



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Ενότητα 7 Συμμετρία

Δημήτρης Κονταρίδης
Αναπληρωτής Καθηγητής

Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Βιβλιογραφία

1. **ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ**
P.W. Atkins, J. De Paula
(Atkins' Physical Chemistry, 9th Edition, 2010)
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014
2. **ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ**
Στέφανος Τραχανάς
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2012
3. **ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ**
Φ. Νταής
Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2001
4. **PHYSICAL CHEMISTRY: A Molecular Approach**
D.A. McQuarrie, J.D. Simon
University Science Books, Sausalito, California, 1997
5. **PRINCIPLES OF PHYSICAL CHEMISTRY**, 2nd Edition
H. Kuhn, H.-D. Forsterling, D.H. Waldeck
John Wiley & Sons, Inc., 2000

7

Συμμετρία

Εισαγωγή

Στην ενότητα αυτή μελετώνται η **συμμετρία**, οι **δονήσεις** και τα **φάσματα υπερύθρου** των πολυατομικών μορίων.

Οι βασικές αρχές της φασματοσκοπίας υπερύθρου που συζητήθηκαν για τα διατομικά μόρια ισχύουν και για τα πολυατομικά μόρια.

Επειδή η εμφάνιση και η ερμηνεία του φάσματος υπερύθρου ενός πολυατομικού μορίου εξαρτώνται από την ενδεχόμενη ύπαρξη συμμετρίας στο υπό εξέταση μόριο, είναι απαραίτητο να μελετηθεί πρώτα η **συμμετρία των μορίων**.

Στη συνέχεια, θα γίνει συνοπτική αναφορά στη **θεωρία ομάδων** και στους **πίνακες χαρακτήρων**, οι οποίοι χρησιμεύουν στην ερμηνεία των φασμάτων των πολυατομικών μορίων.

Συμμετρία

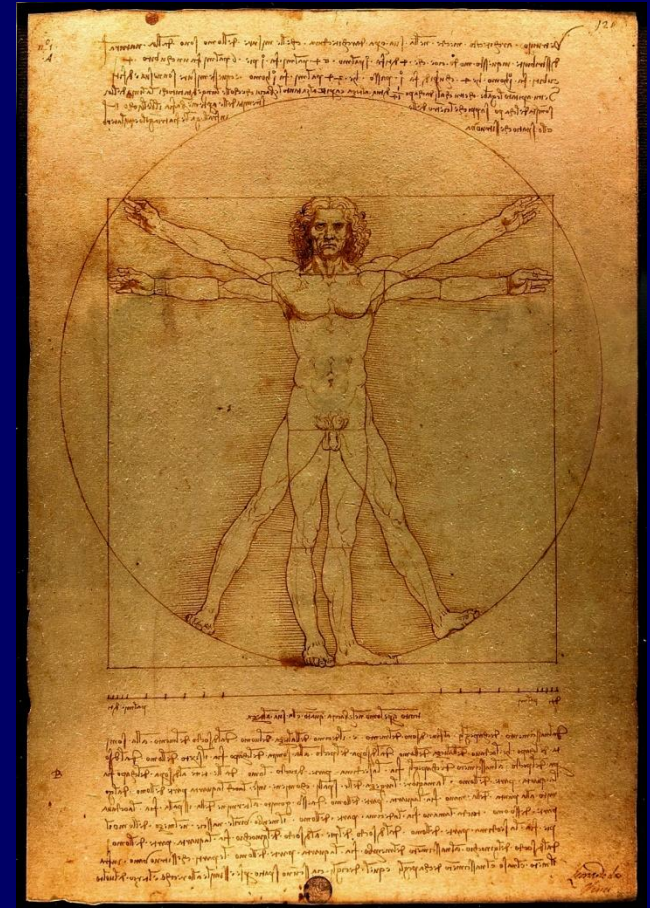
Τι είναι συμμετρία;

Ο όρος υποδηλώνει μια αντιστοιχία ή αναλογία μεταξύ διαφόρων τμημάτων ενός αντικειμένου.

[Image.url](#)



[Image.url](#)



Συμμετρία

Τι είναι συμμετρία;

Ο όρος υποδηλώνει μια αντιστοιχία ή αναλογία μεταξύ διαφόρων τμημάτων ενός αντικειμένου.

[Image.url](#)



[Image.url](#)



Συμμετρία

Στην **τέχνη**, η συμμετρία γενικά υποδηλώνει την ισορροπία μεταξύ τμημάτων τα οποία δεν είναι απαραίτητα ίδια αλλά παρόμοια.

Image.url



Συμμετρία

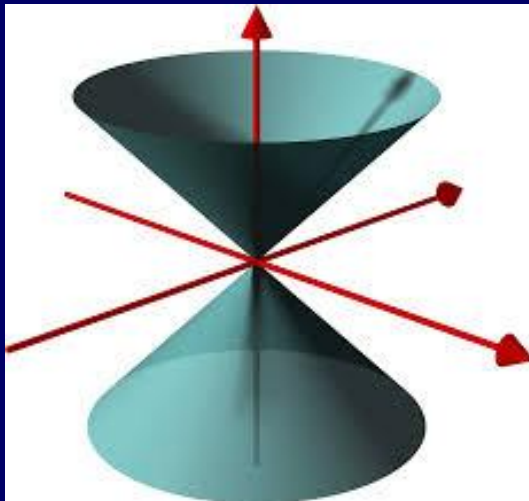
Στη **βιολογία**, η συμμετρία ορίζεται σαν την αντιστοιχία μεταξύ τμημάτων ενός ζωντανού οργανισμού, όπως μεταξύ του δεξιού και του αριστερού μισού του ανθρώπινου σώματος.

Στα **μαθηματικά**, ο όρος χρησιμοποιείται για να περιγράψει σχήματα τα οποία δε φαίνεται να αλλάζουν όταν περιστρέφονται, όταν ανακλώνται σε κάτοπτρο ή όταν αντιστρέφονται.

Image.url



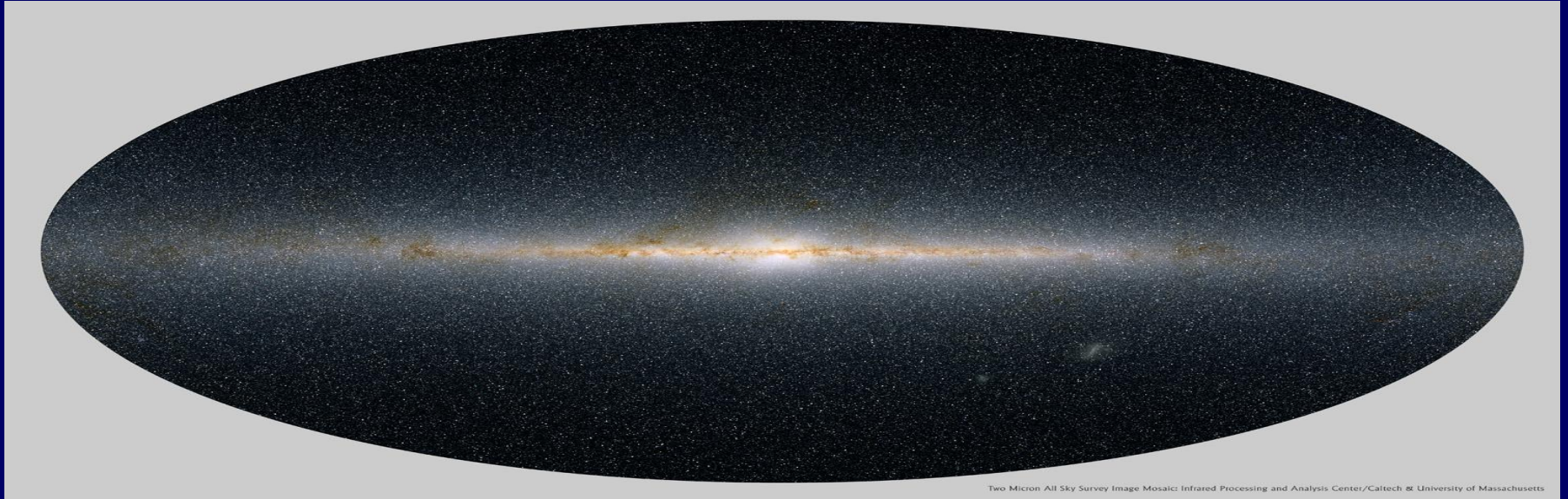
Image.url



Συμμετρία

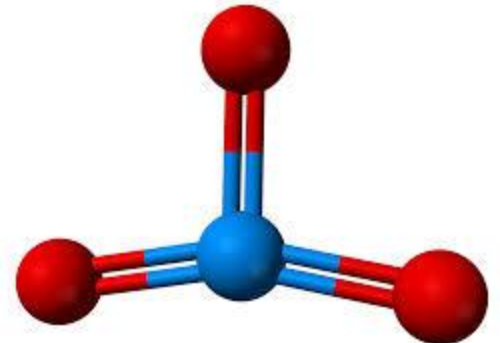
Η συμμετρία υπάρχει παντού γύρω μας, τόσο στο μακρόκοσμο όσο και στο μικρόκοσμο.

[Image.url](#)



[Image.url](#)

Συμμετρία παρουσιάζουν τα **μόρια** χημικών ενώσεων και τα μοριακά ιόντα.

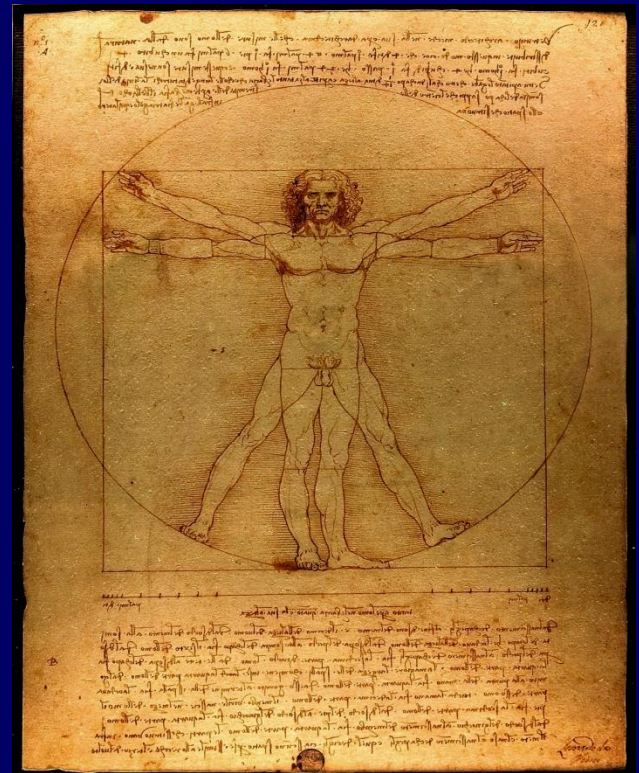


Στοιχεία και διεργασίες συμμετρίας

Τι είναι αυτό που χαρακτηρίζει τη συμμετρία των αντικειμένων;

[Image.url](#)

Η συμμετρία χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη ορισμένων γεωμετρικών οντοτήτων, όπως μια **γραμμή**, ένα **επίπεδο** ή ένα **σημείο**, τα οποία βρίσκονται εντός του αντικειμένου, ως προς τα οποία μπορούν να εφαρμοστούν μια ή περισσότερες **διεργασίες** συμμετρίας.



Η γραμμή, το επίπεδο και το σημείο ονομάζονται **στοιχεία συμμετρίας**.

Με τον όρο **διεργασία συμμετρίας** εννοούμε την κίνηση του αντικειμένου ως προς ένα στοιχείο συμμετρίας με τέτοιο τρόπο, ώστε μετά την εκτέλεση της κίνησης κάθε σημείο του αντικειμένου να **συμπίπτει** με ένα ισοδύναμο σημείο του αντικειμένου.

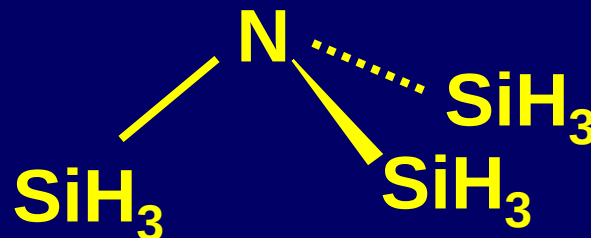
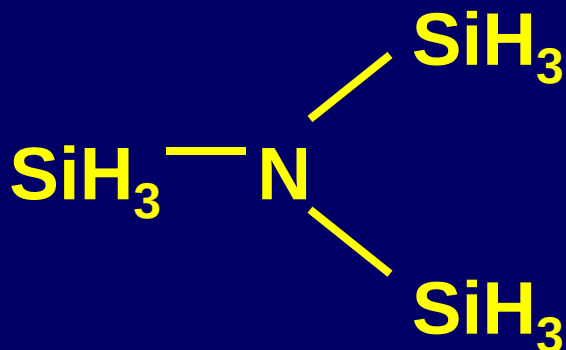
Στοιχεία και διεργασίες συμμετρίας

Μετά την εκτέλεση μιας διεργασίας συμμετρίας, ο νέος προσανατολισμός του αντικειμένου είναι **μη διακριτός**, δηλαδή είναι **ισοδύναμος** με τον αρχικό προσανατολισμό.

Όσον αφορά την μελέτη της δομής των μορίων, η συμμετρία μας βοηθά, για παράδειγμα:

Να ξεχωρίσουμε το $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ από το $\text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{NHSiH}_3$
και το $\text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{SiH}_2\text{NH}_2$

Επίσης φανερώνει εάν το $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ είναι επίπεδο ή έχει σχήμα πυραμίδας

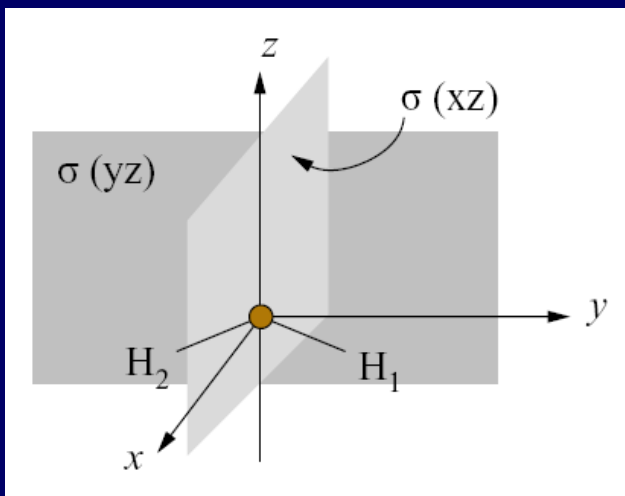


Στοιχεία και διεργασίες συμμετρίας

Το μη γραμμικό μόριο του νερού περιέχει δύο **ισοδύναμα** μεταξύ τους άτομα υδρογόνου, με την έννοια ότι η ανταλλαγή των θέσεών τους δεν επιφέρει μεταβολή στις φυσικές ή χημικές ιδιότητες του μορίου.

Ένα επίπεδο **xy** κάθετο στη διαφάνεια, τέτοιο ώστε να διχοτομεί τη γωνία **H – O – H**, χωρίζει το μόριο σε δύο τμήματα, τα οποία έχουν σχέση ειδώλου προς αντικείμενο.

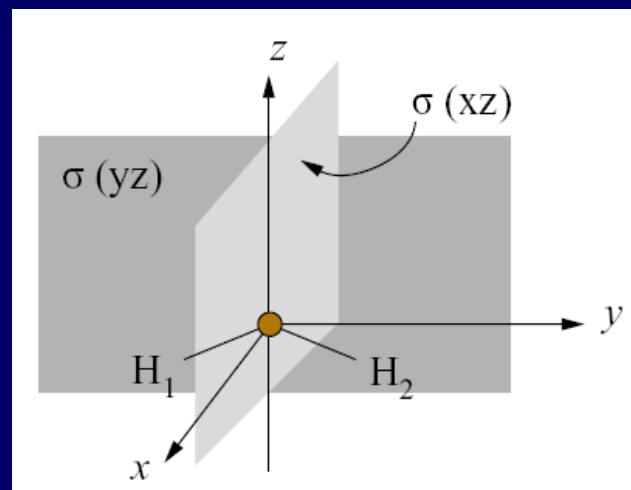
[Images.url](#)



$\sigma(xz)$



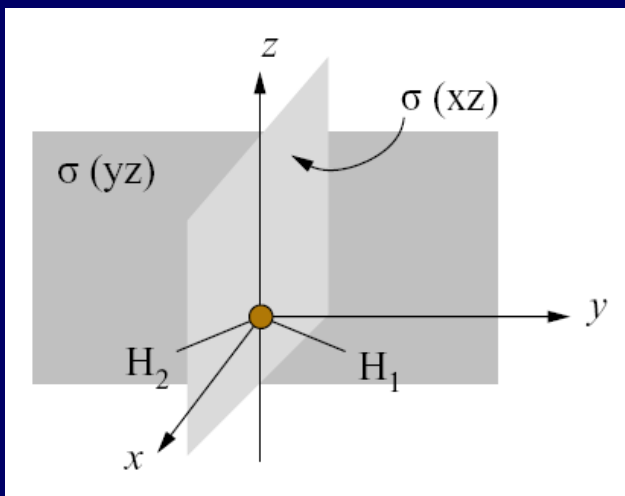
[Images.url](#)



Στοιχεία και διεργασίες συμμετρίας

Το επίπεδο συμμετρίας ή **επίπεδο κατοπτρισμού** είναι το *στοιχείο συμμετρίας* του μορίου και ο **κατοπτρισμός** είναι η *διεργασία συμμετρίας*, η οποία οδηγεί σε ισοδύναμο (μη διακριτό) προσανατολισμό.

