



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Ενότητα 8

Φασματοσκοπία υπερύθρου πολυατομικών μορίων

Δημήτρης Κονταρίδης
Αναπληρωτής Καθηγητής

Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Ενδεικτική 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

8

Φασματοσκοπία Υπερύθρου Πολυατομικών μορίων

Στοιχεία θεωρίας ομάδων

Η μαθηματική θεώρηση της συμμετρίας μορίων γίνεται με τη βοήθεια της **θεωρίας ομάδων**.

Η θεωρία ομάδων αντικαθιστά τη διεργασία συμμετρίας με τον **τελεστή συμμετρίας** ή απλά τελεστή.

Στη θεωρία ομάδων ο τελεστής δίνει εντολή για την **επιτέλεση** μιας διεργασίας συμμετρίας.

Οι διεργασίες συμμετρίας, οι διαδοχικές διεργασίες και οι αντίστροφες διεργασίες συμμετρίας αντιστοιχούν σε **μαθηματικές πράξεις**.

Ο τελεστής στη θεωρία ομάδων συμβολίζεται με το σύμβολο της διεργασίας συμμετρίας, αλλά με **πλάγια γράμματα**.

Για παράδειγμα, ο τελεστής C_2 δίνει εντολή για την επιτέλεση της διεργασίας της περιστροφής κατά γωνία 180° γύρω από τον άξονα περιστροφής C_2 .

Στοιχεία θεωρίας ομάδων

Οι τελεστές μιας ομάδας συμμετρίας ονομάζονται **μέλη** της ομάδας συμμετρίας.

Τα μέλη της ομάδας συμμετρίας **D_{3h}** είναι δώδεκα:

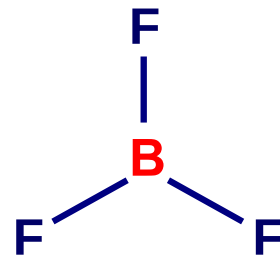
$$E, C_3, C_3^2, 3C_2, \sigma_h, 3\sigma_v, S_3, S_3^5$$

Ο αριθμός των μελών ομάδας συμμετρίας καθορίζει την **τάξη της ομάδας**.

Η ομάδα **C_{2h}** με τέσσερα μέλη έχει τάξη 4

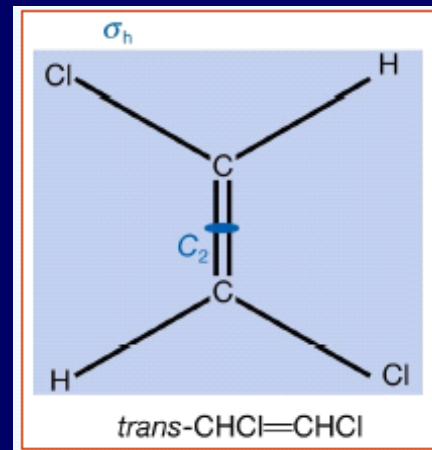
Η ομάδα **C_i** με δύο μέλη έχει τάξη 2.

Image.url



Το μόριο **BF_3** (D_{3h})

Εικόνα1



C_{2h}

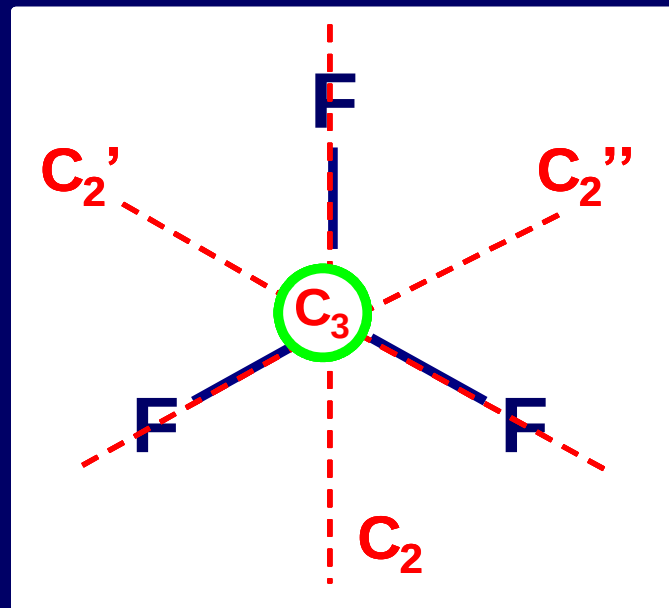
Στοιχεία θεωρίας ομάδων

Τα μέλη μιας ομάδας μπορούν να ταξινομηθούν σε υποομάδες, οι οποίες στη γλώσσα της θεωρίας ομάδων ονομάζονται **κατηγορίες** ή **κλάσεις**.

Τα μέλη μιας κλάσης είναι **ισοδύναμα** μεταξύ τους.

Για παράδειγμα, τα τρία ισοδύναμα κάθετα επίπεδα, σ_v , στο μόριο της αμμωνίας αποτελούν μια κλάση.

Μια κλάση αποτελούν και οι τρεις ισοδύναμοι άξονες C_2 του τριφθοριούχου βορίου.



Στοιχεία θεωρίας ομάδων

Μια ομάδα συμμετρίας μπορεί να περιλαμβάνει περισσότερες από μια κλάσεις.

Όλες όμως οι ομάδες έχουν οπωσδήποτε μια κλάση με μοναδικό μέλος την ταυτότητα.

Η ταυτότητα αποτελεί από μόνη της μια κλάση.

Κάθε κλάση έχει τη δική της τάξη, δηλαδή το σύνολο των μελών της ομάδας που ανήκουν στην ίδια κλάση.

Η τάξη κάθε κατηγορίας είναι είναι ακέραιος διαιρέτης της τάξης της ομάδας.

Στοιχεία θεωρίας ομάδων

Ένα σύνολο οντοτήτων $A, B, C, \dots$ αποτελεί μια ομάδα, όταν:

1. Υπάρχει ένας κανόνας για το **συνδυασμό** δύο μελών της ομάδας, το αποτέλεσμα του οποίου επίσης μέλος της ομάδας.

Αυτός ο κανόνας συνδυασμού ονομάζεται συνήθως **πολλαπλασιασμός** και η πράξη συμβολίζεται, π.χ., ως: AB

2. Για τον κανόνα του πολλαπλασιασμού ισχύει η προσεταιριστική ιδιότητα:

$$A(BC) = (AB)C$$

3. Το σύνολο περιέχει ένα ταυτοτικό στοιχείο, E , για το οποίο ισχύει:

$$EA = AE, \quad EB = BE, \quad \text{κ.λ.}$$

4. Για κάθε στοιχείο της ομάδας, A , υπάρχει ένα αντίστροφο στοιχείο, A^{-1} , το οποίο είναι επίσης μέλος της ομάδας. Το αντίστροφο στοιχείο έχει την ιδιότητα:

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E$$

Τύποι δονήσεων πολυατομικών μορίων

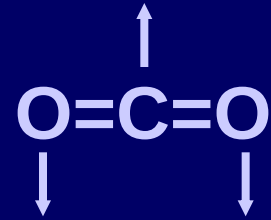
Το CO_2 έχει 3 τύπους δονήσεων



IR ανενεργή

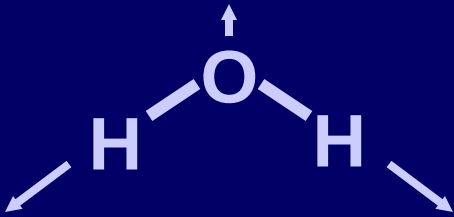


IR ενεργή

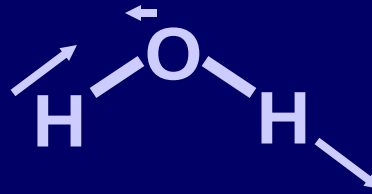


IR ενεργή

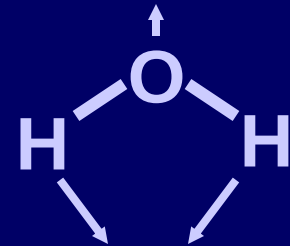
Το H_2O έχει 3 τύπους δονήσεων



IR ενεργή



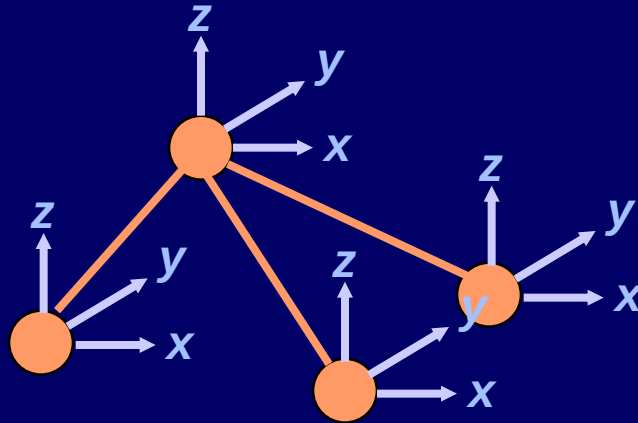
IR ενεργή



IR ενεργή

Ο αριθμός των ενεργών δονήσεων σχετίζεται με τη συμμετρία του μορίου

Τύποι δονήσεων πολυατομικών μορίων



Για τα γραμμικά μόρια, όπως το CO_2 , οι δονήσεις είναι $3N-5$.

