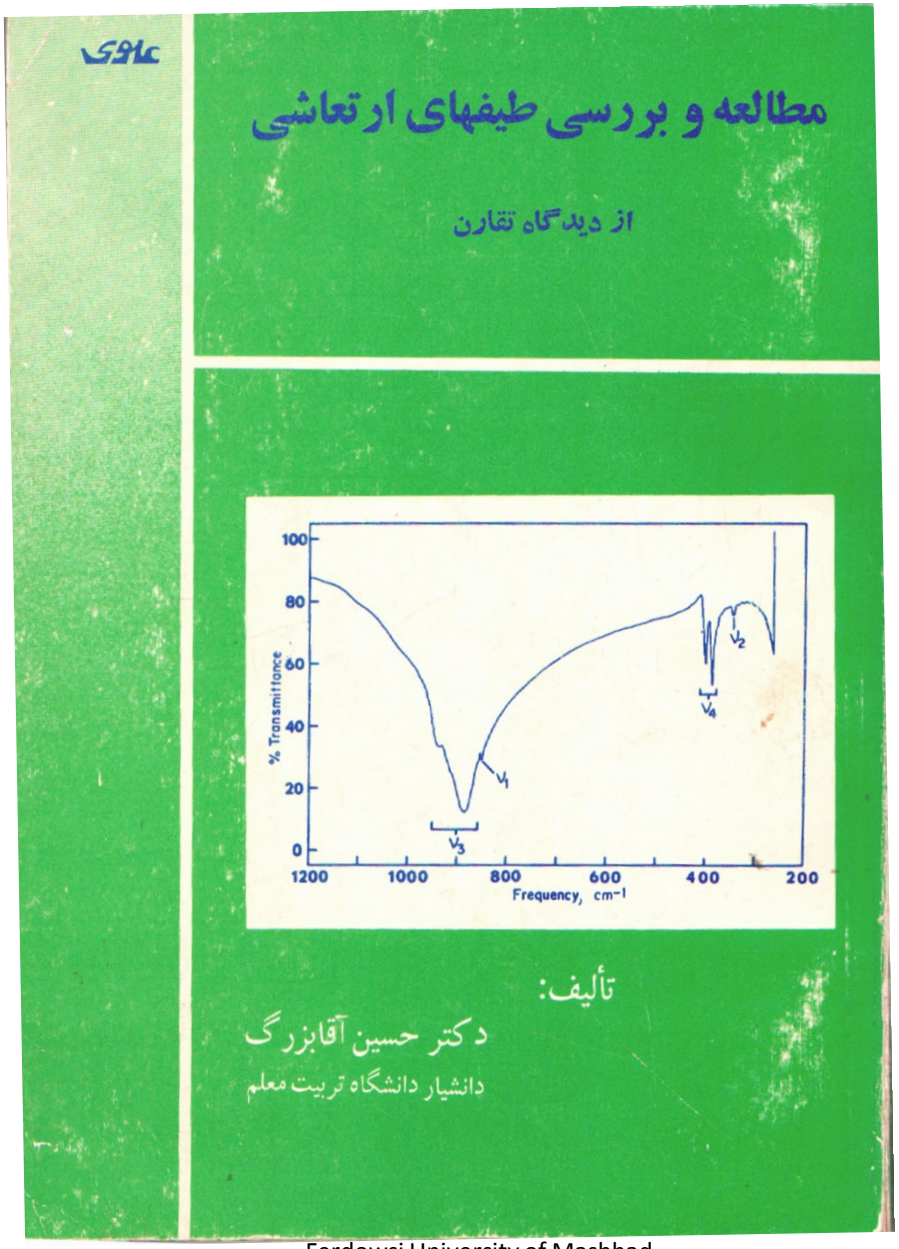
Advanced Inorganic Chemistry

contoso

مطالعه و بررسی طیف های ارتعاشی با کمک نظریه گروه و تقارن


علوی
مطالعه و بررسی طیفهای ارتعاشی
از دیدگاه تقارن
% Transmittance
100
80
60
40
20
0
1200
1000
800
600
400
200
Frequency, cm-1
ν1
ν2
ν3
ν4
تألیف:
دکتر حسین آقابزرگ
دانشیار دانشگاه تربیت معلم

انرژی درونی شامل:

