

קורס ספקטרוסקופיה, תשע"ג

פרופ' רון נעמן

מיפוי תכנים של הרצאה 7

המיפוי נעשה על ידי מירב דינור בהנחיית פרופ' רון בלונדר

תוכן	זמן
למולקולות יש רמות מבודדות וקיימים מעברים, אבל אנחנו לא יודעים אם המעבר מותר או אסור, לא אל כל הרמות מותר לעורר. השאלה במה זה תלוי? ואיזה כלים יש כדי לבדוק את זה?	0:23-0:48
שאלת השאלה בצורה מתמטית- $\psi(x) \in \Phi(x)$ האינטגרל יתן לנו את הסיכוי לעורר ויברצינו את המולקולות מ ψ ל ϕ עבור איזה ψ ו ϕ האינטגרל תמיד שווה 0? מה צריך להתקיים די שהאינטגרל יהיה שווה 0?	1:05-1:39
המכפלה של 3 הפונקציות חייבת להיות אי זוגית ואז האינטגרל יהיה שווה 0 $\int \psi(x) \phi(x) dx$ פונקציה אי זוגית מצב יסוד- פונקציה זוגית סימטרית. מה צריך לקיים ψ כדי שהאינטגרל יהיה שווה 0?	1:44-2:34
המכפלה של 3 הפונקציות חייבת להיות אי זוגית ואז האינטגרל יהיה שווה 0 $\int \psi(x) \phi(x) dx$ פונקציה אי זוגית מצב יסוד- פונקציה זוגית סימטרית. מה צריך לקיים ψ כדי שהאינטגרל יהיה שווה 0?	2:40-3:32
$f(x) = f(-x)$ פונקציה סימטרית, זוגית מכפלה א סימטרית, לכן $\int \psi(x) \phi(x) dx$ צריכה להיות פונקציה זוגית- ואז סה"כ המכפלה אי זוגית והאינטגרל מתאפס.	4:11-5:05
האינטגרל אחראי על הסתברות חוזק המעבר, כדי לדעת אם הוא מתאפס או לא השתמשנו בסימטריה. הסימטריה נובעת מסימטריה שך הפוטנציאל.	5:19-5:54
באיזו פעולה סימטרית השתמשנו? אינברסיה. לקחנו נקודה דרך ראשית הצירים לצד השני $x, -x$ ובדקנו איזה ערכים הם יקבלו בפונקציה.	5:54-6:22
הבעיה שפתרנו היא חד מימדית ולא כל המולקולות הן לינאריות, אבל אפשר להשתמש באותם הכלים. בודקים מה הסימטריה של מולקולה מסוימת וע"פ זה ניתן לקבוע איזה מהמעברים היוברציניים שלה יהיו מותרים, ואיזה אסורים	6:50-7:17
סימטריה- מהן פעולות הסימטריה שאנחנו מכירים? 1. אינברסיה	7:45-7:57
2. זהות- לא לעשות כלום 3. סיבוב- c	8:04-8:53
הסבר ע"י דוגמא- מולקולה של בנזן- שמים נעץ במרכז, מה יקרה אם נסובב את הבנזן ב $360/6 = 60$	8:58-9:35
למולקולת הבנזן יש ציר שנקרא C_6 אפשר לסיבוב גם ב $180^\circ - C_2$ אפשר גם לסיבוב ב $120^\circ - C_3$	9:43-10:53
דוגמא מוחשית להסבר סימטריית הסיבוב: סיבוב של 60° נותן בדיוק את אותו הדבר. ז"א לבנזן יש סימטריה מסוג C_6 מסובבים $360/6$ ומקבלים את אותה הצורה נינתן גם לסיבוב ב 180° ומקבלים את אותה הצורה.	11:06-12:13
C_2 כיון שגם כשנסובבים ב $360/2$ מקבלים בדיוק את אותה מולקולה.	12:27-12:38
C_2, C_3 הם תוצאה של C_6 אבל הן נחשבות פעולות סימטריה נפרדות.	12:38-12:45
סימטריה של דיסק C_∞ $360/1$	13:01-13:22