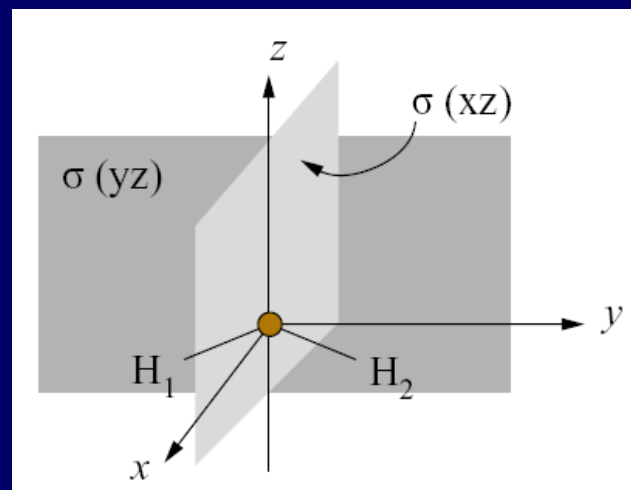
[Images.url](#)



$\sigma(xz)$



[Images.url](#)

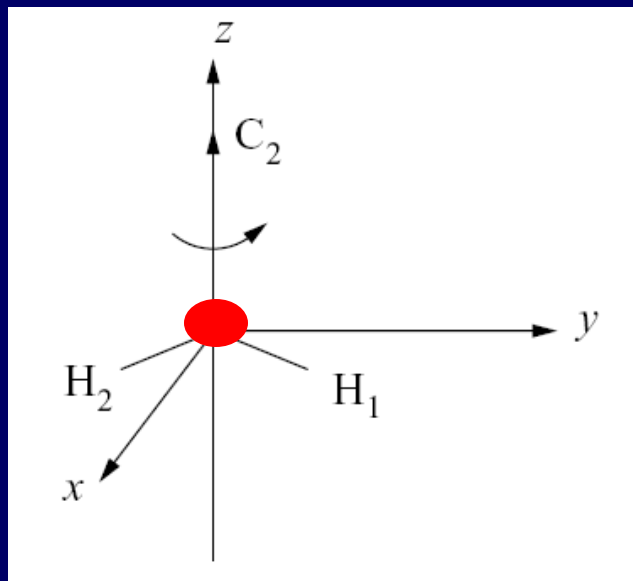


Στοιχεία και διεργασίες συμμετρίας

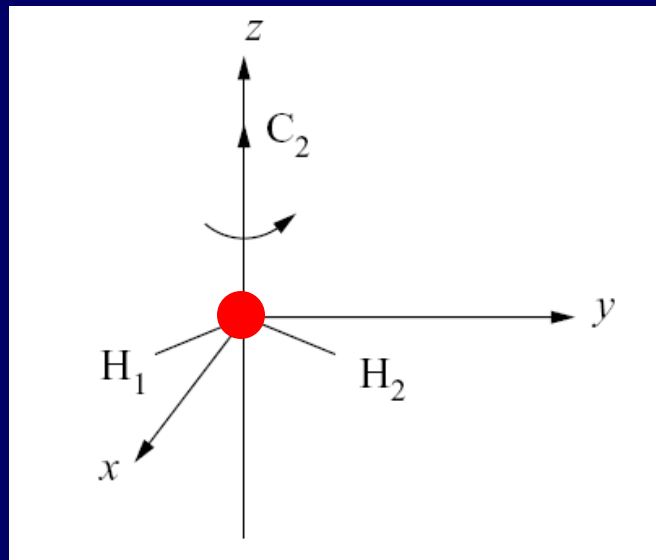
Το μόριο μπορεί επίσης να περιστραφεί γύρω από τον άξονα ***z*** κατά 180° κατά τη φορά των δεικτών του ρολογιού.

Ο νέος προσανατολισμός είναι πάλι **ισοδύναμος** με τον αρχικό.

Το νέο στοιχείο συμμετρίας είναι ο **άξονας περιστροφής** και η διεργασία συμμετρίας είναι η **περιστροφή κατά 180°** .



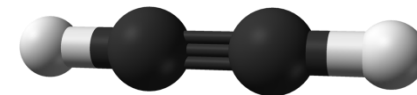
***C*₂**
180°



Στοιχεία και διεργασίες συμμετρίας

[Image.url](#)

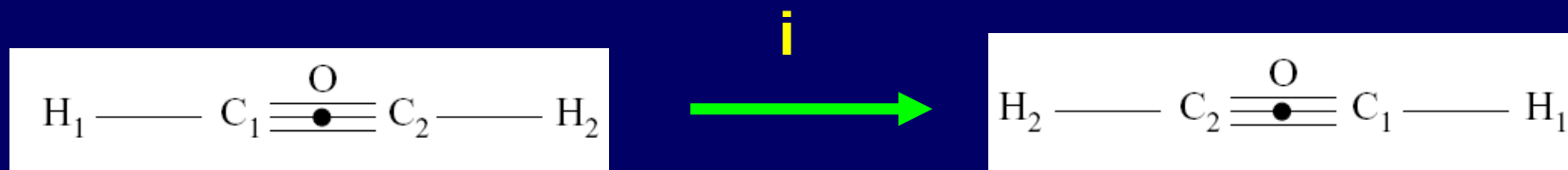
Στο γραμμικό μόριο του ακετυλενίου, τα δύο άτομα άνθρακα και τα δύο άτομα υδρογόνου είναι ισοδύναμα.



Το **κέντρο** του μορίου είναι ένα σημείο O, το οποίο βρίσκεται ακριβώς στη μέση του δεσμού C≡C.

Εάν μετακινήσουμε το υδρογόνο **H₁** ως προς το κέντρο O σε ίση απόσταση με την αρχική και πάνω στον άξονα του μορίου, αυτό θα έλθει στη θέση του υδρογόνου **H₂**. Με τον ίδιο τρόπο, **αναστρέφονται** και τα υπόλοιπα άτομα του μορίου.

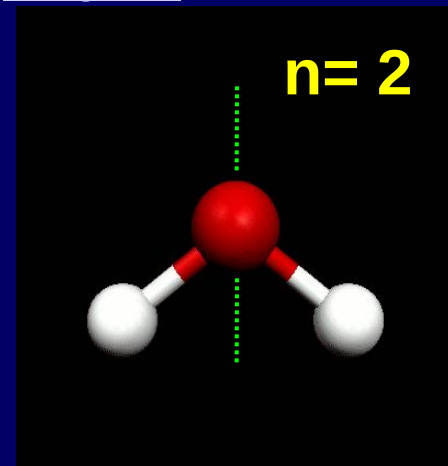
Το στοιχείο συμμετρίας του μορίου στην περίπτωση αυτή είναι το **κέντρο συμμετρίας** (O) και η διεργασία συμμετρίας είναι η **αναστροφή**.



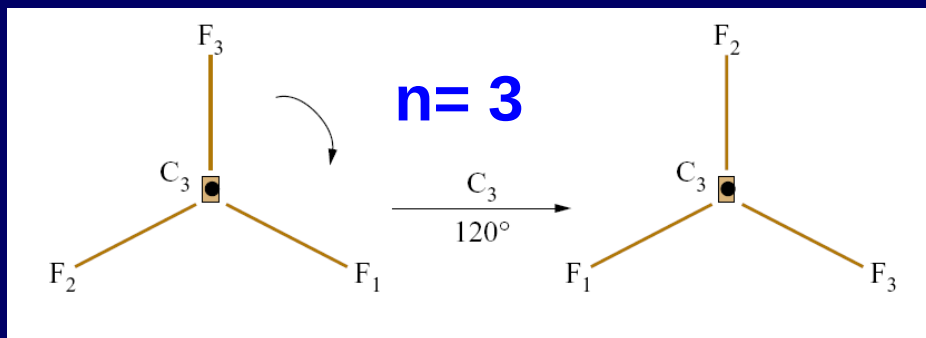
Άξονες περιστροφής

Είδαμε ότι στο μόριο του H_2O , η γωνία περιστροφής ήταν 180° .

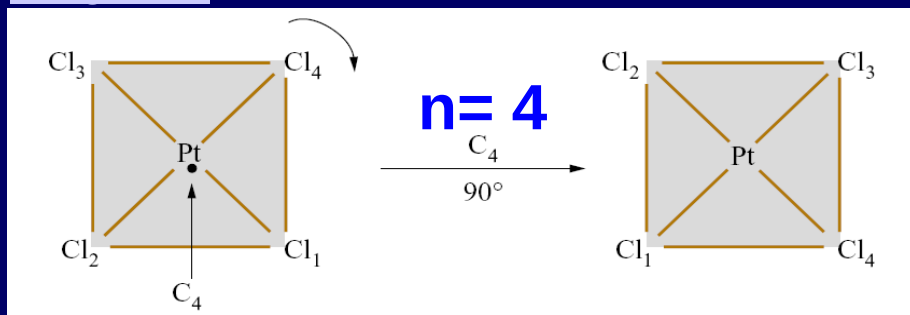
[Image.url](#)



Στο επίπεδο τριγωνικό μόριο BF_3 η γωνία περιστροφής είναι 120°



Στο επίπεδο τετραγωνικό μόριο PtCl_4^{2-} η γωνία περιστροφής είναι 90°



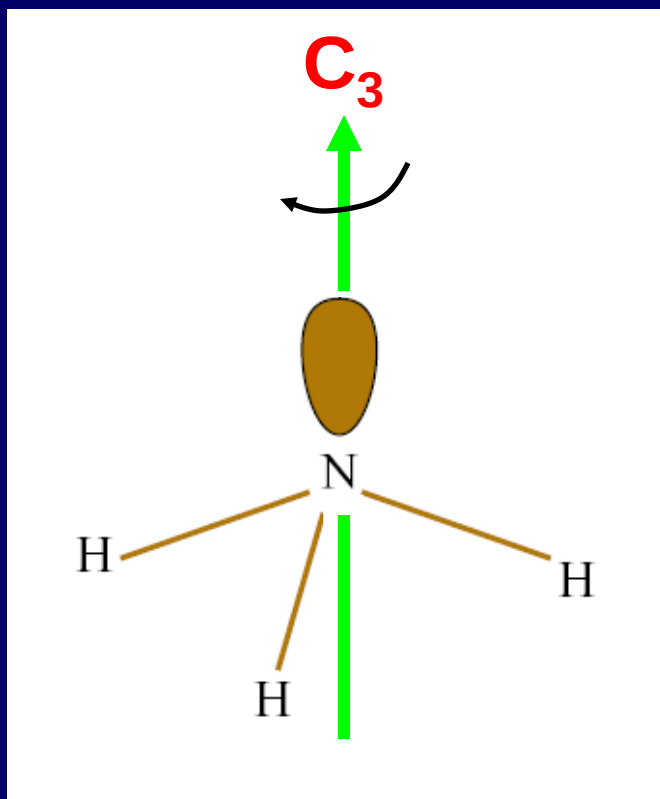
Γενικά, ο άξονας περιστροφής συμβολίζεται με C_n και η γωνία περιστροφής είναι ίση με $360^\circ/n$, όπου n ακέραιος αριθμός, ο οποίος συμβολίζει την τάξη περιστροφής.

Η **τάξη περιστροφής** εκφράζει τον αριθμό των περιστροφών, οι οποίες οδηγούν στον αρχικό προσανατολισμό του μορίου.

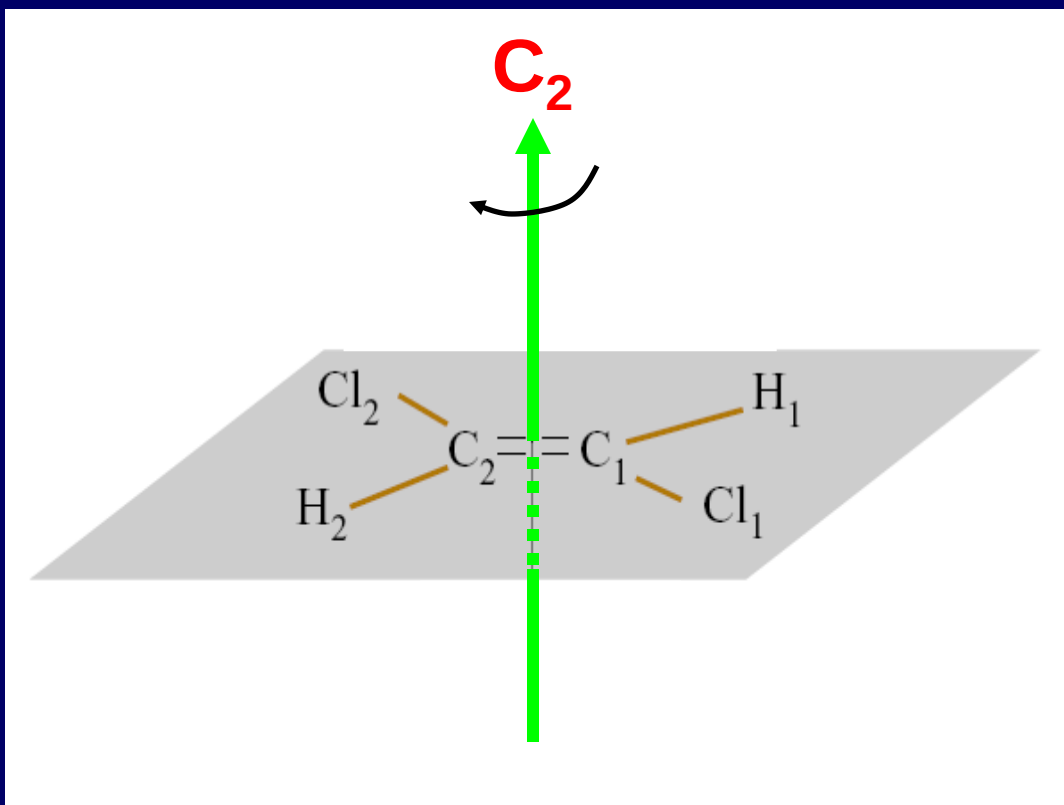
Άξονες περιστροφής - Παράδειγμα

Ποιοί είναι οι άξονες περιστροφής στα μόρια της **αμμωνίας** και του **trans-1,2-διχλωροαιθυλενίου**;

[Image.url](#)



[Image.url](#)



Άξονες περιστροφής

Ένα μόριο μπορεί να έχει **περισσότερους** από έναν άξονες περιστροφής της ίδιας ή διαφορετικής τάξης.

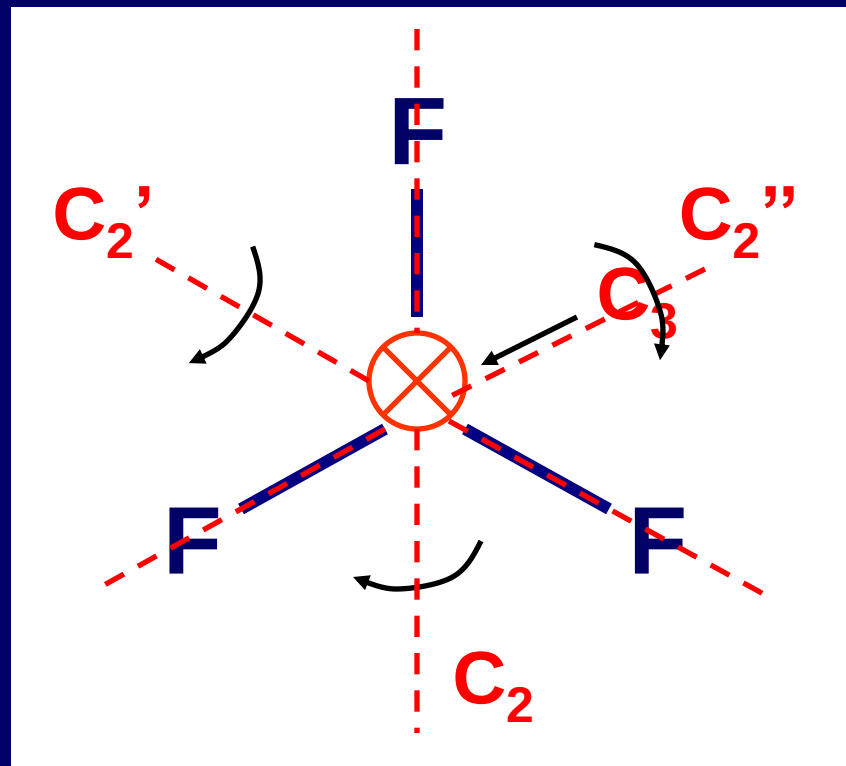
Πόσους άξονες περιστροφής έχει το μόριο **BF₃**;

Υπάρχει ένας άξονας τρίτης τάξης

C₃

Υπάρχουν τρεις άξονες δεύτερης τάξης

C₂, C₂', C₂''



Άξονες περιστροφής

Ένα μόριο μπορεί να έχει **περισσότερους** από έναν άξονες περιστροφής της ίδιας ή διαφορετικής τάξης.

Πόσους άξονες περιστροφής έχει το μόριο PtCl_4^{2-} ;

Υπάρχει ένας άξονας

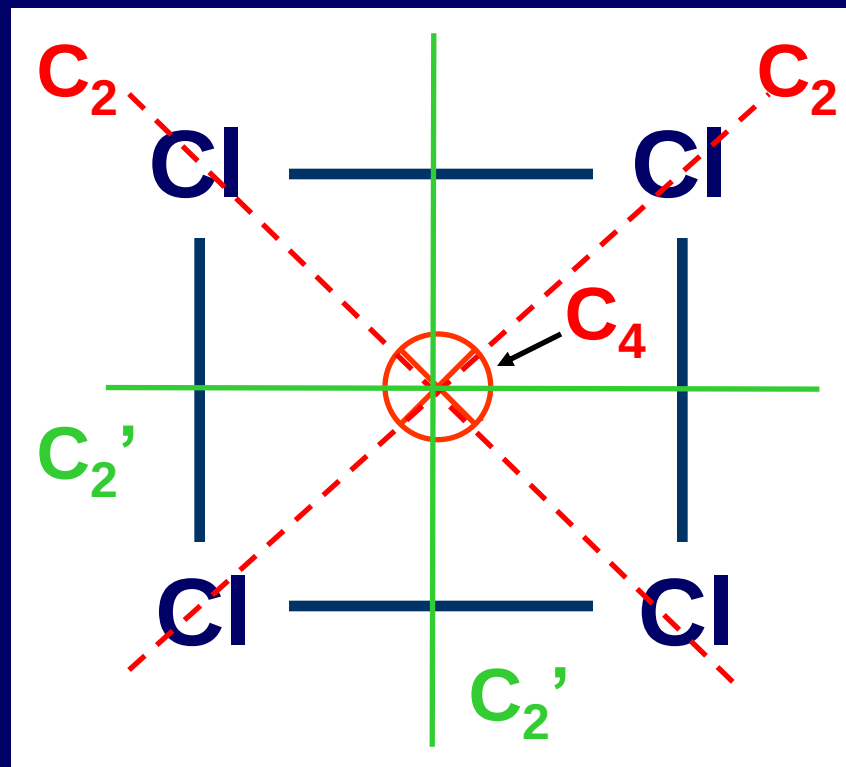
C_4

Υπάρχουν δύο άξονες

C_2

Υπάρχουν δύο άξονες

C_2'



Άξονες περιστροφής

Υπάρχει περίπτωση η τάξη ενός άξονα περιστροφής να είναι **αόριστη**, όπως συμβαίνει με όλα τα γραμμικά μόρια.

