

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА  
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ, БІОЛОГІЇ І БІОТЕХНОЛОГІЙ

*Г. М. Розанцев, О. М. Швед, К. С. Ютілова, А. В. Попова*

**МЕТОДОЛОГІЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН  
ТА РЕАКЦІЙ  
ЧАСТИНА I. СИМЕТРІЯ.  
КОЛИВАЛЬНА СПЕКТРОСКОПІЯ**

**Навчальний посібник**  
для здобувачів спеціальності 102 Хімія ОС «Магістр»

Вінниця  
2024

УДК 544.03:001.891:[544.121.2:543.42](075.8)  
М 545

*Рекомендовано до друку Вченою радою  
Донецького національного університету імені Василя Стуса  
(протокол № 21 від 28.06.2024)*

**Автори:**

Розанцев Г. М., д-р хім. наук, проф., завідувач кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії ДонНУ імені Василя Стуса;

Швед О. М., д-р хім. наук, проф., професор кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії ДонНУ імені Василя Стуса;

Ютілова К. С., канд. хім. наук, доц., доцент кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії ДонНУ імені Василя Стуса;

Попова А. В., здобувач 1 курсу ОС «Магістр» ОП «Хімія» спеціальності 102 Хімія ДонНУ імені Василя Стуса.

**Рецензенти:**

Ранський А. П., д-р хім. наук, зав. кафедри хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету;

Шпанько І. В., д-р хім. наук, проф. кафедри біофізичної хімії, фізики і педагогіки Донецького національного університету імені Василя Стуса.

**М 545** Частина І. Симетрія. Коливальна спектроскопія: навчальний посібник / Г. М. Розанцев, О. М. Швед, К. С. Ютілова, А. В. Попова. Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2024. 132 с.

**ISBN 978-617-8406-26-4**

У навчальному посібнику викладено теоретичний матеріал для вивчення курсу «Методологія та методи дослідження речовин та реакцій» і наведено приклади розв'язання завдань різних типів із застосуванням знань про елементи симетрії, точкові групи, теорію груп, таблиці характеристик, а також загальних уявлень про спектральні методи дослідження та знань про основи коливальної спектроскопії.

Для здобувачів спеціальності 102 Хімія ОС «Магістр», аспірантів і викладачів вищих навчальних закладів IV рівня акредитації. Посібник можна використовувати під час вивчення курсів «Фізичні методи дослідження речовин», «Основи стереохімії», «Методологія та методи дослідження речовин та реакцій» тощо.

**УДК 544.03:001.891:[544.121.2:543.42](075.8)**

**ISBN 978-617-8406-26-4**

© Розанцев Г. М., 2024

© Швед О. М., 2024

© Ютілова К. С., 2024

© Попова А. В., 2024

© ДонНУ імені Василя Стуса, 2024

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	4
1. ЕЛЕМЕНТИ СИМЕТРІЇ МОЛЕКУЛ.....	5
1.1. Центр симетрії або центр інверсії.....	6
1.2. Ідентичне перетворення (тотожність) .....	8
1.3. Вісь обертання .....	8
1.4. Площина симетрії (площина відбиття) або дзеркальна площина .....	10
1.5. Дзеркально-поворотна вісь (вісь невластного обертання).....	12
2. ТОЧКОВІ ГРУПИ.....	16
2.1. Взаємодія елементів симетрії .....	16
2.2. Типи точкових груп.....	17
2.3. Схема методу класифікації за точковими групами.....	19
2.4. Використання понять симетрії.....	20
3. ТЕОРІЯ ГРУП І ТАБЛИЦІ ХАРАКТЕРІВ .....	26
3.1. Група симетрії.....	26
3.2. Таблиці множення для точкової групи.....	27
3.3. Перетворення .....	32
3.4. Незвідні представлення і таблиці характерів .....	32
3.5. Множення (добуток) незвідних представлень .....	38
4. ЗАГАЛЬНЕ ВВЕДЕННЯ У СПЕКТРОСКОПІЮ .....	44
4.1. Природа випромінювання.....	44
4.2. Види електромагнітного випромінювання .....	46
4.3. Атомні та молекулярні переходи.....	47
4.4. Загальні правила відбору .....	54
5. КОЛИВАЛЬНА СПЕКТРОСКОПІЯ .....	58
5.1. Предмет коливальної спектроскопії .....	58
5.2. Гармонічні та ангармонічні коливання .....	60
5.3. Правила відбору для коливальних квантових переходів .....	64
5.4. Силова стала зв'язку .....	66
5.5. Коливання багатоатомних молекул. Нормальні коливання.....	69
5.6. Ефекти, що викликають появу смуг поглинання .....	71
5.7. Нормально-координативний аналіз і віднесення смуг .....	77
5.8. Симетрія молекулярних коливань і їх активність в спектрах ІЧ та КР .....	79
5.9. Спектроскопія комбінаційного розсіювання .....	83
5.10. Концепція групових коливань і їх недоліки .....	86
5.11. Застосування коливальної спектроскопії.....	88
ДОДАТОК.....	105
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	130

## ВСТУП

У навчальному посібнику викладено теоретичний матеріал для вивчення курсу «Методологія та методи дослідження речовин та реакцій», насамперед, методів електронної і коливальної спектроскопії, наведено приклади розв'язання завдань різних типів із застосуванням знань про елементи симетрії, точкові групи, теорію груп, таблиці характерів, а також загальних уявлень про спектральні методи дослідження та знань про основи коливальної спектроскопії. Ці знання будуть корисними під час вивчення різних курсів хімії у вищій школі та виконання дослідницьких робіт.

Посібник складається з 5 розділів: «Елементи симетрії молекул», «Точкові групи», «Теорія груп і таблиці характерів», «Загальне введення в спектроскопію» та «Коливальна спектроскопія». Усі розділи містять завдання та вправи для самоконтролю, їх рівень коливається в широких межах – від простих уточнюючих питань до відносно складних задач, розв'язання яких вимагатиме звернення до довідкової літератури.

Також у посібнику наведені додатки: «Таблиці характерів», «Таблиці множення», «Характеристичні смуги в ІЧ-спектрі», «Можливі коливання молекул», «Нормальні коливання молекул», «Кореляційні таблиці», «Симетрія валентних коливань у спектрах ІЧ і КР», «Характеристичні смуги коливання», «Зони поглинання», «ІЧ спектри деяких органічних молекул» та «Деякі сталі величини». Ці додатки допоможуть під час розв'язання завдань.

Рекомендовано для здобувачів спеціальності 102 Хімія ОС «Магістр», аспірантів і викладачів вищих навчальних закладів IV рівня акредитації. Посібник можна використовувати під час вивчення курсів «Фізичні методи дослідження речовин», «Основи стереохімії», «Методологія та методи дослідження речовин та реакцій» тощо.

Ми вдячні усім колегам і здобувачам, які, ознайомившись із матеріалом посібника, повідомлять нам про допущені помилки та неточності у розрахунках.

Із глибокою повагою,

Розанцев Г. М., Швед О. М., Ютілова К. С., Попова А. В.

# 1. ЕЛЕМЕНТИ СИМЕТРІЇ МОЛЕКУЛ

Протягом багатьох років під час виконання спектральних досліджень пере-ходи між енергетичними рівнями молекулярних орбіталей та молекулярні коли-вання описують із погляду симетрії. **Симетрія** – це здатність системи існувати у двох чи більше орієнтаціях у просторі, що не відрізняються між собою (вони – еквівалентні) [1]. Симетрія широко використовується в теорії груп, яка дає змогу під час моделювання будови проводити квантово-механічні розрахунки на сучасному науковому рівні. Такі розрахунки допомагають визначати енергії електронних, коливальних та орбітальних рівнів, передбачати можливі електронні переходи та пояснювати їх у вже отриманих електронних, коливальних або обертових спектрах.

Тому під час використання сучасних спектральних методів для визначення будови речовини необхідні знання симетрії, насамперед симетрії ізольованих молекул. Симетрія ізольованих молекул називається точковою симетрією, яка включає в себе набір операцій симетрії, що трансформують у системі положення атомів за збереження однієї загальної точки, яка зазвичай є центром маси молекули.

Якщо молекула має дві або більше орієнтацій у просторі, що не відрізняються одна від одної, то молекула має симетрію. Треба відрізнити поняття «елемент симетрії» від поняття «операція симетрії». **Елемент симетрії** – це лінія, точка або площина, відносно якої виконується операція симетрії. **Операція симетрії** – це перетворення, зроблене з використанням елемента симетрії [1]. Повний набір операцій симетрії задає відповідну точкову групу молекули. Наприклад, якщо ми візьмемо молекулу води і повернемо її на  $180^\circ$  навколо осі, що проходить через центральний атом О (між двома атомами Н), вона буде виглядати так само, як і раніше (рис. 1.1).

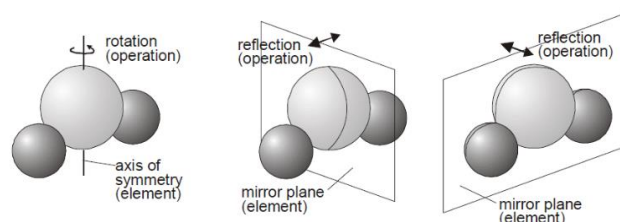


Рисунок 1.1 – Дія осі та дзеркальної площини на молекулу  $\text{H}_2\text{O}$  [2]

Вона також буде виглядати однаково, якщо ми відобразимо її через будь-яку з двох дзеркальних площин, як показано на рисунку 1.1.

Повний набір операцій симетрії задає відповідну точкову групу молекули. За Шенфлісом, до точкової групи можуть входити такі **операції симетрії**: *то-тожність* (ідентичне перетворення), *центр симетрії* (центр інверсії), *площини*

симетрії, осі симетрії та дзеркально-поворотні осі симетрії. Розглянемо ці операції та способи їх виконання окремо.

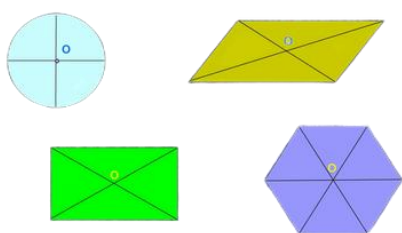
### 1.1. Центр симетрії або центр інверсії

З геометричного погляду, **центр симетрії (центр інверсії –  $i$ )** – це точка, через яку можна перевести кожен іншу точку фігури в еквівалентне положення на протилежній стороні від центру [1].

У математичних термінах, якщо розмістити центр симетрії в початку координат (0; 0; 0), то для кожної точки (x; y; z) у фігурі існує еквівалентна точка з координатами (–x; –y; –z). У спектроскопії замість точки можна використовувати термін «кожен атом».

Тому молекула має **центр симетрії**, якщо кожен з її атомів, рухаючись по прямій лінії, що проходить через центр, зустрічається з таким самим атомом на рівній відстані від центру з іншого боку.

Операція симетрії полягає в тому, що проводять лінію через точку (атом) та центр симетрії, продовжують її за центр і шукають таку ж саму точку (атом) з протилежного боку від центру. Якщо під час цього помістити центр симетрії в початок координат, то під час проведення операції симетрії координата кожного атома молекули змінюється на протилежну. Центр інверсії в теорії груп позначається латинською буквою  $i$ . Його можна задавати матрицею, діагональні елементи якої дорівнюють –1. Приклади фігур із центром симетрії наведено нижче на рисунку 1.2. Треба зазначити, що й операція «центр інверсії» позначається такою самою літерою, що не зовсім зручно. Центр симетрії частіше за все буває у випадку високосиметричних молекул, як-от квадратні, октаедричні, кубічні, ікосаедричні тощо, проте він буває й у випадку низькосиметричних лінійних молекул, наприклад, O=C=O.



$$i = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix}$$

Рисунок 1.2 – Приклади геометричних фігур з центром симетрії

**Приклад 1.** Встановіть наявність центру симетрії в молекулах: цис-дихлоретен; транс-дихлоретен.

**Розв'язання.** Молекули цис-дихлоретен і транс-дихлоретен планарні, мають подвійний зв'язок C=C, у центрі якого може бути центр симетрії. У цис-дихлоретені атоми хлору розташовані з одного боку від лінії, що проходить через

зв'язок C=C, і тому центр симетрії відсутній. У транс-дихлоретені атоми хлору розташовані по різні боки як від лінії, що проходить через зв'язок C=C, так і від лінії, що проходить через центр зв'язку C=C перпендикулярно до нього, тому в молекулі є центр симетрії.



Рисунок. Молекули транс-хлоретану (ліворуч) і цис-хлоретану (праворуч)

На рисунку 1.3 наведено приклад двох органічних молекул, що мають центр симетрії (центр інверсії).

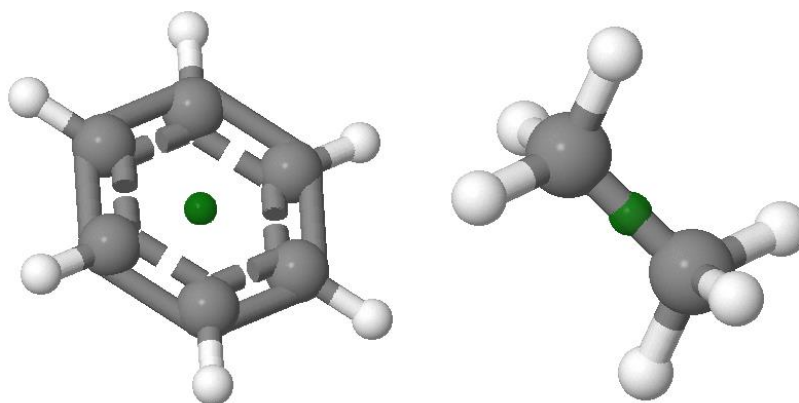
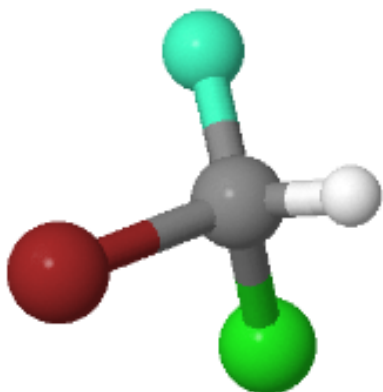


Рисунок 1.3 – Template:index: Приклади центру інверсії. Бензол (ліворуч) і етан (праворуч) мають центри інверсії (зелені кульки). Зображення створене за допомогою сайту Symmetry @ Otterbein Дін Джонстон та ін. [3]

## 1.2. Ідентичне перетворення (тотожність)

Під час виконання *ідентичного перетворення (ідентичності, тотожності – E)* з молекулою не відбувається ніяких змін [1]. На перший погляд, це ніби «невиконана» операція. Дія цієї операції приводить не просто до еквівалентної, а до повністю ідентичної (щодо початкової) орієнтації, оскільки жодна точка (атом) системи (молекули) не змінила своїх координат. Цей елемент симетрії знаходиться у всіх молекулах, позначається символом «E», і його можна задавати матрицею, діагональні елементи якої +1. На рис. 1.4 наведений приклад молекули, що не містить інших елементів симетрії, окрім тотожності.



$$E = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix}$$

Рисунок 1.4 – Приклад ідентифікації симетрії: CHFCIBr.  
Зображення створене за допомогою сайту Symmetry @ Otterbein Дін Джонстон та ін. [3]

### 1.3. Вісь обертання

Якщо в молекулі можна намалювати уявну лінію (вісь), обертання навколо якої за годинниковою стрілкою приводить до еквівалентної орієнтації атомів, то молекула має **вісь обертання (власну вісь обертання –  $C_n$ )** [1]. Якщо молекула має  $n$  таких еквівалентних позицій під час обертання, то вісь обертання має порядок  $n$  і позначається символом « $C_n$ ». Поворот молекули на кут  $2\pi/n$  приводить до еквівалентної орієнтації. До аналогічного результату можна дійти, якщо обертання проводити на кути  $2(2\pi/n)$ ;  $3(2\pi/n)$  ...  $(n-1)(2\pi/n)$ , а обертання на кут  $n(2\pi/n)$  є операцією ідентичного перетворення (тотожністю) тому, що повертає молекулу (всі атоми) у вихідний стан. Отже, для осі  $n$ -порядку існує  $n$  операцій обертання:  $C_n, C_n^2, C_n^3 \dots C_n^{n-1}, C_n^n$ . Треба мати на увазі, що операція  $C_4^2$  еквівалентна операції  $C_2$ , а  $C_6^2$  операції  $C_3$ . Існує зворотна вісь обертання, якщо обертання проводити в напрямку, протилежному обертанню стрілки годинника. В такому випадку вісь позначають  $C_n^{-1}$  й існує еквівалентність між  $C_n^{-1}$  та  $C_n^{n-1}$ . Вісь обертання вищого порядку називається головною віссю молекули. Якщо молекула має кілька осей найвищого порядку, то за головну вісь приймається така вісь, яка проходить через найбільшу кількість атомів. Молекулу в просторі рекомендується розташовувати так, щоб головна вісь співпала з віссю  $z$  декартової системи координат. Як і у випадку попередніх операцій симетрії, вісь обертання також може задаватися матрицею:

$$C_n = \begin{vmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix}$$

Таку матрицю можна проілюструвати конкретніше на прикладі осі обертання другого порядку  $C_2$ :

$$C_2 = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix}$$

**Приклад 2.** Встановіть будову і порядки осей у молекулі  $\text{BCl}_3$ , виконайте їх за допомогою відповідних операцій симетрії.

**Розв'язання.** В молекулі  $\text{BCl}_3$  атом В знаходиться в  $sp^2$ -гібридному стані, утворює за допомогою гібридних орбіталей три  $\sigma$ -зв'язки В–Сl, молекула  $\text{BCl}_3$  трикутна. У ній головною буде вісь  $C_3$ , яка проходить перпендикулярно площині молекули через атом В, та ще три осі  $C_2$ , які проходять через зв'язки В–Сl. У схемах, наведених нижче, у верхньому рядку зображені операції симетрії  $C_3$ , а в нижньому операції симетрії  $C_2$ .

На рисунку 1.5 показано наявність осей обертання в неорганічній молекулі води та органічній молекулі етану.

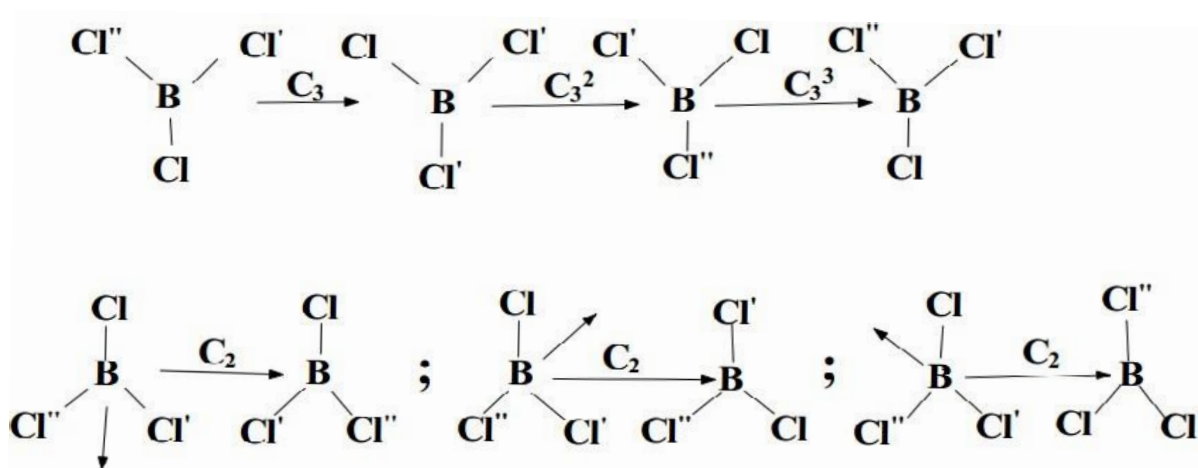


Рисунок. Виконання операцій симетрії в молекулі  $\text{BCl}_3$

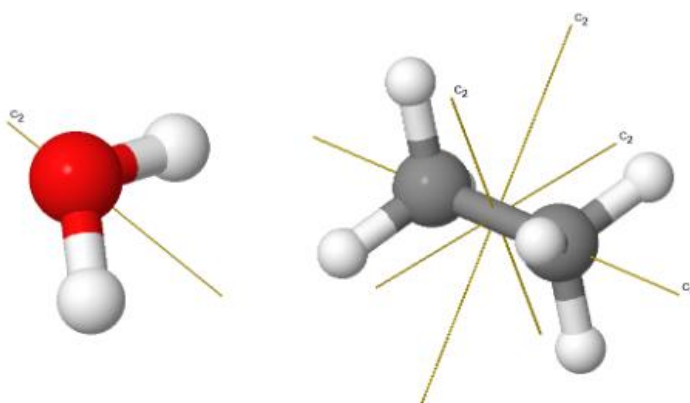


Рисунок 1.5 – Приклади молекул, що мають осі обертання: молекула води (зліва) має вісь  $C_2$ ; молекула шахового етану (справа) має три осі  $C_2$  і одну вісь  $C_3$ . Зображення створене за допомогою сайту Symmetry @ Otterbein Дін Джонстон та ін. [3]

Лінійні молекули (їх атоми лежать на одній прямій:  $H_2$ ,  $HCl$ ,  $CO_2$  та ін.) мають вісь безмежного порядку  $C_\infty$ , яка проходить через усі атоми та зв'язки між ними, як показано на рисунку 1.6. Справді, поворот молекули навколо цієї осі на будь-який кут приводить до ідентичної орієнтації.



Рисунок 1.6 – Приклади молекул, що мають вісь безмежного порядку [1]

До того ж лінійні молекули, які мають центр симетрії ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  та ін.), мають також безмежну кількість осей другого порядку, які проходять через  $i$ , й водночас перпендикулярні до осі  $C_\infty$  (рис. 1.7).

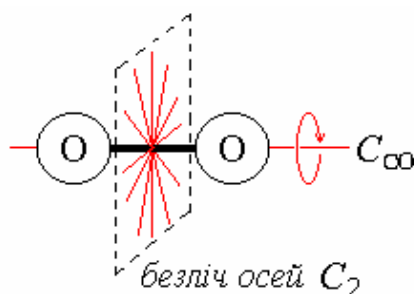


Рисунок 1.7 – Прилад операцій симетрії молекули  $O_2$  [1]

#### 1.4. Площина симетрії (площина відбиття) або дзеркальна площина

Якщо в молекулі є площина, що розділяє молекулу на дві половини, які є дзеркальним відображенням одна одної, то молекула має **площину симетрії** –  $\sigma$  [1]. Для того, щоб виконати цю операцію, потрібно вибрати площину, опустити перпендикуляра від кожного атома на цю площину і помістити атом на продовження перпендикуляра з іншого боку від площини на однаковій відстані від неї. Часто вісь обертання або лежить у площині симетрії, або перпендикулярна до неї. **Горизонтальна площина**, перпендикулярна головній осі, позначається символом « $\sigma_h$ », а **вертикальна площина**, що включає вісь симетрії, позначається « $\sigma_v$ ».

Деякі молекули, що мають **площину симетрії**, містять головну вісь, не перпендикулярну будь-якій осі  $C_2$ , ділить кут між осями  $C_2$  навпіл і називається **дієдричною**, позначаються символом « $\sigma_d$ ». Площини симетрії можуть задаватися матрицями:

$$\sigma_{xy} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix}; \quad \sigma_{yz} \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix};$$

$$\sigma_{xz} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix}$$

На рисунку 1.8 наведено приклади трьох видів площин симетрії.

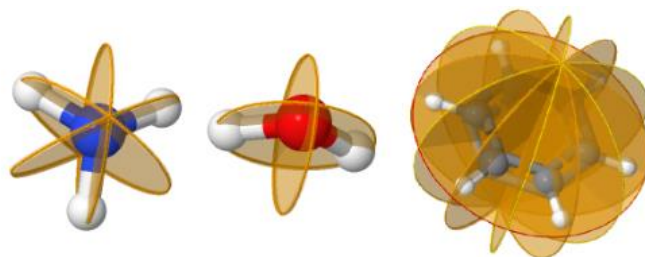
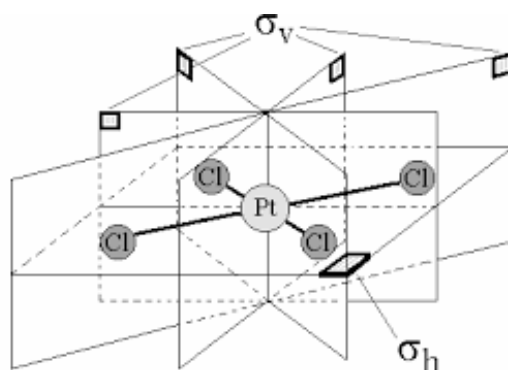


Рисунок 1.8 – Приклади операції площини симетрії. Молекула аміаку (зліва), що містить три однакові площини відбиття. Всі вони позначаються як вертикальні площини симетрії ( $\sigma_v$ ), оскільки вони містять головну вісь обертання. Молекула води (в центрі) містить дві різні площини відбиття. Бензол (справа) містить загалом сім площин відображення, одну горизонтальну площину ( $\sigma_h$ ) і шість вертикальних площин ( $\sigma_v$  і  $\sigma_d$ ). Зображення створене за допомогою сайту Symmetry @ Otterbein Дін Джонстон та ін. [3]

**Приклад 3.** У квадратному планарному йоні  $\text{PtCl}_4^{2-}$  проілюструйте площини симетрії  $\sigma_h$  і  $\sigma_v$ .

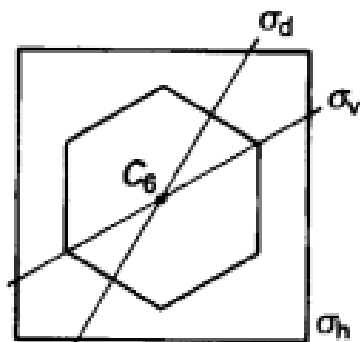
**Розв'язання.** В цьому аніоні є горизонтальна площина  $\sigma_h$ , що перпендикулярна до головної осі  $C_4$ , та чотири вертикальні площини  $\sigma_v$ , які зображені на рисунку [1].



**Приклад 4.** Визначте число площин  $\sigma_h$ ,  $\sigma_v$  і  $\sigma_d$  у фігурі на рисунку та поясніть їх віднесення.

**Розв'язання.** У гексагоні, наведеному на рисунку, є три площини  $\sigma_v$ , що включають головну вісь  $C_6$ , перпендикулярну до площини фігури, осі  $C_2$ , та три площини  $\sigma_d$ , що включають вісь  $C_6$  і ділять кут між осями  $C_2$  навпіл. До того ж у цій молекулі наявна ще одна площина  $\sigma_h$ , в якій розташована молекула і яка перпендикулярна до головної осі  $C_6$ .

## 1.5. Дзеркально-поворотна вісь (вісь невластного обертання)



Операція *дзеркально-поворотна вісь*  $S_n$  включає обертання навколо осі з наступним відбиттям від площини, перпендикулярної осі обертання (ці операції можна виконувати навпаки) [1]. Вона позначається символом « $S_n$ », де  $n$  свідчить про обертання за годинниковою стрілкою на кут  $2\pi/n$ .

Приклад невластного обертання наведено на рис. 1.9.

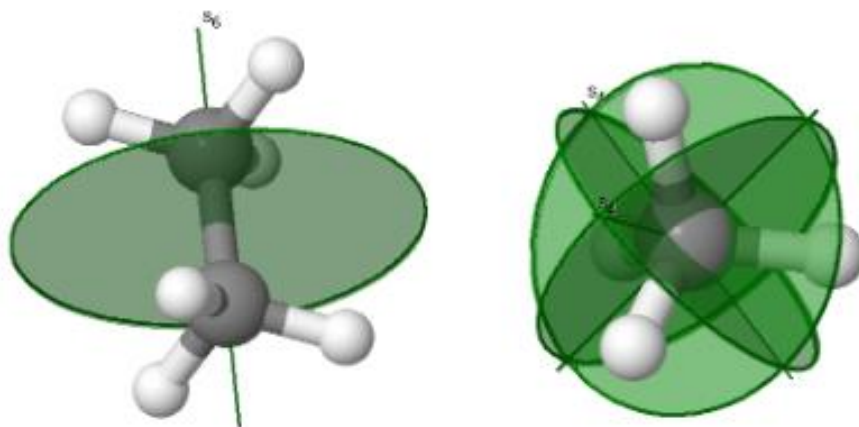


Рисунок 1.9 – Приклади невластної осі обертання. Шаховий етан (зліва) містить  $S_6$  – вісь неправильного обертання. Метан (справа) містить три  $S_4$  – осі невластного обертання [3]

Невластні осі обертання парного і непарного порядку відрізняються одна від іншої:

- якщо в  $S_n^m$   $n$  – парне, то набір  $S_n^1, S_n^2, S_n^3 \dots S_n^n$  буде еквівалентним  $C_n^1\sigma^1, C_n^2\sigma^2, C_n^3\sigma^3 \dots C_n^n\sigma^n$ ;
- якщо  $m$  – парне, то  $\sigma^m = E$  і  $S_n^n = C_n^n$ ,  $E = E$  і  $S_n^m = C_n^m$ ;
- якщо  $m$  – непарне, то  $\sigma^m = \sigma$ ;
- якщо  $n$  – непарне, то  $S_n^m$  має набір  $S_n, S_n^2, S_n^3 \dots S_n^{2n}$ , а значить, у всіх випадках для цього потрібна наявність  $C_n$  і перпендикулярної площини  $\sigma$ . Треба зазначити, що  $C_n^n\sigma^n = C_n^n\sigma = \sigma$ .

Елемент симетрії «поворотна вісь невластного обертання» також задається матрицею і має такий загальний вигляд:

$$S = \begin{vmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix}$$

Послідовність виконання операцій симетрії невласної осі обертання проілюстровано на прикладі молекули метану (рис. 1.10), в якій атоми Гідрогену позначено літерами А, В, С, D.

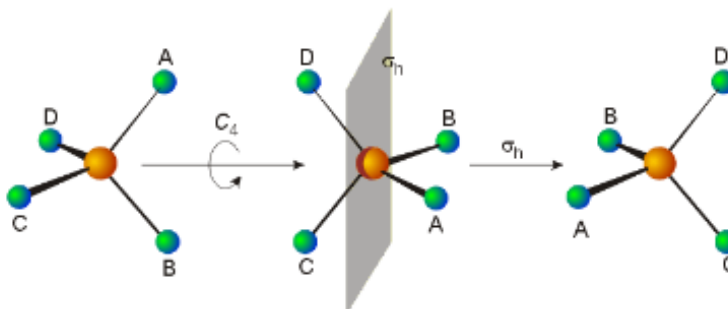


Рисунок 1.10 – Послідовність виконання операції симетрії невласної осі обертання на прикладі молекули метану [4]

– **Елемент симетрії** – це лінія, точка або площина, відносно якої виконується операція симетрії.

– **Операція симетрії** – це перетворення, зроблене з використанням елементу симетрії.

– **Операції симетрії:** тотожність (ідентичне перетворення), центр симетрії (центр інверсії), площини симетрії, осі симетрії та дзеркально-поворотні осі симетрії.

– **Ідентичне перетворення (E)** – операція симетрії, за якої з молекулою не відбувається ніяких змін.

– **Центр симетрії (i)** – це точка, через яку можна перевести кожну іншу точку фігури в еквівалентне положення на протилежній стороні від центру.

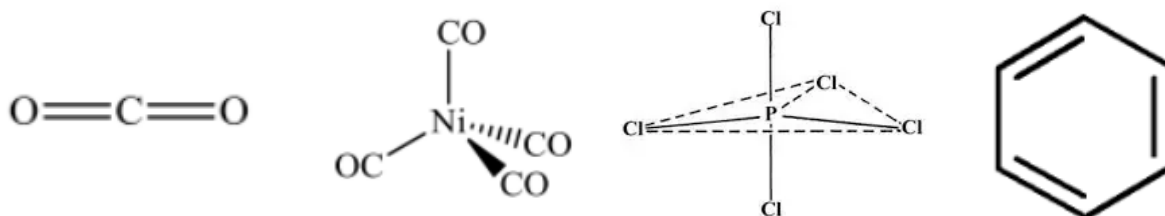
– **Вісь обертання (C<sub>n</sub>)** – вісь, обертання навколо якої за годинниковою стрілкою приводить до еквівалентної орієнтації атомів.

– **Площина симетрії (σ)** – площина, що розділяє молекулу на дві половини, які є дзеркальним відображенням одна одної. **Горизонтальна площина**, перпендикулярна головній осі, позначається символом «σ<sub>h</sub>», а **вертикальна площина**, що включає вісь симетрії, позначається «σ<sub>v</sub>». Площина симетрії, що містить головну вісь, не перпендикулярну будь-якій осі C<sub>2</sub>, і ділить кут між осями C<sub>2</sub> навпіл, називається **дієдричною** (σ<sub>d</sub>).

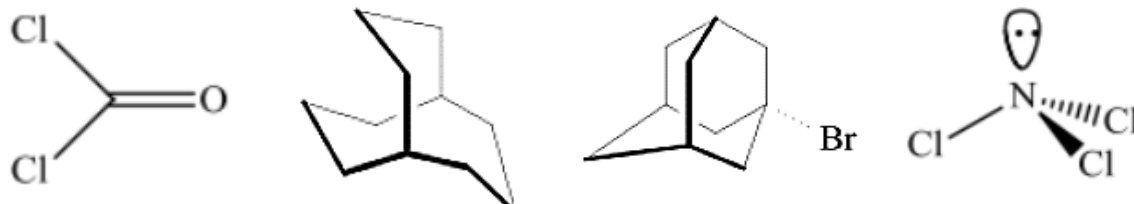
– **Дзеркально-поворотна вісь (S<sub>n</sub>)** – операція симетрії, що включає обертання навколо осі з наступним відбиттям від площини, перпендикулярної осі обертання

### Завдання для самостійного опрацювання

1. Поясніть різницю між елементом та операцією симетрії.
2. Дайте визначення та приклади молекул з операцією симетрії «центр інверсії».
3. Укажіть молекули, що мають центр інверсії.



4. Поясніть операцію симетрії «тотожність» та необхідність її використання.
5. Дайте визначення операції симетрії «вісь обертання» та наведіть приклади молекул із таким елементом симетрії.
6. Укажіть, які з молекул мають вісь  $C_3$ :

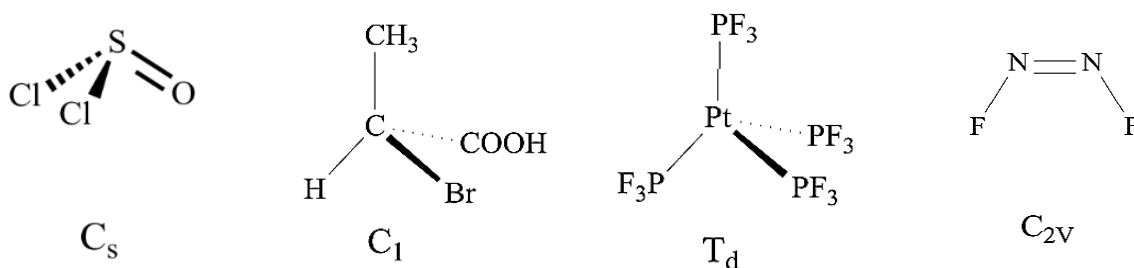


7. Умови віднесення осей до головної.
8. Укажіть осі симетрії в молекулі бензену та зазначте головну.
9. Дайте визначення та наведіть приклади молекул із площиною симетрії. Вкажіть типи осей.

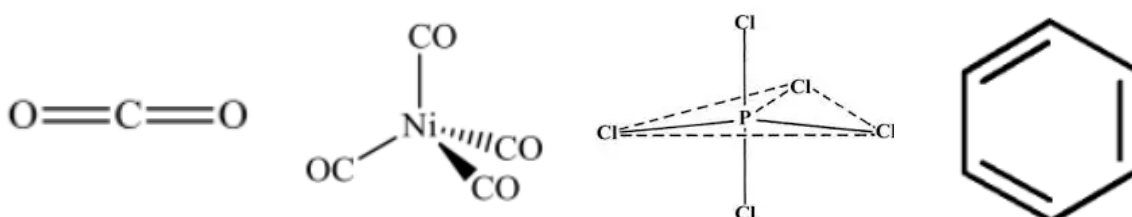
10. Опишіть виконання операції симетрії «дзеркально-поворотна вісь» та вкажіть взаємозв'язок між  $S_n$  і  $C_n$ , якщо  $n$  – парне,  $n$  – непарне.

11. Наведіть матриці, які відповідають  $E$ ,  $i$ ,  $C_2$ ,  $C_4$ ,  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{xz}$ .

12. Перерахуйте елементи симетрії, які є у молекулах:



13. Укажіть молекули, що мають елемент симетрії  $\sigma_h$ :



14. Які операції симетрії відповідають таким елементам:  $C_{4(y)}$ ,  $S_{6(z)}$ , і  $\sigma_{xz}$ ?

15. Наведіть приклади об'єктів, що мають такі набори елементів симетрії (і ніяких інших елементів):

- а) вісь  $C_4$ ;
- б) вісь  $C_3$  та 3 перпендикулярні до неї осі  $C_2$ ;
- в) вісь  $C_6$ , перпендикулярну до неї площину та центр;
- г) тільки центр;
- д) 3 взаємоперпендикулярні осі  $C_2$ ;
- е) тільки вісь  $S_4$ .

16. Встановіть будову і порядки осей у молекулах  $NH_3$ ,  $BF_3$ ,  $CO_2$ ,  $PCl_5$ , виконайте їх за допомогою відповідних операцій симетрії.

17. Зобразіть будову молекули та проілюструйте елементи симетрії:

- а) вертикальна площина симетрії і вісь  $C_2$  в  $O_3$ ;
- б) горизонтальна площина симетрії в  $CO_2$ ;
- в) вісь  $S_4$  у  $CH_4$ ;
- г) усі елементи симетрії в  $CH_3F$ ;
- д) усі елементи симетрії в  $C_2H_4$ .

18. Наведіть набір усіх операцій симетрії, що є в молекулах  $COCl_2$ ,  $PtCl_4^{2-}$ ,  $[Ni(CO)_6]$ ,  $XeF_6$ ,  $H_2CO$ .

19. Укажіть молекули, що мають 1) центр інверсії та 2) вісь  $S_4$ :

- а)  $CO_2$ ; б)  $C_2H_2$ ; в)  $BF_3$ ; г)  $SO_4^{2-}$ .

20. У молекулі  $AB_3$  є вісь обертання  $C_3$  і три площини  $\sigma_v$ . Укажіть кути В–А–В у цій молекулі.

## 2. ТОЧКОВІ ГРУПИ

У молекулі (або будь-якому іншому об'єкті) можуть бути наявні лише певні комбінації елементів симетрії. Тому можна згрупувати молекули, які мають однакові елементи симетрії, і класифікувати їх відповідно до симетрії цих молекул. Ці групи елементів симетрії називаються точковими групами (через те, що в просторі є хоча б одна точка, яка залишається незмінною, незалежно від того, яка операція симетрії від групи застосовується). Існує дві системи позначень для типів груп симетрії, які називаються *системами Шонфліса і Германа–Могена* (або *Міжнародна*). Симетрія окремих молекул зазвичай описується за допомогою позначення Шонфліса, тому саме вона і підходить для цього курсу. Кожну молекулу, що має свій набір операцій (елементів) симетрії, можна віднести до якоїсь точкової групи. Отже, *точкова група* і є набором усіх операцій (елементів) симетрії, які можна провести над молекулою, і які можуть взаємодіяти між собою [1].

### 2.1. Взаємодія елементів симетрії

Варто мати на увазі загальну закономірність, яка полягає в тому, що елементи симетрії можуть взаємодіяти між собою і за такої взаємодії елементів симетрії виникають нові елементи симетрії. Так, на перетині площини симетрії  $\sigma_h$  та перпендикулярної до неї осі  $C_2$  виникає новий елемент симетрії – центр інверсії. Закономірності взаємодії елементів симетрії можна описати у вигляді теорем, деякі найважливіші з яких наведені нижче [5]:

**Теорема 1.** На перетині осі симетрії парного порядку та перпендикулярної до неї площини виникає центр симетрії. Наприклад:  $C_{2n} + \sigma_h = i$ . До теореми 1 є дві зворотні:

– **Теорема 1а.** На перетині осі симетрії парного порядку та центру симетрії виникає площина симетрії, перпендикулярна до осі. Наприклад:  $C_{2n} + i = \sigma_h$ .

– **Теорема 1б.** На перетині площини симетрії та центру симетрії виникає вісь  $C_2$ , що перпендикулярна до площини. Наприклад:  $\sigma + i = C_2$ .

**Теорема 2.** Центр симетрії перетворює вісь непарного порядку  $C_n$  у дзеркально-поворотну вісь  $S_{2n}$ , порядок якої вдвічі більший за порядок вихідної осі. Наприклад:  $C_3 + i = S_6$ .

– Зворотною є **теорема 2а.** Осі  $S_n$ , для яких число  $n$  ділиться на 2, але не ділиться на 4, мають інверсію  $i$ , як одну з операцій симетрії.

**Теорема 3.** Якщо вісь симетрії  $C_n$  знаходиться в площині  $\sigma_v$ , то число таких площин буде дорівнювати  $n$ , а кут між дорівнюватиме  $\varphi = 360 / 2n$ . Наприклад:  $C_n + \sigma_v = n\sigma_v$ .

– Зворотною є **теорема 3а.** На перетині двох площин симетрії виникає вісь симетрії, порядок якої становить  $n = 360 / 2\varphi$ . Наприклад:  $\sigma + \sigma = C_n$  ( $n = 360 / 2\varphi$ ).

**Теорема 4.** Якщо перпендикулярно до осі  $C_n$  проходить вісь  $C_2$ , то число таких осей  $C_2$  буде  $n$ , а кут між ними буде дорівнювати половині кута обертання навколо осі  $C_n$ :  $\varphi = 360 / 2n$ . Наприклад:  $C_n + C_2 = nC_2$ .

– Зворотною є **теорема 4а.** Якщо перетинаються дві осі  $C_2$ , то перпендикулярно до них проходить вісь симетрії з кутом обертання, що дорівнює подвоєному куту між осями  $C_2$ :  $n = 360 / 2\varphi$ . Наприклад:  $C_2 + C_2 = C_n$  ( $n = 360 / 2\varphi$ ).

З одного боку, існування наведених теорем вказує на те, що наявність деякої комбінації елементів симетрії у фігури (молекули) обумовлює утворення нових елементів симетрії. З іншого боку, за теоремами можна встановити тип та положення цих нових елементів симетрії. Водночас важливо не забувати, що всі елементи симетрії перетинаються у центрі мас фігури (молекули) і можуть діяти один на одного. До того ж варто мати на увазі, що після того, як з певного набору елементів симетрії вже утворилися нові елементи, може створитися така їх комбінація, з якої нові елементи вже не будуть ніколи утворюватися. Саме така повна комбінація елементів симетрії скінченного розміру і створює точкову групу симетрії.

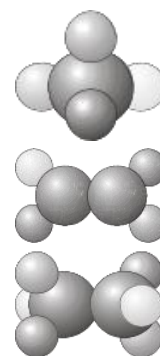
## 2.2. Типи точкових груп

Наведені вище теореми, що описують можливі взаємодії між операціями симетрії, дають змогу сформуувати достатньо вичерпне визначення поняття точкової групи. **Точкова група** – це набір всіх операцій симетрії, які можуть бути виконані над молекулою, що належить до даної групи. Загалом розрізняють три типи точкових груп [1]:

- циліндричні ( $C_n, C_{nv}, C_{nh}$ );
- дієдричні ( $D_n, D_{nh}, D_{nd}$ );
- спеціальні ( $C_{\infty v}, D_{\infty h}, T_d, O_h, I_h$ ).

Існують певні набори елементів симетрії та правила, які дають змогу відносити молекули до деяких найбільш поширених точкових груп. Для класифікації молекул треба враховувати таке [2]:

- усі молекули мають ідентичне перетворення  $E$ ;
- якщо в молекулі відсутні будь-які елементи симетрії, то така молекула належить до точкової групи  $C_1$ ;
- якщо в молекулі є тільки площина симетрії  $\sigma$  і відсутні інші елементи симетрії, то така молекула належить до точкової групи  $C_s$ ;
- якщо в молекулі є тільки центр інверсії  $i$  і відсутні інші елементи симетрії, то така молекула належить до точкової групи  $C_i$ ;



– якщо в молекулі є лише вісь  $C_n$  і відсутні інші елементи симетрії, то така молекула належить до точкової групи  $C_n$ ;

– якщо в молекулі є вісь  $C_n$  і перпендикулярна до неї площина  $\sigma_h$ , то молекула належить до точкової групи  $C_{nh}$ ;

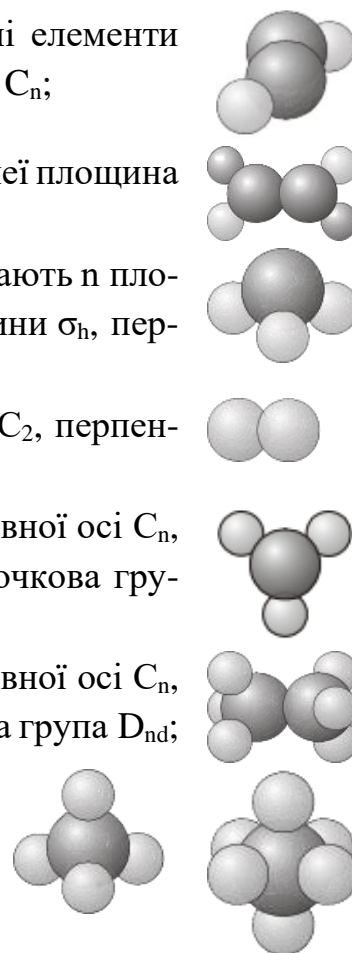
– до точкової групи  $C_{nv}$  належать молекули, що мають  $n$  площин, які включають головну вісь  $C_n$  і не мають площини  $\sigma_h$ , перпендикулярної до  $C_n$ ;

– до групи  $D_n$  входять молекули, в яких є  $n$  осей  $C_2$ , перпендикулярних до головної осі  $C_n$ ;

– якщо крім  $n$  осей  $C_2$ , перпендикулярних до головної осі  $C_n$ , у молекулі є ще й горизонтальна площина  $\sigma_h$ , то це точкова група  $D_{nh}$ ;


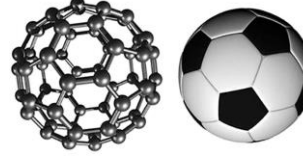
– якщо крім  $n$  осей  $C_2$ , перпендикулярних до головної осі  $C_n$ , у молекулі є ще й  $n$  дієдричних площин  $\sigma_d$ , то це точкова група  $D_{nd}$ ;

– якщо молекула має великий набір елементів симетрії, то вона належить до спеціальної групи  $T_d$ ,  $O_h$  або  $I_h$ .



Набір елементів симетрії найбільш поширених точкових груп та приклади молекул, що до них належать, наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Елементи симетрії поширених точкових груп [5]

Точкові групи	Елементи симетрії		Приклади молекул
$C_n$	Вісь обертання $n$ -го порядку		[NiH <sub>2</sub> ONH <sub>3</sub> FCI] ( $C_1$ ); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( $C_2$ )
$C_{nh}$	$C_n$ і $\sigma_h$ , перпендикулярна до $C_n$		Транс-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ( $C_{2h}$ )
$C_{nv}$	Осі $C_n$ і $n$ площин $\sigma_v$		H <sub>2</sub> O ( $C_{2v}$ ); POCl <sub>3</sub> ( $C_{3v}$ )
$D_n$	Вісь $C_n$ і $nC_2 \perp C_n$ , $n\sigma_v$		Fe(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (Фероцен $D_5$ )
$D_{nh}$	Вісь $C_n$ , $nC_2 \perp C_n$	$n\sigma_v$ і $\sigma_h$	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ( $D_{2h}$ ); BCl <sub>3</sub> ( $D_{3h}$ )
$D_{nd}$	Вісь $C_n$ , $nC_2 \perp C_n$	$n\sigma_d$	H <sub>2</sub> C=C=CH <sub>2</sub> і B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ( $D_{2d}$ )
$T_d$	$3C_2$ , $4C_3$ , $6\sigma_v$ , $3S_4 \perp C_2$		CCl <sub>4</sub> ; WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
$I_h$	$6S_{10}$ , $10S_6$ , $15C_2$ , $30\sigma$ , $i$		 
			B <sub>12</sub> C <sub>60</sub>

Отже, будь-яку молекулу за наявності в неї певного набору елементів симетрії можна віднести до тієї або іншої точкової групи. Для віднесення молекул до точкової групи можна скористатися методом аналогій, порівнюючи молекулу з аналогом за складом із табл. 2.1. Такий підхід не завжди буває успішним, адже молекули, однакові за складом, часто мають різну будову. Наприклад, молекула  $\text{CO}_2$  лінійна (точкова група  $D_{\infty h}$ ), а молекула  $\text{NO}_2$  кутова (точкова група  $C_{2v}$ ). Тому для віднесення молекул до відповідної точкової групи Коттон запропонував метод класифікації, наведений нижче.

### 2.3. Схема методу класифікації за точковими групами

Для віднесення молекули до точкової групи треба скористатися такою послідовністю виконання операцій:

1. Спочатку треба визначити, чи належить молекула до спеціальних точкових груп  $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$  (лінійні молекули),  $T_d$  (тетраedr),  $O_h$  (октаedr),  $I_h$  (додекаedr, ікосаedr, додекаедран).

2. Якщо молекула не належить до спеціальної групи, то треба перевірити наявність власних осей обертання. Якщо немає власної осі обертання, але є центр симетрії  $i$ , то точкова група симетрії –  $C_i$ ; якщо немає власної осі обертання, але є дзеркальна площина  $\sigma$ , то точкова група симетрії –  $C_s$ . Якщо у молекули взагалі відсутні елементи симетрії, а є тільки  $E$ , то точкова група симетрії –  $C_1$ .

3. Далі знаходять головну вісь  $C_n$ . Якщо з нею співпадає вісь  $S_{2n}$ , а інших, крім можливого центру симетрії  $i$ , немає, то точкова група симетрії –  $S_n$  ( $n$  – парне).

4. Якщо вісь  $S_{2n}$  відсутня, але є інші елементи симетрії, то шукають набір з  $n$  осей  $C_2$ , що лежать у площині, перпендикулярній  $C_n$ :

– якщо такий набір є, то молекула належить до однієї з точкових груп симетрії:  $D_n$ ,  $D_{nh}$  або  $D_{nd}$ ;

– якщо набір  $C_2$ , що лежать у площині, перпендикулярній  $C_n$ , відсутній, то молекула належить до групи  $C$  ( $C_n$ ,  $C_{nh}$ ,  $C_{nv}$ ).

