

# Drgania cząsteczek grupy symetrii $C_{2v}$

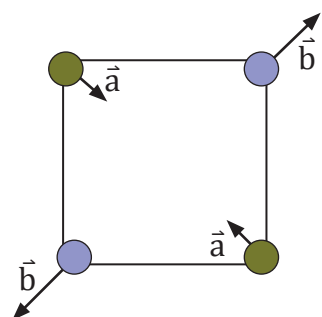
Adrian Kamiński\*

Szczególnym rodzajem znanych widm jest widmo cząsteczkowe, w którym jądra mogą poruszać się względem siebie oscylując wokół położenia równowagi, a także obracając się wokół środka masy. Ruchy te oddziałują ze sobą, sprzęgają się, a każdy z nich charakteryzuje energia – oscylacyjna, rotacyjna oraz elektronowa związana z ruchem orbitalnym elektronów. Za tym wszystkim idzie znacznie większa liczba poziomów energetycznych niż w atomie. W niniejszej pracy, zostanie pokazana semiklasyczna metoda znajdowania różnych typów drgań, które wykonują cząsteczki należące do grupy  $C_{2v}$ . Symetria tej grupy charakteryzuje się występowaniem dwukrotnej osi obrotu i dwóch płaszczyzn wzajemnie prostopadłych. Zagadnienia omawiane w pracy są przedmiotem zainteresowań *Spektroskopii Molekularnej i Teorii Grup*.

## Drgania cząsteczek

Każda cząsteczka wykonuje drgania. W trakcie drgań odległości między atomami tworzącymi cząsteczkę oraz kąty między wiązaniami zmieniają się periodycznie, jednak średnia odległość międzyatomowa pozostaje stała, a cząsteczka nie podlega przesunięciu w wyniku wspomnianych

ruchów. Ruch drgający molekuli – pozornie chaotyczny i bezładny – można rozłożyć na drgania uporządkowane i prostsze, które możemy

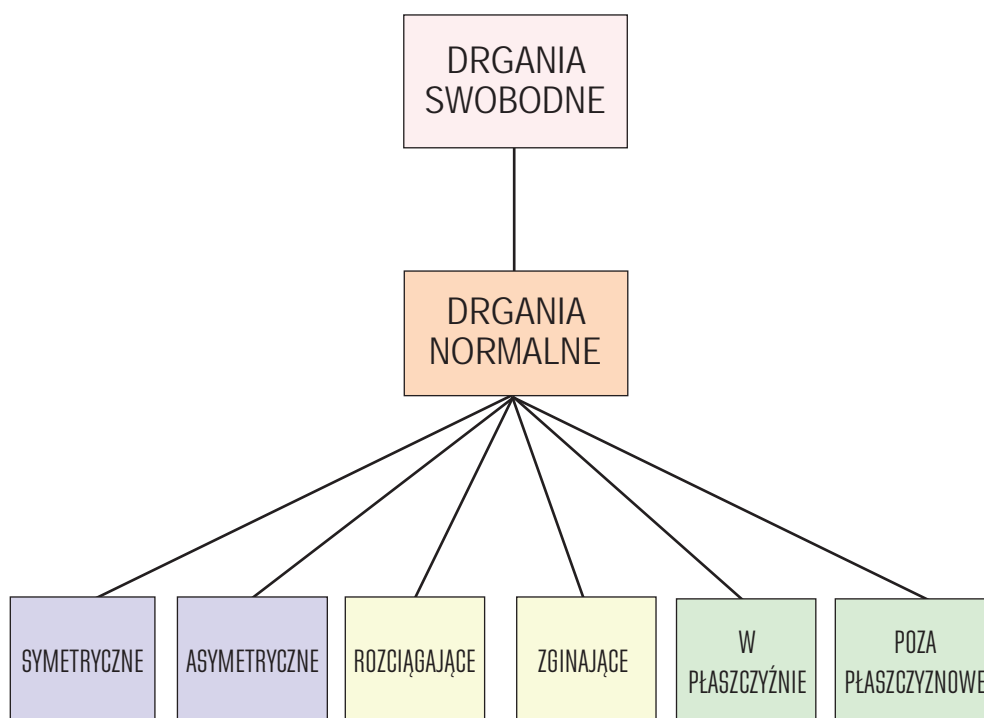


Rys. 1. Drgania swobodne. Wektory sił znoszą się wzajemnie

sklasyfikować. Jakże zatem możemy wyróżnić drgania? Bierzemy pod uwagę tylko takie oscylacje, które nie zmieniają położenia środka ciężkości molekuli, nie powodują translacji, ani rotacji. Aby otrzymać taki efekt, wektory sił, które powodują oscylacje muszą znosić się wzajemnie. Spójrzmy na rys.1. Wektory sił dodane do siebie dają w rezultacie zero.