4 άτομα – κινούνται ανεξάρτητα στις διευθύνσεις x, y, z

$3N$ βαθμοί ελευθερίας ($3 \times 4 = 12$ ανεξάρτητες μεταξύ τους κινήσεις)

Αν τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους, τότε υπάρχουν:

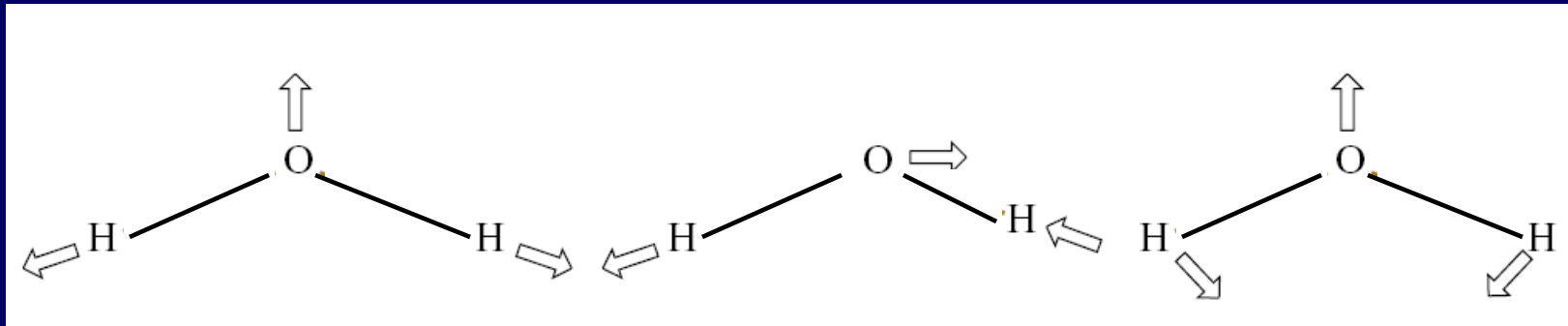
3 βαθμοί ελευθερίας για τη μεταφορική κίνηση

3 βαθμοί ελευθερίας για την περιστροφή, και

$3N-6$ βαθμοί ελευθερίας για δονήσεις δεσμών

Τύποι δονήσεων πολυατομικών μορίων

Το μόριο του H_2O έχει $(3 \times 3 - 6 =)$ **3** δονήσεις. Αυτές οι τρεις δονήσεις ονομάζονται **κανονικές** ή **θεμελιώδεις** δονήσεις ή **κανονικοί τύποι** δονήσεων, εφόσον είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους.



Συμμετρική
δόνηση τάσης

$$\nu_1 = 3652 \text{ cm}^{-1}$$

Ασύμμετρη
δόνηση τάσης

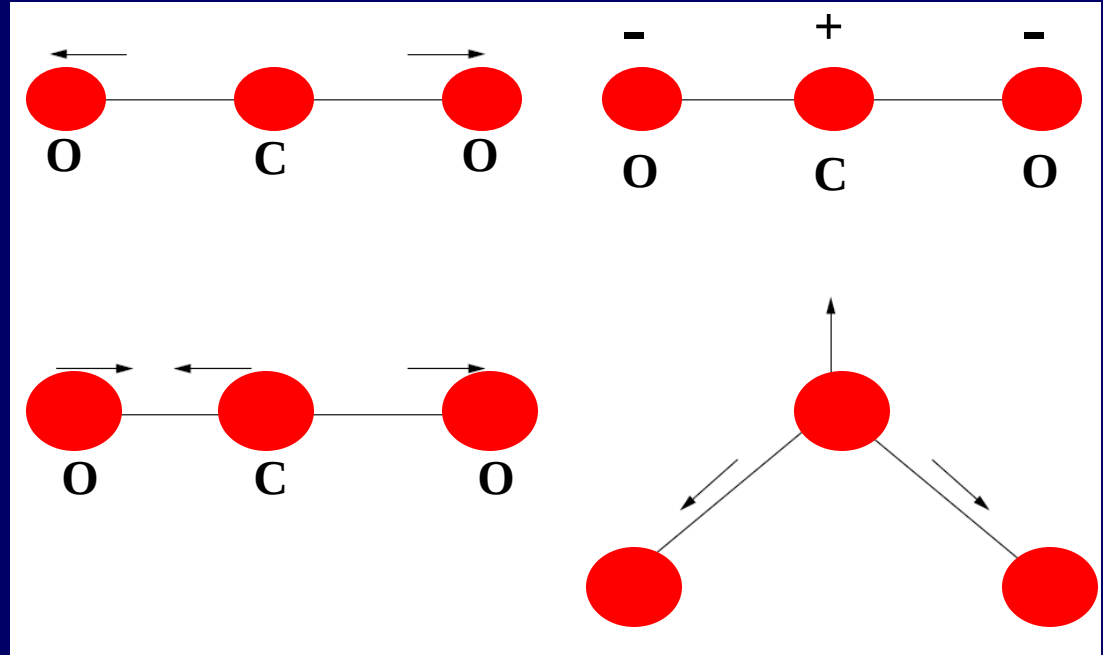
$$\nu_3 = 3765 \text{ cm}^{-1}$$

Δόνηση
κάμψης

$$\nu_2 = 1595 \text{ cm}^{-1}$$

Τύποι δονήσεων πολυατομικών μορίων

Το μόριο του CO_2 έχει ($3 \times 3 - 5 =$) 4 δονήσεις.



Δονήσεις
τάσης

Δονήσεις
κάμψης

Οι δύο δονήσεις κάμψης χαρακτηρίζονται από την ίδια ενέργεια, είναι δηλαδή **εκφυλισμένες** και παρουσιάζουν την ίδια κορυφή στο φάσμα υπερύθρου του CO_2 .

Τύποι δονήσεων πολυατομικών μορίων

Καθεμιά από τις κανονικές δονήσεις πολυατομικού μορίου μπορεί να θεωρηθεί ότι περιγράφεται **προσεγγιστικά** από το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή:

Έχει τις δικές της στάθμες δόνησης με δονητικούς κβαντικούς **u_i** , όπου $i = 0, 1, 2, 3, \dots$, είναι ο αριθμός των δονήσεων.

Η ενέργεια των σταθμών δόνησης δίνεται από την εξίσωση:

$$E_{u_i} = \left(u_i + \frac{1}{2} \right) h\nu_i$$

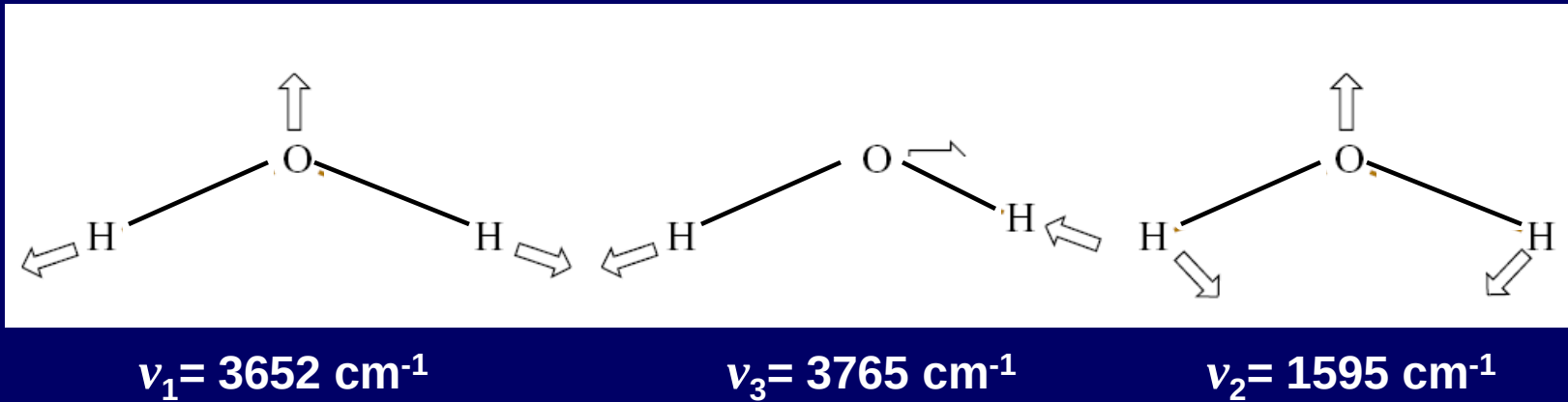
Οι μεταπτώσεις των δονητικών σταθμών ελέγχονται από το γνωστό κανόνα επιλογής:

$$\Delta u_i = \pm 1$$

Τύποι δονήσεων πολυατομικών μορίων

Σύμφωνα με τον κανόνα αυτό, το μόριο του νερού αναμένεται να παρουσιάζει **τρεις** κορυφές.

Κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε μια μετάπτωση $\nu=1 \leftarrow \nu=0$ για κάθε κανονική δόνηση.



Στην πραγματικότητα, οι δονήσεις δεσμών στα πολυατομικά μόρια παρουσιάζουν **αναρμονικότητα**, με αποτέλεσμα να παραβιάζεται ο κανόνας επιλογής και να εμφανίζονται ασθενείς κορυφές σε συχνότητες 2ν , 3ν , 4ν , ... (**αρμονικές δονήσεις**).

Τύποι δονήσεων πολυατομικών μορίων

Επίσης, εμφανίζονται **δονήσεις συνδυασμού**, οι οποίες οφείλονται στην ταυτόχρονη διέγερση μιας ή περισσότερων κανονικών δονήσεων.

Οι δονήσεις συνδυασμού απορροφούν σε συχνότητα ίση με το άθροισμα ή τη διαφορά των συχνοτήτων απορρόφησης κανονικών δονήσεων.

(π.χ. $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 - \nu_2$)

Τύποι δονήσεων του μορίου SO_2 (μη γραμμικό)

Συχνότητα (cm^{-1})	Τύποι δονήσεων
--------------------------------	----------------

519	ν_2
-----	---------

606	$\nu_1 - \nu_2$
-----	-----------------

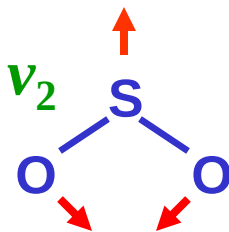
1151	ν_1
------	---------

1361	ν_3
------	---------

1871	$\nu_2 + \nu_3$
------	-----------------

2305	$2\nu_1$
------	----------

2499	$\nu_1 + \nu_3$
------	-----------------



ν_2

$\nu_1 - \nu_2$

ν_1

ν_3

$\nu_2 + \nu_3$

$2\nu_1$

$\nu_1 + \nu_3$

Η δόνηση κάμψης (ν_2) εμφανίζεται σε μικρότερη συχνότητα από τις δύο δονήσεις τάσης.