5. Якщо, згідно з п. 4, молекула належить до однієї з точкових груп симетрії:  $D_n$ ,  $D_{nh}$  або  $D_{nd}$  і є площина  $\sigma_h$ , то точкова група симетрії –  $D_{nh}$ ;

– якщо площина  $\sigma_h$  відсутня, а є  $n$  площин  $\sigma_d$ , то точкова група симетрії цієї молекули –  $D_{nd}$ ;

– якщо площини  $\sigma_h$  і  $\sigma_d$  відсутні, то точкова група симетрії –  $D_n$ ;

– якщо віднесення, проведене згідно з п. 5, не підходить, то молекула належить до  $C_n$ ,  $C_{nv}$  або  $C_{nh}$ .

6. Якщо, згідно з п. 4, молекула належить до групи  $C$  ( $C_n$ ,  $C_{nh}$ ,  $C_{nv}$ ) і в неї є  $\sigma_h$ , то точкова група симетрії –  $C_{nh}$ ;

– якщо відсутня  $\sigma_h$ , але є  $\sigma_v$ , то точкова група симетрії –  $C_{nv}$ ;

– якщо і  $\sigma_h$ , і  $\sigma_v$  відсутні, то точкова група симетрії –  $C_n$ .

Сказане вище можна проілюструвати зручною у використанні наступною діаграмою віднесення молекули до потрібної точкової групи (рис. 2.1), яка дає змогу спочатку визначити тип точкової групи: *циліндрична* ( $C_n$ ); *дієдрична* ( $D_n$ ) або *спеціальна* ( $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$ ,  $T_d$ ,  $O_h$ ,  $I_h$ ), а потім деталізувати її:

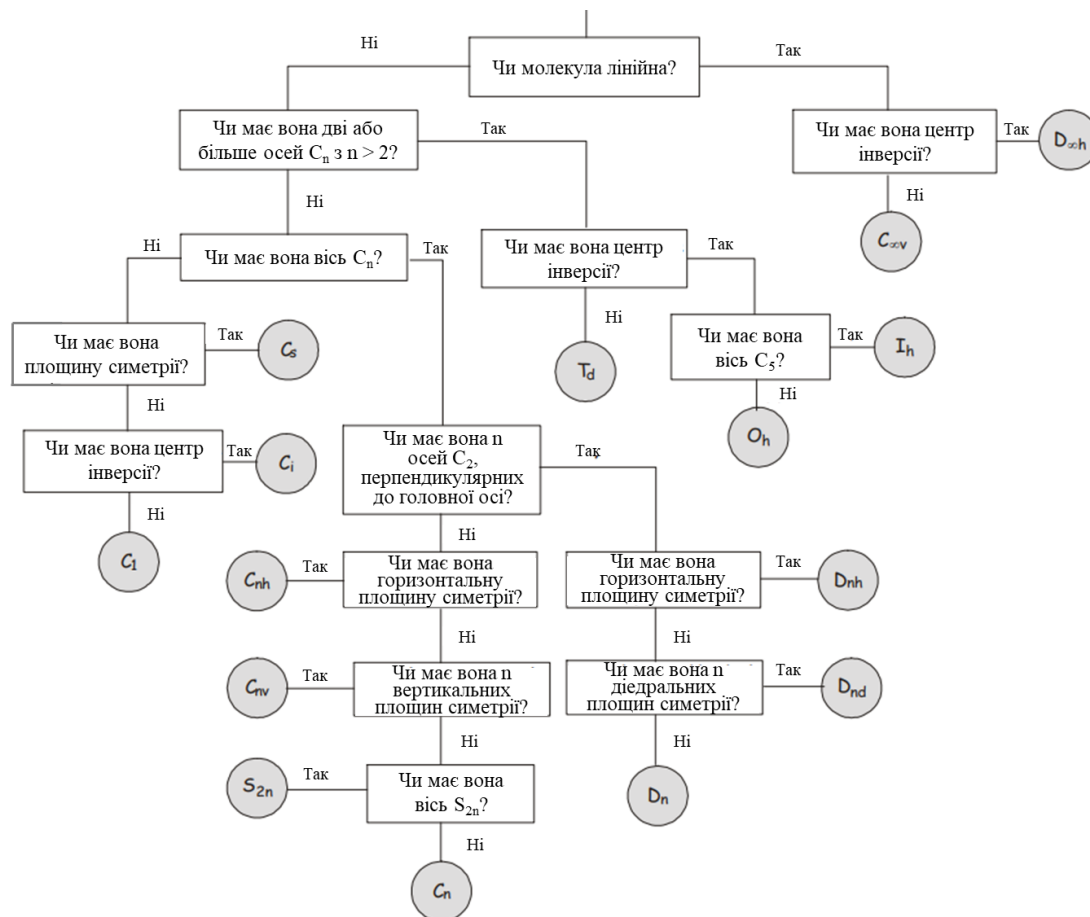


Рисунок 2.1 – Діаграма віднесення молекули до потрібної точкової групи [2]

## 2.4. Використання понять симетрії

Під час роботи з операціями симетрії часто доводиться враховувати їх добуток. Під **добутком двох операцій симетрії** мається на увазі **послідовність їх виконання**, тому доволі часто замість терміна «добуток» використовують термін **комбінація операцій симетрії**. Порядок запису операцій симетрії зворотний до послідовності їх виконання.

**Приклад 1.** У кутовій молекулі  $AB_2$  (точкова група  $C_{2v}$ ) є головна вісь  $C_2$ , що знаходиться на осі  $z$ , і дві площини –  $\sigma_v'$  (площина  $yz$ , в якій лежить молекула) і  $\sigma_v$  (площина  $xz$ , перпендикулярна до  $\sigma_v'$ ), що включають головну вісь. У молекулі обов'язково є тотожність. Виконайте добуток операцій  $C_2 \cdot \sigma_v'$  ( $C_2\sigma_v'$ ).

**Розв'язання.** Під час виконання першої (в записі порядку операцій симетрії записана останньою) операції  $\sigma_v'$  усі атоми молекули не змінюють своїх положень,

тому що молекула лежить у цій площині і вона розрізає сфери атомів навпіл. Під час виконання другої (в записі порядку операцій симетрії записана першою) операції  $C_2$  (обертання навколо осі на  $180^\circ$ ) два атоми В міняються місцями, що аналогічно відбиттю площиною  $\sigma_v$ , яка ділить кут ВАВ навпіл. Отже, добуток операцій можна записати у вигляді  $C_2 \cdot \sigma_v' = \sigma_v$  або в альтернативному вигляді ( $C_2 \sigma_v' = \sigma_v$ ). Остання форма запису більш зручна й далі буде використовуватися насамперед.

У наведеному прикладі 5 послідовність виконання операцій симетрії неважлива, і  $C_2 \sigma_v' = \sigma_v' C_2 = \sigma_v$ . Якщо *результат не залежить від послідовності виконання операцій симетрії, то два елементи симетрії ( $C_2$  і  $\sigma_v'$ ) комутують*. Водночас у більшості випадків послідовність виконання операцій симетрії впливає на кінцевий результат, і це треба обов'язково враховувати.

**Приклад 2.** У трикутній молекулі А(В1)(В2)(В3) (атоми В розташовані, починаючи з 12 години за годинниковою стрілкою: В1-12; В2-4; В3-8, точкова група  $C_{3h}$ ) є вісь  $C_3$  і площина  $\sigma_v$ , що вміщує атоми А і В2. Покажіть, що ці дві операції вісь  $C_3$  і площина  $\sigma_v$  не комутують.

**Розв'язання.** Під час виконання першою операції вісь  $C_3$  всі атоми В змінюють свої місця: В1-4; В2-8; В3-12. Під час виконання другою операції площина  $\sigma_v$  змінюють місця два атоми: В1-12 і В3-4, а атом В2-8 залишається на місці. Під час виконання першою операції площина  $\sigma_v$ , маємо: В1-4; В2-12; В3-8. Під час виконання другою операції вісь  $C_3$  маємо: В1-8; В2-4; В3-12. Отже,  $C_3 \sigma_v \neq \sigma_v C_3$  і операції вісь  $C_3$  і площина  $\sigma_v$  не комутують.

Якщо елемент симетрії А можна перевести в елемент симетрії В під дією операції, що відповідає елементу Х, тоді кажуть, що А і В – **еквівалентні операції (елементи) симетрії**. Треба зазначити, що обернена операція  $X^{-1}$  переводить В знову в А. *Набір усіх операцій симетрії, які можна переводити один в інший під дією інших операцій, називається класом*. Для прикладу, на рис. 2.2 зображено планарний йон  $PtCl_4^{2-}$  [6].

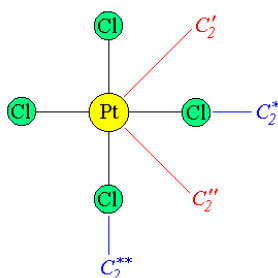


Рисунок 2.2 – Зображення планарного йона  $PtCl_4^{2-}$  [1]

Показано чотири осі  $C_2$ , які складають два класи: до одного з них належать  $C_2'$  і  $C_2''$ , до іншого –  $C_2^*$  і  $C_2^{**}$ . Можна побачити, що в межах будь-якого з двох класів одну вісь можна перевести в іншу під дією операції, що відповідає елементу  $C_4$  (поворот молекули по осі  $C_4$  на  $90^\circ$ ):  $C_4C_2' = C_2''$  і  $C_4C_2^* = C_2^{**}$ .

**Еквівалентні атоми** – це атоми, які можна перевести один на другий під дією операцій симетрії молекули [1]. Наприклад, усі атоми водню, метану або бензолу (тетраедр) є еквівалентними. В молекулі  $PF_5$ , наведеній на рис. 2.3 (тригональна біпіраміда), атоми Фтору складають два набори еквівалентних атомів: 3 екваторіальні і 2 аксіальні.

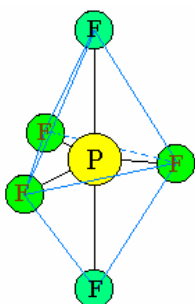


Рисунок 2.3 – Зображення поліедричної моделі молекули  $PF_5$  [1]

Відомо, що властивості речовини значною мірою залежать від її симетрії (точкової групи). Завдяки цьому знання симетрії молекули дає змогу, з одного боку, робити прогноз про її властивості, а з іншого, – за експериментально отриманими властивостями робити висновки щодо симетрії і, в багатьох випадках, щодо будови молекул та навіть речовини загалом. Одними з таких властивостей, що непогано піддаються прогнозу за допомогою знання симетрії, є оптична активність і дипольний момент, про які і йтиметься далі.

*Якщо дзеркальне відображення молекули не можна накласти на оригінал, то молекула є **оптично активною** (дисиметричною).* У випадку багатьох молекул, особливо тих, що мають складну будову, наявність дисиметрії встановити буває доволі важко. Проте є простий критерій, що дає змогу передбачити дисиметрію, а значить, – і оптичну активність молекули.

Оптично активна молекула не може мати дзеркально-поворотної осі ( $S_n$ ,  $n \geq 1$ ).

Варто зазначити, що під час пошуку осі  $S_n$  у молекулі треба враховувати такі моменти, які не завжди очевидні:

- усі молекули, які мають вісь  $C_n$  і горизонтальну площину  $\sigma_h$ , будуть обов'язково мати і вісь  $S_n$ , тому що  $S_n = \sigma_h C_n$ , яка співпадає з  $C_n$ ;

- усі молекули, які мають центр симетрії, мають щонайменше вісь  $S_2$ , тому що інверсію ( $i$ ) можна представити як поворот на  $180^\circ$  з наступним відбиттям за допомогою  $\sigma_h$ ;

- молекули з площиною відбиття мають принаймні  $S_1$ , адже  $S_1 = \sigma$ .

Є дуже багато молекул, які не мають елементу  $S_n$ , однак залишаються оптично неактивними. Річ у тім, що фрагменти молекули можуть відносно легко повертатися по одинарних зв'язках і давати конформації, які містять  $S_n$ , а цього вже достатньо для «втрати» оптичної активності [1].

Молекула має **дипольний момент**, якщо центр мас позитивного заряду, який визначається ядрами атомів, не співпадає з центром мас негативного заряду, який залежить від розташування електронів. **Дипольний момент** – векторна величина, яка характеризується не тільки числовим значенням, а й напрямком. Значення дипольного моменту ( $\mu$ ) дорівнює добутку модуля заряду ( $q$ ) на відстань між центрами додатного і від'ємного зарядів (довжину диполя  $l$ )  $\mu = |q| \cdot l$ . У першому наближенні замість довжини диполя можна скористатися довжиною зв'язку ( $r$ )  $\mu = |q| \cdot r$ .

Якщо геометрія молекули зафіксована, то виконання операції симетрії над молекулою, її повна енергія і її дипольний момент повинні залишитися незмінними. Для того, щоб це відбувалося, треба, щоб вектор дипольного моменту співпадав з кожним елементом симетрії молекули. З цього основного положення можна отримати низку наслідків:

**1.** Молекула, яка має центр симетрії ( $i$ ), не може мати дипольного моменту. Справді, центр симетрії – це точка, а точка не може співпадати з вектором. Якби молекула з елементом  $i$  мала дипольний момент, то внаслідок операції інверсії він би змінював свій напрям, а це суперечить визначенню операції симетрії.

**2.** Молекула, яка має більш ніж одну вісь власного обертання ( $C_n$ ), теж не може мати дипольного моменту. Адже вектор не може одночасно лежати на більш ніж одній осі.

**3.** Дипольний момент можуть мати лише:

- молекули з однією віссю  $C_n$  ( $n > 1$ );
- молекули з однією площиною  $\sigma$  і без осей  $C_n$ ;
- молекули з однією віссю  $C_n$  і площинами  $\sigma$ , які включають  $C_n$ ;
- молекули, які не мають жодного елемента симетрії (крім  $E$ ).

**4.** У будь-якому випадку, якщо молекула є симетричною (має елементи симетрії), то напрям вектора дипольного моменту є чітко визначеним: він повинен лежати на всіх елементах симетрії [1].

– **Точкова група** – набір усіх операцій (елементів) симетрії, які можна провести над молекулою, і які можуть взаємодіяти між собою.

– **Типи точкових груп:**

– **циліндричні** ( $C_n$ ,  $C_{nv}$ ,  $C_{nh}$ );

– **дієдричні** ( $D_n$ ,  $D_{nh}$ ,  $D_{nd}$ );

– **спеціальні** ( $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$ ,  $T_d$ ,  $O_h$ ,  $I_h$ ).

– **Еквівалентні атоми** – це атоми, які можна перевести один на другий під дією операцій симетрії молекули.

– Якщо дзеркальне відображення молекули не можна накласти на оригінал, то молекула є **оптично активною**.

– **Дипольний момент** – векторна величина, яка характеризується не тільки числовим значенням, а й напрямком.

$$\mu = |q| \cdot l,$$

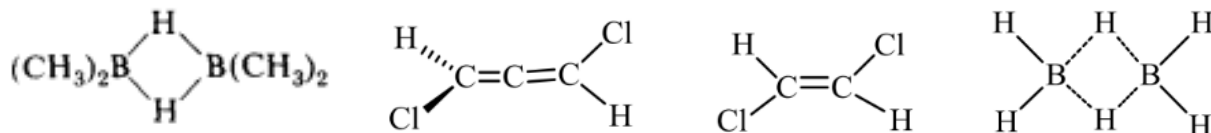
де  $q$  – модуль заряду,  $l$  – відстань між центрами додатного і від'ємного зарядів (довжина диполя).

– Молекула має **дипольний момент**, якщо центр мас позитивного заряду, який визначається ядрами атомів, не співпадає з центром мас негативного заряду, який залежить від розташування електронів

### Завдання для самостійного опрацювання

1. Укажіть різницю між точковими групами за Шонфлісом та Германом–Могеном.
2. Наведіть теореми, що описують взаємодію елементів симетрії.
3. Укажіть елемент симетрії, що виникатиме на перетині осі обертання  $C_4$  та площини  $\sigma_h$ .
4. Наведіть елементи симетрії, які матиме молекула, що має дзеркально-поворотну вісь  $S_6$ .
5. Квадратний йон  $PtCl_4^{2-}$  має вісь  $C_4$  і 4 осі  $C_2$ . Вкажіть кути між осями  $C_2$ .
6. Наведіть визначення поняття «точкова група». На які три класи поділяють точкові групи?
7. Укажіть елемент симетрії, який мають усі молекули та йони.
8. Наведіть елементи симетрії, які мають молекули, що належать до точкової групи  $C_i$ .
9. У молекулі є вісь  $C_3$  та 3 осі  $C_2$ , що перпендикулярні до  $C_3$ , і площина  $\sigma_h$ . Визначте точкову групу цієї молекули.
10. Визначте елементи симетрії в молекулах і віднесіть кожна до точкової групи. Установіть, які з них є 1) полярними; 2) оптично активними:
  - а)  $NH_2Cl$ ;
  - б)  $SiF_4$ ;
  - в)  $H-C\equiv N$ ;
  - г)  $SiFCIBrI$ ;
  - д)  $NO_2$ ;
  - е)  $H_2O_2$ ;
  - ж)  $C_6H_5Cl$ .
11. Які операції симетрії в точковій групі  $C_{2v}$ ? Наведіть приклади молекул, які належать до цієї точкової групи.

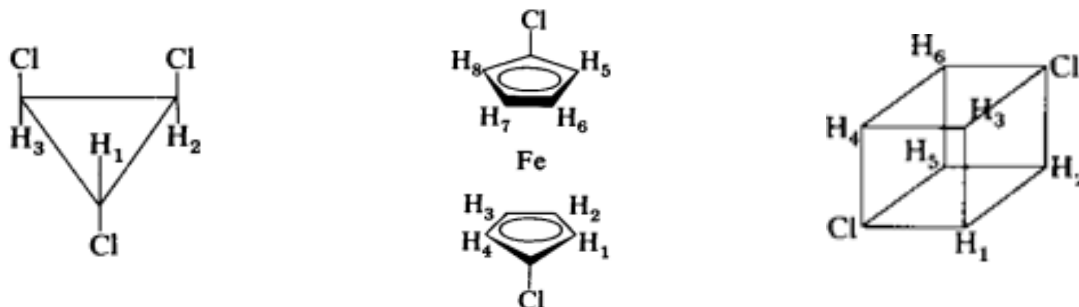
12. Віднесіть молекули до точкових груп:



13. Охарактеризуйте поняття класу елементів симетрії.

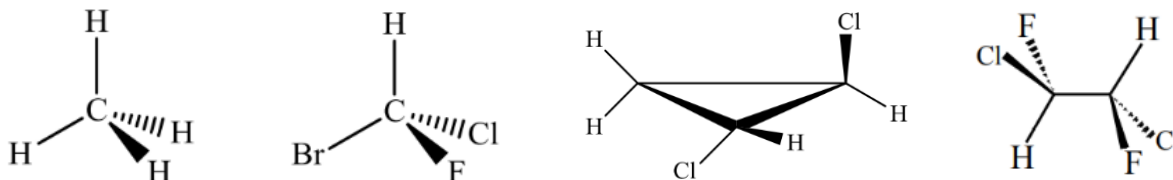
14. Дайте визначення поняття «еквівалентні атоми».

15. Вкажіть протони, які є еквівалентними:



16. Наведіть умови, за яких молекула є оптично активною.

17. Укажіть молекули, які є оптично активними.



18. Дайте визначення поняття «дипольний момент».

19. Укажіть умови, за яких молекула має дипольний момент.

20. Наведіть приклади молекул, дипольний момент яких дорівнює нулю.

### 3. ТЕОРІЯ ГРУП І ТАБЛИЦІ ХАРАКТЕРІВ

#### 3.1. Група симетрії

*Теорія груп* – це розділ математики, який можна ефективно використовувати для аналізу та обробки різноманітних систем. Якщо такі системи є хімічними, то теорія груп найчастіше дає змогу обробляти їх у двох найбільш розповсюджених напрямках.

По-перше, теорія груп дає змогу створювати різноманітні комбінації симетрії. Так, можна передбачити форму молекулярних орбіталей, аналізуючи комбінацію атомних орбіталей, що її утворюють. Найбільш популярним є використання лінійних комбінацій, за допомогою яких можна [6]:

- визначати гібридні орбіталі центрального атома в молекулі;
- визначати вклад атомних орбіталей у різні молекулярні;
- встановлювати число і симетрію молекулярних орбіталей;
- пояснювати ефект Штарка в теорії кристалічного поля (зняття виродження d-орбіталей);
- будувати спін-функції гамільтоніана в спектроскопії ЕПР, ядерному квадрупольному резонансі, месбауерській спектроскопії;
- будувати підходящі за симетрією комбінації спін-функції в ЯМР.

По-друге, теорія груп дає змогу визначати симетрію інтегралів перехідних моментів, встановлювати, які з них дорівнюють нулю  $\int \Psi^* \vec{M}_x \Psi dv = 0$ , що уможлиблює:

- визначати дозволені електронні переходи в електронних спектрах;
- визначати інтенсивності та тип коливань у коливальних спектрах (спектри ІЧ та КР).

Над кожною молекулою можна виконати низку операцій симетрії, що перетворюють її саму в себе. Повний комплекс таких операцій є *групою симетрії* за дотримання таких умов:

1. Комбінація (добуток) будь-яких двох операцій або квадрат будь-якої операції групи повинен також бути однією з операцій цієї ж групи. Під комбінацією (добутком) мається на увазі послідовність виконання операцій (першою виконується операція, що записана останньою). Наприклад,  $C_2\sigma_v$  – спочатку відбиття від площини  $\sigma_v$ , а потім обертання навколо осі  $C_2$ .

2. Одна з операцій групи повинна комутувати зі всіма іншими. Тому у групі має бути ідентичне перетворення E:

$$E\sigma_2 = \sigma_2E = \sigma_2.$$

3. Має виконуватися асоціативний закон множення, в якому результат комбінації трьох елементів буде однаковим, якщо перший елемент комбінує з добутком двох інших або добуток двох перших комбінує з третім:

$$\sigma_v(C_2S) = (\sigma_v C_2)S'.$$

4. Кожному елементу відповідає обернений елемент симетрії, який також є елементом групи, тобто для кожної операції симетрії є операція, яка усуває дію першої:

$$\sigma\sigma = E; \quad C_n^m C_n^{n-m} = E.$$

## 3.2. Таблиці множення для точкової групи

### 3.2.1. Властивості таблиць множення для групи

Якщо ми маємо повний перелік усіх елементів кінцевої групи і всі добутки, тоді ця група повністю і єдино визначена. Інформацію про таку групу представляють у вигляді таблиці множення групи, в якій кожен стовпець і кожен рядок складені з елементів. Використання матриці дає змогу найпростіше показати, що наведено всі можливі перестановки добутків елементів. Число елементів у групі називається **порядком групи h**. Таблиця множення у вигляді матриці для групи має h стовпців та h рядків [6].

Для прикладу створення таблиці множення з використанням теорії груп візьмемо групу третього порядку, що включає три елементи симетрії: два будь-які А і В та тотожне перетворення Е.

	Е	А	В
Е			
А			
В			

Для того, щоб елементи становили групу, вони повинні відповідати певним вимогам, тобто для них мають бути визначені певні комбінації:

- кожен із матричних елементів є результатом множення в певному порядку, а саме елемент стовпця множиться на елемент рядка;
- кожен із вихідних елементів групи повинен з'являтися в кожному стовпці і в кожному рядку таблиці множення для групи тільки один раз, і жоден рядок або стовпець не можуть бути однаковими. Отже, всі добутки і всі елементи рядка або стовпця повинні бути різними;
- оскільки Е – тотожне перетворення, найпростіше визначити матричні елементи для добутків, що включають Е (нагадаємо, що під час множення спочатку йде елемент стовпця, а потім елемент рядка):  $AE = EA = A$ ,  $BE = EB = B$ ,  $EE = E$ :

	Е	А	В
Е	Е	А	В
А	А		
В	В		

– для подальшого заповнення таблиці є два варіанти, а саме:  $AA = E$ , або  $AA = B$ . Якщо  $AA = E$ , то і  $BB = E$  ( $A$  не може бути елементом, зворотним і  $B$ , і  $A$ , окрім  $A = B$ , тому повинен бути елементом, зворотним самому собі). Тоді, якщо  $BA = A$  або  $BA = B$ , то заповнити таблицю без повторення елементів у рядку або стовпці неможливо. Водночас, якщо  $AA = B$ , і  $AB = BA = E$ , то заповнити таблицю без повторення елементів у рядку або стовпці можливо:

	E	A	B
E	E	A	B
A	A	B	E
B	B	E	A

Можна здійснити цю процедуру у випадку конкретної ситуації з системою, в якій елементи є операціями симетрії. У цьому випадку визначення добутоків не виглядатиме абстрактним, адже буде відомий результат.

**Приклад 1.** Складіть таблицю множення для точкової групи  $C_{3v}$  ( $E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$ ).

**Розв'язання.** Для того, щоб записати елемент у таблицю, треба знайти добуток елементу стовпця на елемент рядка, наприклад:  $C_3E = EC_3 = C_3$ ;  $C_3C_3 = C_3^2$ ;  $\sigma_v C_3 = \sigma_v'$ ;  $\sigma_v C_3 \sigma_v = \sigma_v''$  та ін. Внаслідок усіх добутоків маємо таблицю:

	E	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$
E	E	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$
$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	E	$\sigma_v''$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$C_3^2$	$C_3^2$	E	$C_3$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$	$\sigma_v$
$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$	E	$C_3$	$C_3^2$
$\sigma_v'$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$	$\sigma_v$	$C_3^2$	E	$C_3$
$\sigma_v''$	$\sigma_v''$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$C_3$	$C_3^2$	E

До таблиці множення групи входять підгрупи, які об'єднують менше число елементів, проте вимоги до них ті ж, що й до елементів групи. Такими підгрупами в таблиці множення для точкової групи  $C_{3v}$  є як тотожність  $E$ , так і сукупність операцій  $E, C_3, C_3^2$ . Порядок будь-якої підгрупи може бути цілочисловим дільником порядку повної групи [6].

### 3.2.2. Перетворення подібності і клас елементів

Операції симетрії групи можна поділити на підгрупи за допомогою перетворень подібності. Якщо  $A$  і  $X$  є операціями групи, то і  $X^{-1}AX$  має бути операцією цієї групи, скажімо,  $B$ , тобто якщо  $B = X^{-1}AX$ , то операція  $B$  є **перетворенням подібності** операції  $A$  під дією операції  $X$ . Якщо підібрати перетворення подібності  $A$  так, щоб результатом його була деяка інша операція групи  $B$ , тоді і операція  $X$  повинна бути операцією групи  $A$ .  $A$  і  $B$  будуть **спряжені операції**.

Існують три важливі властивості операції сполучення:

1. Кожна операція спряжена сама із собою. Для операції  $A$  можна завжди знайти хоч одну операцію  $X$ , таку, щоб  $A = X^{-1}AX$ .

2. Якщо  $A$  спряжена з  $B$ , тоді й  $B$  спряжена з  $A$ . Якщо  $A = X^{-1}BX$ , то до групи повинна входити якась операція  $Y$ , для якої  $B = Y^{-1}AY$ . У такому випадку  $X$  дорівнює  $Y^{-1}$ , і навпаки.

3. Якщо операція  $A$  спряжена з операціями  $B$  і  $C$ , то операції  $B$  і  $C$  спряжені одна з одною.

*Повний набір елементів, кожен із яких пов'язаний з будь-яким іншим, називається **класом групи***. Порядок кожного класу має бути цілим дільником порядку групи. Щоб визначити клас, починають з елементу  $A$ , і виводять усі його перетворення подібності з іншими елементами групи, включно з ним самим. Потім обирають інший елемент, який не пов'язаний з  $A$ , і визначають усі його перетворення подібності. Цю процедуру повторюють доти, поки всі елементи групи не будуть розбиті на класи. Не треба забувати, що  $E$  сам по собі завжди складатиме перший клас:  $E^{-1}EE = E$  [6].

**Приклад 2.** Визначте класи для групи симетрії  $C_{3v}$  (точкова група  $C_{3v}$ ).

**Розв'язання.** Skorистаємося даними таблиці прикладу 1.

Як уже зазначалося, перший клас буде класом  $E$ , тому що  $E^{-1}EE = E$ ;  $C_3^2EC_3 = E$ ; ... $\sigma_v''E\sigma_v'' = E$ .

Перетворення подібності для  $C_3$ ,  $C_3^2$ :  $EC_3E = C_3$ ;  $C_3^2C_3C_3 = C_3$ ;  $C_3C_3C_3^2 = C_3$ ;  $\sigma_vC_3\sigma_v = C_3^2$ ;  $\sigma_v'C_3\sigma_v' = C_3^2$ ;  $\sigma_v''C_3\sigma_v'' = C_3^2$  свідчить про те, що вони складають клас.

Подібний клас утворюють і операції симетрії  $\sigma_v$ ,  $\sigma_v'$ ,  $\sigma_v''$ :  $E\sigma_vE = \sigma_v$ ;  $C_3^2\sigma_vC_3 = \sigma_v''$ ;  $C_3\sigma_vC_3^2 = \sigma_v'$ ;  $\sigma_v\sigma_v\sigma_v = \sigma_v$ ;  $\sigma_v'\sigma_v\sigma_v' = \sigma_v''$ ;  $\sigma_v''\sigma_v\sigma_v'' = \sigma_v'$ .

Еквівалентні операції симетрії належать до одного і того ж класу (раніше зазначалося, що *еквівалентними елементами є такі, які можна перевести один в інший за допомогою операцій групи*).

### 3.2.3. Вектори та матриці

**Вектор** – це математичний об'єкт, який характеризується величиною і напрямком. Наприклад, у природничих науках вектором є спрямований відрізок прямої в евклідовому просторі (або на площині). Величину та напрямок вектора у тривимірному просторі можна виразити через довжини трьох його проєкцій на три ортогональні осі декартової системи координат. *Вектор, початок і кінець якого співпадають, називається нульовим*. Нульовий вектор має довжину 0, його напрям не визначений, його вважають співнапрямленим з будь-яким вектором одночасно паралельним і перпендикулярним будь-якому вектору.

**Колінеарними** називаються вектори, які зображаються відрізками, що лежать на одній прямій чи на паралельних прямих. Два вектори називаються **рівними**, якщо вони однієї довжини і їх напрямки збігаються. **Одиничний вектор (орт)** – вектор, довжина якого дорівнює одиниці.

Часто виникає потреба множити вектори. Один вид добутку векторів дає число (тобто скаляр) і тому називається скалярним, або точковим добутком:  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = A \cdot B \cdot \cos\Theta$  (жирні літери  $\mathbf{A}$  і  $\mathbf{B}$  – це вектори, а точка – це скалярний тип добутку, літери  $A$  і  $B$  у правій частині рівняння є довжиною векторів  $\mathbf{A}$  і  $\mathbf{B}$ , а  $\Theta$  – це кут між векторами). Отже, **скалярний добуток векторів дорівнює добутку їх довжин на косинус кута між ними**. Якщо кут  $\Theta$  між векторами становить  $90^\circ$ , то скалярний добуток дорівнює нулю і вектори ортогональні. Проекції векторів  $\mathbf{A}$  і  $\mathbf{B}$  на осі декартової системи координат  $x$  і  $y$ :  $A_x = A \cdot \cos\varphi$ ;  $A_y = A \cdot \sin\varphi$ ;  $B_x = B \cdot \cos\varepsilon$ ;  $B_y = B \cdot \sin\varepsilon$ . Використовуючи ці вирази з тригонометричними функціями, скалярний добуток векторів можна записати як:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} &= A \cdot B \cdot (\cos\varphi \cdot \cos\varepsilon + \sin\varphi \cdot \sin\varepsilon) = \\ &= A \cdot \cos\varphi \cdot B \cdot \cos\varepsilon + A \cdot \sin\varphi \cdot B \cdot \sin\varepsilon = \\ &= A_x \cdot B_x + A_y \cdot B_y. \end{aligned}$$

**Матриця** – математичний об'єкт, записаний у вигляді прямокутної таблиці чисел. Якщо кількість рядків матриці дорівнює кількості стовпців, **матриця називається квадратною**. Важливою характеристикою квадратної матриці є її слід або характер. **Слід** – це сума діагональних елементів матриці. Елемент  $a_{ij}$  квадратної матриці, для якого  $i = j$  (тобто  $a_{11}$ ,  $a_{22}$ ,  $a_{33}$  та ін.) називається діагональним елементом, а інші елементи називаються недіагональними. Якщо всі недіагональні елементи матриці дорівнюють нулю, **матриця називається діагоналізованою або діагональною**. Якщо кожен діагональний елемент квадратної матриці дорівнює одиниці, а недіагональні елементи дорівнюють нулю, **матриця називається одиничною** і позначається символом Кронекера  $\delta_{ij}$ .

$$A = \delta_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

**Вектор-рядок** – матриця, яка складається з одного рядка:

$$(1 \quad 4 \quad -5) \text{ – вектор-рядок.}$$

**Вектор-стовпчик** – матриця, яка складається з одного стовпчика:

$$\begin{pmatrix} 8 \\ -7 \\ 3 \end{pmatrix} \text{ – вектор-стовпчик.}$$

З матрицями можна виконувати математичні операції. **Добутком матриці  $A$  на число  $k$**  називається матриця  $B = k \cdot A$  того ж розміру, в якій усі її елементи помноженні на задане число:  $b_{ij} = k \cdot a_{ij}$ .

**Приклад 3.** Знайдіть добуток матриці  $A = \begin{pmatrix} 2 & -2 \\ -1 & 0 \\ 5 & -1 \end{pmatrix}$  і числа  $(-2)$ .

**Розв'язання:**

$$(-2) \cdot A = (-2) \cdot \begin{pmatrix} 2 & -2 \\ -1 & 0 \\ 5 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (-2) \cdot 2 & (-2) \cdot (-2) \\ (-2) \cdot (-1) & (-2) \cdot 0 \\ (-2) \cdot 5 & (-2) \cdot (-1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -4 & 4 \\ 2 & 0 \\ -10 & 2 \end{pmatrix}.$$

Додавати та віднімати матриці можливо тільки у разі одного їх розміру, що в результаті дає матрицю того ж розміру. **Додавання матриць (сума матриць)  $A + B$**  – це операція обчислення матриці  $C$ , всі елементи якої рівні попарній сумі всіх відповідних елементів матриць  $A$  та  $B$ , тобто кожен елемент матриці  $C$  рівний:  $c_{ij} = a_{ij} + b_{ij}$ .

**Віднімання матриць (різниця матриць)  $A - B$**  – це операція обчислення матриці  $C$ , всі елементи якої рівні попарній різниці всіх відповідних елементів матриць  $A$  та  $B$ , тобто кожен елемент матриці  $C$  рівний:  $c_{ij} = a_{ij} - b_{ij}$ .

Дві матриці можна перемножити між собою тоді і тільки тоді, коли кількість стовпців першої матриці дорівнює кількості рядків другої матриці.

Результатом **множення матриць  $A_{m \times n}$  та  $B_{n \times k}$**  буде матриця  $C_{m \times k}$ , така, що елемент матриці  $C$ , який знаходиться в  $i$ -тому рядку та  $j$ -тому стовпчику ( $c_{ij}$ ), дорівнює сумі добутків елементів  $i$ -того рядка матриці  $A$  на відповідні елементи  $j$ -того стовпця матриці  $B$ :  $c_{ij} = a_{i1} \cdot b_{1j} + a_{i2} \cdot b_{2j} + \dots + a_{in} \cdot b_{nj}$ .

**Приклад 4.** Знайдіть добуток матриць  $A = \begin{pmatrix} 4 & 2 \\ 9 & 0 \end{pmatrix}$  і  $B = \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ -3 & 4 \end{pmatrix}$ .

**Розв'язання:**

$$C = A \cdot B = \begin{pmatrix} 4 & 2 \\ 9 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ -3 & 4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6 & 12 \\ 27 & 9 \end{pmatrix}.$$

Елементи матриці  $C$  вираховуються так:

$$c_{11} = a_{11} \cdot b_{11} + a_{12} \cdot b_{21} = 4 \cdot 3 + 2 \cdot (-3) = 12 - 6 = 6;$$

$$c_{12} = a_{11} \cdot b_{12} + a_{12} \cdot b_{22} = 4 \cdot 1 + 2 \cdot 4 = 4 + 8 = 12;$$

$$c_{21} = a_{21} \cdot b_{11} + a_{22} \cdot b_{21} = 9 \cdot 3 + 0 \cdot (-3) = 27 + 0 = 27;$$

$$c_{22} = a_{21} \cdot b_{12} + a_{22} \cdot b_{22} = 9 \cdot 1 + 0 \cdot 4 = 9 + 0 = 9.$$

**Транспонування матриці** – це операція над матрицею, під час якої її рядки та стовпці міняються місцями:  $a^T_{ij} = a_{ji}$ .

**Приклад 5.** Знайдіть транспоновану матрицю  $A^T$  для матриці  $A = \begin{pmatrix} 4 & 2 \\ 9 & 0 \end{pmatrix}$ .

**Розв'язання:**  $A^T = \begin{pmatrix} 4 & 9 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}$ .

### 3.3. Перетворення

Однією з великих переваг матриць є те, що їх можна використовувати для опису перетворень точок, векторів, функцій та інших величин у просторі. Подібні матриці  $A'$  і  $A$  пов'язані між собою рівнянням, яке відоме як перетворення подібності.

Як уже зазначалося раніше,  $E$ ,  $\sigma_v$ ,  $S_n$ ,  $C_n$  описують симетрію об'єктів. Кожну з цих операцій можна описати матрицею. Розглянемо точку з координатами  $x$ ,  $y$  і  $z$ , рівними 1, і відповідними проєкціями точки на ці осі, та виконаємо над нею вказані вище операції симетрії.

Тотожне перетворення над цією точкою призводить до нового набору координат, який нічим не відрізняється від старого. Цю операцію описують за допомогою одиничної матриці, яку називають представленням тотожного перетворення:

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix}$$

Відображення у площин  $xy$  ( $\sigma_{xy}$ ) змінює знак координати  $z$ , але залишає без змін знаки координат  $x$  і  $y$ . Цю операцію описує матриця:

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x \\ y \\ -z \end{vmatrix}$$

Аналогічно виглядає відображення у площині  $yz$  ( $\sigma_{yz}$ ) – змінює знак координати  $x$ , але залишає без змін знаки координат  $z$  і  $y$ . Відображення у площині  $zx$  ( $\sigma_{zx}$ ) змінює знак координати  $y$ , але залишає без змін знаки координат  $x$  і  $z$ . Ці дві операції симетрії  $\sigma_{yz}$  та  $\sigma_{zx}$  описують матриці:

$$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -x \\ y \\ z \end{vmatrix} \quad \text{та} \quad \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x \\ -y \\ z \end{vmatrix}$$

Операція інверсії (центр симетрії), під час якої змінюються знаки всіх координат, виражається матрицею:

$$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{vmatrix}$$

Повна матриця перетворення для власного обертання навколо осі  $z$  за годинниковою стрілкою виглядає так:

$$\begin{vmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

**Приклад 6.** Наведіть матрицю перетворення для власного обертання  $C_2$  навколо осі  $z$  за годинниковою стрілкою.

**Розв'язання.** Власному обертанню  $C_2$  навколо осі  $z$  за годинниковою стрілкою відповідає кут  $\varphi = -180^\circ$ :  $\cos\varphi = -1$ , а  $\sin\varphi = 0$ . Матриця перетворення для власного обертання  $C_2$  має такий вигляд:

$$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Для невластного обертання навколо осі  $z$  повертаємо площину  $xu$ , а потім відбиваємо її, що приводить до такого матричного представлення:

$$\begin{vmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

Множення матричних представлень операцій симетрії приводить до тих самих результатів, як і добуток операцій симетрії з утворенням операції тієї ж групи, як і має бути, якщо вони є коректними представленнями.

**Приклад 7.** Перемножте матриці перетворення  $\sigma_{zx} \cdot \sigma_{zx}$ .

**Розв'язання.** Добуток операцій симетрії  $\sigma_{zx} \cdot \sigma_{zx} = E$ .

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

### 3.4. Незвідні представлення і таблиці характерів

Якщо для виконання операцій симетрії як базис векторів обрати осі  $x$ ,  $y$ ,  $z$  декартової системи координат ( $z$  для обертання,  $x$  та  $y$  для відображення), то

результатом операцій симетрії над точкою в точковій групі  $C_{2v}$  будуть блочно-діагоналізовані матриці розмірністю  $3 \times 3$ :

$E$	$C_2$	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{yz}$
$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$

**Повне (звідне) представлення** – це сукупність блочно-діагоналізованих матриць, що описують результат виконання операцій симетрії над точкою з координатами  $x, y, z$  в певній точковій групі. Кожна з матриць діагоналізована за блоками, тобто вся матриця може бути розбита на блоки менших матриць без недіагональних елементів між блоками. Ця матриця вказує на те, що повне представлення має складатися з так званих одновимірних представлень. Так, якщо робити тільки операції над точкою з єдиною координатою  $x$ , що має матричний стовпчик  $\{x, 0, 0\}$ , то тоді необхідний тільки перший рядок повного представлення (тобто  $1, -1, 1, -1$ ), що є незвідним представленням [6].

У цьому випадку **незвідне представлення** є набором одновимірних матриць, що описують властивості симетрії одновимірного вектора  $x$  у спеціальній точковій групі. Це незвідні представлення позначається символом  $B_1$  у точковій групі  $C_{2v}$ .

**Приклад 8.** Наведіть незвідне представлення одновимірних векторів  $y$  та  $z$  у точковій групі  $C_{2v}$ .

**Розв’язання.** Після виконання операцій симетрії у точковій групі  $C_{2v}$  для вектора  $y$  маємо матрицю-рядок  $[1, -1, -1, 1]$ , що відповідає незвідному представленню  $B_2$ . Для вектора  $z$  маємо матрицю-рядок  $[1, 1, 1, 1]$ , що відповідає незвідному представленню  $A_1$ .

Повне (звідне) представлення має вигляд чотирьох матриць розмірністю  $3 \times 3$ , які є незвідним представленням для цього базису і точкової групи. Воно зводиться, як було показано вище, до трьох наборів матриць  $1 \times 1$ , причому кожен набір  $i$  є самим представленням. **Слід, чи характер, кожного повного (звідного) матричного представлення** є сумою характерів кожного компонента незвідних представлень. Для  $E, C_2, \sigma_{zx}$  і  $\sigma_{yz}$  представлення:  $3, -1, 1$  і  $1$  відповідно. Будь-яке звідне представлення може бути розкладене на незвідні.

Далі розглянемо представлення, які не є блочно-діагоналізованими. У точковій групі  $C_2$  є ще одне додаткове незвідне представлення. Для того, щоб продемонструвати його, проведемо операції симетрії групи над стрілкою  $R_z$ , яка розташована навколо осі  $z$  (рис. 3.1).

Якщо під час виконання операції симетрії напрямок обертання стрілки змінюється на протилежний, то характер  $-1$ , якщо не змінюється, то  $1$ .



Рисунок 3.1 – Стрілка  $R_z$ , яка розташована навколо осі  $z$  [6]

Тотожне перетворення і обертання  $C_2$  не змінюють напрямку, на який вказує стрілка, на відміну від відображення у площинах  $\sigma_{zx}$  і  $\sigma_{yz}$ . Отже, маємо ще одне незвідне представлення, якого не було у випадку попереднього базису:  $[1, 1, -1, -1]$ , яке позначається як  $A_2$ . Не важко з'ясувати, що для  $R_x$  незвідне представлення –  $B_1$ , а для  $R_y$  незвідне представлення –  $B_2$ .

Отже, для точкової групи  $C_{2v}$  емпіричним шляхом отримано всі незвідні представлення. Проте немає впевненості в тому, що описаний метод дає змогу встановити їх усі. Існують більш точні математичні методи отримання всіх незвідних представлень різних точкових груп, які застосовуються під час багатьох операцій теорії груп. Це доволі кропітка операція, тому розглядати її тут немає сенсу, тим паче, що використання незвідних представлень, а не їх висновок, важливе для цього курсу. Результати попереднього розгляду групи  $C_{2v}$  підсумововані як таблиці характерів цієї точкової групи (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Таблиця характерів точкової групи  $C_{2v}$

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(zx)$	$\sigma_v(yz)$	Базисні функції	
$A_1$	+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	$y, R_x$	$yz$
I	II	III	IV	V	VI	VII

**Таблиця характерів** – це сукупність чисел (характерів), що задають комбінацію незвідних представлень з урахуванням операцій симетрії точкової групи. Кожне число в таблиці характерів є характером матриці для операції, представленням якої вона є [6].

Розглянемо вплив операцій симетрії на одиничний вектор  $X$  ( $x = 1; y = z = 0$ ) (рис. 3.2). E – не змінює  $X$ , тому характер операції  $+1$ . Від  $C_2$  – змінюється  $x$  на  $-x$ , тобто  $1$  змінюється на  $-1$ .  $\sigma_{v(xz)}$  – не змінює  $+1$ .  $\sigma'_{v(yz)}$  – змінює на  $-1$ .

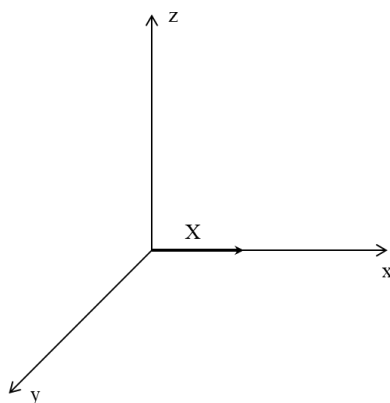


Рисунок 3.2 – Одиничний вектор X

Результатом є множина  $(+1 -1 +1 -1)$ , яка в таблиці характерів відповідає незвідному представленню  $B_1$ . Можна сказати, що вектор X трансформується під дією операцій симетрії групи  $C_2$  типу  $B_1$ .

	Стрілка вгору навколо осі z
$R_z$	$(+1 +1 -1 -1) \rightarrow A_2$
$R_y$	$(+1 -1 +1 -1) \rightarrow B_1$
$R_x$	$(+1 -1 -1 +1) \rightarrow B_2$

Можна отримати добуток одиничних векторів  $x \cdot y = B_1 \cdot B_2$ ;  $E(1 \cdot 1) = +1$ ;  $C_2(-1 \cdot (-1)) = +1$ ;  $\sigma_b(1 \cdot (-1)) = -1$ ;  $\sigma_v' = -1$ ;  $x \cdot y = B_1 B_2 = A_2$ ;  $x \cdot z = A_1 B_1 = B_1$ ;  $y \cdot z = B_2 A_1 = B_2$ .

Так, у таблиці характерів вище наведені класи (E,  $C_2$ ,  $\sigma_v$  та ін.); зліва – типи коливань, що відповідають незвідним представленням; числа під класом – дегенерація коливань; символи під класом – симетрія коливань (+1 – симетричні, -1 – антисиметричні) відносно класу; справа – координати коливань, обертань і поступального руху.

У таблиці характерів у першому рядку розташовано чотири класи елементів симетрії E,  $C_{2V}$ ,  $\sigma_{zx}$  та  $\sigma_{yz}$ . Якщо елементів симетрії декілька, наприклад,  $C_3$  і  $C_3^2(C_3^{-1})$  в точковій групі  $C_{3v}$ , то їх об'єднують і записують  $2C_3$ . Аналогічно  $3\sigma_v$  – три відбиття в вертикальних площинах  $\sigma_v$ , які містять вісь  $C_3$ . Власне, вісь  $C_3$  співпадає з лінією перетину цих трьох площин. У наступних рядках наведено матрицю певного незвідного представлення та базисні функції, які відповідають цьому незвідному представленню [6].

**У першому стовпчику (I) таблиці характерів** стоять символи незвідних представлень:

1. Символ A вказує на однократно вироджений стан (що складається з одного представлення) або невироджений стан, який є симетричним відносно головної осі, тобто в таблиці характерів у стовпець для головної осі для всіх типів A входить  $+1^*$ .

2. Символ  $B$  вказує на однократно вироджений стан, який є антисиметричним щодо головної осі, тобто у таблиці характерів у стовпець для головної осі для всіх типів  $B$  входить  $-1$ .

*\* Невиродженим незвідним одновимірним представленням ( $A$  чи  $B$ ) відповідають матриці розміром  $1 \times 1$ , а їх характери можуть бути лише  $1$  чи  $-1$ .*

3. Символи  $E$  і  $T$  вказують на двічі і тричі вироджені стани відповідно (замість  $T$  часто використовується  $F$ )\*.

*\* Двічі виродженому двовимірному незвідному представленню ( $E$ ) відповідають матриці розміром  $2 \times 2$ , які представляють сумісне перетворення двох базисних функцій, а тричі виродженому тривимірному стану – відповідно  $3 \times 3$ , трьох базисних функцій.*

4. Якщо молекула має центр симетрії (див. таблиці характерів  $C_{2h}$ ,  $D_{2h}$ ,  $D_{4h}$ ,  $O_h$  та ін.), то нижній індекс  $g$  вказує на симетрію щодо цього центру ( $+1$ ), тоді як  $u$  вказує на антисиметрію щодо цього центру ( $-1$ ).

5. Нижні індекси  $1$  і  $2$  вказують на симетрію або антисиметрію щодо осі обертання, що відрізняється від головної осі, а якщо другої осі немає, то нижній індекс відноситься до симетрії щодо вертикальних площини  $\sigma_v$ , (наприклад, у групі  $C_{2v}$   $1$  говорить про симетрію щодо площини  $\sigma_{zx}$ , а  $2$  – про антисиметрію).

6. Верхні індекси 'і' вказують на симетрію або антисиметрію відносно горизонтальної площини симетрії  $\sigma_h$ .

**Приклад 9.** Охарактеризуйте не вироджені незвідні представлення точкової групи  $D_{3h}$ .

**Розв'язання.** З огляду на таблицю характерів точкової групи  $D_{3h}$  до не вироджених незвідних представлень належать  $A_1$  і  $A_2$ . Усі типи  $A$  точкової групи мають характери  $+1$  і розташовані в стовпці для головної осі  $2C_3$ . Тип  $A_1$  симетричний (тобто має характер  $+1$ ) відносно  $3C_2$ , а тип  $A_2$  антисиметричний відносно цих осей  $C_2$  ( $-1$ ). Усі типи  $A$  симетричні щодо горизонтальних площин  $\sigma_h$ , тому позначають відповідно одним штрихом  $A_1'$  і  $A_2''$ .

*Можна показати, що кількість різних незвідних представлень групи дорівнює кількості класів.*

Як уже зазначалося раніше, кожне число у другому–п'ятому стовпчиках (II–V) таблиці характерів є характером матриці для операції, незвідним представленням якої вона є. Характери незвідних представлень операцій симетрії згруповані за класами, наводити характер для кожної операції окремо немає потреби, адже в межах одного класу характери однакові. Різні незвідні представлення, що не приводяться, можна розглядати як ортонормовані вектори в  $h$ -мірному просторі, де  $h$  – порядок точкової групи. Оскільки вектори, що утворюють базиси для двох різних незвідних представлень  $\chi_i$  та  $\chi_j$ , ортогональні, маємо:

$\sum g \cdot \chi_i(\mathbf{R}) \cdot \chi_j(\mathbf{R}) = 0$ , де  $g$  – число елементів симетрії в класі (порядок класу  $R$ ), підсумовування проводиться за всіма  $h$  операціями симетрії (кожна операція позначається через  $R$ ) точкової групи.