Diagram na rys. 2 przedstawia rodzaje drgań. Drgania, które nie powodują przesunięcia środka ciężkości cząsteczki, ani jej rotacji, noszą nazwę

drgań swobodnych. Jeżeli częstotliwość i faza oscylacji wszystkich atomów cząsteczki jest taka sama, a do tego są to drgania wzajemnie prostopadłe, wówczas mamy do czynienia z drganiami normalnymi. Oscylacje mogą się odbywać zarówno wzdłuż wiązań, jak też i w innych kierunkach. Te pierwsze powodują zmianę długości wiązań – ich skrócenie bądź wydłużenie – rys. 3. Są to drgania rozciągające. Te drugie powodują zmianę kątów między wiązaniami – rys. 1. Są to drgania zginające.



Rys. 2. Diagram podziału drgań

**Przenośny spektrometr Ramana z analizą ilościową**

- chemometryczny algorytm obliczeń
- oprogramowanie TruTools (Eigenvector) do tworzenia modeli PLS, PCA, PLSQ, PLSDA
- biometryczne zabezpieczenie - zgodność z wymaganiami 21 CFR part 11
- lekki, prosty w obsłudze, odporny
- laser 785 nm, moc do 250 mW
- weryfikacja tożsamości substancji chemicznych, wykrywanie leków podrobacych, kontrola produktu gotowego i półproduktów



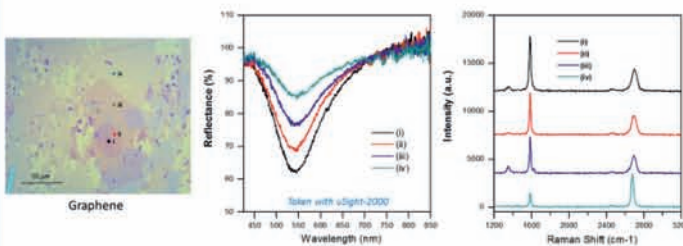
**Mikroskop optyczny ze spektrometrem Ramana + UV-VIS.**

- płamka pomiarowa od 1µm.
- laser 532, 633 lub 785 nm
- płynnie regulowana moc do 70/100mW
- możliwość łączenia różnych modułów
- zakres spektralny 100..2400cm<sup>-1</sup> lub 100..3600cm<sup>-1</sup>
- rozdzielczość spektralna 4..12cm<sup>-1</sup>
- mapowanie 2D 75x50mm, płamka 1µm, krok 50nm
- czas integracji 2ms – 10 min.
- detektor chłodzony (TEC 5°C) lub niechłodzony CCD 2048
- różne tryby analizy: Raman, fluorescencja, kontrast fazowy, polaryzacja, DIC, micro UV-VIS, badanie z ciemnym polem widzenia, Raman z polaryzacją i inne
- eksport widm w formacie .spc oraz .txt
- komponenty najlepszych dostawców na rynku

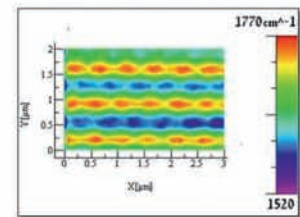
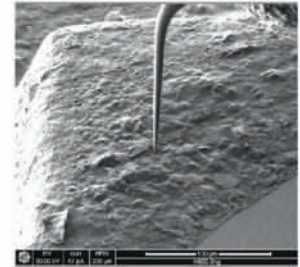
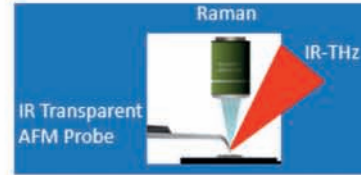
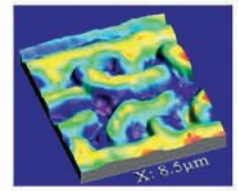
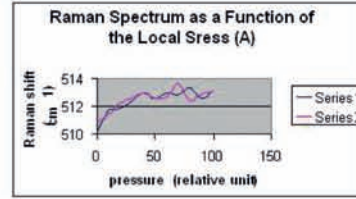
Technospex  
µRaman