~10^{-18} J

۱– انرژی الکترونی

UV-Vis

۲– انرژی ارتعاشی

IR

کاهش انرژی

۳– انرژی چرخشی

far IR - microwave

~10^{-23} J

$$f_n = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = mm'/m + m'$$

زیرقرمز دور ۵۰–۶۶۷ cm^{-1}

زیرقرمز ۶۶۷–۴۰۰۰ cm^{-1}

زیرقرمز نزدیک ۴۰۰۰–۱۲۵۰۰ cm^{-1}

MOLECULAR ABSORPTION PROCESSES

- Electronic transitions
- Molecular vibrations
- Molecular rotations

- Each of these processes is quantized
- *Translational kinetic energy of molecules is unquantized*

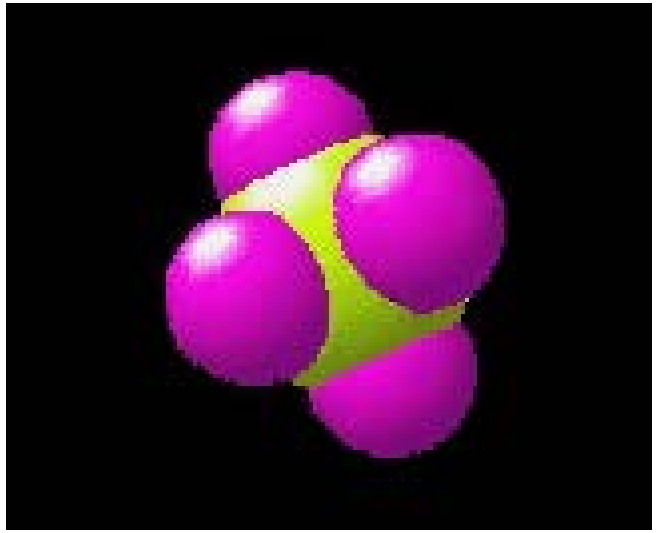
انرژی ارتعاشی

حرکت ارتعاشی در تمام مولکول ها وجود داشته و با کـاهش دمـا کـم می گردد بطوریکه مقدار آن در صفر مطلق حداقل می شود.

در یک حرکت ارتعاشی بدون تغییر مرکز ثقل مولکول، زوایا و فواصل مولکولی بطوری تغییر می یابد که مولکول دچار چرخش نگردد.

(این موضوع به حرکت انتقالی ربطی ندارد)

سوال : چرا حرکت انتقالی بررسی نمی گردد



تعیین تقارن برای شیوه های ارتعاشی نرمال (متعارف)

برای هر اتم سه شیوه جابجایی مستقل از هم در راستای x ، y و z وجود دارد.

بر ای یک مولکولی که شامل N اتم است این مقدار 3N می شود.
که به آن درجه آزادی مولکول گفته می شود.

از این 3N درجه آزادی سه مورد مربوط به حرکات انتقالی است

۳ و ۲ مورد حرکت چرخشی به ترتیب برای مولکول هـای غیـر خطـی و خطـی وجود دارد.

تعداد حرکات ارتعاشی:

برای مولکول های خطی 3N-5

برای مولکول های غیر خطی 3N-6

چون یک مولکول N اتمی غیرحلقوی دارای N-۱ پیوند است، تعداد N-۱ ارتعاش از نوع حرکات کششی پیوند و بقیه، یعنی ۲N-۵ (برای مولکول غیرخطی) یا ۲N-٤ (برای مولکول خطی)، حرکات خمشی هستند.

تعیین تقارن برای شیوه های ارتعاشی نرمال (متعارف)

برای این کار لازم است برای هر اتم سه مختصه x y z را در نظر گرفته و برای مولکول با توجه به تعداد اتم های آن یک ماتریس 3N*3N تهیه و حل نمود

برای نمونه مولکول NO_3^- با یک ماتریس ۱۲*۱۲ حل می گردد

به نظر مشکل می آید؟!

را حل ساده:

برای این کار

۱- تعداد اتم هایی که در هر عمل تقارنی جابجا نمی شوند را تعیین می نماییم

۲- ماهیت هر عمل تقارنی را بدست می آوریم

۳- دو مورد ۱ و ۲ را در هم ضرب نموده تا نمایش کاهش پذیر تشکیل گردد.