Τύποι δονήσεων πολυατομικών μορίων

Επίσης, εμφανίζονται **δονήσεις συνδυασμού**, οι οποίες οφείλονται στην ταυτόχρονη διέγερση μιας ή περισσότερων κανονικών δονήσεων.

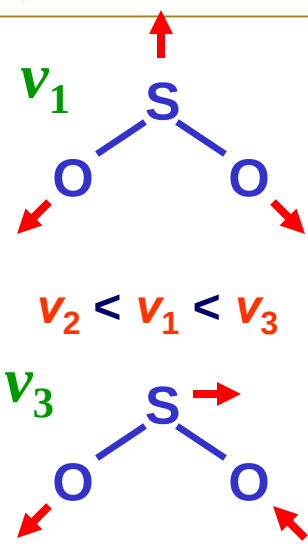
Οι δονήσεις συνδυασμού απορροφούν σε συχνότητα ίση με το άθροισμα ή τη διαφορά των συχνοτήτων απορρόφησης κανονικών δονήσεων.

(π.χ. $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 - \nu_2$)

Τύποι δονήσεων του μορίου SO_2 (μη γραμμικό)

Συχνότητα (cm^{-1})	Τύποι δονήσεων
--------------------------------	----------------

519	ν_2
606	$\nu_1 - \nu_2$
1151	ν_1
1361	ν_3
1871	$\nu_2 + \nu_3$
2305	$2\nu_1$
2499	$\nu_1 + \nu_3$



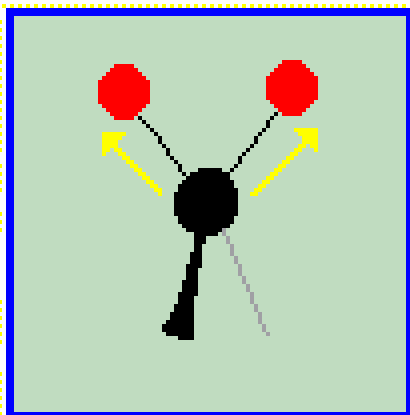
Η δόνηση κάμψης (ν_2) εμφανίζεται σε μικρότερη συχνότητα από τις δύο δονήσεις τάσης.

Η συμμετρική δόνηση τάσης (ν_1) εμφανίζεται σε μικρότερη συχνότητα από την ασύμμετρη (ν_3).

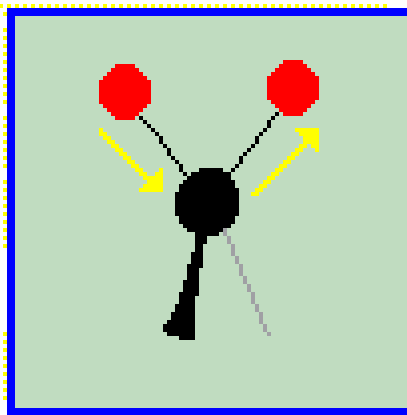
Η σειρά αυτή ισχύει για όλα τα πολυατομικά μόρια.

Τύποι δονήσεων πολυατομικών μορίων

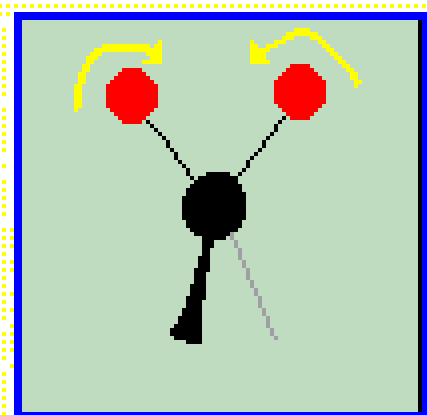
[Image.url](#)



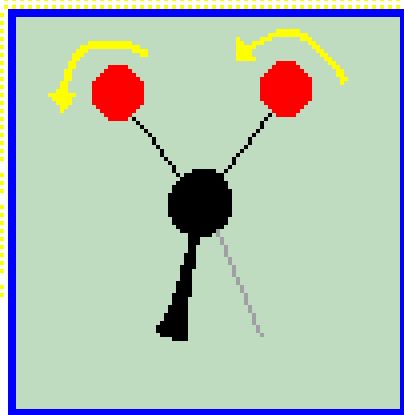
Symmetric stretch



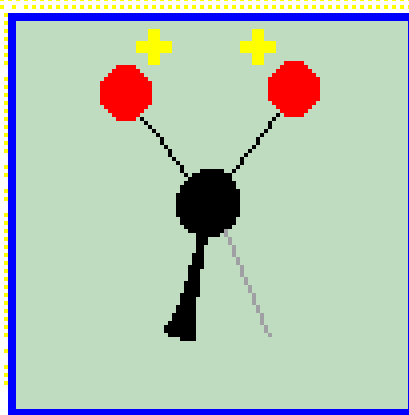
Asymmetric stretch



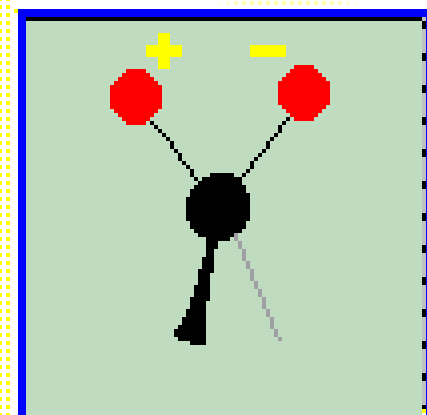
Scissoring



Rocking



Wagging



Twisting

Οι έξι δονήσεις της μεθυλενικής ομάδας ($-\text{CH}_2-$) σε ένα μόριο

Ενεργές δονήσεις πολυατομικών μορίων

Υπάρχουν θεμελιώδεις δονήσεις, οι οποίες δεν απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και δεν παρουσιάζουν κορυφές στο φάσμα.

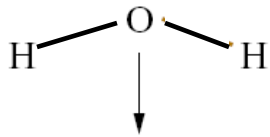
Αυτές ονομάζονται **ανενεργές** δονήσεις, σε αντιδιαστολή με τις **ενεργές** δονήσεις, οι οποίες απορροφούν ακτινοβολία, διεγείρονται και παρουσιάζουν κορυφές στο φάσμα υπερύθρου.

Πότε οι δονήσεις είναι ενεργές στη φασματοσκοπία υπερύθρου;

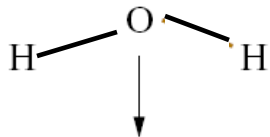
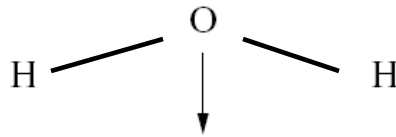
Όπως και στην περίπτωση των διατομικών μορίων, οι δονήσεις, οι οποίες **μεταβάλλουν την ηλεκτρική διπολική ροπή** του μορίου είναι ενεργές δονήσεις στην φασματοσκοπία υπερύθρου.

Ενεργές δονήσεις πολυατομικών μορίων

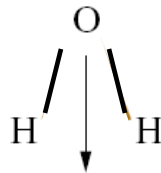
Στη συμμετρική δόνηση τάσης (ν_1) οι δύο ισοδύναμοι δεσμοί κινούνται με τρόπο ώστε η συνισταμένη διπολική ροπή του μορίου μεταβάλλεται με το χρόνο.



ν_1

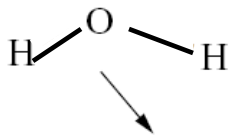


ν_2

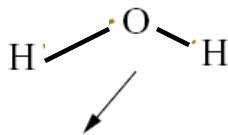


Το ίδιο ισχύει για τη δόνηση κάμψης (ν_2) και την ασύμμετρη δόνησης τάσης (ν_3).

Οι τρεις θεμελιώδεις δονήσεις του μορίου του νερού είναι ενεργές στη φασματοσκοπία υπερύθρου.



ν_3



Συμμετρία δονήσεων πολυατομικών μορίων

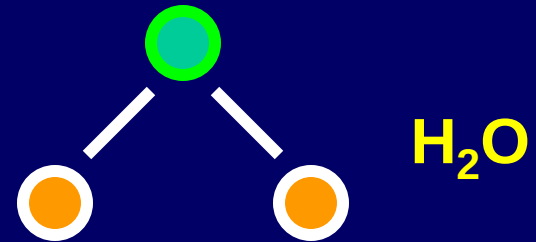
Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε μέχρι τώρα για τον προσδιορισμό των ενεργών δονήσεων πολυατομικών μορίων είναι μάλλον **εμπειρική** και μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για απλά (π.χ. τριατομικά) μόρια.

Για το σκοπό αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια πιο συστηματική μέθοδος, η οποία στηρίζεται στη **συμμετρία** των μορίων.

Το μόριο του νερού ανήκει στην ομάδα συμμετρίας **C_{2v}** .

Τα στοιχεία συμμετρίας του είναι:

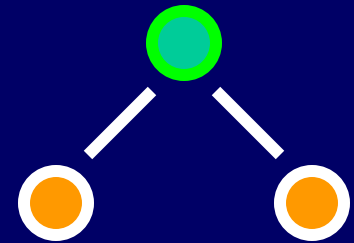
- E** ταυτότητα
- C_2** άξονας περιστροφής
- $\sigma(xz)$** κάθετο επίπεδα
- $\sigma(yz)$** κάθετο επίπεδο



Η συμμετρία των κανονικών δονήσεων προκύπτει από τη συμπεριφορά τους όταν **εκτελεστούν** όλες οι διεργασίες συμμετρίας της ομάδας στην οποία ανήκει το μόριο.