**Graphene - Raman + UV-Vis Micro-spectroscopy**



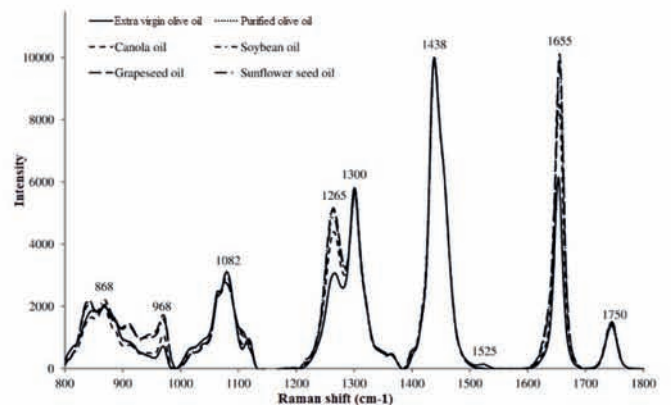
Technospex



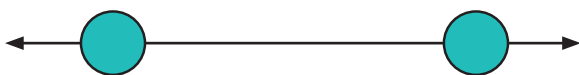
- MFM
- HEMS
- mK SPM
- AFM/STM
- AFM + Raman + IR
- SPM DLA SEM/FIB
- AFM Raman TERS
- Raman DLA SEM/FIB
- CRYOView, MULTIView, SPECTRAView, HYDRA BioAFM

**Laboratoryjne i mobilne spektrometry Ramana z chłodzonym detektorem**

- temperatura detektora -50/60°C - widma bardzo dobrej jakości
- laser 532 lub 785 nm
- płynnie regulowana moc do 400mW lub więcej
- wersja do analizy gazów
- możliwość współpracy z mikroskopem optycznym
- opcjonalna sonda światłowodowa
- wersja z własnym akumulatorkiem do pracy w terenie
- opcjonalnie oprogramowanie zgodne z wymaganiami GMP
- rozdzielczość spektralna 5..14cm<sup>-1</sup>



IRtech®



Rys. 3. Drgania rozciągające

Zarówno rozciągające jak i zginające drgania mogą być symetryczne lub asymetryczne. Jest to kolejny sposób podziału. Zachowanie symetrii wychyleń atomów powoduje, że mamy drgania symetryczne (rys. 4), w przeciwnym razie asymetryczne (rys. 5). Co więcej niektóre wychylenia mogą występować w płaszczyźnie

molekuły, a inne pozapłaszczyznowe (rys. 6) Stąd mamy następane kryterium podziału. Niektóre oscylatory w molekuły są takie same i wzajemnie prostopadłe, (rys. 7.), a jeżeli tak, to w molekuły mamy drgania zdegenerowane.

**Operacje symetrii**

Kształt przestrzenny moleku-

ły ma wpływ na rodzaj drgań jakie będzie ona wykonywać. Symetria cząsteczki jest niezwykle istotna w spektroskopii. Cząsteczki o tej samej symetrii mają podobne widma. Widmo jonu  $\text{NO}_3^-$  będzie podobne do widma cząsteczki  $\text{SO}_3$  ponieważ obie molekuły mają symetrię trójkąta równobocznego. Ogólnie, symetria umożliwia znalezienie typu drgań i ich ilości.

Przez operację symetrii rozumiemy takie przekształcenie cząsteczki, w wyniku którego przyjmuje ona nowe położenie nieodróżnialne od położenia wyjściowego.

Można rozróżnić następujące operacje symetrii:

- a) Tożsamość (E) – praktycznie oznacza brak zmiany;
- b) Inwersja (i) – przekształcenie względem punktu, które przemieszcza każdy atom w położenie równoodległe po przeciwnej stronie;
- c) Obrót ( $C_n$ ) względem prostej zwanej osią obrotu. „n” podaje część kąta pełnego;
- d) Odbicie ( $\sigma$ ) – przekształcenie względem płaszczyzny;
- e) Obrót niewłaściwy ( $S_n$ ) – złożenie obrotu właściwego i odbicia względem płaszczyzny prostopadłej do osi obrotu.

Każdą operację symetrii można przedstawić za pomocą macierzy. Dla cząsteczki wody (rys. 8) są one następujące:

$$M(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$M(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

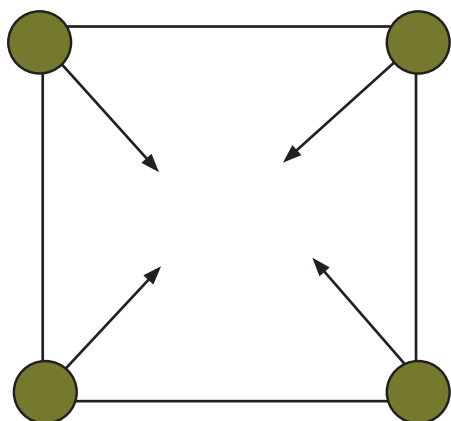
$$M(\sigma_v) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$M(\sigma_h) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

