

B. C. U.
III 466113

CRISTINA MANDRAVEL

**METODE DE STUDIU
ALE
STRUCTURII MOLECULARE**

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI

- 1996 -



BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București

Cota III 466113

Inventar 805912

Prof. dr. CRISTINA MANDRAVEL

METODE DE STUDIU
ALE
STRUCTURII MOLECULARE

din
EDITURA UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI

- 1996 -

Referenți științifici : Acad. dr. doc. **Victor SAHINI**
Prof. dr. **Elena CONSTANTINESCU**

Biblioteca Centrală Universitară
BUCUREȘTI
Cota *M. 566/13*
Inventar *8059/12*

7/97

METODE DE STUDIU
ALE
STRUCTURII MOLECULARE

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București – 76235; Telefon: 410.23.84

Tiparul s-a executat sub cda 180
la Editura Universității din București

ISBN: 973 – 575 – 056 – 2

PREFAȚĂ

Redactarea cursului „*Metode de studiu ale structurii moleculare*” s-a făcut în temeiul a patru ani de experimentare (în care s-au ținut 5 serii de prelegeri) a planului de învățământ adoptat în 1990. Această disciplină are ca obiectiv completarea și ridicarea la un nivel superior de înțelegere a cunoștințelor de structură moleculară, obținute la nivelul anului II de studenții seriei de Chimie Fizică 5 ani din facultatea de Chimie a Universității București.

Tratarea metodelor de studiu structural (teoretice și experimentale) se face dintr-un punct de vedere unitar aplicând teoria grupurilor de simetrie, cu exemplificare pe obiecte de studiu aparținente de chimia anorganică și organică deopotrivă. Dintre metodele teoretice s-au tratat și selectat pentru exemplificare în cadrul aplicațiilor practice pe calculator, numai metodele semiempirice de orbitali moleculari Huckel, Wheland și Del Re (cu excepția unei singure lucrări). Dintre metodele experimentale, adecvate studiului structurii moleculare pentru substanțe aflate în diverse stări de agregare, s-au discutat cu precădere bazele teoretice ale acelor metode care nu au putut fi cuprinse în programa de studiu a disciplinei Structură moleculară parcursă în semestrul IV la secția menționată, ca de exemplu: Spectroscopia de rezonanță nucleară de cuadrupol (RNQ), Spectroscopia Mossbauer, Difracția electronilor și difracția neutronilor și în Anexa II Spectrometria cu transformată Fourier (IR – TF).

O însușire distinctivă a prezentului material este calitatea de curs practic, în sensul că după fiecare capitol există posibilitatea de aplicare a cunoștințelor teoretice prin exemple și probleme propuse, sau prin introducerea lucrărilor practice afectate capitolului respectiv. Acestea sunt concepute toate într-un mod concis și sistematic în succesiunea: considerații teoretice, sarcină de lucru, mod de lucru. Având în vedere dotarea laboratoarelor moderne de spectroscopie moleculară cu spectrofotometre IR, UV – VIS cu calculator integrat (pe care vor lucra viitorii absolvenți) s-a dat o deosebită atenție introducerii unor lucrări de diferite complexități privind prelucrarea pe calculator a informației spectrale primare care se obține în prezent în laboratoarele catedrei.

În cazul a două lucrări practice, care decurg din cercetarea științifică recentă a colectivului de structură, am indicat bibliografia utilizată la finele referatului.

Într-o serie de trei lucrări practice s-a pus accent pe formarea abilității de a corobora rezultatele ce se pot pot obține prin diverse metode de studiu structural aplicate aceleiași substanțe.

Am considerat că studenții din anii terminali trebuie să traducă liber din limba engleză și să fie în stare să-și extragă singuri informațiile necesare pentru lucru dintr-un material disponibil (fără a mai da un referat de laborator clasic) în această limbă. Din același motiv am introdus în Anexa I tabelele de caractere ale grupurilor punctuale de simetrie și diferitele tipuri de tabele de corelare pentru spectrele UV, VIS, IR, RMN, în engleză, precum și un material privind principiul metodei de spectrometrie cu transformată Fourier, în franceză.

În cuprinsul lucrării s-au evidențiat, prin nominalizare directă, lucrările care sunt redactate de alte cadre didactice din colectivul de structură, decât titularul cursului.

Doresc ca prezentul curs să fie util celor cărora le este destinat, rămânând recunoscătoare pentru observațiile semnalate în vederea unei viitoare ediții.

Autoarea

CUPRINS

PREFATĂ	3
1. INTRODUCERE	7
2. APLICAȚIILE TEORIEI GRUPURILOR ÎN PROBLEME DE STRUCTURĂ MOLECULARĂ	13
2.1. Importanța cunoașterii simetriei moleculare	13
2.2. Proprietățile grupurilor	14
2.2.1. Definiții de bază și observarea sistematică a simetriei moleculelor	14
2.2.2. Exerciții propuse pentru aflarea elementelor de simetrie la molecule organice și anorganice de diferite complexități	18
2.2.3. Reprezentarea matricială a operatorilor de simetrie	19
2.2.4. Probleme propuse pentru exemplificarea reprezentării matriciale a operațiilor de simetrie	21
2.2.5. Grupuri punctuale de simetrie	22
2.2.6. Procedeu practic și algoritm pentru aflarea grupului de simetrie aferent unei molecule	25
2.2.7. Probleme rezolvate și probleme propuse pentru determinarea grupului de simetrie	27
2.3. Reprezentările grupurilor	28
2.3.1. Reprezentări reducibile și ireducibile	30
2.3.2. Proprietățile reprezentărilor reducibile	30
2.3.3. Descompunerea unei reprezentări reducibile în reprezentări ireducibile ...	33
2.3.4. Baza unei reprezentări ireducibile	34
2.3.5. Tabele de caractere	35
2.3.6. Probleme propuse pentru exemplificarea descompunerii reprezentărilor reducibile în reprezentări ireducibile	36
2.4. Aplicații ale teoriei grupurilor în chimia cuantică	36
2.4.1. Orbitale atomice ca baze ale reprezentărilor ireducibile	36
2.4.2. Orbitale moleculare ca baze ale reprezentărilor ireducibile	37
2.4.3. Scheme de hibridizare pentru legăturile σ	40
2.4.4. Aspecte de simetrie ale MOM pentru varianta LCAOMO la molecule cu legături σ și π delocalizate	47
2.4.4.1. Sinteza metodelor Huckel și Wheland	47
2.4.4.2. Considerații de simetrie în metoda LCAOMO	48
2.4.4.3. OM la molecula de benzen	49
2.4.5. Probleme rezolvate și propuse pentru aplicarea metodei LCAO-MO	52
2.4.6. Metoda DelRe	53
2.5. Aplicații ale teoriei grupurilor în interpretarea metodelor experimentale	57
2.5.1. Spectroscopia moleculară	57
2.5.2. Aplicații ale teoriei grupurilor în problema descrierii vibrației moleculelor poliatomice și a spectrelor de vibrație	58

2.5.2.1. Proprietățile de simetrie ale vibrațiilor normale	58
2.5.2.2. Funcțiile de undă ale vibrațiilor normale	63
2.5.2.3. Aplicații speciale ale spectroscopiei de vibrație	68
2.5.3. Aplicații ale teoriei grupurilor în descrierea spectrelor electronice	69
2.5.3.1. Tipuri de tranziții electronice	69
2.5.4. Lucrări practice privind aplicarea metodelor de spectroscopie moleculară	72
2.5.4.1. Caracteristicile spectrometrelor IR dispersive (Lucrare redactată de asist. Ana Maria Alstanei)	72
2.5.4.2. Utilizarea calculatorului în spectroscopia IR	74
2.5.4.3. Rezolvarea spectrelor de absorbție (Lucrare inițiată de conf. dr. C. Bendic și redactată de asist. dr. Ileana Mincu)	77
2.5.4.4. Determinarea structurii moleculare (I)	83
2.5.4.5. Determinarea structurii moleculare (II)	85
2.5.4.6. Utilizarea spectrului IR pentru urmărirea efectelor iradierii γ asupra unor pentozani	88
2.5.4.7. Utilizarea spectroscopiei IR – TF și a calculelor teoretice pentru studiul fotolizei unor compuși α – dicarbonilici (Lucrare redactată de asist. dr. Ileana Mincu)	93
2.5.4.8. Studiul regularităților privind activitatea optică. Aplicații la aminoacizi.	103
2.5.4.9. Aplicarea unor modele teoretice pentru explicarea activității optice (Lucrare redactată de asist. Ana Maria Alstanei)	115
2.5.4.10. Spectroscopia RES în studiul biomoleculelor (Lucrare inițiată de conf. dr. Elena Volanschi)	117
2.5.4.11. Molecular structure determination by masa spectra (MS), nuclear magnetic resonance (NMR), infrared (IR) and ultraviolet spectra (UV) correlation	124
2.5.5. Spectroscopia de rezonanță nucleară cvadrupolară (RNQ)	135
2.5.5.1. Condiții semnificative pentru studiul spectrelor RNQ	137
2.5.5.2. Probleme propuse ca aplicații la studiul spectrelor RNQ	138
2.5.6. Spectroscopia Mossbauer	138
2.5.6.1. Probleme propuse pentru ilustrarea capitolului de spectroscopie Mossbauer	141
2.5.7. Metode de studiu structural bazate pe fenomenele de difracție	142
2.5.7.1. Difracția razelor X	142
2.5.7.2. Difracția electronilor	144
2.5.7.3. Difracția neutronilor	146
2.5.7.4. Importanța metodelor de difracție pentru caracterizarea configurației geometrice a moleculelor	146
2.5.7.5. Ridicarea caracteristicii roentgenografice pentru o substanță organică	148
ANEXA 1. Different tables.	153
Character Tables	153
Table A ₁ . Infrared absorption – structure – correlations	163
Table A ₂ . Proton chemical shifts	168
Table A ₃ . Proton – proton coupling constants	172
Table A ₄ . α , β – unsaturated aldehydes and ketones transitions $\pi - \pi^*$	173
Table A ₅ . Conjugated dienes $\pi - \pi^*$ transitions	173
Table A ₆ . Nomograma Bragg: $\theta - \sin \theta$	175
ANEXA II. Spectrometrie IR – TF (material redactat de asist. dr. Ileana Mincu)	181
<i>BIBLIOGRAFIE</i>	192

1. INTRODUCERE

Structura moleculară este una din cele trei metode ale chimiei fizice alături de termodinamică și cinetică (metode preluate din fizică, adaptate și dezvoltate pentru descrierea fenomenelor chimice). Esența celor trei metode poate fi cuprinsă în trei întrebări:

- a) Cum este alcătuită substanța? (demers structural)
- b) Dacă este posibilă reacția între două substanțe și ce cantitate de energie implică (demers termodinamic)
- c) Cu ce viteză se desfășoară reacția în diverse condiții (demers cinetic)

Mulți recunosc o importanță pur cognitivă primei metode – structurii moleculare – (în timp ce termodinamica și cinetica au evidente aplicații în economie), care ar satisface doar interesul de cunoaștere al unor specialiști și faptul că este un domeniu pasibil de multe interpretări filozofice ale rezultatelor obținute. Dezideratele specialistului în acest domeniu sunt, de fapt, elucidarea naturii legăturilor chimice între atomii constituenți ai moleculei, a interacțiunilor lor reciproce și stabilirea relației între o anumită structură existentă la nivel submicroscopic (funcția de model structural conținând parametrul p , proprie moleculei izolate $F(p)$) și proprietățile macroscopice ale substanței P , studiate adesea în stare condensată. Aceste afirmații se pot exprima prin relația:

$$F(p) \leftarrow \text{---} \rightarrow P$$

Structura moleculară oferă un câmp de cercetare vast și fascinant pentru că dă motivația prezenței unor proprietăți diferite la substanțe care au aceeași masă moleculară M și compoziție chimică, dar diferă din punct de vedere al structurii.

De exemplu cei doi *enantiomeri* L (levo) și D (dextro) ai adrenalinei au activitate farmacologică exact opusă: unul producând contracția, altul dilatarea vaselor sangvine astfel că valorile raportului L/D letal sunt: 19 (pisică) 20 (om) 35 (câine) 50 (iepure). Rezultă necesitatea de a cunoaște *configurația absolută* a unei molecule și, în cazul preparatelor farmaceutice care conțin substanțe optic – active, trebuie să cunoaștem *puritatea enantiomeră* a preparatului.

Cunoașterea structurii moleculare implică interese economice pe termen lung deoarece cercetările de structură permit:

a) direcționarea metodelor de sinteză pentru obținerea de produși cu un spectru de proprietăți dorite

b) introducerea criteriilor de puritate structurală pentru controlul analitic în producția de hormoni, vitamine

c) luarea unei decizii juste de introducere în fabricație dintr-o gamă de produse posibile (cu aceeași utilizare) numai a produselor cu structuri biodegradabile (care solicită mai puțin mediul ambiant).

Studiul structurii moleculare necesită coroborarea rezultatelor unor *metode experimentale* (fizice, fizico – chimice, biochimice) cu *metodele teoretice* de calcul ale chimiei cuantice.

Informația căutată de cel care urmărește un studiu structural se referă la *parametrii geometrici* ai moleculelor (lungimea legăturilor, unghiul dintre legături, forma moleculei, configurată prin distribuția în spațiu a atomilor, radicalilor moleculei) și la *parametrii energetici* (tăria legăturilor, polarizabilitatea și susceptibilitatea magnetică care depind în esență de distribuția norului electronic molecular).

Metodele fizice de studiu structural le putem clasifica conform schemei sinoptice 1 în funcție de o serie de criterii. Criteriul principal este adecvarea metodelor pentru studiul structural al substanțelor aflate în diverse stări de agregare. Apoi se deosebesc metode selective și neselective. Metodele selective pot fi de înaltă rezoluție sau de rezoluție joasă. De asemeni sunt specificate printr-un număr crescător de asteriscuri metodele care se referă la clase cu număr redus de compuși, ori sunt foarte costisitoare din punct de vedere al consumului de materiale și timp. Reiese de asemeni faptul că o metodă selectivă poate fi de înaltă rezoluție în cazul studiului substanței într-o anumită stare de agregare și de joasă rezoluție într-o altă stare de agregare. Multe din aceste metode au ajuns astăzi la o mare precizie. Astfel, difractometrele de raze X moderne permit determinarea distanțelor cu o precizie de 0,001 Å

Este firească observația că precizia de determinare a structurii moleculare a unei substanțe (univocitatea răspunsului) crește dacă folosim un număr mare de metode experimentale selective sau dacă coroborăm cu grijă rezultatele metodelor neselective cu cele ale metodelor selective.

Clasificarea metodelor experimentale de studiu structural [9]

Starea de agregare Tipul metodei	Starea solidă	Starea lichidă	Starea gazoasă	Observații
Metode selective de înaltă rezoluție	Difracția razelor X Microscopie electronică Sp IR (FTIR) Sp Mossbauer* Sp. RNQ*	Difracția neutronilor Sp. IR** (FTIR) Sp. Raman Utilizarea trasorilor radioactivi*** Spectre de fluorescență* Sp. RES, RMN, UV Dicroism circular*	Difracția electronilor Sp. IR* (FTIR) Sp. de masă	*Metode aplicabile pentru clase de substanțe relativ restrânse
Metode selective de rezoluție joasă	Sp. RMN Sp. RES Sp. electronice de reflexie Sp. de radiotermoluminescență (RTL)***		Sp. RMN Sp. RES	**Tehnici speciale limitate dpdv economic
Metode nespecifice (care înregistrează efectul global)	Conductivitate electrică Absorbția N ₂) NH ₃ lichid Activitate optică*	Refracție moleculară Parachor Vâscozitate Activitate optică* Conductivitate electrică	Conductivitate electrică Conductivitate termică Vâscozitate	*** Detecție rapidă, dar posibilități de marcare relativ limitate și costisitoare

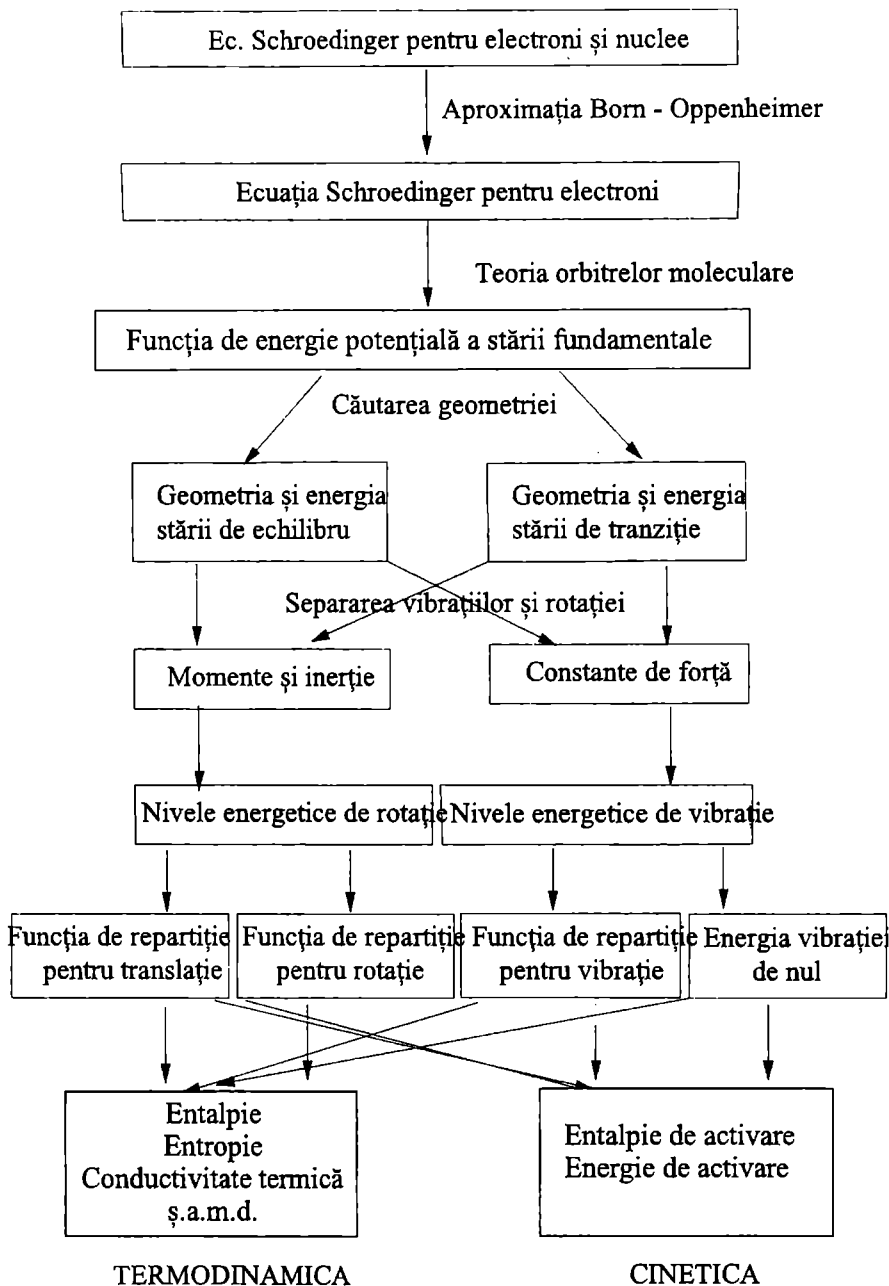
În ceea ce privește metodele teoretice ale chimiei cuantice acestea permit pe baza unor concepte și reprezentări fizice și matematice să estimăm orice proprietăți ale substanței. Realizarea acestei sarcini uriașe necesită elaborarea unor metode de calcul și utilizarea unor tehnici de calcul adecvate. Deoarece rezolvarea exactă a ecuației lui Schroedinger nu este posibilă pentru sisteme atomice / moleculare, au apărut teorii ale legăturii chimice bazate pe diverse aproximații [1]. Cele mai importante sunt specificate ca denumire, prescurtare în limba română, menționându-se anul primei lucrări și numele cercetătorilor care le-au inițiat, după cum urmează:

- Metoda legăturilor de valență (MLV) – 1927, Heitler și London
- Metoda electronilor liberi (MEL) 1930, Kuhn
- Teoria câmpului cristalin (TCC) – 1929, Bethe, Van Vleck
- Teoria câmpului de liganzi (TCL) – 1950, Orgel, Iorgensen, Balhausen
- Metoda orbitalilor moleculari (MOM) – 1929, Lennard – Jones, Mulliken,

Hund

Toate aceste teorii au apărut aproape concomitent, s-au dezvoltat enorm în diverse variante și coexistă practic. Totuși se poate observa că în ultimii 60 de ani înclinația cercetătorilor pentru MOM a început să precumpănească din cauză că ea include cele mai generale reprezentări fizice despre structura electronică a moleculelor, utilizează aparatul matematic cel mai comod pentru conducerea calculului pe computer, fiind adecvată în principiu pentru descrierea unei mari varietăți de structuri chimice. Astfel, metodele semiempirice ale MOM au fost utilizate pentru studiul proprietăților și reactivității moleculelor destul de mari, interesante pentru chimia organică, chimia compușilor macromoleculari, biochimie. Chiar dacă rezultatele chimiei cuantice nu concură cu precizia actuală a metodelor experimentale, este evidentă economia de materiale, de timp de experiment pe care o presupun. Vom schița aplicarea metodelor semiempirice de OM pentru studiul proprietăților termodinamice și cinetice din date structurale. Proprietățile macroscopice ale substanței pot fi calculate conform schemei 2, preluată din [1].

În această schemă pentru fiecare nivel corespunde un rezultat intermediar al calculelor, iar săgețile care unesc nivelele corespund unor presupuneri simplificatoare, sau unei metode de obținere a rezultatului. Este necesar să se aprecieze aplicabilitatea diverselor aproximații în cazul fiecărui sistem concret de studiu. De exemplu, prezența degenerării electronice în starea fundamentală a moleculei necesită verificarea aproximației Born – Oppenheimer. *Etapă principală a schemei 2 este calculul dependenței energiei potențiale a stării fundamentale de geometria ei.* Precizia de calcul în această etapă este determinantă.




Schema 2. Aplicarea MOM pentru calculul proprietăților termodinamice și cinetice ale gazelor ideale.





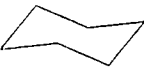
Deoarece geometria experimentală a moleculei corespunde minimului curbei de energie potențială, sau este în apropierea lui, *principala măsură a preciziei suprafeței potențiale este gradul de corespondență al minimului calculat cu geometria experimentală.* În partea dreaptă a schemei 2 este figurată aplicarea teoriei stării de tranziție pentru calculul parametrilor macroscopici cinetici. Concordanța între experiment și teorie se reflectă în tabelul 1.

Reiese pentru molecule mici (până la linia întreruptă) că valoarea calculată teoretic este mai mare decât cea determinată experimental, pe urmă este valabilă situația inversă, pe măsură ce crește complexitatea moleculei [1].

Tabel 1

Compararea datelor experimentale și calculate pentru energia de nul

Molecula	$E_{v=0}$ (Kcal)		Molecula	$E_{v=0}$ (Kcal)	
	Exp.*	Calc.		Exp.*	Calc.
H ₂	6,3	14	H ₂ C=CHCH ₂ CH ₃	66,1	64
CH ₄	27	30		67,3	64
C ₂ H ₂	16	18	C ₄ H ₁₀	80,6	78
C ₂ H ₆	30,9	32	izo C ₄ H ₁₀	80,2	78

CH ₃ -C=C	45,3	46		86,0	80
H ₂ C=C=CH ₂	33,8	34	C ₅ H ₁₂	98,5	94
	33,4	34	reo C ₅ H ₁₂	96,8	94
C ₃ H ₆	48,5	48		61,1	54
	49,4	48		104,5	96
C ₃ H ₈	62		nC ₆ H ₁₄	116,2	110

* calc cu $\epsilon_{v=0} = \sum_i \frac{1}{2} h \nu_i - \nu_i$ - frecv. determinată din spectrul de vibrație.

2. APLICAȚIILE TEORIEI GRUPURILOR DE SIMETRIE ÎN PROBLEME DE STRUCTURĂ MOLECULARĂ

2.1. Importanța cunoașterii simetriei moleculare

Pentru înțelegerea structurii moleculare chimistul trebuie să opereze cu ușurință cu conceptele chimiei cuantice despre hibridizare, orbitale atomice și moleculare, tăria câmpului de ligand etc., să înțeleagă bazele teoretice ale metodelor fizice, utile în determinările de structură moleculară, printre care nominalizăm în primul rând spectroscopia electronică și de vibrație, spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară, spectrometria de rezonanță electronică paramagnetică, difracția razelor X.

Cunoașterea proprietăților de simetrie ale moleculelor simplifică enorm problemele asociate) atât cu calculele de chimie cuantică, cât și cu interpretarea rezultatelor determinărilor de structură, prin metode fizice, chimice și biochimice [2].

Această afirmație se bazează pe următoarele considerații:

– Setul de orbitale moleculare care dau posibilitatea descrierii în final a proprietăților electronice și energetice ale moleculei poate fi construit din orbitale atomice ale atomilor constituenți prin luarea în considerare numai a simetriei moleculei.

De aici rezultă și care orbitale moleculare sunt degenerate, degenerarea fiind asociată cu simetria. Considerentele bazate pe simetria moleculară nu pot furniza valorile cantitative ale energiei orbitalelor moleculare, dar se poate ușor obține diagrama calitativă a nivelelor de energie corespunzătoare, prin luarea în considerare a tipurilor de orbitale atomice cuprinse în orbitala moleculară.

– Proprietățile optice ale ionilor metalelor tranziționale sunt dependente de înconjurarea lor: Co(II) este roz în soluție apoasă $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ și albastru în soluție clorhidrică $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Aceasta este consecința scindării diferite a orbitalelor d ale cobaltului divalent în cele două câmpuri de ligand cu simetrie de tip octaedric O_h , respectiv tetraedric T_d (ionul liber aflat în câmp sferic având orbitalele d degenerate).

Considerentele de simetrie permit justificarea scindării, a numărului final de orbitale degenerate și, de aici, a proprietăților optice și magnetice ale ionilor complecși.

– Spectrul de vibrație – o amprentă eficace în determinările de structură moleculară – poate fi interpretat pe baza cunoașterii simetriei moleculare. Proprietățile de simetrie permit calculul rapid al numărului de vibrații de diferite tipuri de simetrie și a activității lor în cele două tehnici principale (și

complementare) ale spectroscopiei de vibrație: spectroscopia de IR și spectroscopia Raman. Regulile de selecție aferente sunt consecința simetriei.

– Spectrul RMN, o altă proprietate definitorie a moleculelor ce conțin specii atomice magnetice – active, poate fi înțeles pe baza considerentelor de simetrie care permit recunoașterea atomilor echivalenți din punct de vedere magnetic.

Metodele matematice utilizate pentru rezolvarea problemelor de simetrie sunt cunoscute ca *teoria grupurilor*. Principiile acesteia, rezultate printr-un mare efort de abstractizare, au foarte multe aplicații și se referă la: proprietățile grupurilor, reprezentările ireductibile și caracterele acestor reprezentări.

2.2. Proprietățile grupurilor

2.2.1. Definiții de bază și observarea sistematică a simetriei moleculelor

Grupul este o colecție de elemente corelate prin anumite reguli. În sensul utilității pentru chimie al acestei noțiuni se înțelege că grupul este format dintr-un șir de operații de simetrie care pot fi efectuate asupra moleculelor. Moleculele asimilate cu niște corpuri geometrice sunt mișcate. Dacă molecula supusă operației de simetrie, ajunge într-o poziție care nu poate fi distinsă (în ceea ce privește înconjurarea și energia) de poziția inițială se spune că cele două configurații sunt *echivalente*. Dacă pentru o moleculă există cel puțin două configurații echivalente, molecula posedă *elemente de simetrie*.

Trecerea între două configurații echivalente constituie *operația de simetrie*. În specificarea simetriei moleculare, sunt patru tipuri de elemente și operații de simetrie conform tabelului 2. Din examinarea acestui tabel reiese că elementul de simetrie poate fi o cantitate geometrică (punct, dreaptă, plan) față de care se efectuează operația de simetrie. Elementele de simetrie și operațiile de simetrie corespunzătoare se notează cu aceleași simboluri. Noțiunile de bază se vor analiza într-o ordine coincidentă cu cea din tabel.

Planul de simetrie și operația de reflectare

Se aplică sistemul de coordonate cartezian unei molecule astfel că planul este definit de intersecția a două axe (ox și oy) și este perpendicular pe a treia (oz). Poziția fiecărui atom din moleculă poate fi specificată în acest sistem de coordonate.

Presupunem coordonatele inițiale ale unui atom x_i, y_i, z_i . Dacă se execută operația de reflectare (oglinzire) coordonatele atomului la trecerea în poziția echivalentă vor fi $x_i, y_i - z_i$. Prin oglinzire atomii așezați în planul de simetrie nu sunt deplasați. Rezultă că orice moleculă coplanară are cel puțin un plan de simetrie. Operația de simetrie, ca și planul de simetrie se notează cu simbolul σ (acesta poate fi prevăzut cu indicele inferior v , de la vertical, sau h , de la orizontal, d , de la diedru).

Element de simetrie	Operația de simetrie	Notația
1. Plan	Reflectarea în plan	$\sigma_v, \sigma_h, \sigma_d$
2. Centru de simetrie	Inversia prin centru	i
3. Axa proprie	rotația în jurul axei	C_n, C_n
4. Axa improprie	Repetiția secvenței: rotație urmată de reflecție în plan pe axa de rotație	S_n, S_n

$$S_n = C_n \sigma_h = \sigma_h \cdot C_n$$

Există o restricție privind numărul de atomi de diferite tipuri dintr-o moleculă care pot avea un plan de simetrie. Dacă molecula are un plan de simetrie numărul atomilor de același tip, care sunt așezați în afara planului, trebuie să fie par.

Aplicarea consecutivă a operației de reflectare de două ori aduce molecula într-o stare identică cu cea inițială $\sigma^2 = E$. Orice combinație de operații de simetrie care aduc molecula într-o configurație identică cu cea inițială corespunde operației de identitate, notată cu simbolul E.

Atunci rezultă $\sigma^n = E$ când n este par

$\sigma^n = \sigma$ când n este impar

Deci, notația σ^n indică aplicarea de n ori a operației de reflectare. Dacă se examinează moleculele poliatomice din punct de vedere al existenței planilor de simetrie se constată că majoritatea moleculelor mici se situează între două extreme: într-o clasă extremă sunt moleculele care nu au plan de simetrie, adică sunt neplanare, și conțin atomi de diferite specii în număr impar. De exemplu: FCISO; într-o altă extremă sunt moleculele care posedă un număr infinit de plane de simetrie (moleculele liniare) – pentru acestea orice plan conținând axa moleculei este un plan de simetrie.

Centrul de inversiune sau de simetrie

Dacă o moleculă poate trece într-o configurație echivalentă prin schimbarea coordonatelor de la (x,y,z) la (-x-y-z) ale n-1 atomi (un atom fiind situat în centrul de inversiune), atunci ea posedă centru de simetrie sau de inversiune. Operația respectivă se numește inversiune și se notează cu i. Sunt valabile următoarele identități:

$$i^2 = E \text{ sau } i^{2n} = E \quad i^{2n+1} = i$$

Deci, centrul de inversiune generează o singură operație diferită de identitate. Numai un singur atom poate fi centrul de inversiune în moleculă, toți ceilalți trebuie să fie în perechi; fiecare tip de atom trebuie să aibă o dublură în raport cu care se inversează.

Axe proprii (ciclice) și rotații proprii

Dacă molecula se rotește în jurul unei axe cu un unghi egal cu $2\pi/n$ ajungând într-o configurație echivalentă, axa de rotație se numește axă proprie sau axă ciclică de ordinul n . Axa și operația corespunzătoare se simbolizează prin C_n

$$C_n^n = E$$

Axa C_n generează n operații, $n-1$ sunt diferite de operația de identitate. Numărul atomilor aflați pe axă nu este supus la nici o restricție (acești atomi nu se deplasează la rotație), dar numărul atomilor de aceeași specie care nu se află pe axă trebuie să fie multiplu întreg de n . C_n^m reprezintă rotația cu unghiul de $2\pi/n$ repetată de m ori

$$C_{kn}^{km} = C_n^m \quad \text{– reducerea ordinului axei de rotație când } n \text{ și } m \text{ au un divizor comun.}$$

Moleculele mici au una, sau un număr redus de axe de simetrie, cu ordine joase.

Axe improprii și rotații improprii

O rotație improprie este o operație de simetrie compusă dintr-o rotație proprie C_n urmată de o oglindire în planul perpendicular pe C_n și se simbolizează prin S_n . Important este că S_n poate exista când C_n și σ perpendicular nu există separat. Axa S_n coliniară cu Z poate fi definită astfel:

$$S_n = C_n \cdot \sigma_h = \sigma_h \cdot C_n$$

Comutativitatea operațiilor σ_h și C_n la înmulțire poate fi demonstrată în figura 1 pentru operația S_6 , în cazul moleculei de etan, în conformația cea mai stabilă (intercalată), reprezentată schematic prin 2 triunghiuri echilaterale așezate paralel, rotite unul față de altul cu θ de $2\pi/6$. Legătura C-C definește o axă C_3 , dar nu C_6 . De asemenea, nu există un plan de simetrie perpendicular la axa C_3 . Există, însă, operația S_6 , după cum rezultă din figura 1. Configurațiile II și III sunt echivalente, fiecare fiind neechivalentă cu configurația I, combinația lui σ_h și C_6 duce la configurația IV, echivalentă cu I și este operația S_6 . Configurațiile II și III nu sunt echivalente cu configurațiile I și IV, deși, nici C_6 , nici C_6 nu sunt elemente de simetrie ale moleculei. Rezultă că $\sigma_h C_n = C_n \sigma_h$.

Numărul operațiilor distincte S_n^m depinde de paritatea lui n [2]

- Pentru n par sunt generate n operații distincte:

De exemplu, pentru S_6 :

$$S_6^1 = S; S_6^2 = C_6^2 \sigma_h^2 = C_3; S_6^3 = C_6^3 \sigma_h^3 = C_2 \sigma_h = S_2 = i$$

$$S_6^4 = C_6^4 \sigma_h^4 = C_3; S_6^5 = C_6^5 \sigma_h^5 = C_6^5 \sigma_h = S_6^5; S_6^6 = C_6^6 \sigma_h^6 = E$$

Deci, printre operațiile generate de S_6 găsim C_3, C_3^2, E , adică toate operațiile generate de C_3 (în cazul general, operațiile generate de $C_n/2$).

- Pentru n impar sunt generate 2n operații distincte:

$$S_n^n = C_n^n \sigma_h^n = E \sigma_h^n = \sigma_h$$

În general, dacă molecula are o axă C_n și un plan perpendicular pe aceasta, va avea și o axă improprie S_n .

De exemplu: pentru S_5 :

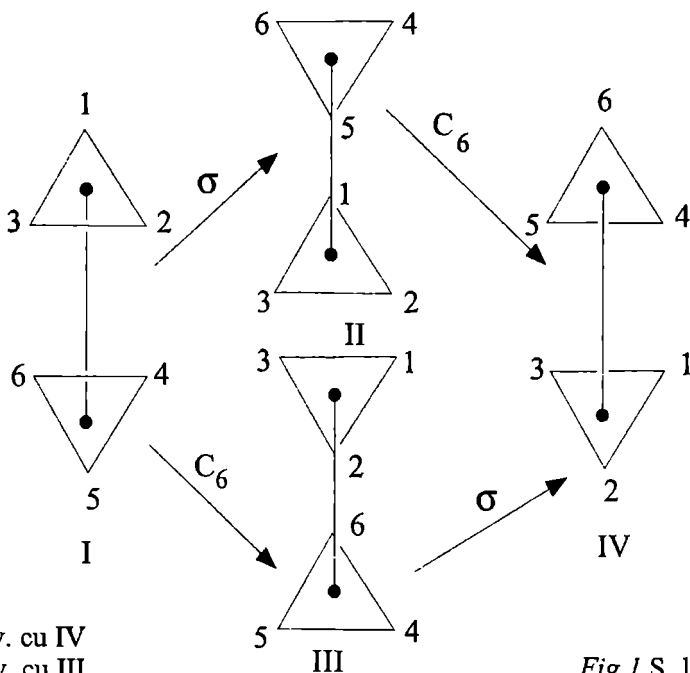
$$S_5^1 = S_5; S_5^2 = C_5^2 \cdot \sigma_h^2 = C_5^2; S_5^3 = C_5^3 \sigma_h^3 = C_5^3 \cdot \sigma_h = S_5^3$$

$$S_5^4 = C_5^4 \sigma_h^4 = C_5^4$$

$$S_5^5 = C_5^5 \sigma_h^5 = \sigma_h; S_5^6 = C_5^6 \sigma_h^6 = C_5^4; S_5^7 = C_5^7 \cdot \sigma_h^7 = C_5^7 \cdot \sigma_h = S_5^7$$

$$S_5^8 = C_5^8 \sigma_h^8 = C_5^8; C_5^9 = C_5^9 \sigma_h^9 = C_5^9 \sigma_h = S_5^9; S_5^{10} = C_5^{10} \cdot \sigma_h^{10} = E$$

Deci, în total 10 operații.



I echiv. cu IV
II echiv. cu III

Fig.1 S_6 la etan

2.2.2. Exerciții propuse pentru aflarea elementelor de simetrie la molecule organice și anorganice de diferite complexități

1. Să se observe planele de simetrie la moleculele A_2B -neliniare H_2O , D_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te
2. Să se observe și descrie planele de simetrie la moleculele: F_2SO , Cl_2SO
3. Să se observe și descrie planele de simetrie în moleculele: CH_2Cl_2 , CH_2F_2
4. Să se observe și descrie planele de simetrie din molecule piramidale de tipul: AB_3 : NH_3 , ND_3 , PF_3 , PCl_3
5. Să se observe și descrie planele de simetrie în moleculele $CHCl_3$, $CDCl_3$
6. Să se observe și descrie planele de simetrie din moleculele de tipul: AB_3 : BCl_3 , CO_3^{2-} , NO_3^- (planare).
7. Să se observe și să se descrie planele de simetrie din ionii complecși plani de tipul AB_4 : $PtCl_4^{2-}$, $AuCl_4^-$
8. Să se observe și să se descrie planele de simetrie din moleculele CH_4 , CCl_4 de forma unui tetraedru regulat.
9. În molecula de C_6H_6 , cu configurația plan-hexagonală, să se scrie planele de simetrie.
10. În molecula octaedru regulat – SF_6 – să se figureze planele de simetrie în raport cu care se pot efectua operații de oglindire.
11. Să se indice centrul de inversiune în moleculele liniare de tip $AB_2(CO_2)$, plan-patrate de tip $AB_4[PtCl_4]^{2-}$, octaedrice de tip $AB_6(SF_6)$ și plan-hexagonale de tip $A_6B_6(C_6H_6, C_6Cl_6)$
12. Să se observe axele de simetrie de diferite ordine caracteristice moleculelor: H_2O , D_2O , CH_2Cl_2
13. Să se observe axele de simetrie din molecule plane de tip AB_3 (BCl_3 , CO_3^{2-} , NO_3^-) și în moleculele piramidale de tip $AB_3(NH_3, ND_3)$.
14. Să se observe axele de simetrie de diferite ordine, la moleculele plane de tipul general AB_4 : $[PtCl_4]^{2-}[AuCl_4]^-$
15. Să se observe axele de simetrie proprii și improprii la moleculele $AB_6(SF_6)$.
16. Să se observe axele de simetrie proprii și improprii de diferite ordine de moleculele plane: C_6H_6 , $C_5H_5^-$ (anionul ciclopentadienil) și $C_7H_7^+$ (ionul de tropilium).