Ένας τέτοιος άξονας με απειροστή τάξη συμβολίζεται με



Η περιστροφή γύρω από τον άξονα, ο οποίος συμπίπτει με το δεσμό του μορίου, δίνει **άπειρους** μη διακριτούς προσανατολισμούς για περιστροφές του μορίου σε γωνίες από 0° έως 360° .

Άξονες περιστροφής - Παράδειγμα

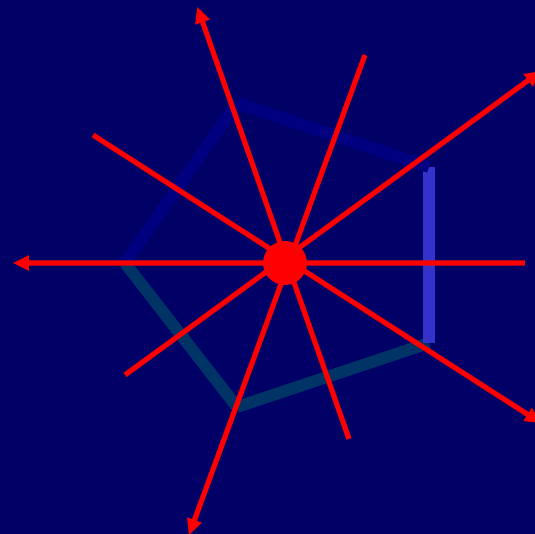
Να προσδιοριστούν οι κύριοι και δευτερεύοντες άξονες περιστροφής ενός κανονικού πενταγώνου.

Υπάρχει ένας κύριος άξονας

C_5

Υπάρχουν πέντε ισοδύναμοι
δευτερεύοντες άξονες

C_2



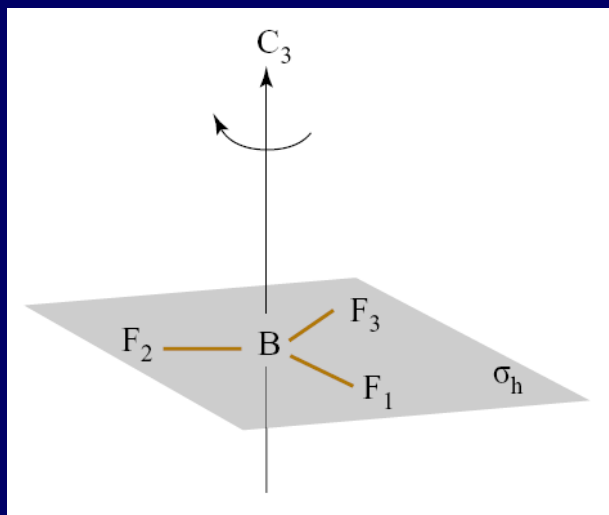
Άξονες περιστροφής κανονικού
πενταγώνου

Επίπεδα κατοπτρισμού

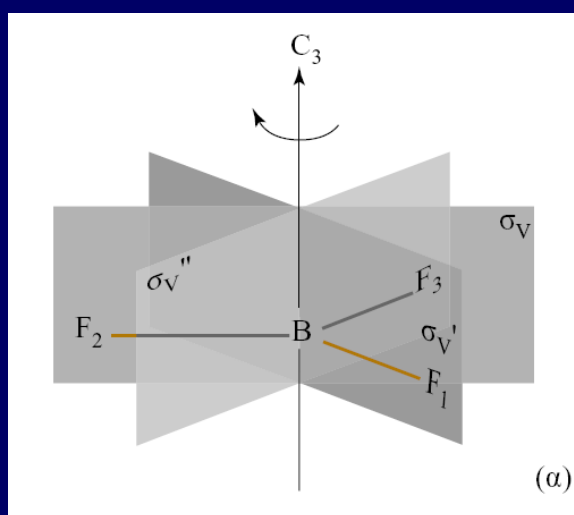
Υπάρχουν τρία είδη επιπέδων κατοπτρισμού

- Το **οριζόντιο επίπεδο**, το οποίο είναι πάντα κάθετο στον κύριο άξονα περιστροφής
- Το **κάθετο επίπεδο**, το οποίο περιλαμβάνει τον κύριο άξονα περιστροφής και είναι κάθετο προς το οριζόντιο επίπεδο (εάν υπάρχει), και
- Το **διεδρικό επίπεδο**, το οποίο περιλαμβάνει τον κύριο άξονα περιστροφής και διχοτομεί τη γωνία που σχηματίζουν δύο δευτερεύοντες άξονες C_2 .

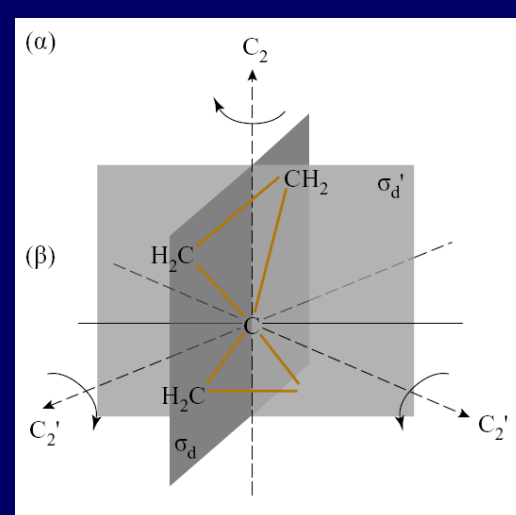
Εικόνα1



Εικόνα2



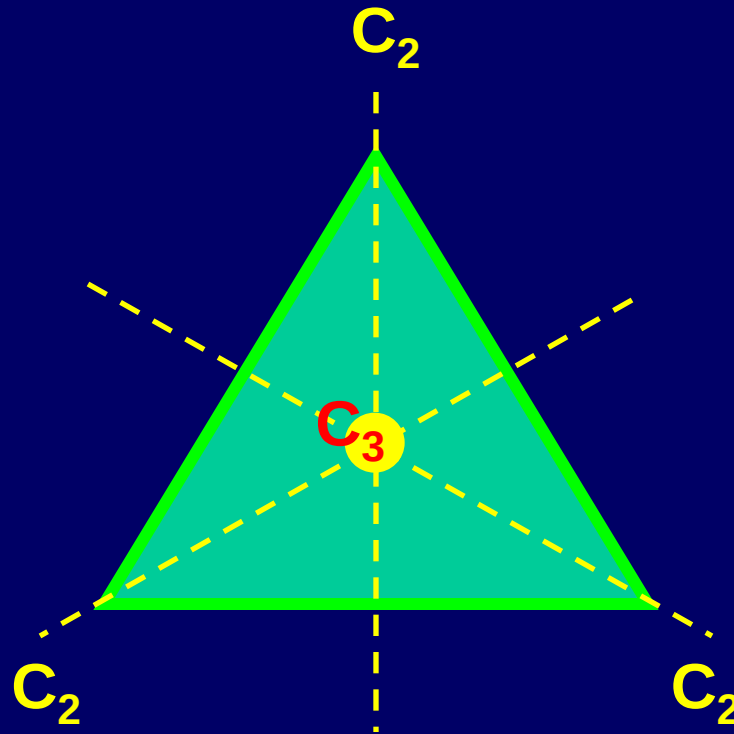
Εικόνα3



Επίπεδα κατοπτρισμού - Παράδειγμα

Να προσδιοριστούν τα επίπεδα κατοπτρισμού ενός ισοπλεύρου τριγώνου.

Υπάρχουν **3 ισοδύναμα** επίπεδα κατοπτρισμού σ_v , τα οποία περιλαμβάνουν τον κύριο άξονα C_3 και διέρχονται δια των δευτερευόντων αξόνων C_2 .

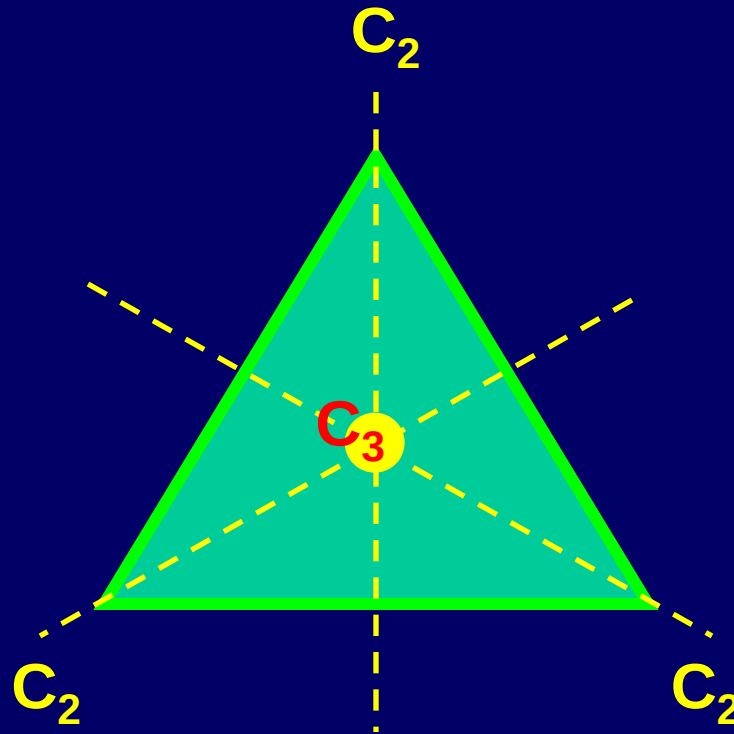


Επίπεδα κατοπτρισμού ενός
ισοπλεύρου τριγώνου

Επίπεδα κατοπτρισμού - Παράδειγμα

Επειδή διχοτομούν τη γωνία μεταξύ δύο αξόνων C_2 , μπορεί να θεωρηθούν και ως **διεδρικά επίπεδα συμμετρίας**.

Υπάρχει επίσης οριζόντιο επίπεδο, σ_h , το οποίο ταυτίζεται με το επίπεδο του τριγώνου.



Επίπεδα κατοπτρισμού ενός
ισοπλεύρου τριγώνου

Άξονες στροφοκατοπτρισμού

Οι άξονες στροφοκατοπτρισμού είναι σύνθετοι, και υποδηλώνουν δύο **αυτοτελείς διαδοχικές διεργασίες** συμμετρίας:

α) Περιστροφή γύρω από άξονα περιστροφής

β) Κατοπτρισμό σε οριζόντιο επίπεδο

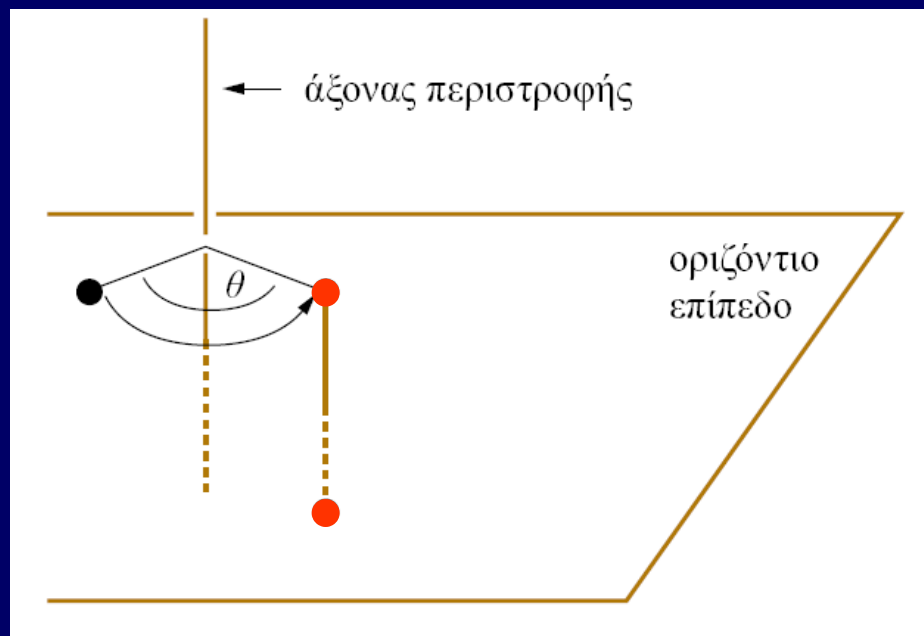
Οι άξονες στροφοκατοπτρισμού συμβολίζονται με

S_n

όπου **n** είναι η τάξη του άξονα.

Υπάρχουν μόρια τα οποία μπορεί να έχουν άξονα στροφοκατοπτρισμού, **χωρίς** όμως να έχουν ως στοιχεία συμμετρίας κύριο άξονα περιστροφής ή οριζόντιο επίπεδο ή και τα δύο μαζί.

Εικόνα4



Άξονας στροφοκατοπτρισμού και διεργασία περιστροφή - κατοπτρισμός

Άξονες στροφοκατοπτρισμού - Παράδειγμα

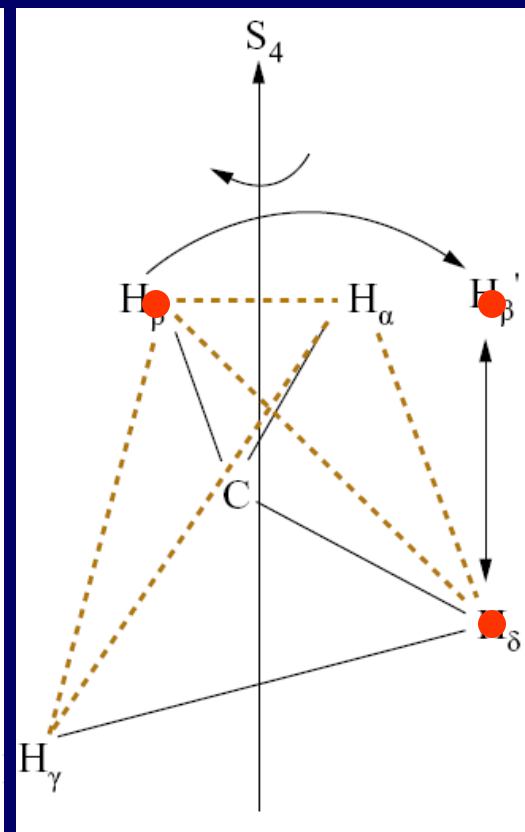
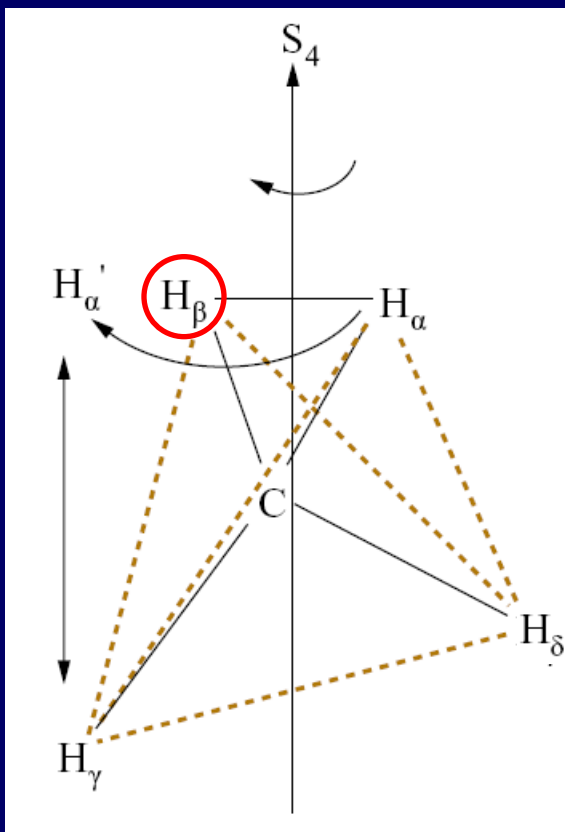
Να εκτελεστεί διαγραμματικά η διεργασία συμμετρίας S_4 στο μόριο του μεθανίου.

α) Περιστροφή υδρογόνου H_β κατά 90° , το φέρνει στη θέση $H_{\beta'}$.

β) Κατοπτρισμός του $H_{\beta'}$ το φέρνει στη θέση H_δ .

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία για όλα τα άτομα, προκύπτει μόριο με προσανατολισμό **ισοδύναμο** (μη διακριτό) σε σχέση με τον αρχικό.

[Images.url](#)

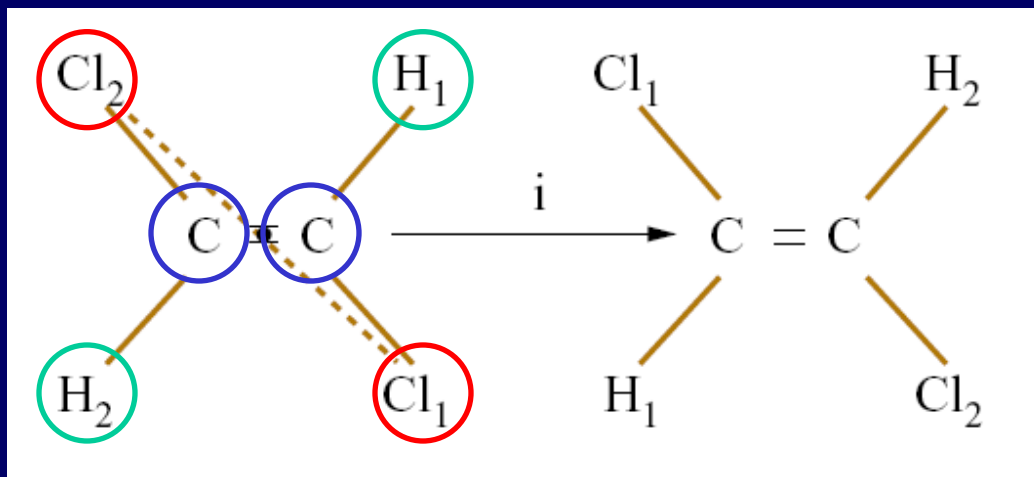


Η διεργασία συμμετρίας S_4 στο μόριο του μεθανίου

Κέντρο συμμετρίας

Το κέντρο συμμετρίας και η αντίστοιχη διεργασία συμμετρίας συμβολίζονται με **i**.

Μετακινώντας κάθε άτομο του μορίου ως προς το κέντρο συμμετρίας Ο σε ίση απόσταση με την αρχική, προκύπτει το μόριο με **ισοδύναμο** προσανατολισμό.