۴- نمایش کاهش پذیر را به نمایش های کاهش ناپذیر تبدیل می نماییم

یادآوری

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \Longrightarrow \chi^{(E)} = 3$$

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \Longrightarrow \chi^{(E)} = 3$$

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \Longrightarrow \chi^{\sigma(xy)} = 1$$

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \begin{matrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{matrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \Longrightarrow \chi^{(i)} = -3$$

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \Longrightarrow \chi^{C_n^k} = 1 + 2\cos\theta$$

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \Longrightarrow \chi^{S_n^k} = -1 + 2\cos\theta$$

شیوه های ارتعاشی نرمال را در CO_3^{-2} تعیین نمایید

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
اتم های تغییر نیافته	4	1	2	4	1	2
ماهیت	3	0	-1	1	-2	1
Γ_{3N}	12	0	-2	4	-2	2

با کاهش خواهیم داشت

$$n_\Gamma = 1/h \sum n_g \chi_R \chi_\Gamma$$

$$\Gamma_{\text{دکارتی}} = A_1' + A_2' + 2A_2'' + 3E' + E''$$

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C'_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	linear, rotations	quadratic
A'_1	۱	۱	۱	۱	۱	۱		x^2+y^2, z^2
A'_2	۱	۱	۱-	۱	۱	۱-	R_z	
E'	۲	۱-	۰	۲	۱-	۰	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A''_1	۱	۱	۱	۱-	۱-	۱-		
A''_2	۱	۱	۱-	۱-	۱-	۱	z	
E''	۲	۱-	۰	۲-	۱	۰	(R_x, R_y)	(xz, yz)

$$\Gamma_{\text{دکارتی}} = A'_1 + A'_2 + 2A''_2 + 3E' + E''$$

چون این مقدار برای تمام حرکات مولکولی است لذا باید مقادیر مربوط بـه انتقـال و چرخش را حذف تا نمایش های ارتعاش حاصل گردد.

A'_2 R_z
E' (T_x, T_y)
A''_2 T_z
E'' (R_x, R_y)

$$\Gamma_{\text{ارتعاشی}} = \Gamma_{\text{دکارتی}} - \Gamma_{\text{انتقالی و چرخشی}}$$
$$= A'_1 + A''_2 + 2E'$$

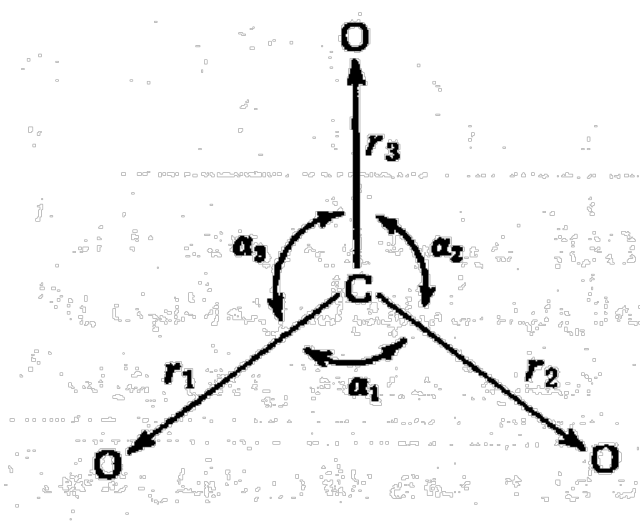
(1*1)(1*1)+(2*2)=6 3N-6=(3*4)-6=6

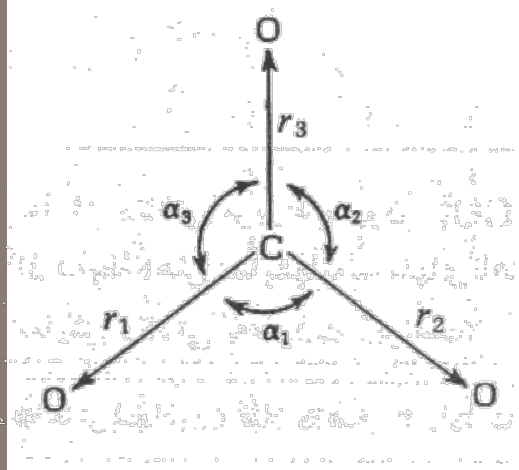
روش دیگر

تعیین نمایید که این نمایش های کاهش ناپذیر حاصل چه شیوه هـایی خمشی و کششی است؟

$$\Gamma_{\text{ارتعاشی}} = \Gamma_{\text{دکارتی}} - \Gamma_{\text{انتقالی و چرخشی}}$$

برای حل دو متغییر زاویه و طول را که در ارتعـاش تغییـر مـی نمایـد را بطور جداگانه طبق شکل در نظر گرفته و همانند قبل اعمـال تقـارنی را اجرا و نمایش های تغییر نیافته راتعیین نمی نمـایم بـا مشـخص شـدن نمایش کاهش ناپذیر روش کاهش را دنبال می نماییم





D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_r	**3**	**0**	**1**	**3**	**0**	**1**

با کاهش داریم

$$\Gamma_r = A_1' + E'$$

کشش پیوند

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_α	**3**	**0**	**-1**	**3**	**0**	**1**