2.2.3. Reprezentarea matricială a operatorilor de simetrie

Din punct de vedere matematic, la fiecare operație de simetrie putem atașa un operator. *Operatorii de simetrie acționează asupra funcțiilor care dau poziția atomilor în spațiu și aplicarea lor echivalează cu o transformare de coordonate.* În cazul operațiilor de simetrie, originea sistemului de coordonate rămâne pe loc.

Fie punctul $P(xyz)$ care la aplicarea operației de simetrie trece în $P'(x'y'z')$. Folosind vectorii unitari, coliniari cu axele de coordonate drept bază a unei reprezentări matriciale, vectorii P și P' pot fi exprimați prin matrici cu o singură coloană.

Vectorul de poziție al punctului P^1 poate fi obținut din cel al punctului P , prin înmulțire cu o matrice patrică de ordinul 3:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11}x+a_{12}y+a_{13}z \\ a_{21}x+a_{22}y+a_{23}z \\ a_{31}x+a_{32}y+a_{33}z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix}$$

Această matrice este reprezentarea operatorului de simetrie în baza formată din cei trei vectori unitari. Operația de simetrie echivalează, deci, cu o transformare a axelor de coordonate ortogonale, fără schimbarea originii și matricea operatorului de simetrie va fi o matrice unitară. Pentru o moleculă n-atomică, configurația moleculei va fi descrisă de o matrice patrică de dimensiunea $3n$, conținând n blocuri de ordinul 3, în care elementele pot fi diferite de zero, astfel că fiecare linie și fiecare coloană a matricei poate conține maximum trei elemente nenule.

Matricea operatorului de identitate pentru un singur punct este o matrice unitate:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Matricile operatorilor de oglindire în diferite plane:

$$\hat{\sigma}_{xy} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_{xz} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_{yz} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Pentru oglindirea în planele ce conțin axa z și bisectează unghiul format de axele x și y numite plane *diedrice*, ca în figura 2, matricile corespun-zătoare vor fi:

$$\hat{\sigma}_d = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_d' = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

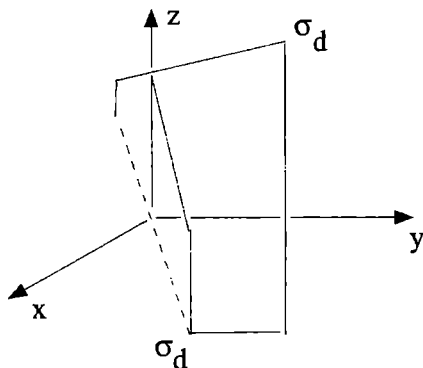


Fig. 2. Plane diedre.

În cazul general, elementele de matrice vor fi funcții trigonometrice ale unghiurilor formate între normala planului și axele de coordonate. Matricea operatorului de inversiune:

$$\hat{i} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

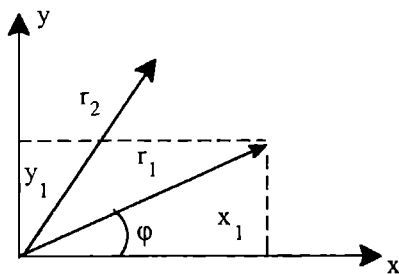
În cazul axelor ciclice, matricea se scrie cel mai simplu dacă axa ciclică este coliniară cu una din axele de coordonate. Dacă este coliniară cu z la rotire coordonata z nu se va schimba. Pentru aflarea elementelor de matrice este suficient să considerăm rotirea unui vector în planul xy . Fie acest vector r_1 (fig. 3) descompus în componente rectangulare ortogonale, x_1, y_1 . Rotind vectorul $r_1(x_1, y_1)$ cu unghiul φ , se obține $r_2(x_2, y_2)$. Componentele ortogonale ale vectorului r_2 vor fi $x_2 = x_1 \cdot \sin \varphi$ și $y_2 = y_1 \cdot \cos \varphi$.

Pentru axa C_n coliniară cu z , matricea operatorului C_n are forma:

$$C_n = \begin{pmatrix} C_{10} 2\pi / n - \sin 2\pi / n & 0 \\ \sin 2\pi / n & \cos 2\pi / n & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Pentru valori concrete a lui n , se obțin întotdeauna matrici unitare (vezi exercițiile propuse).

Fig. 3. Rotația vectorului



Produsul operațiilor de simetrie

Produsul a doi operatori de simetrie este tot un operator de simetrie, dar înmulțirea nu are, în general, caracterul de comutativitate al factorilor. Deci, operația rezultată va depinde de succesiunea desfășurării operațiilor. Exemplificăm pentru produsul $C_{4z} \cdot \sigma_{xz}$:

$$C_{4z} \cdot \sigma_{xz} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \sigma_d$$

$$\sigma_{xz} \cdot C_{4z} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \sigma_d$$

În cazuri particulare, înmulțirea este comutativă (vezi cazul definirii operației S_6 în etan). Din cazul examinat al produsului $C_{4z} \cdot \sigma_{xz}$ se poate deduce regula: dacă molecula are elementele de simetrie C_{4z} , σ_{xz} , în mod obligatoriu are și σ_d , σ_{yz} [2,3].

În general, dacă molecula are o axă C_n și un plan de simetrie care o conține, posedă încă $n-1$ plane de simetrie. Se constată, deci, corelații între elementele de simetrie!

2.2.4. Probleme propuse pentru exemplificarea reprezentării matriciale a operatorilor de simetrie

1. Pentru a verifica teorema că matricea operatorului C_n are valori unitare pentru orice n , să se obțină valorile ei pentru $n = 2, 3, 4$.

2. Folosind reprezentarea poziției atomilor moleculei plane de tip AB_3 prin puncte, să se figureze geometric produsul operațiilor de simetrie $\sigma_1 \cdot \sigma_2$.

3. Folosind reprezentarea matricială a operatorilor de simetrie, să se obțină valoarea produsului $C_2 \cdot \sigma_h$, respectiv $\sigma_h \cdot C_2$.

4. Să se definească matricea operatorului de inversiune pe baza produsului matricilor $C_2 \cdot \sigma_h$.

2.2.5. Grupuri punctuale de simetrie

Totalitatea elementelor de simetrie proprii moleculei formează un grup, *grup punctual de simetrie*, și de aceea numeroase rezultate ale teoriei grupurilor pot fi folosite în studiul moleculelor [2,3].

Pentru o moleculă dată, se poate alcătui lista elementelor de simetrie, operațiilor de simetrie generate de acestea și a operatorilor de simetrie corespunzători.

Este definită o operație de compunere care înseamnă efectuarea succesivă a operațiilor, adică înmulțirea succesivă a operatorilor. *Prin definirea operației de compunere, operațiile de simetrie proprii moleculei date formează un grup* [2-4].

Pentru exemplificarea acestor noțiuni, se consideră o moleculă de configurație AB_3 piramidală (NH_3 , ND_3 , PCl_3 ș.a.m.d.). Molecula are trei plane de simetrie σ_1 , σ_2 , σ_3 care trec prin atomul A și un atom B. Cele 3 plane de simetrie se intersectează de-a lungul unci axe ce trece prin atomul A și este perpendiculară pe planul celor 3 atomi B. Aceasta este o axă ciclică de ordinul 3. Patratal oglindirii în plan este operația de identitate E, iar C_3 generează 3 operații C_3 , C_3^2 și $C_3^3 = E$. Deci, în total avem 6 operații de simetrie (număr care coincide cu *ordinul grupului*):

$$E, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, C_3, C_3^2$$

Pentru a demonstra că ele formează un grup, trebuie să arătăm că satisfac *regulile grupului*:

1. Produsul oricăror două elemente din grup și patratal fiecărui element trebuie să fie un element al grupului:

$$\sigma_1^2 = E \quad \sigma_2^2 = E \quad \sigma_3^2 = E$$

$$(C_3)^2 = C_3^4 = C_3^2$$

$$C_3 \sigma_1 = \sigma_3$$

$$\sigma_1 \cdot \sigma_2 = C_3$$

2. Există un element în grup care comută cu toate cele n elemente ale grupului și le lasă neschimbate. Acesta este elementul de identitate, definit prin simbolul E

$$EX = XE = X$$

3. Înmulțirea este asociativă

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

4. Fiecare element trebuie să aibă un element reciproc care, de asemenea, este element al grupului. Pentru elementele reciproce înmulțirea este comutativă și este definită prin operația de identitate:

$$RS = SR = E$$

$$\sigma_1 \sigma_2 = E$$

Pe baza rezultatelor operației de înmulțire a tuturor elementelor grupului se definește *tabela de înmulțire pentru grupul dat*.

Tabela
înmulțirii pentru moleculele AB_3 de simetrie piramidală

	E	σ_1	σ_2	σ_3	C_3	C_3
E	E	σ_1	σ_2	σ_3	C_3^2	C_3
σ_1	σ_2	E	C_3^2	C_3	σ_2	σ_3
σ_2	σ_2	C_3	E	C_3^2	C_3	σ_1
σ_3	σ_3	C_3^2	C_3	E	σ_1	σ_2
C_3^2	C_3^2	σ_3	σ_1	σ_2	C_3	E
C_3	C_3	σ_2	σ_3	σ_1	E	C_3

Dacă două grupuri au tabla înmulțirii identică, ele sunt *izomorfe* și au proprietăți de grup identice, indiferent de natura lor.

Grupul este de ordinul 6 (are 6 operații de simetrie).

Se observă că, pentru moleculele AB_3 de simetrie piramidală, grupul de simetrie cuprinde 3 subgrupuri:

- E - este un subgrup de ordinul 1
- $E\sigma_1, E\sigma_2, E\sigma_3$ sunt 3 subgrupuri de ordin 2 (operațiile $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ sunt în aceeași clasă)
- C_3, C_3^2, E alcătuiesc un subgrup de ordin 3 (operațiile $C_3^2C_3$ fac parte din aceeași clasă)

Ordinile subgrupurilor sunt factori ai ordinului grupului principal

Există o semnificație geometrică a claselor în cazul grupurilor de simetrie. La molecula piramidală (NH_3, PCl_3) cele trei plane fac parte din aceeași clasă - sunt *echivalente* (datorită existenței axei C_3). Operațiile C_n^m și C_n^{n-m} sunt echivalente. Se deosebesc numai la sensul rotirii).

Pe lângă elementele de simetrie echivalente putem vorbi și de *atomi echivalenți* (de exemplu, atomii de hidrogen din molecula de amoniac, sau atomii de clor din molecula PCl_3).

Explicarea notației Schönflies pentru principalele grupuri punctuale de simetrie [2]

- Dacă molecula nu are nici un element de simetrie, singura operație de simetrie este operația de identitate, deci avem un grup de ordin 1, format din elementul de simetrie E, care se notează C_1

- Moleculele care au un plan de simetrie σ , acesta generează operațiile σ și E. Grupul are ordinul 2 și se notează C_s

- Moleculele care au numai un centru de imersiune, care generează operațiile i și E. Grupul se notează cu C_i

- Moleculele care au numai o axă ciclică C_n , aceasta generează n operații de rotire. Simbolul grupului ciclic este C_n

- Grupurile generate de o axă S_n : pentru n par se notează S_n (pentru $n = 2 \rightarrow C_2$). Pentru n impar moleculele posedă axa C_n și plan σ_h și au în total $2n$ operații de simetrie. Simbolul corespunzător este C_{nh}

- Moleculele care posedă o axă C_n și plane de simetrie verticale în număr de n aparțin la grupuri cu număr diferit de operații de simetrie. Pentru n par apar două clase de plane: verticale și diedrice, în total $2n$ operații și grupul se notează C_{nv} . Pentru n impar - apar n plane σ_v echivalente.

- Moleculele care au pe lângă axa C_n și axe C_2 perpendiculare pe C_n de număr n . Dacă $n =$ par, grupul conține 2 clase de $n/2$ elemente de simetrie. Pentru n impar, apar n axe C_2 echivalente. Grupul conține $2n$ operații și se notează cu D_n

- Moleculele care au axa C_n , n axe C_2 și un plan de simetrie orizontal σ_h formează grupul simbolizat cu D_{nh} . Acest grup are $4n$ operații: n operații generate de C_n , n operații generate de C_2 , 1 operație σ_h , n plane σ_v generate de produsul operațiilor anterioare, $n-1$ rotații improprii pentru produsele C_n, σ_h .

Observații aparte se impun pentru grupurile speciale: infinite și cubice.

La grupurile infinite aparțin:

- moleculele liniare care au axa ciclică C_n coliniară cu axa moleculei care generează o infinitate de operații de rotire și de oglindire. Simbolul C_∞

- moleculele liniare care mai au un plan de simetrie perpendicular pe axa moleculei. Deoarece $\sigma_v \cdot \sigma_h = \sigma_h \cdot \sigma_v = C_2$, molecula va avea și o infinitate de axe C_2 perpendiculare pe C_n . Simbolul grupului va fi $C_{\infty h}$

Dintre grupurile cubice cele mai importante sunt grupul tetraedrilor T_d și al octaedrilor O_h .

Se consideră un tetraedru regulat obținut prin ocuparea a 4 poziții corespunzătoare extremelor diagonalelor reciproce ale fețelor paralele dintr-un cub, conform figurii 4. Se pot observa următoarele operații de simetrie:

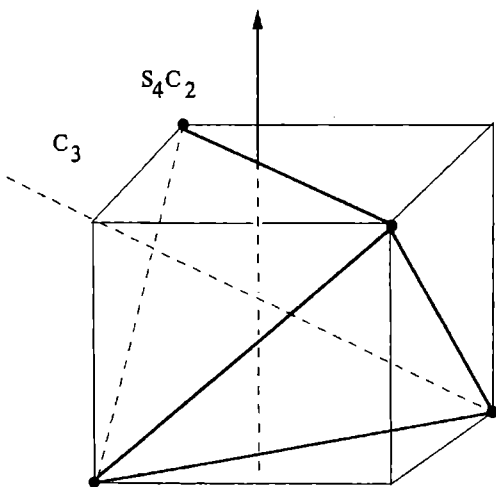


Fig. 4. Elemente de simetrie în tetraedru.

- 6 axe de rotație improprie S_4 , generate câte două de axe de coordonate (S_4, S_4^3)

- 3 axe C_2 generate de axele de coordonate

- 8 axe C_3 care trec printr-un vârf al tetraedrului și mijlocul laturii opuse (corespunzător pentru C_3 și C_3^2)

- 6 plane de simetrie ale tetraedrului (fiecare trecând printr-o muchie a tetraedrului și mijlocul muchiei opuse). Incluzând operația de identitate, obținem ordinul grupului T_d egal cu 24.

Pentru cazul octaedrului, grupul O_h conține 48 elemente de simetrie conform figurii 5. Se observă:

- 6 axe S_4 coliniare cu axele de coordonate

- 6 operații C_4 generate tot câte două (C_4, C_4^3) de axele de coordonate

- 9 axe C_2 (3 pe axe și 6 C_2 prin muchii)

- 16 axe S_6 care trec prin centrul fețelor opuse

- 9 plane de simetrie; operațiile i și E . Deci, $h = 48$

2.2.6. Procedeu practic și algoritm pentru determinarea grupului de simetrie

Pentru aflarea grupului de simetrie la care aparține o moleculă se propune următorul procedeu practic, urmărindu-se secvența etapelor în ordinea 1-6.

Algoritmul procedurii este redat în schema 3

1. Se caută grupele speciale.

Dacă molecula e liniară, se caută σ_h . În caz pozitiv, grupul este $D_{\infty h}$. În caz negativ, grupul este C_{∞}

Dacă molecula este de simetrie mare, se verifică pe rând existența elementelor de simetrie ale grupului T_d , respectiv O_h .

2. Dacă molecula nu este din grupurile speciale, se caută o axă ciclică. Dacă are axa C_2 , trecem la pct. 3, dacă nu, se caută alte elemente de simetrie. Dacă are plane de simetrie, planul va fi C_s , dacă are i , C_i , iar dacă nu are deloc elemente de simetrie, va fi C_1 .

3. În cazul moleculelor cu axă C_n , se alege axa principală luând axa ciclică de ordin maxim. Dacă există mai multe axe de ordin maxim, axa principală se alege în mod arbitrar. Direcțiile orizontală și verticală se determină în raport cu această axă principală. Se caută apoi o axă S_{2n} coliniară cu axa principală

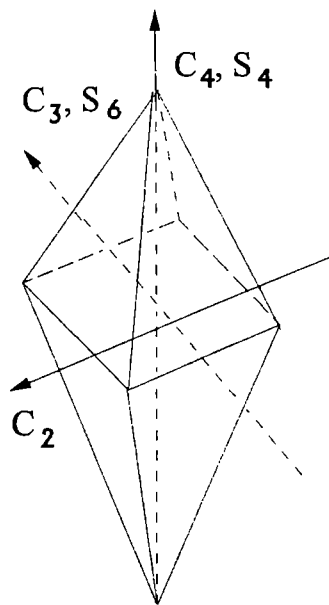
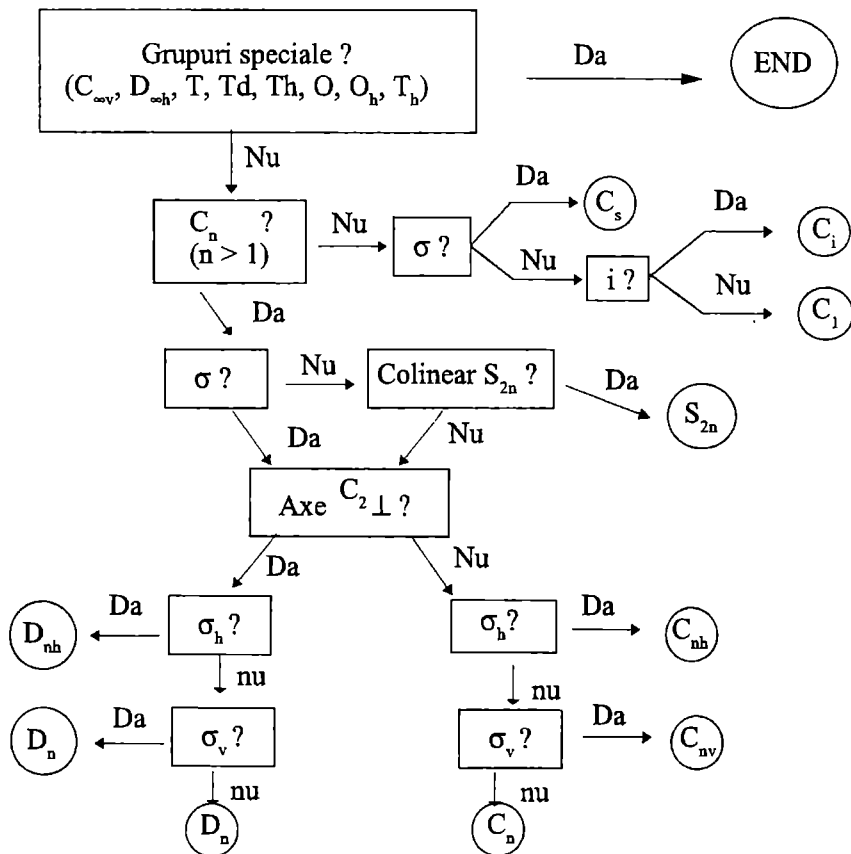


Fig. 5. Elemente de simetrie în octaedru.

- C_n . Dacă există o astfel de axă fără alte elemente de simetrie (exceptând pe i), molecula face parte dintr-un grup S_n cu n par. Dacă nu avem S_n , sau mai sunt și alte elemente de simetrie, trecem la pct. 4.
- Se caută n axe C_2 perpendiculare pe C_n . Dacă există, trecem la pct. 5, dacă nu există C_2 , trecem la punctul 6.
 - Se caută un plan orizontal σ_h . Dacă există grupul, este D_{nh} . Dacă nu găsim σ_h , căutăm plane verticale σ_d . Dacă există asemenea plane, grupul este D_{nd} , dacă nu este D_n .
 - Se caută σ_h . Dacă există, grupul este C_{nh} . Dacă nu, se caută n plane σ_v . Dacă găsim aceste elemente, grupul este C_{nv} , dacă nu avem C_n .
- În cele ce urmează, se va aplica acest procedeu și algoritmul corespunzător pe molecule concrete.

Schema 3

Algoritmul procedurii pentru aflarea grupului de simetrie



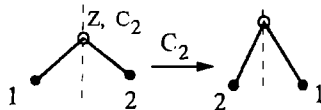
2.2.7. Probleme rezolvate și probleme propuse pentru determinarea grupului de simetrie

1. Să se afle grupul de simetrie al moleculei de apă (H_2O) și apă total deuterată (D_2O) și ordinul grupului.

Rezolvare

Conform procedeuului analizat se procedează pe secvențe:

1. H_2O are o structură neliniară, deci nu face parte din grupele speciale



2. Admite o axă C_2

3. Axa principală este singura axă C_2 , nu are axă S_4

4. Nu există axe C_2 perpendiculare pe axa principală

5. Nu există σ_h dar există două plane σ_v

Deci, molecula face parte din grupul C_{2v}

Totalitatea operațiilor de simetrie: $E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$

Deci, ordinul grupului 4.

2. Să se scrie tabela înmulțirii pentru grupul C_{2v}

Rezolvare

C_2	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	σ_v	σ_v'	E	C_2
σ_v	σ_v	σ_v'	E	C_2
σ_v'	σ_v	σ_v'	C_2	E

3. Moleculele de NH_3 , ND_3 , PCl_3 au o structură piramidală. Să se aplice algoritmul pentru aflarea grupului de simetrie la care aparțin și să se deducă ordinul grupului.

Rezolvare

1) Moleculele nu fac parte din grupurile speciale

2) Admit o axă C_3

3) Axa principală este C_3 și nu au axă S_6

4) Nu au axe C_2 perpendiculare pe C_3

5) Nu au σ_h dar au 3 plane σ_v . Moleculele fac parte din grupul C_{3v} .

Însumarea elementelor de simetrie: $E, C_3, C_3^2, 3 \sigma_v$. Deci ordinul grupului este 6.

4. Să se obțină tabla înmulțirii pentru grupul C_{3v} .

5. Să se determine grupul de simetrie pentru molecula bipiramidală PCl_5 și ordinul grupului

Răspuns

D_{3h} , $h = 7$

6. Să se determine grupul de simetrie și ordinul grupului pentru molecula de alenă ($H_2C = C = CH_2$)

Răspuns

D_{2d} , $h = 8$

7. Să se determine grupul de simetrie și ordinul grupului pentru molecula de H_2O_2 în configurația „cis” și trans

Răspuns

cis C_{2v} , $h = 4$

trans C_{2h} , $h = 3$

8. Să se determine grupul de simetrie și ordinul grupului pentru molecula de C_6H_6

Răspuns

D_{6h} , $h = 24$

2.3. Reprezentările grupurilor

Două grupuri finite sunt *izomorfe* dacă se îndeplinesc două condiții:

a) conțin același număr de elemente de simetrie

b) operațiile de grup sunt astfel definite ca tabela de înmulțire să fie aceeași

Toate grupurile izomorfe cu un grup dat se consideră reprezentări ale aceluiași grup.

Grupul C_{2v} are ordinul 4 ($E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$) fiecare operație alcătuind o clasă aparte, ea putând fi reprezentată printr-o matrice pătratică. *Matricile operațiilor din grup formează o reprezentare a grupului.* Orice sistem de patru matrici pătratice, indiferent de ordinul lor, care satisfac tabla înmulțirii, este o reprezentare a grupului C_{2v} . Matricea operatorului poate fi scrisă pentru coordonatele unui singur punct ca o matrice pătratică de ordinul 3.

Pentru scrierea matricilor operațiilor grupului C_{2v} considerăm că C_2 este coliniară cu axa z , planul σ_v este planul XOZ , planul σ'_v este planul yoZ . În acest caz definim matricile:

$$\hat{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{C}_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}'_v = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Tabla înmulțirii pentru grupul C_{2v} se obține făcând produsele posibile ale acestor matrici (regula înmulțirii matricilor este: „rând în coloană”)

De exemplu:

$$\hat{\sigma}_v \hat{\sigma}'_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \hat{C}_2$$

Dacă molecula de apă (aparținând grupului C_{2v}) este așezată într-un reper cartesian fiecare operator de simetrie poate fi dat ca o matrice de ordinul 9, care să transforme cele 9 coordonate de poziție ale celor 3 atomi. Sistemul de 4 matrice de ordinul 9 va fi o reprezentare a grupului C_{2v} și satisface tabla înmulțirii pentru același grup. Molecula CH_2Cl_2 aparține aceluiași grup. Operatorii ei pot fi reprezentați prin matrice de ordinul 15, obținând o altă reprezentare a grupului respectiv.

Forma concretă a matricilor de transformare mai depinde și de poziția moleculei față de reperul ales. Transformatele unor matrici, componente ale unui grup sunt supuse acelorași reguli de înmulțire ca și matricile inițiale. Deci, un grup poate avea o infinitate de reprezentări, chiar dacă se iau în considerare numai reprezentările matriciale [2 – 4].

Pentru grupul C_{2v} putem defini și un sistem de 4 matrice monodimensionale: $E = (1)$, $C_2 = (-1)$, $\sigma_v = (-1)$, $\sigma'_v = (1)$.

În acest caz aplicând rezultatele înmulțirii pentru grupul C_{2v} se obține o compunere a operațiilor redusă la o înmulțire de numere:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
E	1	-1	-1	1
C_2	-1	1	1	-1
σ_v	-1	1	1	-1
σ'_v	1	-1	-1	1

Deci, acest sistem de matrice numerice de ordinul unu este tot o reprezentare a grupului C_{2v} .

2.3.1. Reprzentări reductibile și ireductibile

Dacă obținem (cu ajutorul unor matrici unitare) niște matrici transformate R_i, R_j , care conțin doar blocuri mici de elemente nenule pe diagonală (reprezentând matrici de același ordin pentru fiecare operație), atunci $R_i R_j$ va avea aceeași formă:

$$R_i = \begin{pmatrix} A_i & \dots & 0 \\ 0 & B_i & \dots & 0 \\ 0 & & C_i & \dots & 0 \\ 0 & & & & 0 \end{pmatrix} \quad R_i R_j = \begin{pmatrix} A_i A_j & \dots & 0 \\ 0 & B_i B_j & \dots & 0 \\ 0 & & C_i C_j & \dots & 0 \\ 0 & & & & 0 \end{pmatrix}$$

Blocurile A_i, A_j și $A_i A_j$ la fel ca și B_i, B_j și $B_i B_j$ vor fi matrici de același ordin, indiferent de valoarea lui i și j . În acest caz matricile A_i luate de la fiecare operație vor forma o reprezentare a grupului la fel și matricile B_i . Reprezentarea R_i se descompune astfel în mai multe reprezentări. O reprezentare matricială cu matrici cuasidiagonale se numește *reprezentare reductibilă*. Dacă nu poate fi realizată o astfel de aducere la forma cuasidiagonală reprezentarea este *ireductibilă*.

2.3.2. Proprietățile reprezentărilor ireductibile

Reprezentările ireductibile sunt sisteme de matrice. Dacă reprezentarea ireductibilă i este formată din matrice pătratice de ordinul l_i spunem că reprezentarea ireductibilă este de dimensiunea l_i .

În privința dimensiunilor reprezentărilor este valabilă relația:

$$\sum_i l_i^2 = h$$

unde h este ordinul grupului.

$$\sum_R \chi_i(R) \chi_j(R) = h \delta_{ij}$$

unde $\chi(R)$ – caracterul matricii operatorului R în reprezentarea i . Pentru $i = j$ se observă că suma pătratelor caracterelor pentru matricile tuturor operatorilor din grup este egală cu ordinul grupului pentru fiecare reprezentare ireductibilă în parte:

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = h$$

Pentru $i \neq j$ adică pentru reprezentări ireductibile diferite, vectorii formați din caracterele matricilor operatorilor de simetrie sunt ortogonali:

$$\sum \chi_i(\hat{R}) \chi_j(\hat{R}) = 0$$

Numărul reprezentărilor ireductibile într-un grup de simetrie este egal cu numărul claselor de simetrie din același grup.

Pentru grupul C_{2v} cu patru elemente de simetrie și 4 clase separate $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 = 4$. Deci vor exista patru reprezentări ireductibile.

Matricile operatorilor din aceeași clasă sunt *conjugate* și matricile conjugate cu aceeași valoare a caracterului pentru toate operațiile din aceeași clasă. Dimensiunile l_i fiind numere întregi, pozitive și nenule, ecuația anterioară are o singură soluție:

$$l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = 1$$

Toate reprezentările ireductibile ale grupului C_{2v} sunt reprezentări mono-dimensionale și caracterul matricilor este identic cu matricea însăși. Deci:

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = 4$$

Matricea de identitate $E = (1)$ este o reprezentare ireductibilă total simetrică. Se notează cu Γ_1 reprezentarea în care caracterul $\chi(\hat{R}) = 1$ pentru orice operator R . Se observă că relația:

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4$$

Pentru celelalte trei reprezentări ireductibile se impune ortogonalitatea față de Γ_1 : la 2 operații caracterul trebuie să fie pozitiv și la alte 2 negativ. Deoarece $\chi(E)$ este totdeauna pozitiv, rămân doar posibilitățile din tabelul următor:

Reprezentările ireductibile ale grupului C_{2v} :

	E	C_2	σ_v	σ_v
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1
Γ_3	1	-1	1	-1
Γ_4	1	-1	-1	1

În cazul tuturor perechilor de reprezentări ireductibile este respectată condiția de ortogonalitate.

De exemplu:

Dacă examinăm matricile

$$\sum_R \chi_2(R) \chi_3(R) = 1 \cdot 1 + 1(-1) + 1(-1) + (-1)(-1) = 0$$

operatorilor de simetrie pentru grupul C_{2v} , observăm că luând de la fiecare matrice primul element de pe diagonala se obține o reprezentare monodimensională, deci și ireductibilă și anume Γ_3 . Luând cel de al doilea element de pe diagonală obținem Γ_4 . Ultimele elemente de pe diagonală ne dau reprezentarea total simetrică Γ_1 .

Pentru grupul C_{3v} tabla de înmulțire dată pentru molecula piramidală AB_3 are ordinul 6 și 3 clase de simetrie: E, $2C_3$, $3\sigma_v$. Grupul trebuie să aibă 3 reprezentări ireductibile $1_1^2 + 1_2^2 + 1_3^2 = 6$. Această ecuație are o singură soluție: $1_1 = 1_2 = 1$ și $1_3 = 2$.

Una din reprezentările ireductibile va fi reprezentarea total simetrică, având toate caracterele egale cu 1 (fie Γ_1).

Cealaltă reprezentare monodimensională va fi ortogonală cu prima și caracterele operatorilor egale cu ± 1 , deoarece $\chi_2(E) = 1$. Ortogonalitatea impune să avem $\chi_2(C_3) = 1$ $\chi_2(\sigma_v) = -1$. Această pentru că operațiile din aceeași clasă au același caracter și deci cele trei caractere -1 vor apărea de la operațiile $\sigma_v(\Gamma_2)$. În reprezentarea bidimensională a caracterului matricei operației de identitate $\chi_3(E) = 2$. Valorile celorlalte 2 caractere rezultă din condițiile de ortogonalitate astfel:

$$\begin{aligned} \sum \chi_1(R)\chi_3(R) &= 0 \\ \chi_1(E)\chi_3(E) + 2\chi_1(C_3)\chi_3(C_3) + 3\chi_1(\sigma_v)\chi_3(\sigma_v) &= \\ &= 1 \cdot 2 + 2 \cdot 1 \chi_3(C_3) + 3 \cdot 1 \chi_3(\sigma_v) = 0 \\ \sum \chi_2(R)\chi_3(R) &= 0 \\ \chi_2(E)\chi_3(E) + 2\chi_2(C_3)\chi_3(C_3) + 3\chi_2(\sigma_v)\chi_3(\sigma_v) &= \\ &= 1 \cdot 2 + 2 \cdot 1 \chi_3(C_3) + 3(-1)\chi_3(\sigma_v) = 0 \end{aligned}$$

Deci, un sistem de două ecuații cu două necunoscute $\chi_3(C_3)$ și $\chi_3(\sigma_v)$ care conduce la soluțiile: $\chi_3(C_3) = -1$ $\chi_3(\sigma_v) = 0$.

Reprezentările ireductibile ale grupului C_3 sunt în final:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	1

Pentru fiecare reprezentare ireductibilă este valabilă relația:

$$\begin{aligned} \sum_R [\chi_i(R)]^2 &= h \\ \Gamma_1 : 1^2 + 2 \cdot 1^2 + 3 \cdot 1^2 &= 6 \\ \Gamma_2 : 1^2 + 2 \cdot 1^2 + 3(-1)^2 &= 6 \\ \Gamma_3 : 2^2 + 2(-1)^2 &= 6 \end{aligned}$$

2.3.3. Descompunerea unei reprezentări reductibile în reprezentări ireductibile

Matricea unui operator într-o reprezentare reductibilă poate fi transformată într-o matrice conjugată în care pe diagonală apar matricile operatorului în diferite reprezentări ireductibile. Dat fiind că matricile conjugate au caractere egale, va fi valabilă relația:

$$\chi(\mathbf{R}) = \sum a_j \chi_j(\hat{\mathbf{R}})$$

unde $\chi(\mathbf{R})$ - caracterul matricei operatorului \mathbf{R} în reprezentarea reductibilă

$\chi_j(\mathbf{R})$ - caracterul ei în reprezentarea ireductibilă j

iaiv: a_j - număr care indică de câte ori apare matricea operatorului \mathbf{R} în reprezentarea j pe diagonala matricei transformate

Dacă înmulțim această ecuație cu caracterul matricei operatorului \mathbf{R} în reprezentarea ireductibilă i și însumăm produșii pentru toate ecuațiile obținem:

$$\sum_k \chi_i(\mathbf{R}_k) \chi(\mathbf{R}_k) = \sum_{k,j} a_j \chi_i(\mathbf{R}_k) \chi_j(\mathbf{R}_k) =$$

În virtutea condiției de asociativitate:

$$= \sum_j a_j \sum_k \chi_i(\mathbf{R}_k) \chi_j(\mathbf{R}_k)$$

Deoarece:

$$\sum_k \chi_i(\mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{R}) = h \delta_{ij}$$

Rezultă: $\sum_k \chi_i(\mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{R}_k) = \sum_j a_j h \delta_{ij} = h a_i$

Deci:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum \chi_i(\mathbf{R}_k) \chi(\mathbf{R}_k)$$

Deci, numărul care indică de câte ori intră reprezentarea ireductibilă i într-o reprezentare reductibilă oarecare se poate afla calculând produsul scalar al reprezentării reductibile cu reprezentarea ireductibilă i și împărțind produsul cu ordinul grupului h .

2.3.4. Baza unei reprezentări ireductibile

Matricile pătratice numerice prin care am reprezentat operatorii de simetrie au ca bază un sistem de vectori unitari, coliniari cu axele de coordonate carteziene. Orice reprezentare ireductibilă se poate descompune în reprezentări ireductibile. Se pune problema care va fi baza acestor reprezentări ireductibile ?

Luăm matricile operatorilor de simetrie scrise pentru un singur punct în grupul C_{2v} . Toate matricile sunt diagonale.

Primul element de pe diagonală acționează asupra lui $x \Rightarrow \Gamma_3$.

Al doilea element de pe diagonală acționează asupra lui $y \Rightarrow \Gamma_4$.

Al treilea element de pe diagonală acționează asupra lui $z \Rightarrow \Gamma_1$.

Vectorii care formează baza unei reprezentări ireductibile posedă proprietățile de simetrie ale reprezentărilor respective. Efectuând operațiile de simetrie ale grupului asupra vectorului de bază, el rămâne neschimbat la operațiile matricea cărora are caracterul 1 și își schimbă sensul dacă are valoarea -1. Ca bază a unor reprezentări ireductibile pot fi folosiți vectorii de rotire în jurul axelor de coordonate. Prin efectuarea operațiilor E sau C_2 asupra acestui vector, el rămâne neschimbat și are caracterul 1. Efectuând oglindirea σ_v sau σ'_v se schimbă sensul (-1). Deoarece 1, 1 -1 -1 corespund lui Γ_2 , putem spune că R_z este baza reprezentării Γ_3 , R_x baza reprezentării Γ_4 și R_y baza reprezentării Γ_3 .

Pentru grupul C_{3v} matricile operatorilor sunt:

$$\hat{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{C}_3 = \begin{pmatrix} \cos 2\pi / 3 & -\sin 2\pi / 3 & 0 \\ \sin 2\pi / 3 & \cos 2\pi / 3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_v = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Matricile operatorilor din aceeași clasă sunt conjugate. În ele putem delimita pe diagonală o matrice de ordinul 2 și una de ordinul 1 care corespund unei reprezentări bidimensionale, respectiv monodimensionale. Matricile de ordinul

2 acționează asupra vectorului $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ cele de ordinul 1 asupra coordonatei z .

Vectorii coliniari cu axele x și y formează baza reprezentării dimensionale Γ_3 . Se observă că:

$$\chi(E) = 1 + 1 = 2$$

$$\chi(C_3) = \cos 2\pi/3 + \cos 2\pi / 3 = \frac{1}{2} + \left(-\frac{1}{2}\right) = -1$$

$$\chi(\sigma_v) = -1 + 1 = 0$$

Acestea sunt tocmai caracterele reprezentării bidimensionale Γ_3 !

2.3.5. Tabele de caractere

În rezolvarea problemelor de chimie cuantică este necesară cunoașterea reprezentărilor ireductibile ale grupurilor de simetrie, proprietățile lor și ale bazelor lor. Aceste informații sunt cuprinse în tabela de caractere: În colțul din stânga sus se scrie simbolul Schonflies al grupului. În linia superioară (pe primul rând - capul de tabel) se indică operațiile grupului pe clase. La o clasă se indică numărul de operații și tipul lor. De exemplu, pentru C_3 și C_3^2 se scrie $2C_3$. În coloana din stânga se dă simbolul fiecărei reprezentări ireductibile în notația Mulliken.

Astfel, o reprezentare monodimensională are simbolul A dacă este simetrică față de rotirea în jurul axei principale C_n (adică $\chi(C_n) = 1$ și simbolul B dacă este antisimetrică în raport cu aceeași operație (deci $\chi(C_n) = -1$). Dacă în grup sunt mai multe reprezentări ireductibile de tip A sau B se deosebesc prin indici. Simbolul primește indicele 1 dacă operația este simetrică față de operația $C_2 \perp C_n$ și indicele 2 dacă este antisimetrică față de aceeași operație (adică are $\chi(C_2) = -1$). Dacă nu există axe C_2 , dar molecula are plane de simetrie verticale, atunci se dă indicele 1 pentru reprezentarea în care $\chi(\sigma_v) = 1$ și indicele 2 pentru reprezentarea ireductibilă în care $\chi(\sigma_v) = -1$.