Αναστροφή ως προς το κέντρο στο μόριο trans 1,2-διχλωροαιθυλένιο

Ταυτότητα

Η ταυτότητα είναι ταυτόχρονα στοιχείο συμμετρίας και διεργασία συμμετρίας. Συμβολίζεται με **E**.

Η ταυτότητα είναι στοιχείο συμμετρίας που υπάρχει σε όλα ανεξαιρέτως τα μόρια, **ανεξάρτητα** από την ύπαρξη ή την πλήρη απουσία άλλων στοιχείων συμμετρίας.

Η ταυτότητα είναι ξεχωριστή διεργασία συμμετρίας γιατί αφήνει το μόριο **αμετάβλητο**.

Στοιχεία και διεργασίες συμμετρίας

Στοιχεία συμμετρίας

Σύμβολο

Περιγραφή

Διεργασίες συμμετρίας

Περιγραφή

E

Ταυτότητα

Καμία μεταβολή

σ

Επίπεδο κατοπτρισμού

Κατοπτρισμός ως προς
επίπεδο

i

Κέντρο συμμετρίας

Αναστροφή ως προς
κέντρο συμμετρίας

C_n

Άξονας περιστροφής

Περιστροφή γύρω από άξονα
κατά γωνία $360^\circ/n$

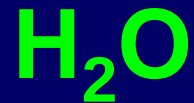
S_n

Άξονας
στροφοκατοπτρισμού

Περιστροφή γύρω από άξονα
κατά γωνία $360^\circ/n$ και κατοπτρισμός
ως προς επίπεδο κάθετο στον άξονα

Διεργασίες συμμετρίας - Περιστροφή

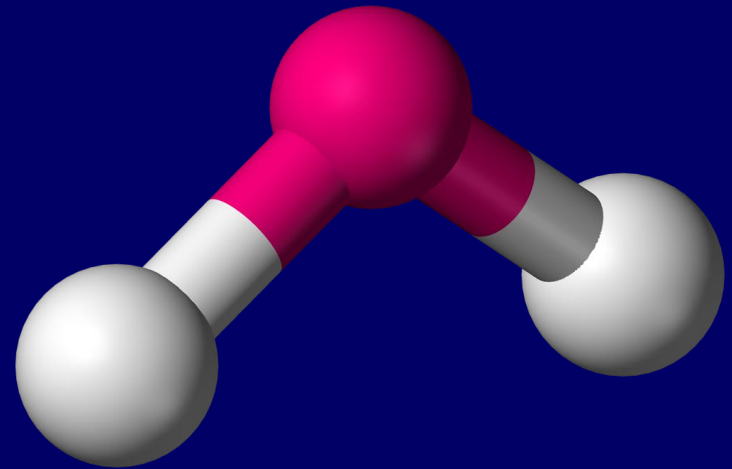
Στοιχείο συμμετρίας C_2



[Image.url](#)

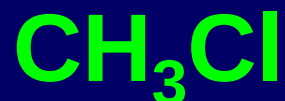
Διεργασία συμμετρίας

C_2 1/2 της πλήρους περιστροφής



Διεργασίες συμμετρίας - Περιστροφή

Στοιχείο συμμετρίας C_3

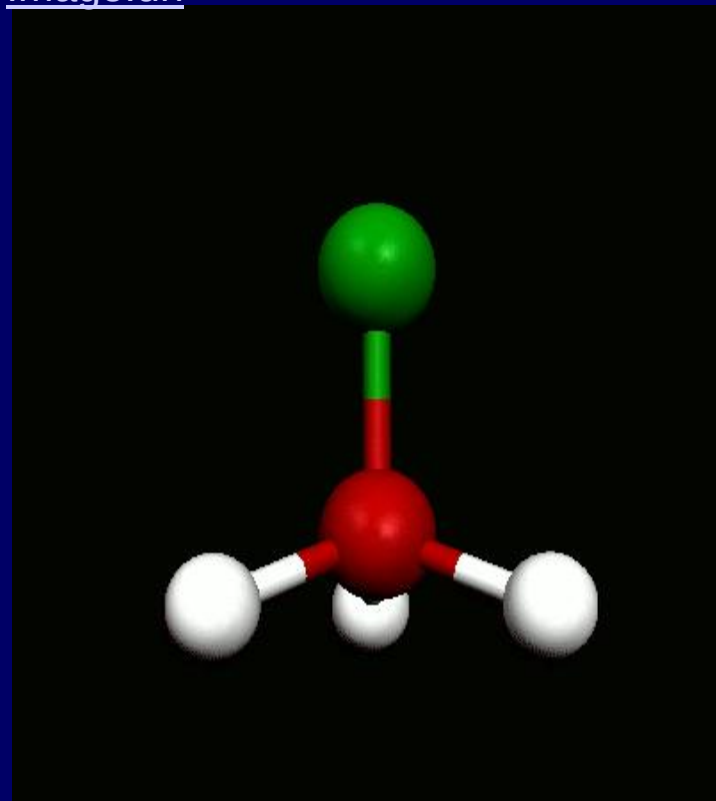


Διεργασίες συμμετρίας

C_3 1/3 της πλήρους περιστροφής

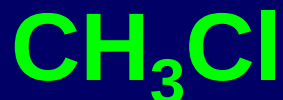
C_3^2 2/3 της πλήρους περιστροφής

[Image.url](#)



Διεργασίες συμμετρίας - Περιστροφή

Στοιχείο συμμετρίας C_3



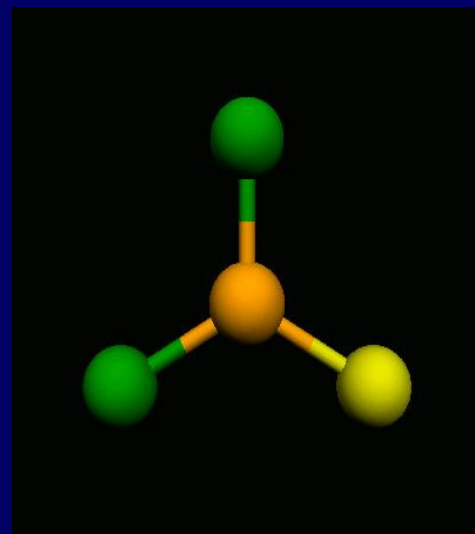
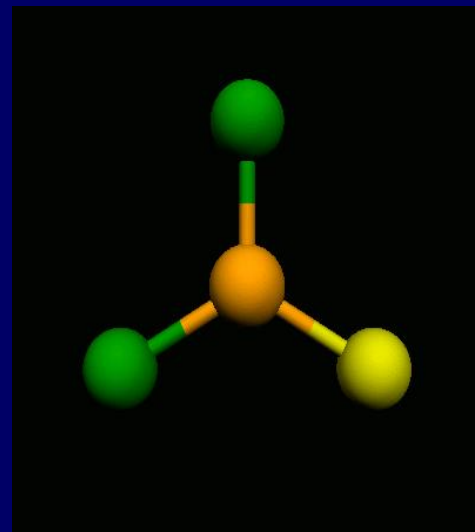
Το στοιχείο συμμετρίας C_3 έχει δύο διεργασίες συμμετρίας:

Περιστροφή 120°

Περιστροφή 240°

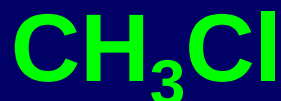
Η περιστροφή $2/3$ (240°) έχει το ίδιο αποτέλεσμα με την περιστροφή $-1/3$ (-120°).

[Image.url](#)



Διεργασίες συμμετρίας - Περιστροφή

Στοιχείο συμμετρίας C_3



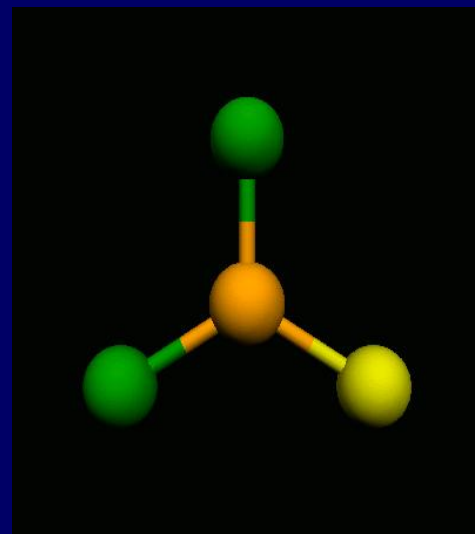
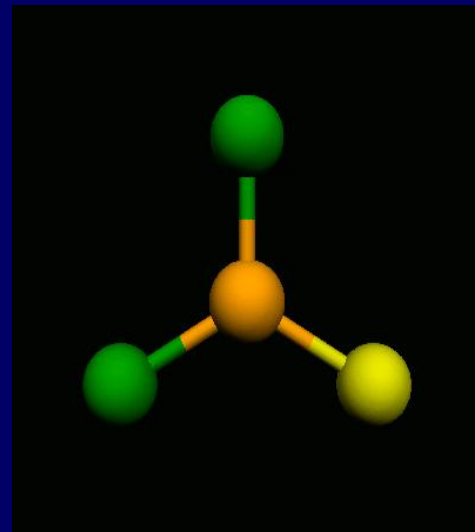
Το στοιχείο συμμετρίας C_3 έχει δύο διεργασίες συμμετρίας:

Περιστροφή 120°

Περιστροφή 240°

Η περιστροφή $2/3$ (240°) έχει το ίδιο αποτέλεσμα με την περιστροφή $-1/3$ (-120°).

$$C_3 \times C_3 = C_3^2 \equiv C_3^{-1}$$



Διεργασίες συμμετρίας - Περιστροφή

Στοιχείο συμμετρίας C_4

[Image.url](#)

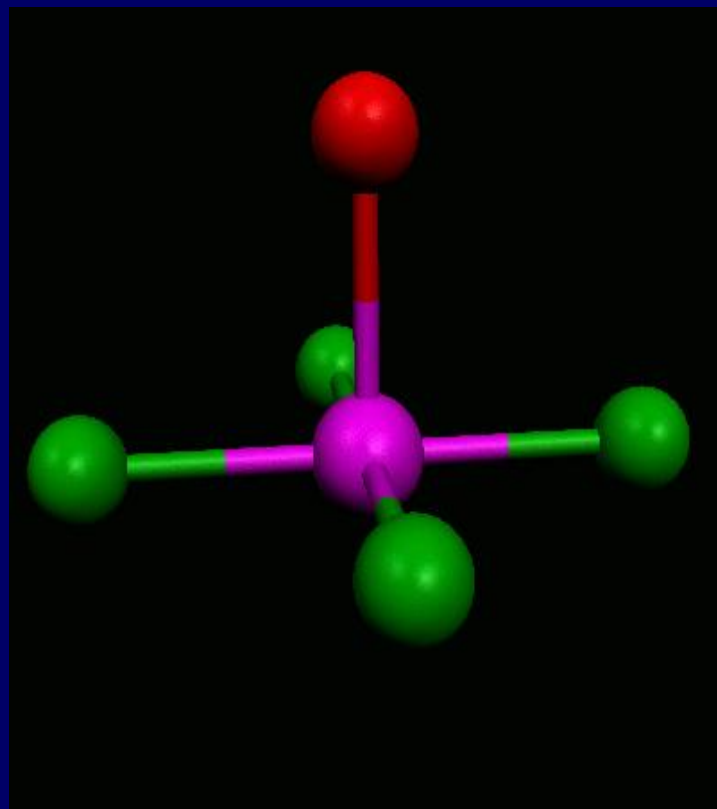


Διεργασίες συμμετρίας

C_4 1/4 της πλήρους περιστροφής

$$C_4^2 \equiv C_2$$

$$C_4^3 \equiv C_4^{-1}$$



Διεργασίες συμμετρίας - Περιστροφή

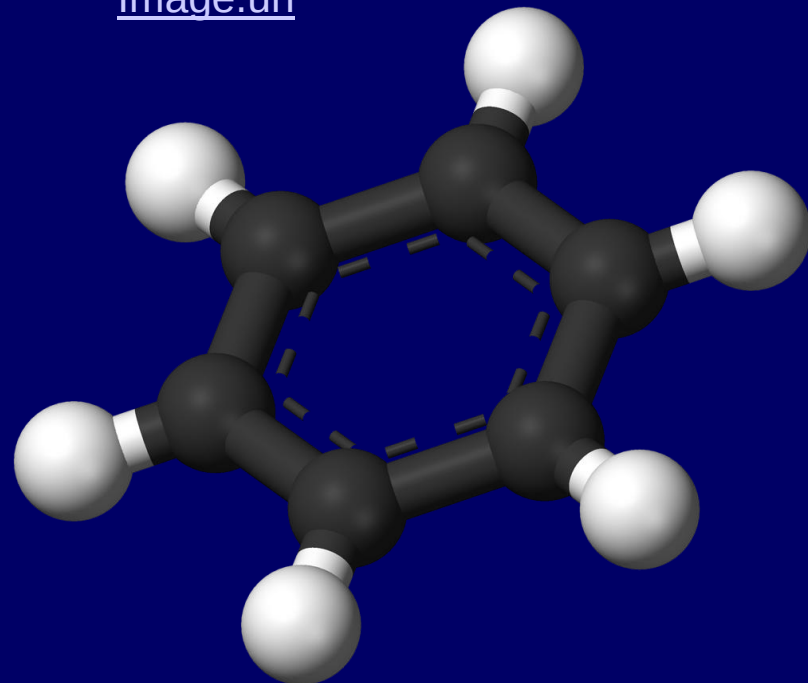
Στοιχείο συμμετρίας C_6

Βενζόλιο (C_6H_6)

Διεργασίες συμμετρίας

C_6 1/6 της πλήρους περιστροφής

[Image.url](#)



Διεργασίες συμμετρίας - Περιστροφή

Στοιχείο συμμετρίας C_6

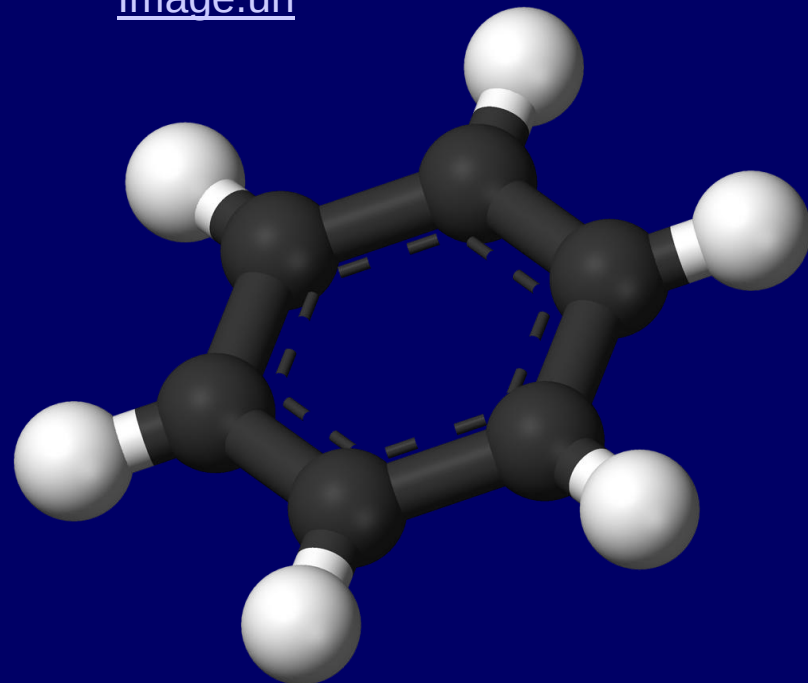
Βενζόλιο (C_6H_6)

Διεργασίες συμμετρίας

C_6 1/6 της πλήρους περιστροφής

$C_6^2 \equiv C_3$

[Image.url](#)



Διεργασίες συμμετρίας - Περιστροφή

Στοιχείο συμμετρίας C_6

Βενζόλιο (C_6H_6)

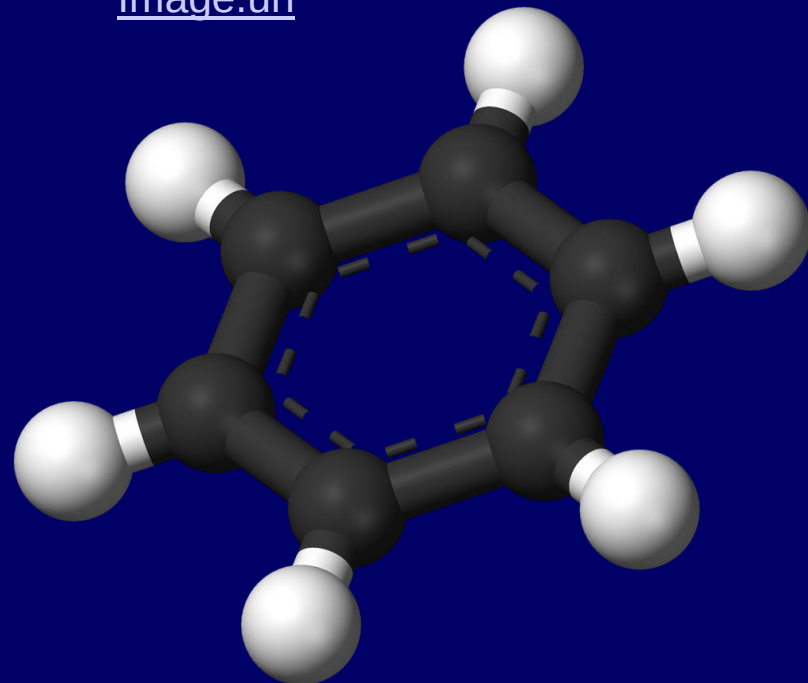
Διεργασίες συμμετρίας

C_6 1/6 της πλήρους περιστροφής

$C_6^2 \equiv C_3$

$C_6^3 \equiv C_2$

[Image.url](#)

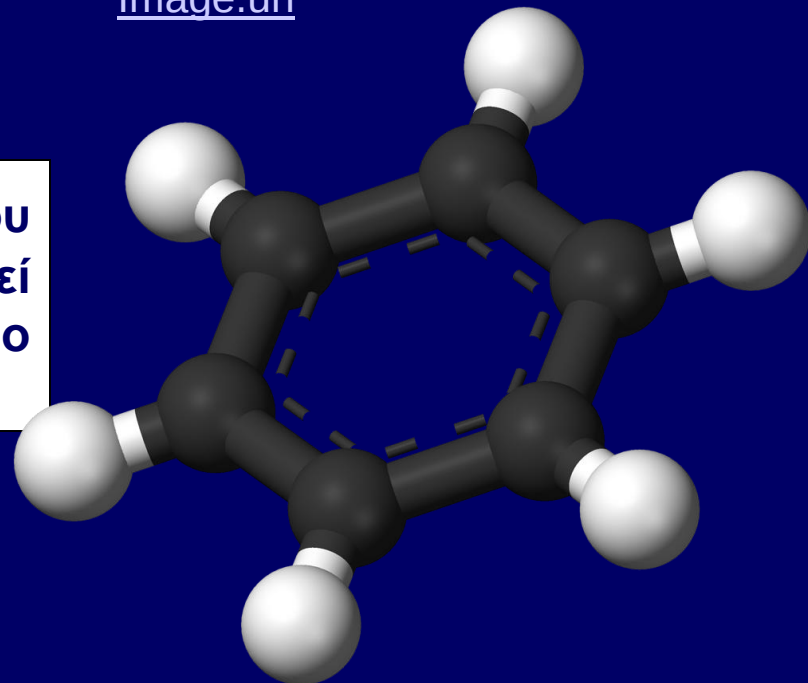


Διεργασίες συμμετρίας - Περιστροφή

Βενζόλιο (C_6H_6)

Εκτός από τον άξονα C_6 , το μόριο του βενζολίου μπορεί επίσης να περιστραφεί γύρω από άξονα που συνδέει δύο απέναντι δεσμούς C-H.