با کاهش داریم

خمش (op)

$$\Gamma_\alpha = A_2'' + E'$$

کشش پیوند + خمش

قواعد انتخاب برای انتقالات ارتعاشی فعال در رامان و مادون قرمز

قواعد انتخاب برای انتقالات ارتعاشی فعال در مادون قرمز

شدت جذب در انتقالات ارتعاشی به انتگرال زیر بستگی دارد.

$$\int \Psi_{e.s} \cdot \mu_{x,y,z} \cdot \Psi_{g.s} \, d\tau$$

تابع موج حالت برانگیخته

مولفه های دو قطبی الکتریکی در راستای محورها

تابع موج حالت پایه

$\Psi_{g.s}$ همیشه کاملا متقارن است

پس حاصلضر ب دو تابع دیگر ($\Psi_{e.s} \cdot \mu_{x,y,z}$) باید متقارن باشد یعنی تقارن آنها یکی باشد.

این بدان معنی است که شیوه ای در IR فعال است که $\Psi_{e.s}$ نمایشی مشابه با یکی از محور های مختصات (T_x T_y T_z) را داشته باشد.

نکته : شیوه ای در IR فعال است که مولفه ممان دوقطبی مولکول را تغییر دهد.
یا ضرب مولفه $\mu_{x,y,z}$. $\Psi_{e.s}$ متقارن باشد

ضرب مستقیم

قواعد مربوط به ارزیابی ضرب مستقیم در گروههای تقارن در جدول زیر آمده است :

$A\times A=A$	$B\times A=B$	$E\times A=E$	$T\times A=T$
$A\times B=B$	$B\times B=A$	$E\times B=E$	$T\times B=T$
$A\times E=E$	$B\times E=E$	$E\times E=*$	$T\times E=T_1+T_2$
$A\times T=T$	$B\times T=T$	$E\times T=T_1+T_2$	$T\times T=*$

	پریمها	زیروندها
$g\times g=g$	'×'='	$1\times 1=1$
$g\times u=u$	'×''=''	$1\times 2=2$
$u\times g=u$	''×'=''	$2\times 1=2$
$u\times u=g$	''×''='	$2\times 2=1$

در تقارن D_{3h} نمایش های فعال در مادون قرمز

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C'_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	linear, rotations	quadratic
A'_1	۱	۱	۱	۱	۱	۱		x^2+y^2, z^2
A'_2	۱	۱	۱-	۱	۱	۱-	R_z	
E'	۲	۱-	۰	۲	۱-	۰	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A''_1	۱	۱	۱	۱-	۱-	۱-		
A''_2	۱	۱	۱-	۱-	۱-	۱	z	
E''	۲	۱-	۰	۲-	۱	۰	(R_x, R_y)	(xz, yz)

پس در مثال مربوط به یون کربنات داریم

E' A_2''

قواعد انتخاب برای انتقالات ارتعاشی فعال در رامان

قبل از بیان ارتعاشات مجاز در رامان نحوه تشکیل این طیف را که بر اساس قطبش پذیری است به طور خلاصه بیان می نماییم.

زمانی که نور (تابش الکترومغناطیس) به مولکول برخورد می کند به دو صورت الاستیک و غیر الاستیک این برخورد را انجام میدهد.

در صورت برخورد الاستیک انرژی پراکنده شده تغییر نمی نماید $E=h\nu$

به این تابش تابش رایلی هم گفته میشود.

اما در برخورد غیر الاستیک انرژی آن به اندازه ΔE زیاد و کم می گردد. به انرژی بیشتر (فرکانس بیشتر) تابش آنتی استوکس و به انرژی کمتر (فرکانس کمتر) تابش استوکس می گویند.

احتمال استوکس در اکثر موارد بیشتر از آنتی استوکس بوده لذا شدت آن بیشتر می باشد.

نکته : شیوه ای در رامان فعال است که مولفه قطبش پذیری مولکول را تغییر دهد.

شیوه ای در رامان فعال است که حداقل به یکی از مبناهای مرتبه دوم (تانسور یا quadratic) تعلق داشته باشد.