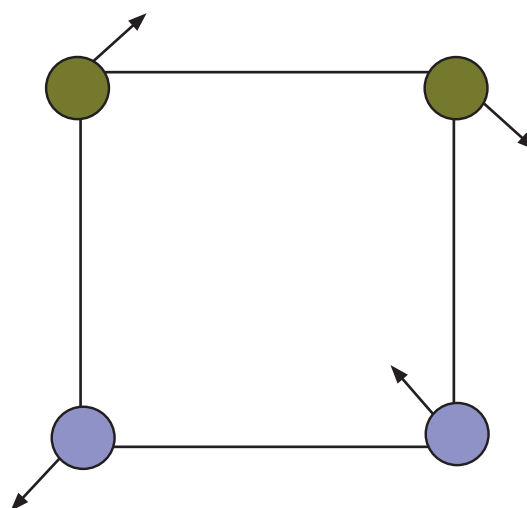
$C_2$  – obrót o  $180^\circ$

$\sigma_h$  – odbicie względem płaszczyzny cząsteczki

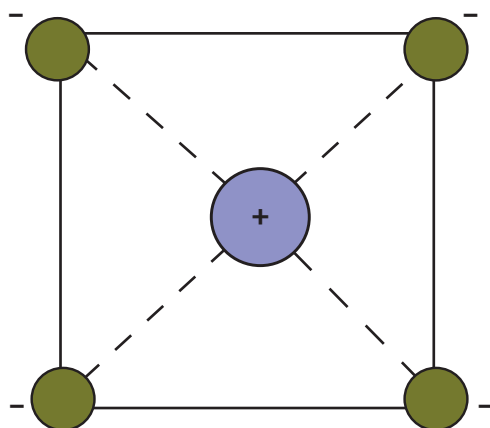
$\sigma_v$  – odbicie względem płaszczyzny prostopadłej do cząsteczki



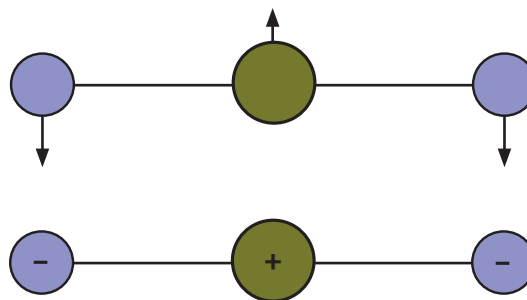
Rys. 4. Drgania symetryczne



Rys. 5. Drgania asymetryczne

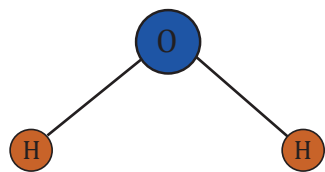


Rys. 6. Drgania pozapłaszczyznowe



Rys. 7. Wzajemnie prostopadłe, identyczne oscylatory – zdegeneracja





Rys. 8. Cząsteczka wody

Zbiór liczb na głównej przekątnej oraz wyznacznik macierzy, tworzą macierze diagonalne, zwane reprezentacjami nieprzywiedlnymi (nierozkładalnymi na prostsze). Decydują one o typie drgań. Określając to bardziej precyzyjnie, o tym z jakimi drganiami mamy do czynienia, decydują tzw. charakterystyki reprezentacji nieprzywiedlnych (CRN). W przypadku cząsteczki wody są to odpowiednio uporządkowane liczby z głównych przekątnych macierzy (reprezentacji nieprzywiedlnych). Na przykład, górne liczby tworzące przekątne, dają sekwencję: 1, -1, -1, 1, co odpowiada drganiom o typie symetrii  $B_2$  (patrz załącznik). Dolne liczby z poszczególnych przekątnych dają: 1, 1, 1, 1, co odpowiada drganiom o typie symetrii  $A_1$  (patrz załącznik). Przedstawia to tabela 1.

 Tabela 1. CRN grupy  $C_{2v}$ 

	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_h$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

### Cząsteczki grupy $C_{2v}$

Cząsteczki należące do tej grupy mają zwykle kształt trójkąta równoramiennego. Posiada ona 4 reprezentacje nieprzywiedlne. Cząsteczka ma dwie płaszczyzny, równoległą i pro-

stopadłą do płaszczyzny cząsteczki oraz oś obrotu o  $180^\circ$ , znaną jako oś dwukrotna. Przykładem jest cząsteczka  $H_2O$  lub  $NO_2$ . Ich charakterystyki znajdziemy w oparciu o wychylenia atomów z położenia równowagi, a także rotacji strzałki wokół osi o najwyższej krotności.