*Сума квадратів характерів будь-якого незвідного представлення дорівнює  $h$ , що є необхідною і достатньою умовою або критерієм незвідності:*

$\sum g \cdot [\chi_i(\mathbf{R})]^2 = h$ , де  $R$  є результатом підсумовування за всіма операціями, тому під час підсумовування для  $3\sigma \cdot g = 3$ .

**У шостому стовпчику** представлені базисні функції, які відповідають певним незвідним представленням (переважно це функції векторів  $x, y, z$ , а також різних типів обертань:  $R_x, R_y, R_z$ , що представлені у вигляді вигнутих стрілок), різні їх квадратичні форми:  $x^2, xy, z^2$  тощо та комбінації:  $x^2 + y^2$  тощо.

**У сьомому стовпчику таблиці** представлені базисні функції, які відповідають властивості незвідних представлень квадратів ( $x^2, y^2, z^2$ ), подвійних добутоків ( $x^2, y^2, z^2, xy, zx$  і  $yz$ ), та комбінацій ( $x^2 + y^2 + z^2, x^2 + y^2, x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2$ ) координат [6].

### 3.5. Множення (добуток) незвідних представлень

У разі множення незвідних представлень необхідно перемножити відповідні характери з таблиці, що можна показати на прикладі добутку представлень для точкової групи  $C_{2v}$ .

**Приклад 10.** Виконайте операцію прямого добутку векторів  $xy$  точкової групи  $C_{2v}$ .

**Розв'язання.** Прямий добуток двох векторів отримують шляхом множення незвідних представлень кожного з векторів:  $xy = B_1 \cdot B_2$ .

<b>E</b>	<b><math>C_{2v}</math></b>	<b><math>\sigma_{zx}</math></b>	<b><math>\sigma_{yz}</math></b>
$E(B_1) \cdot E(B_2)$	$C_2(B_1) \cdot C_2(B_2)$	$\sigma_{zx}(B_1) \cdot \sigma_{zx}(B_2)$	$\sigma_{yz}(B_1) \cdot \sigma_{yz}(B_2)$
(+1)(+1)	(-1)(-1)	(+1)(-1)	(-1)(+1)

Отриманий результат (+1 +1 -1 -1) відповідає незвідному представленню  $A_2$ . Отже, прямий добуток двох векторів  $xy = B_1 \cdot B_2 = A_2$ .

Незвідні представлення можна також додавати та віднімати, під час цього додаються чи віднімаються відповідні характери. Загалом незвідні представлення зображають літерою «Г», після якої в дужках наводять характери. До деяких властивостей добутків незвідних представлень (НП) належать:

1. Добуток незвідного представлення на  $A_1$  не змінює його:  $\Gamma \cdot A_1 = \Gamma$ .
2. Квадрат однократно виродженого незвідного представлення завжди рівний  $A_1$ :  $B_1 \cdot B_1 = A_1, B_2 \cdot B_2 = A_1, A_2 \cdot A_2 = A_1$ .

3. Квадрат дво- чи трикратно виродженого НП дає звідне представлення  $E \cdot E = \Gamma(4 \ 1 \ 0)$  (для точкової групи  $C_{3v}$ ).

4. Звідне представлення завжди є лінійною комбінацією незвідних:  $\Gamma(4 \ 1 \ 0) = A_1 + A_2 + E$  (для точкової групи  $C_{3v}$ ).

5. Добуток виродженого і невиродженого НП дорівнює незвідному представленню цієї ж групи:  $E \cdot A_2 = E$  (для точкової групи  $C_{3v}$ ) [6].

У наступних розділах часто доведеться отримувати прямий добуток незвідних представлень. Багато комбінацій операцій точкових груп мають властивості симетрії, ідентичні властивостям d-орбіталей, наприклад,  $x_y$  і  $d_{xy}$  ідентичні. За допомогою прямих добутків можна встановити, які орбіталі залишатимуться виродженими в комплексах іонів перехідних металів різної симетрії. Пара  $x^2 - y^2$  і  $x_y$ , як і пара  $z_x$  і  $z_y$ , вироджена в молекулі точкової групи  $C_{3v}$ , але ці пари належать до різних класів. Енергії різних класів у комплексах різних симетрій можуть не співпадати.

Хвильові функції молекули є прикладом базису для представлень, тобто вони можуть виконувати роль базису для матриць незвідних представлень групи. Хвильові функції повинні мати ті ж самі властивості під час перетворень під дією операцій групи, що і незвідні представлення. Отже, кожна молекулярна орбіталь матиме симетрію, що виражається одним із незвідних представлень точкової групи молекули.

У більшості випадків для отримання незвідних представлень зі зведеного представлення використовують спрощений підхід. Спочатку за допомогою простої методики знаходять звідне представлення, а потім його розкладають на індивідуальні незвідні представлення з використанням формули розкладання.

Існує низка правил, які допомагають знайти звідне представлення:

– Будь-який вектор (або інша частина базису), що не змінюється під час операції симетрії, отримує значення +1 (цей діагональний матричний елемент у проведеному раніше обговоренні залишав координати без зміни).

– Будь-який вектор (або інша частина базису), який змінює свій напрямок на протилежний, отримує значення -1 (це відображає діагональний матричний елемент; у розглянутому раніше прикладі групи  $C_{2v}$  всі зміни були або симетричними (+1), або антисиметричними (-1)).

– Вектор (або частина базису), який накладається на інший вектор під час операції симетрії, вважається рівним нулю (у випадку  $H_2O$  вектори двох зв'язків  $O-H_A$  і  $O-H_B$  накладаються один на один під час обертання навколо осі  $C_2$ , а слід матриці, що відноситься до  $H_A$  і  $H_B$ , дорівнює нулю).

Ці правила дають можливість безпосередньо знайти величину сліду матриці, наприклад, для молекули води (точкова група  $C_{2v}$ ).

**Приклад 11.** Знайдіть величину сліду матриці для молекули води точкової групи  $C_{2v}$ .

**Розв'язання.** Треба застосувати зазначені вище правила до дев'яти координат (3 атоми: O,  $H_A$  і  $H_B$ , і в кожного 3 координати x, y, z):

– Під час виконання операції симетрії E жоден з атомів не змінює координати (+1), що дає вклад  $\chi_T = 9$  у слід для звідного представлення.

– Операція  $C_2$  перетворює координати  $H_A$  у координати  $H_B$  і навпаки (0), водночас для O x змінюється на  $-x$  (-1), y на  $-y$  (-1), а z залишається без змін (+1), отже, для операції  $C_2$   $\chi_T$  дорівнює -1.

– Вісь x перпендикулярна площині атомів, тому відбиття в площині zx обмінює  $H_A$  і  $H_B$ , що дає для нульового вкладу  $\chi_T$ . Вектори x і z, що лежать у площині молекули, залишаються без змін (+1 і +1), тоді як y міняє знак на  $-y$  (-1), і в результаті виходить  $\chi_T = +1 + 1 - 1 = +1$ .

– Відображення в площині yz, що є площиною молекули, не змінює жоден із шести векторів у або z ( $3 \cdot (+1) = +3$ ). Отже, остаточний результат виходить  $\chi_T = (+6 - 3) = +3$ .

Слід звідного представлення  $H_2O$ :  $9(E)$ ,  $-1(C_2)$ ,  $+1(\sigma_{zx})$ ,  $3(\sigma_{yz})$ .

Слід звідного представлення можна знайти з використанням внеску у звідне представлення від кожного атома, що не змінює своє положення під час виконання операції симетрії. Такі внески зведено в таблицю, наведену нижче (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Внески у звідне представлення на один атом, що не змінює своє положення

Операція	Внесок	Операція	Внесок
E	3	$\sigma$	1
$C_2$	-1	I	-3
$C_3$	0	$S_3$	-2
$C_4$	1	$S_4$	-1
$C_6$	2	$S_6$	0

Вклад у слід звідного представлення знаходять як добуток числа атомів, що не змінюють своє положення під час виконання операції симетрії, на внесок на один атом, що не змінює своє положення. Для молекули води:  $3 \cdot 3 = 9$  (E),  $1 \cdot (-1) = -1$  ( $C_2$ ),  $1 \cdot 1 = 1$  ( $\sigma_{zx}$ ),  $3 \cdot 1 = 3$  ( $\sigma_{yz}$ ), що співпадає з результатом, наведеним вище.

Наступним етапом є визначення всіх незвідних представлень, що складають звідне представлення. Цю роботу можна виконати за допомогою формули, яка

дає змогу розкласти звідне представлення на низку незвідних, і має назву формули розкладання [6]:

$n^i = 1/h \sum g \cdot \chi_i(\mathbf{R}) \cdot \chi_T(\mathbf{R})$ , де  $n^i$  – вклад  $i$ -го незвідного представлення у звідне представлення;  $h$  – порядок групи, який визначається загальним числом операцій симетрії групи;  $g$  – порядок класу, який дорівнює числу елементів у класі симетрії  $R$ ;  $\chi_i(\mathbf{R})$  – характер незвідного представлення для класу  $R$  (числа у таблиці характерів);  $\chi_T(\mathbf{R})$  – характер звідного представлення для класу  $R$ .

**Приклад 12.** Знайдіть вклади незвідного представлення  $n^i$  у звідне представлення для молекули води точкової групи  $C_{2v}$ , якщо  $\chi_T(\mathbf{R})$ :  $9(E), -1(C_2), +1(\sigma_{zx}), 3(\sigma_{yz})$ .

**Розв’язання.** Для визначення незвідних представлень  $n^i$  скористаємося формулою  $n^i = 1/h \sum g \cdot \chi_i(\mathbf{R}) \cdot \chi_T(\mathbf{R})$ . Порядок групи  $h$  – це число операцій симетрії групи  $C_{2v}$ :  $1(E) + 1(C_2) + 1(\sigma_{zx}) + 1(\sigma_{yz}) = 4$ . Число всіх елементів у класі симетрії  $g$  дорівнює 1. Характер звідного представлення для класу  $R$   $\chi_T(\mathbf{R})$  беремо з умови  $9(E), -1(C_2), +1(\sigma_{zx}), 3(\sigma_{yz})$ . Характер незвідного представлення для класу  $R$  беремо з таблиці характерів (числа  $+1$  і  $-1$ ).

$$\begin{aligned} n^{A_1} &= 1/4 [g \cdot \chi_{A_1}(E) \cdot \chi_T(E) + g \cdot \chi_{A_1}(C_2) \cdot \chi_T(C_2) + g \cdot \chi_{A_1}(\sigma_{zx}) \cdot \chi_T(\sigma_{zx}) + \\ &+ g \cdot \chi_{A_1}(\sigma_{yz}) \cdot \chi_T(\sigma_{yz})] = 1/4 [1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 3] = 3; \\ n^{A_2} &= 1/4 [1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 3] = 1; \\ n^{B_1} &= 1/4 [1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 3] = 2; \\ n^{B_2} &= 1/4 [1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 3] = 3. \end{aligned}$$

Отже, виявилось, що звідне представлення складається з суми незвідних представлень, що не наводяться:  $3A_1, 1A_2, 2B_1$  і  $3B_2$ . Наведене вище звідне представлення визначає всі ступені свободи молекули, а далі залежно від типу спектроскопії відбраковуються непотрібні. Так, у коливальній спектроскопії не враховуються три поступальні і три обертальні рухи. Їх незвідні представлення треба відняти від звідного представлення:  $9 - 6 = 3$ , і отримані незвідні представлення будуть відноситися до коливальних. Треба зазначити, що і хвильові функції в методі молекулярних орбіталей (ЛКАО) утворюють базис для незвідних представлень. Останнє дуже важливе і широко використовується для розрахунків енергій електронних переходів у електронній спектроскопії та розшифровці електронних спектрів.

– **Теорія груп** – це розділ математики, який можна ефективно використовувати для аналізу та обробки різноманітних систем.

– **Група симетрії** – повний комплекс операцій симетрії, що перетворюють молекулу в еквівалентну їй.

– **Порядок групи** – число елементів у групі.

– **Клас групи** – повний набір елементів, кожен із яких пов'язаний з будь-яким іншим.

– **Вектор** – це математичний об'єкт, який характеризується величиною і напрямком.

– **Матриця** – математичний об'єкт, записаний у вигляді прямокутної таблиці чисел.

– **Слід матриці** – це сума діагональних елементів матриці.

– **Повне (звідне) представлення** – це сукупність блочно-діагоналізованих матриць, що описують результат виконання операцій симетрії над точкою з координатами  $x, y, z$  в певній точковій групі.

– **Незвідне представлення** – це набір одновимірних матриць, що описують властивості симетрії одновимірного вектора  $x$  у певній точковій групі.

– **Слід (характер) повного матричного представлення** – сума характерів кожного компонента незвідних представлень.

– **Таблиця характерів** – це сукупність чисел (характерів), що задають комбінацію незвідних представлень з урахуванням операцій симетрії точкової групи.

– **Формула розкладання звідного представлення на низку незвідних:**

$$n^i = 1/h \sum g \cdot \chi_i(\mathbf{R}) \cdot \chi_T(\mathbf{R}),$$

де  $n^i$  – вклад  $i$ -го незвідного представлення у звідне представлення;  $h$  – порядок групи, який визначається загальним числом операцій симетрії групи;  $g$  – порядок класу, який дорівнює числу елементів у класі симетрії  $\mathbf{R}$ ;  $\chi_i(\mathbf{R})$  – характер незвідного представлення для класу  $\mathbf{R}$  (числа у таблиці характерів);  $\chi_T(\mathbf{R})$  – характер звідного представлення для класу  $\mathbf{R}$

### Завдання для самостійного опрацювання

1. Наведіть визначення та опишіть можливості використання теорії груп.
2. Укажіть умови, за яких повний набір операцій симетрії формують групу симетрії.

3. Дайте визначення поняття «порядок групи».

4. Знайдіть добуток матриці  $A = \begin{pmatrix} 1 & 4 \\ -1 & 5 \\ 0 & -8 \end{pmatrix}$  і числа 7.

5. Знайдіть добуток матриць  $A = \begin{pmatrix} 1 & -2 \\ 8 & 3 \end{pmatrix}$  і  $B = \begin{pmatrix} -3 & 7 \\ 3 & 0 \end{pmatrix}$ .

6. Знайдіть транспоновану матрицю  $A^T$  для матриці  $A = \begin{pmatrix} 2 & 4 \\ 1 & -6 \\ 8 & 0 \end{pmatrix}$ .

7. Наведіть матрицю перетворення для власного обертання  $C_4$  навколо осі  $x$  за годинниковою стрілкою.
8. Знайдіть добуток матриці перетворення  $\sigma_{xy} \cdot \sigma_{xz}$ .
9. Дайте визначення поняття «таблиця характерів».
10. Опишіть елементи таблиці характерів.
11. Досліджуючи ефект послідовного застосування різних операцій симетрії в групі  $C_{2v}$ , складіть таблицю характерів.
12. Опишіть поняття незвідного та звідного представлення.
13. Укажіть властивості добутоків незвідних представлень.
14. Користуючись таблицею множення точкової групи  $D_3$ , що наведена в додатку, знайдіть добуток  $E \cdot E$ .
15. Визначте добуток незвідних представлень  $B_1 \cdot B_2$  для точкової групи  $D_{2d}$ , використовуючи таблицю множення, що наведена в додатку.
16. Наведіть незвідне представлення одновимірного вектора  $x$  у точковій групі  $C_{2v}$ .
17. Виконайте операцію прямого добутку векторів  $x$  та  $y$  у точкової групи  $C_{3v}$ .
18. Знайдіть величину сліду матриці для молекули  $NO_2$  точкової групи  $C_{2v}$ .
19. Знайдіть вклади незвідного представлення  $\Gamma_1$  у звідне представлення для молекули амоніаку точкової групи  $C_{3v}$ , користуючись таблицею характерів, що наведена в додатку.
20. Складіть таблицю множення для точкових груп молекул  $XH_2$  та  $XH_3$  та визначте класи.

## 4. ЗАГАЛЬНЕ ВВЕДЕННЯ У СПЕКТРОСКОПІЮ

### 4.1. Природа випромінювання

Описом властивостей і параметрів електромагнітного випромінювання загалом займається класична електродинаміка, хоча деякі із властивостей випромінювання є цікавими і для окремих областей інших наук, і для хімії. Це насамперед обумовлено специфічною особливістю щодо взаємодії випромінювання різних діапазонів з речовинами, що дає змогу розв'язувати прикладні задачі будови речовин. Існує низка теорій, за допомогою яких моделюють і досліджують будову за допомогою властивостей електромагнітного випромінювання. Найбільш важливою з теорій такого роду є квантова електродинаміка, проте для опису низькочастотного електромагнітного випромінювання використовують класичну електродинаміку, що ґрунтується на рівняннях Максвелла, а для оптичного випромінювання (від УФ до рентгенівського діапазону), коли розміри деяких частин оптичної системи близькі до довжин хвиль; квантову оптику, коли істотними є процеси поглинання, випромінювання і розсіювання фотонів. Гамма-випромінювання найчастіше є предметом ядерної фізики, з медичних і біологічних позицій вивчається вплив електромагнітного випромінювання в радіології. Існує також низка областей – фундаментальних і прикладних, як-от астрофізика, фотохімія, біологія фотосинтезу й зорового сприйняття, низка областей спектрального аналізу, для яких електромагнітне випромінювання (найчастіше – певного діапазону) і його взаємодія з речовиною відіграють ключову роль. Усі ці області межують і навіть перетинаються з описаними вище розділами фізики, але далі йтиметься саме про спектральний аналіз та його використання у хімії [6].

Відомо багато різних видів випромінювання: видиме світло, радіохвилі, інфрачервоне світло, рентгенівські промені,  $\gamma$ -промені. Згідно з хвильовою теорією, всі ці види випромінювання об'єднані тим, що їх можна розглядати як коливання напруженості електричного і магнітного полів. Наприклад, якщо площинно-поляризоване електромагнітне випромінювання спрямоване вздовж осі «z», то воно складається з електричного і магнітного полів, вектори інтенсивності яких (E і B) перпендикулярні один одному, і вісі «x» (рис. 4.1). Енергія електромагнітної хвилі визначається сумою енергій електричного й магнітного поля [6].

Хвиля поширюється вздовж осі «x» зі швидкістю світла  $C = 3 \cdot 10^8$  м/с (точніше,  $2,998 \cdot 10^8$  м/с). Інтенсивність випромінювання пропорційна амплітуді хвилі, зображеної проекцією вектора на осях «z» і «y», тип випромінювання визначається довжиною хвилі  $\lambda$ . *Довжина хвилі* – це найменша відстань між точками простору, в яких хвиля має однакову фазу. Випромінювання однієї довжини хвилі називається **монохроматичним**. Поліхроматичне випромінювання може бути розділене на монохроматичні компоненти за допомогою призм або дифракційних решіток.

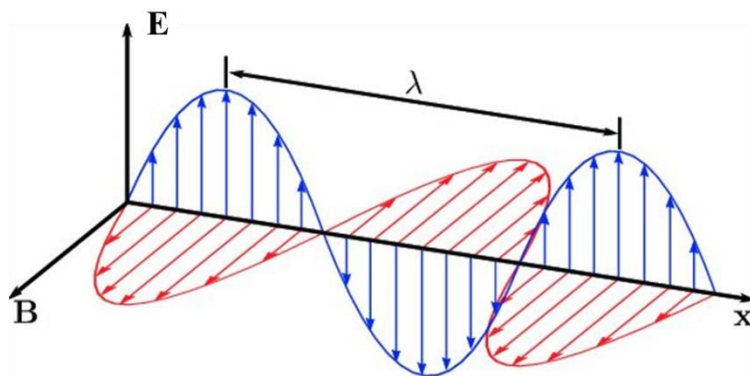


Рисунок 4.1 – Електрична та магнітна компоненти плоскополяризованого електромагнітного випромінювання [7]

Випромінювання складається з енергетичних пакетів, так званих фотонів, які рухаються зі швидкістю світла. Різні форми випромінювання мають різну енергію. **Обертальна, коливальна і електронна спектроскопія** реєструє енергію випромінювання, поглинену молекулою, коли з нею реагує електричний складник електромагнітного випромінювання. У випадку **EPR і NMR** з речовиною реагує магнітний складник електромагнітного випромінювання [6].

Для того, щоб відбулося поглинання випромінювання, його енергія повинна збігатися з різницею в енергії квантованих рівнів  $\Delta E$ , що відповідають різним станам молекули. Енергію та довжину хвилі такого випромінювання розраховують за такими формулами:

$$E = hc / \lambda \text{ або } \lambda = hc / \Delta E \text{ (} h = 6,623 \cdot 10^{-27} \text{ ерг} \cdot \text{сек/молекула; } \Delta E \text{ – ерг/молекула).}$$

Коли в стаціонарному енергетичному стані квант енергії поглинається, то молекула переходить у стан з більш високою енергією. Оскільки енергія як випромінювання, так і молекул дискретна, енергетичний обмін здійснюється повним квантом. У разі поглинання випромінювання інтенсивність передавальної хвилі змінюється, а енергія хвилі, її частота і довжина залишаються незмінними. У спектроскопії часто використовують хвильове число  $\tilde{\nu} = 1 / \lambda = \nu / c$ , де  $\tilde{\nu}$  – **хвильове число** (кількість довжин хвиль, які вписуються в 1 см хвильового шляху), якщо  $\lambda$  вимірюється в см, то  $\tilde{\nu}$  в  $\text{см}^{-1}$ , а за IUPAC – у кайзерах. Хвильове число пов'язане з довжиною хвилі і частотою через рівняння Планка–Енштейна [6]:

$$\Delta E = h\nu = hc / \lambda = hc\tilde{\nu}.$$

**Приклад 1.** Електронний перехід відбувається за поглинання  $4,41 \cdot 10^{-19}$  Дж енергії. Визначте хвильове число, довжину хвилі і частоту поглинутого кванта.

**Розв'язання.** Скористаємося рівнянням Планка–Енштейна  $\Delta E = h\nu$  і розрахуємо частоту:  $\nu = \Delta E / h = 4,41 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} / 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} = 6,66 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ . Довжина хвилі  $\lambda = c / \nu = 2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с} / 6,66 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1} = 4,50 \cdot 10^{-7} \text{ м}$  (450 нм), а хвильове число  $\tilde{\nu} = 1 / \lambda = 1 / 4,50 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 2\,221\,481 \text{ м}^{-1}$  (22 215  $\text{см}^{-1}$ ).

Щоб задавати довжину хвилі та енергію, використовують різні одиниці виміру:  
 $\lambda - 1 \text{ см} = 10^8 \text{ \AA} = 10^7 \text{ нм} = 10^4 \text{ мкм} = 10 \text{ мм} = 10^{-2} \text{ м};$   
 $\Delta E - 1 \text{ см}^{-1}, \text{ еквівалентно } 2,858 \text{ кал/моль} = 1,986 \cdot 10^{-16} \text{ ерг/молекула} =$   
 $1,24 \cdot 10^{-4} \text{ еВ/моль} = 11,96 \text{ Дж/моль}.$

## 4.2. Види електромагнітного випромінювання

Залежно від енергії або довжини хвилі  $\lambda$  можна виділити різні види електромагнітного випромінювання (рис. 4.2):

– **Інфрачервоне (теплове) випромінювання** (довжина хвилі становить від 780 нм до 1–2 мм).

– **Видиме світло** – область електромагнітного випромінювання, що безпосередньо сприймається людським оком (довжина хвилі 400–780 нм).

– **Ультрафіолетове випромінювання** (довжина хвилі 10–400 нм). Основне джерело природного ультрафіолетового випромінювання – Сонце. У великих дозах ультрафіолетове випромінювання є шкідливим для здоров'я людини. У невеликих кількостях ультрафіолет добре впливає на людину, адже сприяє виробленню вітаміну D, зміцнює імунну систему, стимулює низку важливих життєвих функцій в організмі.

– **Рентгенівське випромінювання** (довжина хвилі 0,01–10 нм) виникає внаслідок швидкого (ударного) гальмування електронів, а також процесів усередненні електронних оболонок атомів.

– **Гамма-випромінювання ( $\gamma$ -випромінювання)** – довжина хвилі, менша ніж 0,05 нм, випускається збудженими атомними ядрами під час ядерних реакцій, радіоактивних перетворень атомних ядер і перетворень елементарних частинок.

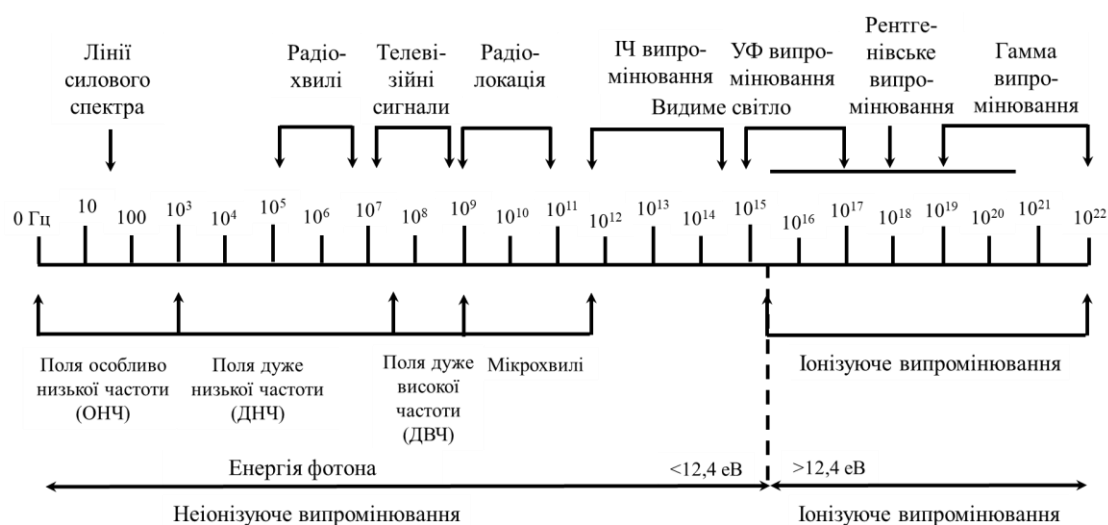


Рисунок 4.2 – Частотні діапазони різних видів випромінювань

Як уже згадувалося раніше, енергія електромагнітної хвилі визначається сумою енергій електричного й магнітного поля і без деталізації падає в такій

послідовності діапазонів:  $\gamma$ - > рентгенівський > УФ > видимий > інфрачервоний > мікрохвильовий > радіочастотний [6].

Електромагнітне випромінювання прийнято розділяти за частотними діапазонами (табл. 4.1). Між діапазонами немає чітких переходів, іноді вони перекриваються, а межі між ними є умовними. Оскільки швидкість поширення випромінювання (у вакуумі) стала, то частота його коливань жорстко пов'язана з довжиною хвилі у вакуумі.

Таблиця 4.1 – Діапазони електромагнітного випромінювання

Назва діапазону		Довжини хвиль, $\lambda$	Частота, $\nu$	Джерела випромінювання
Радіохвилі	наддовгі	понад 10 км	до 30 кГц	Атмосферні та магнітосферні явища. Радіозв'язок
	довгі	10–1 км	30–300 кГц	
	середні	1 км – 100 м	300 кГц – 3 МГц	
	короткі	100–10 м	3–30 МГц	
	ультракороткі	10 м – 1 мм	30 МГц – 300 ГГц	
Інфрачервоне випромінювання		1 мм – 780 нм	300 ГГц – 429 ТГц	Вивчення молекул і атомів за теплових та електричних впливів
Видиме випромінювання		780–380 нм	429–750 ТГц	
Ультрафіолетові		380–10 нм	$3 \cdot 10^{14}$ – $3 \cdot 10^{16}$ ГГц	Випромінювання атомів під впливом прискорених електронів
Рентгенівські		10 нм–5 пм	$3 \cdot 10^{16}$ – $6 \cdot 10^{19}$ ГГц	Атомні процеси за впливу прискорених заряджених частинок
Гамма		до 5 пм	понад $6 \cdot 10^{19}$ ГГц	Ядерні і космічні процеси, радіоактивний розпад

Для спектральних методів, які будуть розглядатися далі, важливими є характеристики ультрафіолетового, видимого та інфрачервоного випромінювання. Водночас важливу роль у хімії виконує іонізаційне електромагнітне випромінювання. До цієї групи традиційно належать рентгенівське і гамма-випромінювання, хоча іонізувати атоми може й ультрафіолетове випромінювання, і навіть видиме світло. Межі областей рентгенівського й гамма-випромінювання можуть бути визначеними лише умовно. Для загальної орієнтації можна прийняти, що енергія рентгенівських квантів лежить у межах 20 еВ – 0,1 МеВ, а енергія гамма-квантів – вище за 0,1 МеВ. У вузькому розумінні гамма-випромінювання здійснюється ядром, а рентгенівське – атомною електронною оболонкою за вибивання електрона з низькорозташованих орбіталей [6].

### 4.3. Атомні та молекулярні переходи

Поглинання квантів у атомі можна розглядати як збудження електрона від одного енергетичного стану до іншого, або від основного стану до збудженого

стану. Найчастіше для цього потрібна енергія від 60 до 150 ккал/моль (250–650 кДж/моль).

**Приклад 2.** Визначте довжину хвилі в нм, що відповідає енергії збудження електрона від основного стану до збудженого стану 250–650 кДж/моль.

**Розв’язання.** Довжину хвилі можна визначити за формулою Планка–Ейнштейна:  $\Delta E = h\nu = hc / \lambda$ .

$$\lambda_1 = hc / \Delta E = 6,6262 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / 250\,000 = 480 \cdot 10^9 \text{ (м) або } 480 \text{ нм};$$

$$\lambda_2 = 6,6262 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / 650\,000 = 185 \cdot 10^{10} \text{ (м) або } 1850 \text{ нм}.$$

Таке збудження вимагає використання видимого або ультрафіолетового електромагнітного випромінювання. Тому в разі отримання атомних спектрів електрони збуджуються до більш високих станів, поглинаючи теплову або електричну енергію. Енергія, яка під час цього поглинулася, або та, що випромінюється, коли атом повертається до свого основного (незбудженого) стану, фіксується. У першому випадку в разі поглинання енергії отримують **атомний абсорбційний спектр**, а у другому, коли енергія випромінюється, – **атомний емісійний спектр** [6].

У молекулярній спектроскопії зазвичай вимірюють поглинання квантованої енергії. Під час цього доводиться мати справу з трьома видами молекулярних переходів, викликаних поглинанням електромагнітного випромінювання: електронними, коливальними та обертальними.

Різниця між сусідніми електронними рівнями:  $V - V' \sim 100$  ккал/моль (420 кДж/моль); між коливальними рівнями:  $V_1 - V_2 \sim 5$  ккал/моль (20 кДж/моль); а між обертальними рівнями:  $y_1 - y_2 \sim 0,01$  ккал/моль (40 Дж/моль) (рис. 4.3).

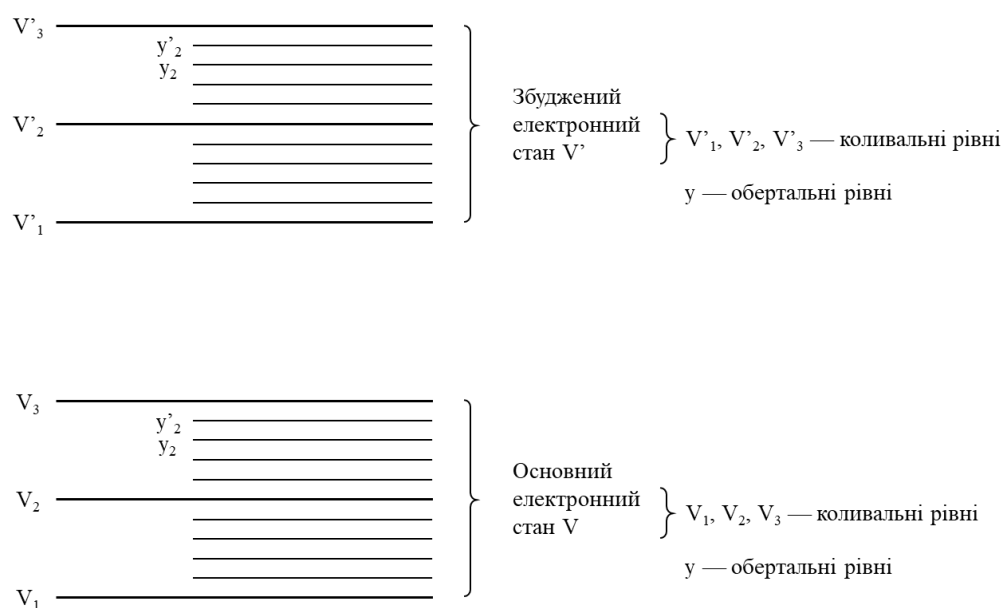


Рисунок 4.3 – Електронні, коливальні та обертальні енергетичні рівні

У молекулі разом із рухом електронів в атомах відбувається коливальний рух самих атомів (точніше, їх ядер) і обертання молекули як цілого навколо центру тяжіння. Тому в будь-якому стаціонарному стані повна внутрішня енергія молекул складається насамперед із важливих для молекулярної спектроскопії електронної, коливальної та обертальної енергій, в меншому ступені важливості – ще й ядерної та поступальної енергій:

$$E = E_{\text{ел.}} + E_{\text{кол.}} + E_{\text{об.}} + (E_{\text{яд.}} + E_{\text{пос.}} + \dots).$$

Найбільший внесок у повну енергію (з важливих для молекулярної спектроскопії енергій) вносить електронна енергія, найменший – енергія обертання молекули, а співвідношення величин енергій:  $E_{\text{ел.}} \gg E_{\text{кол.}} \gg E_{\text{об.}} = 1\,000 : 100 : 1$  [6].

Ці три складники внутрішньої енергії молекули квантуються, а відповідні переходи можуть відбуватися тільки за умови певного значення довжини хвилі, коли енергія кванта  $h\nu$  дорівнює інтервалу між дискретними рівнями внутрішньої енергії. Однак для кожного типу переходів існує багато різних можливих рівнів енергії, тому може поглинатися випромінювання з різними довжинами хвиль. Орієнтовне розташування дискретних рівнів наведено на рис. 4.4.

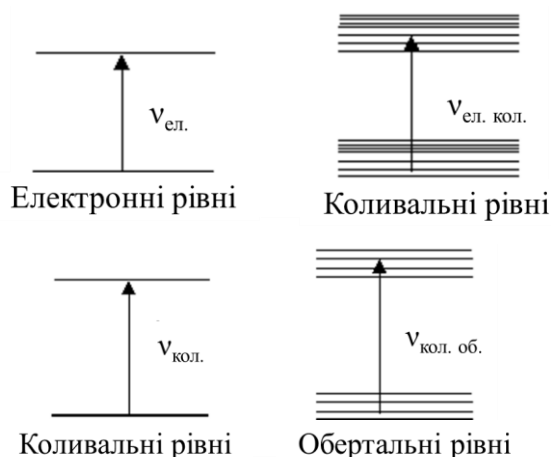


Рисунок 4.4 – Дискретні електронні, коливальні і обертальні рівні [8]

Електронні переходи в молекулі відповідають збудженню електронів з основного стану до вакантної молекулярної орбіталі більш високої енергії (рис. 4.5).

Обертальні рівні розташовані близько один до одного, й переходи між ними спостерігаються в низькочастотній (довгохвильовій) області. Чисті обертальні спектри реєструють в області між  $10^4$  мкм ( $1\text{ см}^{-1}$ ,  $10^7$  нм) та  $10^2$  мкм, ( $100\text{ см}^{-1}$ ,  $10^5$  нм). Якщо порівняти, то коливальні рівні енергії стоять один від одного далі, ніж обертальні, і переходи спостерігаються за більш високих частот (коротших довжинах хвиль), ніж обертальні переходи. Коливальні спектри знімають в області між  $10^2\text{ см}^{-1}$  ( $10^2$  мкм,  $10^5$  нм) і  $10^4\text{ см}^{-1}$  (1 мкм,  $10^3$  нм). Відстань між електронними рівнями енергії зазвичай дуже велика, вони далекі один від одного, і

електронні спектри спостерігаються в області між  $10^4 \text{ см}^{-1}$  (1 мкм,  $10^3 \text{ нм}$ ) і  $10^6 \text{ см}^{-1}$  ( $10^{-2}$  мкм, 10 нм).

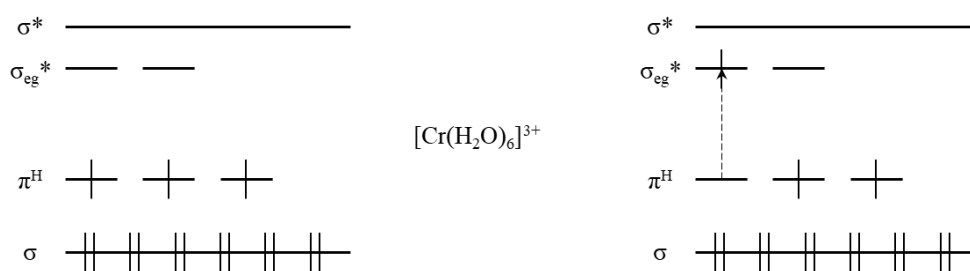


Рисунок 4.5 – Електронний перехід в аквакатіоні  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Отже, обертальні спектри вивчаються у мікрохвильовій та дальній ІЧ області, коливальні вивчаються в ІЧ області, а електронні спектри вивчаються у видимій та УФ областях відповідно. Такий поділ на три області певною мірою є умовним, тому що реальні чисті обертальні спектри можуть фіксуватися й у ближній та ІЧ області  $[(1,5-0,5) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}]$ , якщо відбуваються переходи у високі за енергією збуджені обертальні стани. Натомість електронні переходи також можуть потрапляти в цю область за наявності в молекулі близьких за енергією електронних рівнів (молекулярних орбіталей).

На рис. 4.6 для двоатомної молекули наведені рівні енергії та можливі електронні переходи для електронних, коливальних та обертальних типів. Як уже зазначалося вище, і як це видно з рисунка, відстані між обертальними рівнями зі зростанням квантового числа потроху збільшуються, тоді як відстані між коливальними рівнями зі зростанням квантового числа зменшуються (ідеться про ангармонічний осцилятор; у випадку гармонічного відстані між коливальними рівнями однакові). Зміна відстаней між електронними рівнями молекули не піддається прогнозу, а у випадку атома вона зменшується [6].

Важливо зазначити, що відстань між штриховою лінією і енергією нульового коливального рівня для кожного електронного стану відповідає так званій «нульовій енергії». Остання ніколи не дорівнює нулю навіть за абсолютного нуля температури. Як відомо з термодинаміки, навіть за абсолютного нуля температури зберігаються коливання ядер.

Варто зазначити, що не всі переходи між наявними рівнями можливі. Існують дозволені та заборонені переходи, реєстрація або відсутність яких у спектрі визначається симетрією молекули. У разі зменшенні симетрії часто відбувається зняття виродження і розщеплення рівнів [8].

Зміна в електронному стані молекули відбувається під час збудження електрона зі зв'язуючої або незв'язуючої молекулярної орбіталі основного стану (ВЗМО) до вакантної антизв'язуючої молекулярної орбіталі збудженого стану з вищою енергією (НВМО) (рис. 4.7).

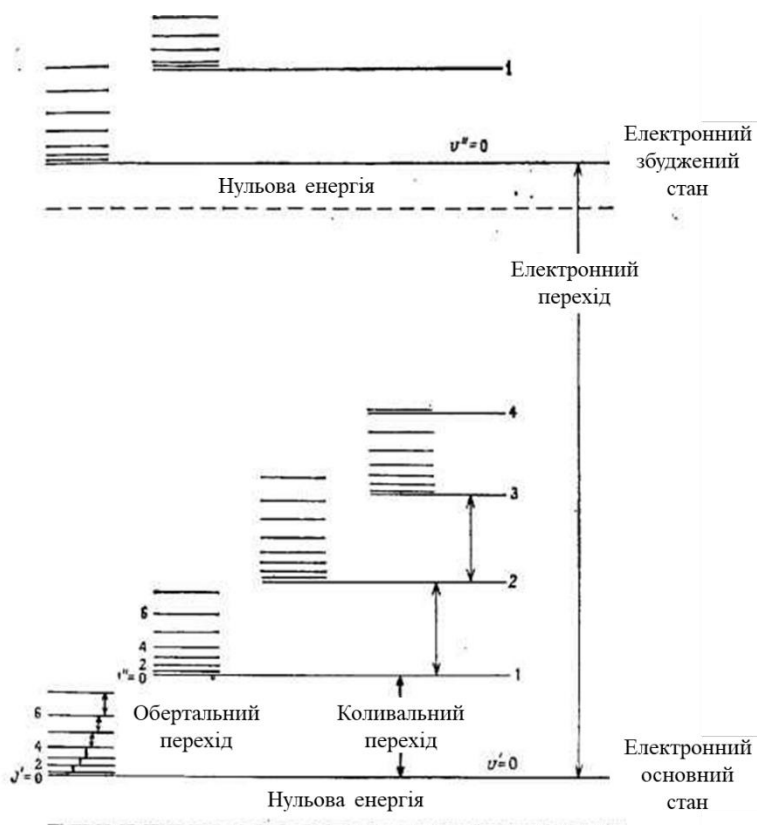


Рисунок 4.6 – Енергетичні рівні двоатомної молекули (відстані між рівнями ідеалізовано: реальні міжелектронні відстані більші, міжколивальні менші, а міжобертальні – найменші)

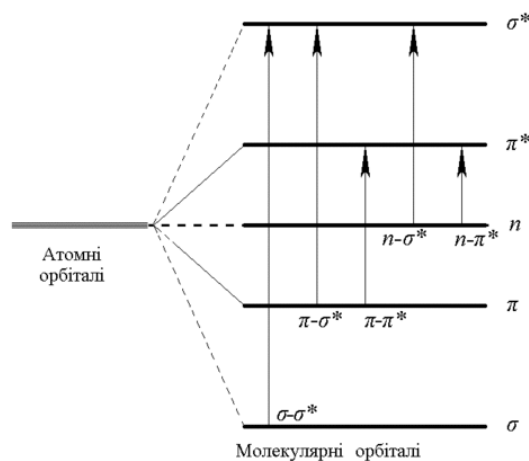


Рисунок 4.7 – Електронні рівні (молекулярні орбіталі) [9]

**Приклад 3.** Основний стан (ВЗМО) аквакатіона  $\text{Co}^{3+} - t_{2g}$ , а збуджений стан (НВМО) –  $e_g$ . Укажіть розподіл електронів під час збудження.

**Розв'язання.** Аквакатіон  $\text{Co}^{3+}$  має 6 електронів, які в основному стані розташовані на  $t_{2g}$  молекулярних орбіталях. Отже, під час збудження відбувається перехід одного електрона:  $t_{2g}^6 \rightarrow t_{2g}^5 e_g^1$ .

Отже, електронні спектри виникають внаслідок електронних переходів між молекулярними орбіталями ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ;  $\pi \rightarrow \pi^*$ ;  $n \rightarrow \pi^*$ ;  $n \rightarrow \sigma^*$ ). У сучасній електронній спектроскопії електронні переходи показують як переходи між термами ( ${}^2A_{1g} \leftarrow {}^2T_{2g}$ ;  ${}^2T_{1g} \leftarrow {}^2T_{2g}$ ;  $E_g \leftarrow T_{2g}$ ) [6].

Переходи між коливальними рівнями в межах одного електронного рівня відповідають меншим енергіям (0,4–150 кДж/моль, випромінювання у ближній ІЧ області). Коливальні енергетичні стани характеризуються напрямками, частотами та амплітудами рухів атомів у молекулі. *Атоми коливаються в молекулі (відносно центра їх мас) зі зміною або довжини зв'язку і це коливання називається валентним), або валентного кута (і це коливання називається деформаційним)* (рис. 4.8). Під час деформаційного коливання рух відбувається перпендикулярно зв'язкам, і довжина зв'язків, по суті, не змінюється. Під час деформаційних коливань зберігається положення центра мас молекули, і це виключає її поступальний рух.

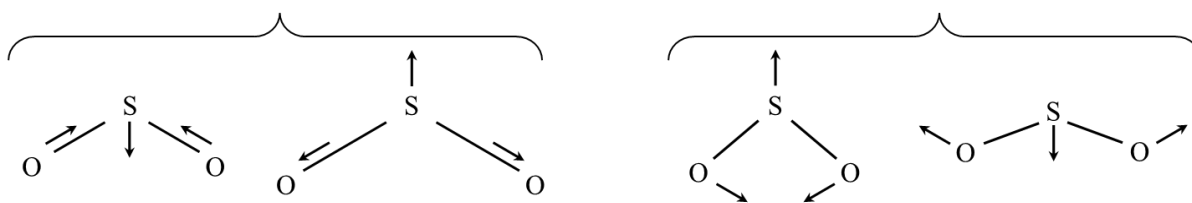


Рисунок 4.8 – Валентні та деформаційні коливання в молекулі  $SO_2$

Деякі коливання молекули називаються *нормальними коливаннями, або нормальними модами*. Вони являють собою незалежні зміщення атомів, що повторюються, за незмінного положення центра мас молекули (йона). Під час нормального коливання всі атоми коливаються у фазі з однією частотою. Навіть найскладніші молекулярні коливання завжди можна розкласти на відносно невелике число нормальних коливань. У нелінійній молекулі може відбуватися  $3N - 6$  таких коливань, де  $N$  – число атомів у молекулі. В теорії груп на базі елементів симетрії відповідної точкової групи розроблено метод розрахунку повної кількості нормальних коливань та їх симетрій. Нормальні коливання можна розглядати як  $3N - 6$  внутрішніх ступенів свободи, які (за винятком ангармонічності) можуть поглинати енергію незалежно один від одного. Рух атомів у молекулі під час нормальних коливань описують за допомогою набору нормальних координат ( $q$ ). Нормальні координати часто є складними функціями кутів і довжин зв'язків, тому для основного, першого і другого збуджених станів маємо такі хвильові функції [6]:

$$\Psi_0 = \left(\frac{a_0}{\pi}\right)^{1/4} \exp\left[\left(-\frac{1}{2}\right) a_0 q^2\right],$$

де  $\Psi_0$  – хвильова функція основного (незбудженого) стану,  $a_0 = 2\pi\nu_0 / h$ .

$$\Psi_1 = 2 \left(\frac{a_1}{\pi}\right)^{1/4} q \exp\left[\left(-\frac{1}{2}\right) a_1 q^2\right],$$

де  $\Psi_1$  – хвильова функція першого збудженого стану,  $a_1 = 2\pi\nu_1 / h$ .

$$\Psi_2 = 2 \left(\frac{a_0}{\pi}\right)^{1/4} (2a_2 q^2 - 1) \exp\left[\left(-\frac{1}{2}\right) a_0 q^2\right],$$

де  $\Psi_2$  – хвильова функція другого збудженого стану,  $a_2 = 2\pi\nu_2 / h$ .

Основне коливання повносиметричне, тому основний коливальний стан молекули має належати до повносиметричного незвідного представлення як добуток тільки повносиметричних коливальних хвильових функцій. Степенева залежність хвильової функції коливально збудженого стану  $\Psi$  від  $q$  характеризується непарним показником степеня, тому функція не повинна мати симетрію  $a_1$ . Якщо під час коливального переходу збуджено одне нормальне коливання, то в результаті повний стан буде добутком усіх інших повносиметричних хвильових функцій і хвильової функції першого коливального збудженого стану збудженого нормального коливання. Отже, симетрія повного коливального стану відповідає симетрії збудженого нормального коливання [6].

**Приклад 4.** Визначте енергію (Дж/моль) коливального переходу, якщо в ІЧ спектрі паравольфрамату-Б є смуга  $860 \text{ см}^{-1}$ .

**Розв'язання.** В ІЧ спектрі паравольфрамату-Б ця смуга відповідає коливанню термінальної групи  $W=O$ . Енергія такого коливального переходу дорівнює:

$$E = hcN_A\tilde{\nu} = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 960 = 11\,477,5 \text{ (Дж/моль)}.$$

**Обертальні стани** відповідають квантованим молекулярним обертанням навколо осей без помітної зміни довжин зв'язків і валентних кутів. Різні обертальні стани відповідають різним кутовим моментам або обертанням навколо різних осей, як це можна продемонструвати на прикладі молекули води [10] (рис. 4.9).

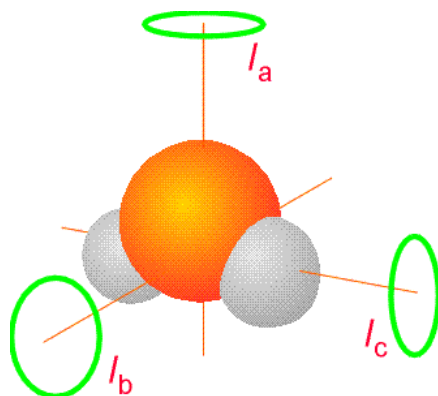


Рисунок 4.9 – Основні осі обертання молекули води [10]

У конденсованої речовини у твердому або рідкому стані обертальний компонент практично відсутній. Він добре проявляється тільки у спектрах газів (іноді рідин) і фіксується за допомогою методів високої роздільної здатності в ІЧ спектрах дальнього діапазону.

Існує так зване **наближення Борна–Оппенгеймера**, яке треба використовувати під час теоретичного обґрунтування спектрів. Згідно з цим наближенням, повна енергія системи розглядається як сума трьох незалежних енергій – електронної, коливальної та обертальної – за фіксованої конфігурації ядер. Якщо вважати, що електронна енергія системи не змінюється під час коливань ядер, то хвильову функцію для цього стану можна подати у вигляді добутку трьох незалежних хвильових функцій:  $\Psi = \Psi_{\text{ел.}} \cdot \Psi_{\text{кол.}} \cdot \Psi_{\text{обер.}}$ . Це дає можливість кількісно квантувати з хорошим ступенем наближення спочатку електронний, потім коливальний, і нарешті обертальний складники, а для збудження молекул використовувати різний діапазон енергій. Для збудження молекул до **збуджених електронних станів** зазвичай необхідне видиме або ультрафіолетове випромінювання. Низькоенергетичне *інфрачервоне* випромінювання збуджує **коливальні переходи**, тоді як чисті **обертальні переходи** спостерігаються під час збудження випромінюванням ще менш енергетичних мікрохвильових і радіочастотних діапазонів [6].

#### 4.4. Загальні правила відбору

Для того, щоб молекула поглинала енергію електромагнітної хвилі під час взаємодії з електричним компонентом, крім виконання **умови про довжину хвилі** (енергія випромінювання повинна бути зіставна з енергією електронного переходу), повинна бути виконана ще одна умова.

*Для поглинання енергії перехід у молекулу повинен супроводжуватися зміною положення електричного центру молекули, щоб під впливом поля електромагнітного випромінювання в ній проходила робота.*

Правила відбору окремих переходів, для яких виконується зазначена умова (дозволені переходи), від переходів, в яких вона не виконується (заборонені переходи). Треба враховувати, що заборонені переходи добре виконуються тільки для моделей, а у складних системах вони часто не виконуються, і заборонені переходи проявляються у спектрах. На відміну від дозволених, заборонені переходи мають низьку ймовірність, і якщо з'являються у спектрі, то характеризуються дуже низькою інтенсивністю. Проблеми відбору тісно пов'язані з проблемами симетрії і мають свою особливу функцію для різних спектральних методів. Часто доводиться враховувати вплив різних електронних переходів один на одного. Такий вплив може зняти заборону за симетрією, і заборонений перехід стає дозволеним, як це буває у випадку вібронних спектрів [6].