Semnul ' indică simetrie în raport cu σ_h , semnul '' indicând antisimetria (adică $(\sigma_h) = -1$).

Simbolul g indică simetria față de centrul de inversiune, simbolul u antisimetria în raport cu aceeași operație ($i = -1$). Reprezentările ireductibile bidimensionale au simbolul E, iar cele tridimensionale simbolul T [2 - 4].

În tabela de caractere sunt date în coloanele corespunzătoare operațiilor caracterele matricilor proprii fiecărei reprezentări reductibile. După linia de demarcație se dau în dreptul fiecărei reprezentări baza acesteia formată din coordonate, rotiri în jurul axelor de coordonate și forme pătratice de coordonate. Tabelele de caractere pentru principalele grupuri de simetrie se dau în anexă, iar pentru ilustrare se dă tabelul de caractere al grupului C_{3v} .

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

În cazul unor grupuri găsim reprezentări cu caractere complexe sau imaginare. Aceasta se întâmplă în cazul reprezentărilor bidimensionale (v. grupul C_3). Acestea pot fi descompuse ca sumă a două reprezentări monodimensionale folosind proprietățile numerelor complexe.

2.3.6. Probleme propuse pentru exemplificarea descompunerii reprezentărilor reducibile în reprezentări ireducibile

1. Fiind dată o reprezentare reducibilă a grupului C_{3v} în care caracterele matricilor operatorilor grupului sunt următoarele:

$$\chi(E) = 9 \quad \chi(C_3) = 3 \quad \chi(\sigma_v) = -5$$

Folosind relația adecvată pentru a_i și informațiile din tabelul de caractere al grupului C_{3v} (v. anexa) să se descompună în reprezentări ireducibile.

$$\text{Răspuns: } \Gamma_v = 5A_2 + 2E$$

2. Aceeași problemă pentru grupul D_{3h} în cazul reprezentării reducibile:

$$\chi(E) = 12, \chi(C_3) = 0, \chi(C_2) = -2, \chi(\sigma_h) = 4 \quad \chi(2S_3) = -2 \quad \chi(3\sigma_v) = 2$$

$$\text{Răspuns: } \Gamma_{\text{tot}} = A'_1 + A'_2 + 3E' + 2A''_2 + E''$$

3. Aceeași problemă pentru grupul C_2 în cazul reprezentării reducibile:
 $\chi(E) = 4 \quad \chi(C_2) = 0$

$$\text{Răspuns: } \Gamma_{\text{tot}} = 2A + 2B$$

4. Aceeași problemă pentru grupul C_{3v} în cazul reprezentării reducibile:
 $\chi(E) = 4 \quad \chi(C_3) = 1, \quad \chi(\sigma_v) = 0$

$$\text{Răspuns: } \Gamma_{\text{tot}} = A_1 + A_2 + E$$

5. Aceeași problemă pentru grupul $D_{\infty h}$ în cazul reprezentării ireducibile:
 $\chi(E) = 2 \quad \chi(C_{\infty}) = 2 \quad \chi(\sigma_v) = 2$

$$\text{Răspuns: } \Gamma = A_{1g} + A_{1u}$$

6. Aceeași problemă pentru grupul D_{3h} în cazul reprezentării reducibile:
 $\chi(E) = 3 \quad \chi(C_3) = 0 \quad \chi(\sigma_h) = 3 \quad \chi(C_2) = 1 \quad \chi(S_3) = 0$ și $\chi(\sigma_v) = 1$

$$\text{Răspuns: } \Gamma = A' + E$$

2.4. Aplicații ale teoriei grupurilor în chimia cuantică

2.4.1. Orbitale atomice ca baze ale reprezentărilor ireducibile

Reprezentările ireducibile ale unui grup de simetrie au un anumit comportament față de operațiile de simetrie ale grupului. Orice funcție sau vector care posedă aceste proprietăți de simetrie poate fi baza reprezentării ireducibile. Funcțiile proprii corespunzătoare diferitelor O.A. au și ele anumite proprietăți de simetrie dependente de partea unghiulară a funcției (partea radială de formă sferică și invariantă la toate operațiile de simetrie dacă elementul de simetrie trece prin nucleu (de exemplu orbitalele S care formează o bază a reprezentării total simetrice având caracterul = 1 pentru toate operațiile de simetrie). De exemplu, în cazul OA, fie p_z - aceasta este invariantă în raport cu

C_n dacă axa ciclică este coliniară cu z , invariantă față de σ_v și σ_d . Dacă grupul de simetrie nu mai conține alte operații de simetrie, orbitala p_z va fi baza reprezentării total simetrice. Funcția proprie OA p_z își schimbă semnul sub acțiunea operațiilor σ_b , i , S_n (tot față de o axă coliniară cu z) și C_2 ca axă perpendiculară pe Z . Dacă nu există alte operații în grup orbitala p_z va fi baza unei reprezentări ireductibile monodimensionale în care caracterul operațiilor din prima categorie (C_n , σ_v , σ_v) este 1, iar a operațiilor σ_b , i , C_2 este -1.

În schimb, dacă se efectuează o operație C_n cu $n \neq 2$ în jurul unei axe coliniare cu x orbitala p_z trece într-o combinație liniară a orbitalelor p_x și p_y , deci nu mai poate fi baza unei reprezentări monodimensionale. Se observă că orbitalele p_z , p_x , p_y se comportă față de operațiile de simetrie la fel ca și vectorii unitari coliniari cu axele x , y și z . Deci, în tabelele de caractere ele vor fi baza aceluiași reprezentări ireductibile.

Orbitalele dxz se comportă ca produsul coordonatelor xz . Observând tabelul de caractere al grupului C_{3v} :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z, z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	A_z
E	2	-1	0	$(x, y)(R_z, R_y) (x^2 - y^2, xy) (xz, yz)$

Se pot face următoarele observații:

Reprezentarea total simetrică A_1 va avea ca bază dintre orbitalele atomului central s, p_z, d_z . Reprezentarea A_2 nu are bază între orbitalele s, p, d ale atomului central. Reprezentarea bidimensională E are mai multe baze: orbitalele p_x, p_y sau $d_{x^2-y^2}$ sau orbitalele d_{xz}, d_{yz} împreună [3].

2.4.2. Orbitalele moleculare ca baze ale reprezentărilor ireductibile

Ecuția Schroedinger poate fi scrisă principial pentru orice sistem atomic sau molecular. Energia tuturor stărilor posibile va fi câte o valoare proprie a hamiltonianului și la fiecare valoare proprie, vor corespunde una sau mai multe funcții proprii care ne conduc la imaginea unor nori electronici numiți orbitale moleculare (OM). OM la fel ca și OA posedă anumite proprietăți de simetrie, strâns legate de proprietățile grupului din care face parte molecula.

Pentru un operator oarecare R al grupului aplicat ecuației Schroedinger:

$$\hat{R}\hat{H}\psi = \hat{R}E\psi$$

rezultă că molecula ajunge într-o poziție echivalentă, ce nu poate fi distinsă de prima (nu influențează energia moleculei deci valoarea proprie a lui \hat{H}). Operatorul

hamiltonian trebuie să aibă aceleași proprietăți de simetrie ca și molecula și astfel operatorul R nu modifică hamiltonianul sistemului. Operatorii R și H sunt comutativi. Deci $H\hat{R}\psi = E\hat{R}\psi$

Rezultă că ψ fiind funcție proprie a lui H pentru valoarea proprie E_i , funcția $R\psi_i$ va fi o funcție proprie pentru valoarea proprie E_i . Avem două situații distincte:

- Dacă starea energetică E_i este nedegenerată orice funcție proprie este de forma $C\psi_i$ și dacă ψ_i este o funcție normată, C poate lua numai valoarea 1 sau -1. Deci, oricare ar fi operația R (dintre operațiile grupului) este valabilă relația:

$$\hat{R}\psi_i = \pm \psi_i$$

Funcția $\hat{R}\psi_i$ și OM corespunzătoare vor fi baza unei reprezentări monodimensionale.

- Dacă starea E_i este de k ori degenerată va exista un sistem complet de funcție ψ_{ij} ortonormate și orice funcție proprie va fi o combinație liniară a acestora:

$$\text{În acest caz } \hat{R}\psi_{im} = \sum_{j=1}^k \gamma_{jm} \psi_{ij}$$

Adică operatorul R amestecă cele k funcții ψ_{ij} și poate fi reprezentat sub forma unei matrici de ordinul k.

Aceste matrici de ordinul k scrise pentru toate operațiile grupului vor constitui o reprezentare k - dimensională (și ireductibilă) a grupului, având ca bază funcțiile ψ_{ij} sau OM corespunzătoare.

Deci, teoria grupurilor ne poate da informații asupra simetriei OM. Orice OM trebuie să fie baza unei reprezentări ireductibile a grupului punctual de simetrie din care face parte molecula [2 - 4]

2.4.3. Produsul direct

Funcțiile proprii ale sistemelor polielelectronice se aproximează adesea sub forma unor produse de funcții monoelectronice. În produsul intern a două funcții sau în elementele de matrice ale operatorilor, sub semnul integrării figurează tot produse de funcții.

Deci, prezintă interes cunoașterea proprietăților de simetrie ale acestor produși.

Fie R o operație de simetrie din grupul de simetrie al moleculei: $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_m$ și $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ sunt două sisteme de funcții care formează baza unor reprezentări ale grupului. Aplicăm operatorul R asupra funcțiilor din aceste baze:

$$R\psi_i = \sum_{j=1}^m a_{ji} \psi_j \text{ respectiv } R\phi_k = \sum_{l=1}^n C_{lk} \phi_l$$

Aplicăm operatorul R produsul celor 2 funcții:

$$\hat{R}\psi_i\phi_k = \sum_{j=1}^m \sum_{l=1}^n a_{ji}b_{lk}\psi_j\phi_l = \sum_j \sum_l C_{jl}\psi_j\phi_l$$

Coefficienții C_{jlk} sunt elementele unei matrici de ordinul mn . Deci, apar mn coeficienți de acest tip pentru o pereche de valori i, k dată. Matricea respectivă va fi o reprezentare a operatorului R. Baza acestei reprezentări va fi formată din mn produși de forma $\psi_i\phi_k$. Sistemul de funcții $\{\psi_i\phi_k\}$ se numește produsul direct al sistemului de funcții $\{\psi_i\}$ și $\{\phi_k\}$.

Caracterul matricii operatorului R în reprezentarea mn - dimensională este dat de relația:

$$\chi(C) = \sum_{jl} C_{jllj} = \sum_{l=1}^m \sum_{i=1}^n a_{ij}b_{li} = \chi(A)\chi(B)$$

unde A, B, C reprezintă matricele operatorului R în reprezentarea corespunzătoare bazelor $\{\psi_i\}\{\phi_k\}$ respectiv $\{\phi_i\phi_k\}$. Deci, în reprezentarea produsului direct caracterul matricii unui operator este produsul caracterelor în reprezentările individuale. Reprezentarea produsului direct a două reprezentări ireductibile este în general o reprezentare ireductibilă.

Se aplică o regulă generală: produsul direct a două reprezentări ireductibile nu poate fi baza unei reprezentări reductibile în care reprezentarea ireductibilă total - simetrică să figureze ca termen.

În schimb, pătratul unei reprezentări ireductibile este totdeauna sau reprezentarea ireductibilă total - simetrică sau o reprezentare reductibilă în descompunerea căreia apare reprezentarea ireductibilă total simetrică numai o singură dată.

De exemplu, în cazul grupului C_{3v} :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	Recunoașterea produsului:
A_1A_1	1	1	1	A_1
A_1A_2	1	1	-1	A_2
A_1E	2	-1	0	E
$A_2 \times A_2$	1	1	1	A_1
$A_2 \times E$	2	1	0	E
$E \times E$	4	1	0	$A_1 + A_2 + E$

Aplicația acestei reguli în chimia cuantică: $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$ poate fi diferită de zero numai dacă ψ_i, ψ_j fac parte din baza aceleiași reprezentări sau a unor reprezentări care conțin o parte ireductibilă comună. Această concluzie poate fi extinsă și asupra produșilor de mai mulți factori. Deci, condiția neanulării elementelor de matrice $\langle \psi_i | F | \psi_j \rangle$ este ca funcția ψ_i și funcția $F\psi_j$ să facă parte din baza aceleiași reprezentări, sau a unor reprezentări care conțin o parte ireductibilă comună.

2.4.3. Scheme de hibridizare pentru legăturile σ .

Molecule de tip AB_2

În cazul configurației liniare cele 2 legături AB pot fi reprezentate prin doi vectori coliniari de sens opus. Molecula de tip AB_2 face parte din grupul $D_{\infty h}$ ale cărui operații se aplică asupra celor 2 vectori. Caracterul matricei operatorului poate fi determinat astfel: Dacă la o anumită operație de simetrie un vector rămâne pe loc, contribuie la caracterul matricei cu o unitate, iar dacă se deplasează, această contribuție este nulă.

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}$	σ_v	σ_h	i	2S	$C_2(\perp C_{\infty})$
Γ_{σ}	2	2	2	0	0	0	0

Această reprezentare bidimensională este reductibilă și se descompune în reprezentări ireductibile:

$$\Gamma_{\sigma^*} = A_{1g} + A_{1u}$$

Din tabelul de caractere (v. Anexa) al grupului rezultă că dintre OA ale atomului A, orbitalele s și dz formează baze ale reprezentării A_{1g} , iar orbitala p_z este baza reprezentării A_{1u} . Din punct de vedere al simetriei, se pot forma:

2 orbitale hibride (OH) din 1 OAs și 1 OAp_z

sau: 2 orbitale hibride din 1 OAd_z și 1 OAp_z

Care din cele două posibilități se realizează depinde și de condițiile energetice care din orbitalele s dau dz² sunt mai apropiate de p_z. La elementele din perioada a II-a se întâlnește numai hibridizarea sp; la cele din perioada a III-a apare și hibridizarea dp. În oricare din variante, în final se obțin 2OH de formă alungită, având axa C_∞ coliniară cu Z, cu centrul de greutate al sarcinii electronice în afara nucleului A - hibridizarea *digonală*. Ea se întâlnește la combinațiile covalente de beriliu BeX₂, în combinațiile nesaturate cu legătură triplă (acetilenă, nitrili). OH_{sp} au forma:

$$h_1 = a_1\psi_s + b_1\psi_{pz}; \quad h_2 = a_2\psi_s + b_2\psi_{pz}$$

Aplicând operațiile grupului D_{3h} , se constată că sub acțiunea operatorilor E , C_{3v} și σ_v ambele orbitale rămân invariabile, iar sub acțiunea operațiilor σ_h , i , S_1 , S_2 , $h_1 \rightarrow h_2$ și invers:

$$\begin{aligned}\sigma_h \cdot h_1 &= h_2, \text{ adică } \sigma_h(a_1\psi_s + b_1\psi_{pz}) = a_1\sigma_h \cdot \psi_s + b_1\sigma_h \cdot \psi_{pz} = \\ &= a_1\psi_s - b_1\psi_{pz} = h_2 = a_2\psi_s + b_2\psi_{pz}\end{aligned}$$

De unde rezultă, $a_1 = a_2$ și $b_1 = b_2$.

Deoarece cele două funcții hibride trebuie să fie ortogonale, $a_1b_1 + a_2b_2 = 0$

$$a_1^2 = b_1^2$$

Împreună cu condiția de normare

$$\langle h_1/h_2 \rangle = \langle (a_1\psi_s + b_1\psi_{pz} / a_1\psi_s + b_1\psi_{pz}) \rangle = a_1^2 + b_1^2 \Rightarrow 2a_1^2 = 1$$

$$\text{Pentru } a_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ se obțin } h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s + \psi_{pz}); h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s - \psi_{pz})$$

Molecule de tip AB_3 . Pentru conformația plană, cei trei atomi B sunt în vârfurile unui triunghi echilateral, iar molecula face parte din grupul D_{3h} . Efectuând operațiile de simetrie ale grupului, se află reprezentarea tridimensională care are la bază cele trei legături σ .

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

De observat: Caracterele matricii operatorilor sunt egale cu numărul atomilor care rămân pe loc la efectuarea operației respective [2-4].

Utilizând tabelul de caractere al grupului D_{3h} efectuăm descompunerea reprezentării reductibile Γ_σ în reprezentări ireductibile:

$$\Gamma_\sigma = A'_1 + E$$

Reprezentarea A'_1 are ca bază orbitalele S , dz^2 .

Reprezentarea E are orbitalele (p_x, p_y) împreună sau $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ împreună.

Deci, la obținerea orbitalelor hibride trebuie să se folosească o orbitală de simetrie A'_1 și 2 orbitale care formează baza reprezentării ireductibile E.

Din acest punct de vedere, avem următoarele posibilități de hibridizare:

Posibilitățile de hibridizare sunt determinate și de apropierea energetică a orbitalelor respective. Pentru elementele din perioada a II-a, se realizează hibridizarea sp^2 - *trigonală*. Ea apare în toate combinațiile organice cu dublă legătură, orbitala $2p_z$ a carbonului rămânând disponibilă pentru formarea legăturilor π . În perioadele superioare pot apărea și celelalte tipuri de hibridizare. Forma funcțiilor hibride poate fi aflată pe baza aceluiași reguli ale simetriei.

Pentru cazul hibridizării sp^2 , funcțiile orbitalele hibride au forma:

$$h_i = a_i \psi_s + b_i \psi_{p_x} + c_i \psi_{p_y} \text{ pentru } i = 1, 2, 3$$

Considerăm legătura 1 și axa de simetrie a orbitalei 1 coliniare cu axa X. Pentru aflarea coeficienților utilizăm pe lângă condițiile de ortonormare și faptul că prin efectuarea operației C_3 orbitala $h_1 \longrightarrow h_2$, $h_2 \longrightarrow h_3$, iar prin efectuarea operației σ_{xz} orbitala $h_2 \longrightarrow h_3$ și invers.

Deoarece orbitala h_1 este coliniară cu x, orbitala p_y nu poate contribui la această orbitală hibridă, deci

$$c_1 = 0 \quad h_1 = a_1 \psi_s + b_1 \psi_{p_x}$$

Aplicăm C_3 asupra lui h_1 , rezultă:

$$C_3 h_1 = C_3(a_1 \psi_s + b_1 \psi_{p_x}) = a_1 C_3 \psi_s + b_1 C_3 \psi_{p_x} = h_2$$

Orbitala ψ_s este invariantă față de C_3 , iar ψ_{p_x} se transformă sub acțiunea lui C_3 în combinația liniară:

$$\hat{C}_3 \psi_{p_x} = -\frac{1}{2} \psi_{p_x} - \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_{p_y}$$

în conformitate cu relația $C_3 = \begin{pmatrix} 1/2 & -3/2 & 0 \\ 3/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Se obține astfel:

$$C_3 h_1 = a_1 \psi_s - \frac{1}{2} b_1 \psi_{p_x} - \frac{\sqrt{3}}{2} b_1 \psi_{p_y} = a_2 \psi_s + b_2 \psi_{p_x} + C_2 \psi_{p_y}$$

$$\text{adică } a_1 = a_2 \quad b_1 = -2b_2 \quad 2C_2 = \sqrt{3} b_1$$

Dacă aplicăm operatorul σ_{xz} asupra lui h_2 , rezultă:

$$\begin{aligned} \sigma_{xz} h_2 &= \sigma_{xz}(a_2 \psi_s + b_2 \psi_{p_x} + C_2 \psi_{p_y}) = a_2 \sigma_{xz} \psi_s + b_2 \sigma_{xz} \psi_{p_x} + C_2 \sigma_{xz} \psi_{p_y} = a_2 \psi_s + \\ &+ b_2 \psi_{p_x} - C_2 \psi_{p_y} = a_3 \psi_s + b_3 \psi_{p_x} + C_3 \psi_{p_y} \end{aligned}$$

$$\text{Deci, } a_2 = a_3 \quad b_2 = b_3 \quad C_2 = -C_3$$

Avem 8 necunoscute și 6 relații. Mai scriem o relație de normare și una de ortogonalitate:

$$\langle h_2/h_2 \rangle = a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 = 1$$

$$\langle h_2/h_3 \rangle = a_2 a_3 + b_2 b_3 + c_2 c_3 = 0$$

Rezolvând sistemul de 8 ecuații, se obțin toți coeficienții, și funcțiile celor trei orbitale hibride se scriu, în final, sub forma:

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_s + \frac{2}{\sqrt{6}} \psi_{px}$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_{px} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{py}$$

$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_{px} - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{py}$$

Funcția s se repartizează uniform între cele 3 orbitale hibride. Orbitala ψ_{py} se împarte între 2 orbitale hibride tot în măsură egală. Orbitalele ψ_{px} contribuie în măsură mai mare la h_1 , decât la celelalte două.

În toate cazurile, suma patratelor coeficienților cu care figurează o OA pură în expresia orbitalelor hibride este egală cu 1.

În molecule de formula generală AB_2C de configurație plană, unghiul dintre valențe diferă de 120° (molecula nu mai aparține grupului D_{3h}), iar cele 3 orbitale hibride nu sunt echivalente.

Molecule AB_4

În cazul configurației tetraedrice, molecula face parte din grupul T_d . În reperul cartezian se ia un cub [3] al cărui centru este în origine, cu lungimea muchiei egală cu două unități, acestea fiind paralele cu axele de coordonate. Atomul A se află în centrul cubului, atomii B sunt în vârfurile tetraedrului regulat înscris în cub. Cei 4 vectori din figură sunt echivalenți fiind orientați spre atomii B_1, B_2, B_3, B_4 și permută între ei cu ajutorul operațiilor de simetrie ale grupului T_d . Vom căuta caracterele operațiilor în reprezentarea tetradimensională, care are ca bază cele 4 legături σ . În acest scop, se scrie matricea fiecărui operator de simetrie, notând cu r_j (pentru $j = 1-4$) cele 4 legături σ A-B care vor forma baza reprezentării.

Pentru a stabili caracterul matricelor operatorilor de tip C_3 , se consideră că C_3 este coliniară cu r_1 . Prin rotire, $r_2 \longrightarrow r_3, r_3 \longrightarrow r_4, r_4 \longrightarrow r_2$.

$$C_3 \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_3 \\ r_4 \\ r_2 \end{pmatrix} \quad \text{sau} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_3 \\ r_4 \\ r_2 \end{pmatrix}$$

$$\text{pentru } \hat{C}_2(Z) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \hat{S}_4(Z) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \hat{\sigma}_d = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

În final, pentru reprezentarea tetradimensională se obțin următoarele caractere:

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_σ	4	1	0	0	2

Descompunând reprezentarea reducibilă, se obțin $\Gamma_\sigma = A_1 + T_2$.

Reprezentarea perfect simetrică A_1 are ca bază orbitala S. Reprezentarea tetradimensională T_2 are ca bază orbitalele px py pz împreună sau orbitalele d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} . Deci, vor exista 2 posibilități de hibridizare sp^3 sau sd^3 în funcție de condițiile energetice.

La carbon (în perioada a doua) energia orbitalelor 2p este cu ~ 200 kcal mai joasă decât cea a orbitalelor 3d. Dar, în molecule de tipul MnO_4^- , MnO_4^{2-} , CrO_4^{2-} hibridizarea sd^3 poate să dețină ponderea dominantă. Hibridizarea sp^3 se întâlnește la toate combinațiile saturale ale carbonului în acord deplin cu LeBel și Van'tHoff, cu modelul tetraedric al atomului de carbon.

Pentru stabilirea coeficienților din expresia fracțiilor hibride, în cazul hibridizării sp^3 se pot aplica niște raționamente simple (în cazul general, se aplică operațiile de simetrie asupra funcțiilor scrise sub forma generală și se ține cont de condițiile de ortogonalitate și normare) [2-4].

Orbitala s se repartizează între cele 4 orbitale echivalente, deci, coeficientul funcției ψ_s va fi 1/2 în toate cazurile. Vectorul asociat unei legături s formează unghiuri egale cu axele de coordonate, cele 3 orbitale p au aceeași contribuție în orbitala hibridă, coeficienții lor fiind 1/2. Semnul funcției S este în toate orbitalele hibride plus, coeficientul pozitiv. La orbitalele p, începând cu a doua funcție hibridă, câte două au semnul negativ (condiție de respectare a dimensionalității și ortogonalității reprezentărilor ireductibile corespunzătoare).

Moleculele de tip AB_4 în configurația plan patrată aparțin unui grup de simetrie D_{4h} (v. molecule $AuCl_4^-$, $Ni(CN)_4^{2-}$, XeF_4 , complexii Pt(II)). În acest caz, reprezentarea obținută pentru legăturile σ :

$$\Gamma_\sigma = A_{1g} + B_{1g} + E_u$$

Baza reprezentării A_{1g} o poate forma orbitalele S sau d_{z^2} ; baza reprezentării B_{1g} este orbitala $d_{x^2-y^2}$. Orbitalele p_x și p_y formează baza reprezentării ireductibile E_u . Deci, se vor putea întâlni hibridizări: dsp^2 , d^2p^2 în funcție de condițiile energetice.

Moleculele AB_5

Aceste molecule au, de obicei, o configurație de bipiramidă trigonală în care se pot distinge 2 sisteme de legături σ echivalente (unul format din 3 legături în planul ecuatorial xy cu unghiuri de 120°), celălalt conține 2 legături coliniare cu axa z). Molecula aparține grupului de simetrie D_{3h} . Efectuând operațiile de simetrie asupra vectorilor asociați cu legăturile σ , se obțin 2 reprezentări reducibile:

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_{123}	3	0	1	3	0	1
Γ_{45}	2	2	0	0	0	2

Prin descompunerea reprezentărilor reducibile se obțin:

$$\Gamma_{123} = A'_1 + E' \quad \Gamma_{45} = A'_1 + A''_2$$

Bazele acestor reprezentări:

$$A'_1 : S, d_{z^2}$$

$$A''_2 : p_z$$

$$E' : (p_x, p_y) \text{ și } (d_{x^2-y^2}, d_{xy})$$

Deoarece în ambele sisteme de legături echivalente este necesară o orbitală de simetrie A'_1 , la hibridizare va fi folosită și o orbitală S și una d_{z^2} . Orbitalele de simetrie E' sunt necesare numai pentru formarea sistemului ecuatorial. Astfel, că se pot întâlni hibridizarea sp^3d sau hibridizarea d^3sp ($MoCl_5$).

Funcțiile celor 5 orbitale:

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \sin \alpha \psi_s - \cos \alpha \psi_{dz^2} - \frac{2}{\sqrt{6}} \psi_{px}$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \sin \alpha \psi_s - \cos \alpha \psi_{dz^2} - \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_{px} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{py}$$

$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \sin \alpha \psi_s - \cos \alpha \psi_{dz^2} - \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_{px} - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{py}$$

$$h_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \alpha \psi_s + \sin \alpha \psi_{dz^2} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{pz}$$

$$h_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \alpha \psi_s + \sin \alpha \psi_{dz^2} - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{pz}$$

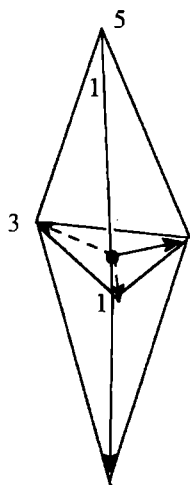


Fig. 6. Reprezentarea vectorilor legăturilor σ în molecula AB_6 .

O_h	E	$8C_2$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_σ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

Valoarea lui α care determină contribuția orbitalelor s și dz^2 la cele două sisteme de legături echivalente este determinată de condițiile energetice concrete din moleculă și ea este strâns legată de raportul dintre cele două distanțe A-B corespunzătoare sistemului ecuatorial și apical.

Molecule AB_6

Aceste molecule au o configurație octaedrică, aparținând grupului O_h . Se asociază legăturilor A-B (echivalente) câte un vector. Efectuând operațiile grupului (v. figura 7), se obține reprezentarea reductibilă aferentă:

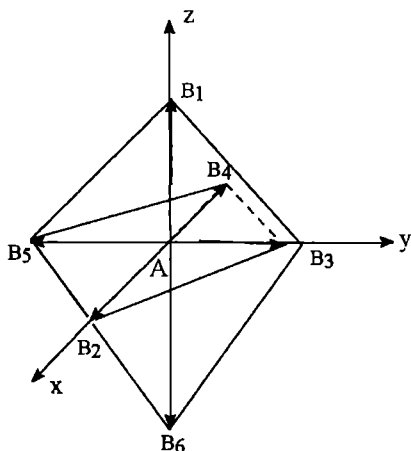


Fig. 7. Reprezentarea vectorilor legăturilor echivalente în molecula AB_6 .

Prin descompunerea în reprezentări ireductibile, se obține:

$$\Gamma_\sigma = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

OA ale atomului central vor constitui baza acestor reprezentări ireductibile.

$$A_{1g} : S; E_g(d_{z^2}, d_{x^2-y^2}); T_{1u}(p_x, p_y, p_z)$$

Hibridizarea va fi sp^3d^2 pentru cazul când A este atom al perioadei a treia (S în SF_6), respectiv d^2sp^3 pentru atomi A din perioadele superioare (complexii octaedrici ai metalelor tranzitionale cu 6 liganzi identici).

Pentru a obține coeficienții orbitalelor atomice în OH, se folosește următorul raționament:

Funcția ψ_s se repartizează uniform între cele 6 legături σ , deci va avea coeficientul $1/\sqrt{6}$, funcția $d_{x^2-y^2}$ se repartizează tot uniform între cele patru legături din planul xy, având valoarea absolută a coeficientului 1/2. Orbitalele p contribuie la cele 2 legături axiale cu coeficienți $\pm \frac{1}{2}$. Deoarece orbitala dz^2 are o contribuție mai mare de-a lungul axei z și una în planul xy, cu valori determinabile din condiția de normare, funcțiile hibride vor fi:

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{pz} + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{dz^2};$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{pz} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{dx^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}\psi_{dz^2};$$

$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{py} - \frac{1}{2}\psi_{dx^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}\psi_{dz^2};$$

$$h_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{px} + \frac{1}{2}\psi_{dx^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}\psi_{dz^2};$$

$$h_5 = \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{py} - \frac{1}{2}\psi_{dx^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}\psi_{dz^2};$$

$$h_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{pz} + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{dz^2};$$

2.4.4. Aspecte de simetrie ale MOM în varianta LCAOMO la molecule cu legături σ și π delocalizate

2.4.4.1. Sinteza metodelor Hückel și Wheland [5,6]

Din partea de structură moleculară la nivelul anului II s-a reținut că se definesc OM ca funcții de forma:

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^n C_{ij}\psi_j$$

(combinații liniare de orbitale atomice - LCAO)

Determinantul secular

$$|H_{ij} - S_{ij}\epsilon| = 0$$

corespunde unei ecuații de ordin n în energie cu elementele caracteristice:

$$H_{ij} \begin{cases} \rightarrow i=j \Rightarrow \alpha \text{ sau } E_0 \\ \rightarrow i=j \pm 1 \Rightarrow \beta \\ \rightarrow i=j \pm 2 \Rightarrow 0 \end{cases} \text{ în aproximațiile Hückel și Wheland}$$

$$S_{ij} \begin{cases} \rightarrow i=j \quad S_{ii}=1 \\ \rightarrow i \neq j \quad S_{ij}=0 \\ \rightarrow i=j \pm 1 \quad S_{ij}=0,25 \\ \rightarrow i=j \pm 2,3 \quad S_{ij}=0 \end{cases} \text{ în aproximația Hückel și Wheland}$$

Metoda LCAO-MO dă posibilitatea aflării orbitalelor moleculare și a nivelelor de energie aferente. Se constată o dispunere simetrică a orbitalelor liante și antiliante în raport cu nivelul $\alpha=0$ în metoda Hückel. Prin luarea în considerare a valorii integralei de suprapunere $S_{ij} \neq 0$ pentru vecini de ordinul 1 în metoda Wheland, creșterea energiei afectează mai mult orbitalele de antilegătură, dispărând simetria dispunerii nivelelor în raport cu nivelul $\alpha=0$. Acest fapt are importanță pentru calculul proprietăților spectrale și mai mici repercursiuni asupra calculului densităților de sarcină și ordinelor de legătură.

În cazul heteroatomilor, notați cu X:

$$H_{xx} = \alpha + h_x \beta \quad \text{unde } h_x \text{ este corelabil cu electronegativitatea heteroatomului.}$$

Există, de asemenea, relații empirice de forma $h_x = f(r_{c-x})$

$$H_{c-x} = k_{c-x} \beta \quad \text{unde } k_{c-x} \text{ este corelabil cu energiile de legătură:}$$

$$k_{c-x} = \frac{E_{c-x} - E_{c-x}}{E_{c-c} - E_{c-c}}$$

2.4.4.2. Considerații de simetrie în metoda LCAO-MO

Considerațiile de simetrie decurgând din teoria grupurilor simplifică aflarea OM și a nivelelor de energie aferente, reducând problema la rezolvarea unor ecuații seculare de ordin inferior [2]. Se poate folosi următorul procedeu practic în care se pot deosebi patru etape:

Etapa 1. Se determină după algoritmul cunoscut grupul de simetrie din care face parte molecula și eliminând planul corespunzător planului moleculei se află grupul simplificat cu care se poate lucra.

Etapa 2. Se determină reprezentarea reductibilă a sistemului de legături π delocalizate și se descompune în reprezentări ireductibile. Caracterul operațiilor se află astfel: Se efectuează operația de simetrie și caracterul matricii operației va fi egal cu numărul atomilor care rămân pe loc. Prin descompunerea reprezentărilor reductibile în reprezentări ireductibile se află numărul OM de diferite simetrii.

Etapa 3. Se alcătuiesc așa-numitele OM de simetrie care servesc drept funcții de bază pentru alcătuirea OM. Aceste orbitale de simetrie se obțin după metoda lui Van Vleck în felul următor: Se iau pe rând OA ale atomilor neechivalenți. De fiecare dată funcția atomică φ_i se înmulțește cu toți operatorii de simetrie din grup și se alcătuiește o combinație liniară a funcțiilor obținute, folosind drept coeficienți caracterele operațiilor respective. Se normalizează funcția obținută și se capătă, astfel, funcțiile de bază sau orbitalele de simetrie de forma generală:

$$\varphi_i' = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum \chi(R) \hat{R} \psi_i$$

R - reprezintă operatorul de simetrie din grupul simplificat.

Etapa 4. Se iau orbitalele de simetrie corespunzătoare aceleiași reprezentări ireductibile și se alcătuiesc combinații liniare ale lor, folosind metoda variațională, adică scriind și rezolvând câte o ecuație seculară pentru fiecare reprezentare ireductibilă. Soluțiile ne dau tocmai energiile OM și calculând coeficienții corespunzători, se află funcția fiecărei OM.

2.4.4.3. OM la molecula de benzen

Deoarece în etapa elementară de studiu a metodelor chimiei cuantice s-a făcut exemplificarea metodei Hückel la molecula de C_6H_6 , se tratează aceeași moleculă prin prisma considerațiilor care decurg din teoria grupurilor [2].

Etapa 1. Molecula C_6H_6 corespunde formulei generale ciclice C_nH_n și aparține grupului de simetrie D_{6h} . Eliminând planul molecular [2,5], se ajunge la grupul simplificat C_6 (v. Anexa I), ale cărui operații se aplică.

Etapa 2. Ținând cont de tabelul de caractere ale grupului C_6 (v. Anexa I), se obține:

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
Γ_φ	6	0	0	0	0	0

Deci, $\chi(E) = 6 = n$. Reprezentarea reductibilă Γ_φ se descompune în reprezentări ireductibile:

$$\Gamma_\varphi = A + B + E_1 + E_2$$

Etapa 3. Deoarece fiecare OM este baza unei reprezentări ireductibile monodimensionale, se pot scrie imediat combinații liniare de tipul:

$$\varphi_i' = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_n \chi(R) \hat{R} \psi_i$$

unde φ_i' sunt funcțiile de bază sau orbitalele de simetrie. În toate cazurile, patratele coeficienților sunt egale cu unitatea (în cazul coeficienților complecși,

condiția de normare este $\sum C_i^* C_i = 1$), așa că se pot scrie direct, funcțiile normate luând coeficienții din tabelul de caractere C_6 (v. Anexa I)

$$\varphi_A = \frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \psi_5 + \psi_6)$$

$$\varphi_B = \frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4 + \psi_5 - \psi_6)$$

$$\varphi_{E_{1a}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_1 + \varepsilon\psi_2 - \varepsilon^*\psi_3 - \psi_4 - \varepsilon\psi_5 - \varepsilon^*\psi_6) \text{ unde } \varepsilon = \exp(\pm 2\pi i/6)$$

$$\varphi'_{E_{1b}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_1 + \varepsilon^*\psi_2 - \varepsilon\psi_3 - \psi_4 - \varepsilon^*\psi_5 + \varepsilon\psi_6)$$

$$\varphi'_{E_{2a}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_1 - \varepsilon^*\psi_2 - \varepsilon\psi_3 + \psi_4 - \varepsilon^*\psi_5 - \varepsilon\psi_6)$$

$$\varphi'_{E_{2b}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_1 - \varepsilon\psi_2 - \varepsilon^*\psi_3 + \psi_4 - \varepsilon\psi_5 - \varepsilon^*\psi_6)$$

Calculul energiei orbitalelor (v. probleme propuse) duce la

$\varepsilon_A = 2\beta$ $\varepsilon_{E_1} = \beta$ $\varepsilon_{E_2} = -\beta$ $\varepsilon_B = -2\beta$. Deoarece β este negativă, se ajunge la diagrama nivelelor de energie simetrică, cunoscută din anul II și după completarea cu electroni la calculul energiei π :

$$E_\pi = 8\beta$$

Etapa 4. Există 2 perechi de OM de aceeași energie în expresia cărora figurează coeficienți complecși. Se pot obține câte două combinații liniare ortonormate cu coeficienți reali de aceeași simetrie și energie.

$$\psi_{E_{1a}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi'_{E_{1a}} + \varphi'_{E_{1b}}) \quad \text{și} \quad \psi_{E_{1B}} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(\varphi'_{E_{1a}} - \varphi'_{E_{1b}})$$

$$\psi_{E_{2a}} = \frac{1}{2}(\varphi'_{E_{2a}} + \varphi'_{E_{2b}}) \quad \text{și} \quad \psi_{E_{2b}} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(\varphi'_{E_{2a}} - \varphi'_{E_{2b}})$$

În final, în locul celor 4 OM cu coeficienți complecși rezultă următoarele OM cu coeficienți reali:

$$\varphi_{E_{1a}} = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - 2\psi_4 - \psi_5 + \psi_6)$$

$$\varphi_{E_{1b}} = \frac{1}{2}(\psi_2 + \psi_3 - \psi_5 - \psi_6)$$

$$\varphi_{E_{2a}} = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\psi_1 - \psi_2 - \psi_3 + 2\psi_4 - \psi_5 - \psi_6)$$

$$\varphi_{E_{2b}} = \frac{1}{2}(\psi_2 - \psi_3 + \psi_5 - \psi_6)$$

Pe baza funcțiilor φ_A , φ_B , $\varphi_{E_{1a}}$ - $\varphi_{E_{2b}}$ se pot construi diagramele OM date în figura 8.