[Image.url](#)



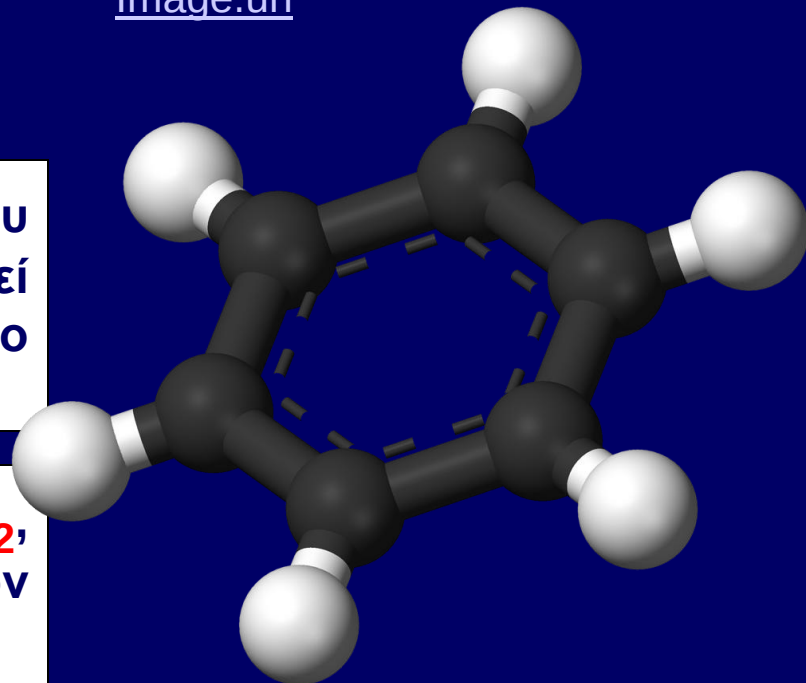
Διεργασίες συμμετρίας - Περιστροφή

Βενζόλιο (C_6H_6)

Εκτός από τον άξονα C_6 , το μόριο του βενζολίου μπορεί επίσης να περιστραφεί γύρω από άξονα που συνδέει δύο απέναντι δεσμούς C-H.

Υπάρχουν έτσι **3 επιπλέον** διεργασίες C_2 , εκτός από αυτή που αντιστοιχεί στον άξονα C_6 .

[Image.url](#)



Σύμβολο: C_2'

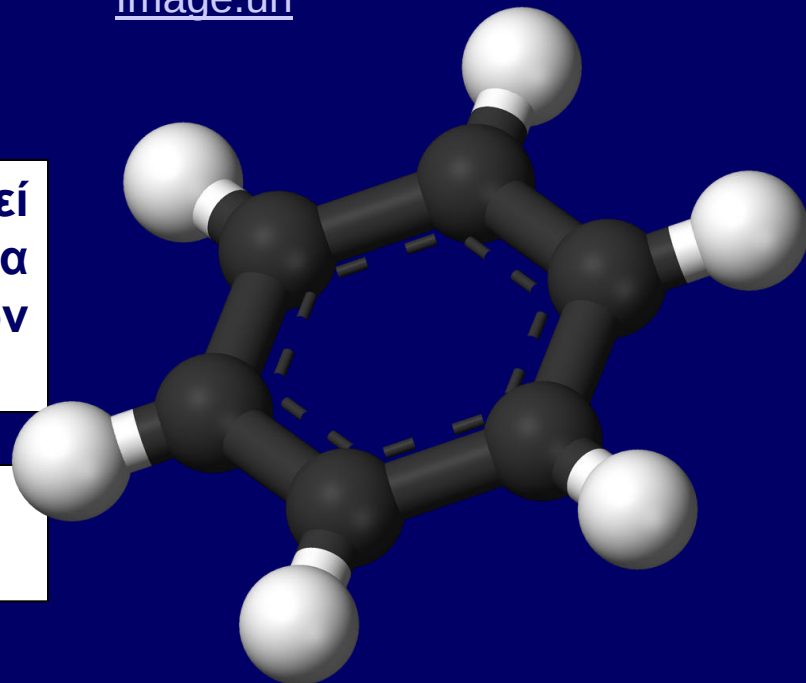
Διεργασίες συμμετρίας - Περιστροφή

Βενζόλιο (C_6H_6)

Τέλος, το μόριο του βενζολίου μπορεί επίσης να περιστραφεί γύρω από άξονα που συνδέει δύο απέναντι ζεύγη δεσμών C-H.

Υπάρχουν έτσι **3 ακόμα** διεργασίες C_2 .

[Image.url](#)



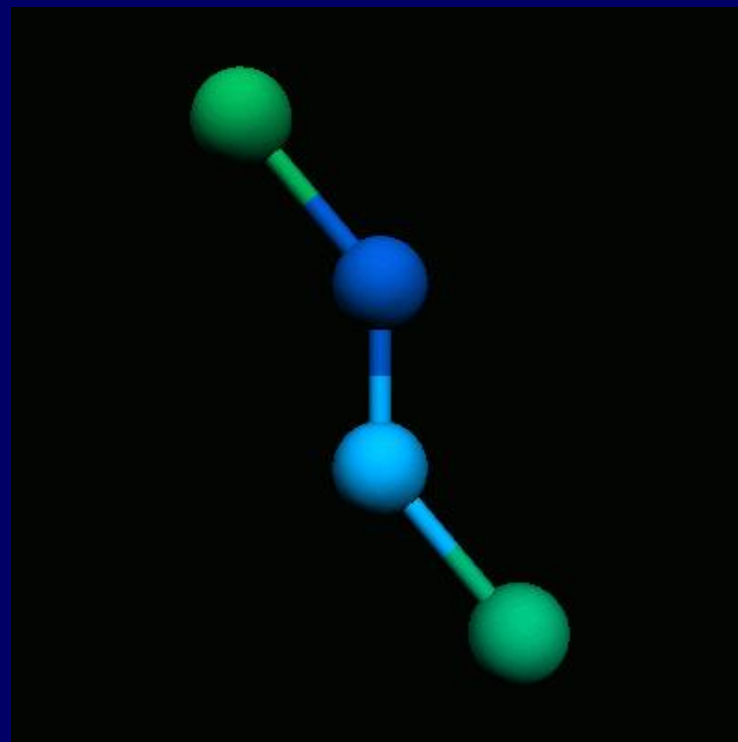
Σύμβολο: C_2''

Διεργασίες συμμετρίας - Αναστροφή



Κατά τη διεργασία της αναστροφής, **i**,
όλα τα άτομα αναστρέφονται ως προς
το κέντρο συμμετρίας

[Image.url](#)

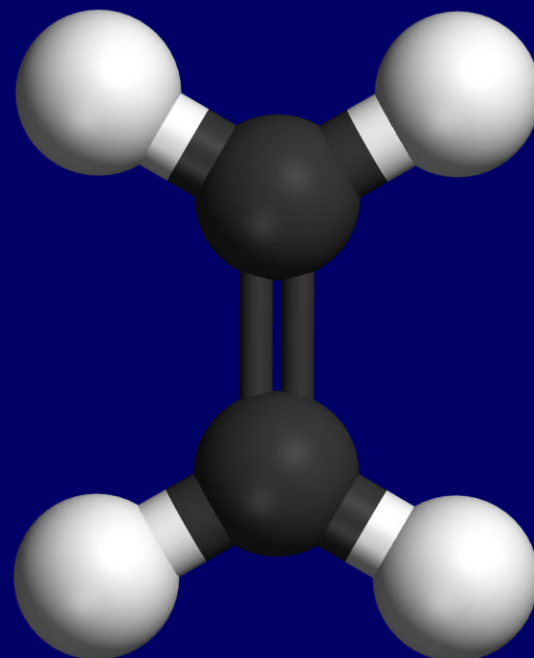


Διεργασίες συμμετρίας - Αναστροφή

Αιθυλένιο (C_2H_6)

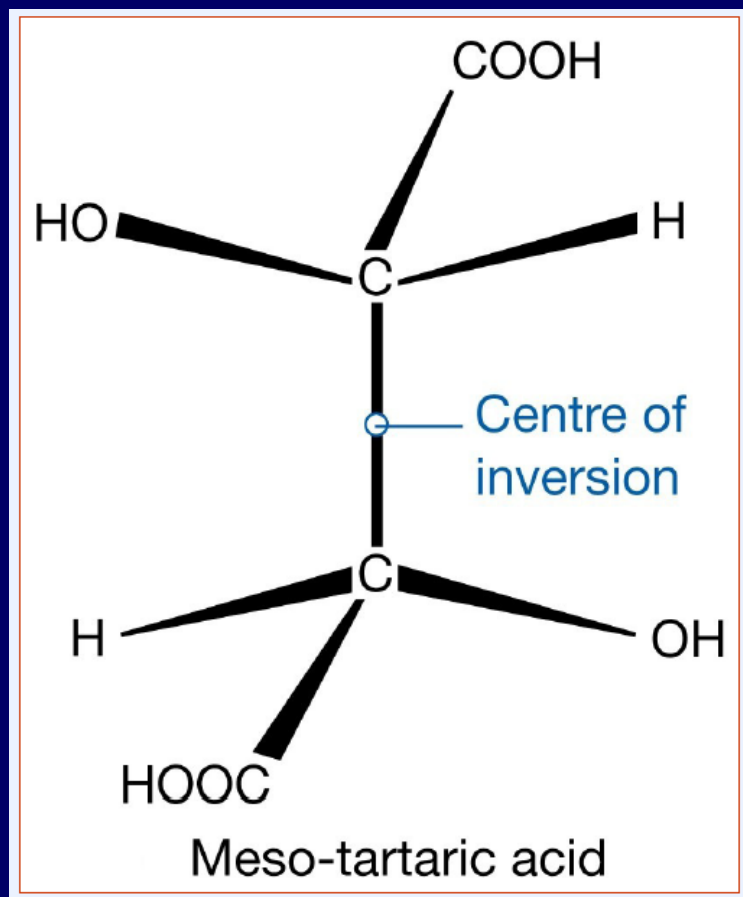
[Image.url](#)

Κατά τη διεργασία της αναστροφής, **i**, όλα τα άτομα αναστρέφονται ως προς το κέντρο συμμετρίας

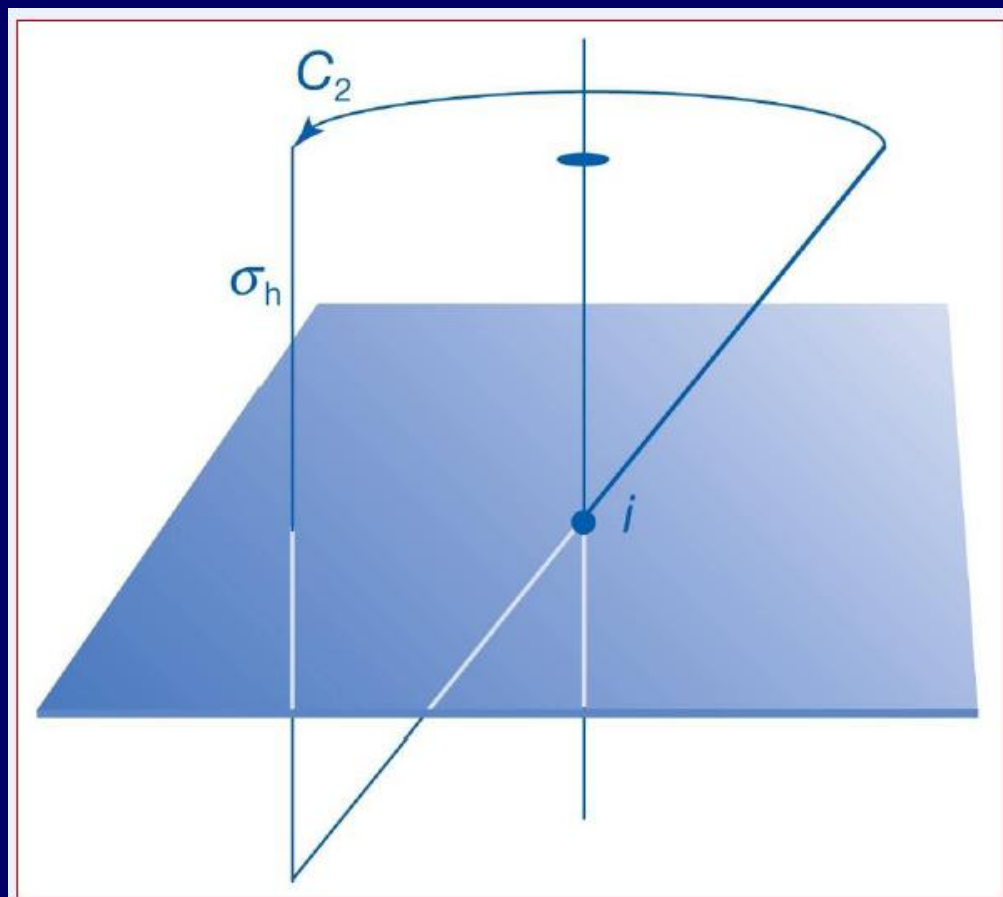


Διεργασίες συμμετρίας - Αναστροφή

Εικόνα5



Εικόνα6

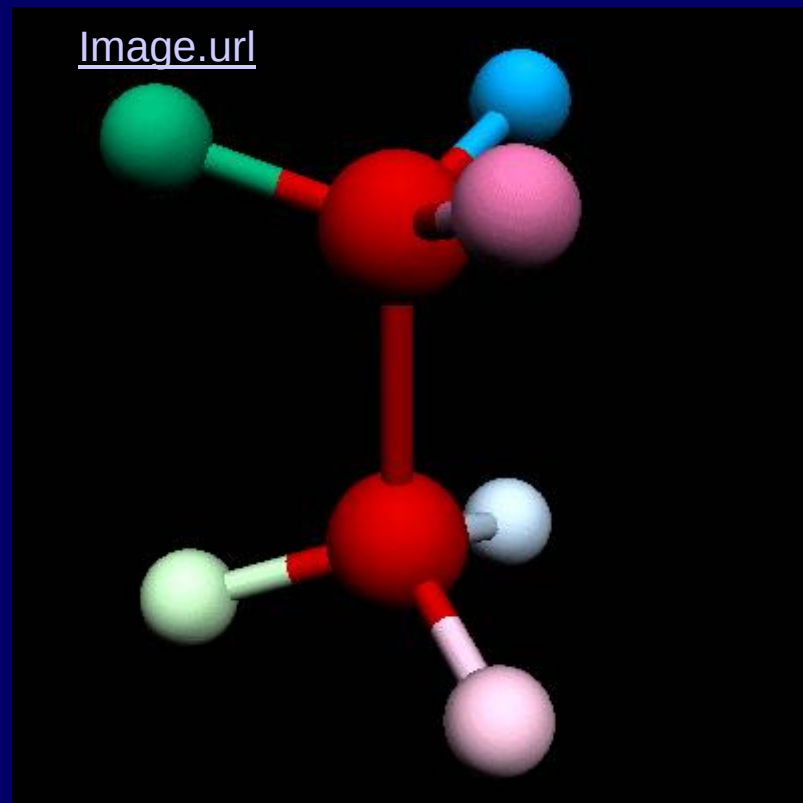


Διεργασίες συμμετρίας - Κατοπτρισμός

Αιθυλένιο (C_2H_6)

Στη διεργασία του κατοπτρισμού, σ , πραγματοποιείται ανάκλαση των ατόμων του μορίου σε επίπεδο κατοπτρισμού.

Όταν το επίπεδο είναι κάθετο στον κύριο άξονα περιστροφής (έδώ C_3), ονομάζεται οριζόντιο επίπεδο κατοπτρισμού, σ_h .



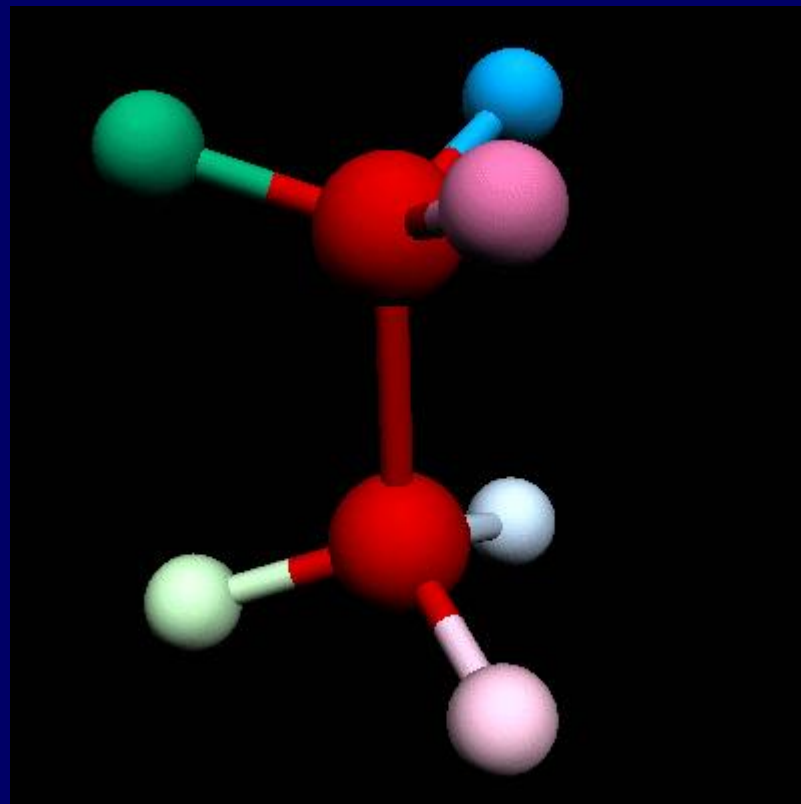
Διεργασίες συμμετρίας - Κατοπτρισμός

Αιθυλένιο (C_2H_6)

Στη διεργασία του κατοπτρισμού, σ , πραγματοποιείται ανάκλαση των ατόμων του μορίου σε επίπεδο κατοπτρισμού.