### Podejście semiklasyczne

Indywidualne atomy, jak też cała molekula mogą wykonywać oscylacje. Na przykład atom tlenu w cząsteczce wody może być wychylony z położenia równowagi w wyniku drgań. Żadna operacja symetrii nie może zmienić tego wychylenia. Dlatego każdej z nich przypisujemy 1. Otrzymujemy CRN symetrii  $A_1$ .

Wychylmy ten sam atom wzdłuż osi  $Y$  – rysunek 10. Jeżeli nic się nie zmienia w wyniku przekształcenia, to zgodnie z przyjętą zasadą, mamy 1, jeżeli następuje zmiana współ-

rzędnych na przeciwne -1. Na podstawie rysunków otrzymujemy następujące charakterystyki o symetrii  $B_1$ :

$$\begin{aligned} E &\rightarrow 1 \\ C_2 &\rightarrow -1 \\ \sigma_h &\rightarrow -1 \\ \sigma_v &\rightarrow 1 \end{aligned}$$

Wychylamy atom tlenu wzdłuż osi  $X$  (rysunek 11).

Zbiór charakterów o symetrii  $B_2$ :

$$\begin{aligned} E &\rightarrow 1 \\ C_2 &\rightarrow -1 \\ \sigma_h &\rightarrow 1 \\ \sigma_v &\rightarrow -1 \end{aligned}$$

Nie tylko możemy mówić o wychyleniu atomu, bądź całej molekuly w trakcie drgań. Możemy również obserwować rotację. Przyjętym jest obserwować zwrot strzałki wokół osi przed i po transformacji. Przy braku zmiany zwrotu mamy 1, w przypadku przeciwnym -1.

Tak więc dla rotacji względem osi  $Z$ , charakterystyki byłyby:

$$\begin{aligned} R_z: \quad E &\rightarrow 1 \\ C_2 &\rightarrow 1 \\ \sigma_h &\rightarrow -1 \\ \sigma_v &\rightarrow -1 \end{aligned}$$

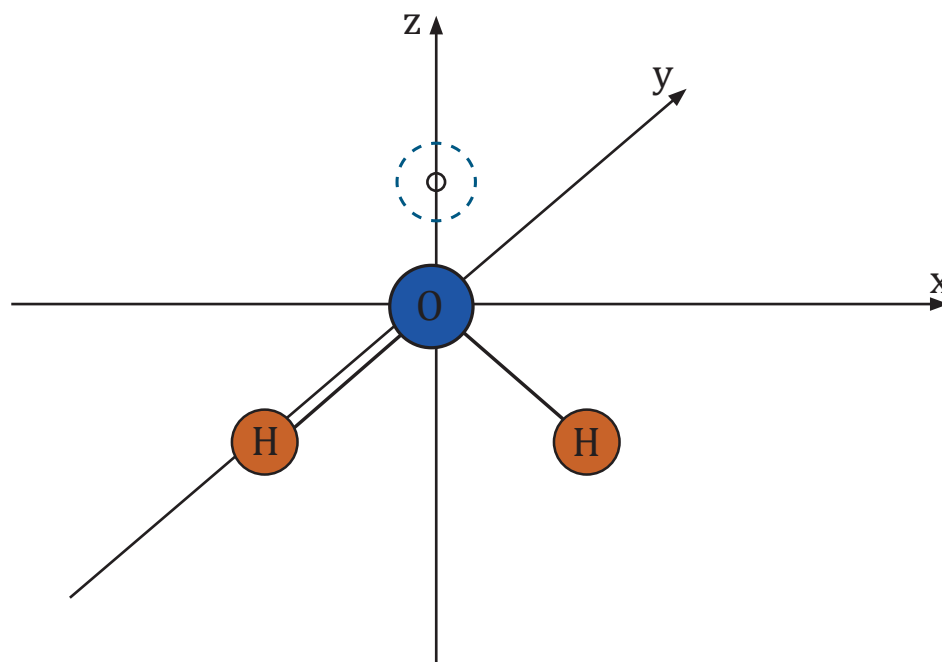
Analogicznie postępując gdy strzałka jest owinięta wokół osi  $Y$  i  $X$ , otrzymujemy odpowiednio:

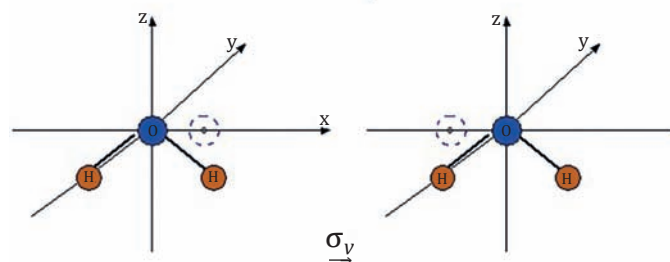
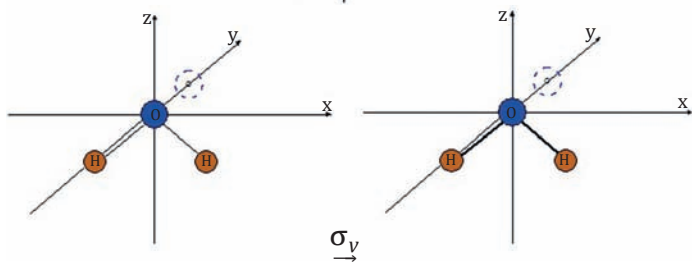
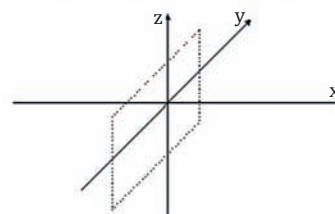
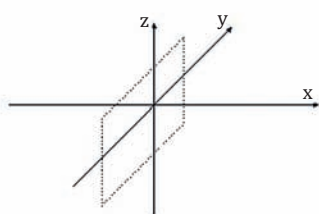
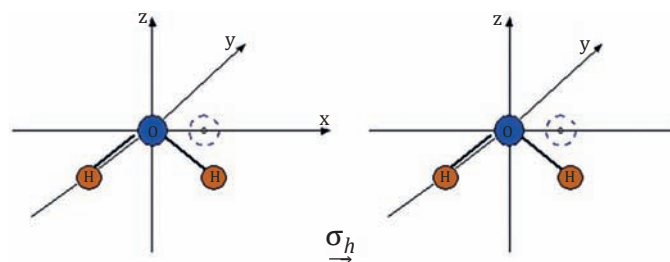
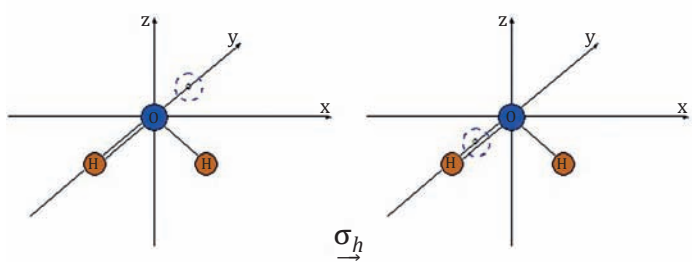
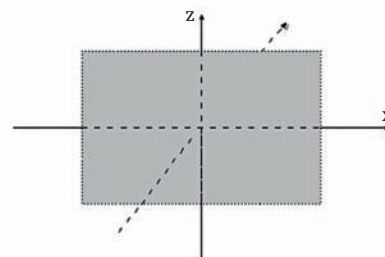
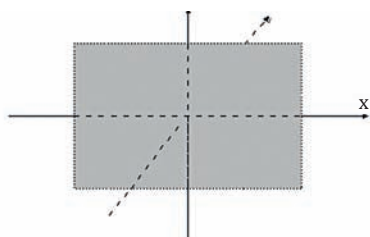
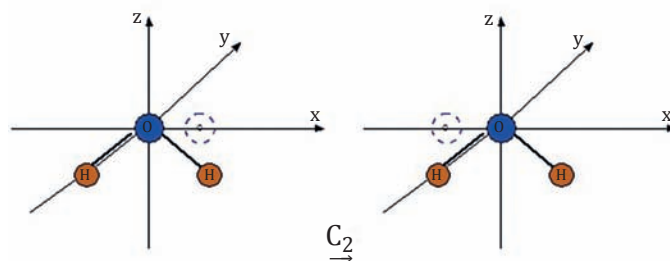
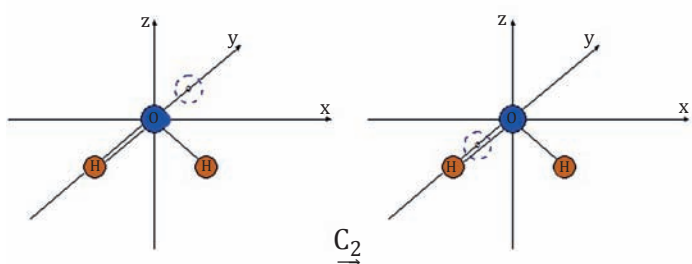
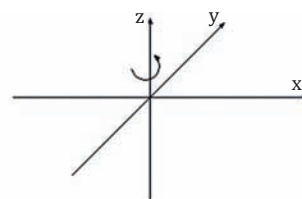
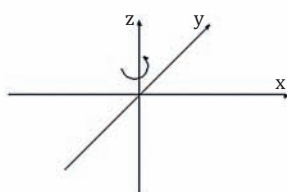
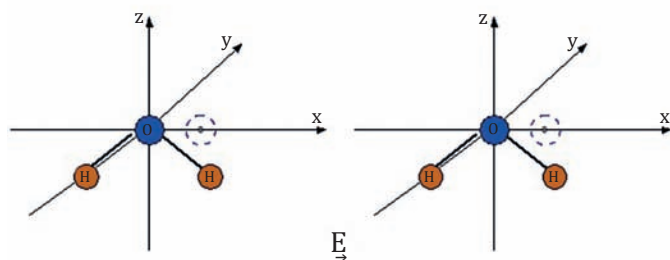
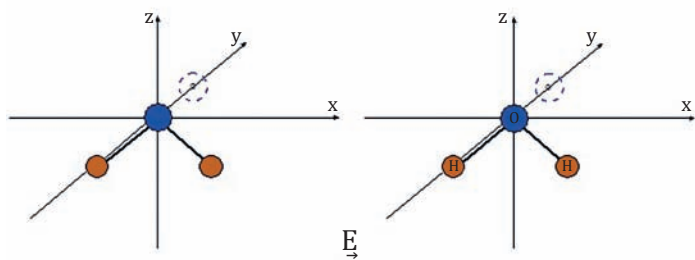
$$\begin{array}{ll} R_y: E \rightarrow 1 & R_x: E \rightarrow 1 \\ C_2 \rightarrow -1 & C_2 \rightarrow -1 \\ \sigma_h \rightarrow 1 & \sigma_h \rightarrow -1 \\ \sigma_v \rightarrow -1 & \sigma_v \rightarrow 1 \end{array}$$