– **Довжина хвилі** – це найменша відстань між точками простору, в яких хвиля має однакову фазу.

– **Монохроматичне випромінювання** – випромінювання однієї довжини хвилі.

– **Обертальна, коливальна і електронна спектроскопія** реєструє енергію випромінювання, поглинену молекулою:

$$E = hc / \lambda.$$

– **Хвильове число** – кількість довжин хвиль, які вписуються в 1 см хвильового шляху:

$$\tilde{\nu} = 1 / \lambda = \nu / c.$$

– **Види електромагнітного випромінювання:**

– інфрачервоне (теплове) випромінювання ( $\lambda = 780 \text{ нм} - 2 \text{ мм}$ );

– видиме світло ( $\lambda = 400 - 780 \text{ нм}$ );

– ультрафіолетове випромінювання ( $\lambda = 10 - 400 \text{ нм}$ );

– рентгенівське випромінювання ( $\lambda = 0,01 - 10 \text{ нм}$ );

– гамма-випромінювання ( $\lambda < 0,05 \text{ нм}$ );

– під час поглинання енергії отримують **атомний абсорбційний спектр**, а під час випромінювання – **атомний емісійний спектр**.

– **Повна внутрішня енергія молекул:**

$$E = E_{\text{ел.}} + E_{\text{кол.}} + E_{\text{об.}} + (E_{\text{яд.}} + E_{\text{пос.}} + \dots).$$

– Атоми коливаються в молекулі (відносно центра їх мас) зі зміною або довжини зв'язку (і це коливання називається **валентним**), або валентного кута (і це коливання називається **деформаційним**).

– **Нормальні коливання (нормальні моди)** – незалежні зміщення атомів, що повторюються, за незмінного положення центра мас молекули (йона). У нелінійній молекулі:  $3N - 6$ . У лінійній молекулі:  $3N - 5$ , де  $N$  – число атомів у молекулі.

– **Обертальні стани** відповідають квантованим молекулярним обертанням навколо осей без помітної зміни довжин зв'язків і валентних кутів.

– **Наближення Борна–Оппенгеймера:**

Повна енергія системи розглядається як сума трьох незалежних енергій: електронної, коливальної та обертальної за фіксованої конфігурації ядер. Якщо вважати, що електронна енергія системи не змінюється під час коливань ядер, то хвильову функцію для цього стану можна подати у вигляді добутку трьох незалежних хвильових функцій:

$$\Psi = \Psi_{\text{ел.}} \cdot \Psi_{\text{кол.}} \cdot \Psi_{\text{обер.}}$$

– **Умова про довжину хвилі:**

*Енергія випромінювання повинна бути зіставна з енергією електронного переходу.*

– *Для поглинання енергії перехід у молекулу повинен супроводжуватися зміною положення електричного центра молекули, щоб під впливом поля електромагнітного випромінювання в ній проходила робота*

### Завдання для самостійного опрацювання

1. Розташуйте у міру зростання довжини хвилі такі види випромінювання: сонячне світло, рентгенівські промені, космічні промені, випромінювання мікрохвильової печі; радіохвилі; випромінювання, що викликає тепловий опік; випромінювання, що викликає засмагу.

2. Проілюструйте складники електромагнітного випромінювання і розташування векторів їх інтенсивностей.

3. Обчисліть час у секундах, за який електромагнітна хвиля подолає відстань  $1 \text{ au} = 149\,597\,870\,700$  (відстань між Сонцем та Землею).

4. Оцініть відстань між Місяцем і Землею, якщо телевізійний сигнал долає цю відстань за 1,283 с.

5. Світловий рік – це відстань, яку проходить фотон за 365,25 днів, а парсек – це 3,26 світлові роки. Визначте відстань у км, що відповідає світловому року та парсеку.

6. Визначте довжину радіохвилі  $\nu = 100 \text{ МГц}$ .

7. Людський слух сприймає хвилю  $\nu = 20 \text{ Гц}$  на відстані 7 м. Визначте швидкість звуку в повітрі.

8. Інфрачервоне світло має  $\lambda = 1\,500 \text{ нм}$ . Обчисліть його енергію в Дж/фотон, кДж/моль, еВ/фотон.

9. Енергія синього світла  $4,5 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/фотон}$ . Визначте довжину хвилі в нм та частоту.

10. Червоне світло має довжину хвилі 630 нм. Визначте енергію, частоту та хвильове число кванта цього світла.

11. Довжина хвилі видимого світла від 400 до 780 нм. Розрахуйте цей інтервал в одиницях енергії, в одиницях частоти, у хвильових числах.

12. Розрахуйте енергію  $\gamma$ -випромінювання  $\lambda = 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$  і порівняйте її з енергією червоного світла з завдання 16.

13. Укажіть діапазон частот, у якому реєструють переходи:

– електронний з хвильовим числом  $10^4\text{--}10^6 \text{ см}^{-1}$ ;

– коливальний з хвильовим числом  $10^2\text{--}10^4 \text{ см}^{-1}$ ;

– обертальний з хвильовим числом  $1\text{--}100 \text{ см}^{-1}$ .

14. Око людини сприймає сигнал від 33 фотонів із загальною енергією  $1,45 \cdot 10^{-17}$  Дж. Визначте довжину хвилі, частоту, хвильове число цих фотонів та колір у видимій області спектра.

15. Наведіть діаграму молекулярних орбіталей, між якими відбуваються електронні переходи.

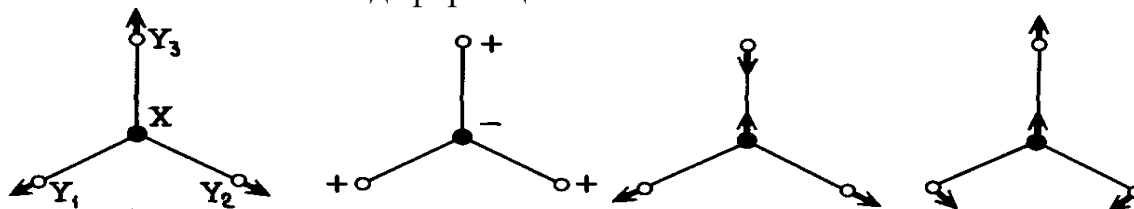
16. Визначте число нормальних коливань у молекул:  $N_2O$ ,  $NO_2$ ,  $SF_4$ ,  $CO_2$ .

17. Визначте енергію (Дж/моль) коливального переходу, якщо в ІЧ спектрі нітрат-аніона є смуга поглинання  $1410 \text{ см}^{-1}$ .

18. Дайте визначення валентних і деформаційних коливань.

19. Поясніть суть наближення Борна–Оппенгеймера.

20. Укажіть валентні і деформаційні коливання:



21. Наведіть умову про довжину хвилі у правилах відбору.

22. Укажіть, що повинно виконуватися в молекулі для того, щоб поглиналася енергія під час електронного переходу.

23. Укажіть принципову різницю між дозволеними і забороненими електронними переходами.

24. Оцініть зміну довжин зв'язків і валентних кутів під час обертальних переходів.

25. Поясніть різницю між моно- і поліхроматичним випромінюванням.

26. Дайте визначення хвильового числа і наведіть формули для його розрахунку.

27. Під час фотосинтезу зелених рослин поглинається синє ( $\lambda = 460 \text{ нм}$ ) і випромінюється червоне ( $\lambda = 660 \text{ нм}$ ) світло. Визначте зміну енергії хлорофілу під час фотосинтезу.

28. Укажіть коливальний стан, якому відповідає хвильова функція  $\Psi_1 = 2(a_1/\pi)^{1/4} q \cdot \exp[(-1/2)a_1 q^2]$ .

29. Дайте визначення поняття «нормальне коливання», або «нормальна мода».

30. Поясніть сенс літери N і числа 6 у виразі  $3N - 6$ .

31. Наведіть приклади молекул, для яких використовують вирази  $3N - 5$  та  $3N - 6$ .

32. Визначте число нормальних коливань у молекулі  $XeF_2$  та йоні  $IF_2^+$ .

## 5. КОЛИВАЛЬНА СПЕКТРОСКОПІЯ

### 5.1. Предмет коливальної спектроскопії

Коливальна спектроскопія буває двох видів: спектри поглинання в інфрачервоній області (ІЧ спектр) і раманівські спектри, або спектри комбінаційного розсіювання (КР або R-спектр). Вважається, що обидва типи спектрів викликані *періодичною зміною відносного розташування атомних ядер, тобто коливальними змінами в молекулі або іоні, які називають молекулярними коливаннями. Молекулярні коливання* – незначні періодичні викривлення геометрії молекули внаслідок або зміни довжини зв'язку, або зміни валентного кута (рис. 5.1).



Рисунок 5.1 – Коливання зі зміною довжини зв'язку (зліва) і валентного кута (справа)

Такі зміни викликають появу смуг, число і положення яких у спектрі залежить від низки факторів, серед яких насамперед треба зазначити: природу, розмір, масу та число атомів у молекулі, її симетрію, геометрію її будови, кратності зв'язків, наявність внутрішньомолекулярних сил та ін. Електронне розташування і пов'язані з ним величини дипольних моментів ( $\mu$ ) і поляризованості ( $\alpha$ ) молекул впливають на інтенсивність смуг. Остання залежить не тільки від цих чинників, а й від їх змін у процесі коливань.

**ІЧ спектри** – це спектри поглинання, смуги в яких з'являються внаслідок електронних переходів під час опромінюваного збудження речовини безперервною електромагнітною енергією інфрачервоного діапазону ( $10\text{--}5\,000\text{ см}^{-1}$ ). Треба зазначити, що молекула може поглинати квант інфрачервоного випромінювання лише в тому випадку, якщо це приводить до зміни її електричного центра, а саме зміни дипольного моменту, й під дією електромагнітного поля в молекулі виконується робота.

Інфрачервоний електромагнітний спектр може охоплювати три діапазони: ближній, середній і дальній інфрачервоний. Найвища енергія в ньому буде у ближньому інфрачервоному діапазоні, який охоплює область приблизно в  $14\,000\text{--}4\,000\text{ см}^{-1}$  (довжина хвилі  $0,7\text{--}2,5\text{ мкм}$ ). У цьому діапазоні в коливальному спектрі фіксуються обертони, або комбіновані тони (моди) молекулярних коливань.

Середня інфрачервона область, приблизно  $4\,000\text{--}400\text{ см}$  ( $2,5\text{--}25\text{ мкм}$ ), дає змогу вивчати основні коливання й пов'язані з ними зміни обертально-коливальної структури. Тут фіксуються так звані нормальні коливання (тони).

Дальня інфрачервона область, яка охоплює діапазон приблизно 400–10 см (25–1 000 мкм), має найнижчу енергію й може використовуватися як у обертальній спектроскопії, так і у коливальній для фіксації низькочастотних коливань. У середині цього діапазону є область від 2 до 130 см, що межує з областю мікрохвиль, і вважається областю терагерц, у ній можуть бути смуги, пов'язані з міжмолекулярними коливаннями. Назви, довжина та класифікації цих субдіапазонів є доволі умовними й тільки деякою мірою засновані на відносних молекулярних чи електромагнітних властивостях.

**Сpektри КР (CR-) або раманівські (R-спектри)** – це спектри розсіювання, які виникають під час непружного зіткнення з фотонами видимого або ультрафіолетового опромінювання монохроматичним світлом з певною довжиною хвилі (найчастіше, але не обов'язково  $22\,938\text{ см}^{-1}$ ). Вони фіксуються лише під час електронної поляризації молекул, яка може бути викликана або УФ, або видимим світлом (100–800 нм). Обов'язковим під час цього є те, що, по-перше, поляризуєче випромінювання (УФ або видиме) не повинно поглинатися досліджуваним зразком, а по-друге, воно має бути монохроматичним (лазер або ртутна лампа).

Треба зазначити, що повну інформацію можна отримати тільки за наявності обох видів спектрів: ІЧ і КР. Водночас для асиметричних молекул кількість ліній у спектрах ІЧ і КР буде однаковою, що свідчить про ідентичність електронних переходів, які відбуваються в молекулі під час дії електромагнітного опромінювання і призводять до появи спектрів. Для симетричних молекул частина електронних переходів фіксується в ІЧ, а частина у спектрі КР, й вони доповнюють один одного.

*Сpektри ІЧ і КР дуже індивідуальні, що дає змогу використовувати їх для ідентифікації речовин за наявністю характеристичних коливань, що іноді називають методом «відбитків пальців».* Вважається, що немає двох речовин з абсолютно однаковими спектрами. Коливальна спектроскопія за допомогою характеристичних коливань дає змогу дослідити будови молекул, визначити їх симетрію, з'ясувати наявність тих чи інших функціональних груп. Тут варто зазначити, що використання характеристичності смуг поглинання за частотою та інтенсивністю особливо часто використовується у випадку органічних молекул, у складі яких зберігається однакова будова функціональних груп. Водночас у складі неорганічних об'єктів такого типу групи атомів, насамперед катіонні та аніонні, однакові у складі різних речовин тільки у випадку острівної будови, і не зберігаються, якщо будова блочна. В останньому випадку характеристичність відсутня.

*Сpektри ІЧ і КР використовують для розшифровки стехіометричного складу, структури і характеру зв'язку у складних молекулах.* Ця сфера застосування дуже широко використовується в хімії координаційних сполук під час розшифровки можливих ізомерів, координаційних поліедрів, донорних атомів тощо. Вона, мабуть, є єдиною, яка дає змогу характеризувати будову склоподібних речовин.

Останніми роками завдяки тому, що інтенсивність смуг залежить від концентрації речовини ( $A = \epsilon l C$  – закон Бугера–Ламберта–Бера) спектроскопія ІЧ і КР почала активно використовуватися в кількісному аналізі, особливо силікатів, органічних об'єктів, пального та ін.

До того ж повний набір основних частот коливань вільної молекули достатній для статистичних розрахунків термодинамічних функцій і констант рівноваги реакцій у газовій фазі. Коливальні спектри дуже чутливі до найменших змін структури і силового поля молекули, тому ці методи дають змогу вивчати навіть міжмолекулярну взаємодію. Методи спектроскопії ІЧ і КР використовують для дослідження різного роду рівноваг і кінетики реакцій у розчині. За допомогою коливальних спектрів можна фіксувати інтермедіати та проміжні частинки. В останньому випадку дуже важливо, що діапазон частот і характеристичний час методу давав змогу фіксувати й вивчати молекулярні стани, час життя яких навіть менший за  $10^{-6}$  с.

Розроблено високоефективні ІЧ спектрометри, які «знімають» спектр всього за  $10^{-7}$  с. Важливою перевагою методів коливальної спектроскопії є можливість вивчати неорганічні і органічні речовини в будь-якому агрегатному стані. Для дослідження достатньо кількостей речовини орієнтовно міліграма. Під час дослідження зразок практично не руйнується під дією не дуже високого за енергією випромінювання.

## 5.2. Гармонічні та ангармонічні коливання

У класичній механіці коливальний рух розглядають як задачу про рух *гармонічного осцилятора*, який є системою, що під час зміщення з положення рівноваги відчуває дію повертаючої сили, яка, згідно з законом Гука, є пропорційною зсуву [6].

Найпростішу модель коливального руху атомів у двоатомній молекулі можна уявити як два сферичні тіла з масами  $m_1$  і  $m_2$ , що зв'язані пружною пружиною (рис. 5.2).



Рисунок 5.2 – Зміна рівноважної відстані під час розтягування зв'язку [6]

Якщо вважати, що одне з тіл закріплене, то друге можна зміщувати від стану рівноваги з  $r_0$  (відстань між центрами мас тіл) на величину  $x$  ( $\Delta r$ ), розтягуючи або стискаючи пружину. В обох випадках виникає сила  $F$ , що намагається повернути тіла в рівноважний стан  $r_0$  і називається повертаючою силою (рис. 5.3).

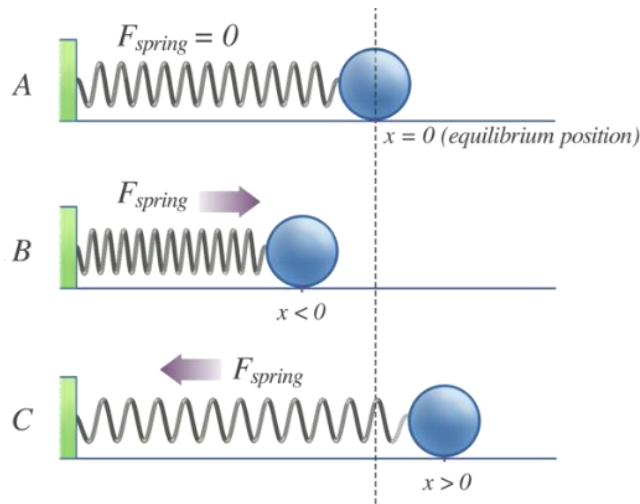


Рисунок 5.3 – Дія повертаючої сили на зміщення від рівноважної відстані [11]

Ця сила діє в напрямку, протилежному напрямку зміщення тіла, і її можна розглянути на прикладі розтягування зі збільшенням рівноважної відстані між тілами на  $\Delta r = x$ . За класичного розгляду передбачається, що пружина ідеальна, і тоді пружна сила  $F$  прямо пропорційна деформації – відхиленню від рівноваги, і можна скористатися законом Гука.

Згідно з **законом Гука**, повертаюча сила пропорційна величині зміщення і дорівнює:  $\mathbf{F} = -\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}$ , де  $k$  – стала Гука, або константа пружності для пружини, а у випадку коливань атомів у молекулі її називають сталою зв'язку [11].

Якщо спільно використати два закони, а саме **закон Гука** ( $\mathbf{F} = -\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}$ ) та **закон Ньютона** ( $\mathbf{F} = \mathbf{m} \cdot \mathbf{a}$ ), то можна записати:  $m(d^2x / dt^2) = -k \cdot x$ ;  $d^2x / dt^2 = (k / m) \cdot x = -\omega^2 x$ , де  $\omega^2 = k / m$ .

Розв'язанням останнього рівняння будуть гармонічні функції, як у випадку гармонічного осцилятора:  $\mathbf{x} = a_0 \sin \omega t$ ;  $\mathbf{x} = a_0 \cos \omega t$ , де  $a_0$  – амплітуда, а  $\omega = 2\pi\nu = (k / m)^{1/2}$ .

В ІЧ спектроскопії кутову частоту та частоту використовують у теоретичних розрахунках, а у практичній спектроскопії більш використовуваним є хвильове число ( $\tilde{\nu}$ ):  $\omega = 2\pi\nu = 2\pi c \tilde{\nu}$ .

У випадку гармонічного осцилятора повертаюча сила з одного боку дорівнює  $\mathbf{F} = -\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}$ , а з іншого є похідною від потенційної енергії за відстанню зі знаком мінус:  $\mathbf{F} = -dU / d\mathbf{x}$ . Отже,  $U = dU / dx = k \cdot x$ , після розділення перемінних й інтегрування  $\int dU = k \cdot \int x dx$  маємо:  $U = 1/2 k x^2$  (зміщення мас із рівноважного положення  $x = 0$ ) [6].

Графік залежності  $U = f(x)$  (рис. 5.4) є параболою, яка симетрична відносно осі, що проходить через точку мінімуму, що відповідає рівноважній відстані між ядрами атомів А і В, яка дорівнює  $r$ , коли  $x = 0$ . У такому випадку **константа пружності** (силова стала зв'язку)  $k$  буде мірою кривизни потенційної кривої

поблизу рівноважного стану. Вона буде задаватися другою похідною потенційної енергії за відстанню відхилення від рівноважного стану:

$$k = (d^2x / dt^2)_{x \rightarrow 0}.$$

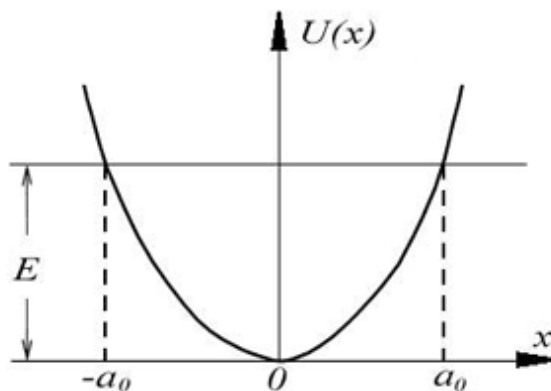


Рисунок 5.4 – Графік залежності  $U = f(x)$  для гармонічного осцилятора

Істотним для гармонічного осцилятора є обмеження руху коливання молекули (фрагмента молекули) деякою областю значень  $x$ . Частинка не може залишити параболическу потенційну яму, межі якої наближаються до нескінченності. Із класичної механіки відомо, що проєкція руху такої частинки на вісь  $x$  є синусоїдальним коливанням біля положення рівноваги  $x = 0$  із частотою, що дорівнює:  $\nu = 1/2\pi(k / m)^{1/2}$  і амплітудою  $a_0 = (2U / m_0 \cdot \omega^2)$ . Точки  $a_0$  і  $-a_0$ , за яких повна енергія частинки дорівнює потенційній енергії, є для частинки точками повороту. Густина ймовірності виявлення частинки, що коливається, в різних точках на осі  $x$  описується формулою  $dP / dx = 1 / (\pi(a_0^2 - x^2)^{1/2})$ . Мінімумом є можливість виявити частинку біля положення рівноваги, де вона рухається з максимальною швидкістю. Водночас поблизу точок повороту  $a_0$  і  $-a_0$  частинка майже не рухається (рухається з мінімальною швидкістю), і там ймовірність її виявлення буде максимальною. У класичному гармонічному осциляторі частинка коливається між  $a_0$  і  $-a_0$ , і не може вийти з потенційної ями, енергія основного стану дорівнює нулю, значення енергії безперервні, максимальна ймовірність у точок повороту [6].

Водночас класичний гармонічний осцилятор не відтворює повністю коливання в молекулі, тому що молекула не може мати безперервну енергію, а повинна мати дискретні квантові енергетичні рівні. Ще в 1900 році Макс Планк припустив, що гармонічні осцилятори повинні мати не безперервні енергії, а такі, що приймають дискретні, в регулярний спосіб розташовані значення. Осцилятор із частотою  $\nu$  повинен був мати значення енергії, які були б кратні  $n$  ( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) квантам енергії:  $E = h(k / m)^{1/2} / 2\pi = h\nu$ .

Більш точні значення енергії можна отримати розв'язанням рівняння Шредингера з потенційною енергією  $U = 1/2k \cdot x^2$ , яке має вигляд:  $h^2 / 2m(d^2\Psi / dt^2) +$

+  $(E - kx^2 / 2)\Psi$ , де  $\Psi$  – коливальна хвильова функція,  $\hbar = h / 2\pi$ . Аналіз показує, що хвильові функції, які є рішенням цього рівняння, будуть безперервними і скінченними не за всіх значень енергії  $E$ , а лише за дискретного набору значень:  $E = (v + 1/2)h\nu$ , де  $v$  – *коливальне квантове число*, яке набуває цілих чисельних значень 1, 2, 3, 4...

Зазначимо, що енергетичні рівні квантового гармонічного осцилятора розташовані на однаковій енергетичній відстані один від одного:  $\Delta E = h\nu$ . Важливою особливістю рішення є наявність так званих *нульових коливань* – коливань з енергією, що відповідають значенню квантового числа  $n = 0$ . Отже, мінімальна енергія осцилятора  $E = 1/2\hbar\omega = 1/2h\nu$  відмінна від нуля, що є характерним для всіх квантових систем, як наслідок принципу невизначеності. У реальних квантових системах, наприклад, кристалах, ці коливання зберігаються, як показує досвід, навіть за температур, близьких до абсолютного нуля, коли, здавалося б, весь тепловий рух має припинитися.

Вирази перших трьох хвильових функцій мають вигляд ( $x_0^2 = h / (4\pi^2 m\nu)$ ):

$$n = 0, \quad \Psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0\sqrt{\pi}}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2x_0^2}\right);$$

$$n = 1, \quad \Psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2x_0\sqrt{\pi}}} \cdot \frac{2x}{x_0} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2x_0^2}\right);$$

$$n = 2, \quad \Psi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{8x_0\sqrt{\pi}}} \cdot \left(\frac{4x^2}{x_0^2} - 2\right) \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2x_0^2}\right).$$

У квантово-механічному осциляторі енергія основного стану не дорівнює нулю, значення енергії дискретні, в основному стані максимальна ймовірність при  $x = 0$ .

У наближенні моделі гармонічного осцилятора силова стала зв'язку (константа пружності) вважається сталою величиною. Проте в реальній моделі хімічного зв'язку, як і у звичайної пружини, константа зберігається сталою лише за невеликих деформацій. За значних деформацій коефіцієнт пружності зменшується під час розтягування та зростає під час стискання, тобто зв'язок розтягується легше, ніж стискається. У результаті маємо відхилення від гармонічності, яке описується ангармонічним осцилятором. Ангармонічні коливання двоатомної молекули добре описуються *кривою типу Морсе*:  $U = D_e[1 - \exp(-a(r - r_0))]^2$ , де  $D_e$  – енергія дисоціації,  $a$  – стала [6].

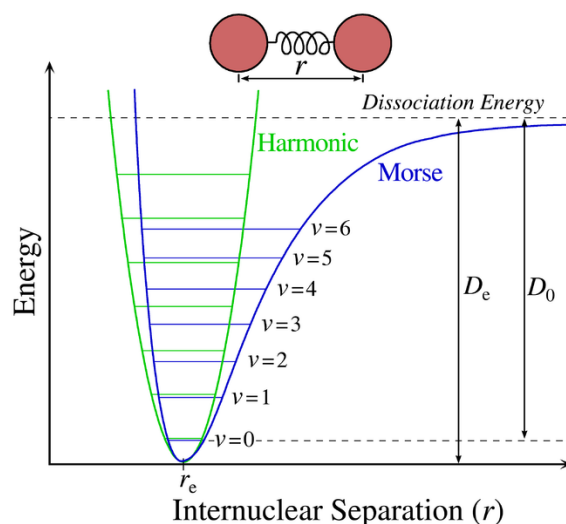


Рисунок 5.5 – Зміна енергії гармонічного і ангармонічного (крива Морсе) осциляторів від міжмолекулярної відстані [12]

У випадку ангармонічного осцилятора крива потенційної енергії зміщується в область великих значень між'ядерної відстані  $x = R - R_0$ , порівняно з гармонічним осцилятором (рис. 5.5), і асимптотично наближається до значення енергії дисоціації молекули  $D_e$  (більш точне значення енергії дисоціації  $D_0$ ). Під час зменшення між'ядерної відстані  $R < R_0$  крива потенційної енергії ангармонічного осцилятора зростає більш сильно, ніж у гармонічного осцилятора. Еквідистантність енергетичних рівнів, яка характерна для гармонічного осцилятора, порушується, і відстань між сусідніми коливальними рівнями вже не однакова, а зменшується зі збільшенням енергії. Змінюється форма хвильових функцій. Послідовність дозволених рівнів коливальної енергії для такого ангармонічного осцилятора описується рівнянням для енергії:  $E = [(v + 1/2) - \chi_e(v + 1/2)^2]h\nu$ , де  $\chi_e$  – стала ангармонічності (для валентних коливань  $\sim 0,01$ ), яка характеризує відхилення осцилятора від закону Гука [6].

### 5.3. Правила відбору для коливальних квантових переходів

Під час взаємодії осцилятора з квантами електромагнітного випромінювання треба враховувати низку чинників, які називаються *правилами відбору*:

- правило частот (Бора), згідно з яким *енергія кванта випромінювання має бути близькою до різниці між енергіями коливальних рівнів*;

- *під час коливальних переходів повинен змінюватися дипольний момент*, а інтенсивність ліній у спектрі поглинання буде визначатися величиною дипольного моменту переходу. Це вимагає, щоб дипольний момент переходу ( $R_0$ ) між коливальними рівнями для дозволених переходів не дорівнював нулю:  $R_0 = (d\mu / dx) \cdot \int \Psi^* \mu \Psi dx \neq 0$ , де  $\mu$  – дипольний момент молекули,  $\Psi^*$  і  $\Psi$  – коливальні хвильові функції збудженого і основного станів відповідно. Таке можливо,

якщо в точці рівноваги  $d\mu / dx \neq 0$ , тобто дипольний момент змінюється поблизу рівноваги, а крива  $\mu = f(R_0)$  не проходить через максимум. Для того, щоб коливання було активним у спектроскопії комбінаційного розсіювання, зміна в поляризованості молекули під час коливального руху не повинна бути нульовою в рівноважному положенні нормального коливання, тобто під час коливання повинна змінюватись поляризованість молекули ( $\alpha$ ):  $(d\alpha / dx)_{x_0} \neq 0$  [6].

– У випадку двоатомних молекул коливальні ІЧ спектри можуть бути тільки у гетероядерних молекул, тоді як у гомоядерних молекул дипольний момент відсутній, не з'являється під час коливання, і ІЧ спектр відсутній. Водночас у гетероядерних молекул спектри КР відсутні, проте є смуга поглинання у спектрі гомоядерних молекул. Річ у тім, що у гомоядерних молекул двоатомних молекул дипольний момент відсутній.

Інтеграл у формулі для дипольного моменту переходу ( $R_0$ ) також повинен не дорівнювати нулю. Можна показати, що останнє виконується, якщо переходи відбуваються між сусідніми рівнями, що є ще одним правилом відбору.

– У разі гармонічного осцилятора переходи можуть здійснюватися тільки між сусідніми рівнями, коли, незалежно від абсолютного значення, коливальне квантове число змінюється на одиницю  $\Delta v = 1$ . На перший погляд здається, що поглинання випромінювання кратне частоті й переходи можливі між будь-якими рівнями. Проте точний аналіз показує, що коли середнє значення координати не міняється й інтеграл переходу між коливальними рівнями  $v = n$  і  $v = m$  дорівнює нулю  $\int x \Psi_n \Psi_m dx = 0$ , то переходи заборонені. Інтеграл дорівнює нулю, якщо під інтегралом непарна функція, і не дорівнює нулю, якщо парна. Для  $n = 1$  і  $m = 0$  (перехід  $1 \leftarrow 0$ )  $\int x^2 \exp(-x^2 / x_0^2) dx \neq 0$  (під інтегралом парна функція, перехід дозволений); для переходу  $2 \leftarrow 1$ :  $\int x^2(2(x^2 / x_0^2) - 1) \exp(-x^2 / x_0^2) dx \neq 0$  (під інтегралом парна функція, перехід дозволений); для переходу  $2 \leftarrow 0$  інтеграл  $\int x(2(x^2 / x_0^2) - 1) \exp(-x^2 / x_0^2) dx = 0$  (під інтегралом непарна функція, перехід заборонений). Отже, для того, щоб перехід був дозволений, різниця між коливальними рівнями повинна бути  $\Delta v = 1$  (рис. 5.6).

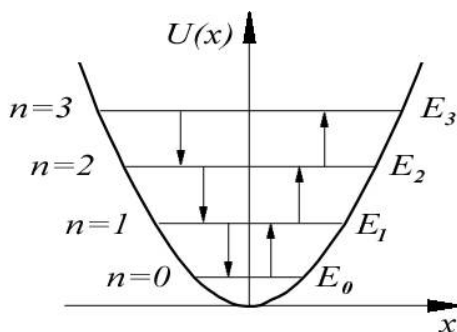


Рисунок 5.6 – Дозволені переходи з  $\Delta v = 1$  у гармонічного осцилятора

Оскільки, відповідно до розподілу Больцмана, за стандартної і нижчих температур заселений нижній коливальний рівень, то найбільш інтенсивною у спектрі буде смуга, що відповідає переходу  $1 \leftarrow 0$ . Порівняно з гармонічним осцилятором, в ангармонічному, разом з основною частотою, що відповідає  $\Delta\nu = \pm 1$ , можлива і поява тонів з більшою  $\Delta\nu$ , що треба враховувати у **правилах відбору**. Більш-менш помітну інтенсивність мають лише лінії з  $\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ . За розподілом Больцмана, за кімнатної температури заселеність стану  $\nu = 1$  близька до 1 % від заселеності основного стану з  $\nu = 0$ , тому можна знехтувати всіма переходами з рівнів  $\nu > 1$  і обмежитися трьома з  $\nu = 0$  (рис. 5.7) [6]:

- 1)  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ , відповідає  $\Delta\nu = +1$ , основний тон, сильний перехід;
- 2)  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 2$ , відповідає  $\Delta\nu = 2$ , перший обертон, слабкий перехід;
- 3)  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 3$ , відповідає  $\Delta\nu = +3$ , другий обертон, дуже слабкий перехід.

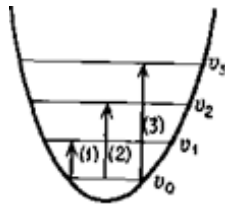


Рисунок 5.7 – Переходи з  $\nu > 1$  в ангармонічному осциляторі [6]

Треба зазначити, що з підвищенням температури заселеність стану  $\nu = 1$  суттєво збільшується, і переходи можуть відбуватися з менш заселених коливальних рівнів з  $\nu = 0, 1, 2, 3$ , хоча їх інтенсивність буде значно меншою. Такі слабкі лінії поглинання зазвичай називаються «гарячими» лініями, оскільки головною ознакою їх появи є збільшення їх інтенсивності зі зростанням температури зразка [6].

#### 5.4. Силова стала зв'язку

Як уже зазначалося у правилах відбору, в разі квантового гармонічного осцилятора переходи можуть здійснюватися тільки між сусідніми коливальними рівнями, коли, незалежно від абсолютного значення, коливальне квантове число змінюється на одиницю  $\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1 = 1$ , а  $\Delta E = h\nu$ :

$$E_1 = (\nu_1 + 1/2)h\nu; \quad E_2 = (\nu_2 + 1/2)h\nu; \quad \Delta E = E_2 - E_1 = h\nu.$$

З іншого боку, для гармонічного осцилятора  $\Delta E = h((k/m)^{1/2}) / 2\pi$ , тоді частота  $\nu = (k/m)^{1/2} / 2\pi$  (Гц), а хвильове число  $\tilde{\nu} = (k/m)^{1/2} / 2\pi c$  ( $\text{см}^{-1}$ ). У цьому виразі  $k$  – силова стала. Як бачимо, чим більша силова стала і чим менші маси, тим вищою є частота коливань [6].

Модель гармонічного осцилятора можна використати для опису коливань атомів у молекулі. У випадку двоатомної молекули АВ коливання двох атомів

відносно центра мас може бути замінене коливанням відносно початкової нульової точки однієї еквівалентної маси, яка називається *приведеною масою (ефективною масою)* і дорівнює:  $\mu = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$ . Тоді рівняння енергії  $\Delta E = h((k / \mu)^{1/2}) / 2\pi$ , частота  $\nu = (k / \mu)^{1/2} / 2\pi$  (Гц), а хвильове число  $\tilde{\nu} = (k / \mu)^{1/2} / 2\pi c$  (см<sup>-1</sup>), де  $k$  – силова стала зв'язку. Отже, коливальна енергія молекули, як гармонічного осцилятора, залежить від силової сталої, приведеної маси, і може змінюватись лише стрибкоподібно  $E = (\nu + 1/2)h(k / m)^{1/2} / 2\pi$ .

Значення хвильового числа та силових сталих зв'язку двоатомних молекул наведені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Хвильові числа та силові сталі зв'язку двоатомних молекул [6]

Молекула	$\tilde{\nu}$ , см <sup>-1</sup>	$k \cdot 10^{-5}$ , дин/см	Молекула	$\tilde{\nu}$ , см <sup>-1</sup>	$k \cdot 10^{-5}$ , дин/см
HF	3958	8,8	Cl <sub>2</sub>	557*(КР)	3,2
HBr	2559	3,8	Br <sub>2</sub>	321*(КР)	2,4
HI	2230	2,9	I <sub>2</sub>	213*(КР)	1,7
NO	1876	15,5	CO	2143	18,7

Силові сталі зв'язку можна обчислити, якщо є дані про положення смуги поглинання з експериментального ІЧ спектра.

**Приклад 1.** У ІЧ спектрі кетона карбонільна група має смугу поглинання 1 742 см<sup>-1</sup>. Визначте силову сталу зв'язку карбонільної групи С=О (вважайте, що вона характеристична і не залежить від інших коливань у молекулі).

**Розв'язання.** Скористаємося формулою, що пов'язує хвильове число із силовою сталою зв'язку:  $\tilde{\nu} = (k / \mu)^{1/2} / 2\pi c$ , або  $\tilde{\nu}^2 = (k / \mu) / 4\pi^2 c^2$ . Маємо приведену масу:

$$\mu = m_C \cdot m_O / \{(m_C + m_O) / N_A\} = 12 \cdot 16 / \{(12 + 16) / 6,02 \cdot 10^{23}\} = 1,14 \cdot 10^{-23}.$$

Визначаємо:

$$k = (2\pi c \tilde{\nu})^2 \mu = (2 \cdot 3,14 \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 1\,742)^2 \cdot 1,14 \cdot 10^{-23} = 12,28 \cdot 10^5 \text{ (дин/см)}.$$

Якщо відома силова стала зв'язку, то можна оцінити положення смуги поглинання в ІЧ спектрі двоатомної молекули.

**Приклад 2.** У ІЧ спектрі HCl є смуга поглинання високої інтенсивності, якій відповідає силова стала зв'язку H–Cl  $4,84 \cdot 10^5$  дин/см. Визначте хвильове число смуги в ІЧ спектрі.

**Розв'язання.** Для визначення хвильового числа смуги в ІЧ спектрі скористаємося формулою:  $\tilde{\nu} = (k / \mu)^{1/2} / 2\pi c$ ;

$$\tilde{\nu} = (4,84 \cdot 10^5 / 1 \cdot 35,5 / \{(1 + 35,5) / 6,02 \cdot 10^{23}\})^{1/2} / 2 \cdot 3,14 \cdot 3 \cdot 10^{10} = 2\,905 \text{ см}^{-1}.$$

На відміну від гармонічного, для ангармонічного осцилятора різниця енергетичних рівнів ( $\Delta E$ ) не є однаковою. У міру росту квантового числа  $v$  різниця ( $\Delta E$ ) весь час зменшується, і чим більшим є  $v$ , тим ближче один до одного розташовуються коливальні енергетичні рівні молекули (рис. 5.7), а частоти переходів стають різними. Ангармонічність осцилятора проявляється в тому, що в міру переходу на вищі енергетичні рівні силова стала ( $k$ ), а разом з нею і частота коливань, зменшуються згідно з рівнянням  $\tilde{\nu} = (k / \mu)^{1/2} / 2\pi c$  аж до моменту дисоціації, коли  $f$  і  $v$  стають рівні нулю, а потенціальна енергія осцилятора перетворюється у кінетичну енергію фрагментів молекули – продуктів дисоціації. Через це часто використовують символ  $k_0$ , що означає силову сталу на нульовому коливальному рівні з  $v = 0$  і енергія переходу  $\Delta E = [1 - 2\chi_e(v + 1)] \cdot h(k_0 / \mu)^{1/2}$ . Під час використання моделі ангармонічного осцилятора виходять більш точні значення силових сталих зв'язку. Наприклад, для молекули HCl силова стала дорівнює  $5,16 \cdot 10^5$  дин/см, а не  $4,84 \cdot 10^5$  дин/см, як у випадку гармонічного осцилятора. Остання величина виходить, якщо враховувати під час розрахунку величину ангармонічності  $\chi_e$  [6].

У разі молекул більшого розміру коливання, що призводить до смуги поглинання в інфрачервоному спектрі, має доволі складну природу. Тому розрахувати силову сталу зв'язку C=O, який є у різного типу складних молекул, з достатньою точністю неможливо за рівнянням  $k = (2\pi c \tilde{\nu})^2 \mu$ . Силові сталі для деяких валентних коливань, що становлять інтерес, були розраховані методом аналізу нормальних координат і наведені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Силові сталі, що розраховані методом нормальних координат [6]

Зв'язок	$k$ , дин/см	Зв'язок	$k$ , дин/см
(R) <sub>3</sub> -C-C≡	$4,5 \cdot 10^5$	(R) <sub>2</sub> -C=O	$12,1 \cdot 10^5$
≡C-C≡	$5,2 \cdot 10^5$	-C≡N	$17,7 \cdot 10^5$
(R) <sub>2</sub> -C-C-(R) <sub>2</sub>	$9,6 \cdot 10^5$	≡C-H	$5,9 \cdot 10^5$
-C≡C-	$15,6 \cdot 10^5$	(R) <sub>3</sub> -C-H	$4,8 \cdot 10^5$

У цьому методі використовують *секулярні коливальні детермінанти* типу:  $[\mathbf{F} - \mathbf{G}^{-1}\lambda] = \mathbf{0}$ , де  $\lambda = 4\pi^2\nu^2$ ,  $F$  – силова стала,  $G$  – приведена маса.

Для молекули АВ всі матриці мають розмір  $1 \times 1$ , секулярне рівняння  $\mathbf{F}_{11}\mathbf{G}_{11} - \lambda = \mathbf{0}$  або  $\mathbf{F}_{11} / \mu_{AB} = 4\pi^2\nu^2$ , частота  $\nu = (\mathbf{F}_{11} / 4\pi^2 \mu_{AB})^{1/2}$ , що аналогічно частоті гармонічного осцилятора  $\nu = (k / \mu)^{1/2} / 2\pi$ .

Як вказувалося раніше у розділі 7.2, силова стала зв'язку  $k$  буде мірою кривизни потенційної кривої поблизу рівноважної між'ядерної відстані. Вона буде задаватися другою похідною потенційної енергії за відстанню відхилення від рівноважного стану:  $k = (d^2x / dt^2)_{x \rightarrow 0}$ . Між енергією дисоціації зв'язку та її силовою

сталою простого співвідношення немає, проте у більшості випадків міцніший зв'язок має й більшу силову сталу. Так, потрійні зв'язки мають силові сталі валентних коливань  $(13-18) \cdot 10^5$ , подвійні зв'язки  $(8-12) \cdot 10^5$ , а одинарні зв'язки нижче  $8 \cdot 10^5$  дин/см. Зазвичай силова стала для деформаційних коливань приблизно в десять разів вища, ніж для валентних коливань. Частоти коливань зв'язку метал-ліганд зазвичай лежать в області нижче  $400 \text{ см}^{-1}$  і досягають дальнього інфрачервоного діапазону [6].

Рівняння  $\nu = (k / \mu)^{1/2} / 2\pi$  свідчить про те, що наведена маса сильно впливає на частоту коливання. Якщо, наприклад, пов'язаний з вуглецем протій замінити на дейтерій, силова стала майже не змінюється тоді, як зміна приведеної маси буде відчутно помітною.

**Приклад 3.** Оцініть як зміниться частота коливання зв'язку C–H, якщо протій замінити на дейтерій. Вважайте, що  $k$  не змінюється.

**Розв'язання.** З рівняння  $\nu = (k / \mu)^{1/2} / 2\pi$  випливає, що за незмінного  $k$  відношення  $\nu_H : \nu_D = (\mu_H / \mu_D)^{1/2} = \{[12 \cdot 2 / (12 + 2)] / [12 \cdot 1 / (12 + 1)]\}^{1/2} = 1,86$ . Отже, частота знизиться приблизно вдвічі.

Зазвичай частоти коливань, у яких бере участь протій, в 1,3–1,4 раза вищі за частоти відповідних коливань молекул із дейтерієм, що має велике практичне застосування. Наявність ізоотопу  $^{13}\text{C}$  в карбонілах металів виявляє себе тим, що групи  $\text{C}\equiv\text{O}$  завдяки різниці у приведених масах дають дві окремі смуги валентних коливань у ІЧ спектрі. Використання ізоотопів металів допомагає підтвердити правильність віднесення смуг, що відповідають коливанням метал-ліганд, віднесення яких ускладнене деформаційними коливаннями лігандів у дальньому інфрачервоному діапазоні.

### 5.5. Коливання багатоатомних молекул. Нормальні коливання

Як уже зазначалося раніше, під час аналізу багатоатомних молекул треба розглядати коливання різних типів:

- **валентні** – коливання, що приводять до зміни довжин зв'язків;
- **деформаційні** – коливання, які супроводжуються зміною кутів між зв'язками.

Положення  $N$  атомів у багатоатомній молекулі можна описати набором декартових координат, і тому вважається, що молекула має  $3N$  ступенів свободи, що відповідає можливому зміщенню кожного атома за трьома координатами  $x, y, z$  (рис. 5.8).

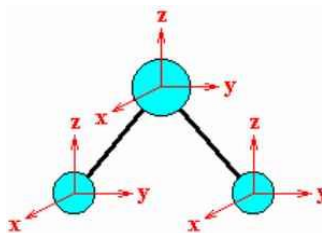


Рисунок 5.8 –  $3N = 9$  ступенів свободи для триатомної молекули [13]

Треба враховувати, що не всі зміщення належать до коливальних, деякі з комбінацій ступенів свободи відповідають поступальному та обертальному руху всієї молекули без зміни міжатомних відстаней і валентних кутів. Три такі комбінації належать до трансляції молекули вздовж декартових осей  $x$ ,  $y$  та  $z$ , а ще три в нелінійній молекулі або дві у лінійній – до обертання молекули навколо її головних осей. Отже, для нелінійної молекули існує  $3N - 6$ , а у лінійної  $3N - 5$  нормальних коливань, які призводять до змін довжин зв'язків у молекулі або кутів між зв'язками. Усі коливання лінійної молекули можна розкласти на  $3N - 5$  нормальних коливань. Додаткове коливання, яке спостерігається для такої молекули, показано на рис. 5.9, де знак плюс означає рух у напрямку до площини паперу, а знак мінус – рух від площини паперу [6].

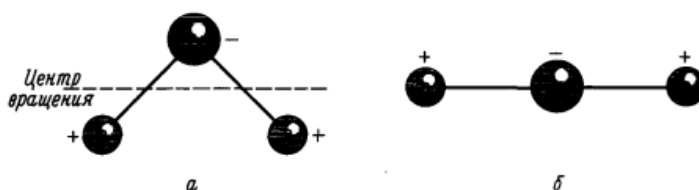


Рисунок 5.9 – Форми обертань та коливань нелінійної (а) та лінійної (б) молекул [6]

Для нелінійної молекули аналогічний рух відповідає обертанню (рис. 5.9а), а для лінійної – деформації зв'язків, тому остання молекула має додаткове нормальне коливання ( $3N - 5$  для лінійної молекули, порівняно з  $3N - 6$  для нелінійної молекули).

**Приклад 3.** Визначте число нормальних коливань у катіона  $\text{NO}_2^+$ , аніона  $\text{NO}_2^-$  і молекули  $\text{NO}_2$ .

**Розв'язання.** Катіон  $\text{NO}_2^+$  має лінійну будову ( $sp$ -гібридизація атома N), і число нормальних коливань розраховують за формулою  $3N - 5 = 3 \cdot 3 - 5 = 4$ . Аніон  $\text{NO}_2^-$  і молекула  $\text{NO}_2$  мають кутову будову і число нормальних коливань розраховують за формулою  $3N - 6 = 3 \cdot 3 - 6 = 3$ .

**Нормальне коливання** – це незалежне зміщення атомів у молекулі, за якого положення центра маси не змінюється. На відміну від трансляції та обертання,

які є зовнішніми рухами, коливання є внутрішніми рухами молекули. Нормальні коливання за відсутності ангармонічності можуть приймати енергію незалежно одна від одної, ці коливання утворюють базис для незвідних представлень. Можна зазначити деякі особливості нормальних коливань [14]:

- нормальне коливання – це одночасний рух усіх атомних ядер молекули, що відбувається з однаковою частотою і узгоджене за фазою;

- нормальне коливання детально описується за допомогою нормальної координати  $q_i$ . Ця координата описує рух усіх атомних ядер в  $i$ -му нормальному коливанні. Кожному нормальному коливанню відповідає одна нормальна координата. Нормальна координата – це переважно складна математична функція кутів і довжин зв'язків;

- хоча за нормальних коливань усі атомні ядра одночасно коливаються з однаковою частотою і в узгодженій фазі, однак амплітуди їх відхилень від положення рівноваги можуть бути різними;

- кожному нормальному коливанню відповідає одне коливальне квантове число  $\nu_i$ , а в усіх цих чисел  $\epsilon 3N - 6$  (5);

- симетрія нормального коливання визначається симетрією молекули. Коливання є базисом для незвідних представлень, тому за симетрією кожне нормальне коливання відповідає певному незвідному представленню точкової групи симетрії, до якої належить ця молекула. В символах теорії груп нормальні коливання представляють символами незвідних представлень. Теорія груп дає можливість провести повний аналіз нормальних коливань – розділити їх на окремі типи і визначити активність їх у спектрах ІЧ чи КР;

- нормальні коливання є взаємно ортогональними, тобто незалежними один від одного. Такі коливання не зазнають взаємного впливу й не обмінюються енергією.

## 5.6. Ефекти, що викликають появу смуг поглинання

Як уже зазначалося раніше, нормальні коливання, залежно від їх характеру, поділяють на різні типи коливань: валентні та деформаційні, які до того ж ще бувають симетричні та асиметричні. Можна згадати, що у випадку валентних коливань змінюються довжини зв'язків, а у випадку деформаційних коливань змінюються валентні кути між зв'язками. Якщо коливання асиметричне, то втрачається симетрія молекули, а в симетричного коливання симетрія молекули зберігається. Характер таких коливань можна прослідкувати на рис. 5.10, на якому наведено:

- *валентні симетричні коливання* (рис. 5.10.1), під час яких змінюються не лише довжини зв'язків, але й відбувається деяка зміна кута для збереження положення центра мас молекули (довжини зв'язків можна одночасово або збільшувати, або зменшувати);

– валентні асиметричні коливання (рис. 5.10.2), під час яких втрачається симетрія молекули, що може мати важливі наслідки, насамперед появу дипольного моменту (одночасово одну з довжин зв'язків треба збільшувати, а другу зменшувати);

– деформаційні симетричні коливання (рис. 5.10.3), під час яких або збільшується, або зменшується валентний кут зв'язку.

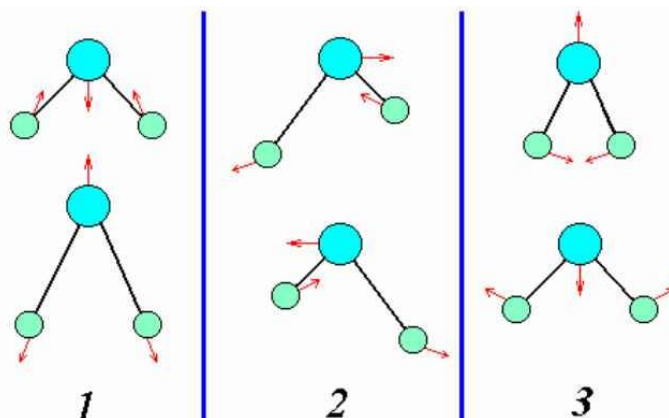


Рисунок 5.10 – Типи коливань молекули  $AB_2$  [13]

У старій, тривіальній символіці нормальні коливання позначають символами, які зв'язані з типом коливань:  $\nu$  – валентні коливання;  $\delta$  – деформаційні плоскі коливання;  $\pi$  – деформаційні неплоскі коливання. До того ж симетричні (s) і асиметричні (as) коливання вказують нижніми індексами у відповідній букви  $\nu$  або  $\delta$ . За необхідності нижнім індексом (d) у відповідній букви вказують вироджені коливання. Наприклад:  $\nu_{as}$  – валентне асиметричне нормальне коливання;  $\delta_s$  – деформаційне симетричне нормальне коливання;  $\pi_d$  – деформаційне неплоске вироджене коливання [6].