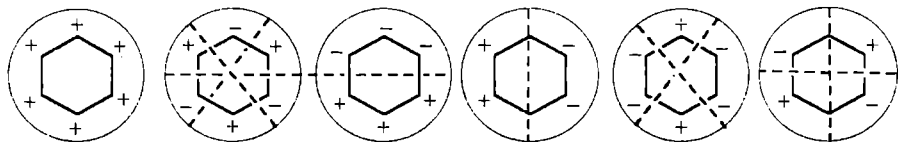


Fig. 8.

Aceste reprezentări justifică faptul că pentru hidrocarburile ciclice C_nH_n , din care face parte și benzenul, încadrabile în grupurile punctuale D_{nh} , respectiv în grupurile simplificate C_n , expresia generală a orbitei moleculare are forma:

$$\varphi_{\pm l} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{\mu} e^{\pm \frac{2\pi i l \mu}{n}} \psi_{\mu}$$

unde n - numărul atomilor de carbon care pun în conjugare electroni
 ψ_{μ} - orbitala atomică a centrului μ

$$l = 0, \pm 1 \pm 2 \begin{cases} \frac{n}{2} \text{ pentru } n \text{ par} \\ \frac{n-1}{2} \text{ pentru un } n \text{ impar} \end{cases}$$

Pentru energie, în rezolvarea determinantului se ajunge la expresii de forma:

$$\frac{\alpha - \varepsilon}{\beta} = x \quad \text{rezultă} \quad x = -3 \cos \frac{2\pi k}{n} \quad \text{unde } k \text{ este un număr întreg și pozitiv care variază între } 1 \rightarrow n$$

Pentru hidrocarburi polienice:

$$\varphi_k = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sum_{\mu} \sin \frac{k\pi\mu}{n+1} \psi_{\mu}$$

iar

$$x = -2 \cos \frac{k\pi}{n+1}$$

Se observă cum considerentele bazate pe teoria grupurilor duc la scrierea foarte ușoară a funcțiilor care exprimă OM.

2.4.5. Probleme rezolvate și propuse pentru aplicarea metodei LCAO-MO

1. Pentru butadienă, să se scrie și să se rezolve determinantul secular prin metoda Hückel, obținând apoi energia de delocalizare și energia corespunzătoare primei tranziții din spectrul de absorbție.

$$R. E_1 = \alpha + 1,62\beta \quad E_2 = \alpha + 0,62\beta \quad E_3 = \alpha - 0,62\beta \quad E_4 = \alpha - 1,62\beta$$

$$E_{\text{deloc}} = 0,472\beta \quad \Delta E = E_3 - E_2 = \alpha - 0,62\beta - (\alpha + 0,62\beta) = -1,24\beta$$

2. Pentru butadienă, se cere rezolvarea determinantului secular scris în aproximația Wheland ($S = 0,25$) și calculul apoi al energiei corespunzătoare primei tranziții din spectrul de absorbție.

Rezolvare:

Ecuția seculară este

$$\begin{pmatrix} \alpha - \epsilon & \beta - S\epsilon & 0 & 0 \\ \beta - S\epsilon & \alpha - \epsilon & \beta - S\epsilon & 0 \\ 0 & \beta - S\epsilon & \alpha - \epsilon & \beta - S\epsilon \\ 0 & 0 & \beta - S\epsilon & \alpha - \epsilon \end{pmatrix} = 0$$

Luăm $\alpha=0$ și împărțind fiecare termen cu $\beta - S\epsilon$, introducând parametrul

$$m = -\frac{\epsilon}{\beta - S\epsilon} \quad \begin{pmatrix} m & 1 & 0 & 0 \\ 1 & m & 1 & 0 \\ 0 & 1 & m & 1 \\ 0 & 0 & 1 & m \end{pmatrix} = m^4 - 3m^2 + 1 = 0$$

Această ecuație are rădăcinile:

$$m_{1,2} = \pm 1,62$$

$$m_{3,4} = \pm 0,6$$

Introducând aceste valori și făcând explicitarea lui $\epsilon = \frac{-m}{1 - mS}\beta$, obținem pentru $S = 0,25$ următoarele nivele energetice:

$$\epsilon_1 = +1,152\beta \quad \epsilon_2 = +0,535\beta \quad \epsilon_3 = -0,731\beta \quad \epsilon_4 = -2,717\beta$$

Deoarece vor fi ocupate nivelele corespunzătoare lui E_1, E_2 , tranziția cea mai probabilă în spectrul de absorbție va corespunde lui $\Delta E = E_3 - E_2 = -0,731\beta - 0,535\beta = -1,266\beta$. Deci, energia primei tranziții de absorbție crește în aproximația Wheland în raport cu Hückel.

3. Să se obțină nivelele de energie corespunzătoare orbitalelor moleculare în molecula de butadienă, aplicând noțiunile de teoria grupurilor.

Rezolvare

Etapa 1.

În molecula de butadienă, forma trans $C_1 = C_2 - C_3 \equiv C$ care aparține grupului C_{2h} , atomii 1,4, respectiv 2,3 sunt echivalenți. Aceasta va determina niște coeficienți ai OA aparținente cu aceeași valoare absolută. Grupul simplificat al moleculei este C_2 .

Etapa 2. Pentru grupul simplificat, din anexă extragem tabelul de caractere și determinăm reprezentarea reductibilă a sistemului de legături π delocalizate:

$$\chi(E) = 4; \chi(C_2) = 0.$$

C_2	E	C_2	
A	1	1	$X^2 - Y^2, Z^2$
B	1	-1	XZ, YZ
Γ_π	4	0	

Reprezentarea reductibilă se descompune în reprezentări ireductibile, conform relației

$$a_i = \frac{1}{h} \sum \chi_i(R_k) \chi(R_k)$$

Folosind tabelul de caractere al grupului simplificat

$$a_A = \frac{1}{2} [1 \cdot 4 + 1 \cdot 0] = 2$$

$$a_B = \frac{1}{2} [1 \cdot 4 - 1 \cdot 0] = 2 \quad \Rightarrow \quad \Gamma_\pi = 2A + 2B$$

Deci, vom avea 4 OM, câte 2 pentru reprezentarea A și pentru reprezentarea ireductibilă B.

Etapa 3. Se aleg OA ale atomilor neechivalenți și se înmulțesc funcțiile lor, pe rând, cu toți operatorii de simetrie din grup, alcătuind combinația liniară a funcțiilor obținute, folosind drept coeficienți caracteristicile operatorilor respectivi, conform relației

$$\varphi'_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_N \chi(R) \hat{R} \psi_i$$

Luăm atomi neechivalenți 1,2, alcătuind o bază de simetrie din orbitale ψ_i :

$$\varphi'_{A1} = \chi_A(E) E \psi_1 + \chi_A(C_2) \hat{C}_2 \psi_1 = 1 \cdot \psi_1 + 1 \cdot \psi_4 = \psi_1 + \psi_4$$

$$\varphi'_{A2} = \chi_A(E) E \psi_2 + \chi_A(C_2) \hat{C}_2 \psi_2 = \psi_2 + \psi_3$$

La fel se obțin și funcțiile de bază aparținând reprezentării B:

$$\varphi'_{B1} = \chi_B(E) E \psi_1 + \chi_B(C_2) C_2 \psi_1 = \psi_1 - \psi_4$$

$$\varphi'_{B2} = \chi_B(E) E \psi_2 + \chi_B(C_2) C_2 \psi_1 = \psi_2 - \psi_3$$

aceste orbitale sunt antisimetrice față de C_2 .

Normând aceste funcții, rezultă:

$$\varphi'_{A1} = \frac{1}{2} (\psi_1 + \psi_4); \quad \varphi'_{A2} = \frac{1}{2} (\psi_2 + \psi_3)$$

$$\varphi'_{B1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_4); \quad \varphi'_{B2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2 - \psi_3)$$

Etapa IV

Se iau orbitalele de simetrie corespunzătoare aceleiași reprezentări ireductibile și se alcătuiesc combinații liniare ale lor folosind metoda variațională, adică scriind și rezolvând câte o ecuație seculară pentru fiecare reprezentare ireductibilă. Rădăcinile acestor ecuații seculare ne dau energiile OM și calculând coeficienții, se află funcția fiecărei OM. Pentru a putea scrie cele 2 ecuații seculare trebuie calculate elementele de matrice H_{ij} .

În calculul lor se folosește aproximația Hückel, luând $\alpha=0$. Pentru reprezentarea A se obțin valorile:

$$H_{11} = \int \phi'_{A_1} / H / \phi'_{A_1} dV = \frac{1}{2} \langle (\psi_1 + \psi_4) \hat{H} (\psi_1 + \psi_4) \rangle = \alpha_{CC} = 0$$

$$H_{12} = \langle \phi'_{A_1} / H / \phi'_{A_2} \rangle = \frac{1}{2} (\psi_1 + \psi_4) \hat{H} (\psi_2 + \psi_3) = -\frac{1}{2} (\beta + \beta) = \beta = H_{21}$$

$$H_{22} = \langle \phi'_{A_2} / H / \phi'_{A_2} \rangle = \frac{1}{2} (\psi_2 + \psi_3) \hat{H} (\psi_2 + \psi_3) = \frac{1}{2} (2\alpha + 2\beta) = \alpha + \beta \Rightarrow \beta$$

Ecuția seculară:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -E & \beta \\ \beta & \beta - E \end{vmatrix} \xrightarrow[\text{prin împărțire cu } \beta]{=} \begin{vmatrix} -E & 1 \\ 1 & 1 - E \end{vmatrix} = E^2 - E - 1$$

Prin rezolvarea ecuației de gradul II:

$$E_{1,2} = \frac{1 \pm \sqrt{1+4}}{2} = \frac{1 \pm 2,23}{2} \begin{cases} \nearrow 1,615 \rightarrow E_1 \\ \searrow -0,615 \rightarrow E_3 \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{valorile obținute} \\ \text{pe cale clasică} \end{array}$$

Pentru reprezentarea de tip B, determinantul secular are forma:

$$\begin{vmatrix} -E & \beta \\ \beta & -\beta + E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -E & 1 \\ 1 & E - 1 \end{vmatrix} = E^2 + E - 1 \quad E_{2,4} = \frac{1 \pm \sqrt{1+4}}{2} = \frac{1 \pm 2,23}{2} \begin{cases} \nearrow +0,615 \\ \searrow -1,618 \end{cases}$$

Deci, determinantul de ordin 4 s-a redus la 2 determinanți de ordin 2. Se regăsește energia de delocalizare $\Delta E_{\text{deloc}} = 0,48\beta = -9 \text{ kcal/mol}$ (pentru $\beta = -18,75 \text{ kcal/mol}$).

4. Să se afle coeficienții în OM de legătură a butadienei, folosind metoda clasică a substituției rădăcinilor ecuației seculare în determinant sau folosind formula dată pentru aflarea formei funcției $OM\phi_1$ la hidrocarburi polienice.

R:

$$C_{11} = 0,371 \quad C_{21} = 0,600 \quad C_{31} = 0,600 \quad C_{41} = 0,371$$

Și de aici rezultă echivalența centrelor 1,4, respectiv 2,3 din starea fundamentală.

5. Să se obțină nivelele energetice ale moleculei de ciclobutadienă, folosind metoda geometrică Hückel.

R:

$$E_1 = \alpha + 2\beta \quad E_2 = E_3 = \alpha = 0 \quad E_4 = \alpha - 2\beta$$

2.4.6. Metoda DelRe

În 1958 DelRe a propus o aplicare a metodei LCAOMO la legăturile σ , considerând efectul inductiv exercitat asupra unei legături de către restul moleculei [6].

Pentru legătura localizată AB, orbitala OM de legătură se aproximează astfel:

$$\varphi_{AB} = C_A \psi_A + C_B \psi_B$$

unde ψ_A, ψ_B sunt orbitalele atomilor A și B.

Pentru determinarea coeficienților C_A, C_B se scrie ecuația seculară:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{BA} - ES_{BA} & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$

în care DelRe neglijează integralele S_{AB}, S_{BA} , iar pentru integralele de schimb ia în considerare efectul inductiv tratându-l ca pe o perturbație cu ajutorul unor parametri empirici:

$$H_{ii} = \alpha + \delta_i \beta$$

$$H_{ij} = \epsilon_{ij} \beta$$

unde α - este valoarea medie a energiei calculate cu ajutorul funcției ψ_i , care poate fi luată ca punct de zero al scării de energie, β - unitatea în care se exprimă energia.

Parametrul ϵ_{ij} este independent de restul moleculei. El depinde univoc de natura celor 2 atomi între care se formează legătura.

Parametrul δ_i se compune dintr-o valoare caracteristică atomului i și suma contribuțiilor aduse de legăturile în care el este angajat direct:

$$\delta_i = \delta_i^0 + \sum_j \gamma_{ij} \delta_j$$

unde δ_i^0 și γ_{ij} sunt parametri empirici.

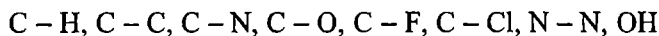
Deci, trebuie să se determine un parametru δ_i pentru fiecare atom câte un parametru ϵ_{ij} pentru fiecare legătură și câte un parametru inductiv γ_{ij} pentru fiecare legătură. Parametrii inductivi nu sunt simetrici $\gamma_{ij} \neq \gamma_{ji}$

Se consideră apariția unei sarcini suplimentare a atomului i datorate legăturii cu j

$$Q_{i(j)} = \frac{\delta_j - \delta_i}{2\epsilon_{ij}}$$

Relația pentru calculul sarcinii suplimentare este utilizată cu foarte bune rezultate pentru calculul momentului de dipol al legăturii: $\mu_i(j) = r_{ij}(j)Q_{i(j)} - r_{ij}$ - distanța între parteneri

Pornind de la un număr mare de date experimentale despre momentele de dipol ale combinațiilor organice saturate DelRe a obținut parametri δ_i° , δ_j° , ϵ_{ij} , γ_{ij} , γ_{ji} pentru principalele tipuri de legături δ frecvente în combinațiile organice saturate:



Acești parametri sunt dați în tabelul 3.

Tabelul 3

i	δ_i	$i-j$	γ_{ij}	γ_{ji}	ϵ_{ij}
C	0,12	C-C	0,1	0,1	1
N-(C)	0,38	C-H	0,3	0,4	1
(C)-N-(C)	0,3	C-F	0,1	0,1	0,85
H ₂ N-(C)	0,24	C-Cl	0,2	0,4	0,60
O	0,28	C-Br	0,2	0,4	0,45
O(H)	0,4	C-I	0,2	0,4	0,45
F	0,57	C-O	0,1	0,1	0,7
Cl	0,35	C-N	0,1	0,1	0,7
Br	0,27	N-N	0,3	0,4	0,60
I	0,25	O-H	0,3	0,4	0,45

Aplicații

1. Să se scrie sistemul de ecuații corespunzător parametrului δ pentru moleculele CH₄, CH₃Cl, CH₂Cl, CHCl₃, CCl₄ folosind datele din tabelul 3.

2. Să se scrie ecuațiile corespunzătoare sarcinilor suplimentare pentru cazul legăturilor C-H, C-Cl în moleculele CH₄, CH₂Cl₂, CCl₄.

3. Știind lungimea legăturilor C-H, C-Cl de 1,08 Å, respectiv 1,76 Å, să se calculeze momentele legăturilor C-H, C-Cl.

2.5. APLICAȚII ALE TEORIEI GRUPURILOR ÎN INTERPRETAREA METODELOR EXPERIMENTALE

2.5.1. Spectroscopia moleculară

Înainte de a examina aplicațiile teoriei grupurilor pentru interpretarea mai aprofundată în raport cu cunoștințele generale de structură moleculară [7,8] a unor tipuri de spectre moleculare este utilă o clasificare a metodelor spectroscopiei moleculare cu indicarea naturii tranzițiilor spectrale observate și a domeniului de lungimi de undă specifice conform schemei 4. Nu toate tipurile de spectre moleculare vor fi reluate în studiu prin prisma T.G. în limitele actualei programe, dar se consideră utilă această schemă sinoptică [9].

Schema 4

Spectre moleculare

Metode de obținere		λ	Tipuri de tranziții spectrale	Observații
Emisie	Absorbție			
Radiotermoluminescență (RTL)	Spectroscopie fotoelectronică (ESCA)	γ X	Tranziții electronice în straturi profunde Tranziții vibraționale Tranziții rotaționale	Electronii moleculei pot fi expulzați
Fluorescență Fosforescență	Absorbția moleculară în UV, V	UV depărtat UV apropiat vizibil	Tranziții electronice Tranziții vibraționale Tranziții rotaționale	Spectrele electronice complexe cu benzi late în UV, V
(Raman)				
Chemiluminiscentă Electrochemiluminiscentă	Absorbția moleculară în IR	IR apropiat IR depărtat	Tranziții vibraționale Tranziții rotaționale Tranziții rotaționale	
	Rezonanță electronică paramagnetică	Microunde	Tranziții de spin electronic	

2.5.2. Aplicații ale teoriei grupurilor în problema descrierii vibrației moleculelor poliatomice și a spectrelor de vibrație

2.5.2.1. Proprietățile de simetrie ale vibrațiilor normale

Mișcarea de vibrație a moleculelor poliatomice este complexă, aparent neregulată și aperiodică, rezultat al suprapunerii celor $3N-6$ vibrații normale (pentru molecule neliniare), respectiv $3N-5$ vibrații normale (pentru molecule liniare). Vibrația normală, noțiune introdusă încă din cursul general de structură moleculară (la nivelul anului II), poate fi ilustrată cu ajutorul vectorilor de deplasare. Aceștia din urmă indică direcția de deplasare a atomilor pornind de la poziția de echilibru, lungimea vectorului fiind proporțională cu amplitudinea vibrației. Pentru ionul planar CO_3^{-2} numărul de vibrații normale corespunzător ($3 \cdot 4 - 6 = 6$) poate fi reprezentat cu ajutorul vectorilor de deplasare, ca în figura 9[2].

Vectorii perpendiculari pe planul figurii s-au reprezentat prin + dacă sunt orientați în sus și prin semnul - dacă sunt orientați în jos.

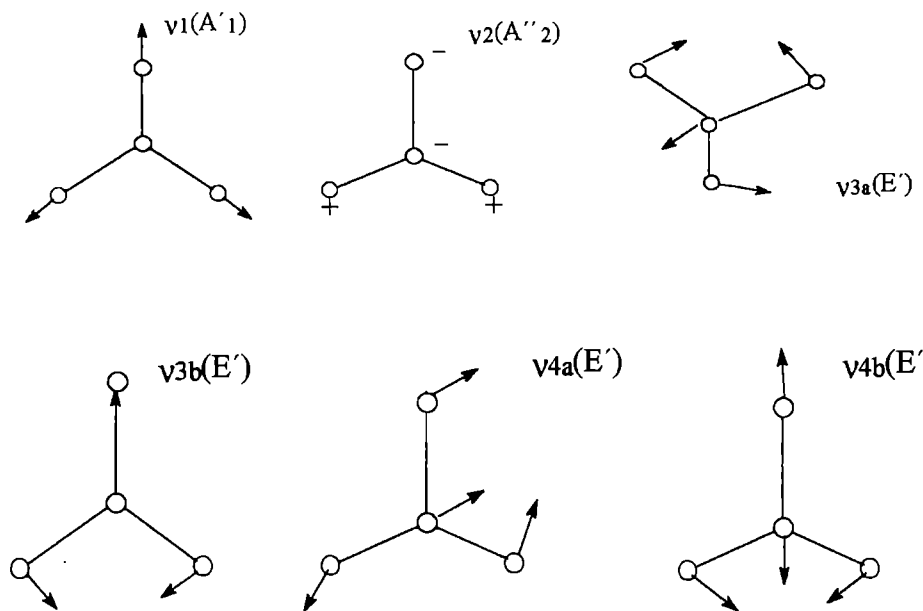


Fig. 9. Vibrațiile normale ale ionului CO_3^{-2}

Modurile de vibrație normale au două proprietăți importante:

1. Fiecare vector reprezentând o deplasare instantanee a atomului poate fi privit ca rezultatul unui set de trei vectori de bază - 3 vectori ortogonali. (Deci, ionul molecular CO_3^- cu patru atomi are patru vectori de deplasare, care la rândul lor se descompun în 12 vectori de bază). Numărul vectorilor de bază coincide cu numărul total de grade de libertate.

2. Fiecare mod normal de vibrație trebuie să constituie baza unei reprezentări ireductibile a grupului de simetrie din care face parte molecula.

Pentru ionul CO_3^{2-} , care aparține grupului de simetrie D_{3h} se consideră tabelul de caractere al acestui grup, se ia pe rând fiecare vibrație, se efectuează asupra ei operațiile grupului, ajungând să se stabilească cărei reprezentări ireductibile a grupului îi corespunde vibrația dată. Această apartenență este indicată în figura 9 în paranteze după tipul vibrației. În cazul general, forma vibrațiilor normale nu este cunoscută și deci, procedeul schițat înainte nu poate fi aplicat. Cu ajutorul TG putem afla simetria vibrațiilor normale, fără a cunoaște forma și frecvența lor caracteristică. Pentru aceasta, se face descompunerea vectorilor de deplasare în vectori de bază.

Această descompunere se poate realiza în mai multe variante, dintre care două sunt importante: descompunerea în deplasări carteziane și descompunerea în vectori interni de deplasare.

Procedeul general pentru aflarea simetriei vibrațiilor normale este următorul (folosind descompunerea în deplasări carteziane):

Etapa I. Se află reprezentările deplasărilor carteziane calculând numai caracterul blocurilor de pe diagonala matricilor care se referă la atomii care rămân pe loc la aplicarea operației de simetrie respective.

Etapa a II-a. Reprezentarea obținută se descompune în reprezentările ireductibile ale grupului. Din acestea se elimină reprezentările corespunzătoare translației și rotației, obținând în acest fel reprezentările ireductibile ale vibrațiilor normale.

Să aplicăm acest procedeu în cazul ionului molecular CO_3^{2-} .

Pentru a obține deplasările carteziane, se atașează la fiecare atom câte un reper cartezian rectangular cu originea în nucleul atomului C_4 și axele tuturor reperelor paralele. Se obține o reprezentare $3N$ dimensională (12) a grupului D_{3h} (v. Anexa I). Reperele carteziane atașate ionului CO_3^{2-} sunt date în figura 10[2].

Efectul operației de identitate asupra setului de vectori este că fiecare rămâne identic cu sine însuși. Starea vectorilor după aplicarea operației de simetrie se notează cu indicele prim și se descrie în termeni corelați cu a vectorilor originari

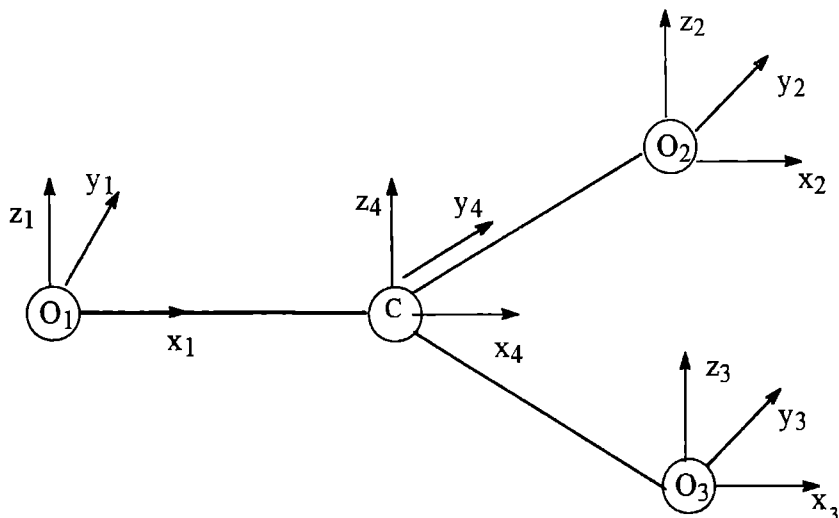


Fig. 10. Reperle carteziene atașate ionului CO_3^{-2}

într-o matrice. De exemplu, matricea care descrie efectul operației de identitate asupra setului de deplasări ale coordonatelor carteziene are pe diagonala principală valoarea 1. Astfel, caracterul matricii corespunzător operației de identitate aparține reprezentării reductibile $\chi(E) = 12$.

Pentru operația C_3 , dacă efectuăm rotația considerând că C_3 este coliniară cu Z_4 , se observă că numai C_4 rămâne pe loc, restul permută între ei. Făcând același lucru cu vectorii X și Y , se observă o amestecare a lor, astfel că este valabilă identitatea:

$$\begin{pmatrix} X_1 \\ Y_1 \\ Z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} X_2 \\ Y_2 \\ Z_2 \end{pmatrix} \quad \text{adică } X'_1 = -\frac{1}{2}X_2 - \frac{\sqrt{3}}{2}Y_2$$

Deci, vectorul format din deplasările carteziene $X'_1 Y'_1 Z'_1$ și $X'_2 Y'_2 Z'_2 \dots$ se obține dacă vectorul format din $X_1 Y_1 Z_1 \dots X_4 Y_4 Z_4$ se înmulțește la stânga cu matricea:

C_3	X_1	Y_1	Z_1	X_2	Y_2	Z_2	X_3	Y_3	Z_3	X_4	Y_4	Z_4
X'_1	0	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0
Y'_1	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0
Z'_1	8	0	0	0	1	0	$\frac{0}{\sqrt{3}}$	0	0	0	0	0
X'_2	0	0	0	0	0	$-1/2$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0	0	0
Y'_2	0	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0
Z'_2	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
X'_3	$-1/2$	$-\frac{3}{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Y'_3	$3/2$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Z'_3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
X'_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$1/2$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0
Y'_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0
Z'_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

În cazul operației C_2 , considerăm că axa de rotație trece prin atomii O_1 și C_4 . Pe diagonală vor apărea două blocuri de forma

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

Deci: $\chi(C_2) = -2$

La operația σ_h vor apărea pe diagonală principală patru blocuri de tipul:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{Deci } \chi(\sigma) = 4$$

În cazul operației S_3 pe diagonală apare un singur bloc de forma:

$$\begin{pmatrix} -1/2 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{adică } \chi(S_3) = -2$$

Când se trece la aplicarea operației σ_v , 2 atomi rămân pe loc și pe diagonală vor figura 2 blocuri de forma:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{adică } \chi(s_v) = -2$$

Reprezentarea reducibilă a tuturor modurilor normale pentru grupul D_{3h} va fi deci:

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	$3\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_{tot}	12	0	-2	4	-2	2

Aceasta poate fi descompusă folosind tabelul de caractere al grupului D_{3h} (v.

Anexa): $\Gamma_{\text{tot}} = A'_1 + A'_2 + 3E' + 2A''_2 + E''$

Din tabelul de caractere al grupului D_{3h} observăm că gradele de libertate de translație X, Y, Z formează baza reprezentărilor A'_2 și E' . Rotațiile formează baza reprezentărilor A'_2 și E'' . Astfel, prin eliminarea translației și rotației pentru vibrațiile normale rămân reprezentările ireductibile:

$$\Gamma_v = A'_1 + 2E' + A''_2$$

Deci, în cazul ionului CO_3^{-2} va exista o vibrație normală perfect simetrică de tip A_1 (ν_1), o vibrație de simetrie A''_2 (ν_2) și 4 vibrații normale care formează două câte două bazele celor două reprezentări ireductibile E' (vibrațiile ν_{3a} , ν_{3b} , ν_{4a} , ν_{4b}).

Vibrații de valență și vibrații de deformare. Un alt mod de descompunere al vectorilor de deplasare în vectori de bază constă în alegerea unor vectori corelați cu coordonatele interne ale moleculei. Se iau $3n-5$ ori $3n-6$ variații de distanțe atomice și de unghiuri de valență, astfel ca toate să fie independente. Pe această cale se pot obține noi informații despre natura vibrațiilor normale.

Considerând vibrațiile normale ale CO_3^{-2} , se observă că vibrația ν_1 de simetrie A_1 este o vibrație de valență pură, iar vibrația ν_2 de simetrie A_2 este o vibrație pură de deformare. În schimb, în cele 4 vibrații de simetrie E' variază concomitent atât distanțele interatomice, cât și unghiurile de valență. Deci, aceste vibrații au caracter mixt. Contribuția variațiilor de distanțe atomice și a variațiilor de unghiuri de valență la vibrațiile normale se poate obține pe baza considerațiilor din T.G. și fără cunoașterea exactă a vibrațiilor normale. Se asociază ionului CO_3^{-2} un sistem de 3 vectori coplanari, aplicați în nucleul C_4 și \angle de 120° .

Aplicând operațiile grupului D_{3h} asupra acestor vectori se află caracterele matricelor corespunzătoare:

$$\chi(E) = 3 \quad \chi(C_3) = 0 \quad \chi(C_2) = 1 \quad \chi(\sigma_h) = 3 \quad \chi(S_3) = 0 \quad \chi(\sigma_v) = 1$$

2.5.2.2. Funcțiile de undă ale vibrațiilor normale

Pentru oscilatorul armonic care execută vibrații de-a lungul axei s-a obținut o funcție de undă de forma:

$$\psi_v = N_v e^{-y^2/2} H_v(y)$$

unde N_v este constanta de normare

$H_v(y)$ este polinomul Hermite.

Aceasta poate fi folosită pentru descrierea vibrației moleculelor poliatomice

dacă în expresia lui $Y = 2\pi x \sqrt{\frac{m_0 V_0}{h}}$ se înlocuiește m_0 cu masa redusă μ , iar

coordonata x se substituie cu coordonata normală de vibrație. Coordonata normală Q se scrie sub forma unei combinații liniare a coordonatelor de deplasare folosind fie descompunerea în coordonate carteziane, fie în coordonate interne. De exemplu, în cazul vibrației normale ν_1 a ionului CO_3^{-2} se pot folosi întinderile Δ_i ale legăturilor și se exprimă vibrația normală

$$Q_1 = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3$$

Pentru coordonata normală de vibrație ν_2 se pot folosi deplasările carteziane Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 printr-o combinație liniară ponderată ținând cont că centrul de greutate al moleculei nu se schimbă în cursul vibrației [2]

$$Q_2 = 12(Z_1 + Z_2 + Z_3) - 3 \cdot 16 \cdot Z_4$$

Considerând că coordonatele de deplasare formează un sistem ortonormat:

$$Q_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3)$$

$$Q_2 = \frac{1}{\sqrt{19}}(Z_1 + Z_2 + Z_3 - 4Z_4)$$

Deci:

$$Q_i Q_j = \delta_{ij}$$

Coordonatele normale posedă toate proprietățile de simetrie ale vibrațiilor normale corespunzătoare și formează baza acelorasi reprezentări ireductibile ca și acestea [2-4].

Cu variabila y obținută prin substituțiile amintite se alcătuiește funcția de undă a vibrației normale:

$$\psi_v = N_v e^{-y^2/2} \cdot H_v(y) = N_v H_v(y) e^{-y^2/2}$$

Pentru a analiza proprietățile de simetrie ale funcției de undă a vibrației normale, se analizează întâi proprietățile de simetrie ale factorului exponențial și apoi ale polinomului Hermite [2-4].

Dacă Q_i este baza unei reprezentări ireductibile monodimensionale, orice operație de simetrie transformă pe Q_i în $\pm Q_i$. Prin urmare, atât Q_i (care figura în factorul exponențial), cât și factorul exponențial ca atare, vor fi invariante față de operațiile de simetrie ale grupului. Această afirmație rămâne valabilă, chiar dacă Q_i face parte din baza unei reprezentări ireductibile polidimensionale. Rezultă că rolul determinant pentru proprietățile de simetrie ale funcției de vibrație va reveni polinomului Hermite care are forma generală:

$$H_v(y) = (-1)^v e^{y^2} \frac{d^v (e^{-y^2})}{dy^v}$$

Spectrul de valori ale polinomului Hermite pentru primele șase valori ale lui v este:

$H_0(y) = 1$ - Starea fundamentală corespunde funcției de undă total simetrice.

$$H_1(y) = 2y$$

$$H_2(y) = 4y^2 - 2$$

$$H_3(y) = 8y^3 - 12y$$

$$H_4(y) = 16y^4 - 48y^2 + 12$$

$$H_5(y) = 32y^5 - 160y^3 + 120y$$

Rezultă că pentru v par, în expresia polinomului Hermite figurează numai puteri pare ale lui Q_i .

Deci, funcția de undă va fi invariantă față de toate operațiile de simetrie ale grupului [3].

Dacă v este un număr impar, polinomul va avea aceeași simetrie ca și coordonata normală Q_i și va fi baza aceleiași reprezentări ireductibile. De aici rezultă, în mod firesc, regulile de selecție pentru tranzițiile de vibrație.

Știm că tranziția fundamentală corespunde trecerii de la

$$v = 0 \longrightarrow v_i = 1$$

$$\text{Pentru primul armonic: } v = 0 \longrightarrow v_i = 2$$

$$\text{Pentru al doilea armonic: } v = 0 \longrightarrow v_i = 3$$

La o tranziție fundamentală în starea inițială, funcția de undă se definește ca un produs al funcțiilor celor n vibrații normale:

$$\Psi_v^o = \Psi_{1(o)} \Psi_{2(o)} \cdots \Psi_{i(o)} \cdots \Psi_{n(o)}$$

La tranziție are loc excitarea unei vibrații normale i

$$\Psi_v^i = \Psi_{1(o)}^i \Psi_{2(o)} \cdots \Psi_{i(o)}^i \cdots \Psi_{n(o)}^i$$

Pentru ca o astfel de tranziție să fie excitată prin absorbția unui foton trebuie ca cel puțin unul din următoarele elemente de matrice:

$$\langle \Psi_v^o | x | \Psi_v^i \rangle; \quad \langle \Psi_v^o | y | \Psi_v^i \rangle; \quad \langle \Psi_v^o | z | \Psi_v^i \rangle$$

să fie diferit de zero. Tranziția respectivă implică o variație de moment de dipol. Se poate verifica conform raționamentelor bazate pe T.G., dacă această condiție este satisfăcută. Integralele precedente nu se vor anula când produsul direct al reprezentărilor cărora le aparțin cele 3 funcții de sub integrală conține reprezentarea ireductibilă total-simetrică. Funcția Ψ_v^i este total simetrică, iar funcția Ψ_v^o este baza unei reprezentări ireductibile în care intervine și cel puțin una din coordonatele X, Y, Z .

Aplicând aceste considerații la ionul CO_3^{2-} din tabelul de caractere al grupului D_{3h} , rezultă că reprezentarea ireductibilă E' are ca bază coordonatele x și y , iar reprezentarea ireductibilă A_2 , pe coordonata Z . Deci, în spectrul IR al ionului vor fi active numai vibrațiile de simetrie E' și A_2 , adică 5 din cele 6 vibrații normale. Este posibil să se calculeze teoretic numărul de fundamentale observabile în spectrul IR (active în IR) al unui compus aparținând unui anumit grup de simetrie. Din tabelul 4 rezultă pentru o serie de grupuri de simetrie activitatea* corespunzătoare diferitelor moduri normale de vibrație aparținând diferitelor reprezentări ireductibile [7].

Tabelul 4

	A	B	Ag	Au	A'	A''	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	Bg	Bu	E	F ₁	F ₂	
C ₂	+	+														
C ₂			-	+												
C _s					+	+										
C _{2v}							+	-	+	+						
C _{3v}							+	-						+		
C _{2h}			-	+								-	+			
D _{2d}							-	-	-	+				+		
T							-	-						-	-	+

* + = activitate în IR

- = inactivitate în IR

Pentru a fi activă în spectrul Raman este necesar ca la tranziția de vibrație să aibă loc o variație a polarizabilității. Considerând P o componentă a tensorului de polarizabilitate, condiția ca probabilitatea tranziției să fie diferită de zero se reduce la faptul că cel puțin una din integralele $\langle \psi_v^o | P | \psi_v^i \rangle \neq 0$. Ori, componentele tensorului de polarizabilitate sunt forme patratice ale coordonatelor carteziene: X^2 , Y^2 , Z^2 , XY , XZ , YZ sau o combinație liniară a lor. O tranziție fundamentală va fi activă în spectrul Raman dacă funcția ψ_v este baza unei reprezentări ireductibile care cuprinde și o formă patratice a coordonatelor (o orbitală hidrogenoidă de tip d).

Revenind cu aplicarea acestor noțiuni la ionul CO_3^{-2} în grupul D_{3h} , orbitalele formează baza unor reprezentări ireductibile A_1E' și E'' . Printre vibrațiile normale ale ionului CO_3^{-2} este o vibrație normală de simetrie A_1 și 4 de simetrie E' . Deci, în spectrul Raman vor fi active tot numai 5 vibrații. Însușind: vibrațiile ν_{3a} și ν_{3b} formează baza reprezentării ireductibile E' , deci, vor fi degenerate având aceeași frecvență ν_o - ele sunt active în IR, R.

Vibrația ν_1 de simetrie A_1 este activă numai în Raman

Vibrația ν_2 de simetrie A_2 este activă numai în IR

Vibrațiile ν_3, ν_4 de simetrie E' , dublu degenerate, sunt active în IR, R.

La moleculele cu centru de inversiune apare o situație specială: Coordonatele formează baza unei reprezentări ireductibile de tip u , deoarece la inversiune își schimbă semnul fiecare vector unitar. În IR vor fi active vibrațiile normale de tip u . Dar, formele patratice ale coordonatelor sunt simetrice față de operația de inversiune (toate orbitalele d posedă un centru de inversiune) și formează baza unei reprezentări ireductibile de tip g . În spectrul Raman vor fi active numai vibrațiile de tip g . Rezultă *caracterul complementar al spectrelor IR, R* la moleculele cu centru de inversiune: vibrațiile normale, active în IR, sunt inactive în Raman și reciproc. La moleculele mari cu simetrie înaltă pot exista vibrații inactive în ambele tehnici IR și Raman [2,3].

Frecvențe de grup. La moleculele mari, în special la cele cu simetrie redusă, analiza completă a vibrațiilor normale este de multe ori imposibilă. Aceasta din cauza numărului mare de vibrații normale de aceeași simetrie [9-11].

Experimental s-a observat că anumite grupări funcționale prezintă frecvențe caracteristice de absorbție indiferent de restul moleculei. Astfel, toate combinațiile care conțin gruparea carbonică $C=O$ (cetone, aldehide, esteri, amide, acizi carboxilici) au în spectrul lor o bandă de absorbție situată la $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ corespunzătoare vibrației valențiale $C=O$. Frecvențele caracteristice de grup permit punerea în evidență a anumitor grupări funcționale în moleculă, având un rol deosebit atât în determinările de structură moleculară, cât și pentru identificarea și caracterizarea substanțelor nou sintetizate.