مبناهای مرتبه دوم (تانسور): x^2-y^2 z^2 y^2 x^2 yz xz xy

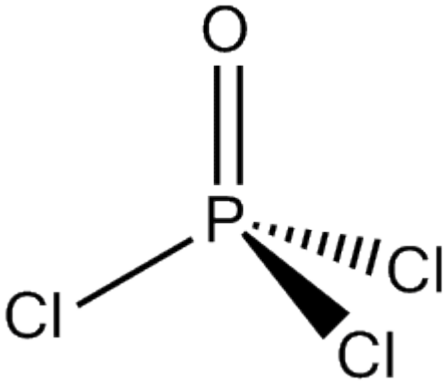
در تقارن D_{3h} نمایش های فعال در رامان

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C'_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	linear, rotations	quadratic
A'_1	۱	۱	۱	۱	۱	۱		x^2+y^2, z^2
A'_2	۱	۱	۱-	۱	۱	۱-	R_z	
E'	۲	۱-	۰	۲	۱-	۰	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A''_1	۱	۱	۱	۱-	۱-	۱-		
A''_2	۱	۱	۱-	۱-	۱-	۱	z	
E''	۲	۱-	۰	۲-	۱	۰	(R_x, R_y)	(xz, yz)

پس در مثال مربوط به یون کربنات داریم

E' A_1'

مثال : برای مولکول $POCl_3$ به تفکیک نمـایش هـای ارتعاشـات مـادون قرمـز (کششی و خمشی) و رامان را تعیین نمایید؟



C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
اتم های تغییر نیافته	5	2	3
ماهیت	3	0	1
Γ_{3N}	15	0	3

حال کاهش می دهیم

$$n_\Gamma = 1/h\ \Sigma n_g\ \chi_R \chi_\Gamma$$

$$\Gamma_{3N} = 4A_1 + A_2 + 5E$$

عبارت فوق مربوط به مختصات دکارتی اسـت پـس مـوارد مربـوط بـه انتقـال و چرخش را با کمک جدول تعیین و حذف می نماییم.

	E	$2C_3$ (z)	$3\sigma_v$	linear, rotations	quadratic
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)

$$\left.\begin{array}{l} T_x \quad T_y \quad T_z = A_1 + E \\ R_x \quad R_y \quad R_z = A_2 + E \end{array}\right\} +$$

$$= A_1 + A_2 + 2E$$

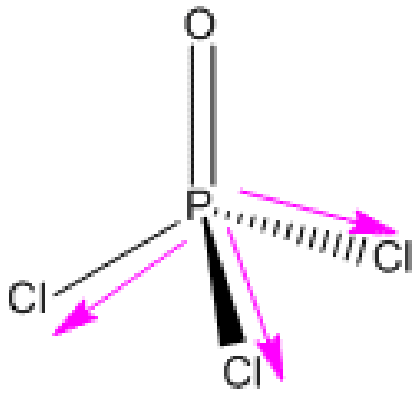
نمایش های فوق را از Γ_{3N} کم نموده تا نمایش های ارتعاشی Γ_v حاصل گردد.

$$\Gamma_{3N} = 4A_1 + A_2 + 5E$$

$$\Gamma_v = 3A_1 + 3E$$

اما برای تفکیک انتقالات کششی و خمشی با دو مولفه برداری و زاویه ای را جداگانه بررسی نماییم.

زوایا و بردار ها در راستای محوراصلی را در نظر نمی گیریم. چرا؟



C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{(P-Cl)}$	3	0	1

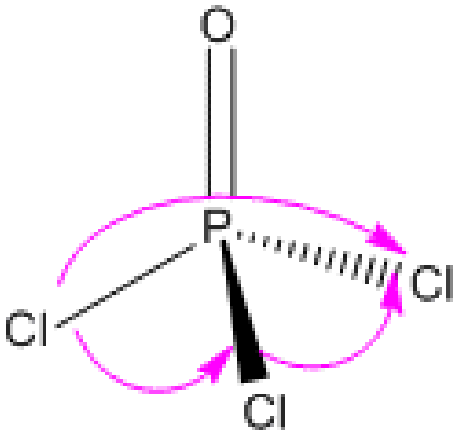
با کاهش داریم $\Gamma_{(P-Cl)} = A_1 + E$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{(P=O)}$	1	1	1

با کاهش داریم $\Gamma_{(P=O)} = A1$

اما برای تفکیک انتقالات کششی و خمشی با دو مولفه برداری و زاویه ای را جداگانه بررسی نماییم.

زوایا و بردار هاب در راستای محوراصلی را در نظر نمی گیریم چرا؟



C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{\alpha(P-Cl)}$	3	0	1

با کاهش داریم $\Gamma_{\alpha(P-Cl)} = A_1 + E$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{\alpha(P=O)}$	1	1	1

با کاهش داریم $\Gamma_{\alpha(P=O)} = E$

	E	$2C_3$ (z)	$3\sigma_v$	linear, rotations	quadratic
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)

$A_1 + E$ فعال رامان و IR

ترکیب کشش و خمش شیوه تنفسی IR

Overton Hot bond

Combination

supplementary

supplementary

supplementary

supplementary

supplementary