תוכן	זמן
סימטריות נוספות לדיסק- אפשר להעביר ציר דרך המרכז, וגם להעביר ציר דרך 2 הקודקודים לסובב ב 180° ולקבל את אותה המולקולה	13:29-14:17
כל אלכסון במולקולת הבנזן הוא ציר C_2 בנוסף ניתן להעביר ציר C_2 דרך הצלעות סה"כ $6C_2$	14:31-14:56
איך מבדילים בין הצירים? הציר בעל הסיבוב הכי גבוה – ציר ראשי / מרכזי.	15:17-15:37
אלו הן רוטציות, חשוב להבין: 1. ביאזו זווית מסובבים? 2. ל ציר סיבוב גבוה יש את הכפולות שלו. 3. כמה צירי סיבוב יש 4. מי ציר הסיבוב המרכזי ע"פ ה ח הגבוה ביותר	16:55-17:16
שיקוף- פעולת סימטריה נוספת. מסומן ב σ סוגי שיקוף: σ_v – שיקוף דרך מישור המכיל את ציר הסיבוב המרכזי.	17:19-18:07
לדוגמא בבנזן מהו מישור השיקוף σ_v ? מראה בדוגמא	18:14-18:36
σ_h מישור שיקוף שאנכי לציר המרכזי	18:36-18:55
σ_h דוגמא להמחשה על דיסק מישור השיקוף h מכיל את המולקולה הוא אנכי לציר המרכזי. למולקולת הבנזן יש גם σ_h וגם σ_v שניהם נותנים א אותה תוצאה.	19:54-20:40
σ_g	20:44-20:58
מצייר את מישור σ_g המישור σ_g מכיל את C_6 ציר מרכזי וחוצה בדיוק בין שני צירי C_2 . המישור הוא גם σ_v אבל בנוסף הוא חוצה שני C_2 מאונכים ולכן קיבל שם מיוחד σ_g	21:07-22:05
σ_g הוא סוג של σ_v אבל גם חוצה שני C_2 מאונכים	22:15-22:30
פעולה נוספת אינברסיה- פעולה דימונית, לוקחים כל נקודה ומסתכלים כאשר לוקחים את המרחק לראשית הצירים, לוקחים את אותו המרחק לצד השני ובודקים אם מקבלים את אותו הדבר.	22:38-23:26
במידא אחד זהות ואינברסיה, פעולה נוספת S_n הפעולה כוללת בתוכה סיבוב וגם שיקוף.	23:45-24:27
ציור של דוגמא הממחישה את S_n שני משולשים שמחוברים ב 90°	24:43-25:05
אם מעבירים דרך 2 המשולשים לאורך המשולשים. מה קורה אם מסובבים ב 90° ואח"כ עושים שיקוף? סיבוב לבד לא יביא לאותה התוצאה, אבל סיבוב ואח"כ שיקוף יתן בדיוק את אות התוצאה.	25:13-26:16
$n=4$ הסיבוב הוא ב 90°	26:48-27:00
הדגמה נוספת עם שני פלאפונים מוצלח ומובן!	27:30-27:40
$S_n = C_n * \sigma_h$	29:07-29:29
צריך לשים לב לסדר הפעולות, לא תמיד ניתן להפוך אותם	29:33-29:52
כעת אנחנו יודעים אלו סוגי פעולות יש. מה המשמעות של סימטריה על גוף? מתי יש לו את השימטריה? אם מפעילים על גוף את הסימטריה וחוזרים לאותו המצב סימן שלגוף יש את הסימטריה הזאת. S_n סיבוב ואז שיקוף ב 90° לציר הסיבוב	30:05-30:38
הסברת הסדר ע"פ הנוסחה ϕ C_n חס הפעולה הראשונה שעושים קרובה לפונקציה מימין, ועל התוצאה עושים את הפעולה השניה לכן הכתיבה היא לכאורה הפוכה.	30:50-31:07
למי שיש S_n אין C_n ולא σ_h אבל בהפעלת שניהם חוזרים למצב המקורי.	32:13-32:34
שאלה מהקהל- האם צריכים לדעת את הסימטריה כדי לדעת אם המעברים אסורים או מותרים?	32:53-32:58