Interacțiuni între vibrații. Vibrațiile de grup nu sunt complet independente, mai ales când atomii sunt de mase și energii de legătură apropiate și când are loc cuplarea vibrațiilor și o deplasare considerabilă a benzilor. De exemplu, în molecula liniară A-B-C cele două vibrații de valență ν_{A-B} și ν'_{B-C} cu energii apropiate se amestecă și iau naștere o vibrație ν_{A-B-C} și $\nu_{A-B-C'}$ una cu energie mai joasă și alta cu energie mai înaltă decât ambele vibrații inițiale. Diferența de energie dintre cele două vibrații apărute după cuplaj este cu atât mai mare, cu cât frecvențele ν_{A-B} și ν_{B-C} erau mai apropiate. În acest caz, constantele de forță calculate din frecvența benzilor observate vor fi complet eronate. Vibrațiile de grup devin relativ independente de restul moleculei, dacă gruparea conține un atom mult mai ușor sau mult mai greu față de ceilalți atomi (ex.: H sau halogenii în combinațiile organice substituiți la legături multiple izolate).

O altă dificultate în interpretarea spectrelor de IR constă în suprapunerea benzilor corespunzătoare diferitelor grupări. În unele cazuri se produce o dedublare a benzilor în urma *rezonanței Fermi*. Dacă un armonic superior sau mixt are frecvența apropiată de frecvența unei tranziții fundamentale, se produce un cuplaj puternic, materializat prin faptul că apar 2 benzi în IR (sau 2 linii în Raman) destul de intense. Pentru ca rezonanța Fermi să se producă trebuie ca cele două vibrații implicate să fie de aceeași simetrie. Molecula de CO_2 are două vibrații valențiale la 1300 cm^{-1} și 2350 cm^{-1} și o vibrație fundamentală de deformare, dublu degenerată, poziționată la 667 cm^{-1} al cărui prim armonic ar trebui să apară la 1334 cm^{-1} cu intensitate foarte slabă. Prin rezonanță Fermi între acest armonic și vibrația valențială de la 1300 cm^{-1} , în spectrul IR observat, apar 2 benzi intense la 1285 și 1388 cm^{-1} în locul unei benzi intense la 1300 și a uneia foarte slabe la 1334 cm^{-1} . Influența reciprocă între vibrații se manifestă în apariția frecvențelor de combinație, exemplificate în cazul moleculei de SO_2 astfel:

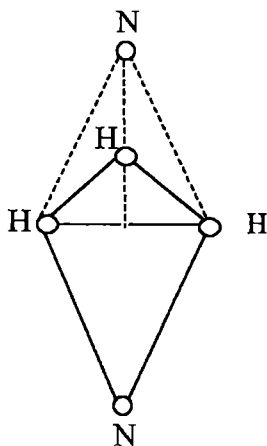
$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})_{\text{obs}}$	519	609	1151	1361	1871	2305	2499
Atribuire	δ	$\underbrace{\nu_s - \delta}_{\text{armonic mixt}}$	ν_s	ν_a	$\underbrace{\delta + \nu_a}_{\text{armonic mixt}}$	$2\nu_s$	$\underbrace{\nu_s + \nu_a}_{\text{armonic mixt}}$

Poziția benzilor caracteristice este influențată de constanta de forță și de masa redusă. Vibrațiile valențiale cu constanta de forță k au un ordin de mărime mai mare decât cele de deformare. De exemplu, pentru H_2O cele două vibrații valențiale sunt poziționate la $3652, 3756 \text{ cm}^{-1}$, vibrația de deformare la 1515 cm^{-1} . Constanta de forță crește odată cu creșterea electronegativității atomilor și odată cu creșterea ordinului de legătură [5,7].

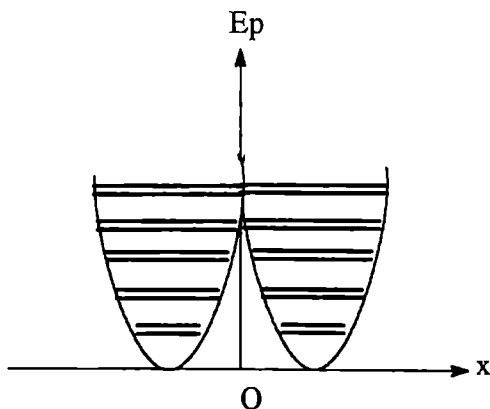
2.5.2.3. Aplicații speciale ale spectroscopiei de vibrație

Izomeria de rotație. La anumite molecule există conformații geometrice diferite, separate prin bariere de potențial (variația energiei potențiale în funcție de unghiul de torsiune, caracteristic anumitor grupări moleculare, duce la apariția a 2 curbe în formă de U caracteristice celor 2 conformații. În ambele conformații molecula se poate afla pe diferite nivele de vibrație). Există și posibilitatea ca molecula să străbată bariera de potențial prin „efect tunel”. O consecință a acestei posibilități este interacțiunea între nivelele de energie corespunzătoare ale celor două conformații, ceea ce duce la scindarea în două a fiecărui nivel. Datorită efectului tunel, izomerii de rotație au o viață foarte scurtă (10^{-10} s), putând fi decelați doar spectroscopic. Din spectrul izomerilor de rotație se poate calcula înălțimea barierei de potențial ce separă cele 2 conformații. În cazul izomerilor de rotație pentru o legătură dublă, bariera de rotație este de 10 ori mai mare decât în cazul torsiunii în raport cu o legătură simplă. Acesta este cazul izomerilor cis trans care sunt izolabili și pe cale chimică.

Inversiunea NH_3 . Una din cele 6 vibrații normale ale moleculei de NH_3 este o vibrație de deformare în care toți atomii de N vibrează perpendicular pe planul atomilor de hidrogen. Pentru amplitudini mari ale acestei vibrații, atomul de azot poate străbate molecula trecând într-o configurație exact simetrică, inversându-se (asemeni unei umbrele întoarse (v. fig. 11a)). Variația energiei potențiale în funcție de distanța dintre atomul de azot și planul atomilor de hidrogen este redată în figura 11b [2].



a) Vibrația de deformare aferentă inversiunii N



b) Variația $E_p = f(R_{N-\text{plan } 3H})$

Fig. 11.

Și în acest caz, se produce dedublarea nivelelor de energie din cauza efectului tunel. Oscilația de inversiune corespunde unui timp de inversiune $\tau = 2,5 \cdot 10^{-11}$ s (radiații în domeniul microundelor), ceea ce este în concordanță cu racemizarea rapidă a aminelor terțiare asimetrice NR'R''R''' la care ar trebui să existe 2 enantiomeri, neizolabili până în prezent.

Măsurătorile de intensitate a benzilor în IR permit atribuirea unor tranziții de vibrație a căror frecvențe caracteristice se suprapun (ν_{C-C} , ν_{C-F}), determinări cantitative în studiul echilibrelor tautomere, sau în studiul cinetic al unor reacții.

2.5.3. Aplicații ale teoriei grupurilor în descrierea spectrelor electronice

2.5.3.1. Tipuri de tranziții electronice

În cazul moleculelor biatomice în capitolele generale de structură moleculară /9/ am distins tranziții *permise* sau *interzise* de una din cele 5 reguli de selecție:

$$\Delta\lambda = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$u \leftrightarrow g$$

$$+ \leftrightarrow +$$

$$- \leftrightarrow -$$

Tranzițiile electronice permise dau naștere la absorbții intense în cazul moleculelor poliatomice. *Tranzițiile interzise* au o intensitate redusă, dar au o mare importanță pentru spectrele moleculelor poliatomice unde sunt foarte frecvente [8]

a) *Tranzițiile electronice permise* sunt permise dacă și numai dacă elementul de matrice corespunzând momentului de tranziție:

$$R_{e'e''} = \int \psi'_{e'} * M \psi''_{e''} dv \neq 0$$

unde *M* este momentul de dipol adică un vector de componente:

$$\sum e_i x_i, \sum e_i y_i, \sum e_i z_i.$$

$\psi'_{e'} \psi''_{e''}$ - funcțiile proprii electronice pentru starea superioară și inferioară în tranziția electronică. Rezultă că tranziția electronică între stări nedegenerate este permisă dacă produsul $\psi'_{e'} \psi''_{e''}$ este total simetric pentru cel puțin o orientare a lui *M*, adică dacă produsul $\psi'_{e'} \psi''_{e''}$ aparține aceleiași reprezentări ireductibile ca și una din componentele lui *M*.

Dacă una sau ambele stări sunt degenerate, produsul nu va fi total simetric în general nici pentru o tranziție permisă - dar, dacă tranziția este permisă combinațiile liniare ale funcțiilor proprii mutual degenerate și ale componentelor dipolului, care se transformă reciproc, pot duce la obținerea produsului total simetric.

Din T.G. rezultă deci, pentru tranziția permisă

$$\Gamma(\psi'_{e'}) \Gamma(\psi''_{e''}) \Gamma(M) = \text{total simetric}$$

Aceasta este o regulă generală de selecție, formal asemănătoare cu cazul spectroscopiei de IR, numai că funcțiile ψ se referă la stări electronice. Relația de definiție a momentului de tranziție se aplică pentru cazul nucleilor considerați mobili. Astfel, trebuie să considerăm niște funcții proprii globale care includ coordonatele nucleelor.

În aproximația Born - Oppenheimer se consideră funcția:

$$\Psi_{ev} = \psi_e(qQ) \psi_v(Q)$$

unde q - coordonatele electronice

Q - coordonate nucleare

În această ultimă relație s-a neglijat o parte din interacția dintre mișcarea electronică și de vibrație. De asemeni, s-a considerat că $M = M_e + M_n$

Momentul de tranziție în acest caz general (considerând numai stările nedegenerate) este dat de

$$R_{e'v'v''} = \int \psi'_{e'v'} * M \psi''_{ev''} dv = \int \psi'_{v'} * \psi''_{v''} dv \int \psi'_{e'} * M \psi''_{e''} dv + \int \psi'_{v'} * M_n \psi''_{v''} dv \int \psi'_{e'} * \psi''_{e''} dv$$

\Downarrow
 0

În virtutea ortogonalității:

Astfel că:

$$R_{e'v'v''} = \int \psi'_{v'} * \psi_v dv \int \psi'_{e'} * M \psi''_{e''} dv$$

reprezintă elementul de matrice al momentului electric de dipol pentru o configurație dată a nucleelor (Q) (care variază puțin cu Q).

Dacă neglijăm complet dependența lui ψ_e de coordonatele nucleare obținem:

$$R_{e'e''}(Q_0) = \int \psi'_{e'} * (qQ_0) M_e \psi'_{e''}(qQ_0) dv$$

Ceea ce duce la expresia:

$$R_{e'e''v'v''} = R_{e'e''}(Q_0) \int \psi'_{v'} * \psi''_{v''} dv$$

Deci, probabilitatea tranziției, care este proporțională cu $R_{e'e''v'v''}^2$, poate fi exprimată printr-un factor dependent de mișcarea nucleară și un factor dependent de mișcarea electronică. S-a asumat implicit că molecula are aceeași simetrie în starea fundamentală și excitată. Dacă simetria diferă se consideră numai elementele de simetrie comune celor două stări. Deci, apar mai puține restricții.

De exemplu, pentru o moleculă xy_3 plană, aparținând grupului D_{3h} într-o stare și neplanară, aparținând grupului C_{3v} în cealaltă stare electronică, problema tranzițiilor permise și interzise trebuie decisă pe baza comportării produsului $\psi'_{e'} M \psi''_{e''}$ în raport cu elementele de simetrie comune ale grupului C_{3v} cu D_{3h} .

Problema regulei de selecție a spinului necesită o examinare specială. Interacția spin - orbită este redusă, astfel că funcția electronică incluzând spinul poate fi scrisă ca un produs al funcției orbitale și de spin.

$$\Psi_{es} = \psi_e \cdot \beta$$

Momentul de tranziție corespunzător:

$$\int \psi'_{es} * M_e \psi''_{es} dv = \int \psi'_e * M_e \psi''_e \int \beta'_x * \beta''_x dv$$

↓
0

Integrala a doua dispare pentru stările cu spin diferit datorită ortogonalității.

De aceea, pentru atomi și molecule diatomice avem regula de selecție $\Delta S = 0$, deoarece se combină numai stările cu aceeași multiplicitate a spinului. Relația de definire a funcției electronice este mai puțin riguroasă pentru valori mari ale lui Z !

Aplicând aceste lucruri la cele mai importante grupuri punctuale vom observa că dacă molecula nu are simetrie (grup C_1) toate stările se pot combina una cu alta, cu excepția celor ce diferă ca multiplicitate a spinului. Dacă molecula are un element de simetrie (grup C_s, C_i, C_2) pentru cele două tipuri de stări electronice sunt de examinat trei tipuri de tranziții care nu sunt în total permise. De exemplu, pentru grupul de simetrie C_i cu speciile A_g și A_u corespunzătoare celor două stări electronice, toate cele 3 componente ale lui M se comportă ca A_u și de aceea numai tranzițiile în acord cu regula de selecție $Ag \rightarrow Au$ pot fi prezente și nu $Ag \rightarrow Ag$ sau $Au \rightarrow Au$. Rezultatele pentru toate grupurile punctuale mai importante sunt date în /8/.

Am extras asemenea informații pentru grupul C_i recent examinat [8]. Speciile stărilor care participă la tranziție sunt date în primul rând al tabelului,

C_i	Ag	Au			
	f	Mx	My	Mz	Ag
		f			Au

cele ale celorlalte stări în coloana din dreapta. Cu f se notează tranzițiile interzise de la cuvântul englez forbidden.

Tranzițiile electronice interzise se caracterizează prin intensitate redusă în general. În funcție de felul în care apare „violarea” regulilor de selecție se pot deosebi: tranzițiile momentului magnetic și ale cuadropolului electric.

În teoria cuantică probabilitatea de tranziție pentru momentul magnetic și cuadropolul electric comportă relații asemănătoare cu ale momentului de tranziție. O valoare diferită de zero pentru această probabilitate de tranziție este obținută dacă produsul $\psi'_e \psi''_e$ aparține aceluiași reprezentări ireductibile ca una din componentele dipolului sau ale cuadropolului electric.

Momentul de dipol magnetic este un vector axial, componentele lui se comportă la fel ca și cele 3 rotații R_x, R_y, R_z și reprezentările lor pot fi găsite în tabelele de caractere ale grupurilor punctuale.

Momentul de cuadrupol electric este un tensor, ale cărui componente se comportă la fel ca și componentele polarizabilității, deci este produsul a 2 translații. În tabelul 5 se dau toate tranzițiile interzise care devin posibile pentru dipolul magnetic, pentru care starea fundamentală este total simetrică, în cazul principalelor grupuri punctuale de simetrie [8].

Tabelul 5

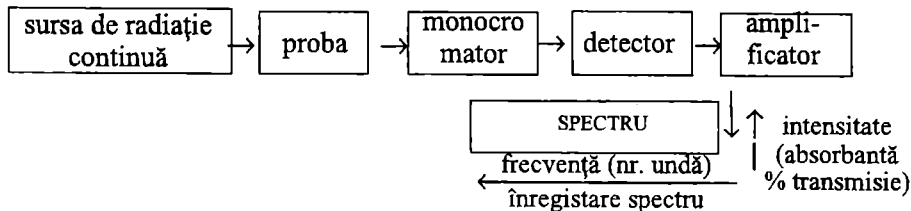
Tranziții interzise care devin posibile pentru dipolul magnetic și cuadrupolul electric pentru cele mai importante gr. punctuale

Grup punctual	Tranziții de dipol magnetic	Tranziția cuadrupolului electric
C_i	$A_g - A_g$	$A_g - A_g$
C_{2v}	$A_2 - A_1$	$A_2 - A_1$
C_{3v}	$A_2 - A_1$	
$C_{\infty v}$	$\Sigma^- - \Sigma^+$	$\Delta - \Sigma^+$
C_{2h}	$A_g - A_g, B_g - A_g$	$A_g - A_g, B_g - A_g$
C_{3h}	$A - A E'' - A'$	$A - A' E' - A'$
D_{2h}	$B_{1g} - A_g, B_{2g} - A_g, B_{3g} - A_g$	$A_g - A_g, B_{1g} - A_g, B_{2g} - A_g, B_{3g} - A_g$
D_{3h}	$A_2 - A_1 E'' - A_1$	$A_1 - A_1, E'' - A_1$
D_{6h}	$A_{2g} - A_{1g}, E_{1g} - A_{1g}$	$A_{1g} - A_{1g}, E_{1g} - A_{1g}, E_{2g} - A_{1g}$
$D_{\infty h}$	$\Sigma_g^- - \Sigma_g^+, \Pi_g - \Sigma_g^+$	$\Sigma_g^+ - \Sigma_g^+, \Pi_g - \Sigma_g^+, \Delta_g - \Sigma_g^+$
D_{2d}	$A_2 - A_1$	$A_1 - A_1, B_1 - A_1$
D_{3d}	$A_{2g} - A_{1g}, E_g - A_{1g}$	$A_{1g} - A_{1g}, E_g - A_{1g}$
T_d	$F_1 - A_1$	$A_1 - A_1, E - A_1$
O_h	$F_{1g} - A_{1g}$	$A_{1g} - A_{1g}, E_g - A_{1g}, E_{2g} - A_{1g}$

2.5.4.1. CARACTERISTICILE SPECTROFOTOMETRELOR IR - DISPERSIVE CALIBRAREA SP. IR - 71 / IR - 75

CONSIDERAȚII GENERALE

Schema fundamentală pentru obținerea spectrului de absorbție este următoarea:



Sursele de IR utilizate sunt Global (Si₄C) și filamentul Nernst (oxizi de Zr, Y, Er).

Optica spectrofotometrului IR conține lentile pe baza de materiale transparente pentru radiația infraroșie. Elementul dispersiv din monocromator este fie o prismă din NaCl, KBr, CsI sau o rețea care asigură o mai mare rezoluție. Fantele de intrare și ieșire ale monocromatorului sunt programate pentru a compensa variația de energie a sursei în funcție de numărul de undă [10, 11].

Aparatele moderne sunt aparate cu dublu fascicol, unul pentru probă, altul pentru referința, cu servosisteme de echilibrare a celor două fascicole care duc la un raport de înregistrare astfel ca precizia este bună la transmisii cuprinse între 10 și 90%. Raportul de înregistrare măsoară energia relativă a celor două fascicole în raport cu semnalele electronice care sunt foarte mari în raport cu „zgomotul” de fond.

Detectorul (termocuplu cu diferite caracteristici sau celula Golay) este activat alternativ de fascicolul de probă sau cel de referință cu frecvența divizorului de fascicol (beam switch). Semnalul este amplificat, discriminat, ameliorat și spectrul este înregistrat pe spectrograme precalibrate sub forma unor foi sau role de hârtie.

Spectrometrele IR se montează în laboratoare ferite de praf, acizi, substanțe volatile. Ele au de obicei o instalație de climatizare și patoane cu silicagel (substanțe care absorb umiditatea).

Calibrarea spectrofotometrului IR este o operație foarte importantă. Deoarece spectroscopia de IR este, în special, utilizată pentru determinări de structură pe baza frecvențelor caracteristice este important ca aceste frecvențe să fie precis determinate de tipul de instrument existent în laborator. Pentru calibrare se folosesc substanțe purificate și uscate care au un număr relativ mare de benzi în regiunea de studiu sau în intervalul de lucru ales. Un standard de ordinul I este CO₂ sau NH₃, dar pentru ca manipularea lui și asigurarea condițiilor standard este dificilă se folosește filmul de polistiren, standard de ordinul II (la grosimea de 0,02 mm, el este livrat cu aparatul) iar spectrul lui este înregistrat pentru anumite valori ale parametrilor spectrofotometrului pentru a obține o rezoluție maximă.

Standardele pentru calibrare sunt discutate într-o publicație a IUPAC-ului: Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers, Butterworth, 1961.

SARCINA DE LUCRU: Calibrarea spectrofotometrului IR-71

MOD DE LUCRU

1. Consultând prospectul aparatului IR-71 / IR - 75 căutați informațiile privind rezoluția, asocierea parametrilor de lucru, caracteristicile generale ale aparatului (domeniu, sursa de radiație, tip de detector, program de fantă și

amplificare) și alcătuiți o scurtă prezentare scrisă pe care o discutați cu conducătorul lucrării. Se concretizează în acest fel considerațiile generale prezentate.

2. Alegeți și fixați hârtia potrivită, pentru a lua curba de calibrare cu polistiren conform fig. 13 din prospect. Conectați aparatul (Atenție! în priză are mereu ștekerul pentru instalația de climatizare!).

3. Familiarizați-vă cu comenzile aparatului. Verificați dacă la cutia de viteze sunt cuplate roțițele corespunzătoare regimului 1/2.

4. Selectați pe panoul frontal setul de parametri necesari și apoi luați spectrul respectiv. Comparați curba obținută cu fig. 13 din prospect. Filmul de polistiren se păstrează ferit de praf. Calibrarea poate fi repetată pe foaia de probă cu cerneală diferită pentru a da o mai mare siguranță atribuției de frecvențe.

Se va reface operația de calibrare după evenimente deosebite petrecute în laborator (mutări de aparatură, cutremur) sau manipulări greșite ale aparatului. Silicagelul se schimbă săptămânal în perioada rece, altfel calitatea opticii scade.

5. Se închide aparatul înșurubând tuburile cu silicagel la locul lor.

2.5.7.2. UTILIZAREA CALCULATORULUI ÎN SPECTROSCOPIA DE INFRAROȘU

CONSIDERAȚII TEORETICE

Noul domeniu asociat cu computerul și comunicațiile, așa numita „tehnologie a informației”, are o relevanță deosebită în spectroscopia moleculară. Aceasta deoarece există un număr imens de compuși pentru care spectrele moleculare, definitorii pentru compuși izolați (în stare pură) trebuie realizate și cu un număr foarte mare de „detalii” în fiecare spectru. Este necesar să cunoaștem câteva lucruri despre capacitatea computerului pe care îl vom utiliza. În spectrometrele moderne microcomputerul face parte din dotarea minimă a spectrometrului de IR.

Dacă spectrul IR este obținut în intervalul $3500 - 500 \text{ cm}^{-1}$ la o precizie de 1 cm^{-1} , fiind necesare o valoare pentru numărul de undă și una pentru intensitate pe fiecare cm^{-1} , rezultă că pentru fiecare compus sunt necesare $3000 \cdot 2 = 6000$ de informații. În prezent sunt cunoscuți cam 10^6 compuși.

Informațiile spectrale în cursul dezvoltării spectroscopiei IR inițial au fost obținute și stocate:

- 1) manual sau prin măsurători fotografice,
- 2) pe o spectrogramă cu un înregistrator cu peniță
- 3) în memoria unui computer.

Problemele de stocaj și regăsire a informațiilor prin primele două tipuri de metode tradiționale necesită foarte multă cheltuială de timp, spațiu și energie nervoasă. Cu microcomputerul se obține și se vehiculează informația în memoria permanentă, se stochează pe o bandă sau disk.

Primul tip de utilizare este interfatarea microcomputerului direct la spectrometru, ceea ce permite colectarea automată a spectrului și stocarea pe disk sau bandă în formă digitală pentru „cererea” ulterioară. Un spectru obișnuit poate fi luat simultan sau oricând prin comanda tipărită „a hard copy”.

Computerele interfatabile cu spectrofotometrul conțin patru componente de bază [12]:

a) Un dispozitiv de intrare - spectrometrul - sau un keyboard de la care datele sunt convertite printr-o interfata adecvată în informație digitalizată în cod binar pentru accesul la computer.

b) O memorie în care informația poate fi salvată, stocată și regăsită. Memoria este de câteva tipuri:

- Memoria permanentă (read + only memory sau ROM) care este distribuită pe diferite programe permanente, instrucții de operare, interpretori, etc.

- Memoria volatilă din care informația este pierdută când închidem calculatorul și care conține datele de lucru (random access memory sau RAM).

- Memoria remanentă în care informația este fixată pe discuri magnetice, benzi - programe și date (back-up - memory).

c) Unitatea procesorului central (CPU) care procesează informația ținută în memorie conform programelor.

d) Dispozitivele de ieșire:

- ecrane pe care spectrele sunt figurate

- înregistratoare pentru informația analogă

- printere pentru informația digitalizată

Așa numitele microprocesoare de 8 biti sunt adesea echipate cu 16 conductori paraleli, utilizate pentru adresele de locație în memoria computerului. Fiecare conductor reprezintă un „digit” al unui număr binar cu 16 biti, de aceea numărul maxim de locații de memorie pentru care microprocesorul poate da acces direct este de $2^{16} = 65536$.

Fiecare locație de memorie este capabilă de a stoca 8 biti (sau 1 byte) de informație.

Aproximativ o jumătate din această memorie poate fi necesară pentru program și instrucțiile CPU (Unitatea Centrală a Procesorului) care ocupă în mod obișnuit 32000 byte (sau 32K) ca memorie de lucru pentru stocarea datelor.

S-au dezvoltat microcomputere de capacitate mare și acestea sunt bazate pe sisteme de 16 sau 32 biti. Acestea permit o memorie de lucru cu capacități de aproximativ 2000000 byte sau 2 M bites.

Operarea pe computer este aplicabilă la toate tipurile de spectrofotometrie și cu transformata Fourier (FT) și exemplificată în cele ce urmează:

1) Controlul instrumentului, adică: setul de viteze de scanare, limitele de scanare, condiții optice, eliminarea anumitor domenii, sau secvențe de măsurare, în prezența unui dispozitiv automatizat pentru probe.

2) Salvarea spectrelor prin citirea în computer ca spectru și salvarea în memoria permanentă. Spectrele digitalizate pot fi stocate pe discuri de mică memorie (floppy disk) sau pe discuri Winchester de mare memorie.

3) Încărcarea spectrelor din memorie pe display, facerea schimbărilor necesare în prezentarea și tipărirea unei „hard copy” de pe ecran pe hârtia printerului.

4) Amplificarea benzilor slabe prin multiplicare la computer a semnalelor slabe în raport de spectrul de fond intens.

5) Stergerea zgomotului aleator.

6) Amplificarea benzilor suprapuse ca simple benzi care sunt obliterate în raport cu fondul puternic al spectrului.

7) Acumularea sau medierea semnalelor prin scanarea spectrului de mai multe ori. Semnalul nealeatoriu devine mai intens, semnalul aleatoriu tinde spre zero.

8) Scăderea unor semnale nedorite, ca spectrul solventului din spectrul soluției, sau al componentelor cunoscute ale amestecului conținând componente ce trebuie studiate.

9) Schimbarea formatului ca transmitantă în absorbanta sau vice versa sau schimbări în domeniul numerelor de undă .

10) Măsurători ale (absorbantei), înălțimii pick-ului prin selectarea unei anumite „linii de bază”,

11) Măsurători ale ariei pick-ului ca o alternativă la măsurătorile de înălțime în anumite aplicații.

12) Reprezentări ale derivatei pentru accentuarea inflecțiilor pentru îmbunătățirea rezoluției umerilor provocați de suprapunerea pick-urilor.

13) Compararea cu biblioteca de referință ținută în computer (stocată) pentru identificarea spectrelor necunoscute.

14) Cuantificarea cantităților din compuși particulari după înălțimea pick-urilor (sau măsurători de suprafață) în raport cu spectrul compușilor de referință cunoscuți.

15) Tipărirea informațiilor calitative și cantitative în formă adecvată pentru una sau mai multe probleme. În legătură cu aceasta microcomputerele sau Data Stations, interfatate cu spectrometrele IR pot fi programate pentru aplicații în Basic, Pascal, C - limbaj sau altele și pot fi utilizate ca procesor general (pentru procesarea de text - programarea dactilo) spectre sau alte forme de diagrame ce pot fi incorporate în text.

MOD DE LUCRU

Se vor da răspunsuri scrise la următoarele întrebări:

A) Care sunt componentele principale ale unui computer?

B) Din prospectul calculatorului LASER 500 și TIM S selecționați date despre ROM, RAM, BACK-UP MEMORY exprimând mărimea memoriei în Bytes și KBytes într-un tabel cu 2 rânduri și 3 coloane.

C) Un floppy disc conține 80 K pe o parte, iar un disc Winchester corespunde la 25000 K. Presupunând că înmagazinarea unui spectru necesită 7 K (corespunzând la 1 intrare pe numere de undă între 500 - 3600 cm^{-1}).

1. Câte spectre pot fi stocate pe un disc Winchester ?

2. Câte floppy discuri sunt necesare dacă vrem să stocăm 500 spectre ?

D) Ordonati în ordinea descrescătoare a importanței după părerea voastră cele 10 operații ale computerului, adecvat pentru interfatare cu un spectrofotometru IR, enumerate mai jos:

comparare, amplificarea benzilor suprapuse, scăderea spectrului, acumulare, control format, amplificarea benzilor slabe, încărcarea datelor spectrale în memoria ecran, salvarea spectrelor pe Back-up Memory.

E) Pentru spectrul anexat se vor face citiri ale perechilor de valori:

% transmitanță (Y) - număr de undă (X) pe intervalul 3500 - 3000 cm^{-1} la 25 cm^{-1} obținându-se un tabel cu două coloane (X, Y).

F) Din prospectul computerului LASER 500 capitol 15 pagina 117 - 128 GRAFICA încercați să rețineți care sunt funcțiile necesare pentru reprezentarea grafică a spectrului, obținut de voi sub forma tabelată, pe ecran. Alcătuiți o propunere de program care va fi verificată ca sintaxă și apoi testată la calculator.

2.5.4.3. REZOLVAREA SPECTRELOR DE ABSORBȚIE

CONSIDERAȚII TEORETICE

Interpretarea unui spectru de absorbție moleculară în domeniile ultra-violet, vizibil sau infraroșu, necesită cunoașterea parametrilor specifici benzilor individuale din spectru. Determinarea acestor parametri (poziția maximului de absorbție ν_{max} , coeficientul molar de extincție ϵ_{max} și semilărgimea benzii $\Delta\nu_{1/2}$) nu poate fi făcută direct din spectru, datorită suprapunerii benzilor de absorbție din spectrul observat.

Indiferent de metoda matematică folosită în rezolvarea unui spectru, o primă problemă este aceea a funcției matematice analitice care redă forma reală a unei benzi de absorbție.

În spectroscopia de infraroșu, factorul cel mai important care determină profilul real al benzilor de absorbție în soluție este lărgirea benzilor datorită ciocnirilor intermoleculare. Ca funcție matematică pentru forma benzii se folosește de obicei funcția LORENTZ:

$$E(\nu) = E_{\max} \left[1 + 4 \left(\frac{\bar{\nu} - \nu_{\max}}{\bar{\nu}_{1/2}} \right)^2 \right]^{-1} \quad (1)$$

unde: $E(\nu)$ - extincția sau coeficientul molar de extincție corespunzător numărului de undă

E_{\max} - extincția sau coeficientul molar de extincție corespunzător maximumului de absorbție

$\bar{\nu}_{\max}$ - numărul de undă corespunzător maximumului de absorbție

$\bar{\nu}_{1/2}$ - semilărgimea benzii definită ca lărgimea benzii la jumătate din înălțimea ei

În spectroscopia de vizibil și ultraviolet în soluție, forma benzilor de absorbție este influențată de tranzițiile de rotație și vibrație și de interacția cu solventul. Funcția matematică folosită de obicei este funcția GAUSS:

$$E(\nu) = E_{\max} \exp \left[-2.7726 \left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_{\max}}{\bar{\nu}_{1/2}} \right)^2 \right] \quad (2)$$

Un alt factor este acela al denaturării formei benzii de către funcția de răspuns a spectrofotometrului folosit care include distorsionarea optică datorată lărgimii finite a fantei spectrale, precum și denaturarea electronică cauzată de sistemul de înregistrare, efect care este de obicei predominant. Denaturarea datorată echipamentului electronic induce o ușoară asimetrie a profilului benzii, dar acest efect poate fi considerat foarte mic pentru spectrofotometrele de performanță.

Făcând abstracție de acest efect un spectru de absorbție poate fi dat într-o primă aproximație de funcția:

$$E(\nu) = \sum_k E_k(\nu) \quad (3)$$

unde: $E_k(\nu)$ este dată de una din ecuațiile (1) sau (2), însumarea făcându-se pentru toate benzile (k) care apar în spectru.

Pentru găsirea parametrilor care caracterizează benzile unui spectru se poate folosi METODA CELOR MAI MICI PĂTRATE a lui LEVENBERG, care minimalizează simultan suma pătratelor abaterilor valorilor extincțiilor (calculate din date experimentale) și suma pătratelor corecțiilor aduse parametrilor estimați. Parametrii estimați vor fi corecțai în urma unui ciclu până la atingerea convergenței dorite.

În această metodă se definește funcția restului r_i la numărul de undă v_i prin:

$$r_i(x_1, x_2, \dots, x_m) = E(v_i)_{\text{exp}} - E(v_i)_{\text{calc}} \quad (4)$$

unde: $E(v_i)_{\text{exp}}$ și $E(v_i)_{\text{calc}}$ sunt extincțiile experimentale, respectiv cele calculate prin relația (3) la numărul de undă v_i (i luând valori de la 1 la numărul de puncte n din spectru), iar x_1, x_2, \dots, x_m sunt cei $3k$ parametri care definesc cele k benzi de absorbție.

Corecțiile care se aduc parametrilor sunt definite ca:

$$\Delta x_j = x_j - x_{j-1} \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (5)$$

unde x_j sunt parametrii de plecare sau cei obținuți într-o iterație anterioară.

Funcția ce trebuie minimalizată este definită ca:

$$\phi(x_1, x_2, \dots, x_m) = w \sum_{i=1}^n p_i r_i^2 + \sum_{j=1}^m v_j \Delta x_j^2 \quad (4)$$

În funcția (6) p_i ($i = 1, 2, \dots, n$) și v_j ($j = 1, 2, \dots, m$) reprezintă factorii ponderali pozitivi care denotă importanța resturilor, respectiv a corecțiilor care se aduc parametrilor, iar w este un factor ponderal care reflectă importanța relativă a resturilor față de corecții.

Pentru minimalizarea funcției (6) se introduce gradientul σ cu elementele g_j date de:

$$g_j = \frac{1}{2} (\partial \phi / \partial x_j) = w \sum_{i=1}^n p_i (r_i / x_j) r_i + v_j \Delta x_j \quad (5)$$

Fără a pierde generalitatea se pot lua toate ponderile $v_j = 1$ și ecuația (7) poate fi scrisă matricial

$$G = w R^T P_T + \Delta x \quad (8)$$

unde: G , r și Δx sunt matrici coloana cu elemente g_1, g_2, \dots, g_m ; r_1, r_2, \dots, r_m și respectiv $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_m$.

R^T este transpusa matricei R de dimensiuni ($n * m$) cu elementele $R_{ij} = (\delta r_i / \delta x_j)$, iar

P este o matrice pătrată diagonală a ponderilor p_i .

Resturile r_i sunt liniarizate prin dezvoltare în serie Taylor și oprind doar partea liniară din dezvoltare:

$$r_i = r_i^0 + \sum_{j=1}^m (\partial r_i / \partial x_j) \Delta x_j \quad (9)$$

Funcția (9) poate fi scrisă matricial:

$$r = r^0 + R \cdot \Delta x \quad (10)$$

Funcțiile (8) și (10) conduc la ecuația matricială:

$$G + W R^T P r^0 + (W R^T P R + E) \Delta x \quad (11)$$

unde E este matricea unitate.

Condiția de minimalizare impune $G = 0$ și ecuația (11) conduce la un sistem de ecuații:

$$(R^T P R + \sigma E) \cdot \Delta x + R^T P r^0 = 0 \quad (12)$$

unde: $\sigma = (1/W)$

Prin rezolvarea sistemului (12) se găsesc corecțiile Δx_j .

Cu aceste corecții se calculează noii parametri și funcția resturilor; dacă precizia dorită nu a fost atinsă și deci

$$\frac{\sum r_i^2 - \sum r_i^2}{\sum r_i^2} \cdot 100 > \text{o valoare dorită}$$

se reia calculul considerând ca parametri de plecare noii parametrii.

MODUL DE LUCRU

1. - Se înregistrează spectrul de absorbție pe hârtie milimetrică (fig. 12).
 2. - Se citesc extincțiile din 400 în 400 cm^{-1} (din 5 în 5 mm) pentru spectrele de absorbție în UV sau vizibil, și din 2,5 în 2,5 cm^{-1} (din 2 în 2 mm) pentru spectrele de absorbție IR.
 3. - Se face o rezolvare grafică aproximativă a spectrului de absorbție, caracterizând fiecare bandă prin cei trei parametri: E_{\max} , $\nu_{1/2}$, ν_{\max} (pentru UV - VIS) sau T_{\max} , $\nu_{1/2}$, ν_{\max} (pentru IR).
 4. - Se scrie fișierul SPECTRU.DAT care are următoarea structură:
Linia 1: denumirea compusului;
Linia 2: numărul de parametri (3), numărul benzilor, numărul punctelor experimentale și precizia dorită (%).
- Urmează un număr de linii egal cu numărul de benzi (k) care conțin parametrii asociați fiecărei benzi.

Linia 3 - Linia (3 + k): E_{max} , $\nu_{1/2}$, ν_{max} (pentru UV - VIS)

sau : T_{max} , $\nu_{1/2}$, ν_{max} (pentru IR)

Pe liniile următoare se scriu perechile E, ν (sau T, ν) corespunzătoare spectrului experimental (valorile utile la punctul 2).

OBSERVAȚIE: Scrierea fișierului SPECTRU . DAT se face cu ajutorul unui editor de texte (ex., editorul TURBO, WORKS, etc.).

5. - Se deschide imprimanta și se lansează în lucru programul GRAPHICS . COM, care inițializează imprimanta în modul grafic.

6. - Se lansează în lucru programul SPUVVIS . EXE (pentru spectrele UV - VIS), respectiv programul SPIR. EXE (pentru spectrele IR).

- Se răspunde la întrebările calculatorului precizând tipul funcției care va fi utilizată, introducerea datelor, formula pentru calculul ponderilor resturilor (p_i) și / dacă se dorește reprezentarea grafică a spectrului rezolvat în parametrii inițiali.

- Se intră în ciclul iterativ și se fixează parametrii DELTA și ALFA: se va începe cu valoarea 1 pentru ambii parametri.

- Urmează 8 etape de calcul în urma cărora se obțin suma pătratelor resturilor (ERR**2) și noii parametri.

- La întrebarea STOP? se va răspunde cu DA în situația în care ER**2 obținut este mai mică decât valoarea obținută în iterația precedentă și cu NU când valoarea ER**2 crește.

- Pentru răspunsul DA se afișează noii parametri și se trece la o nouă iterație dacă precizia dorită nu a fost atinsă, iar pentru răspunsul NU se va relua vechea iterație modificând parametrii DELTA și ALFA (se vor lua valori subunitare). Iterația se va relua până la obținerea unei valori mai mici pentru ER**2, asigurând în felul acesta convergența rezultatelor.

- La atingerea preciziei dorite se trece la reprezentarea grafică a spectrului rezolvat, introducând o valoare dorită a scalei extincțiilor sau transmisiei.

- Rezultatele sunt trecute în fișierul BENZI, care poate fi folosit la o nouă reprezentare a spectrului prin utilizarea directă a programului GRAF - UV . EXE sau GRAF - IR . EXE.