Συμμετρία δονήσεων πολυατομικών μορίων

Στη μέθοδο αυτή, παρακολουθούμε την εκτέλεση μιας οποιασδήποτε διεργασίας συμμετρίας στη δόνηση όχι πια με την μετακίνηση και τη **θέση των ατόμων** στο μόριο, αλλά με τη μετακίνηση και την **κατεύθυνση των βελών** που δείχνουν τη μετακίνηση των ατόμων κατά τη δόνηση.



Μετά την εκτέλεση της διεργασίας συμμετρίας, εξετάζουμε την νέα **κατεύθυνση** που έχουν τα βέλη, δηλαδή εάν η νέα κατεύθυνση είναι ίδια ή όχι με την αρχική.

Εάν η νέα κατεύθυνση μετά τη διεργασία συμμετρίας είναι η ίδια με την αρχική, τότε σημειώνουμε με **+1**.

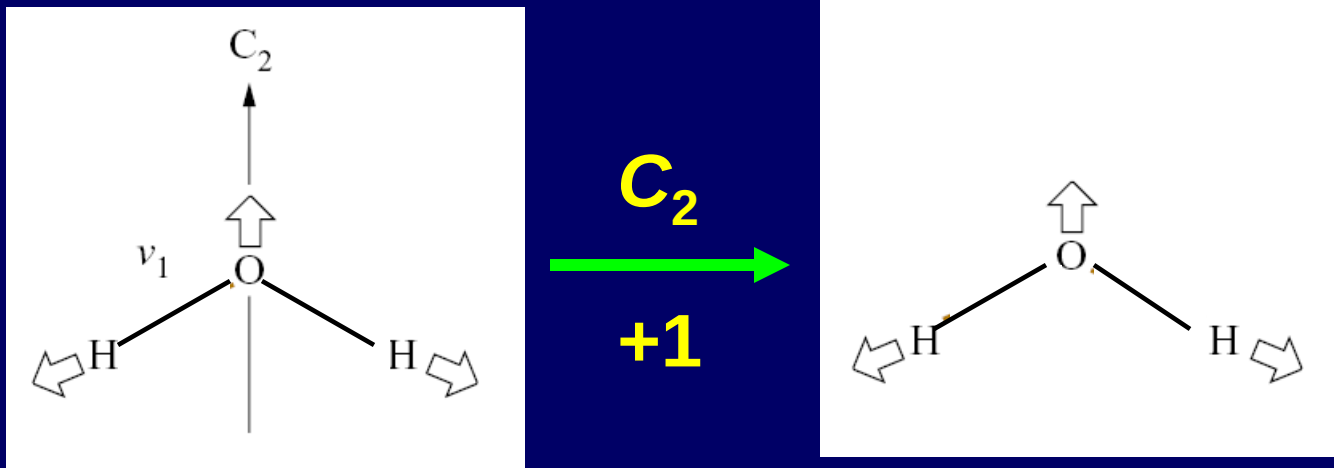
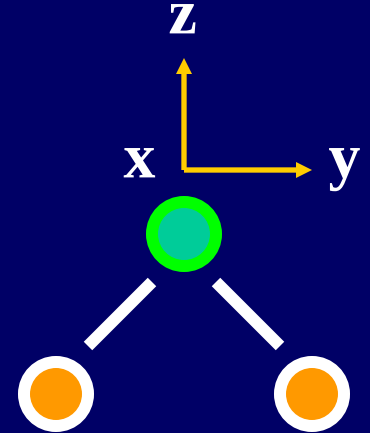
**συμμετρική
δόνηση**

Εάν η νέα κατεύθυνση μετά τη διεργασία συμμετρίας είναι αντίθετη από την αρχική, τότε σημειώνουμε με **-1**.

**αντισυμμετρική
δόνηση**

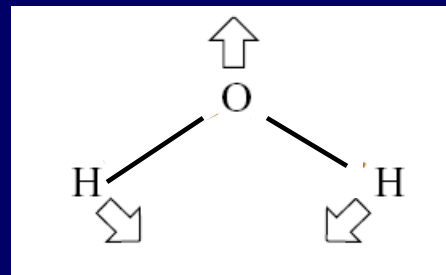
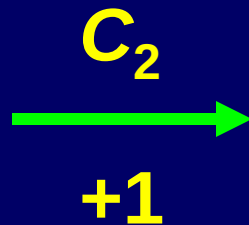
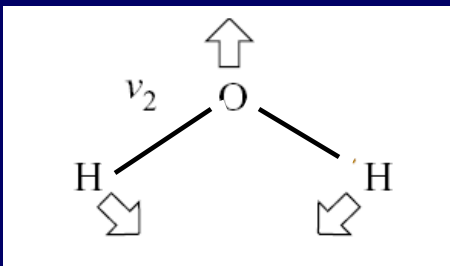
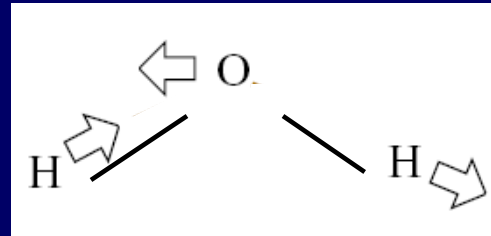
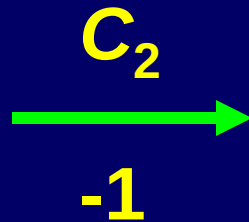
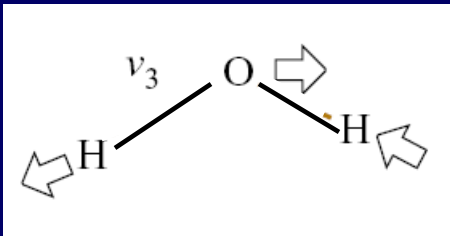
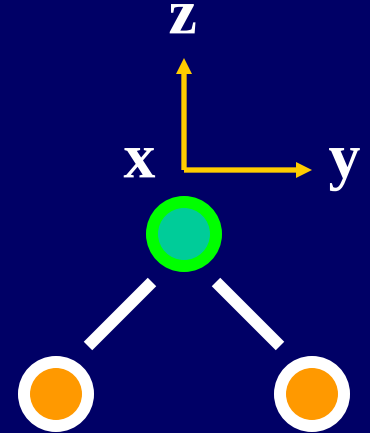
Συμμετρία δονήσεων πολυατομικών μορίων

Τα αποτελέσματα της διεργασίας C_2 στην κατεύθυνση των ανυσμάτων των για τις δονήσεις v_1 , v_2 και v_3 φαίνονται παρακάτω:



Συμμετρία δονήσεων πολυατομικών μορίων

Τα αποτελέσματα της διεργασίας C_2 στην κατεύθυνση των ανυσμάτων των για τις δονήσεις v_1 , v_2 και v_3 φαίνονται παρακάτω:



Συμμετρία δονήσεων πολυατομικών μορίων

Η δράση όλων των τελεστών της ομάδας συμμετρίας C_{2v} επί των τριών δονήσεων του μορίου του νερού συνοψίζονται ως εξής:

$$E v_1 = (+1) v_1$$

$$E v_2 = (+1) v_2$$

$$E v_3 = (+1) v_3$$

$$C_2 v_1 = (+1) v_1$$

$$C_2 v_2 = (+1) v_2$$

$$C_2 v_3 = (-1) v_3$$

$$\sigma(xy) v_1 = (+1) v_1$$

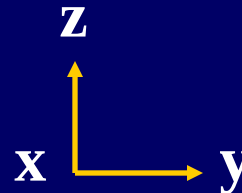
$$\sigma(xy) v_2 = (+1) v_2$$

$$\sigma(xy) v_3 = (-1) v_3$$

$$\sigma(yz) v_1 = (+1) v_1$$

$$\sigma(yz) v_2 = (+1) v_2$$

$$\sigma(yz) v_3 = (+1) v_3$$



Οι αριθμοί $+1$ και -1 ονομάζονται **χαρακτήρες** της ομάδας συμμετρίας και συμβολίζονται με χ π.χ. $\chi(C_2)$.

Συμμετρία δονήσεων πολυατομικών μορίων

$$E \nu_1 = (+1) \nu_1$$

$$E \nu_2 = (+1) \nu_2$$

$$E \nu_3 = (+1) \nu_3$$

$$C_2 \nu_1 = (+1) \nu_1$$

$$C_2 \nu_2 = (+1) \nu_2$$

$$C_2 \nu_3 = (-1) \nu_3$$

$$\sigma(xy) \nu_1 = (+1) \nu_1$$

$$\sigma(xy) \nu_2 = (+1) \nu_2$$

$$\sigma(xy) \nu_3 = (-1) \nu_3$$

$$\sigma(yz) \nu_1 = (+1) \nu_1$$

$$\sigma(yz) \nu_2 = (+1) \nu_2$$

$$\sigma(yz) \nu_3 = (+1) \nu_3$$

Οι χαρακτήρες μιας ομάδας συμμετρίας μπορούν να παρουσιαστούν με τη μορφή **πίνακα**, ως εξής:

Συμμετρία κανονικών δονήσεων του H₂O

Δόνηση	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
ν_1	1	1	1	1
ν_2	1	1	1	1
ν_3	1	-1	-1	1

Συμμετρία δονήσεων πολυατομικών μορίων

Στη θεωρία ομάδων, το σύνολο των χαρακτήρων κάθε σειράς του πίνακα ονομάζεται **είδος συμμετρίας** ή **μη αναγωγίσιμη παράσταση**.

Το είδος συμμετρίας περιγράφει **πλήρως** τη συμμετρία της κανονικής δόνησης του μορίου, το οποίο ανήκει στη συγκεκριμένη ομάδα συμμετρίας.

Οι αναπαραστάσεις ν_1 και ν_2 στις οποίες όλοι οι χαρακτήρες των τελεστών είναι **+1** ονομάζονται **πλήρως συμμετρικές** μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις.