תוכן	זמן
תשובה- במימד אחד התשובה פשוטה אבל למולקולת מים שהיא מולקולה פשוטה יש 3 מוקדי ויברציות מי יהיה פעיל ומי לא?	32:58-33:13
הדרך לדעת איזה מעברים מותרים היא דרך הסימטריה של המולקולה בלבד. אם לא מופיעים קוים של ויברציה בספקטרום (שלכאורה היו אמורים להופיע) הסיבה היא סימטריה.	33:13-33:43
מסתכלים על המולקולה, בודקים אילו פעולות סימטריה יש לה ואפשר לקבוע לה חבורת סימטריה. חבורת נקודה- אוסף של כל הפעולות אותן גוף מקיים	34:17-34:43
איזה חבורות נקודה קיימות?	34:43-34:46
אם לגוף יש רק סימטריה מסוג C_n אז חבורת הסימטריה תהיה C_n מדוע זה חשוב? כיון שזה לא משנה מי המולקולה ומה האטומים המרכיבים אותה, ברגע שמוגדרת חבורת הסימטריה שלה מוגדרות אוטומטית הויברציות המותרות.	35:02-36:18
C_{nv} חבורת סימטריה שיש לה סיבוב וגם שיקוף ורטיקלי (דרך מישור המכיל את ציר הסיבוב המרכזי $C_n + \sigma_v$)	37:20-37:48
$D_n = C_n + nC_2$ (n הוא גם ציר הסיבוב המרכזי וגם מספר צירי הסיבוב המאונכים לציר המרכזי)	38:37-38:49
$C_{nh} = C_n + \sigma_h$	39:01-39:11
$D_{nh} = C_n + nC_2 + \sigma_h + n\sigma_v$	39:35-40:15
חזרה על ההגדרה של D_{nh}	40:26-40:51
ככל שיותר פעולות סימטריה קיימות לאותו הגוף זה יורת קל. בנזן מקיים את D_{nh}	41:27-42:21
כמה σ_v יש בבנזן? 6 מישורי שיקוף שמכילים את הציר הראשי.	43:09-43:39
σ_h σ_v σ_d (עוברים דרך הצלעות)	44:08-44:41
מולקולת מים H_2O ציור על הלוח, מה חבורת הסימטריה של מולקולת מים? אילו פעולות סימטריה יש לה?	46:21-47:10
C_{2v} שיקוף, שני מישורי שיקוף שניהם מכילים את ציר הסיבוב המרכזי.	47:13-47:40
C_{2v} זו חבורת הנקודה של המים. הסבר עם הדגמה ע"י טושים, מראה את C_{2v}	47:58-48:29
מצייר את 2 צירי השיקוף על הלוח	49:12-49:19
הגדרה של $C_{nv} = C_n + n\sigma_v$	49:42-49:51
C מסדר n ואותו n למספר מישורי שיקוף	50:00-50:12
אינברסיה מבחינת סימטריה, לא עושה כלום אם מפעילים אותה, מקבלים את אותו דבר. $I_s(x)=s(x)$ פונקציה סימטרית $I_a(x)=-A(X)$ פונקציה אסימטרית	50:52-51:42
אם מפעילים אינברסיה על פונקציה אסימטרית מקבלים -	51:51-52:07
הסבר מפורט בשלבים על הפעלת האינברסיה בגלל שהפונקציה סימטרית $I_s(x)=s(-x)=s(x)$	52:39-52:56
מרחבים וקטורים- את כל הפונקציות ניתן לפרוס לסימטריות ואנטי סימטריות ועל כולם להפעיל את האינברסיה. בדיוק אותו דבר קיים גם לגבי חבורת סימטריה אחרות. פעולות סימטריה בבעיה חד מימדית, ואינברסיה e זהות	53:03-53:57
בודקים את שתי פעולות הסימטריה על פונקציה סימטרית ואנטי סימטרית. אם מקבלים את אותו הדבר מסמנים 1 ואם את ההיפך מסמנים -1	54:09-54:41