У деяких випадках для окремих груп атомів використовують свої тривіальні назви коливань. Так, для метиленової групи  $-CH_2-$  використовують специфічні назви можливих деформаційних коливань: ножицеві (рис. 5.11a), маятникові (рис. 5.11b), віялові (рис. 5.11c) та крутильні (рис. 5.11d).

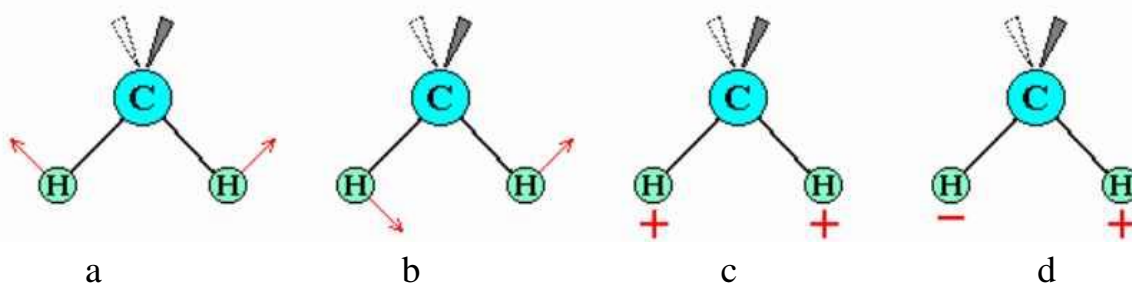


Рисунок 5.11 – Типи деформаційних коливань метиленової групи: ножицеві (a), маятникові (b), віялові (c) та крутильні (d) [14]

У більш сучасній номенклатурі всі нормальні коливання позначають літерою  $\nu$  з нижнім індексом у вигляді символу  $\nu_i$ , де  $i = 1, 2, 3 \dots$  у порядку зменшення їх частоти. Повносиметричне нормальне коливання найвищої частоти, яким переважно буде валентне симетричне нормальне коливання, зображають як  $\nu_1$ . Повносиметричне нормальне коливання меншої частоти, яким переважно буде деформаційне симетричне нормальне коливання, як  $\nu_2$  та ін. Після віднесення всіх симетричних коливань переходять до нумерації асиметричних, теж у порядку зниження частоти (водночас не розрізняють валентних і деформаційних коливань – поділ відбувається лише за частотною характеристикою). Виняток із цього правила є для деформаційного коливання лінійної молекули, якому завжди приписують символ  $\nu_2$  [6].

**Приклад 4.** Укажіть символи нормальних коливань молекули  $AB_2$  на рис. 5.10 у тривіальній та сучасній номенклатурі.

**Розв’язання.** Символи нормальних коливань молекули  $AB_2$  у тривіальній та сучасній номенклатурі наведено в таблиці.

Тип коливання	Тривіальний символ	Сучасний символ
Валентні симетричні (рис. 5.10.1)	$\nu_s$	$\nu_1$
Валентні асиметричні (рис. 5.10.2)	$\nu_{as}$	$\nu_3$
Деформаційні симетричні (рис. 5.10.3)	$\delta_s$	$\nu_2$

Найбільш інформативною є символіка нормальних коливань, яка базується на понятті симетрії коливань. Як уже зазначалося, нормальне коливання може бути базисом для незвідних представлень, тому за симетрією кожне нормальне коливання відповідає певному незвідному представленню точкової групи симетрії, до якої належить ця молекула.

Якщо коливання симетричне відносно головної осі (вісь обертання вищого порядку), то його позначають літерою  $A$ , а якщо воно антисиметричне щодо цієї осі, то для його позначення використовують літеру  $B$ . Літери  $E$  відповідають двічі вироджені коливання, а літери  $T$  – тричі вироджені коливання (у коливальній спектроскопії замість  $T$  часто використовують літеру  $F$ ). Нижні індекси 1 і 2 при цих літерах (наприклад,  $A_1$  або  $A_2$ ) свідчать про симетрію та антисиметрію щодо осі другого порядку, перпендикулярної до головної осі. Коли молекула має центр симетрії, то нижніми індексами  $g$  і  $u$  позначають або симетрію, або антисиметрію відносно цього елемента симетрії відповідно. Якщо коливання симетричне відносно горизонтальної площини симетрії, то його позначають одним штрихом, тоді як антисиметрію відносно цієї площини – двома штрихами [6].

Під час цього дотримуються певних правил:

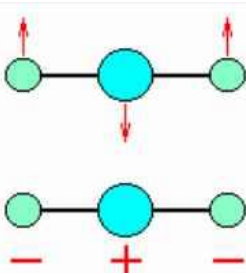
- якщо під час нормального коливання не втрачається жоден елемент симетрії молекули, то воно називається повносиметричним;
- якщо молекула має ряд елементів симетрії, то нормальні коливання поділяють на типи залежно від числа і характеру елементів симетрії, що під час цього зберігаються. Практично це можна зробити, виконуючи операції симетрії над стрілками, що показують зміщення атомів у молекулі під час нормального коливання.

Для точного віднесення коливання до певної симетрії виконують операцію під назвою нормально-координативний аналіз, або аналіз нормальних коливань. Після його проведення символи нормальних коливань молекули  $AB_2$  з прикладу 4 будуть мати вигляд:

- валентні симетричні  $\nu_1(A_1)$ ;
- деформаційні симетричні  $\nu_2(A_1)$ ;
- валентні асиметричні  $\nu_3(B_2)$ .

Зазвичай асиметричні валентні коливання відбуваються за більших хвильових чисел, ніж симетричні валентні коливання, а хвильові числа валентних коливань майже вдвічі перевищують частоти деформаційних коливань. Ще раз треба зазначити, що під час валентного коливання для збереження в молекулі положення центра мас відбувається невелика зміна валентного кута.

В ІЧ спектрах реальних молекул можлива ситуація, коли розраховане за формулою  $3N - 6(5)$  число нормальних коливань більше за число смуг поглинання. Так, у молекулі  $NH_3$  розраховане число нормальних коливань дорівнює шести, а у спектрі є чотири смуги. Подібна ситуація пояснюється наявністю вироджених коливань, у яких енергії коливальних переходів однакові. Якщо в молекулі є вісь власного обертання третього ( $C_3$ ) або ще вищого порядку, то вона має двічі вироджене нормальне коливання (тип симетрії E), а якщо є більш ніж одна вісь  $C_3$ , то вона може мати і тричі вироджене коливання [6].



У молекулі  $CO_2$  є безмежна кількість деформаційних коливань, які відрізняються лише напрямком коливань, що відбуваються перпендикулярно до осі молекули. Однак кожне з них можна розглядати, як два коливання, які відбуваються перпендикулярно одне до одного. Нормально-координативний аналіз передбачає виродження.

Окрім смуг поглинання, викликаних нормальними коливаннями, у ІЧ спектрі наявні інші смуги поглинання з низькою інтенсивністю. Серед них насамперед треба згадати обертони та комбінаційні смуги [6]:

– Якщо нормальне коливання  $\nu$ , то у спектрі можуть проявитись обумовлені ангармонічністю його **обертони**  $2\nu$ ,  $3\nu$  та ін., частота яких приблизно у 2, 3 та ін. разів вища за частоту основного коливання.

– Часто в коливальних спектрах спостерігаються смуги, частоти яких є сумою (сумарні частоти) чи різницею (різницеві частоти) частот основних коливань чи їх обертонів. **Сумарні частоти** виникають внаслідок абсорбції (поглинання) фотона одночасно на двох чи більше коливальних рівнях (збудження двох чи більше осциляторів одночасно):  $\nu_{\text{сум}} = \nu_1 + \nu_2$ . Комбінуватися можуть не лише основні частоти (нормальні коливання), але й їх обертони, наприклад:  $\nu_{\text{сум}} = \nu_1 + 2\nu_2$ .

– **Різницеві частоти** виникають під час абсорбції енергії одним осцилятором і одночасної емісії іншим. Енергія (і частота) поглинутого фотона дорівнює різниці енергій обох переходів:  $\nu_{\text{різн}} = \nu_1 - \nu_2$ .

– Резонанс Фермі спостерігається, якщо частота якогось нормального коливання (основного), є близькою до частоти якогось обертону чи сумарної частоти, тобто під час випадкового виродження відповідних рівнів. Ці два коливання взаємодіють між собою за типом квантово-механічного резонансу, який називають **резонансом Фермі**, і частота одного з них підвищується, тоді як частота іншого знижується. Хвильова функція, що описує нові коливання, виникає зі змішування хвильових функцій двох коливальних станів, наприклад, тону  $\nu_1$ , і обертону  $2\nu_2$ , що впливає з наближення гармонічного осцилятора. Неможливо сказати, що у спектрі одна смуга відповідає  $\nu_1$ , а інша  $2\nu_2$ , оскільки обидві обумовлені змішуванням  $\nu_1$  і  $2\nu_2$ . Взаємодія коливань пояснює також високу інтенсивність смуги, яка за відсутності взаємодії мала бути слабким обертоном  $2\nu_2$ . Інтенсивність основної смуги розподіляється між двома результуючими смугами, тому обидві смуги містять частину основного коливання й мають високу співрозмірну інтенсивність. Наявність резонансу Фермі іноді можна зареєструвати й у складних молекулах шляхом дослідження їх дейтерованих похідних або під час зйомки спектрів у різних розчинниках. Якщо частота одного із взаємодіючих коливань під час дейтерування або в іншому розчиннику зміниться, а частота другого коливання залишиться незмінною, то резонансу Фермі не буде. У такому разі два коливання перестануть бути еквівалентними, й від обертону  $2\nu_2$  буде слабка смуга (або навіть він зникне зі спектра), а друге коливання  $\nu_1$  буде мати високу інтенсивність [6].

Варто зазначити, що обертони та комбінаційні смуги не обов'язково наявні в реальному спектрі, а якщо і наявні, то їх інтенсивність дуже мала, порівняно з інтенсивністю нормальних коливань. Серед останніх інтенсивність валентних коливань суттєво вища за деформаційних. Відносну інтенсивність і деякі характеристики смуг вказують літерами: **С** – сильна; **СЕР** – середня; **СЛ** – слабка; **Ш** – широка; **В** – вузька; **ОБ** – обертон; **К** – комбінаційна; **Х** – характеристична. Проілюструвати причини виникнення смуг поглинання і їх віднесення можна на двох прикладах кутової молекули  $\text{SO}_2$  і лінійної  $\text{CO}_2$ .

**Приклад 5.** Зробіть віднесення смуг поглинання в ІЧ спектрі  $\text{SO}_2$ , якщо їх хвильові числа  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$  (інтенсивність): 519 (сер), 606 (сл), 1 151 (с), 1 361 (с), 1 871 (сл), 2 304 (сл), 2 499 (сл).

**Розв'язання.** Молекула  $\text{SO}_2$  кутова, і згідно з формулою  $3N - 6$ , число нормальних коливань дорівнює  $3 \cdot 3 - 6 = 3$ . До нормальних належать сильні та середні за інтенсивністю коливання:  $519 \text{ см}^{-1}$  (сер),  $1\ 151 \text{ см}^{-1}$  (с),  $1\ 361 \text{ см}^{-1}$  (с), і їх називають основними. Хвильове число деформаційних коливань найменше, і такому коливанню відповідає  $\nu_2 = 519 \text{ см}^{-1}$  (сер). Валентне асиметричне коливання має хвильове число  $\nu_3 = 1\ 361 \text{ см}^{-1}$  (с) більше, ніж симетричне  $\nu_1 = 1\ 151 \text{ см}^{-1}$  (с). Інші смуги поглинання мають низьку інтенсивність і можуть належати до комбінаційних або обертонів без резонансу Фермі. Аналіз показує, що смуга  $\nu = 2\ 304 \text{ см}^{-1}$  (сл) приблизно дорівнює  $2\nu_1 = 2 \cdot 1\ 151 = 2\ 302 \text{ см}^{-1}$  і буде обертоном валентного симетричного коливання  $2\nu_1$ , і його хвильове число можна вказати як  $2\ 304 \text{ см}^{-1}$  (сл об). Смуга поглинання  $\nu = 1\ 871 \text{ см}^{-1}$  (сл) належить до сумарної частоти  $\nu_2 + \nu_3$  ( $519 + 1\ 361 = 1\ 880 \text{ см}^{-1}$ ), смуга поглинання  $\nu = 2\ 499 \text{ см}^{-1}$  (сл) – до сумарної частоти  $\nu_1 + \nu_3$  ( $1\ 151 + 1\ 361 = 2\ 512 \text{ см}^{-1}$ ), а смуга поглинання  $\nu = 606 \text{ см}^{-1}$  (сл) – до різницевої частоти  $\nu_1 - \nu_2$  ( $1\ 151 - 519 = 632 \text{ см}^{-1}$ ).

Отже, в ІЧ спектрі  $\text{SO}_2$  фіксуються як наведені на рис. 5.10 основні коливання, так і обертони та комбінаційні коливання (табл. 5.3).

Таблиця 5.3 – Віднесення коливань в ІЧ спектрі  $\text{SO}_2$

$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Віднесення
519	$\nu_2$
606	$\nu_1 - \nu_2$
1 151	$\nu_1$
1 361	$\nu_3$
1 871	$\nu_2 + \nu_3$
2 305	$2\nu_1$
2 499	$\nu_1 + \nu_3$

**Приклад 6.** Зробіть віднесення смуг поглинання в коливальному спектрі  $\text{CO}_2$ , якщо їх хвильові числа  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$  (інтенсивність): 667 (сер), дублет 1 151 (с) і 1 388 (с), 2 349 (с).

**Розв'язання.** Молекула  $\text{CO}_2$  лінійна, і згідно з формулою  $3N - 5$ , число нормальних коливань дорівнює  $3 \cdot 3 - 5 = 4$ . Треба мати на увазі, що одне з нормальних коливань буде двічі виродженим, тому у спектрі треба очікувати тільки три інтенсивні смуги.

Як і у випадку  $\text{SO}_2$ , хвильове число деформаційних коливань найменше, і такому коливанню відповідає  $\nu_2 = 667 \text{ см}^{-1}$  (сер), а у валентних асиметричних коливань хвильове число найбільше  $\nu_3 = 2\ 349 \text{ см}^{-1}$  (с). В області  $1\ 300 \text{ см}^{-1}$  замість

очікуваної смуги валентного асиметричного коливання  $\nu_1$ , у спектрі є високоінтенсивний дублет  $1\ 151\ \text{см}^{-1}$  (с) і  $1\ 388\ \text{см}^{-1}$  (с), появу якого можна пояснити резонансом Фермі за участі обертона деформаційного  $2\nu_2$  і валентного асиметричного коливання  $\nu_1$ . Така ситуація виникла тому, що обертон  $2\nu_2$  ( $2 \cdot 667 = 1\ 334\ \text{см}^{-1}$ ) і основний тон  $\nu_1$  мають близьку частоту коливання і взаємодіють між собою по типу квантово-механічного резонансу. Інтенсивність основної смуги рівномірно розподіляється між смугами дублета й тому вони мають високу інтенсивність. Основні коливання  $\text{CO}_2$  наведено на рисунку 5.12 (знак «+» вказує на рух угору, а «-» – униз відносно площини зображення).

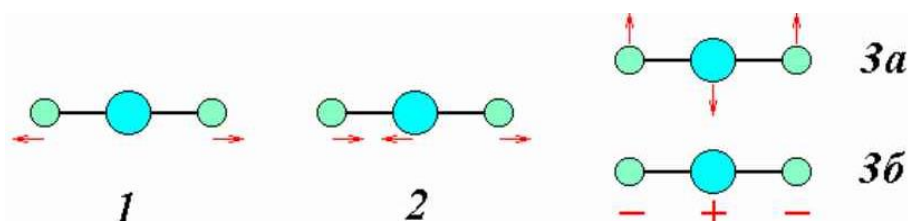


Рисунок 5.12 – Коливання молекули  $\text{CO}_2$ : 1 – валентне симетричне коливання  $\nu_1$ ;  
2 – валентне асиметричне коливання деформаційних коливань;  
3а, 3б – двічі вироджене деформаційне коливання  $\nu_2$

Наведені приклади ілюструють орієнтовне віднесення смуг поглинання, яке не враховує симетрії коливань. Останнє для простих молекул можна враховувати за умови більш точного віднесення коливань за допомогою методу нормально-координатного аналізу (аналіз нормальних коливань) [6].

### 5.7. Нормально-координативний аналіз і віднесення смуг

Для визначення числа нормальних коливань, їх типів симетрії й активності у спектрах ІЧ та КР використовують теорію груп. Нормально-координативний аналіз включає вирішення класичної механічної задачі для молекули, що коливається, за певного набору функції потенційної енергії. Електронна енергія та електронні хвильові функції молекули пов'язані секулярним детермінантом і секулярними рівняннями. Так само й коливальні енергії, коливальні хвильові функції та силові сталі пов'язані секулярним детермінантом і рядом секулярних рівнянь [6]:

$$\begin{pmatrix} F_{11} - G_{11}^{-1}\lambda & F_{12} - G_{12}^{-1}\lambda & \dots & F_{1n} - G_{1n}^{-1}\lambda \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{n1} - G_{n1}^{-1}\lambda & F_{n2} - G_{n2}^{-1}\lambda & \dots & F_{nn} - G_{nn}^{-1}\lambda \end{pmatrix}.$$

У загальному вигляді секулярний коливальний детермінант:  $|F - G^{-1}\lambda| = 0$ , де  $\lambda = 4\pi^2\nu^2$ , потенційна енергія коливань описується матричним елементом  $F$ , у якому є силові сталі, а кінетична енергія – матричним елементом  $G$ , у якому є

приведені маси. Якщо відомі маси атомів, відстані між атомами та кути між зв'язками, то потенційну енергію молекули можна точно розрахувати за формулами Вілсона, Децу і Кроса, і тоді єдиними невідомими у секулярному детермінанті є силові сталі, які можна визначити. Якщо помножити на  $G$  секулярний коливальний детермінант  $|F - G^{-1}\lambda| = 0$ , то маємо новий детермінант  $|FG - E\lambda| = 0$ , у якому  $E$  – одинична матриця, а  $\lambda$  – виключено з недиагональних елементів секулярного коливального детермінанта [6]:

$$\begin{pmatrix} G_{11} & \cdots & G_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ G_{n1} & & G_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{11} & \cdots & F_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ F_{n1} & & F_{nn} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & \cdots & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & 1 & & \\ 0 & & & & 1 \end{pmatrix} \lambda = 0.$$

Далі треба визначити  $n$  відомих значень  $F$ , що задовольняють це рівняння, де відомі як елементи  $G$ , так і  $\lambda$ . Проблема нормально-координатного аналізу для більшості молекул полягає в тому, що невідомих силових сталих більше, ніж відомих частот. Проте, якщо якась із силових сталих відома (характеристичне коливання за частотою), то з визначенням інших не виникає проблем.

Базисом для розрахунку коливань слугує сукупність внутрішніх координат молекули, виражених через  $3N - 6$  зміщень атомів,  $L$ . Три такі внутрішні координати, необхідні для опису нормальних коливань молекули води, показані на рис. 5.12, і належать до валентних та деформаційних [6].



Рисунок 5.12 – Внутрішні координати молекули  $H_2O$  [6]

Нормальне коливання є деякою комбінацією базисних координат внутрішніх зсувів, а з хвильової коливальної функції випливає, який вигляд має ця комбінація. У наведеному вище секулярному детермінанті  $F_{11}$  є силовою сталою валентного коливання зв'язку  $O-H$  уздовж координати  $L_{11}$ ;  $F_{22}$  – силова стала валентного коливання вздовж  $L_{22}$  і  $F_{\theta}$  пов'язана з вигином по  $L_{\theta}$ . Ці значення можна підставити в наведені вище матриці  $G$  і  $F$ , і тоді секулярні рівняння множать на матрицю базису  $L$  внутрішніх зсувів, тобто:  $|FG - E\lambda||L| = 0$ . Для води матриці  $G$  і  $F$  мають розмір  $3 \times 3$ , матриця  $L$  має розмір  $3 \times 1$  ( $|L_{11} L_{22} L_{\theta}|$ ). Матричне множення дає вклад базису (тобто внесок індивідуальних внутрішніх зміщень) у коливальну хвильову функцію нормального коливання, що відповідає якійсь частоті. Для молекули води ця операція призводить до хвильових функцій трьох нормальних коливань:

$$\Psi_1 = N \cdot L_0 + N'(L_{11} + L_{22}) \quad N \gg N';$$

$$\Psi_2 = N(L_{11} + L_{22}) + N'L_0;$$

$$\Psi_3 = 2^{-1/2}(L_{11} - L_{22}).$$

Перші дві хвильові функції мають симетрію  $A_1$ , а третя – симетрію  $B_1$ .

### 5.8. Симетрія молекулярних коливань і їх активність у спектрах ІЧ та КР

Нормальні коливання, число яких визначається за формулою  $3N - 6$  або  $3N - 5$  для лінійної молекули, можуть бути віднесені до різних незвідних представлень точкової групи молекули. Одночасово інформація дасть змогу визначити виродженість та число активних коливань у спектрі ІЧ та КР.

Має сенс ще раз згадати символи незвідних представлень (симетрій): символ  $A$  вказує на однократно вироджений стан, який є симетричним відносно головної осі; символ  $B$  вказує на однократно вироджений стан, який є антисиметричним щодо головної осі; символи  $E$  і  $T$  вказують на двічі і тричі вироджені стани відповідно; якщо молекула має центр симетрії, то нижній індекс  $g$  вказує на симетрію щодо цього центра, тоді як  $u$  вказує на антисиметрію щодо цього центра; верхні індекси  $'$  і  $''$  вказують на симетрію або антисиметрію щодо горизонтальної площини симетрії  $\sigma_h$ .

Процедуру *аналізу нормальних коливань* і їх віднесення можна розглянути на прикладі молекули аміаку  $NH_3$ :

1. *Визначають елементи симетрії молекули:* у  $NH_3$  це тотожність, дві осі  $C_3$ , три площини  $\sigma_v$ ;

2. *Класифікують молекулу за точковою групою й обирають таблицю характеристик:* у  $NH_3$  за схемою класифікації це точкова група  $C_{3v}$  з таблицею характеристик, наведеною нижче (табл. 5.4).

Таблиця 5.4 – Таблиця характеристик для точкової групи  $C_{3v}$  [13]

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	Базисні функції	
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$x, y, R_x, R_y$	$x^2 - y^2, xy, xz, yz$

3. Відомо, що атоми, які не рухаються під час виконання операцій симетрії, не дають вкладу у повне представлення. Тому *визначають число атомів, що не зміщуються під час виконання операцій симетрії* точкової групи: в  $NH_3$  у випадку тотожності не зміщуються всі чотири атоми; під час виконання операцій  $C_3$  не зміщується тільки один атом  $N$ , який лежить на осі  $C_3$  (вісь  $z$ ); під час виконання операцій  $\sigma_v$  не зміщуються два атоми  $N$  і один з  $H$ , які лежать у цій площині.

Число атомів, які не зміщуються, заносять у таблицю у стовпчик з відповідним елементом симетрії:

Процедури аналізу нормальних коливань	Класи операцій симетрії, $g = 6$		
	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Число незміщених атомів	4	1	2
Характер на один незміщений атом			
Слід повного (звідного) представлення			

4. Знаходять характер на один незміщений атом. Цю інформацію можна знайти у таблиці, в якій наведено внесок для можливих операцій симетрії:

Операція	Внесок	Операція	Внесок
E	3	$\sigma$	1
$C_2$	-1	I	-3
$C_3$	0	$S_3$	-2
$C_4$	1	$S_4$	-1
$C_6$	2	$S_6$	0

Характер на один незміщений атом можна знайти також по-іншому (не з таблиці). Для кожної операції дістають суму характерів за умови базисних функцій  $x$ ,  $y$  і  $z$ , що відповідає сліду матриці цієї операції. Наприклад, для  $C_2$  (вісь  $z$ ) під час виконання операції у координат  $x$  і  $y$  змінюється знак (по  $-1$ ), а у координат  $z$  – ні ( $+1$ ), сума  $-1 - 1 + 1 = -1$ . Це дає ці ж характери, що і в вищезгаданій таблиці. Потрібне число внесків заносять у таблицю:

Процедури аналізу нормальних коливань	Класи операцій симетрії, $h = 6$		
	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Число незміщених атомів	4	1	2
Характер на один незміщений атом	3	0	1
Слід повного (звідного) представлення			

5. Далі треба знайти слід повного представлення. Вклад у слід повного представлення знаходять як добуток числа атомів, що не змінюють своє положення під час виконання операції симетрії на внесок на один атом, що не змінює своє положення. Добуток вносять у нижній рядок таблиці:

Процедури аналізу нормальних коливань	Класи операцій симетрії, $h = 6$		
	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Число незміщених атомів	4	1	2
Характер на один незміщений атом	3	0	1
Слід повного (звідного) представлення	12	0	2

Отже, слід повного представлення для молекули  $NH_3$ :  $\chi_T(R) = [12 \ 0 \ 2]$ .

6. Одержане повне представлення розкладають і знаходять вклад окремих незвідних представлень  $n^i$  у повне представлення для молекули  $\text{NH}_3$ . Для визначення незвідних представлень  $n^i$  скористаємося формулою  $n^i = 1 / h \sum g \cdot \chi_i(R) \cdot \chi_T(R)$ , де  $n^i$  – вклад  $i$ -го незвідного представлення у повне представлення;  $h$  – порядок групи, який визначається загальним числом операцій симетрії групи;  $g$  – порядок класу, який дорівнює числу елементів у класі симетрії  $R$ ;  $\chi_i(R)$  – характер незвідного представлення для класу  $R$  (числа у таблиці характерів),  $\chi_T(R)$  – характер звідного представлення для класу  $R$ :

$$n^{A_1} = \frac{1}{6}[g \cdot \chi_{A_1}(E) \cdot \chi_T(E) + g \cdot \chi_{A_1}(C_3) \cdot \chi_T(C_3) + g \cdot \chi_{A_1}(\sigma_v) \cdot \chi_T(\sigma_v)] = \\ = \frac{1}{6}[1 \cdot 1 \cdot 12 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 2] = 3;$$

$$n^{A_2} = \frac{1}{6}[g \cdot \chi_{A_2}(E) \cdot \chi_T(E) + g \cdot \chi_{A_2}(C_3) \cdot \chi_T(C_3) + g \cdot \chi_{A_2}(\sigma_v) \cdot \chi_T(\sigma_v)] = \\ = \frac{1}{6}[1 \cdot 1 \cdot 12 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot 2] = 1;$$

$$n^E = \frac{1}{6}[g \cdot \chi_E(E) \cdot \chi_T(E) + g \cdot \chi_E(C_3) \cdot \chi_T(C_3) + g \cdot \chi_E(\sigma_v) \cdot \chi_T(\sigma_v)] = \\ = \frac{1}{6}[1 \cdot 2 \cdot 12 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot 2] = 4.$$

Одержана комбінація незвідних представлень фактично є набором усіх ступенів свободи молекули ( $3N = 3 \cdot 4 = 12$ , де  $N$  – число атомів молекули  $\text{NH}_3$ ). Водночас треба мати на увазі, що незвідні представлення симетрії  $N^E$  є двічі виродженими і враховуються, як дві.

7. Для отримання загальної кількості коливань необхідно з повного представлення відняти незвідні представлення, які відповідають обертанню навколо осей координат і трансляційному руху:  $(x, y, z)$ , і ті, які відповідають  $(R_x, R_y, R_z)$ . Поступальний рух уздовж осі  $(x, y)$  може бути зображений вектором, що лежить на цій осі, і згідно з таблицею характерів  $C_{3v}$ , належить до типу  $E$ . Аналогічно поступальний рух уздовж осей  $z$  відноситься до симетрії  $A_1$ . Обертання навколо осі  $z$  позначається символом  $R_z$  і належать до типу  $A_2$ , а обертання навколо осей  $x, y$  і  $z$  позначають символами  $(R_x, R_y)$ , і відповідно вони належать до типу  $E$ . Ці шість ступенів свободи (1 у  $A_1$ , 1 у  $A_2$ , 2 у двічі вироджених  $E$ ) віднімають з незвідних представлень усіх ступенів свободи, що призводить до  $2A_1 + 2E$  незвідних представлень коливань, що і передбачено правилом  $3N - 6$ . До них належать валентні та деформаційні симетричні та асиметричні коливання (рис. 7.13).

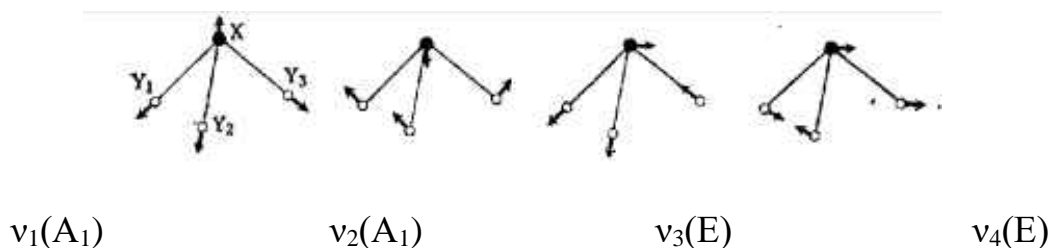


Рисунок 5.13 – Валентні й деформаційні симетричні й асиметричні коливання [15]

8. Далі визначають, які з одержаних нормальних коливань будуть активними у ІЧ спектрі, а які – у спектрі КР:

– *нормальне коливання буде активним у спектрі ІЧ, якщо за симетрією воно відповідає незвідному представленню базисної функції  $x$ ,  $y$  чи  $z$  у таблиці характерів;*

– *нормальне коливання буде активним у спектрі КР, якщо за симетрією воно відповідає незвідному представленню квадратичної базисної функції  $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$ ,  $xy$ ,  $xz$  чи  $yz$  (поляризовані лінії відповідають нормальному коливанню типу  $A_1$ , решта – деполаризовані з симетрією не  $A_1$ ).*

Для того, щоб відбувся основний перехід під час поглинання електромагнітного випромінювання в інфрачервоному діапазоні, один із трьох інтегралів  $\int \Psi \mu(x) \Psi^* dt$ ;  $\int \Psi \mu(y) \Psi^* dt$ ;  $\int \Psi \mu(z) \Psi^* dt$  повинен бути відмінний від нуля, тобто належати до типу  $A_1$ . Оператори  $\mu(x)$ ,  $\mu(y)$  і  $\mu(z)$  відповідають орієнтації вектора напруженості електричного поля щодо декартової молекулярної системи координат. Оскільки всі коливальні хвильові функції основного стану  $\Psi$  належать до типу  $A_1$ , це рівнозначно існуванню компоненти оператора диполя переходу  $\mu(x)$ ,  $\mu(y)$  і  $\mu(z)$  тієї ж самої симетрії, що і  $\Psi^*$ , в якій повний коливальний збуджений стан для основного переходу має ту ж симетрію, що і збуджене нормальне коливання. Тому основне коливання активне в ІЧ спектрі, якщо збуджене нормальне коливання належить до одного з незвідних представлень, відповідних векторам  $x$ ,  $y$  і  $z$  у таблиці характерів.

Для того, щоб коливання було активним у спектрі КР, необхідно, щоб один з інтегралів типу  $\int \Psi P(n^2) \Psi^* dt$  або  $\int \Psi P(nm) \Psi^* dt$  був відмінний від нуля, тобто підінтегральний вираз відносився до типу  $A_1$ . Оператор  $P$  є однією з квадратичних форм векторів  $x$ ,  $y$  і  $z$  (тобто  $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$ ,  $xy$ ,  $yz$ ,  $zx$ ) у простому вигляді або у вигляді комбінації (наприклад,  $x^2 - y^2$ ). Симетрії цих функцій вказані в таблицях характерів навпроти їх незвідних представлень. Оскільки квадратичні форми є компонентами тензора поляризованості, то основний перехід активний у спектрі КР, якщо відповідне нормальне коливання належить до того ж незвідного представлення, що і одна або кілька компонентів тензора поляризованості.

Отже, у молекули  $NH_3$  маємо 4 нормальні коливання  $2A_1 + 2E$ , 2 з яких є двічі виродженими. Всі вони є активними в ІЧ спектрі ( $A_1$  відповідає симетрії базисної функції  $z$ , а  $E$  –  $x$ ,  $y$ ). Усі ці 4 нормальні коливання також активні у спектрі КР ( $A_1$  відповідає симетрії базисної функції  $z^2$ , а  $E$  –  $xz$ ,  $zy$ ). У спектрі КР є дві поляризовані лінії ( $A_1$ ) і дві деполаризовані ( $E$ ).

8. Крім смуг, що у коливальному спектрі відповідають кількості нормальних коливань молекули, можлива поява ряду низькоінтенсивних смуг, які ускладнюють розшифрування спектра і відповідають обертонам та комбінаційним смугам:

1. *Обертони.* Якщо нормальне коливання  $\nu$ , то у спектрі може проявитись його обертоном  $2\nu$ , частота якого приблизно в 2 рази більша за частоту основного

коливання. Симетрію обертопу визначають добутком незвідного представлення ( $\chi$ ), що відповідає добутку основного коливання самого на себе:  $\chi(2\nu) = \chi(\nu) \cdot \chi(\nu) = \chi(\nu)$ . Якщо симетрія обертопу співпадає з симетрією векторів  $x$ ,  $y$  чи  $z$ , то він є активним в ІЧ спектрі, а якщо симетрія обертопу співпадає з симетрією квадратів ( $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$ ) чи добутків ( $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$ ), то він є  $2\nu_2$ , нормальне коливання симетрії  $A_2$  неактивне в ІЧ спектрі, однак його перший обертон завдяки  $A_2 \cdot A_2 = A_1$  буде активним, бо його симетрія відповідає  $A_1$ . Це може призвести до появи смуги в ІЧ спектрі, хоч і малоінтенсивної.

2. *Сумарні частоти.* Часто в коливальних спектрах спостерігаються смуги, частоти яких є сумою (сумарні частоти) чи різницею (різницеві частоти) частот основних коливань чи їх обертонів. Сумарні частоти виникають внаслідок поглинання фотона одночасово на двох коливальних рівнях  $\nu_{\text{сум}} = \nu_1 + \nu_2$ . Симетрію відповідних коливань визначають так:  $\chi(\nu_{\text{сум}}) = \chi(\nu_1) \cdot \chi(\nu_2)$ . Аналогічно, як і в попередніх випадках, симетрія сумарних частот  $\chi(\nu_{\text{сум}})$  визначає можливість їх утворення й активність у спектрах ІЧ та КР.

3. *Різницеві частоти* виникають під час поглинання енергії одним осцилятором і одночасної емісії іншим. Частота поглинутого фотона дорівнює різниці частот обох переходів:  $\nu_{\text{різн}} = \nu_1 - \nu_2$ . Симетрію різницевого коливання та його активність у спектрах ІЧ та КР також визначають добутком незвідних представлень:  $\chi(\nu_{\text{різн}}) = \chi(\nu_1) \cdot \chi(\nu_2)$ .

4. *Резонанс Фермі.* Резонанс Фермі спостерігається, якщо частота якогось основного коливання є близькою до частоти якогось обертопу чи сумарної частоти. Внаслідок резонансу обидві частоти зміщуються в різні сторони одна від іншої, і водночас менш інтенсивна смуга (обертон) отримує інтенсивність від більш інтенсивної смуги (основне коливання). В результаті обидва компоненти такого дублета стають співмірними за інтенсивністю. Для резонансу Фермі необхідно, щоб коливання, які взаємодіють, мали один і той самий тип симетрії. Наприклад, якщо обертон  $2\nu_2$  вступає в резонанс Фермі з основним коливанням  $\nu_1$ , то  $2\nu_2$  повинен мати таке саме незвідне представлення, що і незвідне представлення  $\nu_1$ . Активність смуг резонансу Фермі у спектрах ІЧ та КР визначається так, як і у випадку сумарних або різницевих [6].

## 5.9. Спектроскопія комбінаційного розсіювання

В основі спектроскопії координаційного розсіювання лежить взаємодія молекули з випромінюванням, для якого енергія фотона не дорівнює різниці енергій коливальних рівнів, що можливо під час розсіювання електромагнітного випромінювання. Під час взаємодії з електричним складником випромінювання в молекулі виникає індукований дипольний момент:  $\mu_{\text{інд}} = \alpha \cdot E_0 \cdot \cos(2\pi \cdot \nu_0 t)$ , де  $E_0$  – амплітуда (максимальне значення) напруженості електричного поля,  $\nu_0$  – частота випромінювання,  $t$  – час,  $\alpha$  – поляризованість молекули (здатність до

поляризації). У розсіяному світлі разом із релєївськими фотонами ( $h\nu_0$ ) повинні бути і фотони з частотою, що відрізняються від частоти «падаючого» випромінювання ( $\nu_0$ ), а саме:  $\nu = \nu_0 \pm \nu_{\text{кол.пер.}}$  (комбінаційне розсіювання), де  $\nu_{\text{кол.пер.}}$  – частота, що відповідає коливальному переходу. Під час коливання періодично змінюється структура ядерного скелета молекули і, як наслідок, змінюється й сила взаємодії зовнішніх електронів з ядрами – тобто змінюється поляризованість молекули.

Для двоатомної молекули з однією нормальною координатою ( $q$ ) в наближенні гармонічного осцилятора  $\alpha = \alpha_0 + (d\alpha / dq)_{q=0} \cdot Q \cdot (\cos(2\pi\nu_0 t))$ , де  $\nu$  – частота нормального коливання, а  $Q$  з частотою  $\nu_0$  – його амплітуда, поляризованість молекули ( $\alpha$ ) під час коливання змінюється з частотою цього коливання, якщо  $(d\alpha / dq)_{q=0} \neq 0$ . Після підстановки у рівняння  $\mu_{\text{інд}} = \alpha \cdot E_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t)$  і ряду перетворень одержуємо кінцеве рівняння для дипольного моменту  $\mu_{\text{інд}}$ :

$$\mu_{\text{інд}} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + 1/2(d\alpha / dq)_{q=0} \cdot Q E_0 [\cos(2\pi\nu_0 - \nu)t] + 1/2(d\alpha / dq)_{q=0} \cdot Q E_0 [\cos(2\pi\nu_0 + \nu)t].$$

Молекула під час дії зовнішнього електромагнітного випромінювання розсіює у простір фотони трьох видів:  $\nu_0$ ,  $(\nu_0 - \nu)$  і  $(\nu_0 + \nu)$ , більша частка яких має частоту  $\nu_0$ , таку ж, як частота поляризуючого випромінювання (рис. 5.14).

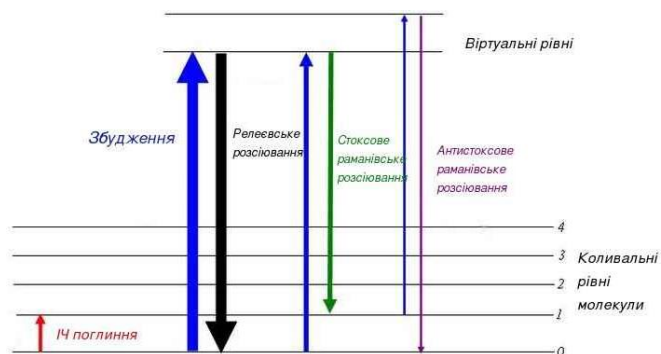


Рисунок 5.14 – Варіанти розсіювання фотонів під час дії зовнішнього випромінювання [16]

Молекула в незбудженому стані знаходиться на основному нижньому рівні, під час підвищення енергії системи ( $h\nu_0$ ) до нестабільного стану індукує поляризацію хімічних груп, поляризований стан не є істинним енергетичним станом і називається «віртуальним станом». Вимогами до поляризуючого випромінювання є [6]:

- 1)  $\nu_{\text{кол}} \ll \nu_0$  – частота, що відповідає коливальному переходу, повинна бути значно меншою за частоту поляризуючого випромінювання;
- 2)  $\nu_{\text{кол}} \ll \nu_{\text{ел}}$  – частота, що відповідає коливальному переходу, повинна бути значно меншою за частоту електронного переходу;

3)  $\nu_{\text{кол}} \ll \nu_{\text{ел}} - \nu_0$  – частота, що відповідає коливальному переходу, повинна бути значно меншою за різницю частот електронного переходу та поляризуючого випромінювання.

Як релєївське, так і комбінаційне розсіювання світла є відносно неефективними процесами. У вигляді релєївського розсіювання проявляється тільки приблизно  $10^{-3}$  інтенсивності падаючого світла, і тільки приблизно  $10^{-6}$  – у вигляді комбінаційного розсіювання. Тому експерименти з розсіюванням світла вимагають дуже інтенсивних джерел випромінювання. Враховуючи, що  $\nu_{\text{ел}} \geq 30\,000\text{ см}^{-1}$  і  $\nu_{\text{кол}} \approx 1\,000\text{ см}^{-1}$ , частота поляризуючого випромінювання повинна бути  $\approx 25\,000\text{ см}^{-1}$ , то необхідну інтенсивність забезпечують лазери ( $\sim 100$  мВт на  $\sim 1$  Вт енергії), що дають хороші спектри навіть за дуже маленьких зразків.

Релаксація з віртуального стану може відбуватися трьома способами [6]:

– до основного стану (переважно) відбувається майже негайно і буде **релєївським розсіюванням** з частотою  $\nu_0$ ;

– релаксація на першому коливальному рівні з частотою меншою за частоту падаючої хвилі, називається **стоксовим розсіюванням** (зсувом Стокса–Рамана) з частотою  $(\nu_0 - \nu)$ , за якої частина енергії поглинутого фотона йде на збудження коливань у молекулі;

– випромінювання, яке з’являється під час переходу на основний енергетичний рівень молекул, що від початку перебували у збудженому стані на частоті, більшій за частоту падаючої хвилі, називається **антистоксовим розсіюванням** (зсувом анти-Стокса–Рамана) з частотою  $(\nu_0 + \nu)$ . Під час антистоксового випромінювання молекула віддає електромагнітному полю енергію свого коливання.

Стоксівські лінії приблизно у 1 000 разів менш інтенсивні, порівняно з релєївськими, якщо згадати, що у вигляді релєївського розсіювання проявляється приблизно  $10^{-3}$  інтенсивності падаючого світла, тоді як у вигляді комбінаційного розсіювання тільки приблизно  $10^{-6}$ . Оскільки за звичайних умов заселеність збуджених коливальних рівнів молекули незначна, то ймовірність взаємодії відповідних молекул з поляризуючим випромінюванням є значно нижча, порівняно з молекулами в основному коливальному стані. Тому інтенсивність антистоксових ліній значно менша за стоксових, і зазвичай вимірюють переважно стоксове розсіювання (рис. 5.15).

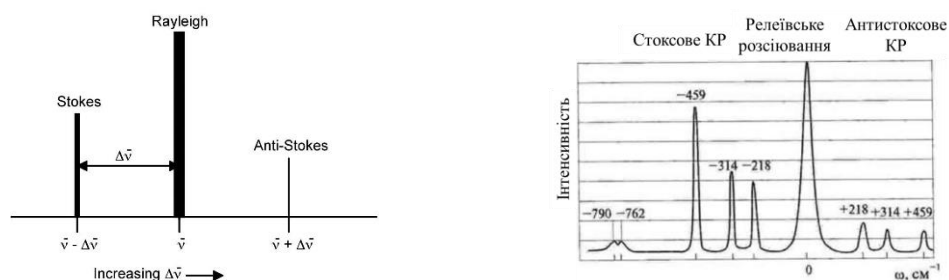


Рисунок 5.15 – Інтенсивність ліній у спектрі КР [17]

Щоб нормальне коливання проявилось у спектрі КР, треба, щоб під час коливання змінювалася поляризованість молекули ( $\alpha$ ):  $\alpha = \alpha_0 + (d\alpha / dq)_{q=0} \cdot Q \cdot (\cos(2\pi\nu_0 t))$ , тобто величина  $(d\alpha / dq)_{q=0}$  повинна бути відмінною від 0:  $(d\alpha / dq)_{q=0} \neq 0$ . Поляризованість  $\alpha$  є величиною тензоровою, тобто це набір векторів, що виходять з однієї точки. Графічно тензор можна представити еліпсоїдом, поверхню якого формують кінці цих векторів. Активними у спектрі КР є ті нормальні коливання, в процесі яких змінюється хоча б один складник тензора поляризованості. Можна згадати, що в ІЧ спектрі активними є ті коливання, за яких змінюється дипольний момент ( $\mu$ ) молекули, тоді як для КР під час коливання повинна змінюватись її поляризованість ( $\alpha$ ). Тому деякі коливання, які неактивні в ІЧ, проявляються у спектрі КР, і навпаки [6].

Наприклад, для лінійної молекули  $\text{CO}_2$  точкової групи  $D_{\infty h}$  половина смуг, що відповідають нормальним коливанням, активні в ІЧ спектрі, а половина активна у спектрі КР (рис. 5.16).

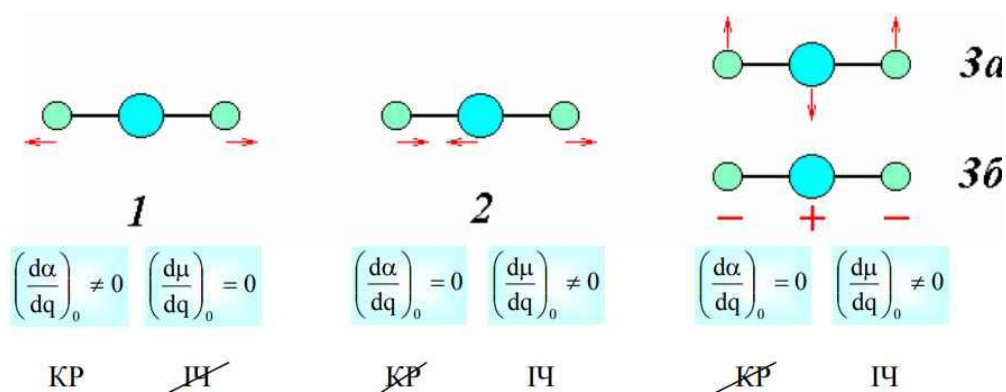


Рисунок 5.16 – Коливання лінійної молекули  $\text{CO}_2$  активні у спектрах ІЧ і КР [13]

### 5.10. Концепція групових коливань і їх недоліки

Інтерпретація коливальних спектрів аналізом нормальних коливань за симетрією дає достатню інформацію про будову лише відносно простих молекул, тоді як для складних молекул повний аналіз нормальних коливань часто неможливий. У практиці досліджень будови складних молекул частіше користуються концепцією структурно-групового аналізу (або концепцією групових коливань). Ідея про те, що у спектрі складної молекули є смуги поглинання різних функціональних груп, або функціональним групам можна приписувати певні смуги, що спостерігаються, називається **концепцією групових коливань**. Цей підхід виник із експериментального спостереження, що багато функціональних груп поглинають у вузькій області спектра незалежно від будови молекули, в яку ці групи входять. Саме у такому випадку теорія групових коливань може бути використана для розшифровки спектрів. Вона заснована на тому, що *угруповання атомів коливаються у*

вузькому частотному інтервалі, мало залежать від решти молекули й називаються **характеристичними коливаннями**. Незважаючи на те, що нормальне коливання – це синхронне коливання усіх атомних ядер молекули з однаковою частотою, окремі нормальні коливання значною мірою локалізовані на певних зв'язках, групах чи структурних фрагментах. Під час таких нормальних коливань амплітуди відхилень ядер цих груп значно відрізняються (порівняно з рештою молекули). Водночас спостережувані частоти (смуги у спектрі), як уже вказано вище, вважаються груповими чи характеристичними частотами [6].

Якісно оцінити характеристичність коливань можна за допомогою напівемпіричних правил:

– Якщо маси атомів групи сильно відрізняються від мас атомів решти молекули, то коливання характеристичні за частотою і інтенсивністю. Тобто характеристичність проявляється для фрагментів молекули, які суттєво відрізняються від інших за приведеною масою ( $\mu$ ). У наближенні гармонічного осцилятора  $\tilde{\nu} = (\mathbf{k} / \mu)^{1/2} / 2\pi\mathbf{c}$  ( $\text{см}^{-1}$ ), де  $\mu = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$  – приведена маса, яка сильно впливає на хвильове число ( $\tilde{\nu}$ ), навіть якщо силові сталі ( $\mathbf{k}$ ) зв'язку А–В мало відрізняються.

– Якщо енергія зв'язків групи сильно відрізняється від енергії інших зв'язків молекули, то коливання характерні за частотою. Такі енергії зв'язків повинні сильно відрізнятися за силовими сталими. В наближенні гармонічного осцилятора  $\mathbf{k} = 4\pi^2\mathbf{c}^2\tilde{\nu}^2\mu$ , де  $\mathbf{k}$  – силова стала зв'язку, може сильно впливати на хвильове число ( $\tilde{\nu}$ ), навіть якщо приведені маси мало відрізняються.

– Якщо коливання групи й решти молекули взаємно перпендикулярні або розділені нерухомим мостом, то коливання характерні за частотою й інтенсивністю (якщо немає резонансу).

Треба вказати на обмеження, що накладаються на концепцію групових коливань, і які можуть допомогти розпізнати некоректну інтерпретацію інфрачервоних спектрів. Концепція групових коливань передбачає, що коливання характеристичних груп відносно не залежать від коливання решти молекули, що неможливо, якщо центр мас залишається непорушним, адже всі ядра молекули повинні синхронно брати участь у її гармонічних коливаннях, які виявляються в нормальних коливаннях. Концепція групових коливань є прийнятною в тому випадку, якщо хвильова функція нормального коливання залежить переважно (на 80–90 %) від внутрішнього зміщення, в якому бере участь ця група, тобто групове коливання є основною координатою внутрішнього зміщення. Це буде відбуватися в тому випадку, коли властивості симетрії молекули обмежують можливості комбінації координат внутрішніх зсувів групи з координатами інших внутрішніх зсувів [6].

Треба враховувати, що поліатомній функціональній групі може відповідати декілька характеристичних частот, які виникають внаслідок різних коливань атомів

цієї групи. Під час аналізу коливальних спектрів потрібно знаходити всі можливі частоти цієї групи, співвідношення їх інтенсивностей, враховувати оточення групи та її локальну симетрію, що дуже часто не вдається зробити. Так, аніон  $\text{WO}_4^{2-}$  в острівних ортовольфраматах зберігає тетраедричне оточення атома Вольфраму атомами Оксигену й локальну симетрію  $T_d$ , тоді як у блочних ортовольфраматах оточення атома Вольфраму атомами Оксигену октаедричне й локальна симетрія  $O_h$ . Отже,  $\text{WO}_4^{2-}$  є характеристичним тільки у випадку острівних ортовольфраматів і має по дві смуги у спектрах ІЧ і КР.