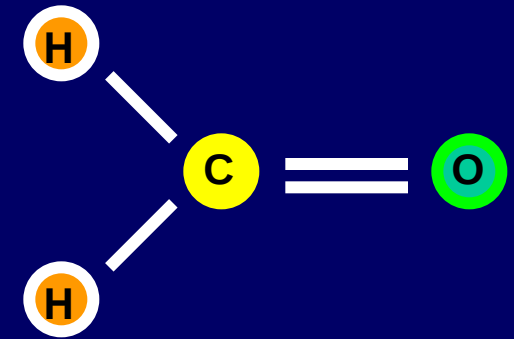
Οι αναπαραστάσεις ν_1 και ν_2 έχουν την **ίδια συμμετρία**, δηλαδή περιγράφονται από την ίδια μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση.

Συμμετρία κανονικών δονήσεων του H_2O

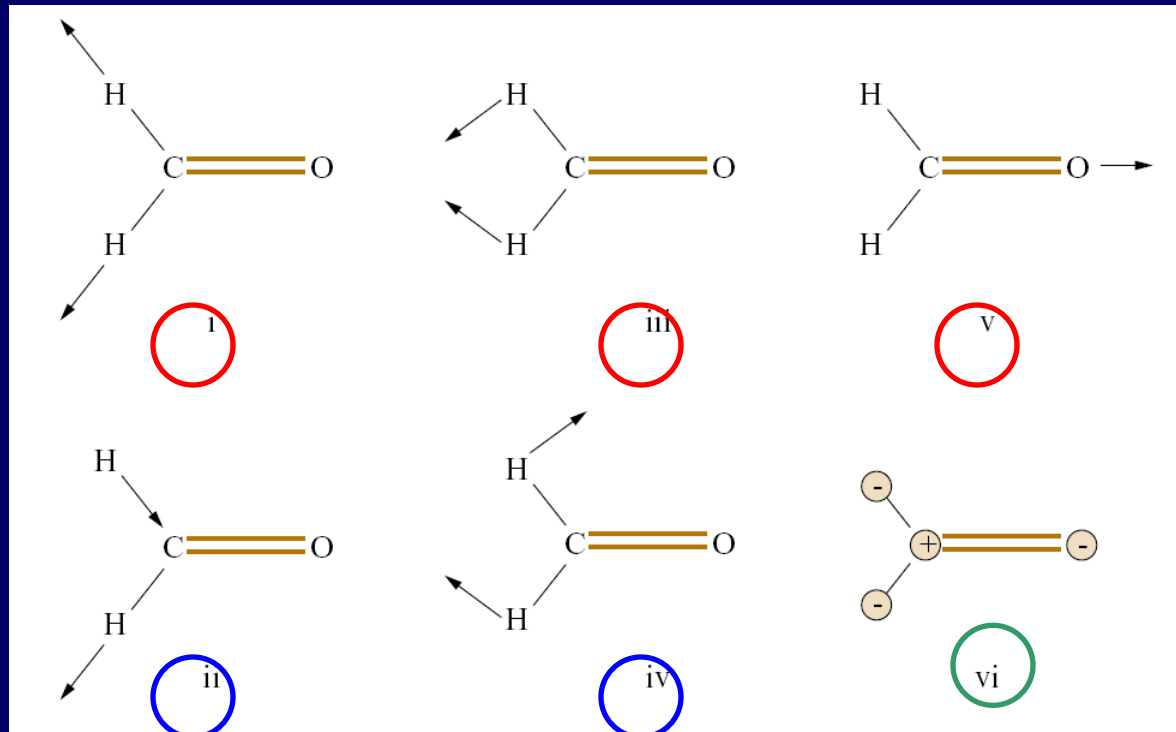
Δόνηση	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
ν_1	1	1	1	1
ν_2	1	1	1	1
ν_3	1	-1	-1	1

Συμμετρία δονήσεων πολυατομικών μορίων

Παράδειγμα. Να βρεθεί η συμμετρία των κανονικών δονήσεων του μορίου της φορμαλδεΐδης.



Αριθμός κανονικών δονήσεων: $3N-6 = 6$



E	C_2	$\sigma(xy)$	$\sigma(yz)$
+1	+1	+1	+1
+1	-1	-1	+1
+1	-1	+1	-1

Πίνακες χαρακτήρων

Οι **πίνακες χαρακτήρων** είναι χρήσιμοι στη φασματοσκοπία υπερύθρου γιατί επιτρέπουν να προβλεφθεί ποιές από τις κανονικές δονήσεις είναι ενεργές.

1η περιοχή: συμβολισμός μη αναπαραγωγίσιμων αναπαραστάσεων

2η περιοχή: χαρακτήρες

3η περιοχή: συντεταγμένες x, y, z και περιστροφές R_x, R_y, R_z

4η περιοχή: γινόμενα και τετράγωνα των συντεταγμένων (Raman)

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz
1η περιοχή	2η περιοχή			3η περιοχή		4η περιοχή

Πίνακας χαρακτήρων της ομάδας συμμετρίας C_{2v}

Πίνακες χαρακτήρων

Πίνακες χαρακτήρων υπάρχουν για **όλες** τις γνωστές ομάδες συμμετρίας σημείου, οι οποίοι μπορούν να αναζητηθούν στα σχετικά βιβλία.

1η περιοχή: συμβολισμός μη αναπαραγωγίσιμων αναπαραστάσεων

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz
1η περιοχή	2η περιοχή		3η περιοχή		4η περιοχή	

Πίνακας χαρακτήρων της ομάδας συμμετρίας C_{2v}

Πίνακες χαρακτήρων

Όταν ο χαρακτήρας $\chi(C_n)$ είναι +1 ή -1, οι μη αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις συμβολίζονται με **A** ή **B**, αντίστοιχα (συμμετρικές ή αντισυμμετρικές).

Ο δείκτης «**1**» ή «**2**» προστίθεται όταν οι χαρακτήρες $\chi(C_2)$ είναι +1 ή -1, δηλαδή όταν η διεργασία περιστροφής δεύτερης τάξης είναι είναι συμμετρική ή αντισυμμετρική, αντίστοιχα.

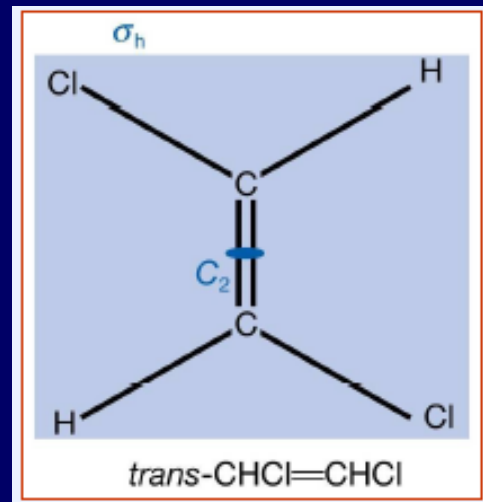
Όταν δεν υπάρχει μέλος C_2 (π.χ. στην ομάδα συμμετρίας C_{2v}), λαμβάνονται υπόψη οι χαρακτήρες $\chi(\sigma_v)$ δηλαδή η συμμετρία ως προς τον κατοπτρισμό.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz
1η περιοχή		2η περιοχή		3η περιοχή		4η περιοχή

Πίνακας χαρακτήρων της ομάδας συμμετρίας C_{2v}

Πίνακες χαρακτήρων

Όταν η διεργασία συμμετρίας είναι συμμετρική ή αντισυμμετρική ως προς κέντρο συμμετρίας, δηλαδή το $\chi(i)$ είναι +1 ή -1, τότε στα σύμβολα A και B προστίθεται δείκτης **g** ή **u**, αντίστοιχα (π.χ. ομάδα συμμετρίας **C_{2h}**).



C_{2h}

C_{2h}	<i>E</i>	<i>C₂</i>	<i>i</i>	σ_h		
A _g	1	1	1	1	R _z	x^2, y^2, z^2
B _g	1	-1	1	-1	R _x , R _y	xz, yz
A _u	1	1	-1	-1	<i>z</i>	
B _u	1	-1	-1	1	<i>x, y</i>	

Πίνακας χαρακτήρων της ομάδας συμμετρίας **C_{2h}**

Πίνακες χαρακτήρων

Όταν η διεργασία συμμετρίας είναι συμμετρική ή αντισυμμετρική ως προς οριζόντιο επίπεδο, δηλαδή όταν το $\chi(\sigma_h)$ είναι +1 ή -1, τότε στα σύμβολα A και B προστίθεται ένας (') ή δύο (')') τόνοι, αντίστοιχα.

Οι δισδιάστατες, τρισδιάστατες, τετραδιάστατες αναπαραστάσεις συμβολίζονται με τα γράμματα E, T, και G, αντίστοιχα.

Μονοδιάστατες ονομάζονται οι αναπαραστάσεις των οποίων όλοι οι χαρακτήρες είναι +1 ή -1.

Όταν ο χαρακτήρας της ταυτότητας $\chi(E)$ είναι +2, η αναπαράσταση χαρακτηρίζεται ως **δισδιάστατη** ή **διπλά εκφυλισμένη** μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση.

Όταν $\chi(E)=+3$ ή $\chi(E)=+4$, οι αναπαραστάσεις ονομάζονται **τρειςδιάστατες** (τριπλά εκφυλισμένες) ή **τετραδιάστατες** (τετραπλά εκφυλισμένες), αντίστοιχα.