תוכן	זמן
Character table הטבלה מתארת איך הבסיס מתנהג תחת כל פעולות הסמטריה השייכות לאותה חבורה.	54:44-55:47
הבסיס לא נבחר סתם, בבסיס זה שום פעולת סימטריה לא מערבבת את a ו s	55:51-56:16
הסבר לגבי משמעות האי ערבוב	56:19-56:30
אם לוקחים פונקציה כלשהיא שהיא קומבינציה של פונקציה סימטרית ואנטי סימטרית אינברסיה לא תתן את אותה הפונקציה אלא קומבינציה לינארית אחרת. הבסיס שנבחר הוא בלתי פריק, לא ניתן לפרק אותו לפונקציות יותר פשוטות.	56:40-57:15
אפשר לבחור $a+s$ ו $a-s$ אבל זה עירבוב של הפונקציות וזה ייצור תוצאה לא נוחה.	57:59-58:11
מה ניתן להגיד על הפונקציות $A1S$ ו $A2A$? מה האינטגרל בניהם? האינטגרל בניהם הוא 0 אם הפונקציות שייכות להצגות שונות.	58:24-59:15
זו דרך נוספת להגיד שהאינטגרל של פונקציה סימטרית ואנטי סימטרית הוא 0 הן שייכות להצגות שונות.	59:15-59:29
מולקולת מים, מה מספר הפעולות? אנחנו רוצים לבנות טבלה למים ולכל גוף ששייך לחבורת הסימטריה $C2V$	59:36-1:00:01
ציור של הטבלה על הלוח	1:00:07-1:00:21
קודם בודקים אילו פעולות סימטריה מותרות, ואח"כ איזה בסיס נוח.	1:00:39-1:00:43
הגדרת המישורים v ו v'	1:00:51-1:1:06
צריך למוצא בסיס טוב, בסיס שנוח לעבוד איתו.	1:01:29-1:01:55
מגדירים מערכת צירים, ציר סיבוב מכיל את Z .	1:02:05-1:02:19
אנחנו מחפשים בסיס נוח שכל 4 הפעולות לא יערבבו אותם.	1:01:29-1:01:49
הפונציה הראשונה- על שני המימנים יש חץ בכיוון Z , מה קורה כשמפעילים עליה e ? כלום ולכן מסמנים 1. מה המשמעות של כיוון Z על כל אחד מהאטומים? למים יש 3 אטומים ולכן $3 * 3 = 9$ דרגות חופש	1:02:58-1:03:47
9 ד"ח וקיימות כל האפשרויות בין דרגות החופש. במצב Z כשכל האטומים זזים בכיוון Z ניתן להגדיר זאת כטרנסקציה של המולקולה בכיוון Z	1:04:00-1:04:31
מה קורה למצב Z ב e ? לא קורה כלום מה קורה למצב Z תחת $C2$? לא קורה כלום, לכן מסמנים ב 1	1:04:49-1:05:12
מה קורה למצב Z תחת Cv ? כלום. מסביר מה קורה בשיקוף של v המימנים מתחלפים ז"א שכלום לא משתנה. וכך גם תחת v'	1:05:20-1:05:41
הדגמה נוספת על מישורי השיקוף- מובנת וברורה	1:06:24-1:06:25
הבחירה של המצב היתה טובה כיון שלא התקבל עירבוב תחת שום פעולה, לא התקבלה פונקציה אחרת.	1:07:07-1:07:18
מספר ההצגות הבלתי פריקות הן כמספר הפעולות	1:08:01-1:08:05
פונקציה נוספת (מצב נוסף) וקטור בכיוון X כל האטומים זזים בכיוון $X = e \cdot X$ מה קורה ב $C2$ כשמסובבים?	1:08:23-1:08:58
הדגמה של הפעולה על הפונקציה. לאחר הפעולה הוקטורים של X פונים לכיוון ההפוך צריך לסמן -1	1:09:15-1:09:39
הסבר והדגמה נוספת ברורה מאוד $C2$ על הפונקציה X	1:10:06-1:10:37

