4E$		
Віднімаємо обертальні НП: $A_2(R_z), E(R_x, R_y)$	$3A_1 + 3E$		

Отже, маємо 6 нормальних коливань, 3 з яких є двічі виродженими. Всі з них є активними в ІЧ спектрі ( $A_1$  відповідає симетрії базисної функції  $z$ , а  $E$  –  $x, y$ ). Всі з цих 6 нормальних коливань також активні у спектрі КР ( $A_1$  відповідає симетрії базисної функції  $z^2$ , а  $E$  –  $xz, yz$ ). У спектрі КР є три поляризовані лінії ( $A_1$ ) і три деполаризовані ( $E$ ).

На основі аналізу нормальних коливань за симетрією за допомогою теорії груп можна розв'язувати важливе обернене завдання – знаходити симетрію молекули, використовуючи експериментально одержані спектральні дані (ІЧ і КР). Для цього вибирають декілька можливих геометричних моделей, якщо відома брутто-формула. Для кожної моделі виконують аналіз за симетрією, знаходять число нормальних коливань, з'ясовують їхню активність в ІЧ та КР спектрах. Потім ці дані порівнюють з експериментальними даними і вибирають конкретну геометричну модель (тобто точкову групу симетрії молекули).

## Ускладнюючі фактори в коливальних спектрах

Формально кількість смуг у коливальному спектрі повинна відповідати кількості нормальних коливань молекули:  $3n-6(5)$ . Однак насправді є цілий ряд ускладнюючих факторів, які призводять до появи інших смуг. Розглянемо основні з них.

**1. Обертони.** Якщо нормальне коливання  $\nu$ , то в спектрі можуть проявитись його обертони  $2\nu$ ,  $3\nu$  і т.д., частота яких приблизно в 2, 3 і т.д. рази вища за основну частоту коливань.

Симетрію обертонів визначають шляхом добутку незвідних представлень, що відповідає основному коливанню:

$$\begin{aligned}\Gamma(2\nu) &= \Gamma(\nu) \cdot \Gamma(\nu) = \Gamma(\nu)^2 \\ \Gamma(3\nu) &= \Gamma(\nu) \cdot \Gamma(\nu) \cdot \Gamma(\nu) = \Gamma(\nu)^3 \quad \text{і т.д.}\end{aligned}$$

Активність обертонів у спектрах (ІЧ та КР) визначають аналізом за симетрією, аналогічно як і для нормальних коливань:

- якщо симетрія обертона співпадає з симетрією векторів  $x$ ,  $y$  чи  $z$ , то він активним в ІЧ спектрі;
- якщо симетрія обертона співпадає з симетрією квадратів ( $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$ ) чи добутків ( $xy$ ,  $xz$  чи  $yz$ ), то він є активним у спектрі КР.

Наприклад, для молекули точкової групи  $C_{2v}$ , нормальне коливання симетрії  $A_2$  неактивне в ІЧ спектрі, однак його перший обертон буде активним, бо його симетрія відповідає  $A_1$  ( $A_2 \cdot A_2 = A_1$ ). Це може призвести до появи смуги в ІЧ спектрі, хоч здебільшого і малоінтенсивної (обертони значно менш інтенсивні ніж основні лінії).

**2. Комбінаційні частоти.** Часто у коливальних спектрах спостерігаються смуги, частоти яких є сумою (*складові частоти*) чи різницею (*різницеві частоти*) частот основних коливань чи їх обертонів.

Складові частоти виникають внаслідок абсорбції (поглинання) фотона одночасно на двох чи більше коливальних рівнях (збудження двох чи більше осциляторів одночасно):

$$\nu_{\text{скл}} = \nu_1 + \nu_2$$

Комбінуватись можуть не лише основні частоти (нормальні коливання), але й їх обертони, наприклад:

$$\nu_{\text{скл}} = \nu_1 + 2\nu_2$$

Симетрію відповідних коливань визначають так:

$$\begin{aligned}\nu_{\text{скл}} = \nu_1 + \nu_2 & \quad \Gamma(\nu_{\text{скл}}) = \Gamma(\nu_1) \cdot \Gamma(\nu_2) \\ \nu_{\text{скл}} = \nu_1 + 2\nu_2 & \quad \Gamma(\nu_{\text{скл}}) = \Gamma(\nu_1) \cdot \Gamma(\nu_2)^2\end{aligned}$$

Аналогічно як і в попередніх випадках за симетрією складових частот  $\Gamma(\nu_{\text{скл}})$  визначають їхню активність у спектрах ІЧ та КР.