Πίνακες χαρακτήρων

Συμβολισμός	Συμμετρία	Χαρακτήρας
A	μονοδιάστατη συμμετρική αναπαράσταση	$\chi(C_n) = +1$
B	μονοδιάστατη αντισυμμετρική αναπαράσταση	$\chi(C_n) = -1$
E	δισδιάστατη αναπαράσταση	$\chi(E) = +2$
T	τρειςδιάστατη αναπαράσταση	$\chi(E) = +3$
G	τετρασδιάστατη αναπαράσταση	$\chi(E) = +4$
δείκτης 1	συμμετρική αναπαράσταση	$\chi(C_2) = +1$
δείκτης 2	αντισυμμετρική αναπαράσταση	$\chi(C_2) = -1$
δείκτης g	συμμετρική αναπαράσταση	$\chi(i) = +1$
δείκτης u	αντισυμμετρική αναπαράσταση	$\chi(i) = -1$
εκθέτης (')	συμμετρική αναπαράσταση	$\chi(\sigma_h) = +1$
εκθέτης (")	αντισυμμετρική αναπαράσταση	$\chi(\sigma_h) = -1$

Συμβολισμός των αναπαραστάσεων κατά Müliken

Προσδιορισμός ενεργών δονήσεων

Οι πίνακες χαρακτήρων χρησιμοποιούνται για την **πρόβλεψη** ενεργών δονήσεων πολυατομικών μορίων, εφόσον είναι γνωστά:

(α) η ομάδα συμμετρίας στην οποία ανήκει το μόριο, και

(β) η συμμετρία της δόνησης

Η διάγνωση στηρίζεται σε ένα πολύ απλό κανόνα:

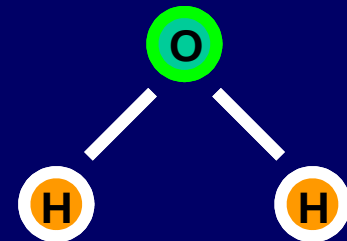
Μια θεμελιώδης δόνηση **είναι ενεργή** στη φασματοσκοπία υπερύθρου, όταν η συμμετρία της περιγράφεται από την ίδια μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση με την οποία περιγράφεται μια (τουλάχιστον) από τις συντεταγμένες **x, y, z** στον πίνακα χαρακτήρων.

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

Πίνακας χαρακτήρων της ομάδας συμμετρίας C_{2h}

Προσδιορισμός ενεργών δονήσεων

Παράδειγμα. Να προσδιοριστεί ποιες από τις δονήσεις ν_1 , ν_2 , ν_3 του μορίου του νερού είναι ενεργές στη φασματοσκοπία υπερύθρου.



E , C_2 , $\sigma(xz)$, $\sigma(yz)$

C_{2v}

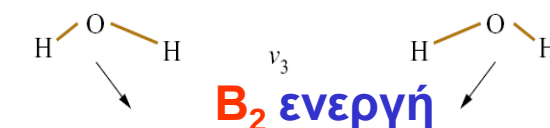
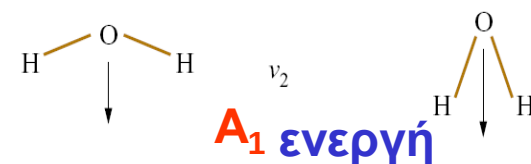
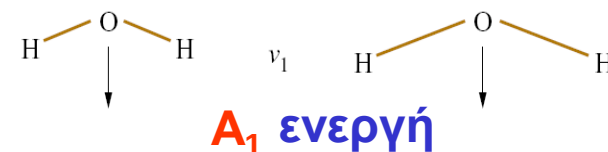
Η δόνηση ν_1 ... περιγράφεται από την αναπαράσταση A_1

Η δόνηση ν_2 ... περιγράφεται από την αναπαράσταση A_1

Η δόνηση ν_3 ... περιγράφεται από την αναπαράσταση B_2

Δόνηση	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
ν_1	1	1	1	1
ν_2	1	1	1	1
ν_3	1	-1	-1	1

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz
1η περιοχή	2η περιοχή		3η περιοχή		4η περιοχή	



Συχνότητες χαρακτηριστικών ομάδων

Η ασφαλής ερμηνεία φασμάτων υπερύθρου πολυατομικών μορίων στηρίζεται στις βασικές αρχές που αναπτύχθηκαν παραπάνω.

Όσο όμως αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων στο μόριο μιας χημικής ένωσης, τόσο πιο **πολύπλοκα** εμφανίζονται τα αντίστοιχα φάσματα, με συνέπεια η ερμηνεία τους να παρουσιάζει **σημαντικές δυσκολίες**.

Σαν απλούστερη εναλλακτική λύση μπορεί να γίνει προσπάθεια προσδιορισμού της προέλευσης κάθε κορυφής στο φάσμα, ανιχνεύοντας εκείνες τις κορυφές, οι οποίες προέρχονται από τη δόνηση δεσμών εντός μιας **χαρακτηριστικής ομάδας**.

Οι χαρακτηριστικές ομάδες αποτελούνται από συγκροτήματα ατόμων, όπως π.χ. Το υδροξύλιο (**OH**), το καρβονύλιο (**C=O**), το νιτρίλιο (**C≡N**), η μεθυλική ομάδα (**CH₃**), κ.λ.

Οι συχνότητες δόνησης των χαρακτηριστικών ομάδων έχουν ταξινομηθεί σε πίνακες, οι οποίοι μπορούν να αναζητηθούν στη βιβλιογραφία.

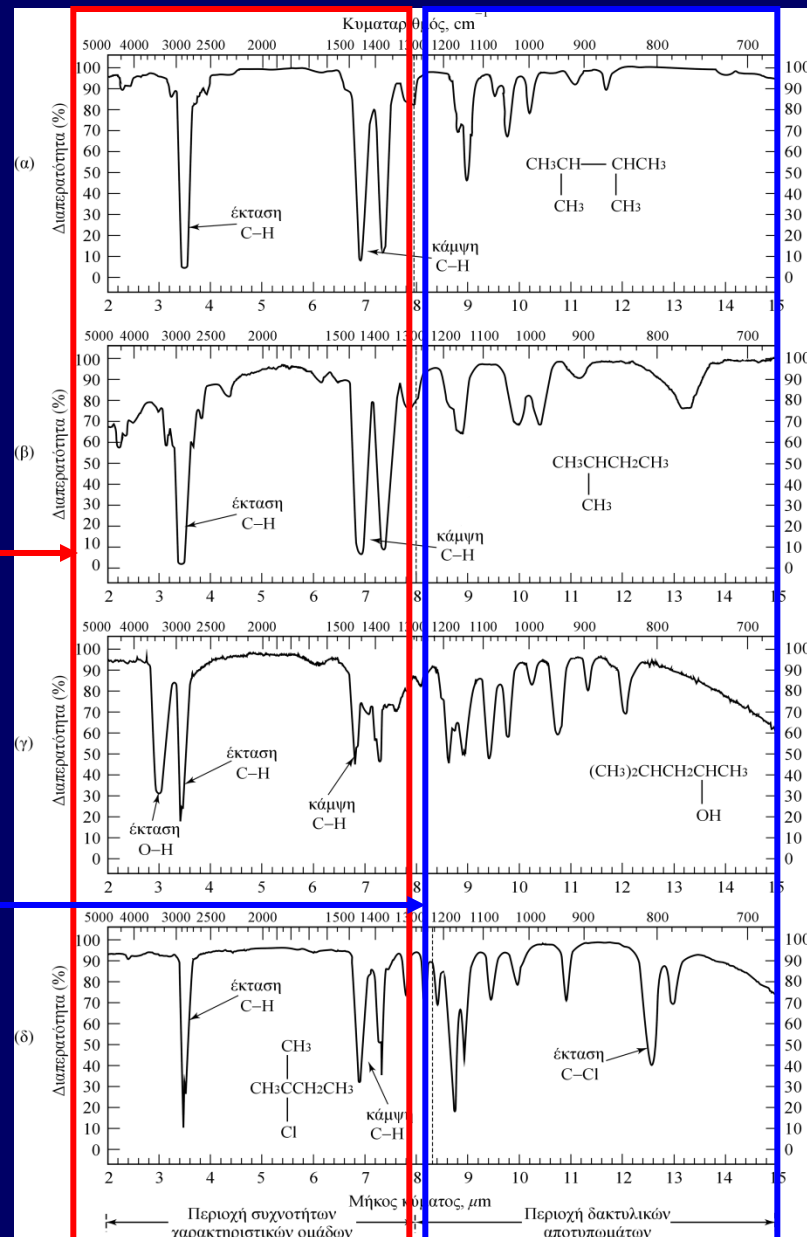
Συχνότητες χαρακτηριστικών ομάδων

Η ταυτοποίηση μιας οργανικής ένωσης από το φάσμα της είναι μια **διαδικασία δύο σταδίων**:

Το **πρώτο στάδιο** περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών ομάδων, η παρουσία των οποίων είναι πιθανότερη στην **περιοχή συχνότητας ομάδων** ($3600 - 1200 \text{ cm}^{-1}$).

Το **δεύτερο στάδιο** περιλαμβάνει μια λεπτομερή σύγκριση της άγνωστης ουσίας με τα φάσματα καθαρών ουσιών, που περιέχουν όλες τις δραστικές ομάδες που βρέθηκαν στο πρώτο στάδιο. Η σύγκριση γίνεται στην **περιοχή αποτύπωσης** ($1200-600 \text{ cm}^{-1}$).

Περιοχές συχνότητων ομάδων και αποτύπωσης στη φασματική περιοχή του μέσου υπερύθρου



Συχνότητες χαρακτηριστικών ομάδων

Η συχνότητα (ή ο κυματαριθμός) στην οποία μια οργανική δραστική ομάδα απορροφεί υπέρυθρη ακτινοβολία, μπορεί να προσδιορισθεί από τις μάζες των ατόμων και τη σταθερά συχνότητας του δεσμού μεταξύ αυτών.