תוכן	זמן
מה קורה לבסיס X כשעושים שיקוף ס? ס שיקוף במישור שחוצה את הלוח	1:11:08-1:11:26
כאשר ס פועל במצב X לא קורה כלום ז"א 1	1:11:36-1:11:48
מה קורה ב ס? הסבר והדגמה. מקבלים את הפונקציה ההפוכה -1	1:12:24-1:12:40
מה קורה לבסיס Y? (בסיס חדש) בהפעלת C2 -1 סיבוב משנה כיוון (הדגמה + הסבר) בהפעלת ס משתנה -1 ובהפעלת ס לא משתנה 1	1:14:36-1:15:31
בגלל שמתעסקים עם מולקולות יש יותר ד"ח, הבסיס יותר גדול. ככל שיש יותר ד"ח צריך יותר מצבים ויש יותר פעולות סימטריה.	1:15:31-1:15:59
בסיס קצת מוזר, מימן אחד פונה ל X והמימן השני פונה ל -X החמצן כלום	1:16:31-1:16:46
ד"ח זו היא של סיבוב זו דרגת חופש של רוטציה.	1:16:56-1:16:59
הרוטציה מסומנת Rz רוטציה סביב ציר Z	1:17:07-1:17:09
מה קורה כשמפעילים C2?	1:17:23-1:17:25
האם כיוון הסיבוב ישתנה בהפעלת C2? לא אין שינוי. מה קורה אם נעשה שיקוף – יסתובב הפוך -1 ושיקוף שציר השני? גם -1	1:17:29-1:17:52
הדגמת הפעולות עם טושים,	1:18:06-1:18:40
הדגמה נוספת על הפעולה ס	1:19:11-1:19:50
לא הוכחנו שזה בסיס שלם. קבלנו בסיס לא פריק 4 פונקציות כל אחת תחת פעולות הסימטריה לא מתערבבת. לא בכל המקרים יהיה ניתן למצוא בסיס בלתי פריק, לפעמים יש פונקציות שתחת אחת הפעולות הן מתערבבות	1:20:50-1:20:56
המשמעות של "מעורבות" על בסיס שנבחר ל C2v כל פעולה שנעשתה על הבסיס נתנה תמיד או 1 או -1 לפעמים קורה שבחורים בסיס והפעולה שנעשית עליו לא מחזירה אותו לאותו מצב אלא לקומבינציה בין 2 בסיסים	1:21:02-1:21:37
מולוקולה של 4 אטומים טטראהדר 12 דרגות חופש, זה קצת יותר מסובך.	1:25:16-1:26:05
בטבלאות של הבסיסים האלו לא תמיד נראה רק 1 ו -1 יש מצבים (דוגמאות על הלוח) שבהם הפעלת פעולה על בסיס לא נותנת את אותה התוצאה ולא תוצאה הפוכה אלא קומבינציה	1:28:07-1:28:56
דוגמא(על הלוח) טבלת תכונות שבה ניתן לראות שיש גם בסיסים לא פריקים, וגם בסיסים שלא ניתן להפריד אותם, אלא הם נכתבים ביחד.	1:29:36-1:30:06
מסביר את הטבלה בהשוואה לטבלה של המים. מרחב דו מימדי דורש 2 וקטורים כדי לתאר אותו ש/ני הוקטורים יוצרים מרחב סגור ולכן שניהם נדרשים ע"מ לתאר את כל הפעולות.	1:30:06-1:31:43
משפט חשוב!!! לא ניתן ע"י הסתכלות בספקטרום להבין את המעברים כי ספקטרום מכיל אלפי קווים. צריך קודם לבדוק את הסימטריה ולהבין מהם המעברים האפשריים ע"פ הסימטריה.	