Są to zbiory odpowiednich CRN grupy  $C_{2v}$  (tab. 1). Tym samym, zastosowana metoda pozwoliła przewidzieć jakie drgania wykonują cząsteczki należące do grupy symetrii  $C_{2v}$ .

### Podsumowanie

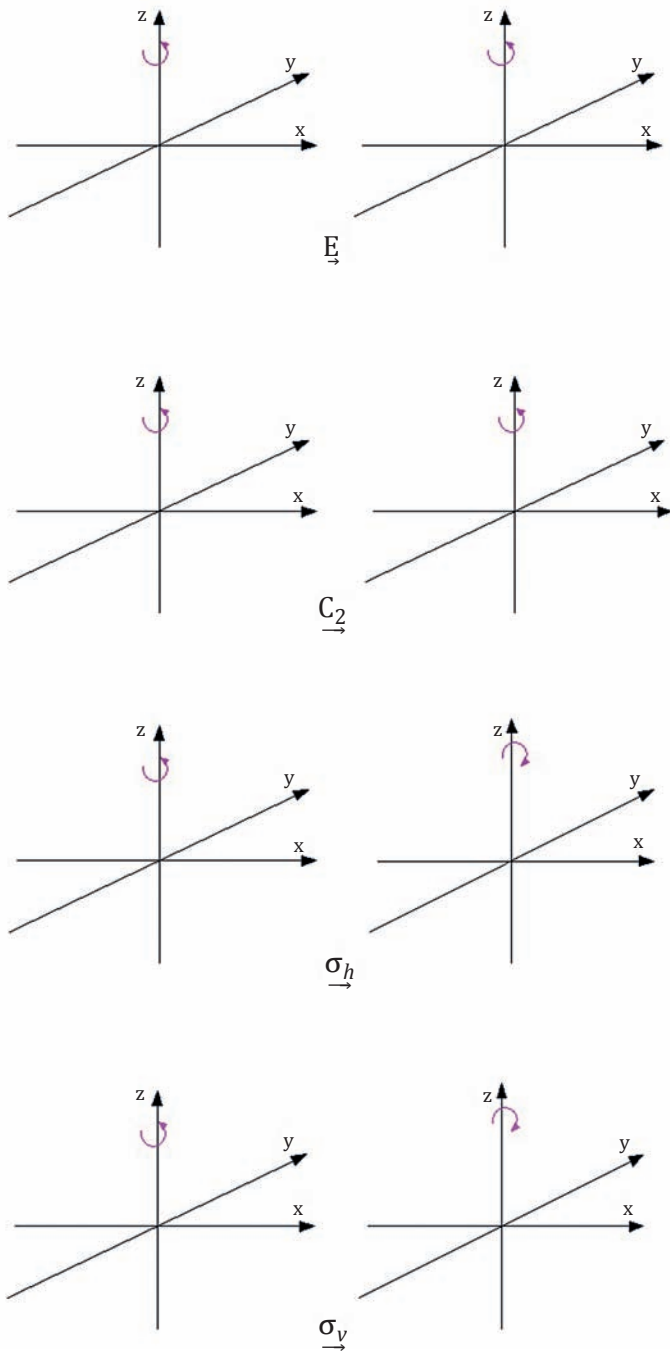
W niniejszym artykule zostały pokazane układy molekularne, stowarzyszonych z grupą punktowymi  $C_{2v}$ , dla których


