

Øving 10

1) Svar på følgende teorispørsmål:

a) Forklar hva en generell (gross) og en spesifikk (specific) seleksjonsregel er.

En generell seleksjonsregel spesifiserer de generelle egenskapene et molekyl må ha for å være aktiv i et gitt spekter.

En spesifikk seleksjonsregel uttrykker tillatte overganger for molekylet i slike spektere. Regelen uttrykkes med kvantetall eller symmetriegenskaper.

b) I et absorpsjonsspektrum, hva er typiske bølgelengder for lys som gir overganger mellom rotasjon- og vibrasjonstilstander? Hva med overganger mellom elektron-tilstander?

Rotasjonstilstander: Mikrobølger, 10^7 nm

Vibrasjonstilstander: IR, 10^4 nm

Elektron-tilstander: Synlig lys - UV, 100 nm

c) Hva er den generelle seleksjonsregelen for en vibrasjonsovergang (for en mode) i IR-spektroskopi? Hva er den spesifikke seleksjonsregelen?

Generell: Molekylet må ha endring i dipolmomentet, altså: Vibrasjonsmoden må spenne x-, y- eller z- symmetri for å være IR-aktiv.

Spesifikk: $\Delta v = \pm 1$

d) Hva er den generelle seleksjonsregelen for en rotasjonsovergang i mikrobølgespek- troskopi? Bruk seleksjonsregelen på de lineære rotorene H_2 og HCl . Hva er de spesifikke seleksjonsreglene for en lineær rotor?

Den generelle seleksjonsregelen sier at molekylet må ha et permanent dipolmoment. (Altså er det polart)

- Dette betyr at H_2 ikke har rotasjonelt spekter ettersom det er upolart og ikke har dipol.
- HCl er polart og har en dipol, dermed vil det ha et rotasjonelt spekter.

De spesifikke seleksjonsreglene er:

- $\Delta J = \pm 1$, absorpsjon av foton: +1, emisjon: -1. Kommer av at fotoner har angulært moment 1.
- $\Delta M_J = 0, \pm 1$, bevaring av angulært moment.

2) Vi ønsker å bestemme symmetrien til vibrasjonsmodene i hypofluorsyre (HOF).

a) Finn punktgruppen til molekylet (H-O-F). Molekylet er ikke lineært.

Bruker flytskjemaet

Får at HOF har punktgruppe C_s

b) Hvor mange vibrasjonsmoder har dette molekylet?

Molekylet er ikke lineært, dermed vil det ha $3N - 6$ vibrasjonsmoder. Det har ($N =$) 3 atom, dermed er antall vibrasjonsmoder 3.

c) Sett et xyz-koordinatsystem i hver atomkjerne. Dette gir deg 9 koordinater,

$$\{x_H, y_H, z_H, x_O, y_O, z_O, x_F, y_F, z_F\},$$

som spesifiserer kjernenes posisjoner. Bekreft at symmetrien Γ_N til dette settet av koordinater er

$$\Gamma_N = 6 A' \oplus 3 A''.$$

Karaktertabelen til C_s -punktgruppen:

C_s	E	σ_h	
A'	1	1	x, y, R_z
A''	1	-1	z, R_x, R_y

For de ulike aksene i molekylet:

C_s	E	σ_h	
x_H	1	-1	A''
y_H	1	1	A'
z_H	1	1	A'
x_O	1	-1	A''
y_O	1	1	A'
z_O	1	1	A'
x_F	1	-1	A''
y_F	1	1	A'
z_F	1	1	A'

Γ_N vil være den direkte summen av disse, altså:

$$\Gamma_N = 6A' \oplus 3A''$$

d) Trekk fra symmetrien til translasjon Γ_{trans} (x, y, z i karaktertabelen) og rotasjon Γ_{rot} (R_x, R_y, R_z i karaktertabelen) for å bestemme symmetrien til vibrasjonskoordinatene Γ_{vib} :

$$\Gamma_N = \Gamma_{\text{trans}} \oplus \Gamma_{\text{rot}} \oplus \Gamma_{\text{vib}}.$$

Hvilke symmetrier har de tre vibrasjonsmodene til HOF?

Ettersom

$$\Gamma_N = \Gamma_{\text{trans}} \oplus \Gamma_{\text{rot}} \oplus \Gamma_{\text{vib}}$$

Vil

$$\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma_N \ominus \Gamma_{\text{trans}} \ominus \Gamma_{\text{rot}}$$

Fra tabellen vet vi at: $\Gamma_{\text{rot}} = A' \oplus 2A''$ og $\Gamma_{\text{trans}} = 2A' \oplus A''$

Dermed er

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{vib}} &= 6A' \oplus 3A'' \ominus 2A' \ominus A'' \ominus A' \ominus 2A'' \\ \Gamma_{\text{vib}} &= 3A'\end{aligned}$$

Alle de tre vibrasjonsmodene til HOF har A' -symmetri.

Punktgruppen til NH_3 er C_{3v} . Bruk samme strategi som for HOF til å bestemme symmetrien til normalmodene. Hvilke moder er IR-aktive?

Karaktertabelen til C_{3v} :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$\{x, y\}, \{R_x, R_y\}$

- Setter x,y,z-akser på hvert atom i molekylet. Dette gir totalt 12 akser.
- Finner ut hva de ulike symmetrioperasjonene gjør:
 - E gjør ingenting så alle aksene bidrar med 1 til karakteren, totalt 12.
 - C_3 -operasjonene vil rotere x- og y-aksene med $\theta = 120^\circ$. z vil være som før, dermed kan C_3 representeres ved en rotasjonsmatrise:

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- Finner så karakterbidraget til operasjonen ved å summere diagonalelementene i matrisen. Hvilket gir 0.
- For σ_v vil to av H-atomene bytte plass, dermed bidrar de med 0. Ved å velge at f.eks. x-aksen til det gjenværende hydrogenet og nitrogenet ligger i samme plan som speilplanet, vil både x- og z-aksene til begge molekylene være uforandret og totalt bidra med +4, og y-aksene bytte fortegn slik at de bidrar med -2. Totalt er $\chi(\sigma_v) = 2$

Dermed kan tabellen settes opp for å finne symmetriene på samme måte som tidligere, Γ_{3N} er funnet, Γ_{trans} og Γ_{rot} er gitt i tabellen:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$\{x, y\}, \{R_x, R_y\}$
Γ_{3N}	12	0	2	$3A_1 \oplus A_2 \oplus 4E$
Γ_{trans}	3	0	1	$A_1 \oplus E$
Γ_{rot}	3	0	-1	$A_2 \oplus E$
Γ_{vib}	6	0	2	$2A_1 \oplus 2E$

Ved den generelle seleksjonsregelen for vibrasjonsmode i IR-spektroskopi:

NH_3 har normalmodene A_1 og E . A_1 spanner z-symmetri, og E spanner {x,y}-symmetri. De er derfor begge IR-aktive.

Punktgruppen til CH_4 er T_d . I CH_4 er det moder med A_1 -, T_2 - og E-symmetri. Hvilke moder er IR-aktive?

I karaktertabellen til T_d er det kun T_2 som spenner x-,y- eller z-symmetri. (Den spenner alle) Dermed er det kun T_2 -moden som er IR-aktiv.