7. Pentru înregistrarea spectrului la imprimantă se lansează comanda PRINT SCREEN (tasta Print Screen).

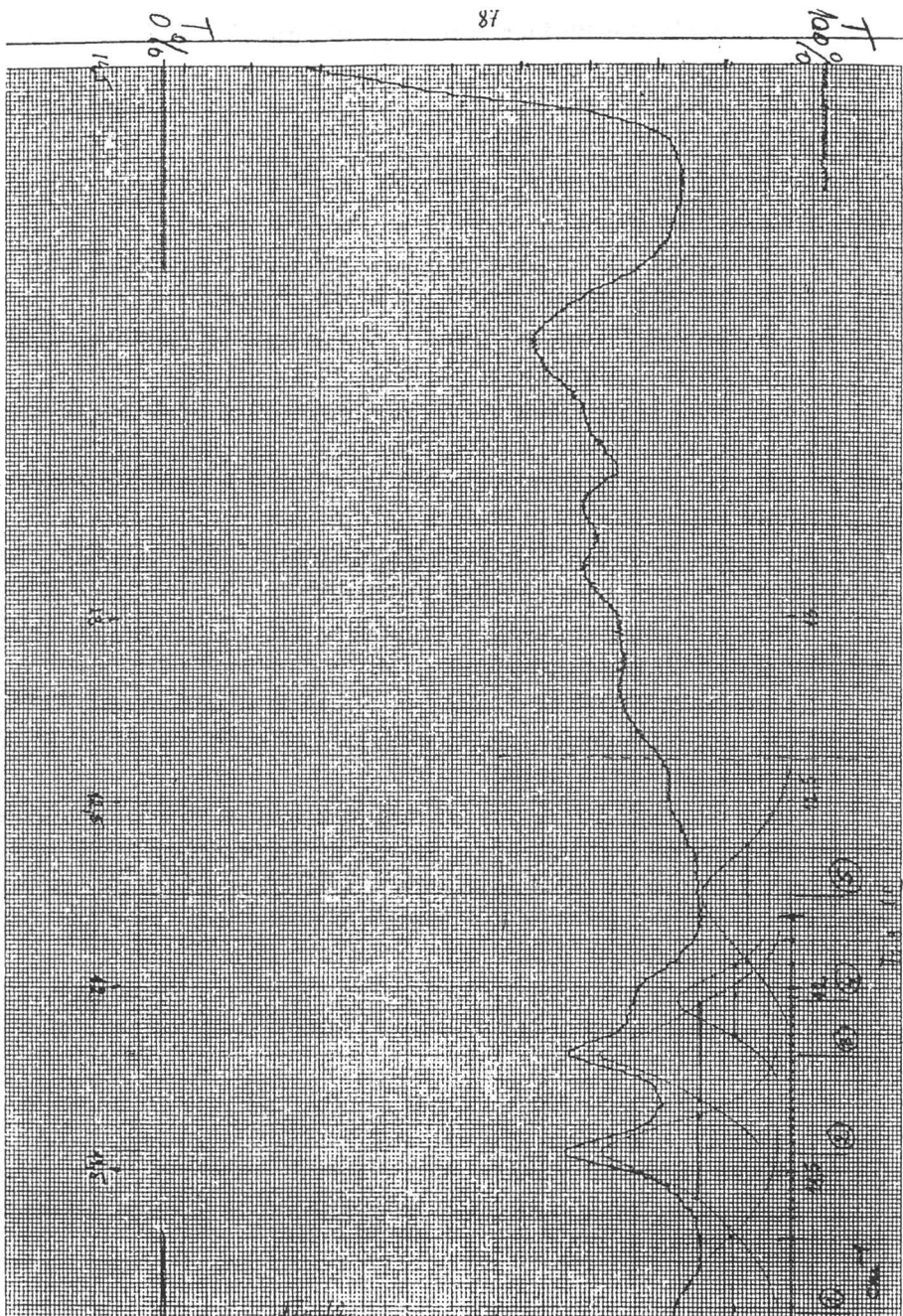


Fig. 12 Spectrul de absorbție.

2.5.4.4. DETERMINAREA STRUCTURII MOLECULARE (I)

Considerații teoretice

Asocierea diferitelor informații din spectrele de IR, UV, V cu datele analizei elementare, determinări de mase moleculare, de proprietăți fizice și chimice este indicată în stabilirea formulei structurale a unui produs de reacție.

Absorbția de energie în regiunea IR a spectrului duce la excitarea modurilor de vibrație ale unei molecule. Când legătura inclusă într-o vibrație valențială sau de deformare implică un singur atom sau un grup mic de atomi, lungimea de undă a luminii absorbite este relativ independentă de natura restului moleculei.

Aceasta permite un mare număr de corelări bazate pe observația absorbției la o anumită λ și prezența unei anumite grupări funcționale în moleculă. Aceste corelări sunt listate în tabelul A₁ din Anexă I ($\nu_{\text{absorbție}}$ IR - structură) și sunt folosite în analiza structurală [10].

Energia absorbită în UV, V corespunde tranziției electronilor de valență din starea fundamentală în stări electronice superioare, excitate. Totalitatea tranzițiilor se încadrează în 4 tipuri (v. fig. 13). Tranziția de cea mai înaltă energie corespunde promovării electronilor dintr-o orbitală σ liantă pe o orbitală σ^* antiliantă ($\sigma \rightarrow \sigma^*$). Acest tip de tranziție corespunde la $\lambda < 200$ nm și nu este observabilă lucrând cu spectrofotometrele UV-VIS convenționale. O tranziție de energie, ceva mai scăzută, este cea corespunzătoare electronilor de nelegătură n ai oxigenului, sulfurii sau halogenilor pe o orbită antiliantă u^* ($n \rightarrow \sigma^*$) (v. fig. 13) cu λ corespunzătoare plasate între 180 și 260 nm.

Tranzițiile $\pi \rightarrow \pi^*$ în sisteme neconjugate sunt aparente la $\lambda < 200$ nm, iar în sisteme conjugate deasupra lui 200 nm. Poziția acestor maxime este corelată cu structura moleculei cum reiese din tabelul A₄ și corespunde unui coeficient de extincție ϵ de $\sim 10^4$.

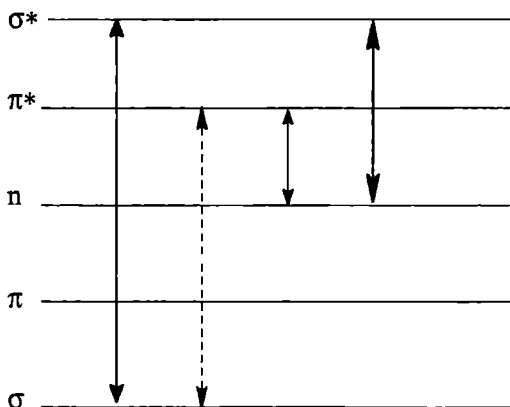


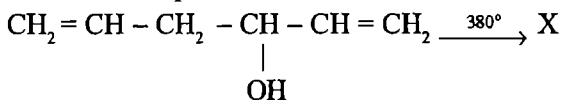
Fig. 13. Tranziții caracteristice în sisteme cu heteroatomi cu legături σ și π .

Tranziția de energie minimă este $n \rightarrow \pi^*$ cu $\lambda_{\max} > 250 \text{ nm}$ și intensitate relativ joasă 10-1. Dacă compusul nu are electroni n sau π el va fi transparent la 200 nm; compușii cu C, H, O vor fi transparenți la 210 nm și alchenele neconjugate vor manifesta doar un palier (capăt) de absorbție deasupra lui 200 nm [10].

Compușii cu legături duble conjugate vor arăta o absorbție intensă cu maxim above 220 nm. Deducții mai detaliate privind structura moleculară a substanțelor numai pe baza spectrului UV, V nu se pot face; corelațiile posibile sunt date în tab. A₄, A₅ din Anexa I.

Sarcină de lucru

La distilarea lentă cu o coloană la 380°C a 1,5-hexadien 3-OH se formează cu un randament de 57% compusul X.



pentru care din analiza elementară și determinări de masă moleculară se stabilește formula C₆H₁₀O.

Proprietăți chimice: reduce reactivul Tollens; dă un test Schiff pozitiv și va forma 2,4 dinitrofenilhidrazonă; decolorează soluția apoasă de KMnO₄. Hidrogenarea catalitică (Pd sau C) are ca rezultat absorbția de 1,02 echivalenți de hidrogen și formarea unor substanțe y care duc la 2,4 dinitrofenilhidrazonă cu p.t. 104°C. Oxidarea lui X cu KMnO₄ în acetonă dă acid glutaric. Compusul X are următoarele proprietăți spectrale:

Benzi de absorbție în IR la 3,25; 3,70; 5,76; 6,06; 7,04; 7,70; 10,05 și 10,94 μ.

Spectrul UV: capăt de absorbție la 220-230 nm și un maxim de absorbție slab, difuz la 290 nm [10].

Să se deducă structura compusului X.

MOD DE LUCRU

1. Se încearcă obținerea de indicații pe baza formulei moleculare folosind noțiunea de nesaturare echivalentă, adică nesaturarea globală produsă în moleculă în prezența unor legături multiple (omogene sau heterogene), sau a unor cicluri, Pt: C_aH_bO_cN_dX_e

$$\text{NE} = \frac{(2a + 2) - (b - d + e)}{2}$$

Se reamintește că:

- pentru valori NE = 0,1,2,3 - corespund compuși alifatici cu structură ciclică sau liniară
- pentru valori NE = 4,5,6 - corespund compuși cu structură aromatică mononucleară
- pentru valori NE ≥ 7 - corespund compuși cu structura aromatică polinucleară

2. Se obțin numerele de undă (și intensitățile) benzilor din spectrul de IR al substanței studiate și se compară cu tabelul de corelare A1, făcând supoziții asupra prezenței anumitor grupări.

3. Se vor trage concluzii asupra spectrelor de UV ținând cont de tabelul A4, A5.

4. În final, se coroborează indicațiile din studiul proprietăților chimice cu cele spectrale propunând o formulă structurală pentru compusul X, motivând propunerca.

2.5.4.5. DETERMINAREA STRUCTURII MOLECULARE (II)

CONSIDERAȚII TEORETICE

Asocierea diferitelor informații din spectrele de IR, RMN cu datele analizei elementare, determinări de mase moleculare, de proprietăți fizice și chimice este indicată în stabilirea formulei structurale a unui produs de reacție.

Absorbția de energie în regiunea IR a spectrului duce la excitarea modurilor de vibrație ale unei molecule. Când legătura inclusă într-o vibrație valențială sau de deformare implică un singur atom sau un grup mic de atomi față de restul moleculei, lungimea de undă a luminii absorbite este relativ independentă de natura restului moleculei. Aceasta permite un mare număr de corelări, bazate pe absorbția la o anumită λ și prezența unei anumite grupări funcționale în moleculă. Aceste corelări sunt listate în A₁ (v absorbția IR - structură) și sunt folosite în analiza structurală.

În spectrul de rezonanță magnetică nucleară (protonică) - RMN (P) - intensitatea semnalului este aceeași pentru fiecare proton indiferent de înconjurarea moleculară, dar măsurarea ariei sub fiecare grup de semnale va da numărul relativ de protoni, de fiecare tip, din moleculă. Poziția semnalului unui proton în raport cu cea a protonilor tetrametisilanului (substanța standard în spectroscopia RMN), așa numita deplasare chimică δ este determinată de înconjurarea chimică a protonului. Corelările valorilor δ ale deplasării chimice cu înconjurarea moleculară a protonului sunt date în tabelul A₂ (Deplasările chimice ale protonului) [10].

Multiplicitatea semnalului de rezonanță este dată de cuplarea protonului cu nucleii magnetici vecini (exprimată prin existența constantei de cuplaj J (cps)).

Tabelul A₃ prezintă corelațiile între mărimea constantei de cuplaj între un proton și nucleii magnetici vecini (10) și factorii structurali și geometrici.

Pe baza acestor doi parametri δ și J se poate face analiza structurală cu ajutorul spectrului RMN [10].

SARCINĂ DE LUCRU

La trecerea eterului printr-un tub Tygon rămâne ca reziduu după evaporarea eterului netransformat, o substanță lichidă, puțin volatilă, pentru care analiza elementară conduce la formula moleculară C₁₆H₂₂O₄. Spectrul IR al unui film din substanța respectivă este dat în fig. 14, iar spectrul RMN al compusului, solvit în Cl₄C, în figura 15 [10].

Pe baza prelucrării în raport cu (CH₃)₄Si a acestuia rezultă:

δ	nr. protoni
0,97	12
1,90	2
4,0	4
7,52	4

Să se afle structura reziduiului

MOD DE LUCRU

1. Se încearcă obținerea de indicații pe baza formulei moleculare folosind noțiunea de nesaturare echivalentă adică nesaturarea globală produsă în moleculă în prezența unor legături multiple (omogene sau heterogene), sau a unor cicluri:

$$\text{Pt C}_a \text{H}_b \text{O}_c \text{N}_d \text{X}_e$$

$$\text{NE} = \frac{(2a + 2) - (b - d + e)}{2}$$

Se reamintește că:

- pentru valori NE = 0,1,2,3 - corespund compuși alifatici cu structură ciclică sau liniară
- pentru valori NE = 4,5,6 - corespund compuși cu structură aromatică mononucleară
- pentru valori NE \geq 7 - corespund compuși cu structură aromatică polinucleară

2. Se obțin numerele de undă (și intensitățile) benzilor din spectrul de IR al substanței studiate și se compară cu tabelul de corelare A₁ făcând supoziții asupra prezenței anumitor grupări în compusul analizat.

3. Se observă caracteristicile semnalelor de rezonanță precum și numărul de protoni prezent în fiecare grup și se fac supoziții asupra structurii pe baza utilizării tabelelor A₂ și A₃ din Anexa I [10].

În final, se coroborează rezultatele analizei spectrale propunând o formulă structurală, motivând propunerea.

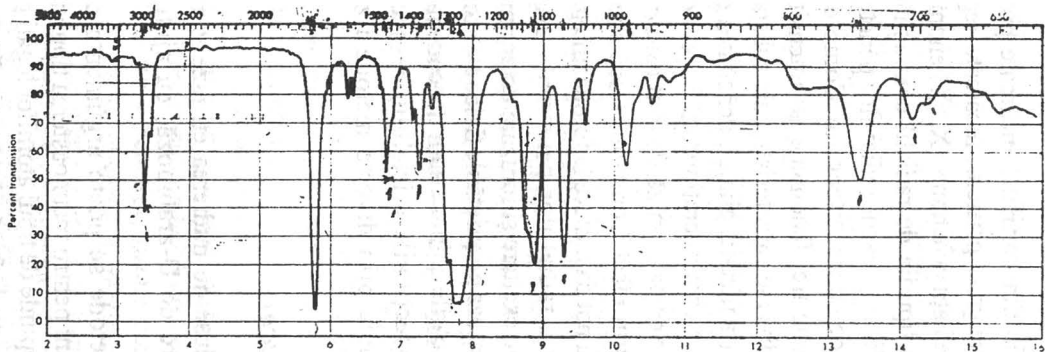


Fig. 14 Infrared spectrum of compound 1, Prob 1; liquid film.

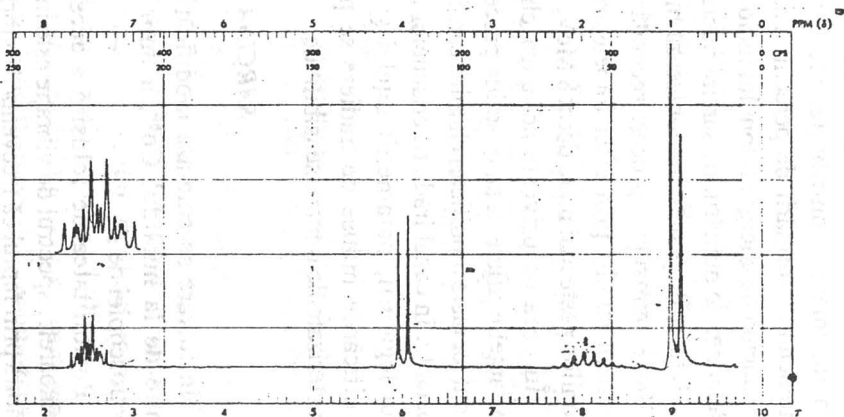


Fig. 15 NMR spectrum of compound 1, Prob 1; CCl_4

2.5.4.6. UTILIZAREA SPECTRULUI IR PENTRU URMĂRIREA EFECTELOR IRADIERII γ ASUPRA UNOR PENTOZANI

CONSIDERAȚII TEORETICE

Înțelegerea proceselor care au loc la iradierea substanțelor cu radiații ionizante, ca și a vitezei și mecanismului reacțiilor chimice pe care acestea le induc, este de o deosebită importanță.

Radiațiile ionizante sunt constituite fie din particule încărcate pozitiv (protoni, deutroni, particule α , nuclee de atomi grei), particule încărcate negativ (electroni) particule neîncărcate (neutroni) și radiații penetrante (X , γ). Fenomenul de atenuare, caracteristic pentru oricare din tipurile de radiații enumerate, la traversarea unui strat de substanță, este explicat în cazul radiațiilor penetrante prin însumarea contribuției efectului fotoelectric, efectului Compton și fenomenului formării de perechi. Toate aceste trei fenomene au intensitatea dependentă de energia fotonului incident și diverse caracteristici ale substanței străbătute, de numărul de sarcini nucleare Z (la metale, aliaje), densitatea etc.

Radiațiile penetrante ionizează mediul cu care interacționează în proporție de 100%, numai prin procese secundare. În principal, ionizările sunt cauzate de electronii smulși prin efect fotoelectric și prin efect Compton. Dacă energia fotonilor γ este mai mare decât 8 MeV, aceștia pot da naștere la fotodezintegrări.

În ceea ce privește acțiunea chimică a radiațiilor penetrante asupra substanțelor aflate în stare solidă procesele de excitare și ionizare determină la rândul lor niște modificări chimice care influențează proprietățile fizice ale acestor substanțe. În cazul iradierii cristalelor modificările chimice sunt dependente de tipul legăturii, parametrii rețelei și imperfecțiunile cristalului respectiv. Modificările induse de iradiere se pot studia prin diverse metode fizice, caracterizate de o mare sensibilitate.

SARCINA DE LUCRU

În lucrare se studiază modificările induse de iradierea cu raze γ , provenite de la nuclidul Co^{60} , a unor mostre de D-arabinoză, cu ajutorul spectroscopiei de IR.

Posibilitatea de folosire a acestei metode se poate argumenta prin următoarele: spectrul de vibrație este important pentru recunoașterea tipului de legătură prin faptul că frecvența de vibrație depinde de tipul atomilor legați prin legătură chimică (prin masa atomilor și constanta de forță a legăturii). Făcând o primă presupunere că fiecărei legături în parte îi corespunde aceeași frecvență de vibrație, chiar și în molecule diferite, se introduce noțiunea de frecvență

caracteristică de legătură. Aceste frecvențe caracteristice sunt tabelate și folosirea tabelelor respective permite accelerarea analizei structurale în spectroscopia de IR.

Modificări sistematice într-o anumită regiune a spectrului, corespunzătoare apariției unei anumite vibrații caracteristice, induse de acțiunea unor factori fizici, ca iradierea cu radiații penetrante vor fi argumente asupra apariției anumitor procese chimice: oxidare, reducere etc.

Dintre pentozani (formulă generală $C_5H_{10}O_5$) a fost aleasă D(-) arabinoza. Ea se găsește în natură sub forma polizaharidului numit araban. Clinic s-a observat că se elimină ușor prin urină după o alimentație bogată în fructe (pentozurie alimentară). Faptul că nu fermentează indică stabilitatea deosebită caracteristică pentozanilor. Prin reducere formează alcoolul arabită, iar prin oxidare acidul arabelic.

MOD DE LUCRU

1. Mostrele de D(-) arabinoză au fost iradiate cu raze γ Co^{60} la o doză corespunzătoare la $0,739 \cdot 10^{18}$ eV/gh (100 ergi/g = 1 rad = $1 \cdot 10^{-2}$ J/kg) în condiții identice de geometrie, un număr de 27, 32, 100 h (ore).

2. Din substanțele iradiate au fost cântărite probe de câte 1 mg mojarate cu 300 mg BrK (substanță transparentă în domeniul IR) și s-au executat pastile.

3. S-au înregistrat spectrele IR la aparatul SPEKORD 71-IR pe aceeași spectrogramă luându-se și spectrul unei pastile de D(-) arabinoză neiradiată (obținută la același raport ponderal între substanța studiată și BrK și în aceleași condiții de presiune la efectuarea pastilei - 10 t/cm²). Condițiile de înregistrare ale spectrului sunt trecute pe spectrogramă.

Prelucrarea datelor de pe spectrogramă

1. Se citesc frecvențele (în cm⁻¹) corespunzătoare maximelor de vibrație, trecându-le într-un tabel cu 5 coloane, câte una pentru probe, una pentru atribuire).

2. Se pun în dreptul fiecărei frecvențe indicații calitative asupra intensității i (intens), m(mediu), s(slab), f.s.(f.slab) și formei benzilor (1-bandă largă, u-umăr).

3. Se consultă tabelul de frecvențe caracteristice (v. Anexa I) încercând o atribuire a benzilor, listate conform indicației 1, din spectrele probelor.

4. Ce se observă în regiunea 3300 cm⁻¹ și în regiunea 1700 cm⁻¹?

5. Cui poate fi atribuită banda cu maximumul de la 1705 cm⁻¹ care apare și se intensifică pe măsură ce crește timpul de iradiere al D-arabinozei?

6. Se calculează doza de radiații adsorbită de fiecare probă.

7. Reprezentați grafic dependența intensității benzii din jur de 1705 cm⁻¹ (calculată în raport cu metoda liniei de bază (v. fig. 16) [17] de doza de radiație adsorbită.

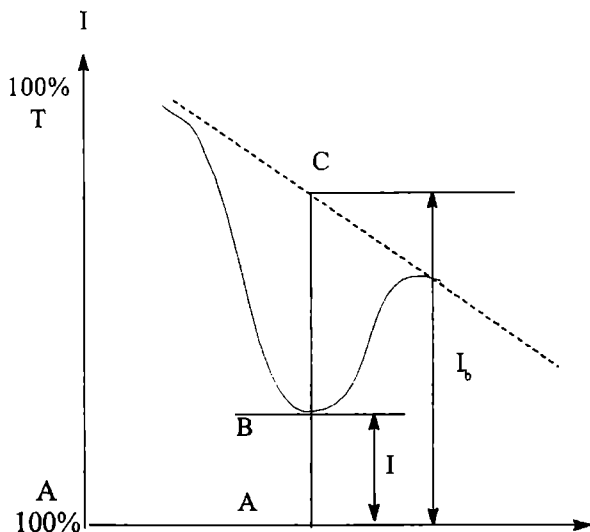


Fig. 16. Metoda liniei de bază.

1 - axa de transmisie; 2 - axa de absorbție; 3 - indicația aparatului fără cuvă; 4 - linia de bază

Se reprezintă $1n \frac{I_b}{I} = f(D) \Rightarrow$ curba de etalonare

În regiunea frecvențelor superioare am extras din [11] datele din tabelul 6

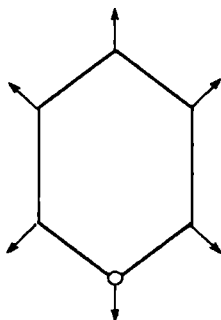
Tabel 6

Frecvențe ν (cm ⁻¹)	Atribuiri
3500	ν_{CH} implicat în legături de hidrogen intermoleculare
3300	ν_{OH} în polialcooli
2700-2900	ν_{CH} în grupa aldehیدică
1700-1750	$\nu_{C=O}$ în aldehide, acizi
1450	δ_{OH} în polialcooli
1306-1100	δ_{H-OH} (asimetric și simetric)

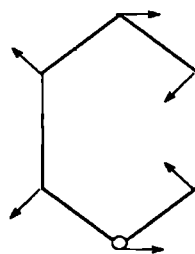
Atenție!

Interpretarea spectrelor hidraților de carbon se bazează pe studiul spectrului tetrahidropiranului (analog cu forma scaun a ciclohexanului). S-a atribuit vibrației simetrice de pulsație a inelului (I) o frecvență de 813 cm^{-1} iar vibrației de deformație a inelului frecvența de 875 cm^{-1} (II).

Pentru caracterizarea hidraților de carbon se folosesc benzile din regiunea $730\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ corelate cu vibrațiile de inel ale tetrahidropiranului. În regiunile superioare au loc vibrații C-O, C-C, C-H, care complică mult interpretarea spectrului.



I 813 cm^{-1}

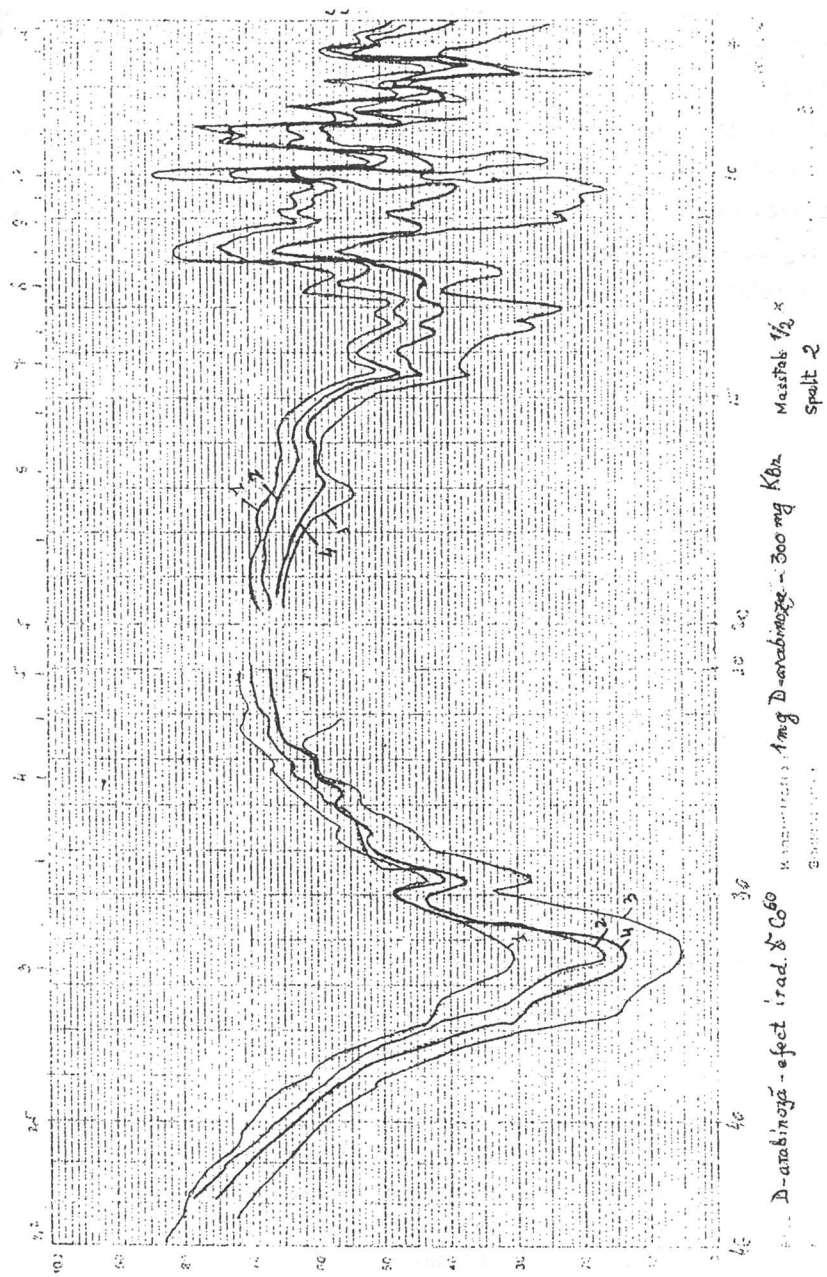


II 875 cm^{-1}

Tabel 7

Frecvențe și atribuții în zaharuri cu inel piranozic [11]

Frecvențe (cm^{-1})	Atribuții
917 ± 13	Vibrație asimetrică de inel
970 ± 14	Vibrație simetrică de inel (pulsație)
844 ± 8	Deformație C-H glicozidic (anomer)
891 ± 7	Deformație C-H glicozidic (anomer)
880 ± 8	Deformație C-H ecuatorial neglicozidic
867 ± 2	Deformație în plan CH_2
967 ± 6	Deformație CH_2 terminal



D-arabinoză - efect irad. ^{60}Co Măscuță $1/2 \times$ Spalt 2
KBr
300 mg
KBr
Măscuță $1/2 \times$ Spalt 2

Fig. 17 Spectrul IR al D-arabinozei y iradiate

2.5.4.7. UTILIZAREA SPECTROSCOPIEI IR-TF ȘI A CALCULELOR TEORETICE PENTRU STUDIUL FOTOLIZEI UNOR COMPUȘI α -DICARBONILICI

Identificarea prin spectrometrie IR-TF, în directă corelare cu calcule cuantice, a diferiți compuși organici este o metodă din ce în ce mai utilizată în ultima vreme, pe măsură ce instrumentele necesare au devenit mai fiabile, mai rapide și mai ușor de adaptat situațiilor concrete întâlnite.

CONSIDERAȚII EXPERIMENTALE

Caracteristicile tehnice ale spectrometrelor de infraroșu au cunoscut salturi cantitative deosebite, însă și salturi calitative de cea mai mare importanță. Cele mai însemnate dintre acestea din urmă sunt utilizarea transformatei Fourier* în tratarea semnalului și adaptarea unui terminal computerizat la spectrometrul IR-TF, care permite nu numai înregistrarea digitală și vizualizarea pe un monitor al spectrului (în transmitanță sau absorbanta), dar și diferite operații deosebit de utile în exploatarea informațiilor structurale continue în semnalul primar (suprapunerea mai multor spectre, substracția semnalelor corespunzând unor impurități ca H_2O , CO , CO_2 etc., descompunerea benzilor în adsorbantă, ponderarea și/sau rescalarea spectrelor și multe alte operații).

O mențiune specială se impune a fi făcută în legătură cu starea de agregare a eșantionului de studiat; dacă înregistrările de spectre în faza lichidă, în soluție sau în faza gazoasă sunt de mult cunoscute și puse la punct ca tehnică, în ultimii ani a început să se recurgă din ce în ce mai mult la izolarea compușilor de interes în așa-numitele *matrici criogenice* de gaz rar (în general Ar, Xe, Kr) sau de alt gaz (O_2 , N_2 , CO etc.), la temperaturi extrem de scăzute (5-50 K).

Două avantaje majore sunt asociate acestei tehnici:

- izolarea în matrice permite obținerea unor benzi de absorbție mult mai fine față de cele în fază gaz sau lichidă, ceea ce duce la localizarea cu mai mare precizie a frecvențelor de vibrație. Pentru majoritatea compușilor, fie și de dimensiuni reduse (4-8 atomi), constrângerea exercitată de mediul dens împiedică practic rotații și translații colaterale ale moleculei de studiat.

- dacă se impune o diluție suficient de mare [1/500-1/2000 molecule compus/atomii (molecule) de gaz matricial], putem considera moleculele de compus complet izolate unele de altele. În felul acesta, benzile de absorbție ale spectrului infraroșu vor corespunde moleculei izolate, fără a fi influențate de eventuale interacții cu alte molecule de același tip (asocieri, polimerizări etc.).

* Transformata Fourier este o operație de analiză matematică, cu aplicații foarte importante în metodele spectrometrice moderne. Principiul acestei metode este prezentat în Anexa II.

Compușii recent studiați de echipa noastră /1, 2, 3/, mai ales glioxalul, au nu numai o accentuată tendință de polimerizare, dar și o mare reactivitate în general, ceea ce făcea destul de dificilă înregistrarea spectrelor IR în alte condiții decât cele de matrice criogenică.

Este interesant de remarcat efectul naturii gazului matricial utilizat atât asupra deplasării benzilor IR, cât și asupra vitezei reacției globale de disociere în urma iradierii. Ambele chestiuni sunt teme propuse de lucrare.

Anexa II conține, pe lângă principiile transformatei Fourier, și un material legat de prepararea matricilor criogene și de condițiile de iradiere UV-vizibil în vederea fotodisocierii (urmărită tot prin spectrometrie IR-TF) compusului.

CONSIDERAȚII TEORETICE [11]

Identificarea unor compuși prin analiza spectrelor lor vibraționale (IR și Raman) este mult facilitată de utilizarea unor metode cuantice, *ab initio* și semiempirice, care permit modelarea teoretică a spectrului de vibrație. Corelarea dintre investigația spectrometrică experimentală și previziunea pur teoretică a comportării vibraționale a unei molecule ne-a permis nu numai identificarea propriu-zisă a compușilor, dar și stabilirea unor particularități geometrice ale acestora /1-4/.

Patru etape principale sunt necesare pentru modelarea spectrelor de vibrație:

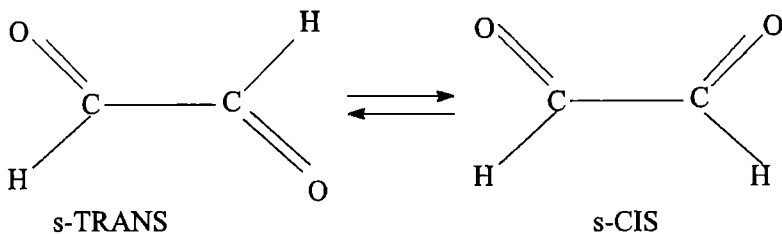
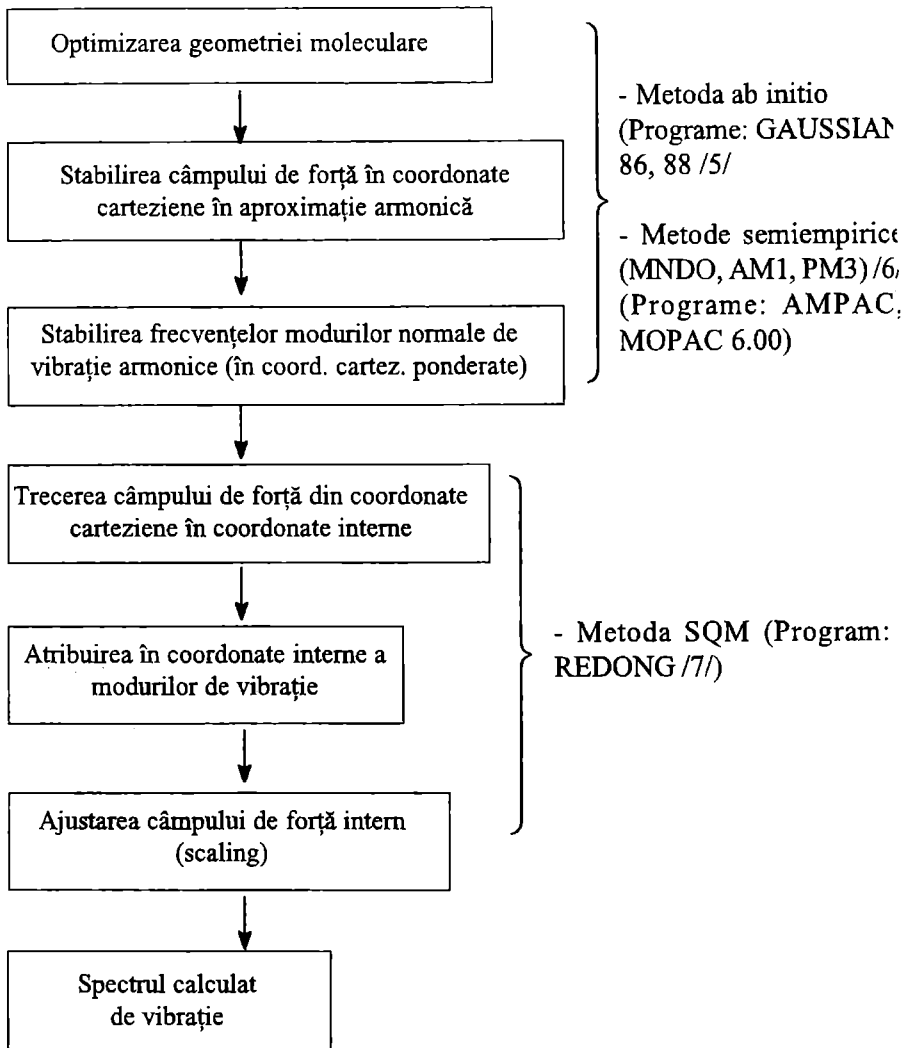
- optimizarea geometriei moleculelor de studiat prin metode cuantice
- stabilirea câmpului de forță (hessianului) armonic al moleculei în coordonate carteziane, pornind de la geometria optimizată, și stabilirea frecvențelor modurilor normale de vibrație în aproximația armonică.
- transferul câmpului de forță din coordonate carteziane în coordonate interne.
- ajustarea câmpului de forță intern printr-o metodă a celor mai mici patrate (fie ținând seama de toate cele 3N-6 frecvențe experimentale ale modurilor normale, fie prin factori prestabiliți) și stabilirea frecvențelor veritabile (anarmonice).

Etapetele schematice ale calculului sunt date alăturat:

Încă din 1972, date din literatură [5-8] semnaleză faptul că, în faza gazoasă și la temperatură normală, mai există un al doilea conformer (s-CIS) într-o proporție foarte redusă (1/1000). Nici un alt conformer nu a fost vreodată detectat.

Pare deci firesc ca în matricea criogenă (10-20 K) singura conformație detectată să fie s-TRANS; s-CIS nu este prezent nici măcar în urme la temperaturile extrem de joase menționate. Apariția în acest caz a conformației

Schema 5



mai puțin stabile s-CIS este obținută prin iradiere laser ($\lambda = 454,5$ nm sau $\lambda = 457,9$ nm /9/).

SARCINI DE LUCRU (în două ședințe de laborator):

(a) Studiați cu atenție referatul și anexa corespunzătoare

(b) Folosind cunoștințele acumulate la curs despre teoria grupurilor, stabiliți grupul de simetrie al conformației majoritare s-TRANS și al altor conformații teoretic posibile (s-CIS și s-GAUCHE), precum și numărul, simetria și activitatea IR și/sau Raman a modurilor normale de vibrație în fiecare caz în parte. Cum variază activitatea IR și Raman în funcție de conformația glioxalului? Grupați aceste elemente într-un tabel.

(c) Tabelul 8 prezintă modurile normale de vibrație, experimental obținute prin spectrometrie IR (8-a) și calculate (8-b) pentru unul dintre conformeri (pe care îl vom numi (A)). Același lucru este prezentat pentru celălalt conformer (pe care îl vom numi B) în tabelul 9.

Analizați Tabelul 8-a care se referă la conformația A a glioxalului. Cum se deplasează benzile de absorbție active în IR în funcție de gazul matricial folosit? Poate fi legată această deplasare de dimensiunile relative ale golurilor caracteristice fiecărui tip de gaz matricial?

Analizați cu atenție Tabelele 8 și 9 (fără a neglija coloanele referitoare la intensitățile IR ale modurilor normale de vibrație, care prezintă de fapt activitatea sau inactivitatea în infraroșu a acestora). Identificați pe A și pe B.