Якщо атоми молекули мають приблизно однакову масу і пов'язані між собою зв'язками порівнянної довжини (наприклад, одинарними зв'язками, як у  $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ ), всі нормальні коливання будуть сумішами координат кількох внутрішніх зміщень. Наприклад, у спектрі  $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$  неможливо знайти смугу валентного коливання  $\text{B-N}$ , оскільки відсутнє нормальне коливання, що відповідає переважно цьому виду руху. У такому разі кажуть, що різні групові коливання взаємодіють. Цей термін просто позначає ситуацію, за якої для опису нормального коливання, що відповідає даній смузі поглинання, дуже груба концепція групових коливань не застосовується [6].

### 5.11. Застосування коливальної спектроскопії

Найчастіше вимірювання в інфрачервоній області охоплюють діапазон від 5 000 до 250  $\text{cm}^{-1}$ , причому лімітуючим фактором виявляється решітка ІЧ спектрометра. Решітка виділяє з поліхроматичного випромінювання монохроматичне, і тому можна вимірювати величину поглинання зі зміною довжини хвилі [6].

Кювету для зразка рідини зазвичай виготовляють із  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{BaF}_2$  або  $\text{TlCl}$ . Для роботи з розчинниками (подібними до води), які можуть розчинити, наприклад, хлорид натрію, кювети виготовляють зі спеціального оптичного матеріалу іртрану 2 (Irtran 2), в основі якого  $\text{ZnS}$ . Тверді зразки вивчають у вигляді суспензій або в нуйолі (парафінова олія). Для приготування суспензії зразок подрібнюють до часток дуже невеликого розміру і потім додають олію або інший агент, що суспендує, до отримання пасти. Цю пасту наносять тонким шаром між пластинками із  $\text{NaCl}$ . Також тверді зразки часто досліджують у вигляді таблеток у матриці з  $\text{KBr}$ . Досліджувану речовину та  $\text{KBr}$  ретельно перемішують, подрібнюють та пресують у правильний диск. Необхідно враховувати, що під час подрібнення або пресування таблеток можливі реакції аніонного обміну з бромід-іонами, або інші реакції.

Коливальні спектри реєструють за допомогою промислових класичних приладів – спектрометрів ІЧ і КР, основними частинами яких є [6]:

- джерело безперервного теплового випромінювання;
- монохроматор (призма і дифракційна решітка);
- неселективний приймач випромінювання.

Кювету з речовиною поміщають перед вхідною щілиною. Результиуючий спектр являє собою графік залежності оптичної густини зразка (або відсотка пропускання) від хвильового числа (рис. 5.17).

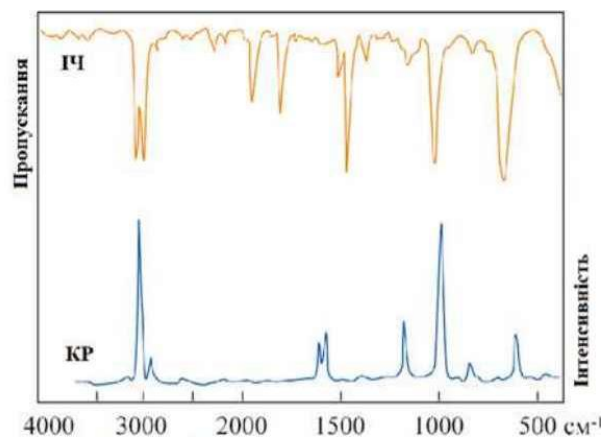


Рисунок 5.17 – спектри ІЧ і КР бензену

У Фур'є-спектрометрах відсутні вхідна і вихідна щілини, а основний елемент – інтерферометр. Потік випромінювання від джерела ділиться на два промені, які проходять через зразок та інтерферують. Початковий сигнал залежить від енергії джерела випромінювання й від поглинання зразка та має вигляд суми великого числа гармонічних складників.

Для отримання спектра у звичайній формі проводиться відповідне Фур'є-перетворення за допомогою вбудованої ЕОМ. У Фур'є-спектрометрах подолані недоліки класичних приладів (високе відношення сигнал : шум, можливість роботи в широкому діапазоні довжин хвиль без зміни диспергуючого елемента, швидка (за секунди і частки секунд) реєстрація спектра, висока роздільна здатність (до  $0,001 \text{ cm}^{-1}$ ). На рис. 5.18 наведено вигляд типових спектрометрів з Фур'є-перетворювачами.

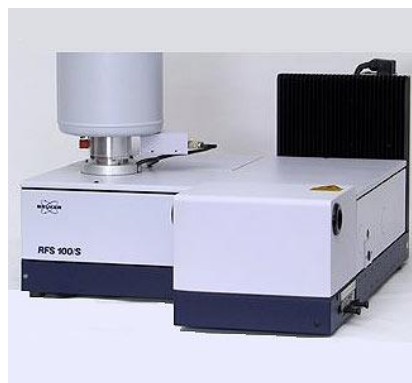


Рисунок 5.18 – Спектрометри з Фур'є-перетворювачами: зліва ІЧ спектрометр [18]; справа спектрометр КР [19]

Серед сфер застосування ІЧ спектроскопії можна насамперед перерахувати такі [6]:

- встановлення ідентичності, наприклад, порівняння спектра досліджуваної речовини з відомими зразками, які повинні мати тотожні спектри;
- дослідження будови – встановлення у спектрі досліджуваної речовини смуг поглинання функціональних груп;
- визначення чистоти: наявність «сторонніх» піків у спектрі досліджуваної речовини свідчить про наявність домішок;
- кількісний аналіз: інтенсивність поглинання в певних частинах спектра пропорційна концентрації речовини;
- вивчення координації та зміни симетрії під час координації;
- вивчення внутрішніх і міжмолекулярних взаємодій.

Деякі з перерахованих сфер застосування можна розглянути детальніше. Згідно з концепцією структурно-групового аналізу, в молекулі виділяють окремі фрагменти, зв'язки (функціональні групи) і коливання атомів цих груп вважають характеристичними, тобто приписують їм певну смугу (частоту) у спектрі. Функціональній групі може відповідати декілька характеристичних частот, що відповідають різним коливанням атомів цієї групи. Під час аналізу коливальних спектрів потрібно знаходити всі можливі частоти цієї групи, співвідношення їх інтенсивностей, враховувати оточення групи та її локальну симетрію. Тому аналіз спектрів у процесі ідентифікації повинен бути комплексним і включати пошук усіх характеристичних частот, які відповідають цільовій структурі молекули. Якщо атоми в молекулі є близькими за масою і сполучені одинарними зв'язками приблизно однакової «міцності», то амплітуди їх відхилень під час коливань відрізняються незначно. Виділити групові частоти неможливо, і для таких систем є поняття «скелетні коливання».

Для функціональних груп, особливо органічних, у довідниках можна знайти інформацію (деяку наведено в додатку) про діапазон характеристичної частоти в  $\text{см}^{-1}$  (рис. 5.19), тип коливання та відносну інтенсивність. Найбільш характеристичні смуги (які легко ідентифікувати) розташовуються на ділянці  $4\,000\text{--}1\,500\ \text{см}^{-1}$ . У діапазоні  $1\,500\text{--}700\ \text{см}^{-1}$  форма спектрів ускладнена, виокремити групові смуги важко, бо там є багато інтенсивних нехарактеристичних смуг, форма й положення яких дуже індивідуальні для кожної сполуки. Тому діапазон  $1\,500\text{--}700\ \text{см}^{-1}$  часто називають «ділянка відбитків пальців». Цю ділянку використовують під час ідентифікації речовини, а також для підтвердження наявності груп із високо-частотними коливаннями, як додатковий доказ [14].

Розроблено певний *порядок виконання аналізу ІЧ спектрів органічної сполуки* [14]:

1. Якщо немає жодної інформації про структуру речовини, то аналіз ІЧ спектру розпочинають з ділянки  $>1\,500\ \text{см}^{-1}$ , де проявляються групові частоти.

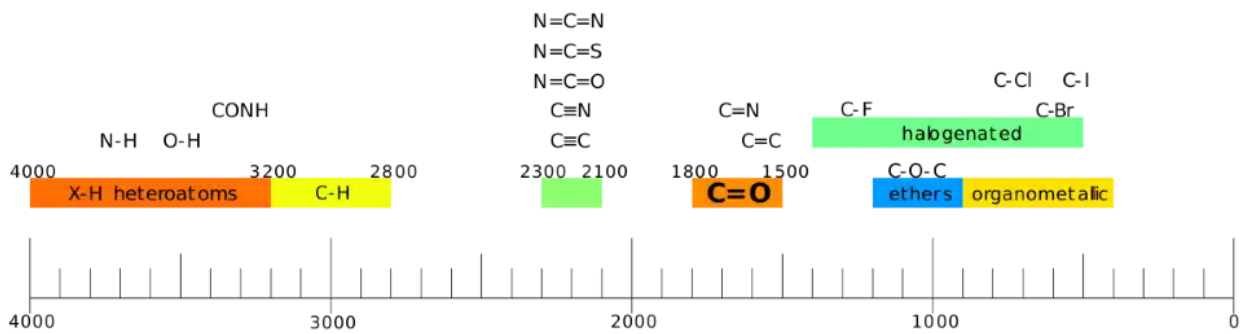


Рисунок 5.19 – Діапазон характеристичних частот коливань функціональних груп

2. Як вихідний репер (опорна смуга) для початкової орієнтації використовують групу інтенсивних смуг  $\nu_{\text{C-H}}$  алкільних груп (3 000–2 800  $\text{cm}^{-1}$ ). Відсутність смуг на цій ділянці вказує на відсутність  $\text{C}^{\text{sp}^3}\text{-H}$  груп – доволі рідкісний випадок.

3. Далі розглядають ділянку 3 100–3 000  $\text{cm}^{-1}$  – там є смуги валентних коливань  $=\text{C-H}$ ,  $=\text{CH}_2$  і  $\text{Ar-H}$ , а також циклопропану.

4. На ділянці 3 700–3 100  $\text{cm}^{-1}$  є такі смуги:  $\nu_{=\text{C-H}} \approx 3\,300\ \text{cm}^{-1}$  (алкіни з кінцевим потрійним зв'язком)  $\nu_{\text{O-H}} \approx 3\,650\text{--}3\,500\ \text{cm}^{-1}$  (викликає появу іншої широкій смуги, яка може простягатись аж до 2 500  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{N-H}} \approx 3\,520\text{--}3\,250\ \text{cm}^{-1}$  (для первинних амінів ця смуга розщеплюється і дає два близько розташовані піки).

5. Далі розглядають ділянку 2 800–2 500  $\text{cm}^{-1}$ . Тут проявляються валентні коливання метоксильної групи  $\text{O-CH}_3$ , метил- і диметиламіногруп  $-\text{NH-CH}_3$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , альдегідного  $\text{C-H}$  зв'язку й  $\text{S-H}$  меркаптосполук.

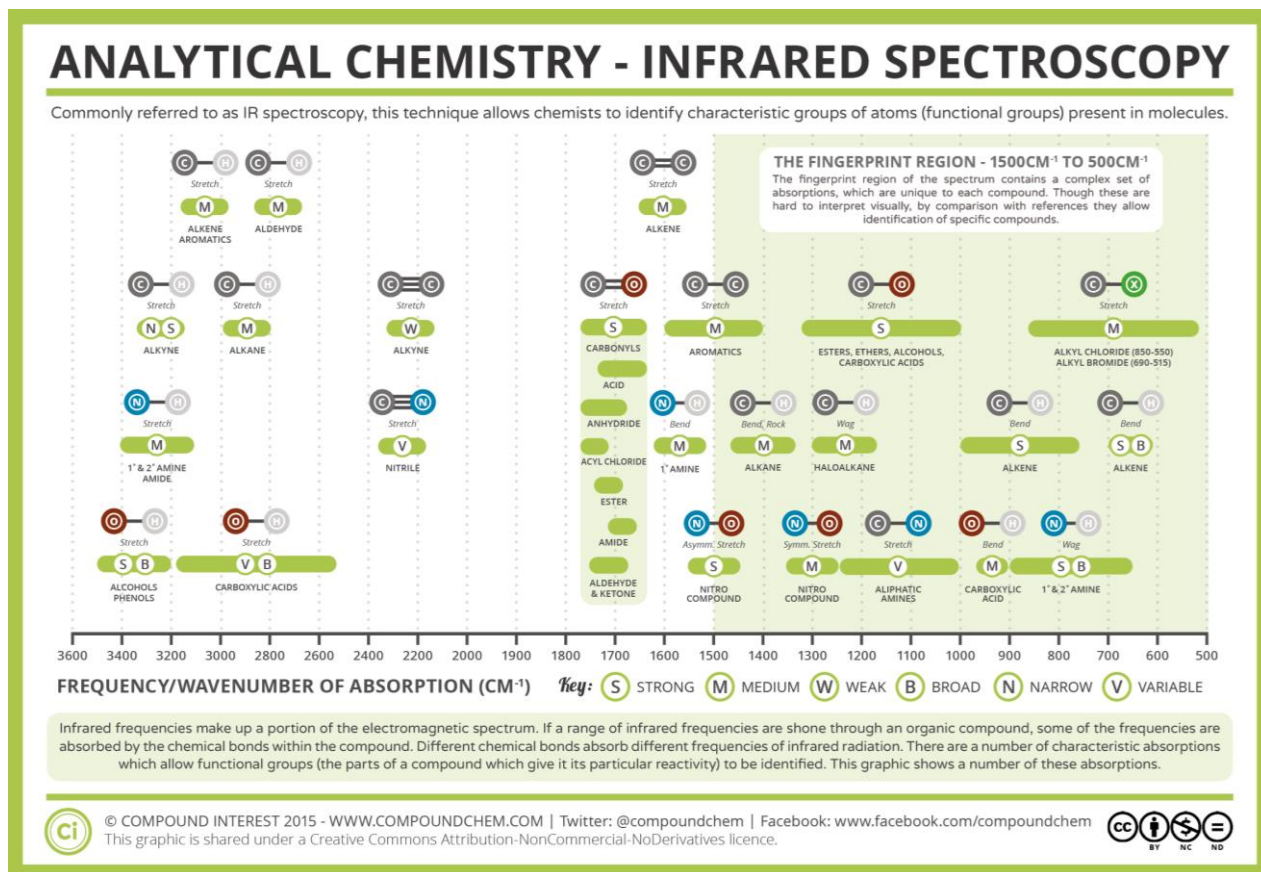
6. Наступна ділянка – 2 500–2 000  $\text{cm}^{-1}$  – є надзвичайно важливою для аналізу. Там знаходять смуги валентних коливань груп із потрійними зв'язками:  $\text{C}\equiv\text{C}$  і  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Їх інтенсивність дуже залежить від замісників. Часто ці смуги мають два чи навіть більше максимумів. На цій самій ділянці проявляються смуги ціанатів та тіоціанатів.

7. В області 2 000–1 500  $\text{cm}^{-1}$  проявляються валентні коливання груп з подвійними  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  і  $\text{C}=\text{N}$  зв'язками: алкени, ароматичні вуглеводні, їх азотисті аналоги (іміни, гідрозони, оксими та ін.), карбонові кислоти і їх похідні (складні ефіри, аміди, гідразиди, ангідриди, галогенангідриди тощо), гетероциклічні сполуки. Тут також є інтенсивні смуги асиметричних валентних коливань групи  $-\text{NO}_2$ .

8. «Ділянка відбитків пальців» найменш інформативна, бо важко піддається інтерпретації. Деколи тут знаходять високоінтенсивні смуги валентних коливань груп  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_2$ ,  $\text{S}=\text{O}$ ,  $\text{C-O}$ ,  $\text{N-O}$ , але майже завжди наявність цих груп потрібно ще підтверджувати смугами основної ділянки (4 000–1 500  $\text{cm}^{-1}$ ).

У випадку неорганічних молекул ідентифікація сполук за допомогою характеристичних коливань функціональних груп використовується не так вдало, як у випадку органічних. Річ у тім, що локальна симетрія аніонних та катіонних групувань, які можна вважати неорганічними функціональними групами, сильно

залежить від симетрії всієї молекули, а останнє змінює як число, так і положення смуг поглинання у спектрі. Водночас для деяких функціональних груп, що можуть бути у складі і неорганічних, і органічних молекул, зони коливання наведено в табл. 5.5.



Таблиця 5.5 – Зони коливання функціональних груп [20]

Для неорганічних аніонів існують таблиці положення смуг поглинання в коливальному спектрі залежно від симетрії та віднесення до точкової групи.

Таблиця 5.6 – Смуги поглинання в ІЧ спектрі молекул АВ<sub>4</sub>

Тетраедрична	v <sub>3</sub>	v <sub>4</sub>	
CH <sub>4</sub>	3 019	1 306	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3 145	1 400	
SnCl <sub>4</sub>	408	126	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1 017	567	
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	890	378	
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	902	386	
Плоска квадратна	v <sub>3</sub>	v <sub>6</sub>	v <sub>7</sub>
XeF <sub>4</sub>	291	586	161
PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	147	313	165
PdCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	150	321	161

У таблиці з усіх можливих коливань (рис. 5.20) наведено лише ті коливання, що активні в ІЧ спектрі.

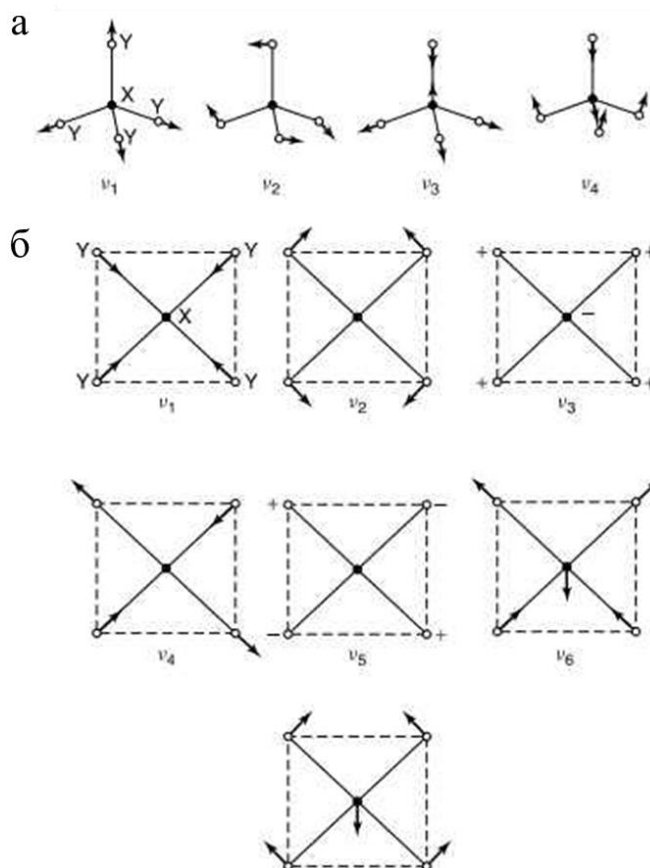


Рисунок 5.20 – Можливі коливання молекул АВ<sub>4</sub>: а – тетраедричні; б – квадратні

Більше інформації про смуги коливання неорганічних аніонів наведено в додатку.

Треба зазначити, що для виконання за ІЧ спектрами як якісного, так і кількісного аналізу необхідно мати спектри чистих компонентів. Проте ідентифікацію речовин можна виконувати й у випадку сумішей. Для цього порівнюють спектр суміші зі еталонними спектрами речовин, наявність яких передбачається, і знаходять у спектрі суміші всі смуги поглинання кожної з еталонних речовин.

**Спектри газів** у більшості випадків сильно відрізняються від спектрів речовин у конденсованій фазі або розчині. Як видно з рис. 5.21, спектри газів відрізняються помітною тонкою структурою, яка обумовлена комбінацією коливальних і обертальних переходів.

У двоатомній молекулі відбуваються як переходи, що відповідають чистому коливанню  $\nu_0$ , так і переходи  $\nu_0 \pm \nu_{об.}$ , де  $\nu_{об.}$  – частота обертального переходу. Оскільки в будь-якому кінцевому зразку міститься дуже велике число молекул, то є дуже багато обертальних станів, і у спектрі з'явиться цілий набір ліній з різними значеннями  $\nu_{об.}$  (тобто частотами різних обертальних переходів). Це ілюструє

рис. 5.22, на якому Q-гілка відповідає переходу з  $v_{об.} = 0$  (тобто переходу без зміни оберального квантового числа), R-гілка – переходу  $v_0 + v_{об.}$ , і P-гілка – переходу  $v_0 \pm v_{об.}$  [6].

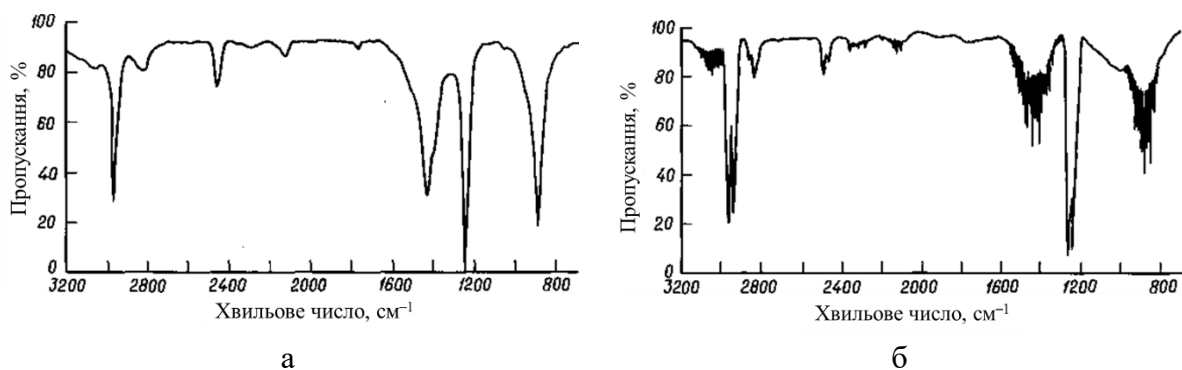


Рисунок 5.21 – ІЧ спектри рідкого (а) та газоподібного (б)  $\text{CH}_3\text{I}$  [6]

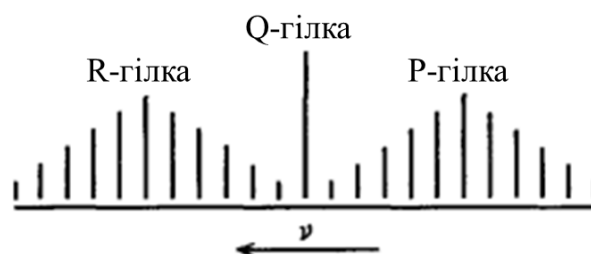


Рисунок 5.22 – Діаграма переходів, що приводять до появи P-, Q- і R-гілок у спектрі газу [6]

*Визначення структури полегшують правила відбору для комбінації оберальних та коливальних переходів у молекулах.*

**1. Двоатомні молекули.** У більшості двоатомних молекул Q-гілки немає. Єдиною стійкою молекулою з Q-гілкою у спектрі є молекула окису азоту ( $\text{NO}$ ). Q-гілка у спектрі двоатомної молекули спостерігається лише в тому випадку, якщо вона має кутовий момент відносно своєї осі.

**2. Лінійні багатоатомні молекули.** Якщо вектор дипольного моменту, що змінюється під час цього коливання, паралельний головній осі обертання молекули, виникає так звана паралельна смуга, у якій Q-гілки немає. Асиметричне валентне коливання  $\text{CO}_2$  дає паралельну смугу, тоді як деформаційне коливання – перпендикулярну смугу. Якщо в ІЧ спектрі триатомної молекули будь-яка зі смуг складається тільки з P- і R-гілок, і Q-гілки немає, молекула має бути лінійною. Таким аргументом можна скористатися для доказу лінійної будови молекул.

**3. Нелінійні багатоатомні молекули.** Якщо розглядати взаємодії коливального і оберального рухів у нелінійних багатоатомних молекулах, необхідно дати визначення понять *сферичної, симетричної і асиметричної дзиги*. Кожна нелінійна молекула має три кінцеві моменти інерції. У *сферичній дзигі*, як у молекулі  $\text{CCl}_4$ , всі три моменти інерції рівні. У *симетричній дзигі* рівні два з трьох моментів

інерції. Так, наприклад, якщо за вісь  $z$  молекули  $\text{CH}_3\text{Br}$  обрати вісь  $C_3$ , то момент інерції вздовж осі  $x$  буде дорівнювати моменту інерції вздовж осі  $y$ . Будь-яка молекула, що має вісь обертання третього або вищого порядку, є симетричною дзигою, якщо не брати до уваги той випадок, коли молекула є сферичною дзигою. У *асиметричній дзигі* різні всі три моменти інерції. Несиметричні молекули або молекули, які мають осі обертання другого порядку (наприклад,  $\text{H}_2\text{O}$ ), належать до типу асиметричних дзиг.

У спектрах молекул типу симетричних дзиг, коливання яких пов'язані з вектором мінливого дипольного моменту, паралельного головній осі обертання, спостерігаються паралельні смуги поглинання з P-, Q- і R-гілками. Прикладами паралельних смуг можуть бути смуги симетричних валентних і деформаційних коливань C–H у молекулі  $\text{CH}_3\text{Br}$  (рис. 5.23). У цьому прикладі обертальна тонка структура R-гілки заборонена. Паралельна смуга у спектрі молекули типу симетричної дзиги аналогічна перпендикулярній лінії у спектрі лінійної молекули [6].

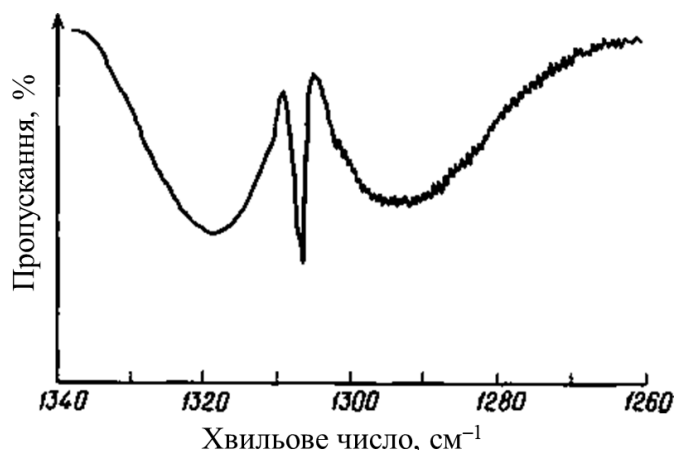


Рисунок 5.23 – Паралельна смуга  $\text{CH}_3\text{Br}$  (симетрична вершина) [6]

У перпендикулярних смуг поглинання у спектрах молекул типу симетричної дзиги виявляють кілька гілок, що часто перекриваються з P- і R-гілками.

У перпендикулярних смуг поглинання у спектрах молекул типу симетричної дзиги виявляють кілька гілок, що часто перекриваються з P- і R-гілками. Смуга деформаційного коливання C–Cl в  $\text{CH}_3\text{Cl}$  є прикладом перпендикулярної смуги молекули типу симетричного дзиги. Типовий для такого випадку спектр показано на рис. 5.23. Зазначена інформація може бути використана для підтвердження віднесення смуг.

У деяких випадках важко встановити, чи належить молекула до типу симетричної, чи асиметричної дзиги. Чим нижча симетрія асиметричної дзиги, тим легше відрізнити ці типи. Форма смуг поглинання може дати важливу інформацію для підтвердження коректності зробленого віднесення [6].

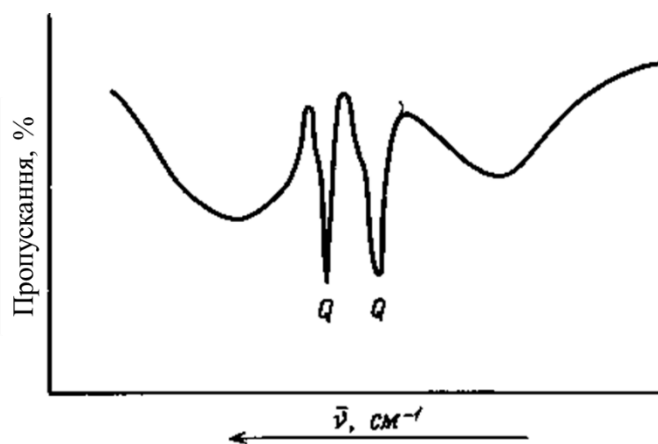


Рисунок 5.23 – Перпендикулярна смуга, що містить дві Q-гілки [6]

**Кількісний аналіз у випадку ІЧ спектрів** можливий тому, що так само, як і у випадку ультрафіолетових (УФ) і видимих спектрів поглинання, співвідношення між пропусканням світла системою і концентрацією поглинаючих речовин виражається законом Бугера–Ламберта–Бера:  $D = \lg(1 / T) = \lg(I_0 / I) = \varepsilon \cdot c \cdot d$ , де  $D$  – оптична щільність;  $I_0$  – інтенсивність падаючого світла;  $I$  – інтенсивність пройденого світла;  $c$  – молярна концентрація;  $d$  – товщина поглинаючого шару;  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання для даного хвильового числа і температури. Якщо закон Бугера–Ламберта–Бера виконується, що буває далеко не завжди, то за фіксованої товщини шару оптична щільність лінійно залежить від концентрації речовини, що і дає змогу легко проводити кількісний аналіз. На відміну від ультрафіолетових (УФ) і видимих спектрів, ІЧ спектри не так часто використовують для кількісного аналізу.

Як і у випадку ідентифікації, **аналіз будови молекули (йона) за коливальним спектром** треба починати з розшифровки у спектрі досліджуваної речовини смуг поглинання функціональних груп. Далі треба мати на увазі, що їх розташування у структурі речовини може бути різноманітним. Від їх розташування залежить наявність певних елементів симетрії в молекули і її віднесення до певної точкової групи.

Для сполук з емпіричною формулою  $NSF_3$  можливі різні структури, частина з яких зображена на рисунку 5.24, а в таблиці 5.7 представлені розраховані теоретичним шляхом (аналіз нормальних коливань) числа і симетрії смуг для таких структур та їх активність у спектрах ІЧ і КР.

Порівняння розрахованих теоретичним шляхом (аналіз нормальних коливань) числа і симетрії смуг для можливих у симетрії  $C_{3v}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_s$  структур та їх активностей у спектрах ІЧ і КР з реальним спектром  $NSF_3$  свідчить на користь структури  $F_3SN$ . Хвильове число  $1\,515\text{ см}^{-1}$  належить до валентного коливання групи  $S \equiv N$ .

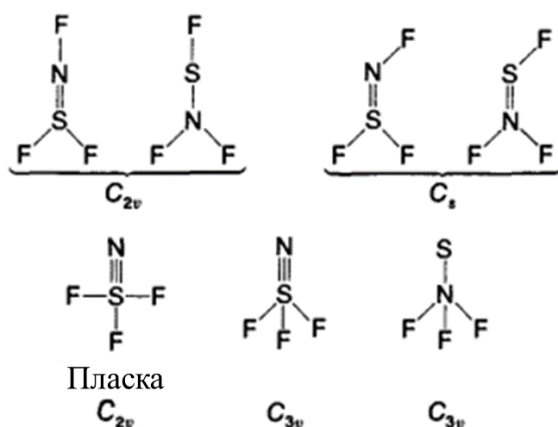


Рисунок 5.24 – Можливі структури NSF<sub>3</sub>

Інфрачервоний спектр сполуки NSF<sub>3</sub> відомий і, відповідно до передбачень теорії для структури симетрії C<sub>3v</sub>, у спектрі виявлено шість смуг поглинання, але такий результат не суперечить і іншим можливим структурам, оскільки деякі зі смуг основних коливань можуть мати настільки низьку інтенсивність, що залишаються непоміченими. Проте виявилось, що п'ять смуг із шести є P-, Q- і R-гілками. Цей факт – вагомий доказ на користь того, що ця молекула належить до типу симетричної дзиги і має структуру C<sub>3v</sub>.

Таблиця 5.7 – Хвильове число та симетрія смуг поглинання і їх активність у спектрах ІЧ і КР [6]

C <sub>3v</sub>	C <sub>2v</sub> (віссю z є вісь C <sub>2</sub> )	C <sub>s</sub>	$\tilde{\nu}$ , см <sup>-1</sup>
3A <sub>1</sub> (3 смуги активні в ІЧ спектрі)	4A <sub>1</sub> (4 смуги активні в ІЧ спектрі)	7A' (7 смуг активні в ІЧ спектрі)	1 515
3E (3 смуги активні в ІЧ спектрі)	3B <sub>1</sub> (3 смуги активні в ІЧ спектрі)	2A'' (2 смуги активні в ІЧ спектрі)	811
	2B <sub>2</sub> (2 смуги активні в ІЧ спектрі)		775
			521
			429
			342

**Приклад 7.** У молекули N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> можливі дві структури: планарна молекула і молекула з загальмованою конфігурацією, а у спектрах ІЧ і КР відсутні спільні смуги. Вкажіть структуру молекули N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Розв'язання.** У випадку планарної молекули точкова група D<sub>2h</sub>, а у загальмованої – D<sub>2d</sub>. У першому випадку серед елементів симетрії є центр інверсії, і смуги поглинання будуть активні або у спектрі ІЧ або КР, а спільні смуги будуть відсутні. Отже, молекула N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> має планарну будову.

Обов'язковою умовою визначення будови молекули є використання спектрів як ІЧ, так і КР, які доповнюють один одного. Особливо важливим стає такий комплексний підхід у випадку високосиметричних молекул та молекул з центром інверсії. Симетрія деяких валентних коливань у спектрах ІЧ і КР наведена в додатку.

За допомогою коливальної спектроскопії вивчають **координацію донорних груп у молекулах**. Під час комплексоутворення з деякими кислотами Льюїса спостерігається зниження частоти коливання карбонільної групи. Такий ефект пояснюють координацією групи з кислотою через атоми кисню, що може вплинути на частоту коливання різними способами:

- атом Оксигену зміщується до атома, з яким він координований, що викликає збільшення енергії випромінювання і підвищення частоти;
- зміна гібридизації атома Оксигену;
- зниження силової сталої карбонільної групи завдяки відтягуванню від неї  $\pi$ -електронної густини, що призводить до зниження частоти коливання карбонільної групи.

ІЧ спектроскопії вдалося виявити координацію тіоціанат-іона  $\text{SCN}^-$  в комплексах з металом або через атом Нітрогену, або через атом Сульфуру. Оскільки можливі обидва види зв'язування, цей аніон було віднесено до розряду амбидентатних, причому частота валентного коливання  $\text{C-N}$  в ізомері з координацією через Нітроген нижча, ніж в ізомері з координацією через Сульфур. З'ясувалося, що інформативніше керуватися  $\text{C-S}$ -валентними коливаннями, частота яких лежить в інтервалі  $780\text{--}760\text{ см}^{-1}$  для комплексу, пов'язаного через Нітроген, і в інтервалі  $690\text{--}720\text{ см}^{-1}$  для комплексу, пов'язаного через Сульфур. Не так вдало, але можливо користуватися деформаційним коливанням  $\text{N-C-S}$  з частотою в інтервалі  $450\text{--}440\text{ см}^{-1}$  для ізомеру, пов'язаного через Нітроген, і в інтервалі  $400\text{--}440\text{ см}^{-1}$  для ізомеру, пов'язаного через Сульфур. Не так наочно, тестом може слугувати й різниця в інтенсивності смуг поглинання різних ізомерів.

Колівальна спектроскопія дуже ефективна під час **дослідження координації в хімії координаційних сполук**. Насамперед вона може свідчити про утворення зв'язку між центральним атомом і лігандом, на що може вказувати поява смуг поглинання ліганду, які відсутні в ІЧ спектрі чистого ліганду, але є у спектрі КР.

**Приклад 8.** В одному з коливальних (ІЧ, КР) спектрів  $\text{N}_2$  є смуга поглинання  $2\ 331\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає валентному коливанню зв'язку  $\text{N-N}$ . Схожа смуга, вузька та інтенсивна, при  $2\ 130\text{ см}^{-1}$ , є і у спектрах ІЧ та КР спектрах  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ . Укажіть тип коливального спектра, в якому є смуга поглинання  $2\ 331\text{ см}^{-1}$ . Поясніть появу смуги  $2\ 130\text{ см}^{-1}$  в ІЧ спектрі комплексу.

**Розв'язання.** Молекула  $\text{N}_2$  має центр симетрії і належить до точкової групи  $D_{\infty h}$ . Смуга поглинання  $2\ 331\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає валентному коливанню зв'язку  $\text{N-N}$ , фіксується тільки у спектрі КР, і буде відсутня в ІЧ спектрі. Поява смуги поглинання  $2\ 130\text{ см}^{-1}$  в ІЧ спектрі комплексу  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$  вказує на утворення зв'язку  $\text{Ru-(N-N)}$ . Центр інверсії в такому фрагменті відсутній, і смуга поглинання  $2\ 130\text{ см}^{-1}$  з'являється в ІЧ спектрі комплексу.

Аналогічні зміни в ІЧ спектрах були зафіксовані в комплексах із двоатомними нейтральними лігандами  $O_2$  і  $N_2$ .

Проведення досліджень методом ІЧ спектроскопії надає інформацію про координацію багатоатомних іонних лігандів тому, що вона супроводжується зміною симетрії самого ліганда. Так, вільний нітрат-йон має симетрію  $D_{3h}$ , а під час координації двома атомами Оксигену симетрія знижується до  $C_{2v}$ , а одним атомом Оксигену навіть до  $C_s$ , як це показано на рисунку 5.25.

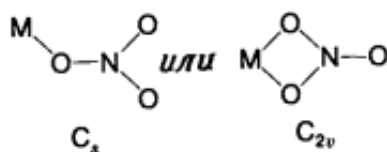


Рисунок 5.25 – Координація ліганда  $NO_3^-$  одним або двома атомами Оксигену

З огляду на аналіз нормальних  $3N - 6$  коливань аніона (т. г.  $D_{3h}$ ) в молекулі  $NaNO_3$  можна знайти незвідні представлення  $A_1'$  (КР),  $A_2''$  (ІЧ) і  $2E'$  (КР, ІЧ), де літери в дужках вказують на активність в інфрачервоному спектрі (ІЧ) та у спектрі комбінаційного розсіювання (КР). У спектрі  $NaNO_3$  цим незвідним представленням відповідають смуги:  $\nu_1(A_1') = 1\,068\text{ см}^{-1}$  (КР),  $\nu_2(A_2'') = 831\text{ см}^{-1}$  (ІЧ),  $\nu_3(E') = 1\,400\text{ см}^{-1}$  (КР, ІЧ),  $\nu_4(E') = 710\text{ см}^{-1}$  (КР, ІЧ) (рис. 5.26).

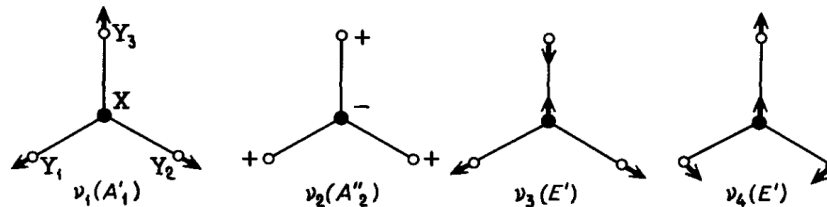


Рисунок 5.26 – Нормальні коливання  $NO_3^-$

Під час зниження симетрії від  $D_{3h}$  до  $C_{2v}$  або  $C_s$  в ІЧ спектрі стає активною смуга  $\nu_1(A_1)$ , а кожна смуга коливань  $E'$  розщеплюється на дві смуги. Так, під час координації нітрат-йона його асиметричне валентне коливання  $\nu_3(E') = 1\,400\text{ см}^{-1}$  розщеплюється на високочастотне асиметричне валентне коливання  $N-O$  при  $1\,460\text{ см}^{-1}$  і симетричне валентне коливання при  $1\,280\text{ см}^{-1}$ . Як і очікувалося, поблизу  $1\,068\text{ см}^{-1}$  з'являється смуга поглинання  $\nu_1(A_1)$ , яка стає активною в ІЧ спектрі. Нормальні коливання для симетрії  $C_{2v}$  наведено на рисунку 5.27.

Величина розщеплення коливання  $E'$  зазвичай вища для симетрії  $C_{2v}$ , ніж для симетрії  $C_s$ , тому цей критерій може бути використаний для визначення типу координації через один або два атоми Оксигену. Під час дослідження координації використовують **кореляційні таблиці**, в яких вказують зміни в числі та активності смуг поглинання у спектрах ІЧ і КР внаслідок зміни симетрії молекули (йона) під час координації. Приклади деяких таких таблиць наведено у додатку.

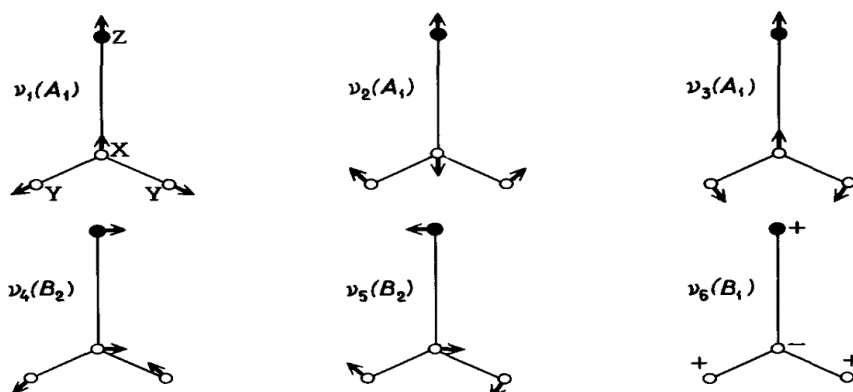


Рисунок 5.27 – Нормальні коливання для симетрії  $C_{2v}$

У деяких випадках міцність, насамперед водневого зв'язку, між кислотою Льюїса та основою Льюїса корелює з величиною зсуву смуг функціональних груп в ІЧ спектрах цих сполук. Відомо, що під час утворення водневого зв'язку відбувається розширення та зниження частоти смуги поглинання. Якщо воно буде лінійно залежати від енергії зв'язку, то це можна буде використати для прогнозування величини останньої.

Методом коливальної спектроскопії вивчають кінетику процесів, наприклад, нітро-нітритоізомеризацію, транс-вплив у реакціях заміщення, механізми реакцій карбонілів металів та ін.

– **Молекулярні коливання** – незначні періодичні викривлення геометрії молекули внаслідок або зміни довжини зв'язку, або зміни валентного кута.

– **ІЧ спектри** – це спектри поглинання, смуги в яких з'являються внаслідок електронних переходів під час опромінюваного збудження речовини безперервною електромагнітною енергією інфрачервоного діапазону ( $10\text{--}5\,000\text{ см}^{-1}$ ).

– **Спектри КР (CR) або раманівські (R) спектри** – це спектри розсіювання, які виникають під час непружного зіткнення з фотонами видимого або ультрафіолетового опромінювання монохроматичного світла з певною довжиною хвилі (найчастіше, але не обов'язково  $22\,938\text{ см}^{-1}$ ).

– **Гармонічний осцилятор** – система, що під час зміщення з положення рівноваги відчуває дію повертаючої сили.

– **Закон Гука:**

Повертаюча сила пропорційна величині зміщення і дорівнює:  $\mathbf{F} = -\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}$ , де  $k$  – стала Гука, або константа пружності для пружини (стала зв'язку).

– Гармонічні функції:  $\mathbf{x} = \mathbf{a}_0 \sin \omega t$ ;  $\mathbf{x} = \mathbf{a}_0 \cos \omega t$ , де  $a_0$  – амплітуда, а  $\omega = 2\pi\nu = (\mathbf{k} / \mathbf{m})^{1/2}$ .

– Константа пружності (силова стала зв'язку)  $k$  буде мірою кривизни потенційної кривої поблизу рівноважного стану:

$$\mathbf{k} = (d^2\mathbf{x} / dt^2)_{x \rightarrow 0}.$$

– **Нульові коливання** – коливання з енергією, що відповідають значенню квантового числа  $n = 0$ .

– **Мінімальна енергія осцилятора** відмінна від нуля, що є характерним для всіх квантових систем, як наслідок принципу невизначеності:

$$E = 1/2\hbar\omega = 1/2h\nu.$$

– **Ангармонічні коливання** двоатомної молекули описуються **кривою типу Морсе**:  $U = D_e[1 - \exp(-a(r - r_0))]^2$ , де  $D_e$  – енергія дисоціації,  $a$  – стала.

– **Правила відбору**:

– **правило частот (Бора)**: енергія кванта випромінювання повинна бути близькою до різниці між енергіями коливальних рівнів;

– **під час коливальних переходів** повинен змінюватися дипольний момент або поляризованість молекули;

– **у випадку двоатомних молекул** коливальні ІЧ спектри можуть бути тільки у гетероядерних молекул, а спектри КР – у гомоядерних молекул;

– **у разі гармонічного осцилятора** переходи можуть здійснюватися тільки між сусідніми рівнями.

– **Модель гармонічного осцилятора** можна використати для опису коливань атомів у молекулі:  $\Delta E = \hbar((k / \mu)^{1/2}) / 2\pi$ , де  $\mu$  – приведена маса (ефективна маса),  $\mu = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$ ,  $k$  – силова стала зв'язку,  $k = (2\pi c\tilde{\nu})^2 \mu$ .

– **Секулярні коливальні детермінанти**:  $|\mathbf{F} - \mathbf{G}^{-1}\lambda| = 0$ , де  $\lambda = 4\pi^2\nu^2$ ,  $\mathbf{F}$  – силова стала,  $\mathbf{G}$  – приведена маса.

– **Типи нормальних коливань**:

– валентні симетричні;

– валентні асиметричні;

– деформаційні симетричні;

– деформаційні асиметричні.

– **Смуги поглинання з низькою інтенсивністю**:

– обертони ( $2\nu, 3\nu$ );

– сумарні частоти ( $\nu_{\text{сум}} = \nu_1 + \nu_2$ );

– різницеві частоти ( $\nu_{\text{різн}} = \nu_1 - \nu_2$ );

– резонанс Фермі.

– **Активність смуг у спектрах**:

– **нормальне коливання** буде активним в ІЧ спектрі, якщо за симетрією воно відповідає незвідному представленню базисної функції  $x$ ,  $y$  чи  $z$  у таблиці характеристик;

– *нормальне коливання буде активним у спектрі КР, якщо за симетрією воно відповідає незвідному представленню квадратичної базисної функції  $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$ ,  $xy$ ,  $xz$  чи  $yz$ .*

– *Характеристичні коливання – коливання угруповання атомів у вузькому частотному інтервалі, що мало залежать від решти молекули*

### Завдання для самостійного опрацювання

1. Предмет коливальної спектроскопії. Причини появи смуг у коливальному спектрі.
2. Практичне використання ІЧ спектроскопії.
3. Назвіть найбільш використовувані розчинники для проведення досліджень із застосуванням ІЧ спектроскопії.
4. Визначте кількість нормальних коливань, які має плоска молекула  $BCl_3$ . Вкажіть, які з них будуть активними в інфрачервоному спектрі.
5. Охарактеризуйте методику одержання спектрів твердих, рідких і газуватих речовин.
6. Перелічіть діапазони спектральних ділянок, що використовують в ІЧ спектроскопії.
7. Опишіть коливання двохатомних молекул у наближенні гармонічного та ангармонічного осциляторів.
8. Нормальні коливання. Формули для визначення числа нормальних коливань багатоатомної молекули.
9. Наведіть формулу співвідношення між силовою сталою та хвильовим числом.
10. Назвіть правила відбору, пов'язані з симетрією коливань.
11. Опишіть можливі коливальні спектри триатомних лінійних та нелінійних молекул.
12. Вироджені коливання типу T і E. Наведіть приклад молекул з такими коливаннями.
13. Суть використання концепції групових (характеристичних) коливань для аналізу ІЧ спектрів.
14. Характеристичні коливання та їх використання в ІЧ спектроскопії.
15. Фактори, що впливають на значення характеристичних частот.
16. У комплексі  $[CoF_6]^{3-}$  є симетричне валентне коливання  $\nu_1 (A_{1g})$ . Оцініть можливість появи відповідних смуг поглинання цього коливання у спектрах ІЧ і КР.
17. Укажіть, чи буде деформаційне коливання молекули  $N_2O$  активним у спектрах ІЧ і КР.
18. Визначте тип симетрії валентних коливань у молекулі  $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ .
19. Укажіть у молекулі  $CO_2$  коливання, які приводять до зміни дипольного моменту.

20. Проаналізуйте можливі коливання в молекулі  $\text{CS}_2$  та їх активність у спектрах ІЧ і КР.

21. В ІЧ спектрі  $\text{SF}_6$  одна смуга поглинання. З'ясуйте її тип симетрії.

22. Наведіть коливання  $\text{BF}_3$  у площині молекули й у напрямку, перпендикулярному площині.

23. Укажіть симетрію коливань у молекулі  $\text{BF}_3$ , що активні як в ІЧ, так і у спектрі КР.

24. Вкажіть для  $\text{PF}_5$  коливання, що активні лише в ІЧ, лише в КР, і у спектрах ІЧ і КР.

25. Визначте число нормальних коливань молекули  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ( $D_{3h}$ ); число коливань, активних в ІЧ спектрі; число коливань, активних у спектрі КР, та їх незвідні представлення.

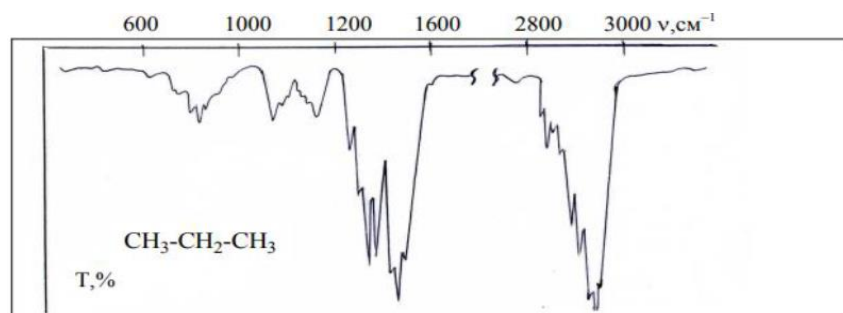
26. Для молекули  $\text{N-SF}_3$  ( $C_{3v}$ ) повне представлення:  $E = 15$ ,  $2C_3 = 0$ ,  $3\sigma_v = 3$ . Встановіть незвідні представлення, вкажіть тип симетрії у спектрах ІЧ і КР.

27. У  $\text{IF}_4^-$  повне число коливань 6:  $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + B_{2u} + 2E_u$ . Вкажіть, які з них активні у спектрах ІЧ і КР.

28. У молекулі  $\text{A-X-H}$   $\nu(\text{X-H}) = 3\,025 \text{ см}^{-1}$ . Розрахуйте  $\nu(\text{X-D})$ .

29. Установіть будову, точкову групу та проведіть віднесення нормальних коливань у молекулах або йонах:  $\text{VOCl}_2^-$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$ .