Різницеві частоти виникають при абсорбції енергії одним осцилятором і одночасній емісії іншим. Енергія (і частота) поглинутого фотона дорівнює різниці енергій обох переходів:

$$\nu_{\text{різн}} = \nu_1 - \nu_2$$

Симетрія складового коливання також визначається добутком представлень:

$$\Gamma(\nu_{\text{різн}}) = \Gamma(\nu_1) \cdot \Gamma(\nu_2)$$

**3. Резонанс Фермі.** Резонанс Фермі спостерігається, якщо частота якогось нормального коливання (основного) є близькою до частоти якогось обертону чи складової частоти, тобто при *випадковому виродженні* відповідних рівнів. Додатковою умовою резонансу Фермі є однаковий тип симетрії відповідних "резонуючих" коливань.

Внаслідок резонансу обидві частоти зміщуються в різні сторони одна від іншої, і при цьому менш інтенсивна смуга "переймає" інтенсивність від більш інтенсивної смуги (нормального коливання). В результаті, обидва компоненти такого дублету стають співмірними за інтенсивністю.

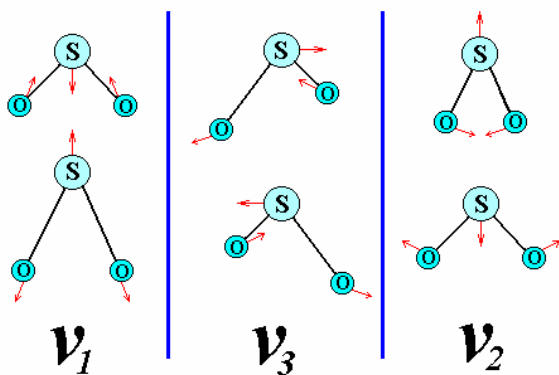
Це явище вперше пояснив Е.Фермі у 1931 р. на прикладі молекули  $\text{CO}_2$ :  
У спектрі КР для  $\text{CO}_2$  повинна спостерігатись одна смуга з частотою  $\nu_1 = 1340 \text{ см}^{-1}$ , яка відповідає валентному симетричному коливанню. Насправді ж спостерігається дублет смуг з компонентами приблизно однакової інтенсивності при 1286 і  $1388 \text{ см}^{-1}$  внаслідок резонансу Фермі. Для молекули  $\text{CO}_2$  частота  $\nu_1$  ( $1340 \text{ см}^{-1}$ ) близька до першого обертону деформаційного коливання  $2\nu_2$  ( $2 \cdot 667 = 1334 \text{ см}^{-1}$ ). Хоч сама основна частота  $\nu_2$  ( $667 \text{ см}^{-1}$ ) в спектрі КР не спостерігається (деформаційне коливання неактивне в КР), однак її перший обертон  $2\nu_2$  вступає в резонанс Фермі з  $\nu_1$ .

Наявність резонансу Фермі визначають різними способами, зокрема вивчаючи поведінку пари ліній (ймовірних компонентів дублету) при:

- ізотопному заміщенні;
- заміні розчинника;
- зміні агрегатного стану речовини і т.д.

Часто ідентифікувати (виявити) резонанс Фермі досить важко.

Проілюструємо дію ускладнюючих факторів на прикладі ІЧ спектру  $\text{SO}_2$ :



Три основних коливання молекули  $\text{SO}_2$

$\nu, \text{см}^{-1}$	віднесення
519	$\nu_2$
606	$\nu_1 - \nu_2$
1151	$\nu_1$
1361	$\nu_3$
1871	$\nu_2 + \nu_3$
2305	$2\nu_1$
2499	$\nu_1 + \nu_3$

Реальний ІЧ спектр  $\text{SO}_2$