Όταν το επίπεδο είναι παράλληλο με τον κύριο άξονα ονομάζεται κάθετο επίπεδο κατοπτρισμού, σ_v .

Στο παράδειγμα υπάρχουν 3
ισοδύναμα επόπεδα, σ_v .



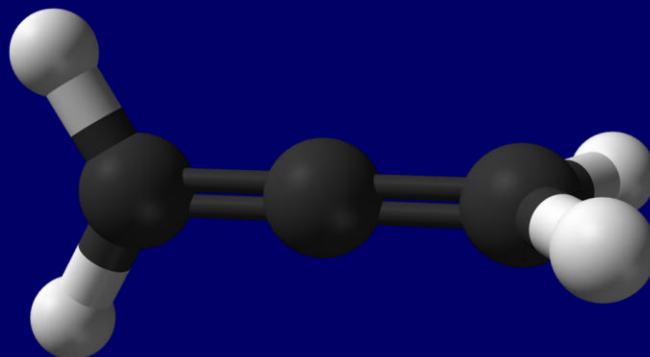
Διεργασίες συμμετρίας - Στροφοκατοπτρισμός

Allene (C_3H_4)

Η διεργασία του στροφοκατοπτρισμού, S_n , περιλαμβάνει περιστροφή $360^\circ/n$ ακολουθούμενη από κατοπτρισμό σε επίπεδο **κάθετο** προς τον άξονα.

Στο παράδειγμα, ο άξονας στροφοκατοπτρισμού είναι S_4 .

[Image.url](#)



Διεργασίες συμμετρίας – Ταυτότητα

Στη διεργασία της ταυτότητας, E , δεν επιβάλλεται καμία μεταβολή στο μόριο.

Η διεργασία είναι ισοδύναμη με αυτή της περιστροφής κατά 360° , C_1 .

Το E μπορεί να περιγραφεί ως C_1

Το σ μπορεί να περιγραφεί ως S_1

Το i μπορεί να περιγραφεί ως S_2

Επομένως, όλες οι διεργασίες συμμετρίας είναι είτε C_n είτε S_n

Στοιχεία και διεργασίες συμμετρίας

Στοιχεία συμμετρίας

Σύμβολο

Περιγραφή

Διεργασίες συμμετρίας

Περιγραφή

E

Ταυτότητα

Καμία μεταβολή

σ

Επίπεδο κατοπτρισμού

Κατοπτρισμός ως προς
επίπεδο

i

Κέντρο συμμετρίας

Αναστροφή ως προς
κέντρο συμμετρίας

C_n

Άξονας περιστροφής

Περιστροφή γύρω από άξονα
κατά γωνία $360^\circ/n$

S_n

Άξονας
στροφοκατοπτρισμού

Περιστροφή γύρω από άξονα
κατά γωνία $360^\circ/n$ και κατοπτρισμός
ως προς επίπεδο κάθετο στον άξονα

Διαδοχικές διεργασίες συμμετρίας

Είδαμε ότι ο άξονας στροφοκατοπτρισμού περιγράφει δύο **διαδοχικές** διεργασίες συμμετρίας, περιστροφή και κατοπτρισμό.

Οι δύο διαδοχικές διεργασίες συμμετρίας μπορούν να γραφούν και ως γινόμενο των συμβόλων που τις αντιπροσωπεύουν:

$$S_n = \sigma_h \times C_n$$

Η πραγματοποίηση δύο ή περισσότερων διαδοχικών διεργασιών συμμετρίας ονομάζεται **συνδυασμός**.

Για παράδειγμα, ο συνδυασμός άξονα περιστροφής δεύτερης τάξης και οριζόντιου επιπέδου **ισοδυναμεί** με ...

$$\sigma_h \times C_2 = i = S_2$$

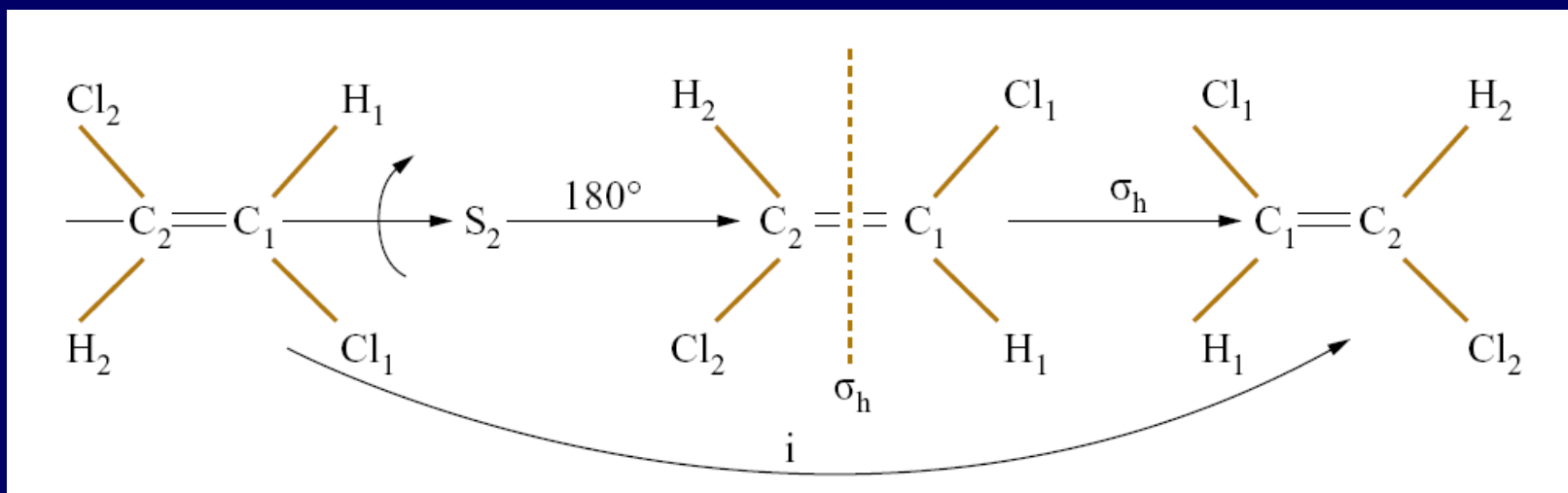
Διαδοχικές διεργασίες συμμετρίας

Ο συνδυασμός άξονα περιστροφής δεύτερης τάξης και οριζόντιου επιπέδου ισοδυναμεί με **αναστροφή ως προς κέντρο συμμετρίας** ή με **άξονα στροφοκατοπτρισμού δεύτερης τάξης**

$$\sigma_h \times C_2 = i = S_2$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι το μόριο **δεν έχει** άξονα περιστροφής C_2 , ο οποίος να συμπίπτει με τον άξονα S_2 , ούτε επίπεδο συμμετρίας σ_h .

[Images.url](#)



trans 1,2-διχλωροαιθυλένιο

Διαδοχικές διεργασίες συμμετρίας

$$C_3$$

$$C_3 \times C_3 = C_3^2$$

$$C_3^2 \times C_3 = C_3^3 = C_1 = E$$

$$C_4$$

$$C_4 \times C_4 = C_4^2 = C_2$$

$$C_4^2 \times C_4 = C_4^3$$

$$C_4^3 \times C_4 = C_1 = E$$

$$\sigma_v$$

$$\sigma_v \times \sigma_v = E$$

$$\sigma_v \times \sigma_v \times \sigma_v = E \times \sigma_v$$

$$i$$

$$i \times i = E$$

$$i \times i \times i = E \times i = i$$

Διαδοχικές διεργασίες συμμετρίας

$$C_3$$

$$C_3 \times C_3 = C_3^2$$

$$C_3^2 \times C_3 = C_3^3 = C_1 = E$$

Ο άξονας C_3 συνδέεται με **δύο** διεργασίες συμμετρίας:

$$C_3, C_3^2$$

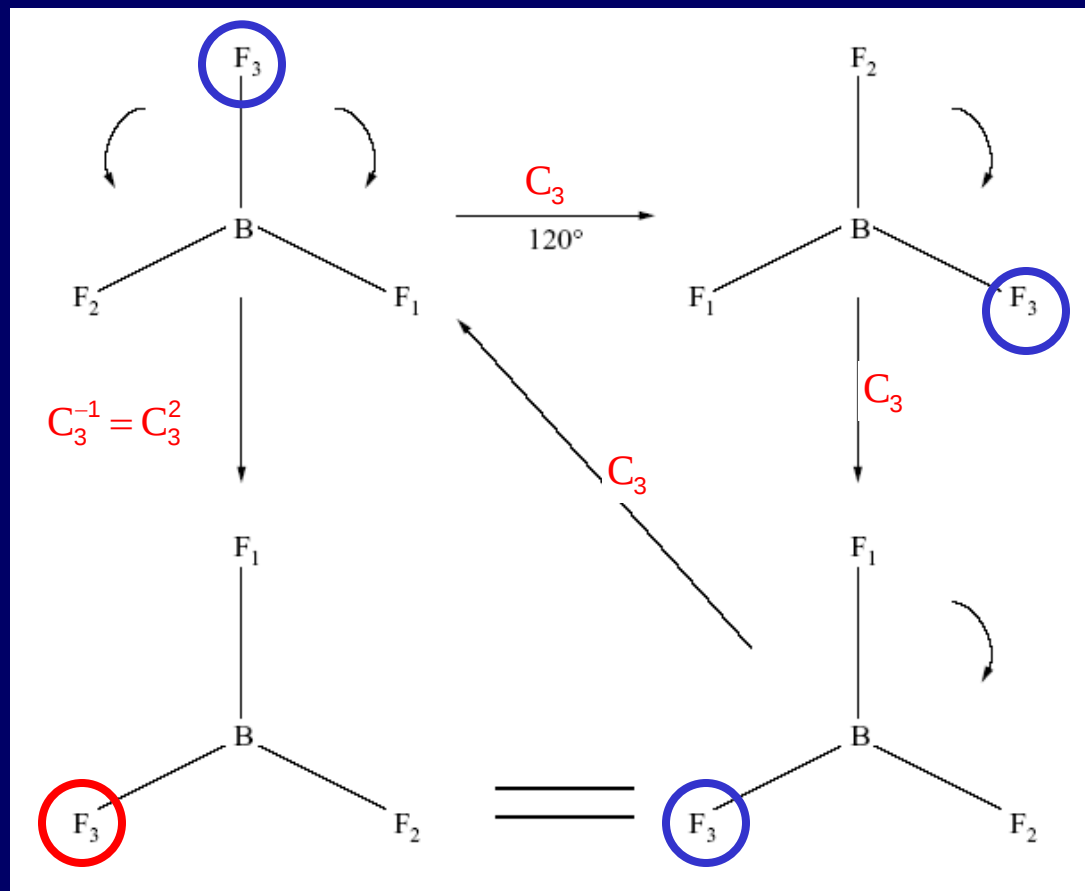
Ο άξονας C_4 συνδέεται με **τρεις** διεργασίες συμμετρίας

$$C_4, C_4^2, C_4^3$$

Ο άξονας C_n συνδέεται με $n-1$ διεργασίες συμμετρίας

$$C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}$$

Η διεργασία $C_n^n = E$ δεν είναι καινούργια διαδικασία συμμετρίας.



Διαδοχικές διεργασίες και αντίστροφες διεργασίες
συμμετρίας στο μόριο BF_3

Διαδοχικές διεργασίες συμμετρίας

Οι διαδοχικές διεργασίες συμμετρίας μπορούν να γραφούν γενικά ως εξής:

$$C_n^{n/2} = C_2$$

$$C_n^n = C_1 = E$$

$$\sigma_v^n = E \quad (\text{όταν } n \text{ άρτιος})$$

$$\sigma_v^n = \sigma_v \quad (\text{όταν } n \text{ περιττός})$$

$$i^n = E \quad (\text{όταν } n \text{ άρτιος})$$

$$i^n = i \quad (\text{όταν } n \text{ περιττός})$$

Διαδοχικές διεργασίες συμμετρίας

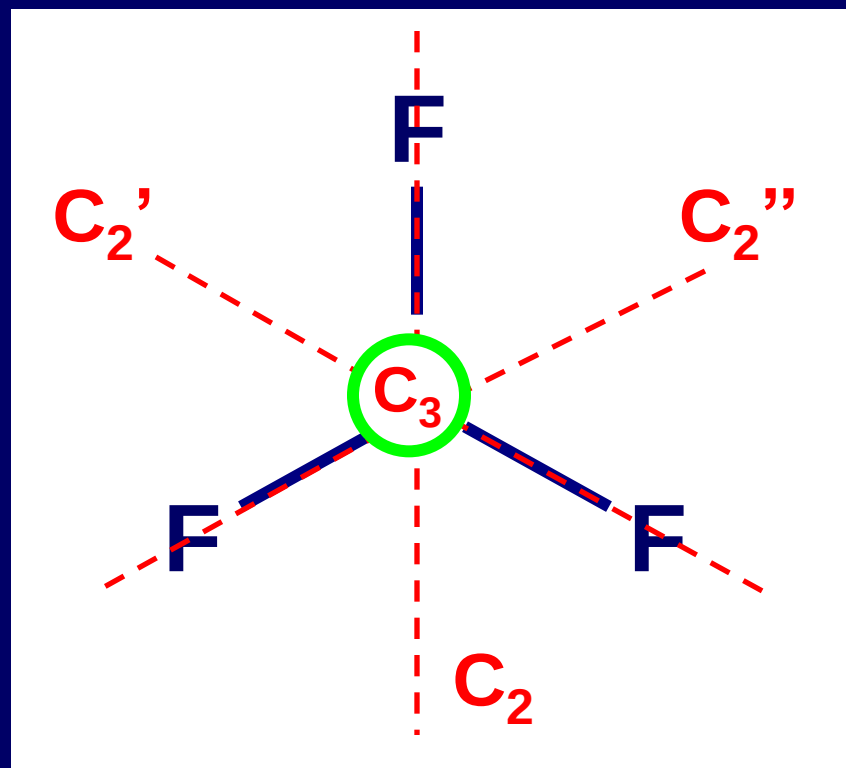
Η περιστροφή ενός μορίου μπορεί να γίνει με τη φορά του ρολογιού (**θετική**) ή αντίθετα με αυτή (**αρνητική**).

Στο μόριο BF_3 οι διεργασίες C_3^{-1} και C_3^2 οδηγούν σε ισοδύναμο προσανατολισμό του μορίου.

Οι διεργασίες αυτές ονομάζονται **αντίστροφες** διεργασίες.

Δύο ή περισσότερα στοιχεία συμμετρίας ενός μορίου είναι **ισοδύναμα** μεταξύ τους όταν υπάρχει στο μόριο μια (τουλάχιστον) διεργασία συμμετρίας, η οποία **μεταφέρει** το ένα στοιχείο στο άλλο.

Στο μόριο BF_3 η περιστροφή 120° γύρω από τον άξονα C_3 μεταφέρει τον άξονα C_2' επί του άξονα C_2 .



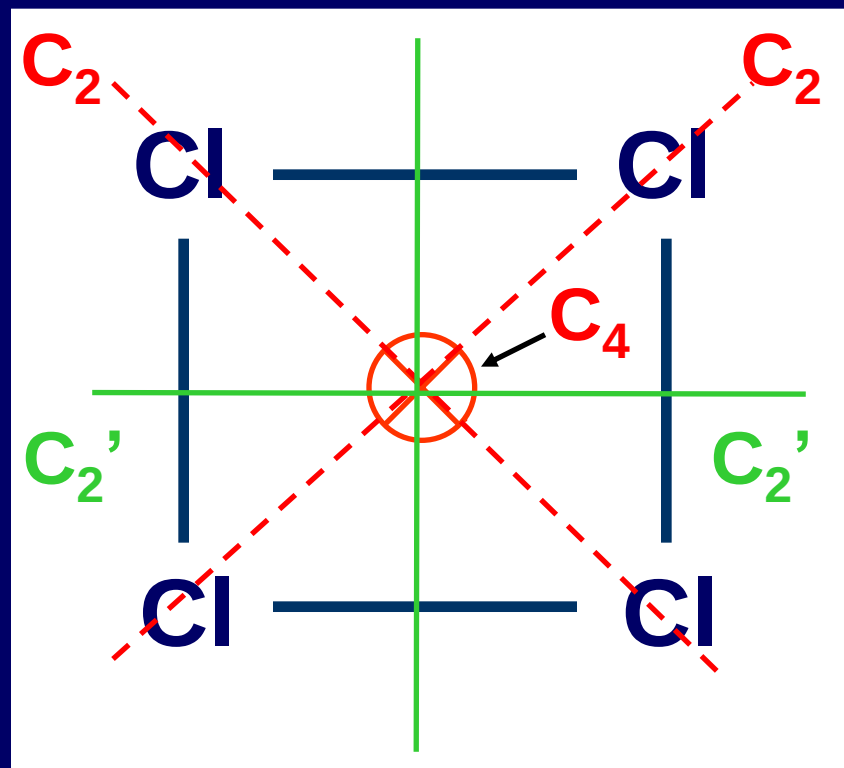
Το μόριο BF_3

Διαδοχικές διεργασίες συμμετρίας

Στο μόριο PtCl_4^{2-} δεν υπάρχει διεργασία συμμετρίας, η οποία μπορεί να μεταφέρει τους άξονες C_2 επί των αξόνων C_2' .

Τα ζεύγη των αξόνων C_2 και C_2' είναι μη ισοδύναμα στοιχεία συμμετρίας.