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

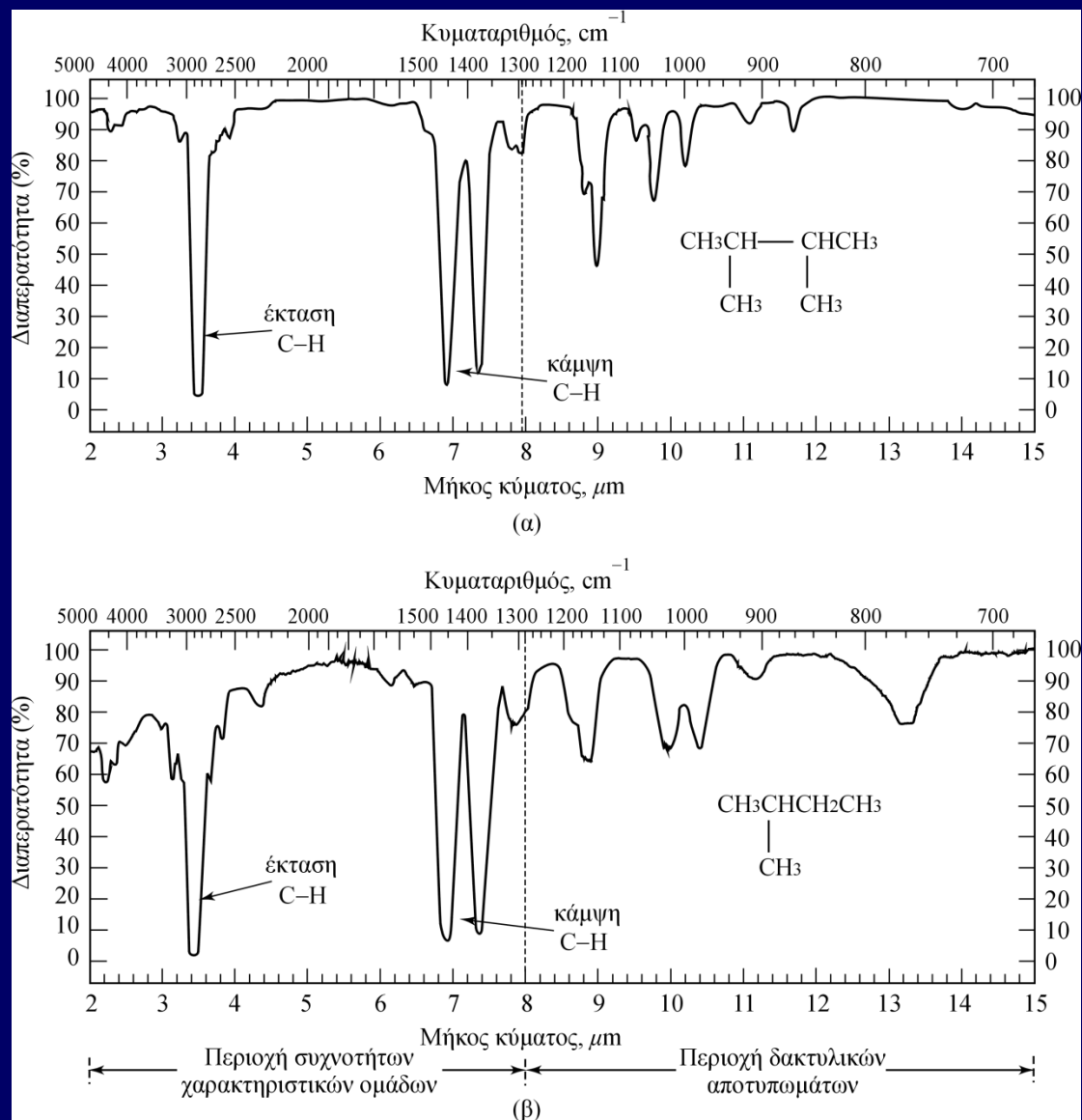
Οι **συχνότητες χαρακτηριστικών ομάδων** δεν επηρεάζονται σημαντικά από αλληλεπιδράσεις με άλλες δονήσεις, με αποτέλεσμα την εμφάνισή τους σε ορισμένο εύρος συχνοτήτων.

Συχνότητες οργανικών χαρακτηριστικών ομάδων

Δεσμός	Ένωση	Συχνότητα (cm ⁻¹)
C – H	Αλκάνια	2850-2970 1340-1470
C – H	Αλκένια	3010-3095
C – H	Αλκίνια	675-995 3300
C – H	Αρωματικοί δακτύλιοι	3010-3100 690-900
O – H	Αλκοόλες, φαινόλες Καρβοξ. οξέα	3590-3650 3500-3650
N – H	Αμίνες, αμίδια	3300-3500
C = C	Αλκένια	1610-1680
C – O	Αλκοόλες, αιθέρες	1050-1300

Συχνότητες χαρακτηριστικών ομάδων

Εικόνα2



Συχνότητες χαρακτηριστικών ομάδων

Μικρές διαφορές στη δομή και τη σύσταση ενός μορίου έχουν ως αποτέλεσμα **σημαντικές διαφοροποιήσεις** στην κατανομή των κορυφών απορρόφησης στην περιοχή του φάσματος μεταξύ 1200-700 cm^{-1} .

Κατά συνέπεια, ένα πολύ καλό ταίριασμα μεταξύ δύο φασμάτων στην περιοχή αποτυπωμάτων αποτελεί **ισχυρή ένδειξη** για την ταύτιση των ενώσεων που παράγουν τα φάσματα.

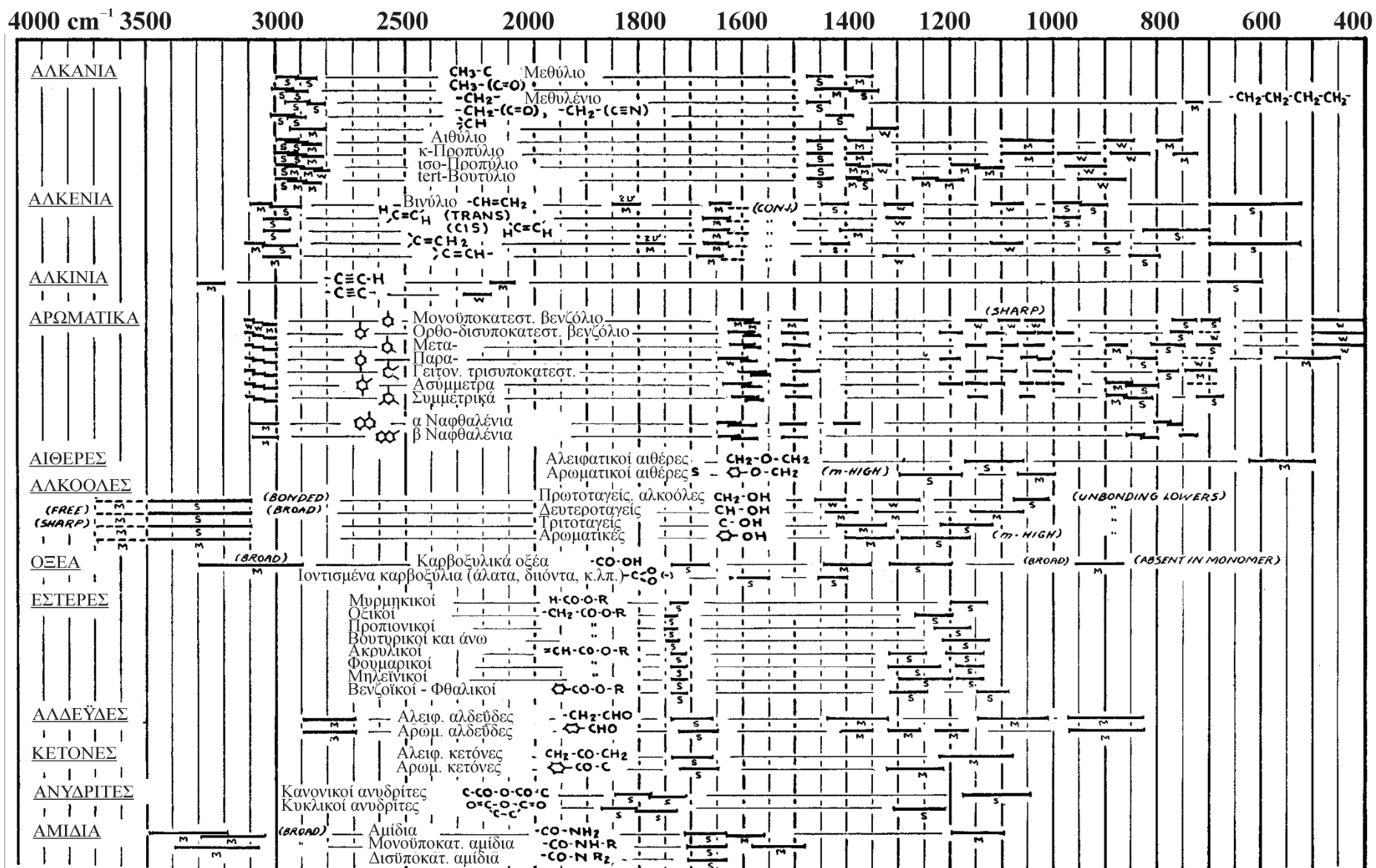
Γιατί;

Οι περισσότεροι απλοί δεσμοί παρέχουν ζώνες απορρόφησης στις συχνότητες της περιοχής αποτυπωμάτων. Επειδή *οι συχνότητες αυτές είναι περίπου ίδιες*, υπάρχουν **ισχυρές αλληλεπιδράσεις** μεταξύ των γειτονικών δεσμών.