Tabelul 8:

(a)

**Frecvențele experimentale de vibrație în IR (cm^{-1}) ale glioaxalului în conformația A,
exprimate în numere de undă**

/10/		/9/		/1,2/						
Mod de vibrație(*)	ν (ϕ gaz)	matrice N_2	matrice Ar	matrice Ar (1/1000)		matrice Xe (1/2000)		matrice O_2 (1/500)		Atribuire
		ν	ν	ν	Int.rel. (**)	ν	Int.rel. (**)	ν	Int.rel. (**)	
1	801,4	807,7	812,6 807,0	812,6 807,0	1 1	809,2 806,6	0,6 1	806,1	–	C-H wagging (out of plane)
2	126,7	–	–	–	–	–	–	–	–	C-C torsion
3	2835,1	2858,0	2861,6 2856,0	2861,6 2856,0	0,5 1	2854,2 2851,3	0,3 1	2849,5 2852,5	0,8 1	C-H stretching
4	1732	1731,1	1724,4	1724,4	–	1722,6	–	1726,4	–	C=O stretching
5	1312,4	1322,2	1315,8	1315,8	–	1312,7	–	1348,9	–	C-C-H bending
6	338,5	349,5	–	335	–	–	–	–	–	C-C-O bending

(*) Precizăm că în coloana 2 sunt prezentate *toate modurile de vibrație active în IR posibile* în cazul conformației A

(**) Raportul intensităților relative ale aceluiași mod normal de vibrație în două situri diferite

(b)

Tabelul 8

Frecvențele calculate de vibrații (IR și Raman), exprimate în numere de undă ale gliokalului în conformația A, în comparație cu experiența

Mod de vibr.	/10/ v_{exp} (Φ gaze)	/11/ v_{calc} ab initio	Int. IR exp	/12/ v_{calc} ab initio	/13/ v_{pond}	/14/ v_{calc} ab initio	v_{exp} (matr. Ar)	v_{calc} ab initio	Int. IR (calc.) (*)	v_{pond}	Atribuire (%)
1	2844	2844	0	3229	2846	2848	—	3217,6	0	2842,6	100(C-H) sym
2	1745	1747	0	2048	1762	1764	—	2061,4	0	1771,0	100(C=O) sym
3	1338	1339	0	1501	1344	1336	—	1507,8	0	1342,7	69(O=C-H); 29(C-C-H)
4	1065	1066	0	1192	1060	1074	—	1186,9	0	1037,1	83(C-C); 12(O=C-C)
5	551	550	0	607	563	564	—	612,4	0	535,9	70(C-C); 25(O=C-C)
6	1048	1049	0	1188	1049	1048	—	1201,6	0	1048,0	100(out-of-plane H) sym
7	801	800	1,4	909	801	803	812,6(**) 807,0	910,3	<< 1	793,9	100(out-of-plane H) asym
8	127	127	—	147	(128)	127	—	159,7	17	139,2	100 (tors C-C)
9	2835	2834	73,3	3228	2846	2851	2861,6(**) 2856,0	3214,9	42	2840,0	100(C-H) asym
10	1732	1734	100	1996	1729	1719	1724,4	2024,9	100	1732,0	100(C=O) asym
11	1312	1311	4,6	1456	1321	1317	1315,8	1467,4	8	1312,1	79(O=C-H); 20(C-C-H)
12	339	339	—	370	326	340	—	370,6	25	331,5	77(O=C-C); 23(C-C-H)

(*) Intensități exprimate procentual față de banda cea mai intensă (1732 cm^{-1} în coloana 2)

(**) Două situri diferite ale aceluiași mod de vibrație

(^o) v_{pond} = frecvențe calculate ab initio și ajustate ulterior cu ajutorul frecvențelor experimentale

Frecvențele experimentale și calculate exprimate în numere de undă (cm^{-1}) ale glixalului în conformația B

Mod de vibrație	/14/	/15/	/9/	/1,2/			
	$\nu_{\text{pond.}}^{\circ}$	ν_{exp} (ϕ gaz)	ν_{exp} (matr. Ar)	$\nu_{\text{calc.}}$ <i>ab initio</i>	Int. IR calc (*)	$\nu_{\text{pond.}}^{\circ}$	Atribuire (%)
1	2834	–	2841	3185,9	90	2814,7	100(C-H) sym
2	1739	1746	1737	2050,9	100	1754,3	100(C=O) sym
3	1375	–	1368	1541,8	4	1375,6	76(O=C-H); 23(C-C-H)
4	891	827	817	944,3	14	811,3	100(C-C)
5	291	286	–	313,7	5	279,8	83(O=C-C); 15(C-C-H)
6	775	–	–	856,8	<1	747,3	100(out-of-plane H) asym
7	1066	1050	–	1211,6	0	1056,6	100(out-of-plane H) sym
8	89	91	–	117,2	0	102,2	100(torsion. C-C)
9	2809	–	–	3151,1	43	2783,8	100(C-H) asym
10	1752	–	1761	2058,9	41	1768,7	100(C=O) asym
11	1367	–	–	1529,4	2	1363,9	63(O=C-H); 35(C-C-H)
12	787	–	–	886,6	73	791,7	88(O=C-C); 9(C-C-H)

(*) Intensități exprimate procentual față de banda cea mai intensă (1746 cm^{-1} în coloana 3)

(^c) $\nu_{\text{pond.}}$ = frecvențe calculate *ab initio* și ajustate ulterior cu ajutorul frecvențelor experimentale

(d) Variația teoretică (evaluată *ab initio*, baza D95**) a energiei potențiale relative în funcție de unghiul diedru O=C – C=O este prezentată în Figura 18:

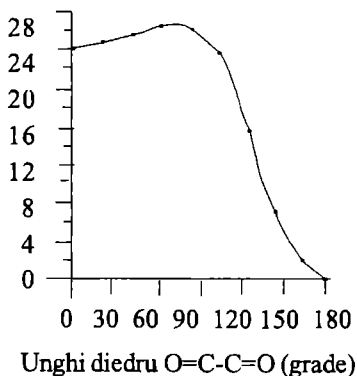


Figura 18. Bariera energetică conformațională a glixalului

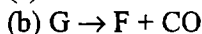
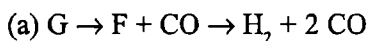
Ținând seama de cele ce s-au menționat anterior asupra stabilității relative a conformațiilor glioxalului, indicați cu aproximație coordonatele (energie; unghi diedru) ale rotamerilor s-TRANS și s-CIS, precum și ale stării de tranziție.

Evaluati bariera de rotație s-TRANS → s-CIS și s-CIS → s-TRANS

(e) La iradierea în domeniul UV apropiat - vizibil ($\lambda > 230 \text{ nm}$), glioxalul (G) izolat în matrice de Ar suferă o fotodisociere ireversibilă. Benzile în absorbantă ale (G) se diminuează, în timp ce alte benzi, identificate ca aparținând formaldehidei (F) și monoxidului de carbon (CO) apar și devin tot mai intense. Aceasta fotoliza poate fi urmărită prin înregistrarea la diverși timpi a spectrului IR și reprezentarea absorbantelor integrate ale tuturor compușilor identificați în funcție de timp (Figura 19). Este astfel posibilă o analiză cinetică, menită să conducă la propunerea unui mecanism de reacție.

Examinați Figura 19. Observați vreo curbă care ar putea aparține unui intermediar detectabil de fotodisociere? Argumentați pe scurt răspunsul.

În urma studierii Figurii 20 alegeți varianta corectă a mecanismului global de fotodisociere



Argumentați alegerea făcută

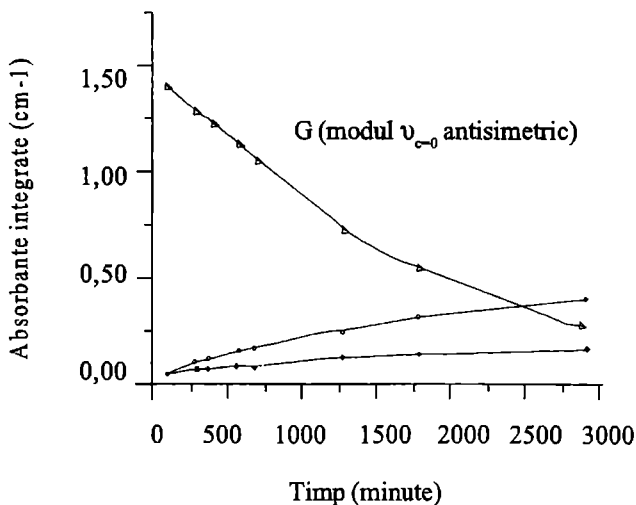


Figura 19. Evoluția în timpul iradierii a absorbantelor integrate ale modurilor de vibrație $\nu C=O$ ale precursorului (G) și a produșilor de fotoliză (F), (CO)

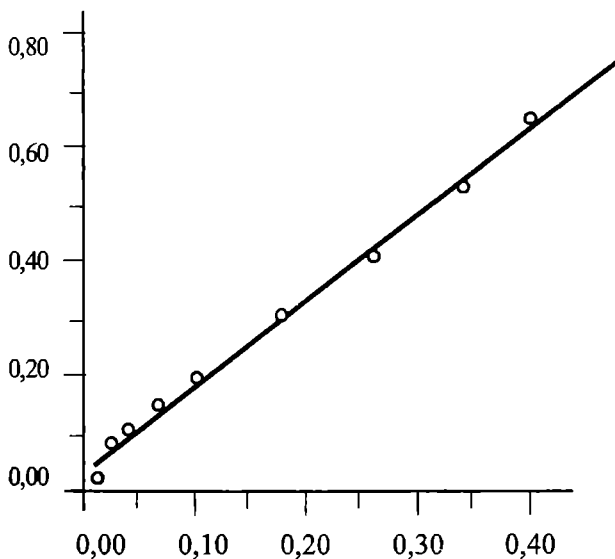


Figura 20. Reprezentarea absorbantelor integrate ale (CO) în funcție de cele corespunzătoare ale (F)

(f) S-a observat că fotodisocierea glioxalului se produce de cca 10 ori mai repede în matrice de Xe față de cea de Ar. *Dați acestui fenomen o explicație legată de dimensiunile relative ale golurilor matriciale în care evoluează molecula supusă fotolizei.*

Bibliografie utilizată

1. I. MINCU; *Date experimentale și teoretice asupra spectrelor IR-TF ale unor compuși α -dicarbonilici*; referat de doctorat nr.I (octombrie 1994)
2. I. MINCU. *Date de fotoliză și termoliza unor compuși α -dicarbonilici în matrice criogenică*; referat de doctorat nr. II (ianuarie 1995).
3. I. MINCU; A. ALLOUCHE; M. COSSU; J. P. AYCARD; J. POURCIN; *Spectrochim Acta* 51 A, (1995), 349.
4. I. MINCU, A. ALLOUCHE; M. COSSU; P. VERLAQUE; M. HILLEBRAND; J. P. AYCARD; J. POURCIN; acceptat spre publicare, *J. Phys. Chem.* (1996).
5. a) GAUSSIAN 86: M.J. Frisch; J.S.Binckley; U.B. Schlegel; K. Raghavachari; C.F. Melius; R.L. Martin; J.J.P. Stewart; F.W. Bubrowicz; C.M. Rohlfing; L.R. Kaun; D.J. Defras; R. Seeger; R.A. Whiteside; D.J. Fox; E.M. Fleuder; J.A. Pople; *Carwedge, Mellon, Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh PA*, (1984).
b) GAUSSIAN 88: M.J. Frisch; M. Head-Gordon; U.B. Schlegel; K.Raghavachari; J.S. Binckley; C. Gonzalez; D.J. Defrees; D.J. Fox; R.A. Whiteside; R. Seeger; C.F. Melius; J. Baker; R.L. Martin; L.R. Kahn; J.J. P. Stewart; E.M. Fluder; S. Topiol; J.A. Pople; *Gaussian Inc., Pittsburgh PA*, (1986).
6. M.S.J. DEWAR; G.E. ZOEIBSCH; E.F. HEALY; J.J.P. STEWART; *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985), 3902.
7. REDONG: *Vibrational Analysis and coordinate transformation from a GAUSSIAN 88 calculation*; A. Allouche QCPE Bull. 13, (1993), 3.
8. L.R. DURING; C.C. TONG; Y.S.LI: *J. Chem. Phys.*, 57 (10), (1972), 4425.
9. A. ENGD AHL; B. NELANDER: *Chem. Phys. Lett.*, 148, (1988), 264.
10. A.R.H.COLE; G.A. OSBORNE: *Spectrochim. Acta*, 27 A, (1971), 2471), 2461.
11. H.J. OELICHMANN; D. BOUGEARD; B. SCHRAEDER, *J. Mol. Struct.*, 77, (1981), 149.
12. G.E. SCUSERIA; H.F. SCHAEFFER III; *J. Am. Chem.Soc.*, 111, (1989), 7761.
13. P. PULAY; G. FOGORASI; G. PONGOR; J.E. BOGGS; A. VARGHA; *J. Am. Chem. Soc.*, 105, (1983), 7037.
14. C.W. BOCK; Y.N. PANCHENKO; S.V. KRASNOSHCHIKOV; *Chem. Phys.*, 125, (1988), 63.
15. K.W. BUTZ; J.R. JOHNSON; D.J. KRAJNOVICH; C.S. PARMENTER; *J. Chem. Phys.*, 86, (1987), 5923.

2.5.4.8. STUDIUL REGULARITĂȚILOR PRIVIND ACTIVITATEA OPTICĂ.

Aplicații la aminoacizi CONSIDERAȚII GENERALE

BIOT în 1812 a observat activitatea optică naturală în medii izotrope lichide care constă în rotația planului de polarizare a luminii polarizate (activitate măsurată prin determinarea unghiului de rotație α , fig. 21) unghiul de rotație fiind dependent de o anumită asimetrie a moleculelor componente.

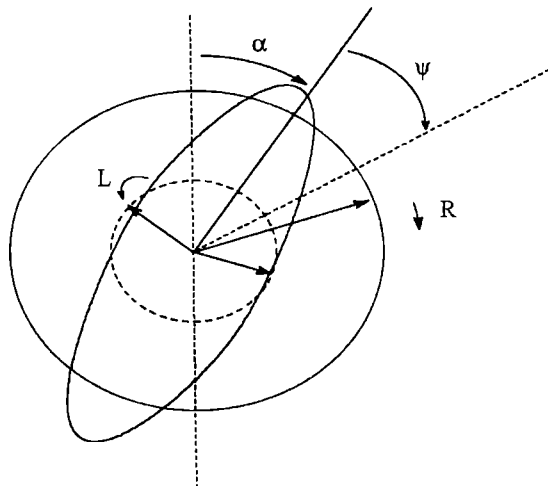


Figura 21. Rotația α și elipticitatea ψ a luminii plan polarizate provenind de la un mediu optic activ în domeniul de λ absorbite

BIOT introduce noțiunea modernă de *putere rotatorie* sau rotație specifică care la soluția de substanță optic activă este exprimată prin relația:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l \rho c} \quad (1)$$

l - grosimea de strat, exprimată în decimetri

ρ - densitatea solventului

c - concentrația în procente ponderale a substanței optic active

$[\alpha]_{\lambda}^T$ - este o constantă caracteristică substanței la o anumită lungime de undă și temperatură, fiind tabelată de obicei valoarea $[\alpha]_D^{20}$

Activitatea optică naturală pe care o prezintă anumite componente de bază pentru viața terestră a ridicat problema originii și mecanismului prin care s-a selecționat și produs pe Terra un mediu optic activ, știut fiind că metodele de sinteză în laborator conduc la *racemici* (amestecuri de izomeri optici activi dextrogir și levogir în proporție de 1:1).

În 1848 FARADAY a observat apariția activității optice la substanțe introduse în câmp magnetic suficient de intens ($\sim 10^4$ Gauss).

FRESNEL în 1825 atribuie activitatea optică diferenței în indici de refracție n_L și n_R ai mediului optic activ pentru lumina circular polarizată stânga (L - left) și dreapta (R - right) la o anumită lungime de undă λ sau frecvență ν .

$$\alpha = (n_L - n_R)\pi/\lambda = (n_L - n_R) \frac{\pi\nu}{c} \quad (2)$$

c - viteza luminii

Dacă $n_L > n_R$ pentru λ la care compusul optic activ este transparent;

$n_L \gg n_R$ pentru λ la care compusul optic activ absoarbe

Aceasta corespunde faptului că în vecinătatea unei benzi de absorbție se produce o variație neregulată a indicelui de refracție care induce a *dispersie optică rotatorie* (DOR) anormală $\Delta\alpha$.

$$\Delta\alpha = [\alpha]_{\nu_2}^T - [\alpha]_{\nu_1}^T \quad (3)$$

mărime extrem de sensibilă la influențe structurale în molecula compusului optic activ.

COTTON în 1895 studiază dispersia anormală a rotației optice și elipticitatea luminii utilizate în măsurătorile de activitate optică în domeniul de absorbție (fig. 22).

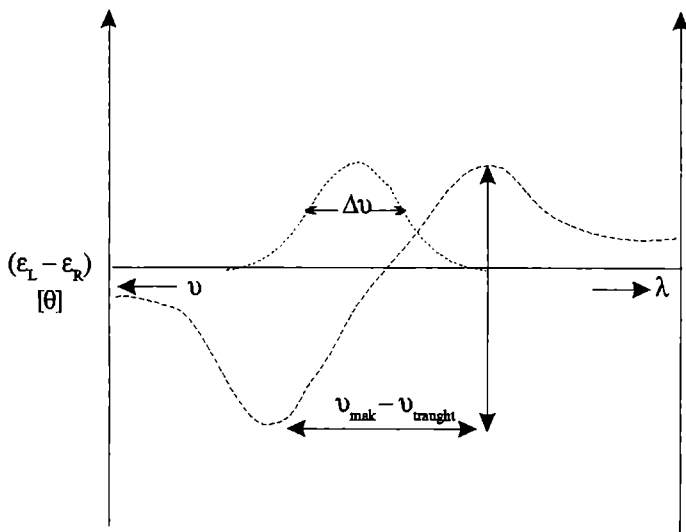


Fig. 22. Dicroismul circular (...) și dispersia rotatorie anormală (- - -) date de un compus asimetric (optic activ) în regiunea λ de absorbție.

Din cauza absorbției diferențiate la frecvențele de rezonanță cele două componente circulare după traversarea unui mediu optic activ se combină pentru a da lumina eliptic polarizată (fig. 21).

Rotația optică α este dată de unghiul între planul luminii incidente liniar polarizate și axa principală a luminii emergente polarizate eliptic, pe când raportul axei mici la axa mare a elipsei măsoară tangenta unghiului de elipticitate Ψ (fig. 21).

Axa mică și axa mare a elipsei sunt respectiv suma și diferența amplitudinilor celor două componente circulare sau emergente din mediul optic activ. Astfel că:

$$\tan \Psi = (a_L - a_R) / (a_R + a_L) \quad (4)$$

a_R, a_L - amplitudinile.

Pe unitatea de lungime amplitudinile - a - sunt corelate cu coeficienții de absorbție k.

$$a = a_0 \exp(-2\pi k/\lambda) \quad (5)$$

În general, unghiul de elipticitate Ψ și *dicroismul circular (DC)*, măsurat prin $k_L - k_R$, sunt mici și ecuațiile (4) și (5) dau cu buna aproximație:

$$\Psi = (k_L - k_R) \pi/\lambda \quad (6)$$

unde Ψ se măsoară în radiani/unitatea de drum optic.

În practică coeficienții molari de extincție:

$$\epsilon = \frac{1}{c \cdot l} \log \frac{I_a}{I}$$

sunt mai utilizați decât indicii de absorbție k, iar elipticitatea se măsoară în grade și nu în radiani.

Se definește analog pentru soluții:

elipticitatea specifică:

$$[\Psi]_{\lambda}^T = \frac{\Psi}{l \cdot c} \quad (7)$$

elipticitatea molară:

$$[\theta] = [\Psi]_{\lambda}^T \cdot \frac{M}{100} \quad (8)$$

rotația molară:

$$[\phi] = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot \frac{M}{100} \quad (9)$$

M - masa molară a compusului optic activ.

Elipticitatea molară este corelată cu *dicroismul circular DC*.

$$\theta = 3300(\epsilon_L - \epsilon_R) = 3300 \Delta\epsilon \quad (10)$$

constanta 3300 rezultă din conversia în unitățile corespunzătoare.

Se constată, de obicei, că maximul curbei de absorbție în UV al substanței optic-actve coincide cu maximul curbei de dicroism circular.

KUHN în 1958 deduce două relații între curbele DOR și DC bazate pe presupunerea că , curba de dicroism circular este gaussiană și pe observația că DOR anormala reprezintă în esență (fig. 2) derivata curbei de dicroism circular în raport cu frecvența.

Astfel, amplitudinea curbei de DOR este corelată cu dicroismul circular prin relația:

$$A = |\phi|_{\max} - |\phi|_{\min} = 4028 (\epsilon_L - \epsilon_R)_{\max} = 4028 \Delta\epsilon \quad (11)$$

Diferența între frecvența corespunzătoare vârfului maxim și minim (pick and through) și curba de dispersie DOR este corelabilă cu lărgimea de bandă $\Delta\nu$ la jumătatea maximului de dicroism circular prin relația:

$$\Delta\nu = 0,925 (\nu_{\max} - \nu_{\min}) \quad (12)$$

CRUM, BROWN și GUYE în 1899 deduc o serie de reguli empirice privind corelația între activitatea optică și diverși parametri structurali ai substanțelor optic-actve.

« Într-o serie de substanțe optic-actve există o proporționalitate directă între creșterea rotației moleculare și a masei moleculare până la un anumit termen al seriei, după care creșterea masei moleculare aduce un aport nesemnificativ în rotația moleculară ».

Pentru o substanță optic-activă scrisă generalizat sub forma $CR_aR_bR_cR_d$, rotația molară $|\Phi|$ este proporțională cu produsul de asimetrie $|P_{Asim}|$

$$|P_{Asim}| = (M_{Ra} - M_{Rb})(M_{Rb} - M_{Rc})(M_{Rc} - M_{Rd}) \\ (M_{Ra} - M_{Rc})(M_{Ra} - M_{Rd})(M_{Rb} - M_{Rd})$$

Determinarea purității enanțiomere sau purității optice a unei substanțe optic-actve, a unui preparat, care conține ca și component o substanță optic-activă, prezintă un interes teoretic și practic deosebit.

Sub aspect teoretic, scăderea purității enanțiomere (sau optice) în cursul unei reacții chimice poate da adesea o informație valoroasă privind mecanismul de reacție pe baza cunoașterii acestei mărimi pentru materiile prime și produsul de reacție. Sub aspect practic în sinteza organică fină, de exemplu, în sinteza de polipeptide, o cantitate mică de impuritate optică în momentul inițial poate duce la un compus polimeric de omogenitate scăzută.

Puritatea enanțiomere este o măsură a excesului unuia din enanțiomere față de celălalt (L-levogir sau D-dextrogir) și poate fi exprimată prin relații de tip analitic astfel:

$$P_L = \frac{X_L}{X_L + X_D} \quad \text{sau} \quad P_L = \frac{\eta_L}{\eta_L + \eta_D} \cdot 100 \quad (14)$$

unde X_L , X_D - fracțiile molare
 η_L , η_D - nr. de moli ale izomerilor optici

Puritatea enantiomeră poate fi determinată fără separarea enantiomerilor pe baza relației:

$$P_L = \frac{[\alpha \text{ amestec}]_{\lambda}^T}{[\alpha_L \text{ absolut}]_{\lambda}^T} \cdot 100 \quad (14)$$

unde $[\alpha \text{ amest.}]_{\lambda}^T$ - presupune o măsurătoare de activitate optică în amestec și cunoașterea puterii rotatorii corespunzătoare izomerului L izolat în stare pură, notată $[\alpha_L \text{ absolut}]$ care este tabelată pentru izomerii izolați în stare pură la 20°C și pentru radiația D ($\lambda = 589 \text{ nm}$) în literatura [5].

SARCINA DE LUCRU

Scopul prezentei lucrări este verificarea cât mai multor regularități din cele descrise în partea teoretică pentru o serie de 3 aminoacizi: L-cysteina $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, L-histidina $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ și L-tyr. Aceștia se încadrează în formula generală: $\text{L-CR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$, unde $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{COOH}$ și $\text{R}_3 = -\text{NH}_2$ sunt aceiași pentru cei trei aminoacizi, iar R_4 este diferit.

Radicalul distinctiv $\text{R}_4 = \text{CH}_2 - \text{SH}$, în L-cys. $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$
 $\text{R}_4 = \text{CH}_2 - \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$, în L-his. $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$
 $\text{R}_4 = \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$, în L-tyr

În acest scop, se vor folosi date de activitate optică obținute în studiul soluțiilor de concentrații 8% L-cys în HCl 1n, 11% L-his în HCl 6n și 5% L-tyr în HCl 1n la diferite temperaturi și la 5 lungimi de undă, precum și ale unor amestecuri de puritate enantiomeră prestabilită în L-cys $\cdot\text{HCl}$ H_2O măsurate la 20°C (v. tab. 1-4).

DETALII ASUPRA APARATURII ȘI TEHNICII DE LUCRU

Toate aceste date au fost obținute la aparatul POLAMAT A a cărui schemă optică este dată în fig. 23 împreună cu mersul măsurătorilor.

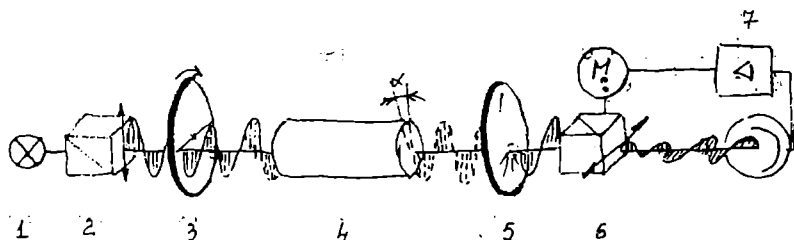
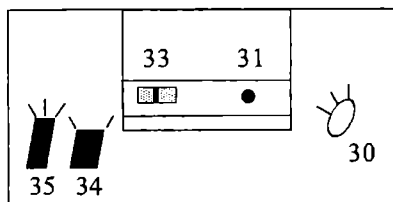
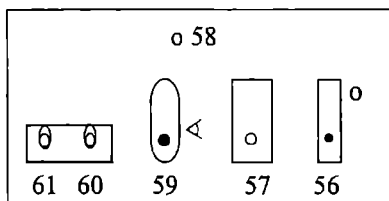


Fig. 23. Schema de principiu a spectropolarimetrului POLAMAT A

- 1 - Sursa de lumină (lampa de Hg de înaltă presiune)
- 2 - Polarizor
- 3 - Modulator
- 4 - Analizor
- 5 - Detector de radiație
- 6 - Tubul de probă cu pat termostatat
- 7 - Set filtre interferențiale care se introduc succesiv
- 8 - Amplificator
- M - Motor analizor



a) panou frontal



b) panou dorsal

Fig. 24. Punctele de măsură la POLAMAT A

- | | |
|-----------------------------|---|
| 30 - λ | 56 - pentru sperrfitter - O |
| 31 - ajustare punct de nul | pentru λ 546 poziția în jos |
| 33 - fereastra de proiecție | 57 - stecker |
| 34 - aus/ein | 58 - cuvă curgere |
| 35 - amplificare | 59 - întrerupător scală (α , S) |
| | 60 - ieșire apă termostatat |
| | 61 - intrare apă termostatat |

Mersul măsurătorilor:

- 1 - Legarea aparatului la rețea: șalterul 34 în poziția „1” - 5 min. încălzire
- 2 - Se pune șalterul 30 la cea mai mică λ , iar de la 35 se execută cea mai mare amplificare.

Pentru $\lambda = 365,405$, 436 poziția heblului 56 la 0

Pentru $\lambda = 546$ poziția heblului 56 în jos

3 - Se introduce scala de măsură dorită cu heblul 59

4 - Se fixează punctul de nul din butonul 31

5 - Se introduce tubul de măsură cu apă

6 - Se introduce tubul cu soluție și se citește valoarea lui α

Acest aparat este caracterizat prin precizia de citire a unghiului de rotație de $0,005^\circ$, o viteză de stabilizare a markerului de $12^\circ/\text{s}$ în domeniul de la -75 la $+75$. Aparatul este dotat cu un set de filtre interferențiale pentru $\lambda = 365, 405, 436, 546$ și 578 nm în condiții de termostatare a spațiului cuvelor cu o precizie de $0,05^\circ$. Pentru intervalul de temperaturi $20-80^\circ\text{C}$ a fost realizată termostatarea cuvei și a spațiului cuvei, lucrându-se cu 2 termostate. Calibrarea a fost realizată cu plăci normale de cuarț și corespunde următoarelor date:

DATE CALIBRARE

Temperatura $^\circ\text{C}$	Valori obținute	Valori teoretice
20	10,29	10,29
25	10,30	10,32
30	10,31	10,34

Spectrele UV au fost obținute la un spectrofotometru UNICAM S P 8000 pentru domeniul de absorbantă între 0-1 la o grosime de strat de 10,02 mm și sunt date în fig. 25, 26, 27.

MOD DE LUCRU

Se indică următoarea succesiune pentru îndeplinirea obiectivelor propuse:

1. În tabelele 10-12 sunt date valorile puterilor rotatorii pentru cei trei aminoacizi la diferite temperaturi și lungimi de undă. Să se facă reprezentarea variației $\alpha = f(\lambda)$ pe diagrame distincte, trecând în aceeași diagramă datele pentru un anumit aminoacid pentru 4 temperaturi: $20,1^\circ\text{C}$, $50,2^\circ\text{C}$, $60,2^\circ\text{C}$, $80,3^\circ\text{C}$. Din graficele obținute să se tragă concluziile corespunzătoare privind caracterul DOR la L-cys, L-his, L-tyr (prescurtările denumirilor aminoacizilor - conform normelor IUPAC).

2. Să se observe temperaturile de inversie ale puterii rotatorii pentru setul de λ al filtrelor interferențiale în cazul L-tyr.

3. Pentru $\lambda = 546, 578$ nm la temperatura de $20,1^\circ\text{C}$, să se calculeze valorile corespunzătoare dispersiei optice $\Delta\alpha$ după (3) ale rotației molare $|\phi|_{\lambda_1}^{20}, |\phi|_{\lambda_2}^{20}$ (v. rel. 9) la cei trei aminoacizi și să se comenteze variația mărimilor calculate, ținând cont de natura radicalului distinctiv R_4 la cei trei aminoacizi și de poziția benzilor de absorbție (v. fig. 4-6) din spectrele UV ale aminoacizilor.

4. Să se verifice relația (13) în seria celor trei aminoacizi calculând PAsim și comparând valorile cu seriile $|\phi|$ obținute la punctul anterior.

5. S-au preparat prin cântărire și diluție la balon cotat 3 amestecuri de puritate enanțiomerică de L-cys, conform relației (14), solventul folosit fiind HCl 1n, iar conc. 8%: p calc. 0,750 0,499 0,251

Valorile corespunzătoare unghiului de rotație $[\alpha]_{\text{am}}$ la $\lambda = 578$ nm, 546 nm la 20°C pentru primele 2 amestecuri sunt pentru tubul polarimetric cu $l = 0,5$ dm:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{am}578} &+0,195 & + 0,150 \\ \alpha_{\text{am}546} &+ 0,225 & + 0,175 \end{aligned}$$

Pe baza relației de transformare, se va calcula $\alpha_{\text{am}589}^{20}(\text{D})$ astfel:

$$\alpha_{\text{D}}^{20} = \frac{\alpha_{578}}{1,3742 - 0,3742 \cdot \frac{\alpha_{578}}{\alpha_{546}}} \quad (16)$$

Cu valorile obținute se va calcula puterea rotatorie în radiația D, admisă de farmacopee, conform relației (1) particularizate pentru fiecare amestec

$$[\alpha_{\text{am}}]_{\text{D}}^{20} = \frac{\alpha_{\text{D}}^{20}}{l \cdot c}$$

TABLE 10

The variation of rotatory power $[\alpha]$ for L-cys-HCl-H₂O (I)

Temp. °C	578	546	$\lambda(\text{nm})$ 436	406	366
20,1	+6,80	+8,05	+17,26	+23,10	+36,21
25,1	+6,56	+7,74	+16,73	+22,44	+35,27
30,3	+6,27	+7,46	+16,23	+21,78	+34,27
35,3	+6,12	+7,24	+15,82	+21,28	+33,58
40,1	+5,93	+7,08	+15,54	+20,97	+33,08
45,2	+5,80	+6,93	+15,17	+20,54	+32,52
50,2	+5,88	+6,74	+14,89	+20,16	+32,08
60,2	+5,43	+6,49	+14,42	+19,57	+31,15
70,1	+5,21	+6,24	+13,95	+19,04	+30,27
80,3	+4,99	+5,96	+13,45	+18,41	+29,34
85,0	+4,87	+5,87	+13,29	+18,16	+28,96

The variation of rotatory power $[\alpha]$ for L-his·HCl·H₂O (II)

Temp. °C	λ (nm)				
	578	546	436	406	366
20,4	+9,54	+11,23	+22,84	+29,59	+44,70
25,3	+10,23	+11,98	+24,16	+31,16	+46,82
30,1	+10,87	+12,73	+25,41	+32,68	+48,79
35,3	+11,54	+13,55	+26,70	+34,27	+50,86
40,3	+12,14	+14,16	+28,86	+35,63	+52,63
45,4	+12,68	+14,79	+28,91	+36,86	+54,32
50,2	+13,20	+15,36	+29,84	+38,23	+56,09
60,2	+14,23	+16,50	+31,68	+40,38	+58,91
70,4	+15,09	+17,50	+33,36	+42,41	+61,50
80,3	+15,84	+18,34	+34,70	+44,00	+63,50
85,2	+16,14	+18,73	+35,36	+44,77	+64,68

TABLE 12

The variation of rotatory power $[\alpha]$ for L-tyr·HCl·H₂O (III)

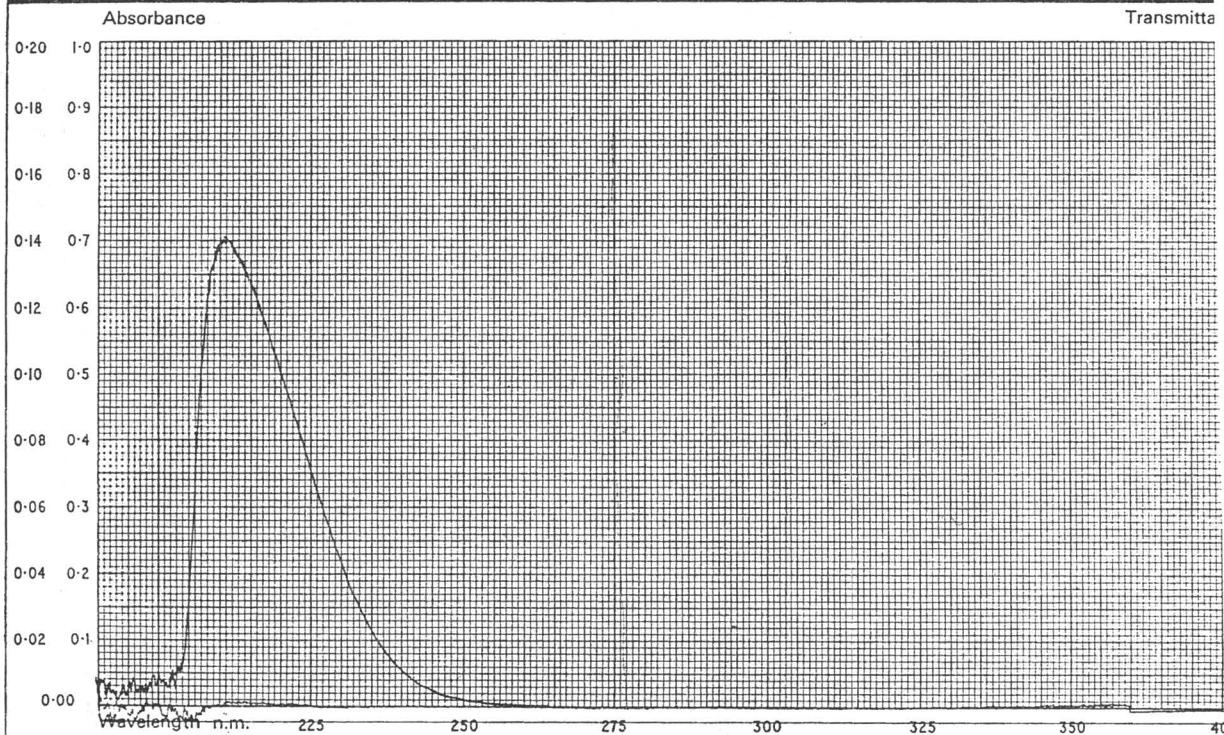
Temp. °C	λ (nm)				
	578	546	436	406	366
20,2	- 11,9	- 13,0	- 16,0	- 14,75	- 7,10
25,3	- 10,60	- 11,45	- 13,35	- 11,50	- 2,90
30,1	- 9,25	- 9,95	- 10,75	- 8,45	+ 1,25
35,1	- 8,10	- 8,60	- 8,25	- 5,45	+ 5,15
40,1	- 6,85	- 7,20	- 6,20	- 2,75	+ 8,55
45,1	- 5,80	- 6,05	- 3,80	- 0,05	+ 12,21
50,3	- 4,75	- 4,80	- 1,80	+ 2,30	+ 15,05
60,2	- 2,70	- 2,60	+ 1,85	+ 6,65	+ 20,30
70,1	- 0,95	- 0,50	+ 5,35	+ 10,75	+ 25,60
80,2	+ 0,80	+ 1,45	+ 8,65	+ 14,75	+ 30,60
85,4	+ 1,55	+ 2,25	+ 10,00	+ 16,40	+ 32,7

TABLE 13

The reference data

Substance	$[\alpha_{\text{abs}}]_{\text{D}}^{20}$	$\Delta\alpha/1^\circ$ (between 15-35°C)	Conditions
I	+6,3	-0,03	c = 8% in HCl 1n
II	+9,3	+0,14	c = 11% in HCl 6n
III	-11,8	+0,23	c = 5% in HCl 1n