30. Розгляньте та проаналізуйте ІЧ спектр пропану і зробіть віднесення основних смуг поглинання:



31. У спектрі  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_3$  є смуги при  $3\,320$ ,  $3\,240$ ,  $1\,630$ ,  $1\,352$  і  $803 \text{ см}^{-1}$ . Під час віднесення коливань аміаку комплекс розглядається як молекула симетрії  $C_{3v}$ . Розгляньте форму коливань цієї молекули і зробіть віднесення цих коливань, використовуючи символи для валентних і деформаційних коливань.

32. Використовуючи як силову сталу валентного коливання  $\text{C-C}$  значення  $4,5 \cdot 10^5 \text{ дин/см}$ , обчисліть хвильове число (в  $\text{см}^{-1}$ ) для цього коливання.

33. В одному ІЧ спектрі  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  є смуги  $730 \text{ см}^{-1}$  і  $503 \text{ см}^{-1}$ , а в іншому –  $740 \text{ см}^{-1}$ ,  $800 \text{ см}^{-1}$ ,  $500 \text{ см}^{-1}$  і  $483 \text{ см}^{-1}$ . Вкажіть причину різниці в ІЧ спектрах  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ .

34. Аналіз нормальних коливань для катіона  $\text{XeF}_4^+$  ( $C_n$ ).

35. Визначте симетрію коливань  $\text{SiH}_4$  ( $T_d$ ).

36. За допомогою аналізу нормальних коливань визначте симетрію коливань у молекулі води.

37. Поясніть наявність широких смуг поглинання в зоні симетричних і асиметричних валентних коливань  $\text{H}_2\text{O}$ .

38. У молекули  $\text{H}_2\text{O}$  в ІЧ спектрі в зоні валентних коливань часто буває три смуги поглинання:  $\approx 3\,200\text{ см}^{-1}$ ,  $3\,400\text{ см}^{-1}$ ,  $3\,600\text{ см}^{-1}$ , а в зоні деформаційних – лише одна:  $\approx 1\,630\text{ см}^{-1}$ . Поясніть появу трьох смуг у зоні валентних коливань.

39. Симетричні валентні коливання  $\text{C}-\text{C}$  і  $\text{C}-\text{H}$  у молекулі  $\text{C}_2\text{H}_2$  взаємодіють між собою, а асиметричні валентні коливання – ні. Поясніть причину взаємодії.

40. У молекулі кальциту ( $\text{CaCO}_3$ ,  $D_{3h}$ ) є 4 смуги поглинання:  $\nu_1(A_1')$  (КР),  $\nu_2(A_2'')$  (ІЧ),  $\nu_3(E')$  (ІЧ, КР),  $\nu_4(E')$  (ІЧ, КР). Спрогнозуйте число і симетрію смуг у молекулі аргоніту ( $\text{CaCO}_3$ ,  $C_s$ ).

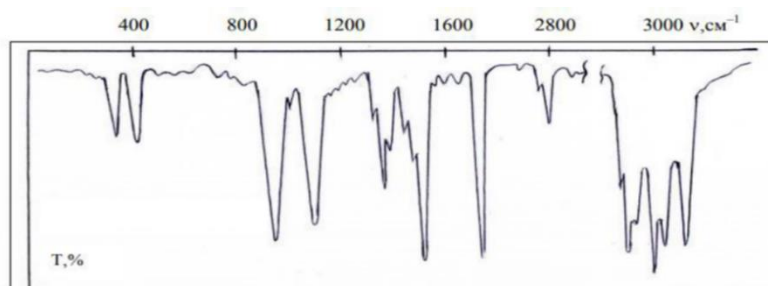
41. В ІЧ спектрі  $\text{NSF}_3$  є смуги поглинання  $1\,031\text{ см}^{-1}$  і  $1\,515\text{ см}^{-1}$ , які можуть бути коливаннями зв'язків  $\text{S}-\text{N}$  і  $\text{F}-\text{N}$ . Зробіть віднесення смуг, якщо силова стала зв'язку  $\text{S}-\text{N}$  становить  $15,6 \cdot 10^5$  дин/см.

42. У комплексах ліганд  $\text{CNS}^-$  може координувати до центрального атома або через атом  $\text{S}$ , або через атом  $\text{N}$ . В ІЧ спектрах двох ізомерів  $[\text{Me}(\text{CNS})_6]^{3-}$  в області коливань  $\nu(\text{C}-\text{S})$  є смуги  $773\text{ см}^{-1}$  або  $705\text{ см}^{-1}$ . Напишіть формулу і дайте назву комплексу, у якого є смуга поглинання  $764\text{ см}^{-1}$ , та комплексу, у якого є смуга поглинання  $687\text{ см}^{-1}$ .

43. В ІЧ спектрі  $\text{NO}_3^-$  ( $D_{3h}$ ) смуга поглинання  $\nu_3(\text{N}-\text{O}) = 1\,400\text{ см}^{-1}$ . Під час координації  $\text{NO}_3^-$  до  $\text{Me}^{n+}$  у спектрі з'являються дві смуги поглинання:  $1\,460\text{ см}^{-1}$  і  $1\,200\text{ см}^{-1}$ . За допомогою кореляційних діаграм поясніть розщеплення смуги.

44. За наявності  $\text{H}_2$  в ІЧ спектрі  $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$  з'являються дві смуги поглинання:  $2\,160\text{ см}^{-1}$  і  $2\,101\text{ см}^{-1}$ . Поясніть появу цих смуг.

45. Ненасичений вуглеводень  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  під час повного гідрування утворює октан. Напишіть структурну формулу цього вуглеводню:



## ДОДАТОК

### Таблиці характерів для різних точкових груп [2]

<b>C<sub>1</sub></b>	<b>E</b>
<b>A</b>	1

<b>C<sub>s</sub></b>	<b>E</b>	<b><math>\sigma_h</math></b>	<b>Базисні функції</b>	
<b>A'</b>	1	1	x, y, R <sub>z</sub>	x <sup>2</sup> , y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup> , xy
<b>A''</b>	1	-1	z, R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub>	yz, xz

<b>C<sub>2</sub></b>	<b>E</b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>Базисні функції</b>	
<b>A</b>	1	1	z, R <sub>z</sub>	x <sup>2</sup> , y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup> , xy
<b>B</b>	1	-1	x, y, R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub>	yz, xz

<b>C<sub>3</sub></b>	<b>E</b>	<b>C<sub>3</sub></b>	<b>C<sub>3</sub><sup>2</sup></b>	<b>Базисні функції</b>	
<b>A</b>	1	1	1	z, R <sub>z</sub>	x <sup>2</sup> + y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
<b>E</b>	1	e <sup>2π/3</sup>	e <sup>-2π/3</sup>	x, y, R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub>	x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> , xy, yz, xz
	1	e <sup>-2π/3</sup>	e <sup>2π/3</sup>		

<b>C<sub>2v</sub></b>	<b>E</b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b><math>\sigma_v(zx)</math></b>	<b><math>\sigma_v(yz)</math></b>	<b>Базисні функції</b>	
<b>A<sub>1</sub></b>	1	1	1	1	z	x <sup>2</sup> , y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
<b>A<sub>2</sub></b>	1	1	-1	-1	R <sub>z</sub>	xy
<b>B<sub>1</sub></b>	1	-1	1	-1	x, R <sub>y</sub>	xz
<b>B<sub>2</sub></b>	1	-1	-1	1	y, R <sub>x</sub>	yz

<b>C<sub>3v</sub></b>	<b>E</b>	<b>2C<sub>3</sub></b>	<b>3<math>\sigma_v</math></b>	<b>Базисні функції</b>	
<b>A<sub>1</sub></b>	1	1	1	z	x <sup>2</sup> + y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
<b>A<sub>2</sub></b>	1	1	-1	R <sub>z</sub>	
<b>E</b>	2	-1	0	x, y, R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub>	x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> , xy, xz, yz

<b>C<sub>∞v</sub></b>	<b>E</b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>2C<sub>∞</sub>'</b>	<b><math>\infty\sigma_v</math></b>	<b>Базисні функції</b>	
<b>A<sub>1</sub></b>	1	1	1	1	z	x <sup>2</sup> + y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
<b>A<sub>2</sub></b>	1	1	1	-1	R <sub>z</sub>	
<b>E<sub>1</sub></b>	2	-2	2cosφ	0	x, y, R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub>	xz, yz
<b>E<sub>2</sub></b>	2	2	2cos2φ	0		x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> , 2xy
...	...	...	...	...		

<b>C<sub>2h</sub></b>	<b>E</b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>i</b>	<b><math>\sigma_h</math></b>	<b>Базисні функції</b>	
<b>A<sub>g</sub></b>	1	1	1	1	R <sub>z</sub>	x <sup>2</sup> , y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup> , xy
<b>B<sub>g</sub></b>	1	-1	1	-1	R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub>	xz, yz
<b>A<sub>u</sub></b>	1	1	-1	-1	z	
<b>B<sub>u</sub></b>	1	-1	-1	1	x, y	

<b>C<sub>3h</sub></b>	<b>E</b>	<b>C<sub>3</sub></b>	<b>C<sub>3</sub><sup>2</sup></b>	<b><math>\sigma_h</math></b>	<b>S<sub>3</sub></b>	<b>S<sub>3</sub><sup>5</sup></b>	<b>Базисні функції</b>	
<b>A'</b>	1	1	1	1	1	1	R <sub>z</sub>	x <sup>2</sup> + y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
<b>A''</b>	1	1	1	-1	-1	-1	z	
<b>E'</b>	2	-1	-1	2	-1	-1	x, y	x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> , xy
<b>E''</b>	2	-1	-1	-2	1	1	R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub>	xz, yz

D <sub>2</sub>	E	C <sub>2(z)</sub>	C <sub>2(y)</sub>	C <sub>2(x)</sub>	Базисні функції	
A	1	1	1	1		x <sup>2</sup> , y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
B <sub>1</sub>	1	1	-1	-1	z, R <sub>z</sub>	xy
B <sub>2</sub>	1	-1	1	-1	y, R <sub>y</sub>	xz
B <sub>3</sub>	1	-1	-1	1	x, R <sub>x</sub>	yz

D <sub>3</sub>	E	2C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	Базисні функції	
A <sub>1</sub>	1	1	1		x <sup>2</sup> + y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
A <sub>2</sub>	1	1	-1	z, R <sub>z</sub>	
E	2	-1	0	x, y, R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub>	x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> , xz, yz

D <sub>2h</sub>	E	C <sub>2(z)</sub>	C <sub>2(y)</sub>	C <sub>2(x)</sub>	i	σ <sub>(xy)</sub>	σ <sub>(xz)</sub>	σ <sub>(yz)</sub>	Базисні функції	
A <sub>g</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1		x <sup>2</sup> , y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
B <sub>1g</sub>	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R <sub>z</sub>	xy
B <sub>2g</sub>	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R <sub>y</sub>	xz
B <sub>3g</sub>	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R <sub>x</sub>	yz
A <sub>u</sub>	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B <sub>1u</sub>	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B <sub>2u</sub>	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B <sub>3u</sub>	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

D <sub>3h</sub>	E	2C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	σ <sub>h</sub>	2S <sub>3</sub>	3σ <sub>v</sub>	Базисні функції	
A <sub>1</sub> '	1	1	1	1	1	1		x <sup>2</sup> + y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
A <sub>2</sub> '	1	1	-1	1	1	-1	R <sub>z</sub>	
E'	2	-1	0	2	-1	0	x, y	x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup> , xy
A <sub>1</sub> ''	1	1	1	-1	-1	-1		
A <sub>2</sub> ''	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub>	xz, yz

D <sub>4h</sub>	E	2C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	2C <sub>2</sub> '	2C <sub>2</sub> ''	i	2S <sub>4</sub>	σ <sub>h</sub>	2σ <sub>v</sub>	2σ <sub>d</sub>	Базисні функції
A <sub>1g</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	x <sup>2</sup> + y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
A <sub>2g</sub>	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R <sub>z</sub>
B <sub>1g</sub>	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup>
B <sub>2g</sub>	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy
E <sub>g</sub>	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> , xz, yz
A <sub>1u</sub>	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A <sub>2u</sub>	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B <sub>1u</sub>	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	
B <sub>2u</sub>	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	
E <sub>u</sub>	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	x, y

D <sub>∞h</sub>	E	∞C <sub>2</sub> '	2C <sub>φ</sub>	i	∞σ <sub>v</sub>	2S <sub>φ</sub>	Базисні функції	
A <sub>1g</sub>	1	1	1	1	1	1		x <sup>2</sup> + y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
A <sub>1u</sub>	1	-1	1	-1	1	-1	z	
A <sub>2g</sub>	1	-1	1	1	-1	1	R <sub>z</sub>	
A <sub>2u</sub>	1	1	1	-1	-1	-1		
E <sub>1g</sub>	2	0	2cosφ	2	0	-2cosφ	R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub>	zx, yz
E <sub>1u</sub>	2	0	2cosφ	-2	0	2cosφ	x, y	
E <sub>2g</sub>	2	0	2cos2φ	2	0	2cos2φ		xy, x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup>

$D_{\infty h}$	E	$\infty C_2'$	$2C_\phi$	i	$\infty \sigma_v$	$2S_\phi$	Базисні функції	
$E_{2u}$	2	0	$2\cos 2\phi$	-1	0	$-2\cos 2\phi$		
...	...	...	...	...	...	...		

T	E	$3C_2$	$4C_3$	$4C_3'$	Базисні функції		
A	1	1	1	1			$x^2 + y^2 + z^2$
E	1	1	$e^{2\pi/3}$	$e^{-2\pi/3}$			$x^2 - y^2, 3z^2 - r^2$
	1	1	$e^{-2\pi/3}$	$e^{2\pi/3}$			
T	3	-1	0	0	$x, y, z, R_x, R_y, R_z$		$yz, zx, xy$

$T_d$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	Базисні функції	
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$R_x, R_y, R_z$	
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$x, y, z$	$xz, yz, xy$

$D_{2d}$	E	$2S_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2\sigma_d$	Базисні функції	
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1	$z$	$xy$
E	2	0	-2	0	0	$x, y, R_x, R_y$	$xz, yz$

$D_{3d}$	E	$2C_3$	$3C_2'$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	Базисні функції	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E_g$	2	-1	0	2	-1	0	$R_x, R_y$	$x^2 - y^2, xy, xz, yz$
$A_{1u}$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E_u$	2	-1	0	-2	1	0	$x, y$	

$O_h$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	Базисні функції
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	1	2	0	$2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$R_x, R_y, R_z$
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	$xz, yz, xy$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	$x, y, z$
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

## Таблиці множення для деяких точкових груп [2]

<b>D<sub>3</sub>, C<sub>3v</sub></b>	<b>A<sub>1</sub></b>	<b>A<sub>2</sub></b>	<b>E</b>
<b>A<sub>1</sub></b>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	E
<b>A<sub>2</sub></b>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	E
<b>E</b>	E	E	A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub> + E

<b>O, T<sub>d</sub>, O<sub>h</sub></b>	<b>A<sub>1</sub></b>	<b>A<sub>2</sub></b>	<b>E</b>	<b>T<sub>1</sub></b>	<b>T<sub>2</sub></b>
<b>A<sub>1</sub></b>	A <sub>1</sub>			T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>
<b>A<sub>2</sub></b>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>		T <sub>2</sub>	T <sub>1</sub>
<b>E</b>	E	E	A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub> + E	T <sub>1</sub> + T <sub>2</sub>	T <sub>1</sub> + T <sub>2</sub>
<b>T<sub>1</sub></b>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>1</sub> + T <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> + E + T <sub>1</sub> + T <sub>2</sub>	A <sub>2</sub> + E + T <sub>1</sub> + T <sub>2</sub>
<b>T<sub>2</sub></b>	T <sub>2</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>1</sub> + T <sub>2</sub>	A <sub>2</sub> + E + T <sub>1</sub> + T <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> + E + T <sub>1</sub> + T <sub>2</sub>

<b>D<sub>6</sub>, C<sub>6v</sub>, D<sub>3h</sub></b>	<b>A<sub>1</sub></b>	<b>A<sub>2</sub></b>	<b>B<sub>1</sub></b>	<b>B<sub>2</sub></b>	<b>E<sub>1</sub></b>	<b>E<sub>2</sub></b>
<b>A<sub>1</sub></b>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>
<b>A<sub>2</sub></b>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>
<b>B<sub>1</sub></b>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>1</sub>
<b>B<sub>2</sub></b>	B <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>1</sub>
<b>E<sub>1</sub></b>	E <sub>1</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub> + E <sub>2</sub>	B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub> + E <sub>1</sub>
<b>E<sub>2</sub></b>	E <sub>2</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>1</sub>	B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub> + E <sub>1</sub>	A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub> + E <sub>2</sub>

<b>D<sub>4</sub>, C<sub>4v</sub>, D<sub>2d</sub>, D<sub>4h</sub></b>	<b>A<sub>1</sub></b>	<b>A<sub>2</sub></b>	<b>B<sub>1</sub></b>	<b>B<sub>2</sub></b>	<b>E</b>
<b>A<sub>1</sub></b>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	E
<b>A<sub>2</sub></b>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	E
<b>B<sub>1</sub></b>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	E
<b>B<sub>2</sub></b>	B <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	E
<b>E</b>	E	E	E	E	A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub> + B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub>

### Характеристичні смуги в ІЧ спектрі триатомних молекул

Молекула	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$
<b>Лінійна</b>			
OCO	1 388, 1 286	667	2 349
HCN	3 311	712	2 097
NCS <sup>-</sup>	2 053	486, 471	748
CICN	714, 784	380	2 219
MgCl <sub>2</sub>	327	249	842
<b>Кутова</b>			
H <sub>2</sub> O	3 657	1 595	3 756
O <sub>3</sub>	1 135	716	1 089
SnCl <sub>2</sub>	354	120	334

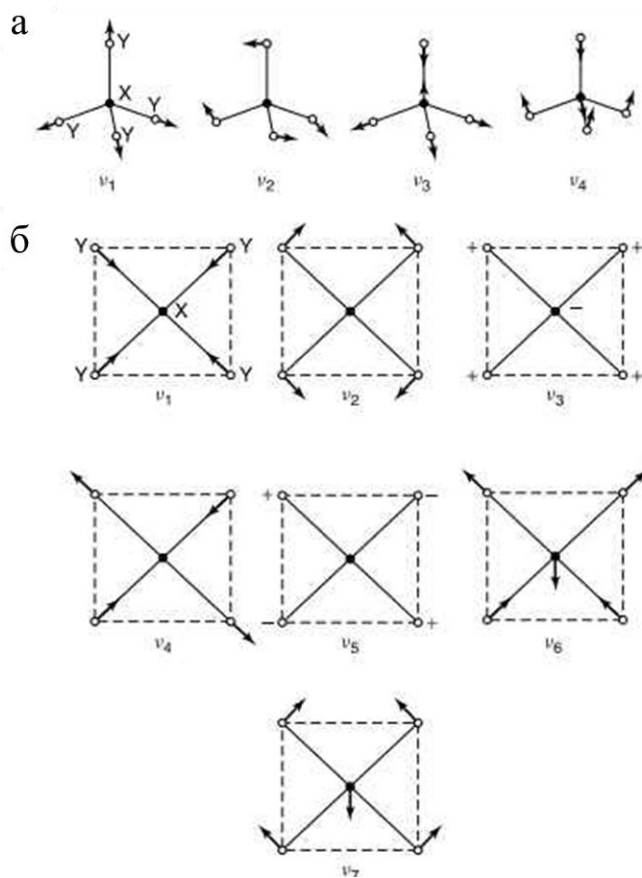
### Характеристичні смуги в ІЧ спектрі чотириатомних молекул та йонів

Молекула	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	
<b>Планарна</b>				
BF <sub>3</sub>	719	1 506	481	
CaCO <sub>3</sub>	879	1 492–1 429	706	
KNO <sub>3</sub>	828	1 370	695	
SO <sub>3</sub>	498	1 390	530	
<b>Пірамідальна</b>	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
PF <sub>3</sub>	893	487	858	346
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	967	620	933	469
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	933	608	977	477
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	796	348	745	306

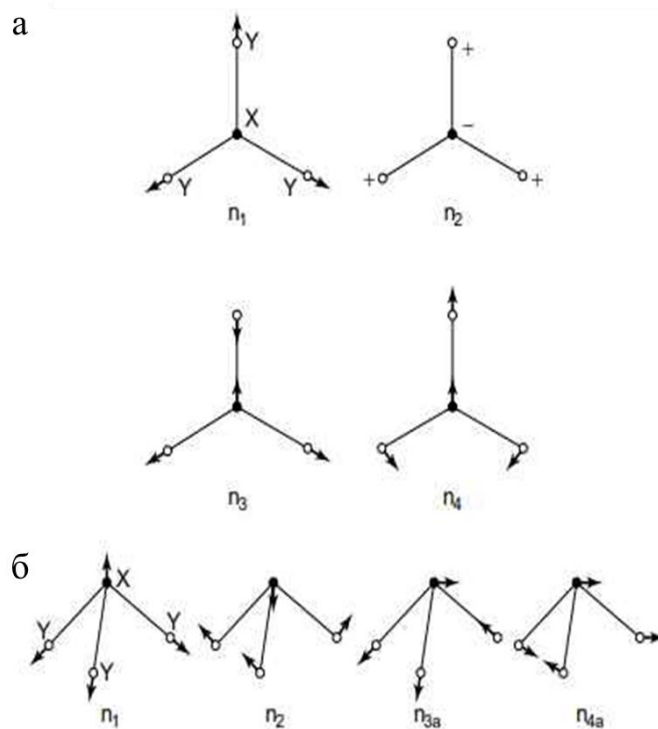
### Характеристичні смуги в ІЧ спектрі октаедричних молекул та йонів

Молекула	$\nu_3$	$\nu_4$
AlF <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	568	387
SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	741	483
VF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	646	300
PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	343	183

**Можливі коливання молекул АВ<sub>4</sub>: а – тетраедричні; б – квадратні**

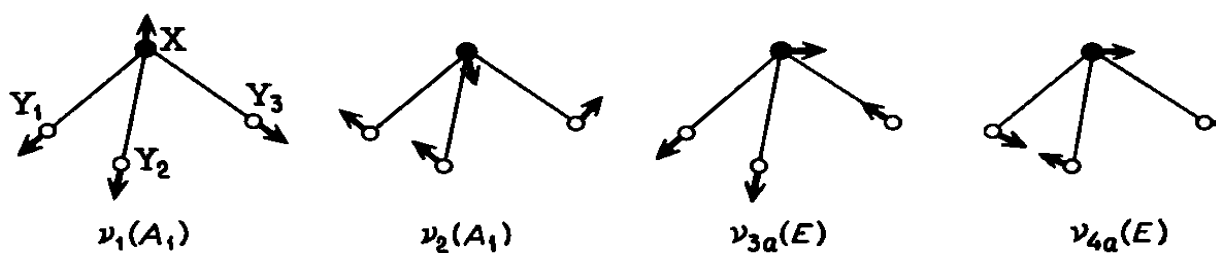


**Можливі коливання молекул АВ<sub>3</sub>: а – планарні; б – тригонально-пірамідальні**

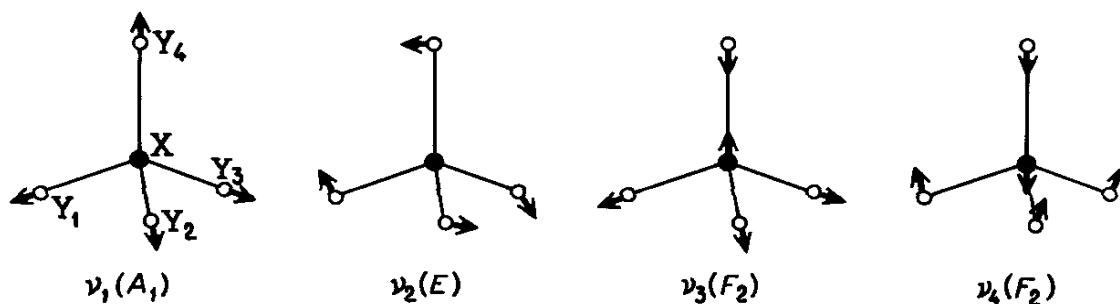


## Нормальні коливання деяких структур

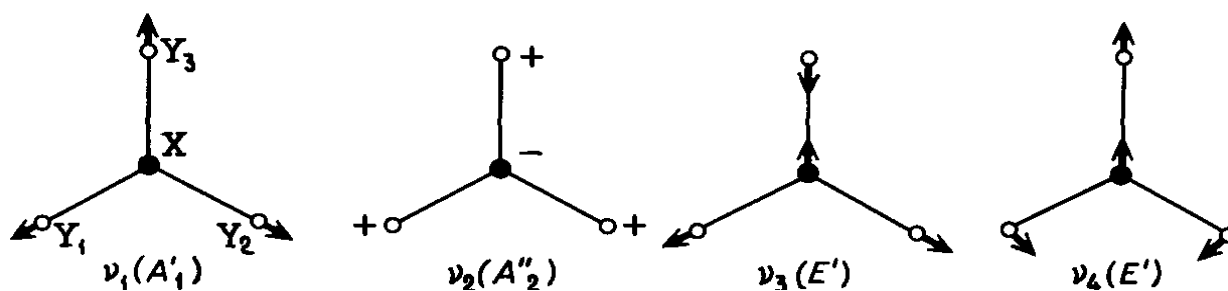
а) пірамідальні  $AB_3$



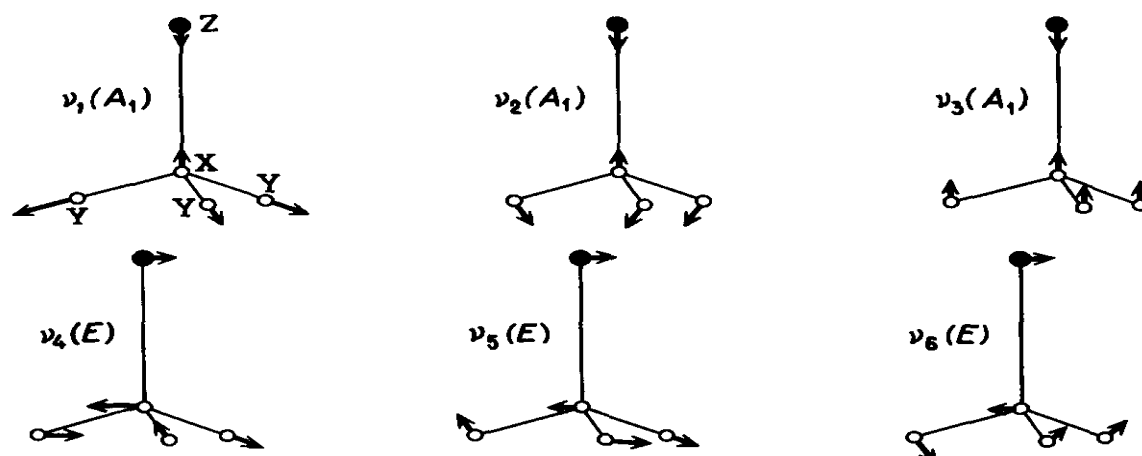
б) тетраедричні  $AB_4$



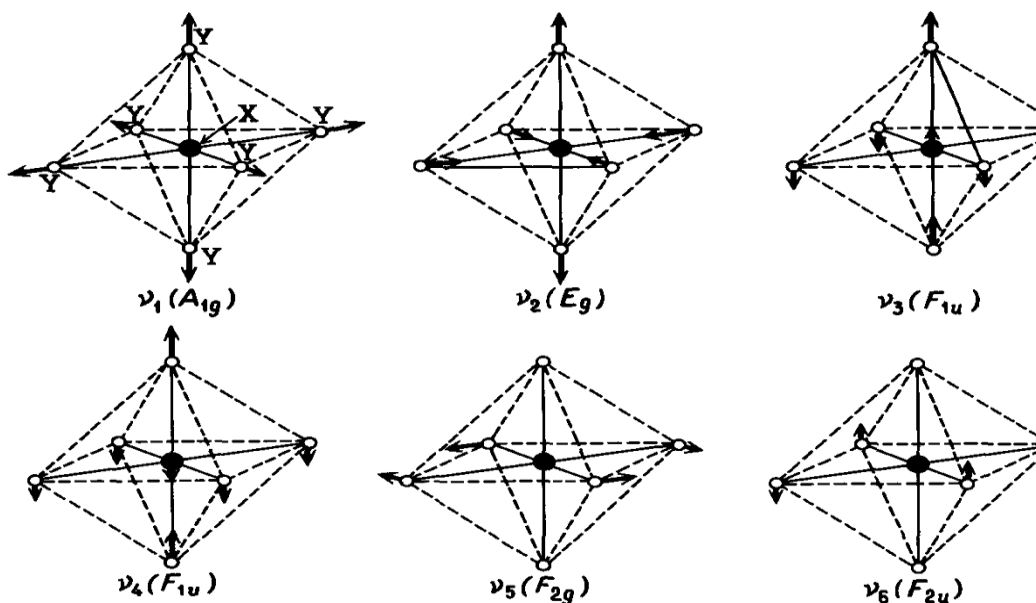
в) трикутні  $AB_3$



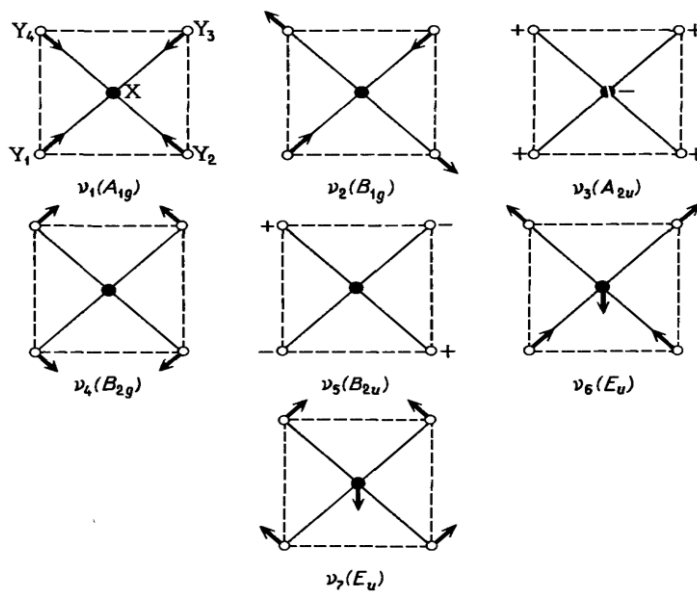
г) тригонально-пірамідальні  $AB_3X$



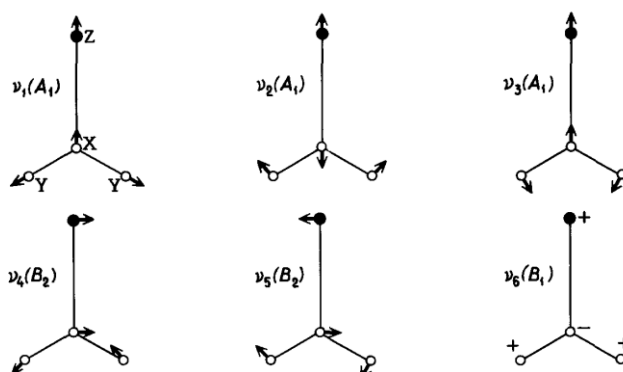
д) октаедричні  $AB_6$



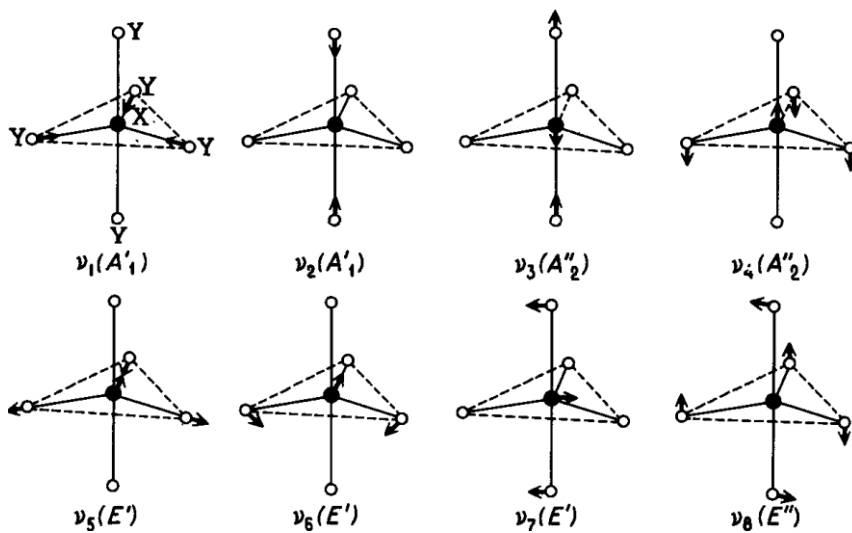
е) квадратні  $AB_4$



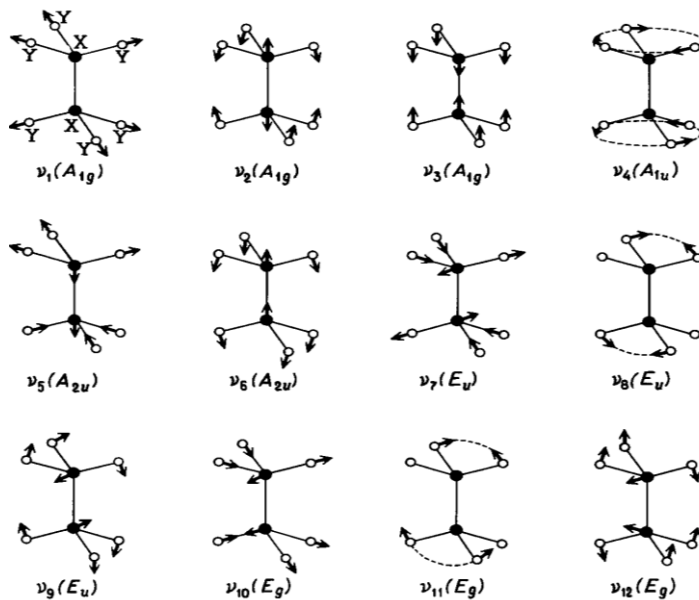
ж) трикутні  $AB_2C$



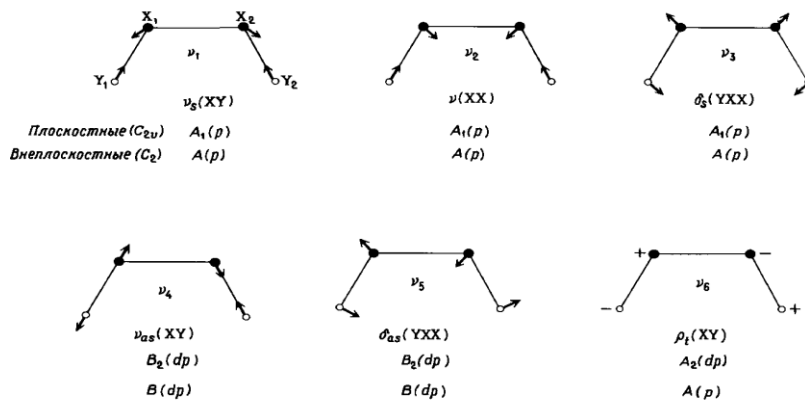
к) тригонально-пірамідальні  $AB_5$



л) молекули  $A_2B_6$



м) молекули  $A_2B_2$



**Кореляційна таблиця для точкових груп  $D_{3h}$ ,  $C_{2v}$  і  $C_s$**

Точкова група	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
$D_{3h}$	$A'_1$ (КР)	$A_2''$ (ГЧ)	$E'$ (ГЧ, КР)	$E'$ (ГЧ, КР)
$D_3$	$A_1$ (КР)	$A_2$ (ГЧ)	$E$ (ГЧ, КР)	$E$ (ГЧ, КР)
$C_{2v}$	$A_1$ (ГЧ, КР)	$B_1$ (ГЧ, КР)	$A_1$ (ГЧ, КР) + $B_2$ (ГЧ, КР)	$A_1$ (ГЧ, КР) + $B_2$ (ГЧ, КР)
$C_s$	$A_1'$ (ГЧ, КР)	$A''$ (ГЧ, КР)	$A'$ (ГЧ, КР) + $A''$ (ГЧ, КР)	$A'$ (ГЧ, КР) + $A''$ (ГЧ, КР)

**Кореляційна таблиця для точкових груп  $T_d$ ,  $C_{3v}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_1$**

Точкова група	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
$T_d$	$A_1$ (КР)	$E$ (КР)	$F_2$ (ГЧ, КР)	$F_2$ (ГЧ, КР)
$C_{3v}$	$A_1$ (ГЧ, КР)	$E$ (ГЧ, КР)	$A_1$ (ГЧ, КР) + $E$ (ГЧ, КР)	$A_1$ (ГЧ, КР) + $E$ (ГЧ, КР)
$C_{2v}$	$A_1$ (ГЧ, КР)	$A_1$ (ГЧ, КР) + $A_2$ (КР)	$A_1$ (ГЧ, КР) + $B_1$ (ГЧ, КР) + $B_2$ (ГЧ, КР)	$A_1$ (ГЧ, КР) + $B_1$ (ГЧ, КР) + $B_2$ (ГЧ, КР)
$C_1$	$A$ (ГЧ, КР)	$2A$ (ГЧ, КР)	$3A$ (ГЧ, КР)	$3A$ (ГЧ, КР)

## Симетрія валентних коливань у спектрах ІЧ і КР

Сполука	Структура	Точкова група	Спектр	Симетрія валентних М-Х	Симетрія валентних М-У
$\text{MX}_6$	Октаедр	$O_h$	ІЧ КР	$T_{1u}$ $A_{1g} + E_g$	
$\text{MX}_5\text{Y}$	Викривлений октаедр	$C_{4v}$	ІЧ КР	$2A_1 + E$ $2A_1 + B_1 + E$	$A_1$ $A_1$
Транс- $\text{MX}_4\text{Y}_2$	Тетрагональна біпіраміда	$D_{4h}$	ІЧ КР	$E_u$ $A_{1g} + B_{1g}$	$A_{2u}$ $A_{1g}$
Цис- $\text{MX}_4\text{Y}_2$	Тетрагональна біпіраміда	$C_{2v}$	ІЧ КР	$2A_1 + B_1 + B_2$ $2A_1 + B_1 + B_2$	$A_1 + B_1$ $A_1 + B_1$
$\text{MX}_5$	Тригональна біпіраміда	$D_{3h}$	ІЧ КР	$A_2'' + E'$ $2A_1' + E'$	
$\text{MX}_5$	Тетрагональна піраміда	$C_{4v}$	ІЧ КР	$2A_1 + E$ $2A_1 + B_1 + E$	
$\text{MX}_4$	Тетраедр	$T_d$	ІЧ КР	$T_2$ $A_1 + T_2$	
$\text{MX}_3\text{Y}$	Тригональна піраміда	$C_{3v}$	ІЧ КР	$A_1 + E$ $A_1 + E$	$A_1$ $A_1$
$\text{MX}_2\text{Y}_2$	Тригональна піраміда	$C_{2v}$	ІЧ КР	$A_1 + B_1$ $A_1 + B_1$	$A_1 + B_2$ $A_1 + B_2$
Полімер $\text{MX}_2\text{Y}_2$ містки (МХМ)	Октаедр	$C_i$	ІЧ КР	$2A_u$ $2A_g$	$A_u$ $A_g$
$\text{MX}_4$	Квадрат	$D_{4h}$	ІЧ КР	$E_u$ $A_{1g} + B_{1g}$	
$\text{MX}_3\text{Y}$	Викривлений Квадрат	$C_{2v}$	ІЧ КР	$2A_1 + B_1$ $2A_1 + B_1$	$A_1$ $A_1$
Транс- $\text{MX}_2\text{Y}_2$	Викривлений Квадрат	$D_{2h}$	ІЧ КР	$B_{2u}$ $A_{1g}$	$B_{2u}$ $A_{1g}$
Транс- $\text{MX}_2\text{Y}_2$	Викривлений Квадрат	$C_{2v}$	ІЧ КР	$A_1 + B_2$ $A_1 + B_2$	$A_1 + B_2$ $A_1 + B_2$
$\text{MX}_3$	Трикутник	$D_{3h}$	ІЧ КР	$E'$ $A'' + E'$	
$\text{MX}_3$	Тригональна піраміда	$C_{3v}$	ІЧ КР	$A_1 + E$ $A_1 + E$	

## Характеристичні частоти в ІЧ спектроскопії для органічних молекул [14]

$\nu$ , см <sup>-1</sup>	Тип коливань	Інтенсивність	Сполуки
<b>СПИРТИ, КИСЛОТИ, ЕФІРИ, КЕТОНИ</b>			
~3 620	$\nu_{OH}$ (вільн.)	ср.	Спирти, феноли (розведені розчини)
3 500–3 200	$\nu_{OH}$ (зв'яз.)	с., шир.	Спирти (вища конц. – міжмол. водневі зв'язки)
3 250–3 200	$\nu_{OH}$ (зв'яз.)	зм.	Феноли (вища конц. – міжмол. водневі зв'язки)
2 878–2 835	$\nu_{CH_2}$	зм.	Прості ефіри (CH <sub>2</sub> біля O)
3 580–3 500	$\nu_{OH}$ (вільн.)	сл.	Карбонові кислоти (мономери)
1 800–1 740	$\nu_{C=O}$	с.	
1 650–1 540	$\nu_{CO_2}^{as}$	с.	Солі кислот
1 450–1 360	$\nu_{CO_2}^s$	ср.	
3 100–2 500	$\nu_{OH}$ (зв'яз.)	с., шир.	Карбонові кислоти (димери або з міжмол. водневими зв'язками)
1 720–1 700	$\nu_{C=O}$	с.	
1 850–1 730	$\nu_{C=O}$	с., сл.	Ангідриди кислот
1 810–1 795	$\nu_{C=O}$	с.	Галогенангідриди кислот
1 750–1 735	$\nu_{C=O}$	с.	Складні ефіри
1 725–1 705	$\nu_{C=O}$	с.	Кетони
1 710–1 685	$\nu_{C=O}$	с.	Ароматичні альдегіди
2 900–2 800	$\nu_{C(O)-H}$	ср.	Альдегіди
<b>АМІНИ</b>			
3 520–3 420	$\nu_{NH_2}^{as}$	ср.	Первинні ароматичні аміни
3 420–3 325	$\nu_{NH_2}^s$	ср.	
~3400	$\nu_{NH}$	ср.	Вторинні ароматичні аміни
3 450–3 200	$\nu_{NH_2}^s$	ср.	Первинні аліфатичні аміни
3 350–3 330	$\nu_{NH_2}^{as}$	ср.	
~3300	$\nu_{NH}$	сл.	Вторинні аліфатичні аміни
3 200–2 800	$\nu_{NH_3}$	с.	Солі первинних амінів
3 000–2 700	$\nu_{NH_2}$	с.	Солі вторинних амінів
2 700–2 330	$\nu_{NH}$	с.	Солі третинних амінів
3 100–2 600	$\nu_{NH_3}$	с.	Амінокислоти (тверді)
1 605–1 555	$\nu_{CO_2}^{as}$	с.	
1 430–1 390	$\nu_{CO_2}^s$	с.	
<b>НЕНАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ</b>			
3 340–3 270	$\nu_{CH}$	с.	Алкїни
2 240–2 100	$\nu_{C=C}$	сл.	Алкїни (некінц.)
2 140–2 100	$\nu_{C=C}$	сл.	Алкїни (кінц.)
3 110–3 010	$\nu_{CH}$	ср.	Арени (3 або 4 піки), алкени
1 690–1 630	$\nu_{C=C}$	ср., сл.	Алкени
1 648–1 638	$\nu_{C=C}$	ср.	RCH=CH <sub>2</sub>
~1 600, 1 580 1 490 1 450	$\nu_{C=C}$ (аром.)	ср., зм.	Арени

$\nu, \text{cm}^{-1}$	Тип коливань	Інтенсивність	Сполуки
<b>НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ</b>			
2 930–2 920	$^{as}\nu_{\text{CH}_3}$	ср.	AlCH <sub>3</sub>
2 870–2 860	$^s\nu_{\text{CH}_3}$	ср.	
2 972–2 952	$^{as}\nu_{\text{CH}_3}$	с.	Вуглеводні
2 882–2 862	$^s\nu_{\text{CH}_3}$	с.	
2 936–2 916	$^{as}\nu_{\text{CH}_2}$	с.	
2 863–2 843	$^s\nu_{\text{CH}_2}$	ср.	
~2 890	$^s\nu_{\text{CH}}$	сл.	
<b>НІТРИЛИ</b>			
2 260–220	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	ср.	Нітрили

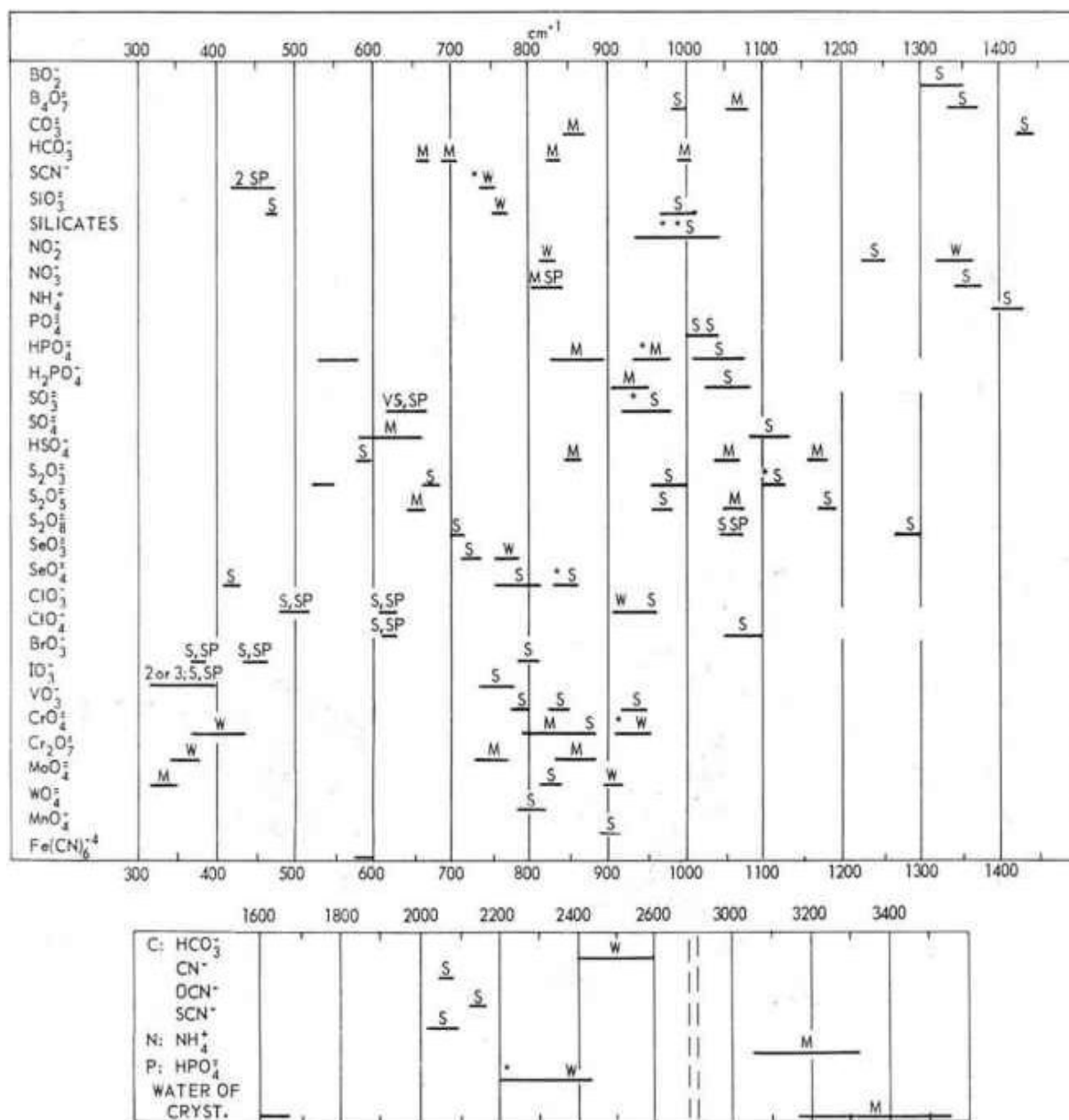
**Характеристичні смуги коливання деяких неорганічних йонів  
(зірочкою помічено активні в КР) в ІЧ спектрі**

[NCO] <sup>-</sup>	2 240–2 110	1 220–1 180	660–600
[N <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	2 160–2 020	1 400–1 200*	680–620
[NSC] <sup>-</sup>	2 180–2 030	780–705	520–450
[NO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1 400–1 320	1 280–1 220	870–800
[UO <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	960–900	920–850	250–220
[ClO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	860–820	820–790	420–390
[CO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	1 490–1 420 і 1 090–1 010*	910–820	770–700
[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	1 410–1 330 і 1 060–1 020*	860–830	740–760
[BO <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	1 300–1 240 і 950*	840–730	700–630
[SO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	1 220–960 і 950–910	670–620	540–440
[ClO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	1 050–980 і 950–900	640–610	500–540
[BrO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	860–800 і 850–790	460–420	390–350
[IO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	830–660 і 820–650	400–310	390–300
[SO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	1 210–1 080 і 980*	680–580	480–470*
[ClO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	1 160–1 050 і 930*	640–620	480*
[PO <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>	1 080–1 000 і 970*	610–520	370*
[MnO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	940–870 і 840–820*	420–380	250*
[CrO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	940–810 і 830*	440–390	360*
[SeO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	930–770 і 830*	450–420	350*
[MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	940* і 900–820	360–330	220*
[AsO <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>	880–830 і 840*	420	255*
[WO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	920* і 860–800	410	320*