 Rys. 9. Wychylenie atomu tlenu wzdłuż osi  $Z$



Rys. 10. Wychylenia atomu wzdłuż osi Y

Rys. 11. Wychylenia atomu wzdłuż osi X



Rys. 12. Rotacja atomu wokół osi Z

określiłiśmy CRN, a dzięki temu, typy drgań, w oparciu o metodę obrotu molekuly i wychylenia jej atomów z położenia równowagi. *Spektroskopia Molekularna i Teoria Grup*, stosowana w pracy, stanowi ważny instrument umożliwiający badanie molekuł. W celu pogłębienia wiedzy na temat

*Spektroskopii Molekularnej*, właściwym jest zapoznanie się z Ref. 4 i 5, a matematyczny wgląd w *Teorię Grup* daje Ref. 6. Rozważania zawarte w artykule koncentrowały się na cząsteczkach płaskich o kształcie trójkątnym, lecz łatwo mogą być one zastosowane do innego rodzaju cząsteczek.

**RENISHAW**

apply innovation™

**NAJLEPSZY PRODUKT  
TARGÓW EUROLAB 2017**  
w kategorii: LABORATORYJNA APARATURA POMIAROWA

Szybkie  
obrazowanie  
chemiczne

Stworzony  
dla  
farmacji

Łatwy  
w  
obsłudze

Bogate  
biblioteki  
widm

Protokoły  
PQ/IQ/OQ

## Nowy analizator farmaceutyczny!

### Odkryj system RA802!

Projektuj stałe postaci leku bardziej efektywnie dzięki wykorzystaniu analizatora farmaceutycznego RA802, kompaktowego, stacjonarnego systemu obrazowania Ramana, zaprojektowanego specjalnie na potrzeby przemysłu farmaceutycznego.

- Właściwe i szczegółowe przypisanie informacji chemicznej i fizycznej z rozkładu i wielkości domen substancji leczniczej (API) oraz fizycznej topografii próbki.
- Brak konieczności przygotowania próbek do badań. Możliwość pomiaru próbek stałych i ciekłych.
- Skuteczna analiza próbek chropowatych, o nierównych lub zakrzywionych powierzchniach, takich jak: tabletki, proszki i granule, dzięki technologii **Live Track™**.
- Analiza kilku tabletek jednocześnie bez konieczności interwencji ze strony użytkownika.

**System RA802 sprawia, że analiza staje się prostsza i bardziej skuteczna!**

Więcej informacji znajdziesz na stronie:  
[www.renishaw.com/802](http://www.renishaw.com/802).

Renishaw Sp. z o.o., 02-823 Warszawa, Polska, ul. Osmańska 12  
tel. +48 22 577 11 80, fax +48 22 577 11 81, e-mail: poland@renishaw.com  
[www.renishaw.com](http://www.renishaw.com)

**Literatura**

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

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

[3] J. Hanc, S. Tuleja and M. Hancova, *Symmetries and conservation laws: Consequences of Noether's theorem*, Am. J. Phys. (72) 4, 428 – 433 (2004).

[4] Z. Kęcki, *Podstawy Spektroskopii Molekularnej*, (PWN

SA, Warszawa, 1998), Roz. 3, ss. 110 – 114.

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

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

\* dr Adrian Kamiński – IVY TECH College, 3100 Ivy Tech Dr, Valparaiso, IN 46324, USA  
Phoenix College, 1202 W Thomas Rd, Phoenix, AZ 85013, USA;  
e-mail: matphys1@gmail.com

ZAŁĄCZNIK

Notacja stosowana do określenia typów drgań:

- A – drgania symetryczne ze względu na obrót wokół osi o najwyższej krotności (głównej)
- B – drgania antysymetryczne ze względu na obrót wokół osi o najwyższej krotności (głównej)
- (1) – drgania symetryczne względem osi  $C_2$ , prostopadłej do osi głównej
- (2) – drgania antysymetryczne względem osi  $C_2$ , prostopadłej do osi głównej

# facebook.pl / labportal

Wejdź

i polub  
nas!