Κάθε ζεύγος αξόνων αποτελείται από δύο ισοδύναμα στοιχεία συμμετρίας.



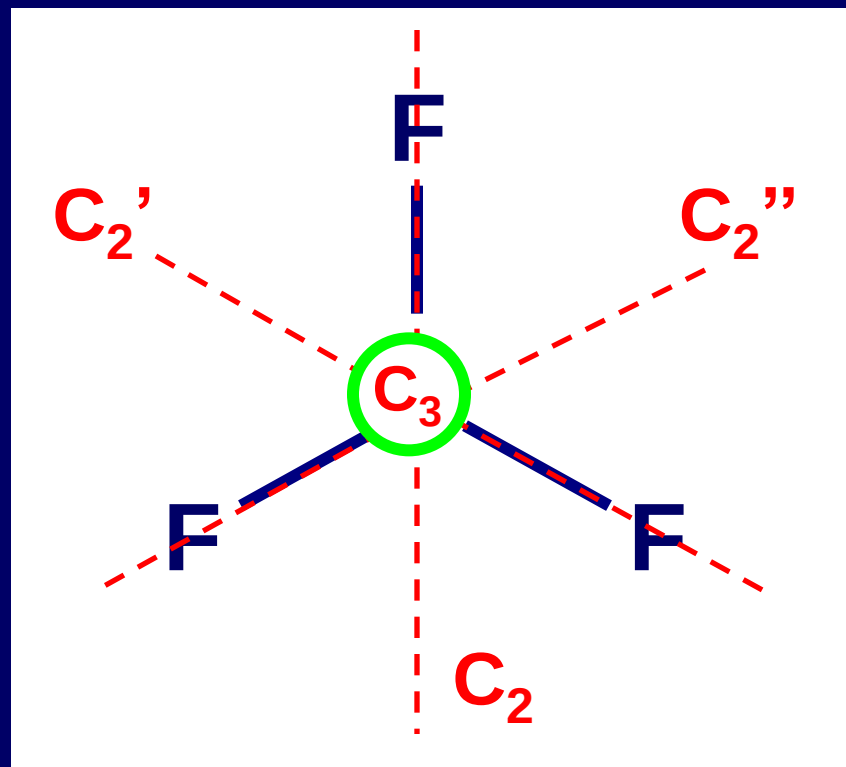
Το μόριο PtCl_4^{2-}

Ομάδες συμμετρίας

Το μόριο BF_3 έχει τα εξής σημεία συμμετρίας:

- E ταυτότητα
- C_3 κύριος άξονας περιστροφής
- $3 C_2$ δευτερεύοντες άξονες περιστροφής (ισοδύναμοι)
- $3 \sigma_v$ κάθετα επίπεδα
- $1 \sigma_h$ οριζόντιο επίπεδο

Τα **ίδια ακριβώς** στοιχεία συμμετρίας έχει το επίπεδο τριγωνικό μόριο SO_3 , το οποίο από χημικής άποψης είναι διαφορετικό από το BF_3 .



Το μόριο BF_3

Ομάδες συμμετρίας

Το μόριο της φορμαλδεΐδης έχει **ακριβώς τα ίδια** στοιχεία συμμετρίας με το μόριο του νερού:

E ταυτότητα

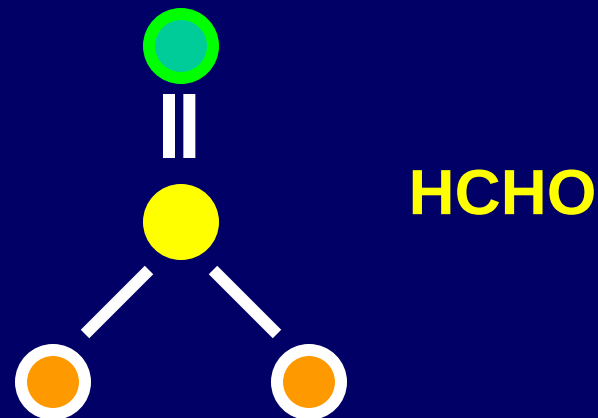
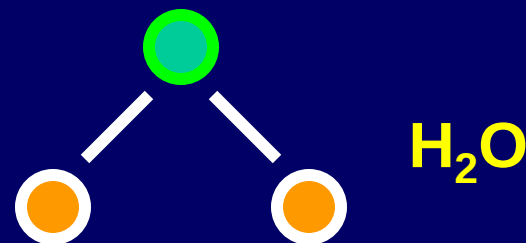
C₂ άξονας περιστροφής

σ(xz) κάθετο επίπεδο

σ(yz) κάθετο επίπεδο

Γενικά, **διαφορετικά μόρια** μπορεί να έχουν **το ίδιο** σύνολο στοιχείων συμμετρίας και διεργασιών συμμετρίας.

Άρα, είναι δυνατόν να **ταξινομηθούν** τα μόρια με βάση τη συμμετρία τους, δηλαδή με βάση τα κοινά στοιχεία (και τις διεργασίες) συμμετρίας τους.



Ομάδες συμμετρίας – Συμβολισμός

Το **σύνολο** των στοιχείων συμμετρίας και διεργασιών συμμετρίας, το οποίο περιγράφει πλήρως τη συμμετρία ενός ή περισσοτέρων μορίων, ονομάζεται **ομάδα συμμετρίας**.

Υπάρχουν αρκετές ομάδες συμμετρίας, από τις πιο απλές με μια ή δύο διεργασίες συμμετρίας έως τις πιο πολύπλοκες με μεγάλο αριθμό διεργασιών συμμετρίας (μέχρι 120!).

Στα επόμενα θα ασχοληθούμε μόνο με ορισμένες απλές ομάδες συμμετρίας. Θα ακολουθήσουμε το συμβολισμό κατά **Schoenflies**.

Ομάδες συμμετρίας – C_1

Ομάδα συμμετρίας

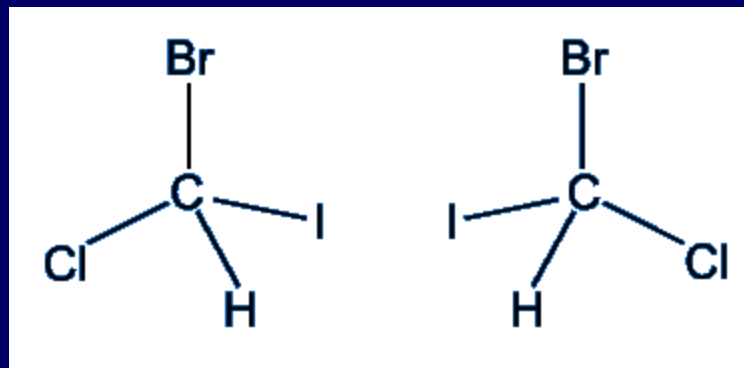
E

C_1

Έχει μόνο ένα στοιχείο συμμετρίας και μια διεργασία συμμετρίας, την ταυτότητα, E .

Στην ομάδα αυτή ανήκουν όλα τα ασύμμετρα μόρια, π.χ. το μόριο $CHClBrF$.

[Images.url](#)



Το ασύμετρο μόριο $CHClBrF$

Ομάδες συμμετρίας – C_i

Ομάδα συμμετρίας

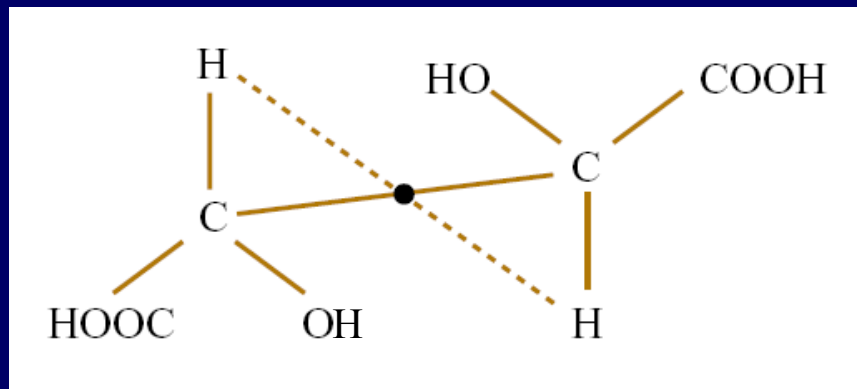
C_i

E
 i

Έχει δύο στοιχεία συμμετρίας και δύο διεργασίες συμμετρίας, την ταυτότητα, E , και το κέντρο συμμετρίας, i .

Στην ομάδα αυτή ανήκει το μόριο του μεσο-τρυγικού οξέος.

[Images.url](#)



Το μόριο του μεσο-τρυγικού οξέος

Ομάδες συμμετρίας – C_s

Ομάδα συμμετρίας

C_s

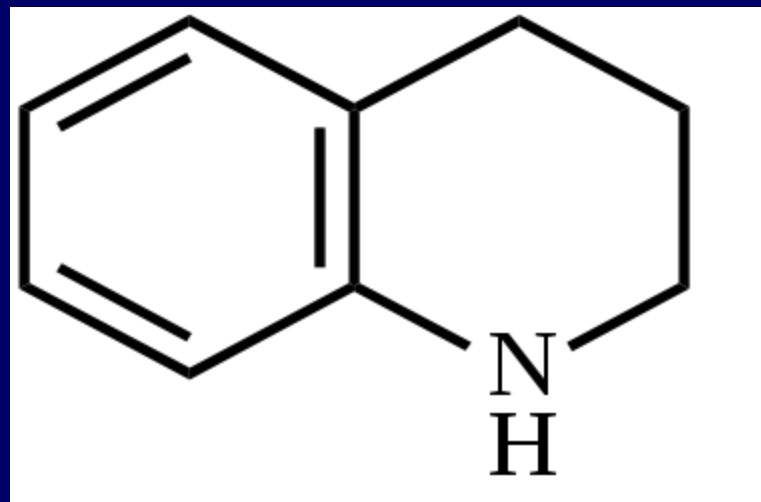
E

σ_h

Έχει δύο στοιχεία συμμετρίας και δύο διεργασίες συμμετρίας, την ταυτότητα, E , και το οριζόντιο επίπεδο, σ_h .

Στην ομάδα αυτή ανήκει το μόριο της κινολίνης, όπου το επίπεδο σ_h ορίζεται από το επίπεδο του μορίου.

[Images.url](#)



Το μόριο της κινολίνης

Ομάδες συμμετρίας – C_n

Ομάδες συμμετρίας

C_n

E

C_n

E

$C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}$

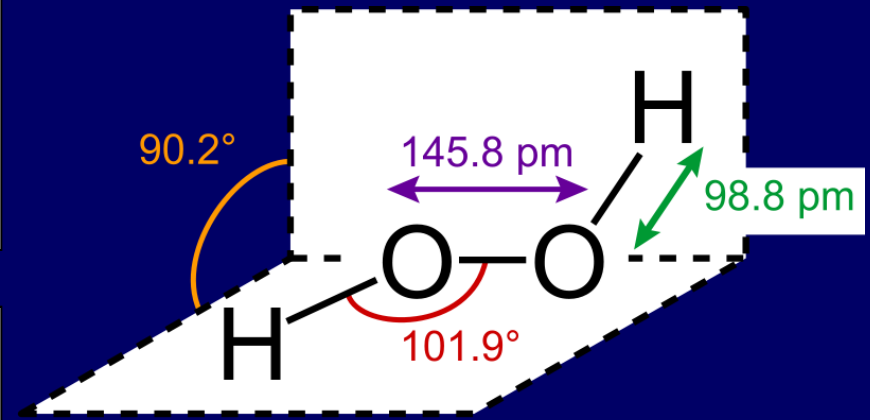
Κάθε ομάδα της κατηγορίας αυτής χαρακτηρίζεται από τα στοιχεία συμμετρίας της ταυτότητας **E** και του άξονα περιστροφής **C_n** .

Οι αντίστοιχες διεργασίες είναι οι:

E, $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}$.

Στην ομάδα αυτή ανήκει το μόριο του υπεροξειδίου του υδρογόνου (**C_2**).

[Image.url](#)



Το μόριο H_2O_2

Ομάδες συμμετρίας – C_{nh}

Ομάδες συμμετρίας

C_{nh}

Κάθε ομάδα της κατηγορίας αυτής χαρακτηρίζεται από τα στοιχεία συμμετρίας της ταυτότητας E , τον κύριο άξονα περιστροφής C_n και το οριζόντιο επίπεδο σ_h .

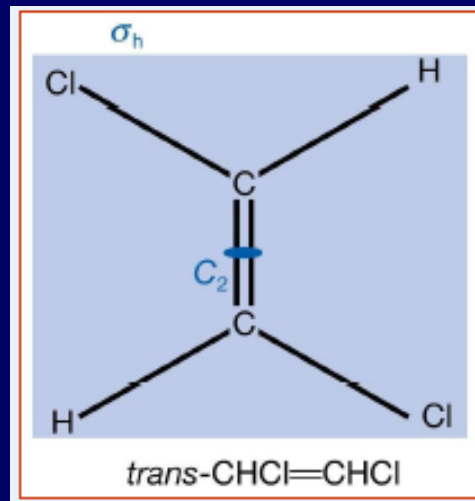
Ο αριθμός των αντίστοιχων διεργασιών είναι $2n$.

Στην ομάδα αυτή ανήκουν τα μόρια *trans*-CHCl=CHCl και B(OH)₃.

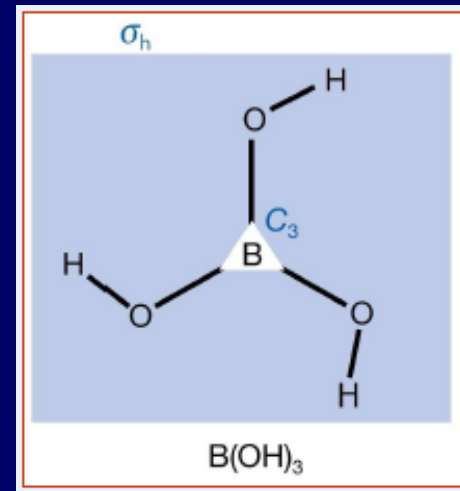
E
 C_n
 σ_h

E
 $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}$
 σ_h
 $S_n, S_n^2, S_n^3, \dots, S_n^{n-1}$

Εικόνα7



C_{2h}



C_{3h}

Ομάδες συμμετρίας – C_{nh}

Ομάδες συμμετρίας

C_{nh}

Ο αριθμός των αντίστοιχων διεργασιών, $2n$, προκύπτει από το συνδυασμό του οριζόντιου επιπέδου σ_h με τον άξονα C_n , σύμφωνα με την εξίσωση:

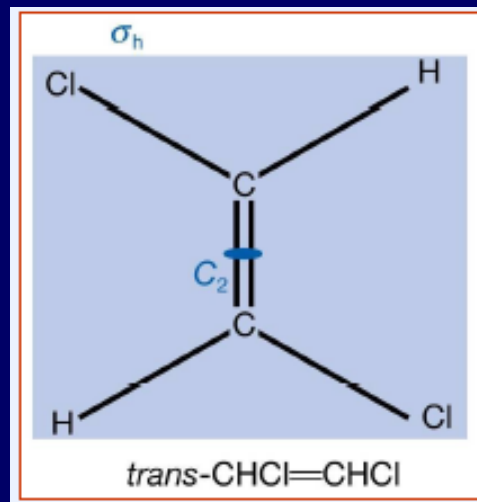
$$S_n^m = \sigma_h^m \times C_n^m$$

Όταν n = άρτιος, $m = 1, 2, 3, 4, \dots, n$

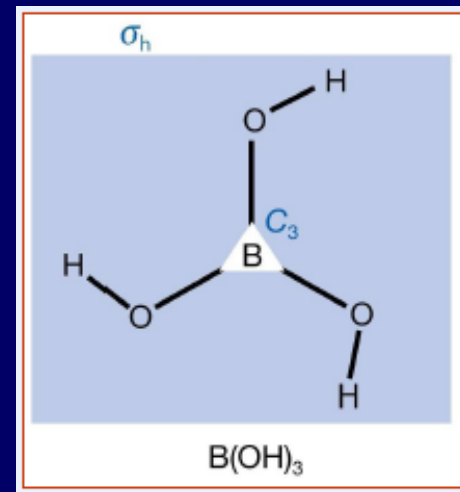
Όταν n = περιττός, $m = 1, 2, 3, 4, \dots, 2n$

E
 C_n
 σ_h

E
 $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}$
 σ_h
 $S_n, S_n^2, S_n^3, \dots, S_n^{n-1}$



C_{2h}



C_{3h}

Ομάδες συμμετρίας – Παράδειγμα

Να προσδιοριστούν όλα τα στοιχεία συμμετρίας και όλες οι διεργασίες συμμετρίας της ομάδας C_{3h} . Σε αυτή την ομάδα ανήκει το μόριο 1,3,5-τριυδροξυβενζόλιο.

Ομάδα συμμετρίας

C_{3h}

E
 C_3
 σ_h

E
 C_3, C_3^2
 σ_h

Λείπουν δύο
διεργασίες για
να γίνουν $2n$.