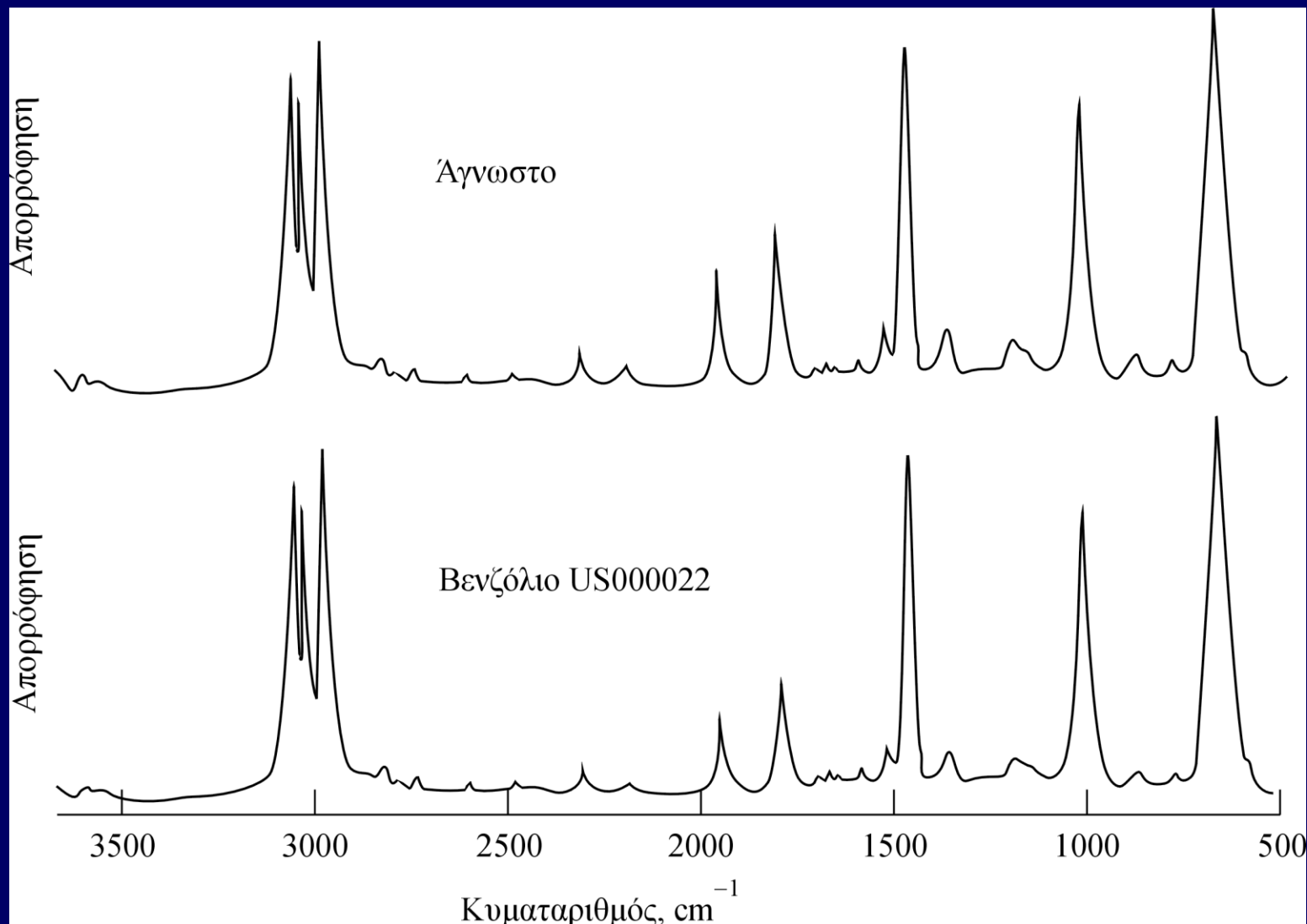
Στην περίπτωση αυτή οι ζώνες απορρόφησης γίνονται σύνθετες και **εξαρτώνται από τη συνολική σκελετική δομή της ένωσης**.

Η ακριβής ερμηνεία των φασμάτων στην περιοχή σπάνια είναι δυνατή λόγω της πολυπλοκότητάς τους. Ωστόσο, η πολυπλοκότητα αυτή αποτελεί και το **χαρακτηριστικό μοναδικότητας**, που καθιστά την περιοχή αποτυπωμάτων χρήσιμη για την τελική ταυτοποίηση.

Διαγράμματα συσχέτισης



Αναζήτηση με H/Y



Γράφημα φάσματος αγνώστου και του καλύτερου αποτελέσματος
μετά από διαδικασία αναζήτησης με H/Y

Ερμηνεία των φασμάτων υπερύθρου

Περιοχή συχνότητας ομάδων.

Αναγνώριση δραστικών ομάδων με χρήση Πινάκων.

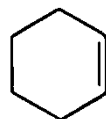
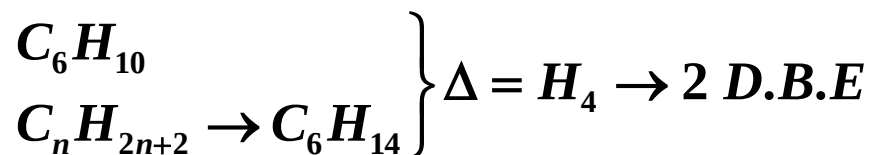
Περιοχή “Αποτύπωσης”

Απ’ ευθείας σύγκριση των αγνώστων φασμάτων με φάσματα αναφοράς

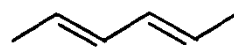
Πληροφορίες από άλλες τεχνικές

Φασματογραφία μάζας, UV, NMR, m.p., κ.λ.

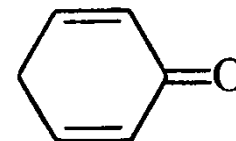
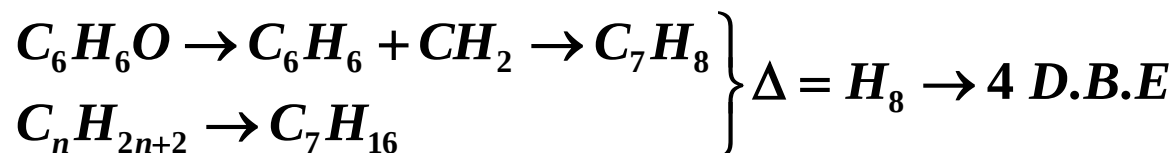
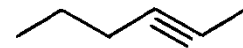
1. **“Ισοδύναμο Διπλού Δεσμού”** (D.B.E.) είναι ο αριθμός των διπλών δεσμών (ή ισοδυνάμων τους) που έχει το μόριο σχετικά με τον αντίστοιχο κεκορεσμένο υδρογονάνθρακα



ή



ή

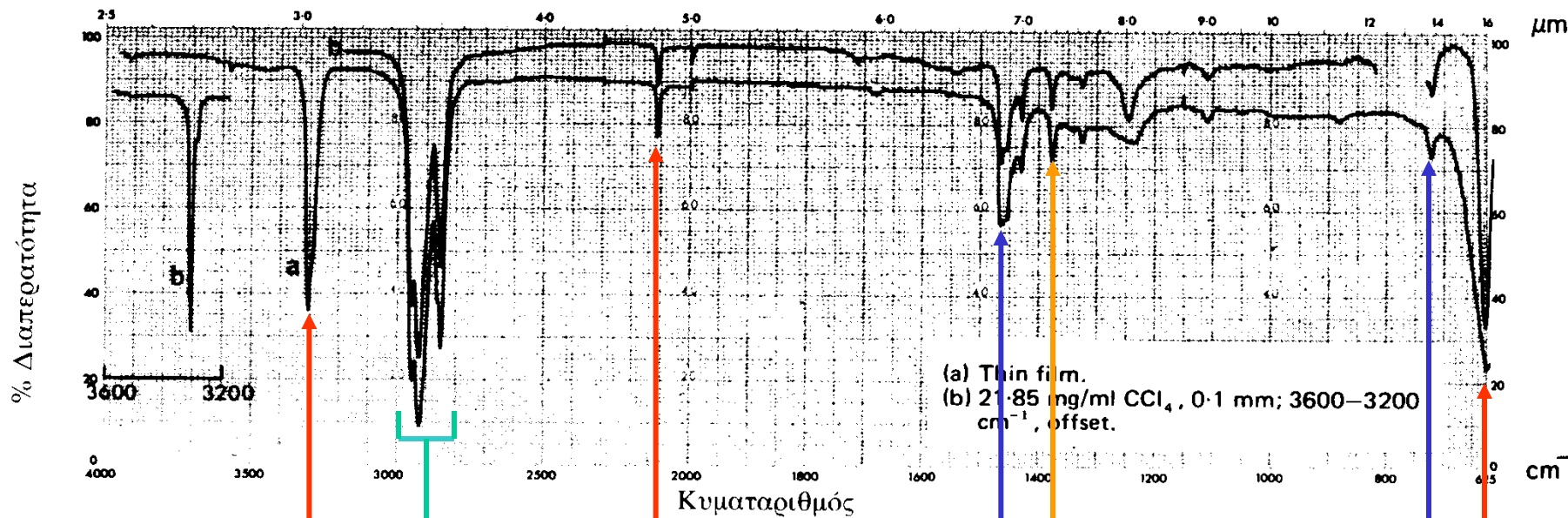
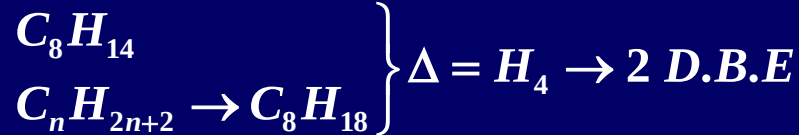


2. **Προσδιορισμός των δραστικών ομάδων** από τη θέση των κορυφών

3. **Υπολογισμός της «φαινόμενης» απορροφητικότητας.**

Παράδειγμα

Πτητικό υγρό, C_8H_{14}



3300

2960-2850

2100

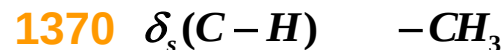
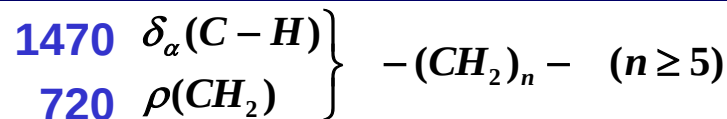
1470

1370

720

625

cm ⁻¹	ε ^a	Καταχώρηση	Μονάδα
3300	215	$\nu(\equiv C - H)$	-C $\equiv$ C-H
2100	23	$\nu(C \equiv C)$	
625		$\gamma(\equiv C - H)$	
2960-2850		$\nu(C - H)$ κεκ.	



ΟΚΤ-1-ΪΝΙΟ

Αναφορές

Οι εικόνα 1 είναι από το βιβλίο
ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ, P.W. Atkins, J. De Paula
(Atkins' Physical Chemistry, 9th Edition, 2010)
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014

Η εικόνα 2,είναι από το βιβλίο
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ, Φ. Νταής
Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2001.

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.