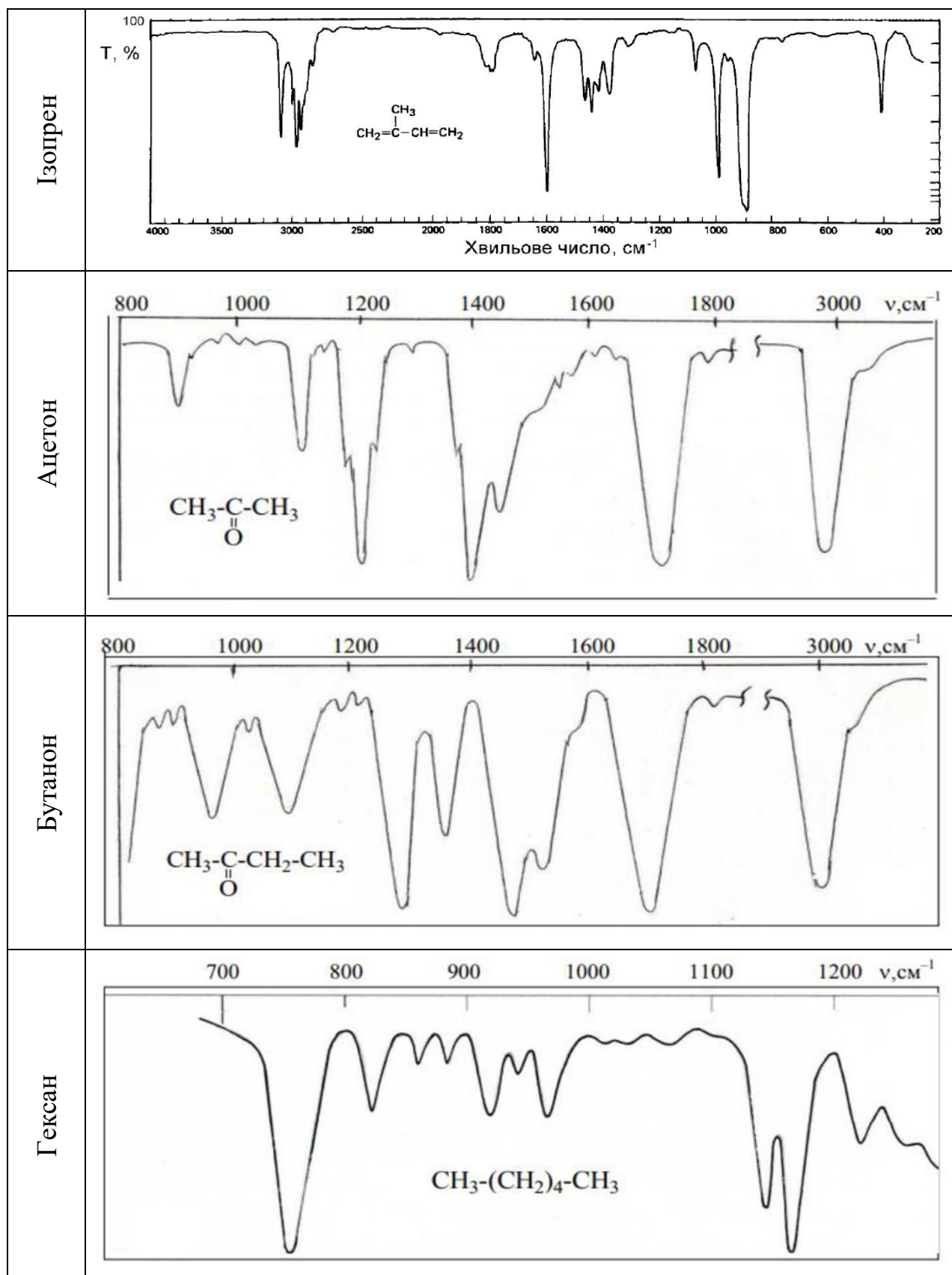
**Характеристичні смуги коливання  
комплексів металів з простими лігандами**

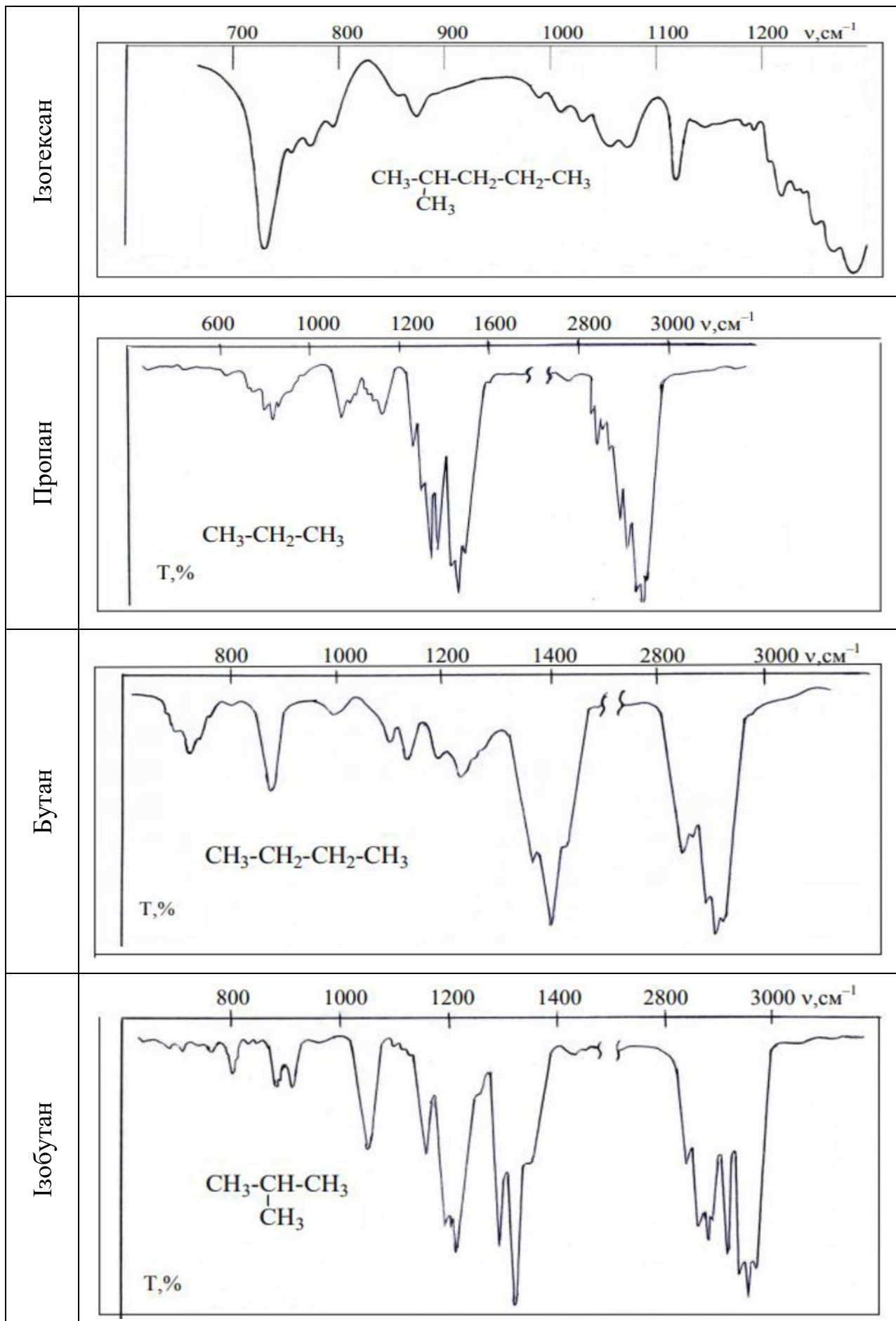
M-CN	$\nu(\text{CN})$	2 200–2 040	$\nu(\text{MC})$ $\delta(\text{CMC})$	<560
M-NCS	$\nu(\text{CN})$	2 200–2 050	$\nu(\text{CS})$ $\delta(\text{NCS})$	810–590 530–420
M-CO	$\nu(\text{CO})$	2 170–1 700	$\nu(\text{MC})$	<700
M-NH <sub>3</sub>	$\delta(\text{NH}_3)$	1 680–1 550 і 1 360–1 170	$\rho(\text{NH}_3)$ $\nu(\text{MN})$	970–620 <560
M-NH <sub>2</sub>	$\delta(\text{NH}_2)$ $\rho(\text{NH}_2)$	1 550–1 490 1 050–960	$\rho(\text{NH}_2)$ $\nu(\text{MN})$	710–600 550–480
M-NO <sub>2</sub>	$\nu(\text{NO}_2)$ $\delta(\text{NO}_2)$	1 450–1 300 950–920	$\rho(\text{NO}_2)$ $\nu(\text{MN})$	660–450 <450
M-ONO	$\nu(\text{ONO})$	1 490–1 450 і 1 100–1 050	$\delta(\text{ONO})$	890–840
M-OCO <sub>2</sub>	$\nu(\text{CO})$	1 610–1 450, 1 400–1 250 і 1 100–1 030	$\pi$ $\delta(\text{OCO})$ $\nu(\text{MO})$	910–820 800–720 <460
M-ONO <sub>2</sub>	$\nu(\text{NO})$	1 550–1 480 і 1 300–1 240	$\nu(\text{NO})$ $\pi$	1 060–940 800–760
M-OSO <sub>3</sub>	$\nu(\text{SO})$	1 180–940	$\delta(\text{OSO})$	650–540 і 480–410
M-OH <sub>2</sub>	$\delta(\text{HOH})$	1 650–1 600	$\rho(\text{OH}_2)$	1 100–600

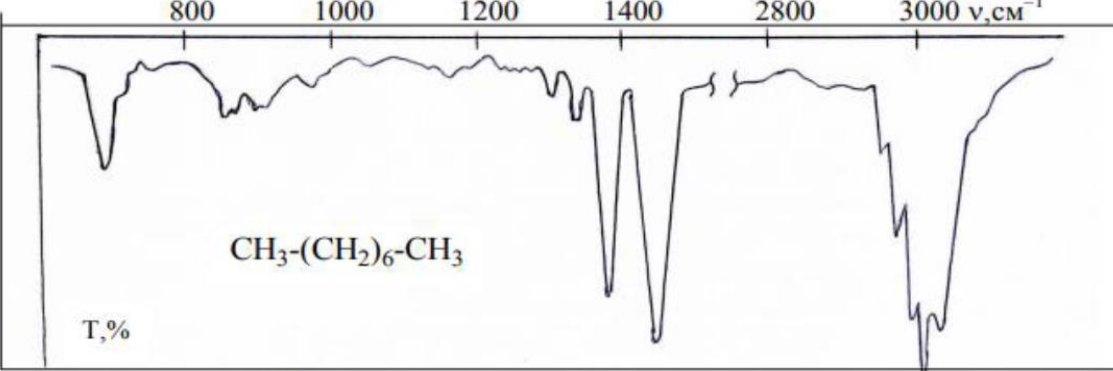
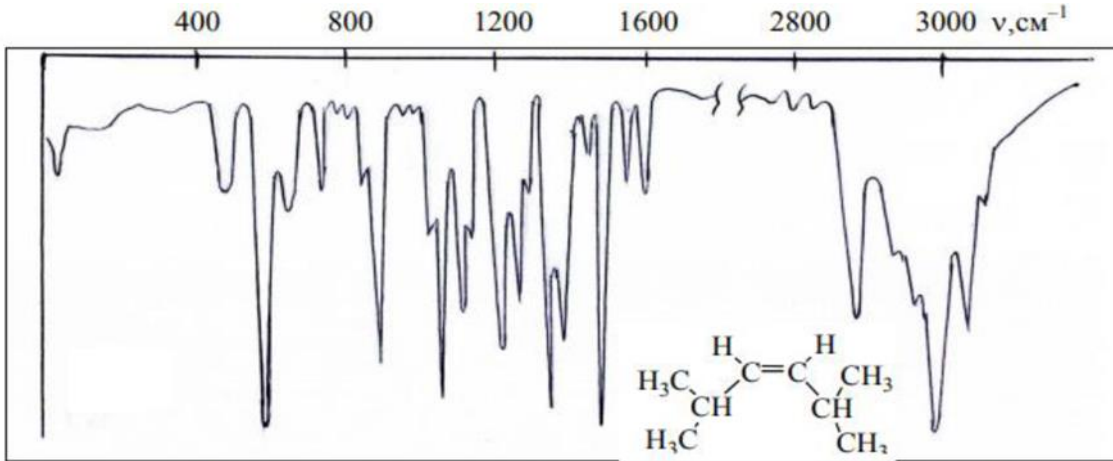
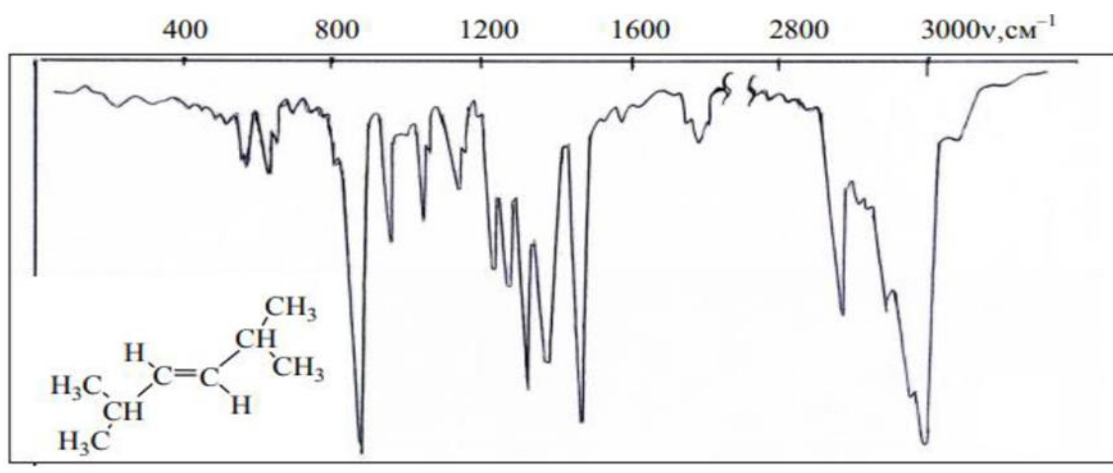
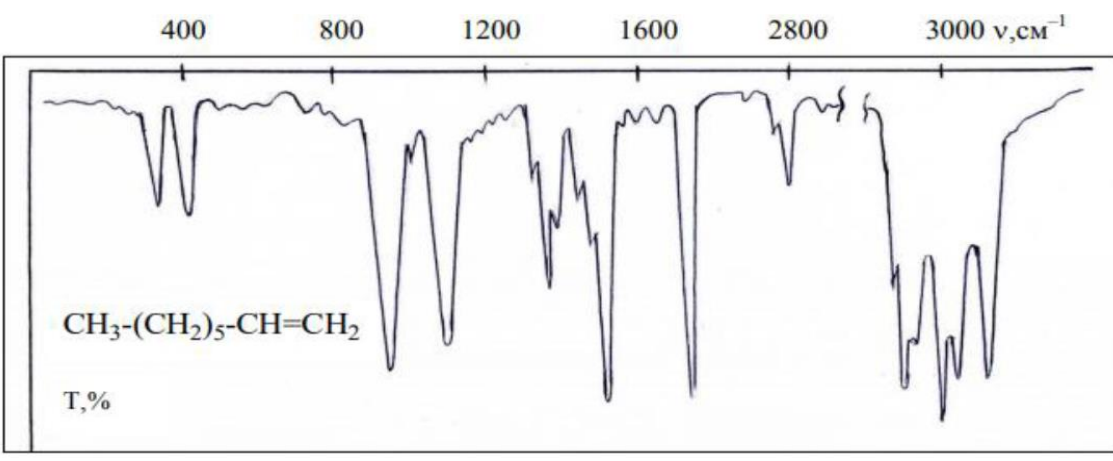
## Зони поглинання неорганічних аніонів

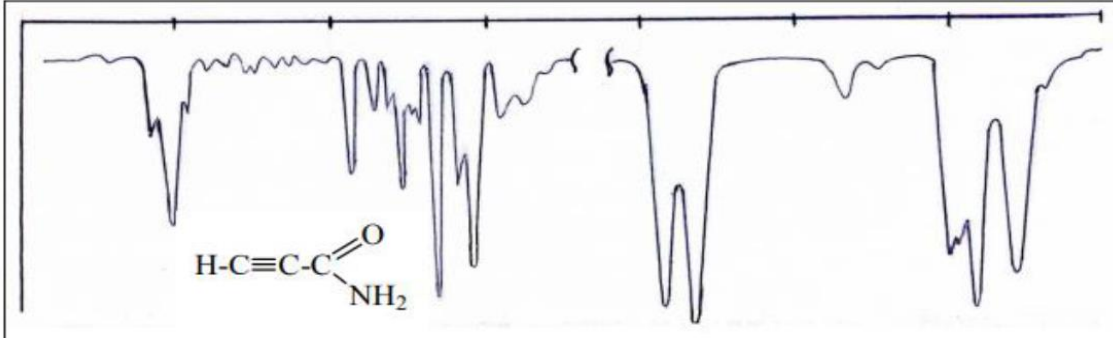
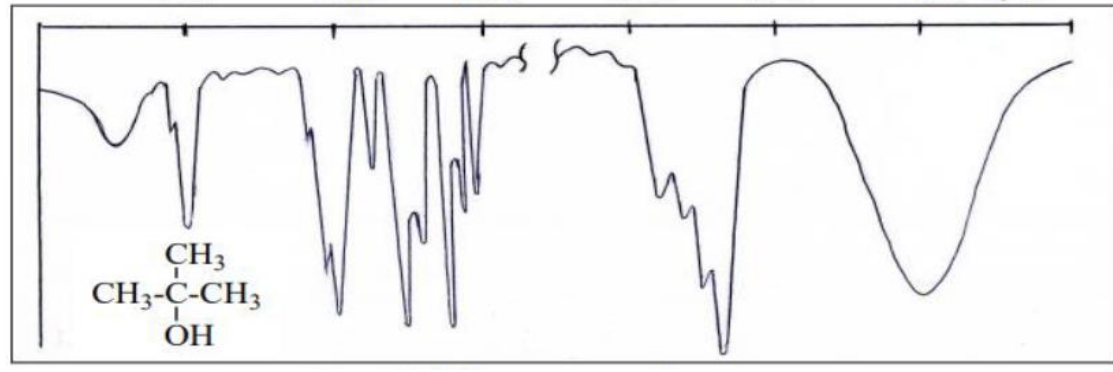
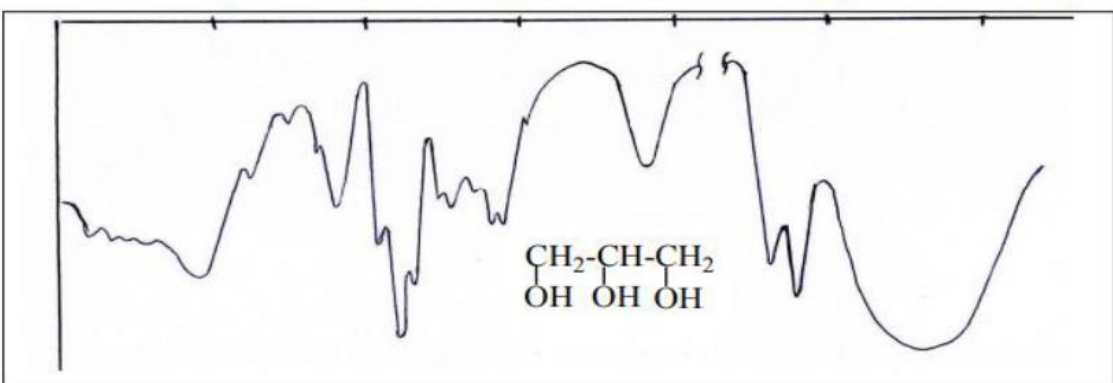
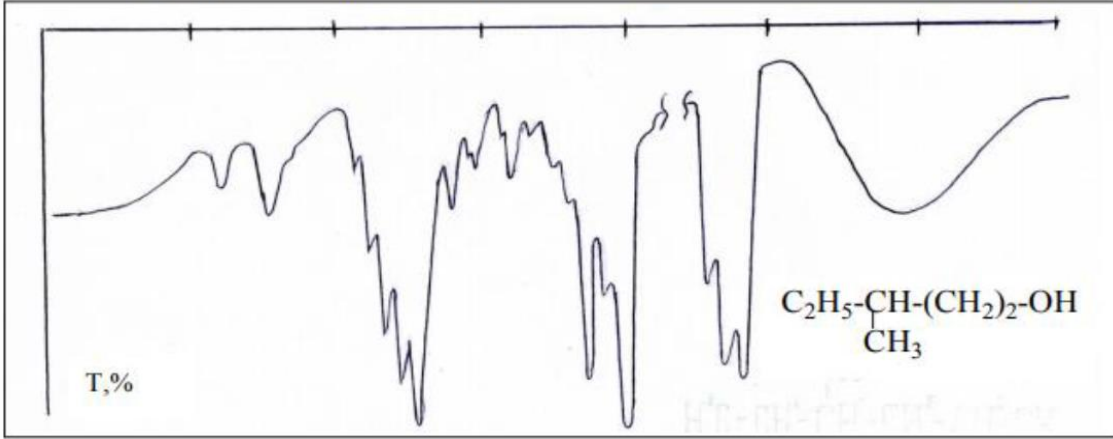


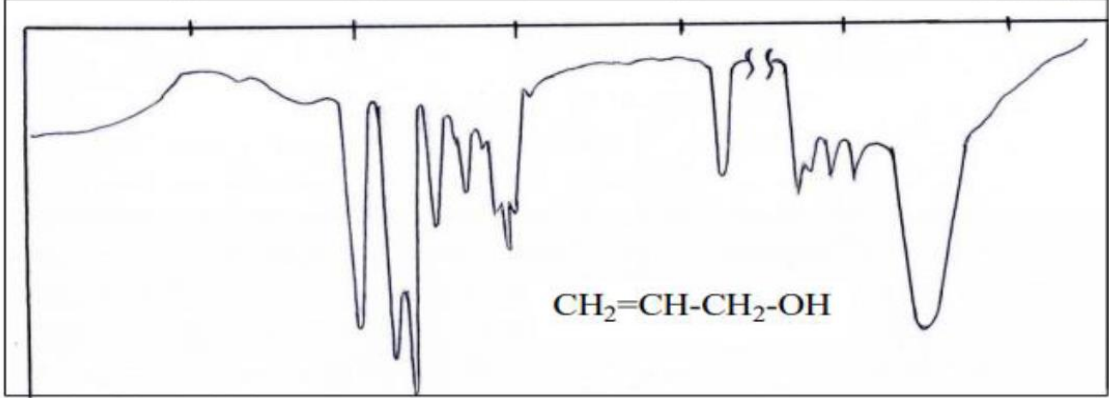
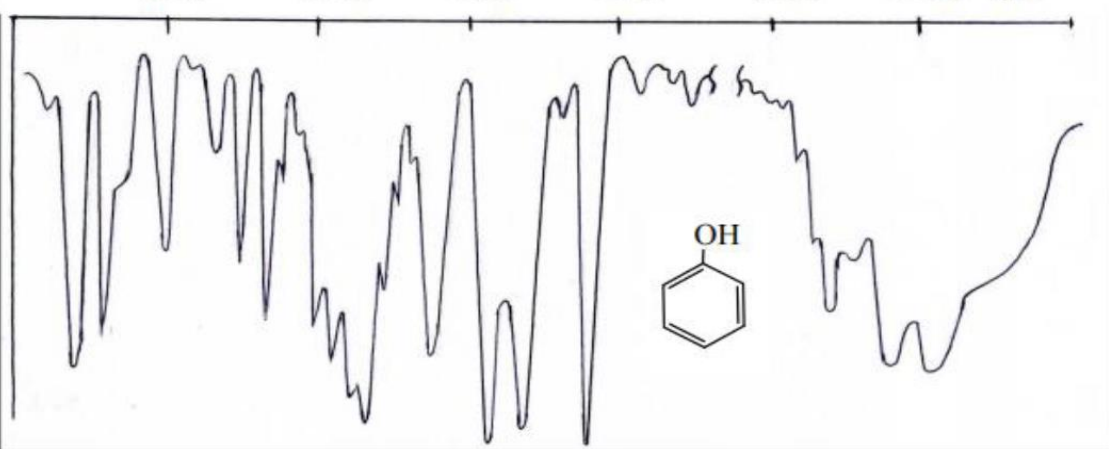
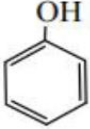
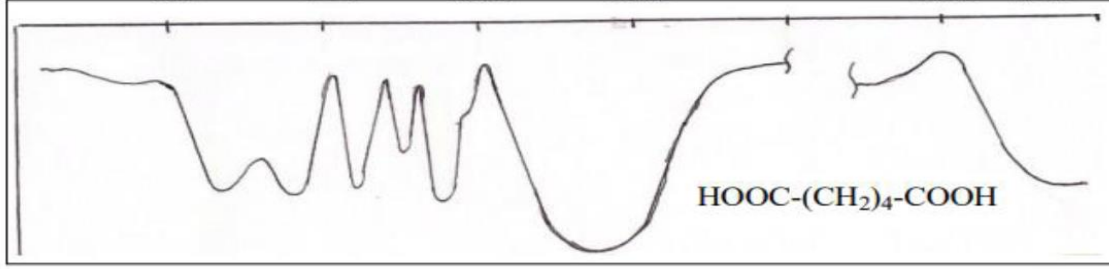
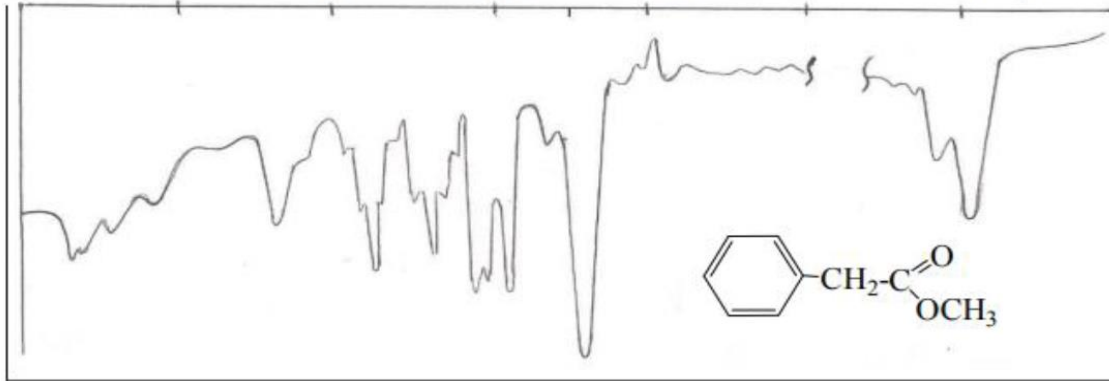
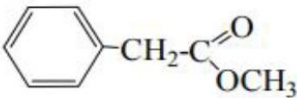
## ІЧ спектри деяких органічних молекул [14]

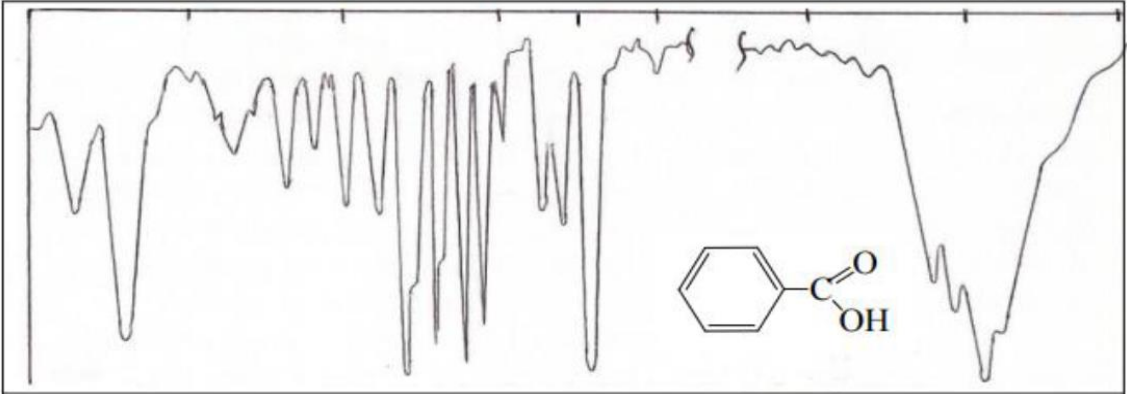
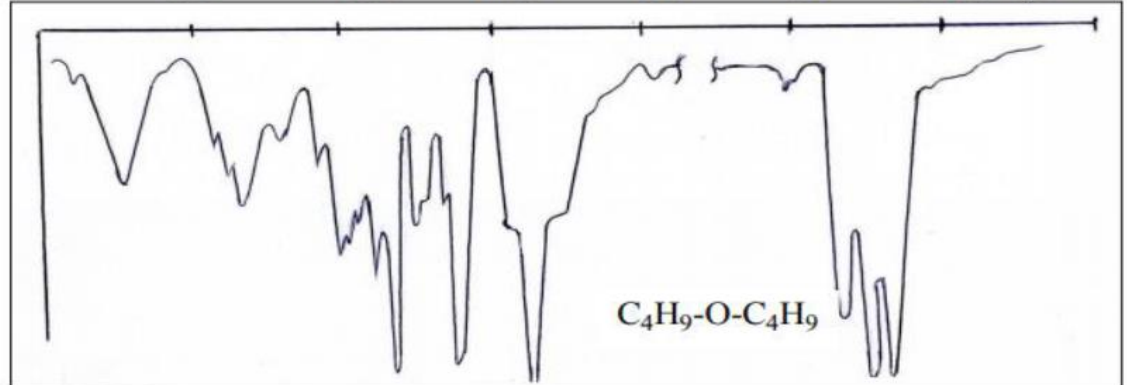
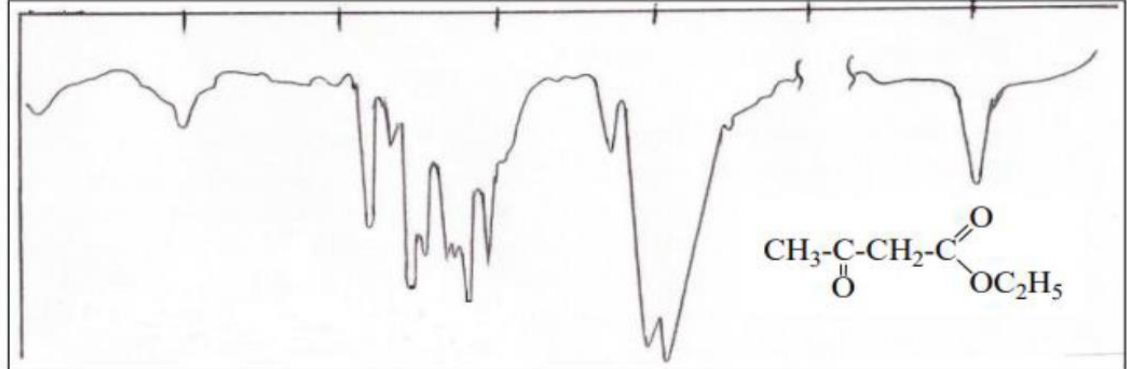
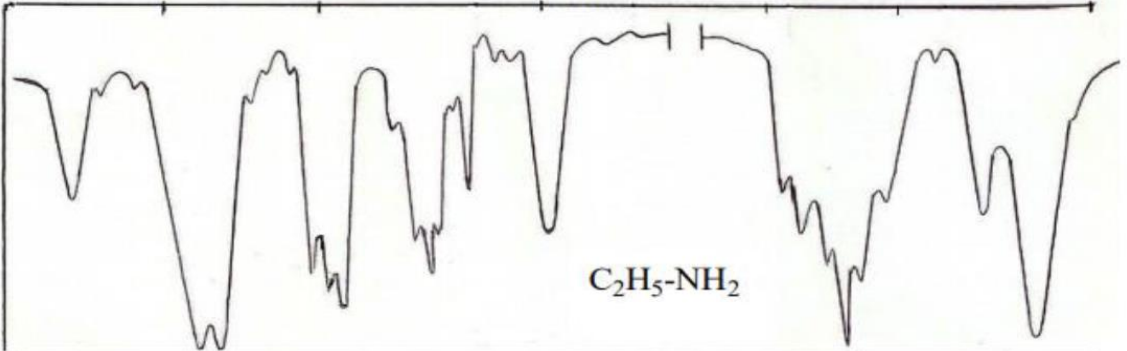


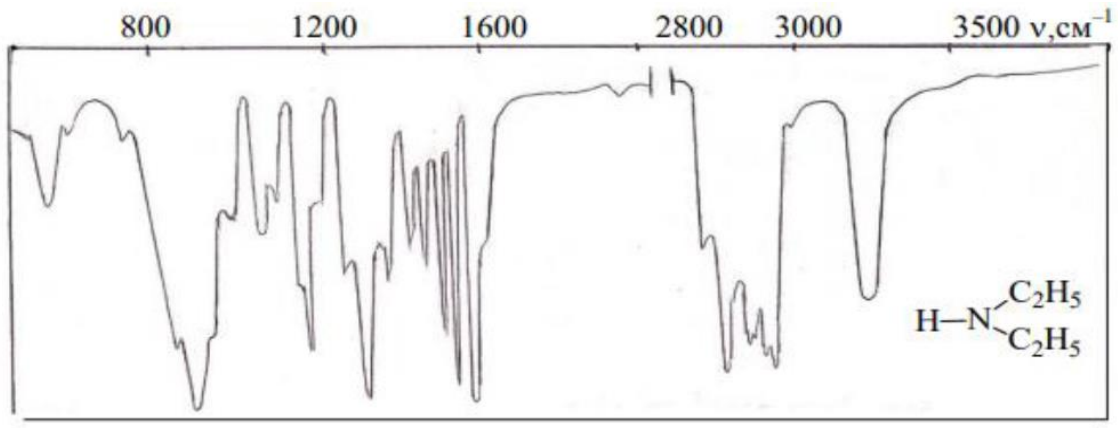
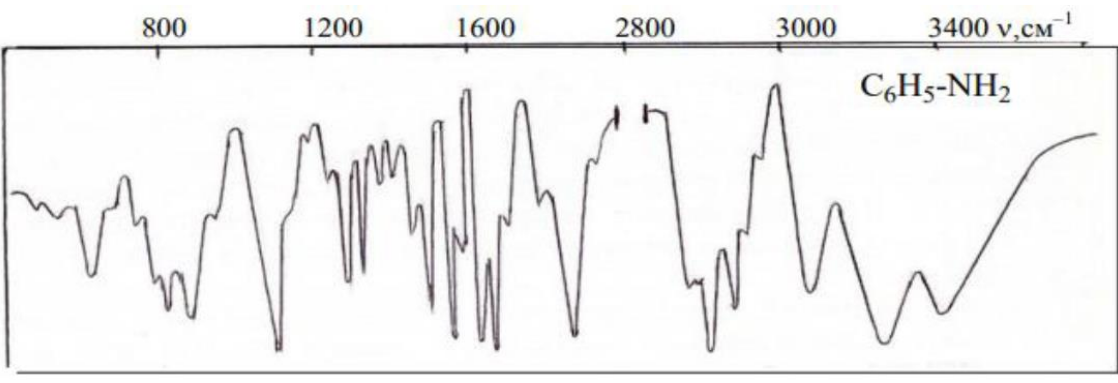
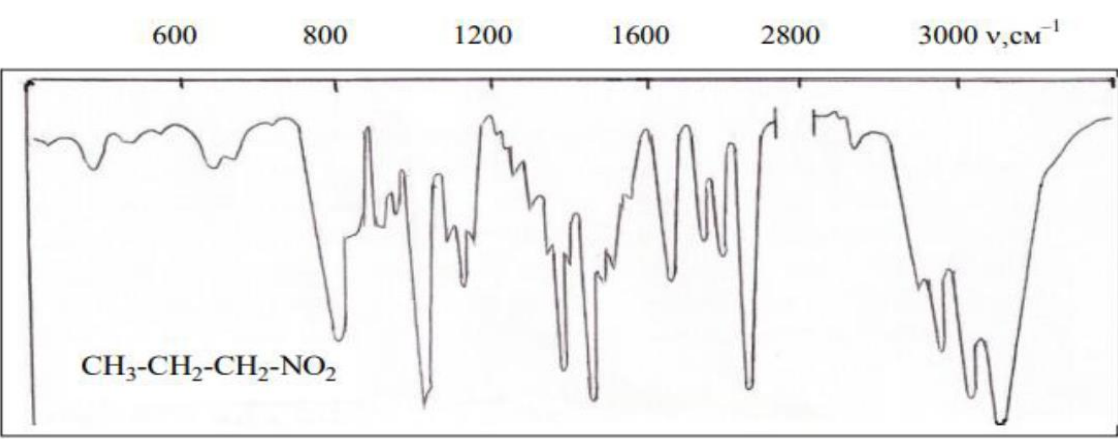
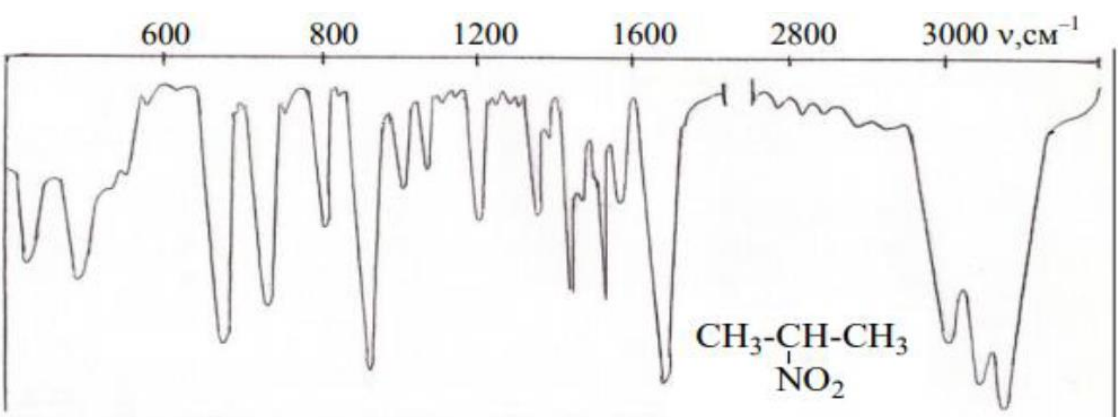


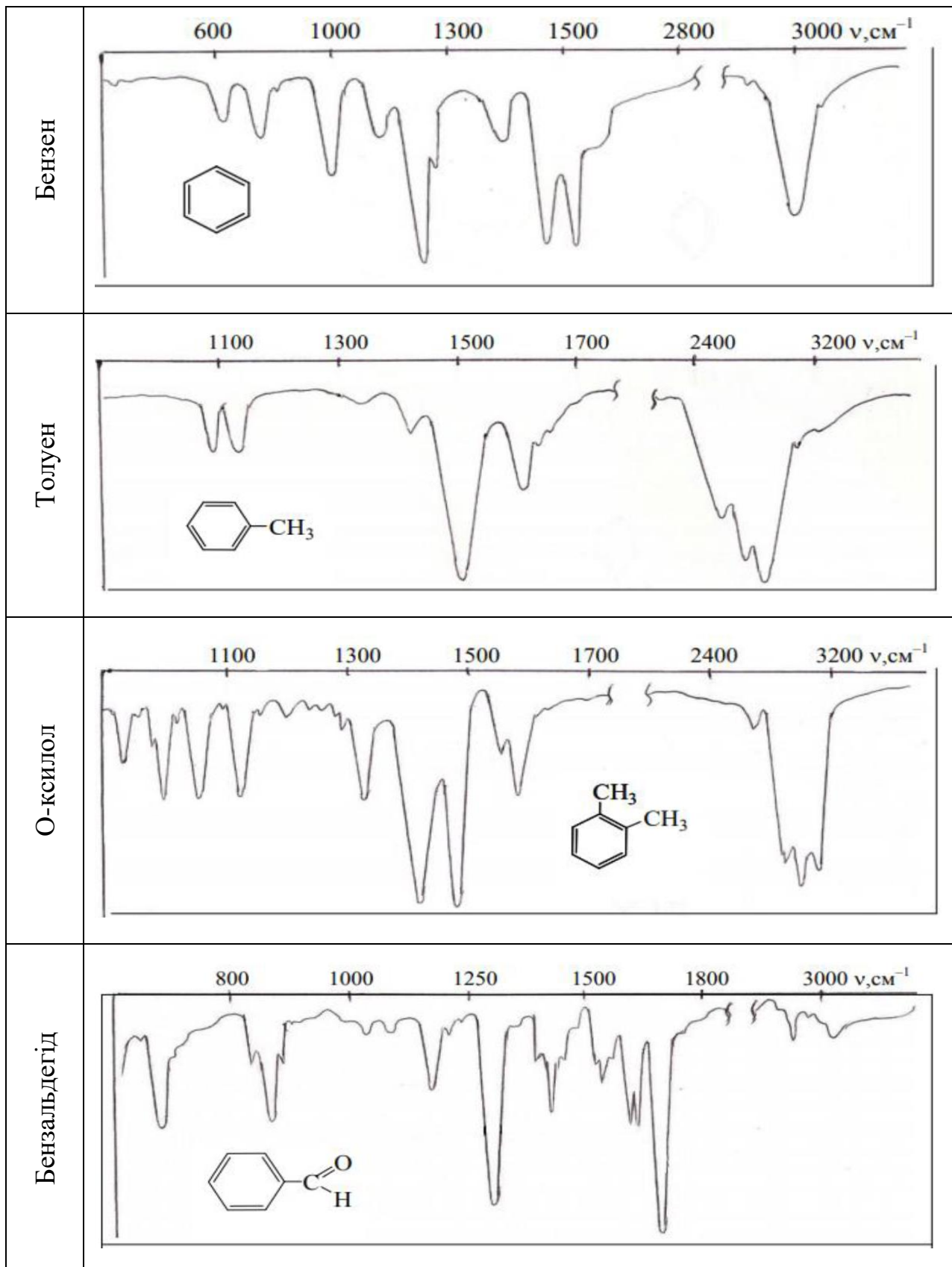
Н-октан	 <p style="text-align: center;"><math>\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3</math></p> <p>T, %</p>
Цис-2,5-диметилгексен-3	 <p style="text-align: center;"> <math>\begin{array}{c} \text{H} &amp; &amp; \text{H} \\ &amp; \backslash &amp; / \\ &amp; \text{C}=\text{C} \\ &amp; / &amp; \backslash \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} &amp; &amp; \text{CH}-\text{CH}_3 \\   &amp; &amp;   \\ \text{H}_3\text{C} &amp; &amp; \text{CH}_3 \end{array}</math> </p>
Транс-2,5-диметилгексен-3	 <p style="text-align: center;"> <math>\begin{array}{c} &amp; &amp; \text{CH}_3 \\ &amp; &amp;   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} &amp; &amp; \text{CH} \\   &amp; &amp;   \\ \text{H}_3\text{C} &amp; &amp; \text{H} \end{array}</math> </p>
Н-октен-1	 <p style="text-align: center;"><math>\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}_2</math></p> <p>T, %</p>

<p>Амід ацетиленкарбонової кислоти</p>	<p>700 800 1000 1500 2000 3000 <math>\nu, \text{cm}^{-1}</math></p>  <p><chem>N#CC=O</chem></p>
<p>Трет-бутиловий спирт</p>	<p>800 1000 1400 2800 3000 3600 <math>\nu, \text{cm}^{-1}</math></p>  <p><chem>CC(C)(C)O</chem></p>
<p>Гліцерол</p>	<p>800 1000 1400 1600 3000 3600 <math>\nu, \text{cm}^{-1}</math></p>  <p><chem>OCC(O)CO</chem></p>
<p>3-метилпентанол-1</p>	<p>800 1000 1200 1400 3000 3400 <math>\nu, \text{cm}^{-1}</math></p>  <p><chem>CCC(C)CO</chem></p> <p>T, %</p>

Аліловий спирт	 <p style="text-align: center;"><math>\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}</math></p>
Фенол	 <p style="text-align: center;"></p>
Адіпінова кислота	 <p style="text-align: center;"><math>\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}</math></p>
Метилловий естер фенілоцтової кислоти	 <p style="text-align: center;"></p>

<p>Бензойна кислота</p>	
<p>Дибутіловий етер</p>	
<p>Етиловий естер β-кетомасляної кислоти</p>	
<p>Етиламін</p>	

Диетиламін	 <p>800 1200 1600 2800 3000 3500 <math>\nu, \text{cm}^{-1}</math></p> <p><chem>H-N(C2H5)2</chem></p>
Анілін	 <p>800 1200 1600 2800 3000 3400 <math>\nu, \text{cm}^{-1}</math></p> <p><chem>C6H5-NH2</chem></p>
1-нітропропан	 <p>600 800 1200 1600 2800 3000 <math>\nu, \text{cm}^{-1}</math></p> <p><chem>CH3-CH2-CH2-NO2</chem></p>
2-нітропропан	 <p>600 800 1200 1600 2800 3000 <math>\nu, \text{cm}^{-1}</math></p> <p><chem>CH3-CH(NO2)-CH3</chem></p>



## Деякі сталі величини

Позначення	Стала	Величина	
		в одиницях SGS	в одиницях СІ
$k$	стала Больцмана	$1,3807 \cdot 10^{-16}$ ерг $\cdot$ К <sup>-1</sup>	$1,3807 \cdot 10^{-23}$ Дж $\cdot$ К <sup>-1</sup>
$h$	стала Планка	$6,6262 \cdot 10^{-27}$ ерг $\cdot$ с	$6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж $\cdot$ с
$c$	швидкість світла у вакуумі	$2,9979 \cdot 10^{10}$ см $\cdot$ с <sup>-1</sup>	$2,9979 \cdot 10^8$ м $\cdot$ с <sup>-1</sup>
$N$	число Авогадро	$6,0220 \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>	$6,0220 \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
$e$	заряд електрона	$1,6022 \cdot 10^{-20}$ або $4,8023 \cdot 10^{-10}$	$1,6022 \cdot 10^{-19}$ Кл
аом	атомна одиниця маси	$1,6606 \cdot 10^{-24}$ г	$1,6606 \cdot 10^{-27}$ кг
$\beta$	магнетон Бора	$9,2741 \cdot 10^{-21}$ ерг $\cdot$ Е <sup>-1</sup>	$9,2741 \cdot 10^{-24}$ Дж $\cdot$ Т <sup>-1</sup>
$\beta_N$	ядерний магнетон	$5,0508 \cdot 10^{-24}$ ерг $\cdot$ Е <sup>-1</sup>	$5,0508 \cdot 10^{-27}$ Дж $\cdot$ Т <sup>-1</sup>
$m_e$	маса спокою електрона	$9,1095 \cdot 10^{-28}$ г	$9,1095 \cdot 10^{-31}$ кг
$m_p$	маса спокою протона	$1,6726 \cdot 10^{-24}$ г	$1,6726 \cdot 10^{-27}$ кг
$\mu_e$	магнітний момент електрона	$9,2848 \cdot 10^{-21}$ ерг $\cdot$ Е <sup>-1</sup>	$9,2848 \cdot 10^{-24}$ Дж $\cdot$ Т <sup>-1</sup>

## Коефіцієнти переведення

$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ еВ} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$1 \text{ см}^{-1} = 1,9865 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}$$

$$1 \text{ Гц} = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}$$

$$1 \text{ Кл} = 1,3807 \cdot 10^{-27} \text{ Дж}$$

$$1 \text{ кВт} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ ерг} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ Дж}$$

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Пацай І. О. Фізичні методи дослідження: курс лекцій. Львів, 2014.
2. Vallance C. *Molecular Symmetry, Group Theory, & Applications: lecture*. Oxford: Oxford University. 57 p.
3. Group Theory –The Exploitation of Symmetry. *LibreTexts*. 26.05.2014. URL: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Physical\\_Chemistry\\_\(LibreTexts\)/12%3A\\_Group\\_Theory\\_-\\_The\\_Exploitation\\_of\\_Symmetry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Physical_Chemistry_(LibreTexts)/12%3A_Group_Theory_-_The_Exploitation_of_Symmetry) (дата звернення: 03.03.2024).
4. Macdonald C. L. B. *Symmetry and Introduction to Group Theory: lecture*. Windsor: Windsor University. 54 p.
5. Алексєєв С. О. Симетрія молекул та кристалічних ґраток: методичні рекомендації. Київ, 2020. 60 с.
6. Drago R. S. *Physical Methods in Chemistry*. University of Illinois, Urbana: Saunders, 1977. 660 p.
7. Hagemeyer S. Comparison and investigation of various topography sensors using a multisensor measuring system: Dissertation. Zugleich, 2022. 247 p.
8. Бабюк Т. І., Авдєєв С. Г. Лекції з фізики (коливання і хвилі, оптика): навч. посіб. Вінниця: ВНТУ, 2008. 138 с.
9. Хромофор. *Wikipedia*. 24.01.2024. URL: <https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%BE%D1%84%D0%BE%D1%80> (дата звернення: 10.03.2024).
10. Part 2. Three Primary Areas of Theoretical Chemistry. *Semantic Scholar*. 2002. URL: <https://www.semanticscholar.org/paper/Part-2--Three-Primary-Areas-of-Theoretical/267181236ac9ca7f7e5394357dbc2cc3f9ce0e01> (дата звернення: 10.03.2024).
11. Quantum States of Atoms and Molecules / T. J. Zielinski et al. *Journal of Chemical Education*. 2005. Vol. 82, № 12. P. 1880. DOI: 10.1021/ed082p1880.2 (дата звернення: 17.03.2024).
12. Morse-potential, 26.03.2006. *Wikipedia*. URL: <https://uk.m.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Morse-potential.png> (дата звернення: 17.03.2024).
13. Пацай І. О. Фізичні методи дослідження. Лекція № 6. Коливальна спектроскопія: курс лекцій. Львів, 2015. 8 с.
14. Методичні рекомендації до вивчення теми «Інфрачервона спектроскопія» з дисципліни «Фізичні методи дослідження речовини» / О. М. Юрченко та ін. Луцьк: Вол. нац. ун-т ім. Лесі Українки, 2021. 85 с.
15. Wahab M. A. *Symmetry Representations of Molecular Vibrations*. Springer. 2022. Vol. 126: Springer Series in Chemical Physics. 289 p.

16. Raman energy levels. *Wikipedia*. 25.09.2007. URL: [https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Raman\\_energy\\_levels\\_uk.jpg](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Raman_energy_levels_uk.jpg) (дата звернення 18.03.2024).

17. Raja P. M. V., Barron A. R. Raman and surface-enhanced Raman spectroscopy: lecture. Rice University, 2022.

18. ІЧ-Фур'є спектрофотометр IRAffinity-1 з ІЧ мікроскопом AIM-8800-104-00020, 10.09.2021. Хімтест Україна. URL: <https://chemtest.com.ua/ik-fure-spektrometr-iraffinity-1> (дата звернення: 18.03.2024).

19. Analyse Pestizidrückstände. Julius Kuhn-Institut. URL: <https://www.julius-kuehn.de/oepv/geraete-und-ausstattungen> (дата звернення: 18.03.2024).

20. Analytical Chemistry – Infrared (IR) Spectroscopy. *Compound Interest*. 05.02.2015. URL: <https://www.compoundchem.com/2015/02/05/irspectroscopy/> (дата звернення 19.03.2024).

Навчальне видання

*Розанцев Георгій Михайлович*

*Швед Олена Миколаївна*

*Ютілова Ксенія Сергіївна*

*Попова Аліна Володимирівна*

**МЕТОДОЛОГІЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН  
ТА РЕАКЦІЙ  
ЧАСТИНА I. СИМЕТРІЯ.  
КОЛИВАЛЬНА СПЕКТРОСКОПІЯ**

**Навчальний посібник**

для здобувачів спеціальності 102 Хімія ОС «Магістр»

Редактор О. А. Солдатова

Технічний редактор Т. О. Важеніна-Гопрак

Підписано до друку 21.09.2024.

Формат 60×84/16. Папір офсетний.

Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 7,67.

Тираж 300. Зам. 65.

Донецький національний університет імені Василя Стуса

21021, м. Вінниця, 600-річчя, 21

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи

до Державного реєстру

серія ДК № 5945 від 15.01.2018