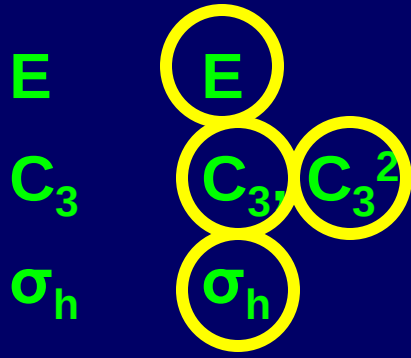
$$S_n^m = \sigma_h^m \times C_n^m$$

$$S_3^m = \sigma_h^m \times C_3^m$$

Όταν n = άρτιος, $m= 1, 2, 3, 4, \dots, n$

Όταν n = περιττός, $m= 1, 2, 3, 4, \dots, 2n$

Ομάδες συμμετρίας – Παράδειγμα



S_3, S_3^5

Ομάδα συμμετρίας

C_{3h}

$$S_3^m = \sigma_h^m \times C_3^m \quad m = 1, 2, 3, 4, 5, 6$$

$m=1$ $S_3 = \sigma_h \times C_3$
 $m=2$ $S_3^2 = \sigma_h^2 \times C_3^2 = E \times C_3^2 = C_3^2$
 $m=3$ $S_3^3 = \sigma_h^3 \times C_3^3 = \sigma_h \times E = \sigma_h$
 $m=4$ $S_3^4 = \sigma_h^4 \times C_3^4 = E \times C_3 = C_3$
 $m=5$ $S_3^5 = \sigma_h^5 \times C_3^5 = \sigma_h \times C_3^2$
 $m=6$ $S_3^6 = \sigma_h^6 \times C_3^6 = E \times E = E$

Ομάδες συμμετρίας – C_{nv}

Ομάδες συμμετρίας

C_{nv}

E

C_n

$n\sigma_v$

E

$C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}$

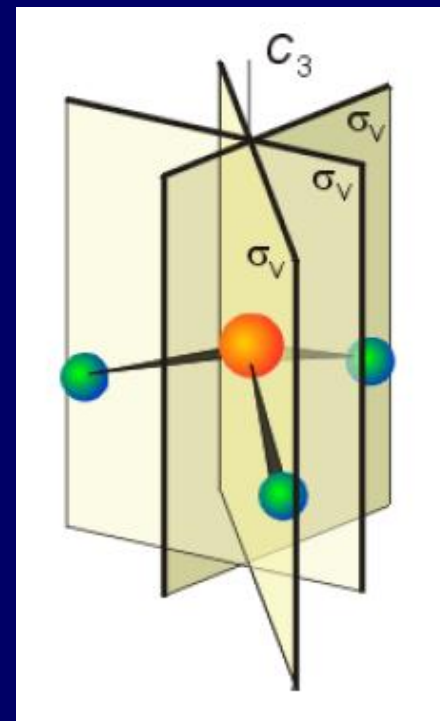
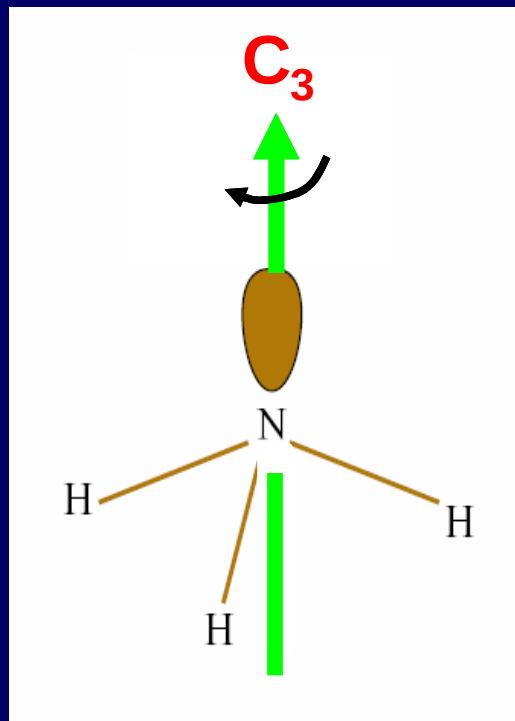
$n\sigma_v$

[Image.url](#)

Κάθε ομάδα της κατηγορίας αυτής χαρακτηρίζεται από τα στοιχεία συμμετρίας της ταυτότητας **E**, τον κύριο άξονα περιστροφής C_n και n κάθετα επίπεδα σ_v .

Ο αριθμός των αντίστοιχων διεργασιών είναι $2n$.

Στην ομάδα αυτή ανήκει το μόριο της αμμωνίας.



Το μόριο της αμμωνίας (C_{3v})

Ομάδες συμμετρίας – D_n

Ομάδες συμμετρίας

D_n

Κάθε ομάδα της κατηγορίας αυτής χαρακτηρίζεται από τα στοιχεία συμμετρίας της ταυτότητας E , τον κύριο άξονα περιστροφής C_n και n δευτερεύοντες άξονες C_2 .

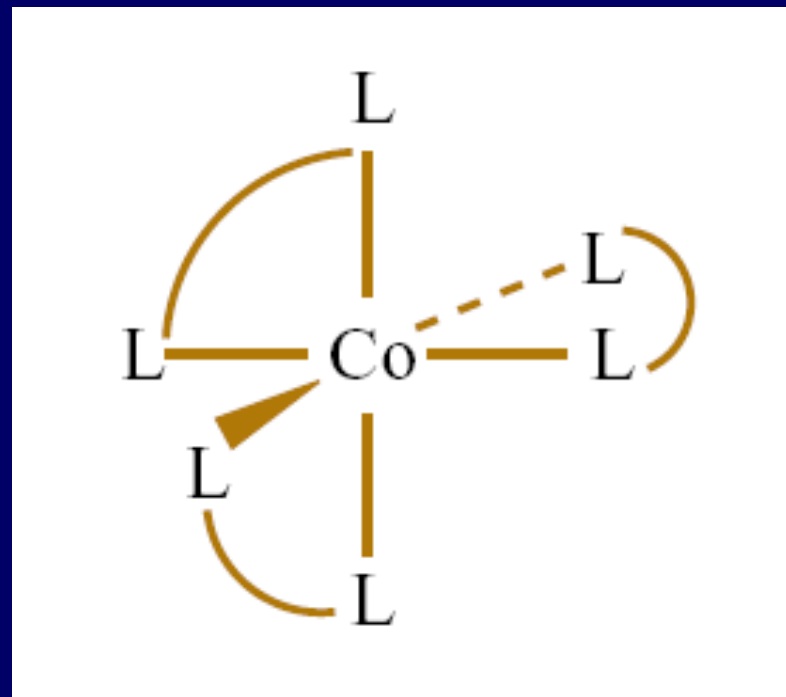
Ο αριθμός των αντίστοιχων διεργασιών είναι $2n$.

Στην ομάδα αυτή ανήκει το σύμπλοκο του κοβαλτίου με την αιθυλοδιαμίνη (CoL_6).

E
 C_n
 nC_2

E
 $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}$
 nC_2

[Images.url](#)



Το μόριο CoL_6 (D_3)

Ομάδες συμμετρίας – D_{nh}

Ομάδες συμμετρίας

D_{nh}

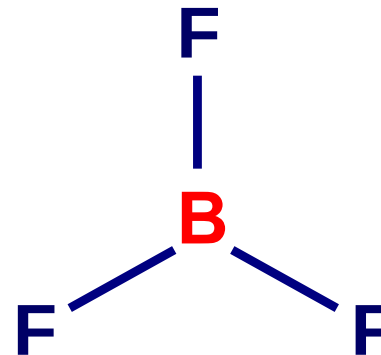
Κάθε ομάδα της κατηγορίας αυτής περιέχει όλα τα στοιχεία συμμετρίας της ομάδας D_n (E , C_n , nC_2) και ακόμα ένα οριζόντιο επίπεδο σ_h και n κάθετα επίπεδα σ_v ($2n+2$ στοιχεία συμμετρίας).

Ο αριθμός των αντίστοιχων διεργασιών είναι $4n$.

Στην ομάδα αυτή ανήκει το μόριο BF_3 .

E
 C_n
 nC_2
 σ_h
 $n\sigma_v$

E
 $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}$
 nC_2
 σ_h
 $n\sigma_v$
 $S_n, S_n^2, S_n^3, S_n^{n-1}$



Το μόριο BF_3 (D_{3h})

Ομάδες συμμετρίας – Παράδειγμα

Η ομάδα



$2n+2=8$ στοιχεία συμμετρίας (+E)
 $4n=12$ διεργασίες συμμετρίας

$$S_n^m = \sigma_h^m \times C_n^m$$

$$S_3^m = \sigma_h^m \times C_3^m$$

Όταν n = άρτιος, $m=1, 2, 3, 4, \dots, n$

Όταν n = περιττός, $m=1, 2, 3, 4, \dots, 2n$

E

C_3

$3C_2$

σ_h

$3\sigma_v$

E

C_3, C_3^2

$3C_2$

σ_h

$3\sigma_v$

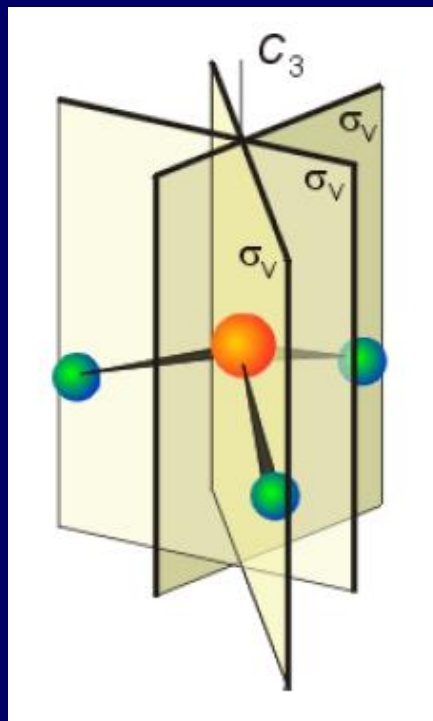
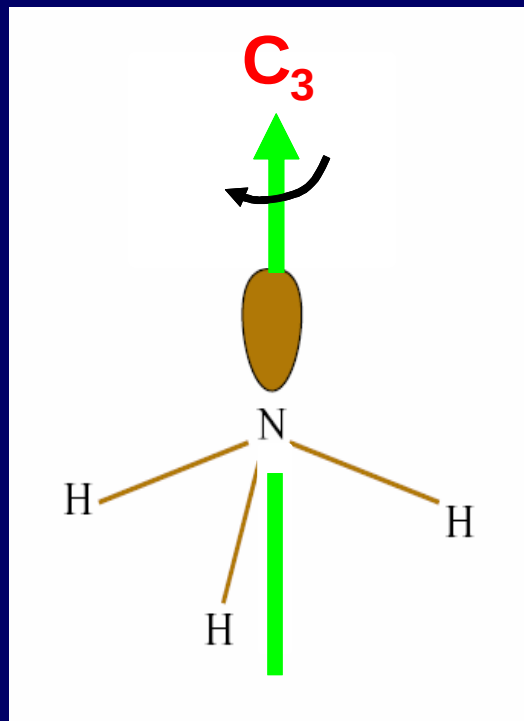
S_3, S_3^5

9

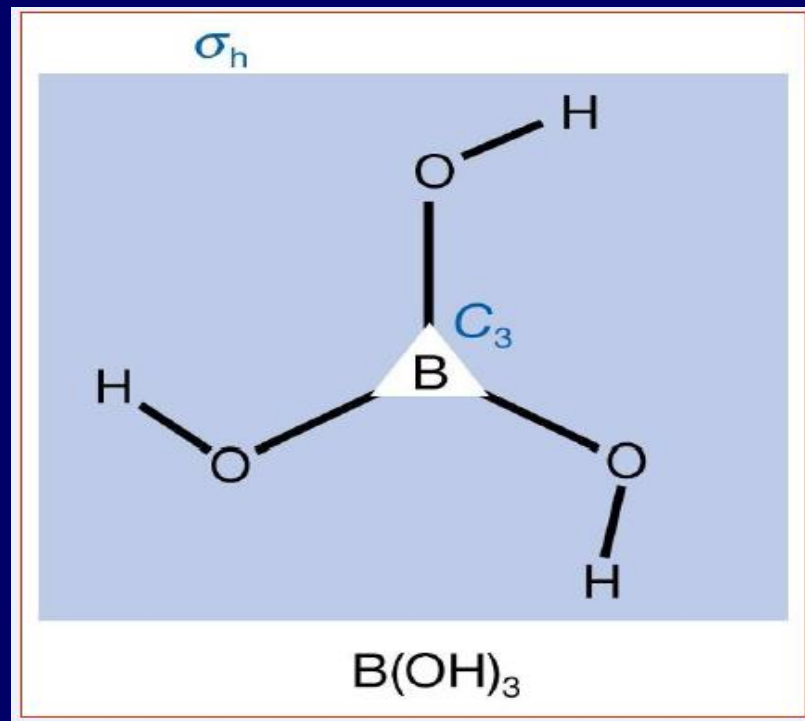
12

Σημειακές ομάδες συμμετρίας

Επειδή κατά τις διεργασίες συμμετρίας τις οποίες έχουμε αναφέρει, ένα (τουλάχιστον) σημείο του μορίου παραμένει αμετακίνητο, οι ομάδες συμμετρίας που εξετάστηκαν ονομάζονται και **ομάδες σημείου**.



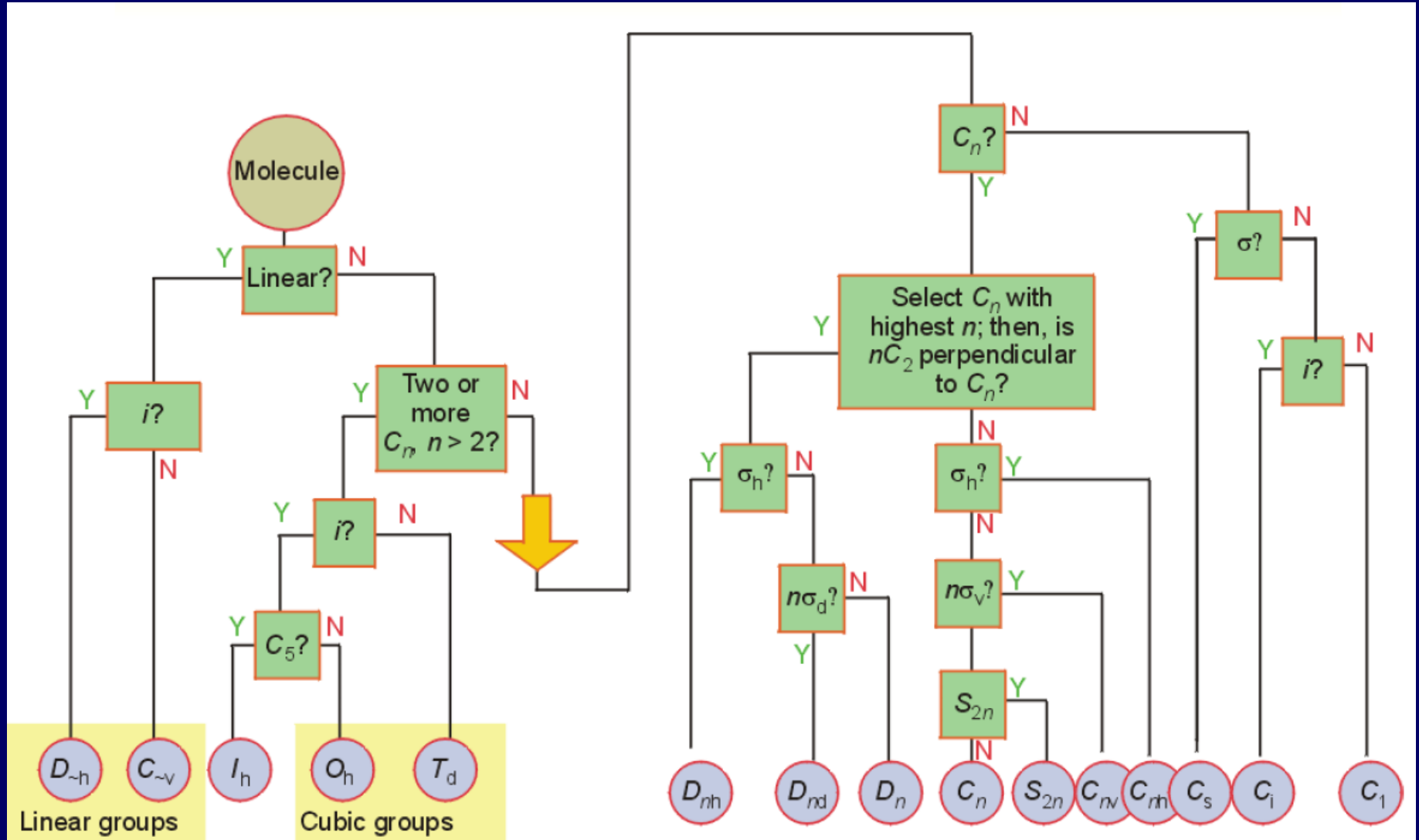
Εικόνα8



Το μόριο της αμμωνίας (C_{3v})

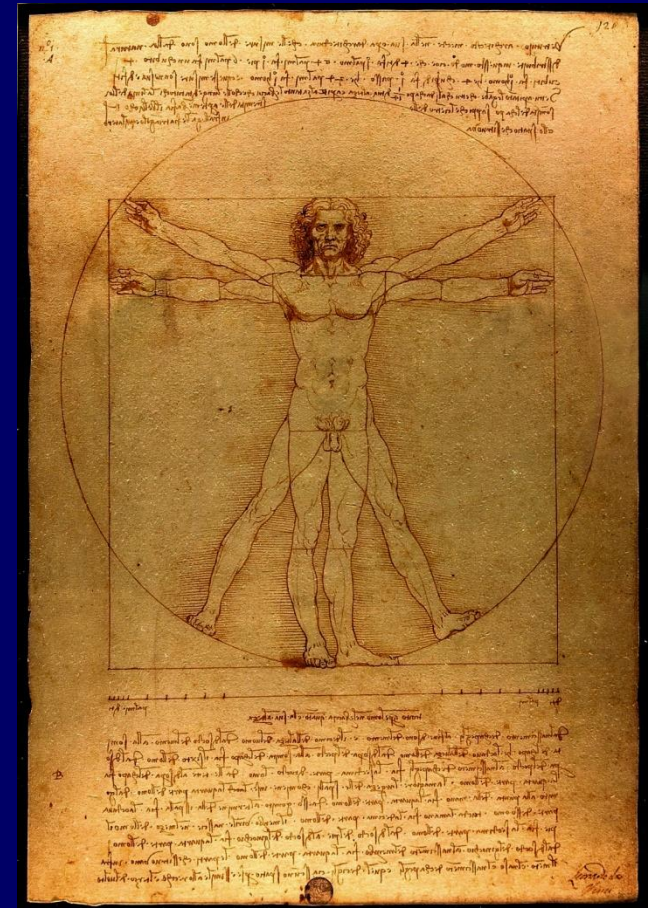
Προσδιορισμός της ομάδας συμμετρίας

Εικόνα9



[Image.url](#)

[Image.url](#)



Αναφορές

Οι εικόνες 1,2,3,4 είναι από το βιβλίο
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ, Φ. Νταής
Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2001.

Οι εικόνες 5,6,7,8,9 είναι από το βιβλίο
ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ, P.W. Atkins, J. De Paula
(Atkins' Physical Chemistry, 9th Edition, 2010)
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014

Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Σημείωμα Ιστορικού εκδόσεων έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.

Σημείωμα αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Αναπληρωτής Καθηγητής, Δημήτρης Κονταρίδης. «Μοριακή Φασματοσκοπία». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2173/>

Σημείωμα αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».

[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>



Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.