Unicam SP 8000 Ultraviolet Recording Spectrophotometer



Sample and Formula

L-CISTEINA·HCl·H₂O

Concentration 0.1% in HCl IN

Reference HCl IN

Path Length 10,02 mm

Scan Speed

Absorbance Re

Operator

Align with index on recorder

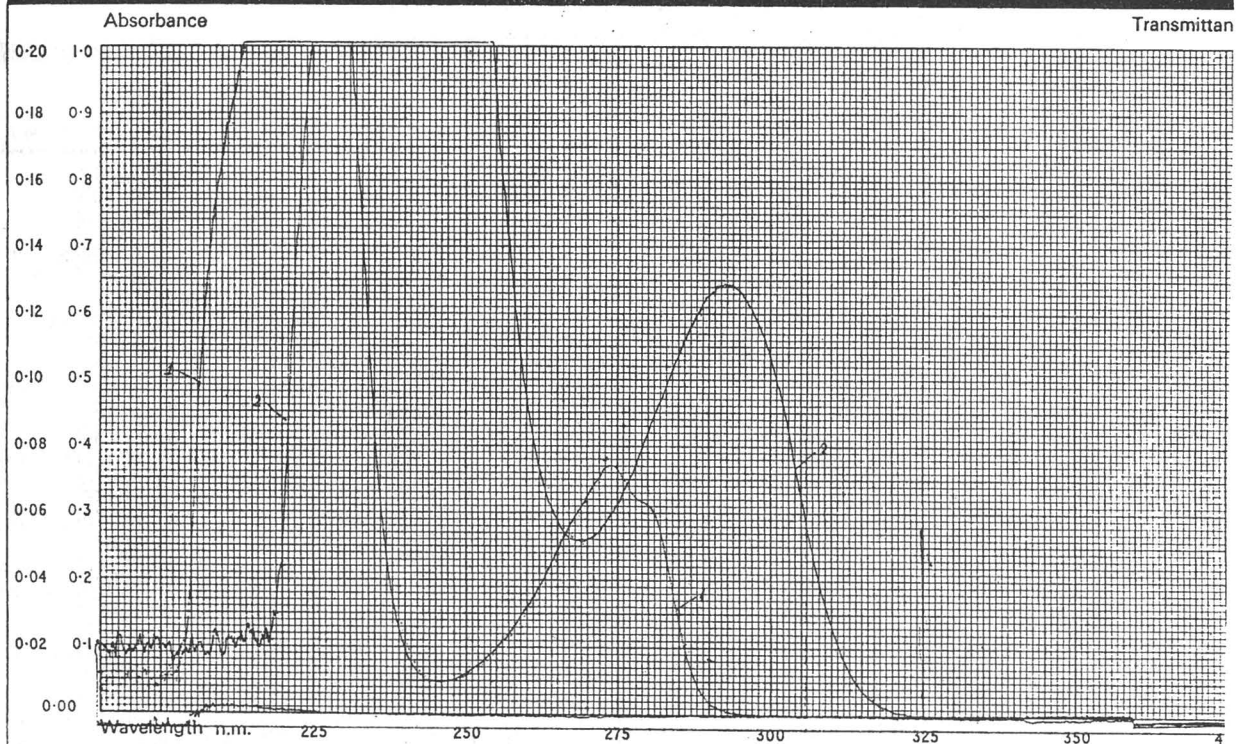
PYE UNICAM LTD. CAMBRIDGE ENGLAND

Cata

Fig. IV-4.25

Fig. 25. Spectral UV al L-cisteinei Na(clohidrat)

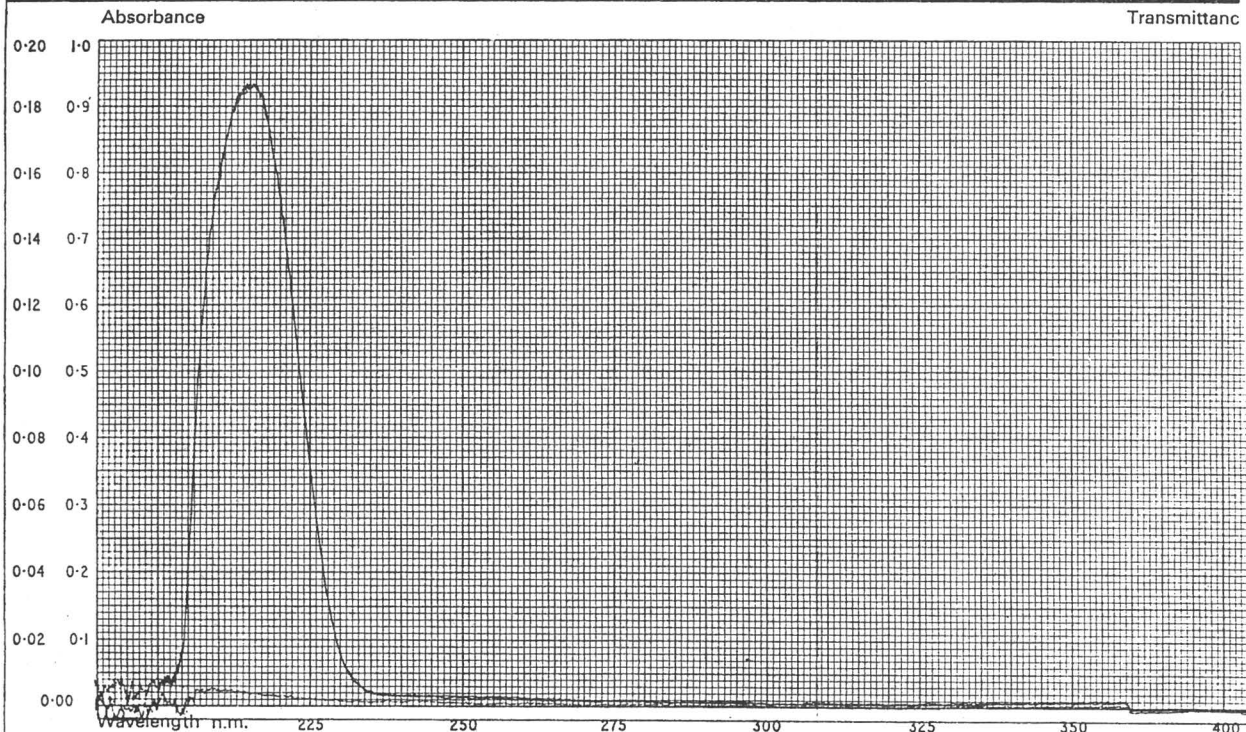
<https://biblioteca-digitala.ro/> / <https://unicam.ro>



Sample and Formula	Concentration	Scan Speed
1L-TIROZINA	0,01% in HCl IN (1)	Absorbance R
2L-TIROZINA	0,01% in NaOH IN (2)	Operator
Reference	HCl IN	Cat
Path Length	10,02 mm	
Align with index on recorder	PYE UNICAM LTD CAMBRIDGE ENGLAND	

Fig. nr. 5.26

Fig. 26. Spectral UV al L-tirozinei



Sample and Formula

L-HISTIDINĂ·HCl·H₂O

Concentration 0,01% in HCl 1N

Reference HCl 1N

Path Length 10,02

mm

Scan Speed

Absorbance Range

Operator

Align with index on recorder

PYE UNICAM LTD CAMBRIDGE ENGLAND

Catalog

Fig. 4-627

Se ia valoarea corespunzătoare enanționerului pur (I) $[\alpha_{\text{obs.}}]_s$ (v. tab. 13) și se obțin valorile corespunzătoare la p obs., puritatea enanționeră observată. Diferențele între p calc. - p obs. servesc pentru calculul erorii relative procentuale.

* Lucrarea în totalitate cuprinde sarcini pentru 2 ședințe de laborator.

BIBLIOGRAFIE UTILIZATĂ PENTRU ELABORAREA REFERATULUI DE LABORATOR

1. S.F. Mason Quarterly Reviews London 1963 v X nr. 1 p. 20-67
2. I. Gonzalo Fonradona Opt. Pura y Aplicada 1987 v 20, p. 13-20
3. Cristina Mandravel și L. Anastatescu Rev.Roum. Chim. T 32, nr. 11, p. 1045-1050, 1967
4. Cristina Mandravel și L. Ionescu Bul. IPB 1989
5. x x x Tables and Charts of Aminoacids Ajinomoto Co., Part 4, p. 3-7, 1972
6. x x x Farmacopeea Romana, Ed. Medicală, ed. IX-a, București, 1976, p. 759

2.5.4.9. APLICAREA UNOR MODELE TEORETICE PENTRU EXPLICAREA ACTIVITĂȚII OPTICE

Dintre teoriile care încearcă să explice și să regăsească activitatea optică a compușilor cu un centru de asimetrie, de un mare grad de utilizare se bucură modelul BOYS [13]. Conform acestuia rotația optică este atribuită interacției mutuale dintre radicalii R_1, R_2, R_3, R_4 care formează compusul optic activ de forma: $CR_1R_2R_3R_4$. Cei patru radicali sunt imaginați în vârfurile unui tetraedru (corespunzător hibridizării sp^3 a C sau compușilor cu același tip de hibridizare ai N, P, As, Se, Te, Sn, Si) și sunt legați prin forțe cvasielastice de C asimetric. Fiecărui radical i se atribuie un elipsoid de polarizabilitate caracterizat prin cele 3 axe principale care se intersectează în unghiuri drepte ($\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$). Polarizabilitățile medii ale radicalilor sunt deduse din refracțiile atomice tabelate.

Rotația specifică a unui compus cu un singur centru de simetrie se calculează după BOYS conform relației:

$$*[\alpha] = \frac{72900}{32\pi^2\lambda^2} \frac{N^{-3}}{M} (n^2 + 2)(n^2 + 5) R_{R_1} \cdot R_{R_2} \cdot R_{R_3} \cdot R_{R_4} \cdot I^* \quad (1)$$

M - masa moleculară

n - indice de refracție

λ - lungimea de undă (în cm)

$R_{R_1}, R_{R_2}, R_{R_3}, R_{R_4}$ - refracțiile radicalice

$$N = N_A \cdot 2,638 \cdot 10^{-24} = 1,589$$

$$I = \frac{(a-b)(a-c)(a-d)(b-c)(b-d)(c-d)}{(a+b+c+d)^4} \quad (2)$$

a,b,c,d - razele celor patru radicali evaluate din relații de tipul:

$$*r_a = \left(\frac{3R_{R_1}}{4\pi N_A} \right)^{1/3} \quad (3)$$

Modelul BOYS reușește să redea doar ordinul de mărime și semnul rotației specifice [2], desemnând-o ca o funcție de produsul a trei tipuri de mărimi dependente de temperatură: indicele de refracție, funcția I de razele radicalilor, polarizabilitățile (refracțiile) acestora:

$$[\alpha] = f(n^4 I(r_a, r_b, r_c, r_d) R_{R_1}, R_{R_2}, R_{R_3}, R_{R_4})$$

TABEL 14

REFRAȚIILE ATOMICE ALE CĂTORVA ELEMENTE PENTRU RADIAȚIA D_{NA}
(după F. EISENLOHR)

Carbon	2.418
Hidrogen	1.100
Oxigen carbonilic	2.211
Oxigen hidroxilic	1.525
Oxigen (în eter)	1.643
Clor	5.967
Brom	8.865
Iod	13.900
Legătura etilenică	1.733
Legătura acetilenică	2.398
Azot (amine alitice primare)	2.322
secundare	2.499
terțiare	2.840
Azot nitrilic	3.070
în imide C-N-O	3.776
în nitroarilen	7.300
în gruparea NO_2	12.110

De obicei se folosesc datele disponibile pentru 20°C și radiația D a sodiului din tabele de literatură. ($\lambda_D = 589$ nm).

Următorul tabel conține valori ale rotației specifice calculate și experimentale, precum și informații auxiliare pentru o serie de compuși optic-activi cu un singur centru de asimetrie și este luat din [5].

ROTAȚIA SPECIFICĂ A UNOR MOLECULE

Denumire compus	Formula	ρ_{g/cm^3}	$[\alpha]_{calc}$ (grade)	$[\alpha]_{exp}$ (grade)	n
Amilamina	$\begin{array}{c} C_2H_5 \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad C \\ \quad \quad \quad / \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown CH_2 - NH_2 \end{array}$	0,73839	3,6	6,86	1,412
Alcool izoamilic	$\begin{array}{c} C_2H_5 \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad C \\ \quad \quad \quad / \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown CH_2 - NH_2 \end{array}$	0,8108	4,0	5,90	1,409
Butil amina sec.	$\begin{array}{c} C_2H_5 \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad C \\ \quad \quad \quad / \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown CH_2 - NH_2 \end{array}$	0,724	7,4	7,44	1,395
Alcool butilic sec.	$\begin{array}{c} C_2H_5 \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad C \\ \quad \quad \quad / \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown CH_2 - NH_2 \end{array}$	0,808	9,3	13,9	1,397

SARCINA DE LUCRU (pentru două ședințe de laborator)

Scopul prezentei lucrări este:

1. Verificarea datelor cuprinse în tabelul 15 pentru $[\alpha]_{calc}$ (rotația specifică calculată după modelul BOYS) pe baza informațiilor selecționate din literatura și ordonarea lor logică (Lungimea cuvei este $l = 10$ cm).

2. Alcătuirea unor programe de lucru (veți face 4 programe pentru funcțiile marcate cu asterisc) în limbaj BASIC la calculatorul LASER 700, având la dispoziție prospectul calculatorului - pentru cele 3 formule cuprinse în referatul lucrării. Numai programele scrise și verificate se vor testa pe calculator.

2.5.4.10. SPECTROSCOPIA RES ÎN STUDIUL BIOMOLECULELOR

CONSIDERAȚII TEORETICE

Spectrele RES se obțin la introducerea unei probe paramagnetice într-un câmp magnetic de $H \sim 3300$ G și iradiere simultană cu ν din microunde. Semnalul

RES, ce constă în tranziții între nivelele corespunzătoare valorilor $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ale spinului electronic, apare în momentul realizării condiției de rezonanță:

$$h\nu = g\mu_B H$$

ν - frecvența de microunde

g - factor determinat experimental. care pentru e^- liber = 2,0023

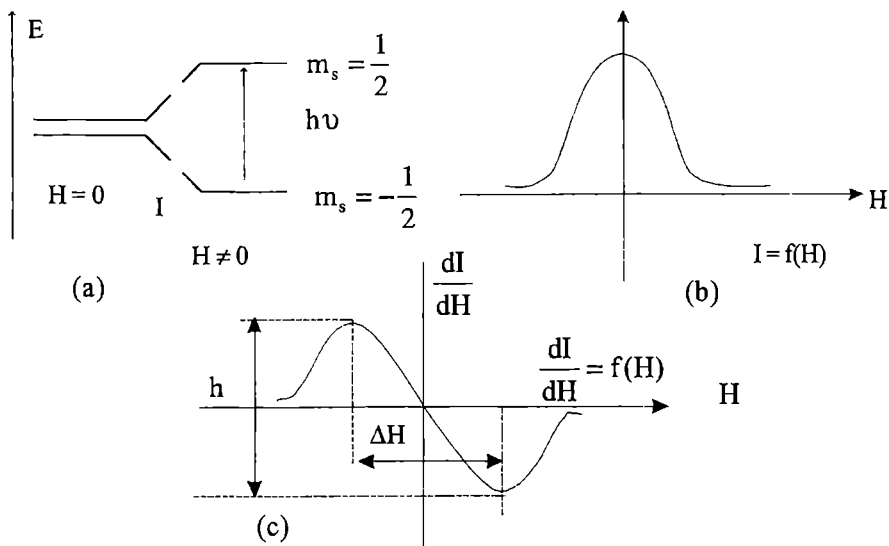


Fig. 28. a) Tranziții între nivelele spinului electronic;
 b) Reprezentarea semnalului în spectroscopia RMN;
 c) Reprezentarea semnalului în spectroscopia RES.

Dacă în moleculă sunt nuclee caracterizate de valorile numărului cuantic al spinului nuclear $I \neq 0$, poate apărea o interacție între momentul magnetic al spinului electronic și momentul magnetic al spinului nuclear = interacția hiperfină. Are loc o scindare a numărului de nivele și deci o creștere a nr. de linii din spectrul RES. Dacă sunt n nuclee echivalente cu spinul nuclear I se vor obține datorită regulii de selecție $\Delta m_l = 0$, un număr de $(2nI + 1)$ linii; la protoni

$I = 1/2$, nr. de linii = $2n \frac{1}{2} + 1$, iar intensitățile relative sunt proporționale cu coeficienții dezvoltării binomiale. Pentru atomii de azot ($I = 1$) numărul de linii devine $2n + 1$

$$H(I = \frac{1}{2})$$

$$N(I = 1)$$

TABELUL 16

n	nr. de linii (n + 1)	intensit. rel.	nr de linii (2n + 1)	intensit. rel.
1	2	1 : 1	3	1 : 1 : 1
2	3	1 : 2 : 1	5	1 : 2 : 3 : 2 : 1
3	4	1 : 3 : 3 : 1		
4	5	1 : 4 : 6 : 4 : 1		

Spectrul RES pt. interacția electronului impar cu un atom de H, respectiv de N, e dat în fig. 29 ($m_l =$ nr. cuantic ce caracterizează proiecția spinului nuclear I pe direcția câmpului magnetic).

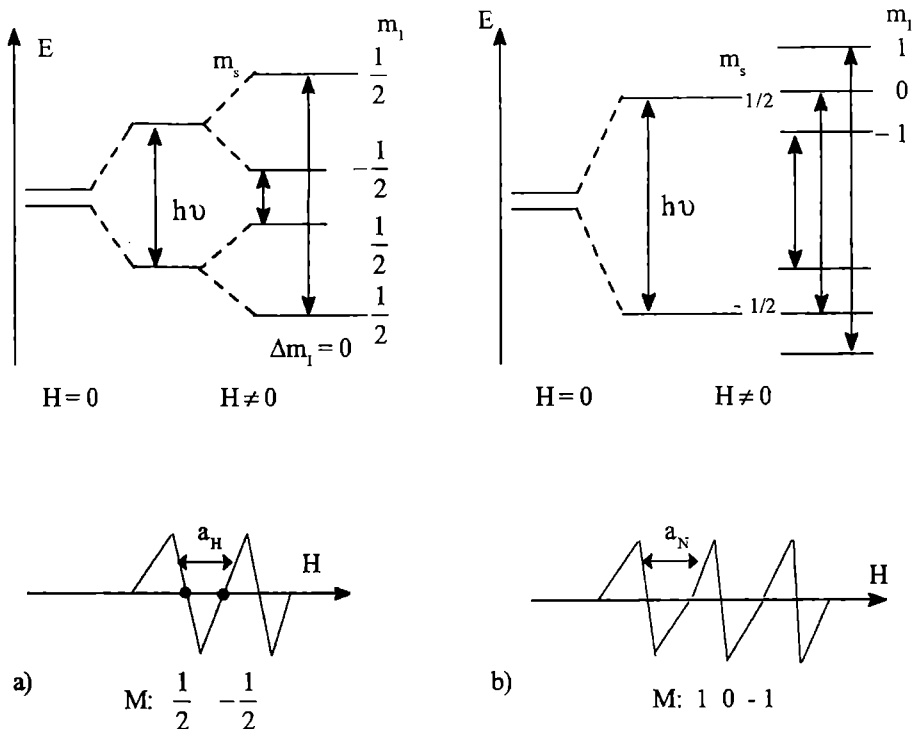


Fig. 29

Interacția hiperfină a e^- impar cu ($I = \frac{1}{2}, m_1 = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$)

a) un proton și b) un azot ($I = 1, m_1 = 1, 0, -1$).

Deasupra spectrelor sunt trecute intensitățile relative, iar sub fiecare linie din spectru, nr. cuantice corespunzătoare.

Interacția hiperfină este formată din două contribuții: o contribuție cu caracter izotrop, interacția Fermi, și o contribuție cu caracter anizotrop, datorită interacției anizotrope dipolare între momentul magnetic al spinului electronic și momentul magnetic al spinilor nucleari. Acest ultim termen depinde de orientările relative instantanee ale nucleelor, în consecință de mișcările moleculelor.

Parametrii unui semnal RES:

– poziția semnalului este dependentă de valoarea factorului g.

În medii cu caracter anizotrop, g este caracterizat de componentele g_{xx} , g_{yy} , g_{zz} ; în soluție poziția semnalului g este dată de valoarea factorului g izotrop

$$g_{120} = -\frac{1}{3}(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})$$

- *intensitatea semnalului* (h), definită ca distanța dintre maxim și minim, măsurată pe verticală.

- *lărgimea liniei* (ΔH) definită ca distanța dintre maximul și minimumul curbei derivate, măsurată pe orizontală.

ΔH se măsoară în (G) sau unități de frecvență ($\Delta\nu = \gamma \Delta H$), factorul de transformare fiind $\gamma = 2802 \cdot 10^6 \text{ Hz/G}$. Lărgimea liniei, ΔH este determinată de fenomenul de relaxare și este proporțională cu mărimea (T_2^{-1}) - timp de relaxare transversal sau timp de relaxare spin - spin.

Între intensitățile a două linii (1) și (2), h_1 , h_2 și ΔH_1 , ΔH_2 , corespunde relația:

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{\Delta H_2^2}{\Delta H_1^2} \quad \text{sau} \quad \frac{h_1}{h_2} = \left[\frac{(T_2^{-1})_2}{(T_2^{-1})_1} \right]^2$$

Studiile RES asupra biomoleculilor s-au axat pe:

1) Obținerea de informații privind efectul iradierii asupra biomoleculilor. Acestea au condus la rezultate interesante atât în ceea ce privește consecințele directe ale iradierii, cât și al transferului de energie, mecanismul radioprotecției chimice, cauzele radiosensibilității diferite, legăturile semnificative ce există între parametrii electronici ai biomoleculilor [19 - 22].

2) Studiul reactivității și al conformației biomoleculilor cu ajutorul markerilor de spin [19 - 21].

Lucrarea se înscrie în prima categorie și se referă la studiul efectelor iradierii asupra aminoacizilor.

Studiile pot fi efectuate asupra pulberilor de aminoacizi, cât și asupra monocristalelor.

Studiul pulberilor policristaline prezintă avantaje, evitând obținerea monocristalelor. Dificultăți: din cauza orientării haotice a cristalelor, anizotropia magnetică a probei poate duce la lărgirea sau deformarea liniei.

Dacă această anizotropie este de aceeași mărime sau superioară distanței dintre liniile de RES, spectrele pulberii nu pot fi rezolvate. Spectrele radicalilor liberi ai aminoacizilor iradiați au însă în majoritatea cazurilor simetrie axială. Spectrele radicalilor formați la atomul de C au în aminoacizi anizotropii de câțiva gauss, iar distanțele între linii 20 - 30 G. Așa se explică de ce majoritatea aminoacizilor iradiați prezintă spectre bine rezolvate, chiar în stare de pulbere. Aminoacizii cu S, cu anizotropie mai mare, au în stare policristalină spectre RES mai prost rezolvate.

Pe lângă anizotropia g în spectrele RES ale aminoacizilor iradiați mai joacă un rol și anizotropia structurii hiperfine. Cum această structură este caracterizată de un termen izotrop și unul anizotrop, liniile RES sunt simetrice sau nu, funcție de valorile contribuției anizotropice la structura hiperfină. În aminoacizi, aceasta din urmă nu este prea mare, și de aceea liniile RES obținute sunt, în general, simetrice.

În aminoacizii iradiați mai intervin și alți factori care îngreunează interpretarea spectrelor RES. Prezența în moleculă a altor nuclee (pe lângă p^*) cu spini nucleari mari conduce la constante de cuplaj diferite. În aminoacizii cu structuri mai complexe apar în urma iradierii 2 radicali cu spectre suprapuse și este nevoie de separarea spectrelor prin studiul dependenței de temperatură.

SARCINĂ DE LUCRU

Se studiază spectrele RES ale pulberilor iradiate de alanină (v. figura 30). S-a înregistrat pe același tip de hârtie și în aceleași condiții spectrul Mn(II) folosit ca standard (fig. 31).

MOD DE LUCRU

1. Se măsoară ct. de scindare hiperfină a (v. fig. 29).
2. Se calculează g pentru centrul spectrului studiat (de aminoacid) cunoscând valorile câmpului magnetic, ale lui g pt. liniile (3), (4) din spectrul Mn, care încadrează spectrul studiat

$$(H_3 = 3179,5G, H_4 = 3268,5G; g_3 = 2,03584, g_4 = 1,9204)$$

Se măsoară pe spectru distanța între centrul spectrului și una din liniile Mn, ΔH și se transformă în Gauss. Se calculează valorile câmpului magnetic la centrul spectrului: $H_x = H_{st} \pm \Delta H$.

Pentru calculul g se ține seama de condițiile de rezonanță, pentru radicalul studiat, notat cu x , cât și pentru Mn, notat cu st (standard)

$$\begin{aligned} h\nu &= g_x \mu_B H_x \\ h\nu &= g_{st} \mu_B H_{st} \end{aligned} \quad \longrightarrow \quad \frac{g_x}{g_{st}} = \frac{H_{st}}{H_x} \quad \Rightarrow \quad g_x$$

3. Pe baza constantelor de scindare și a valorilor factorilor g_x calculate se imaginează structura radicalilor obținuți în urma iradierii alaninei în pulberi policristaline.

0.91

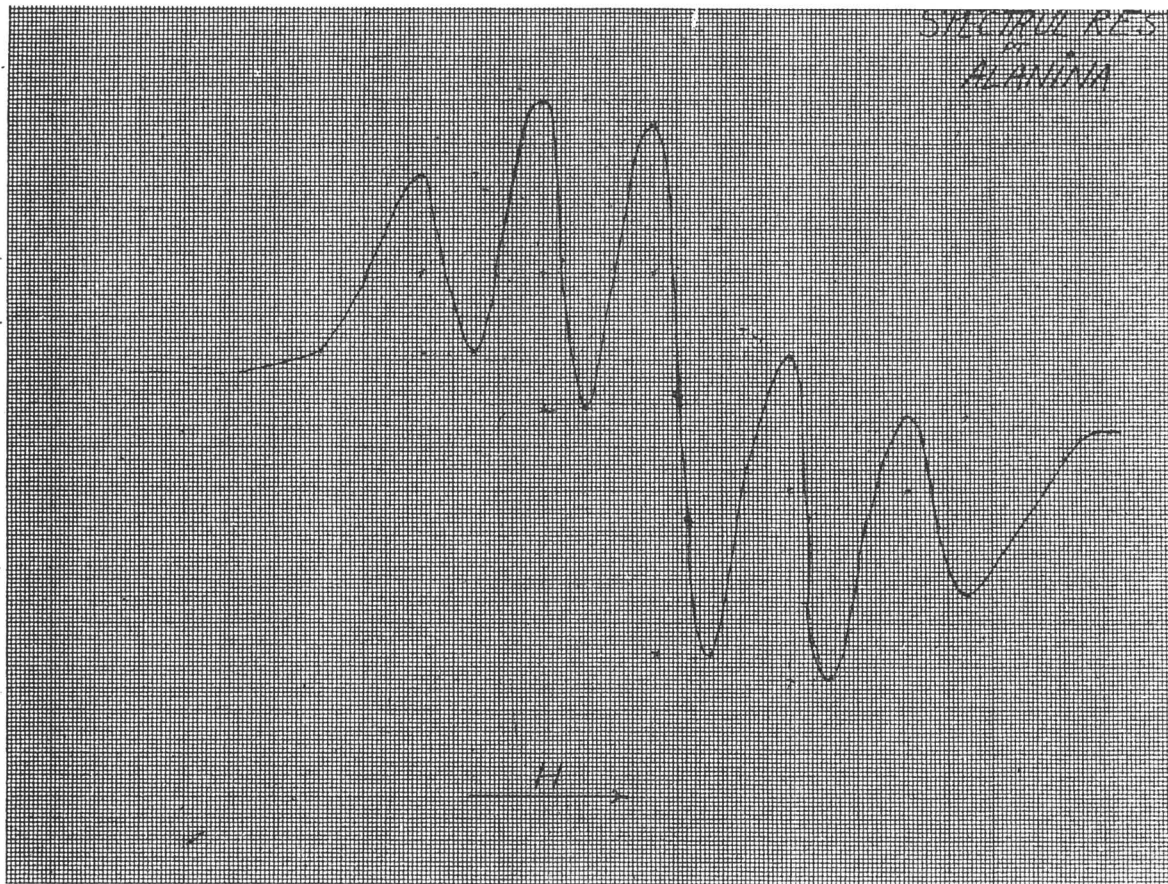
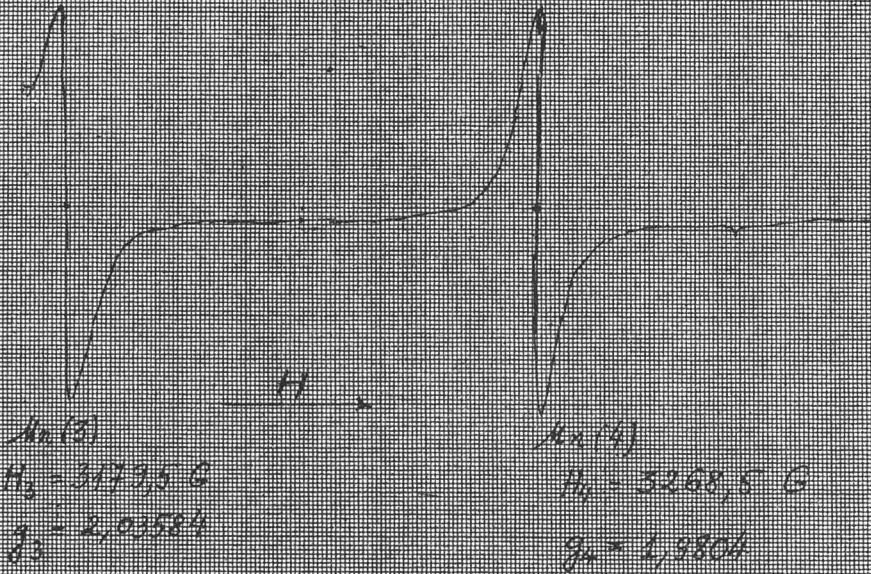


Fig. 30. Spectrul RES pentru alanină

ACT



2.5.4.11. MOLECULAR STRUCTURE DETERMINATION BY MASS SPECTRA
(MS), NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE (NMR),
INFRARED (IR) AND ULTRAVIOLETSPECTRA (UV)-
CORRELATION [10]

MASS SPECTRA recording conditions. Since most mass spectra are obtained by the separation and collection of ions formed by electron bombardment of unassociated molecules, it is important that the compound under study be introduced in the gaseous state. Gases and highly volatile lèquéels may be introduced directly to the ionization chamber from a cold reservoir incorporating a „molecular leak"; less volatile liquids and volatile solids are introduced through a heated inlet system. The problem of relatively non - volatile solids has been overcome by the introduction of a direct insertion system, whereby a probe bearing the sample is inserted right into the ionization chamber.

The mass spectrum is obtained in several ways:

(a) In the case of fixed magnetic field instruments, the ion beam is focused on a planar photographic plate; ion intensities (and hence % relative abundances) are measured by means of a microdensitometer.

(b) In the case of Nier geometry instruments, which focus on a paraboloid surface, individual ion beams are detected by an electrometer or electron multiplier and the amplified signal recorded on moving photographic paper.

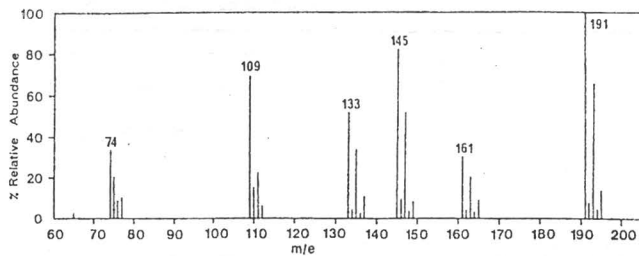
(c) More recently, signals from both types of instrument have been presented as a digitized recording on magnetic or punched tape. This permits the use of computer - print - out and computer - drawn line diagrams.

The conventional method of presenting mass spectra is to express in line - diagram form all ion intensities as a percentage of the most abundant ion (the base peak). The base peak is not always the molecular ion. By accurate mass measurements of the molecular ion, and by using the isotope masses listed below one can derive the empirical formula of a compound almost unambiguously.

Selected Isotope Masses

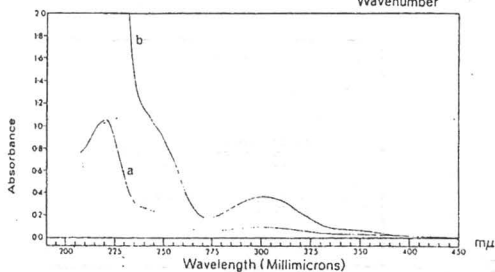
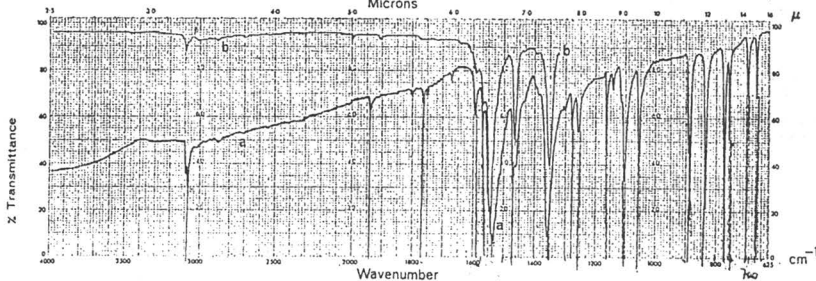
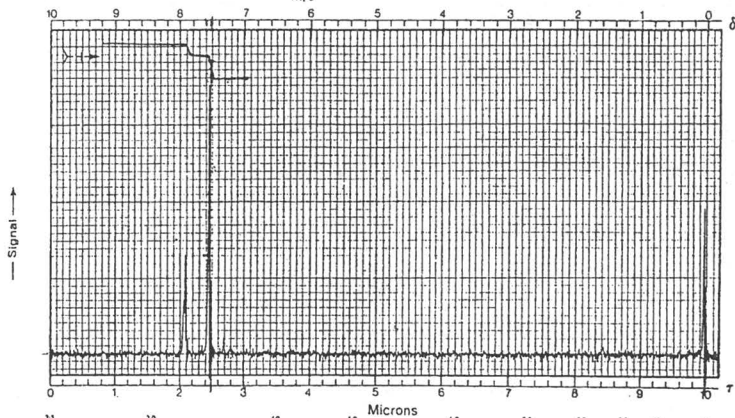
$^{12}\text{C} = 12.000000$	$^{32}\text{S} = 31.972072$
$^1\text{H} = 1.007824$	$^{35}\text{Cl} = 34.968853$
$^{14}\text{N} = 14.003074$	$^{56}\text{Fe} = 55.934932$
$^{16}\text{O} = 15.994914$	$^{79}\text{Br} = 78.91839$
$^{19}\text{F} = 18.998402$	$^{127}\text{I} = 126.90466$

PROBLEM 36



ADDITIONAL INFORMATION

Compound with molecular formula $C_8H_7NO_2Cl_2$, MS: M^+ 190.9540.



RECORDING CONDITIONS

NMR: $CDCl_3$ solution.

IR : (a) KCl disc.
(b) 4000-1200 cm^{-1} , 21.35 mg/25 ml CCl_4 , 0.1 mm.

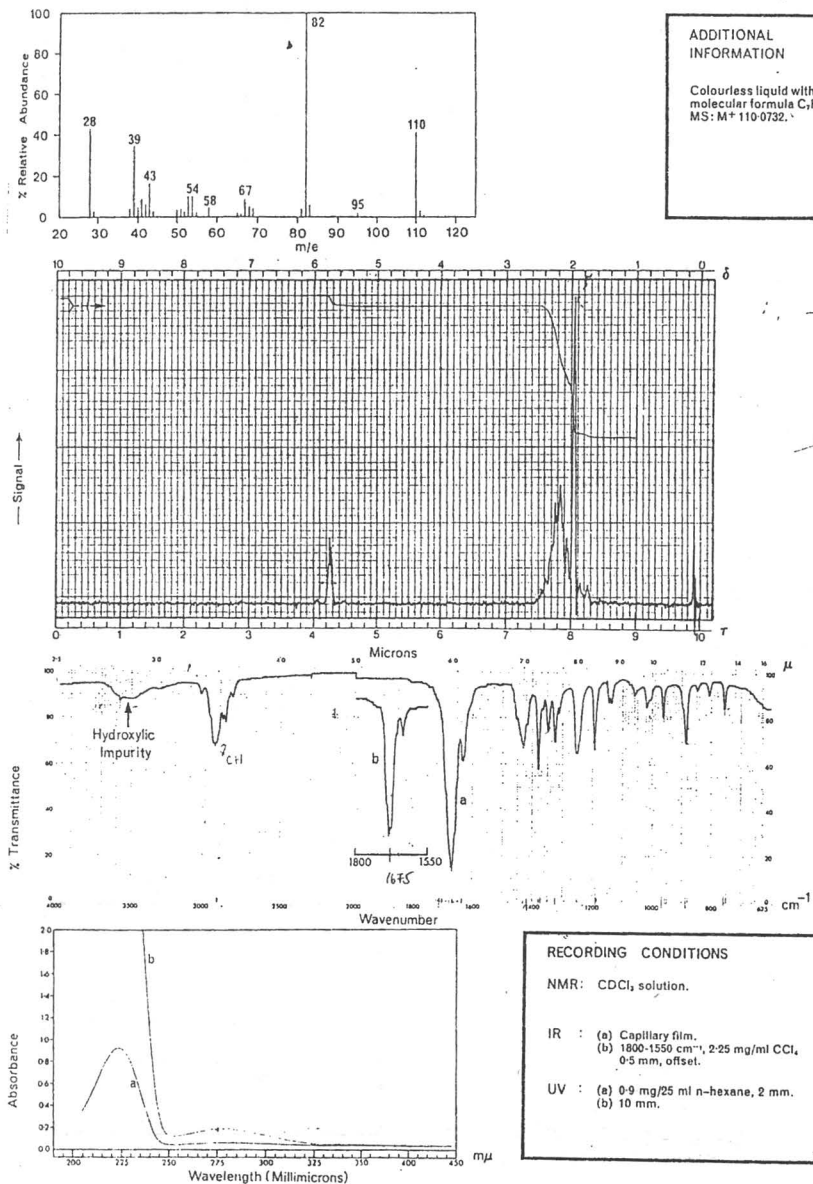
UV : (a) 1.25 mg/25 ml *n*-hexane, 2 mm.
(b) 10 mm.

Fig. 32 Problem 36

PROBLEM 37

ADDITIONAL INFORMATION

Colourless liquid with molecular formula $C_8H_{10}O$.
MS: M^+ 110.0732.



RECORDING CONDITIONS

NMR: $CDCl_3$ solution.

IR : (a) Capillary film.
(b) $1800\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$; 2.25 mg/ml CCl_4 , 0.5 mm, offset.

UV : (a) 0.9 mg/25 ml n-hexane, 2 mm.
(b) 10 mm.

Fig. 33. Problem 37

Abundances of Some Polyisotopic Elements

		%				%		
Carbon	¹² C	98 . 89		Chlorine	³⁵ Cl	75 . 4		
	¹³ C	1 . 108			³⁷ Cl	24 . 6		
Oxygen	¹⁶ O	99 . 76		Iron	⁵⁴ Fe	5 . 84		
	¹⁸ O	0 . 20			⁵⁶ Fe	91 . 68		
Sulphur	³² S	95 . 05			⁵⁷ Fe	2 . 17		
	³⁴ S	4 . 19			⁵⁸ Fe	0 . 31		
				Bromine	⁷⁹ Br	50 . 52		
					⁸¹ Br	49 . 48		

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE - recording conditions

In this set of problems only proton resonances are recorded and the scale presented is 0-10 τ , i.e. 10-0 ppm (δ) of the applied field expressed in cycles per second (cps) of the irradiating radio frequency using tetramethylsilane (TMS) as the internal reference ($\tau = 10$, $\delta = 0$ ppm).

The spectrometer operates on a radiofrequency of 60 Mc = 60 x 10⁶ cps hence 1 unit on the τ scale corresponds to a difference of 60 cps. Fortunately, most protons resonate in the region 0 - 10 τ (10 - 0 δ). However, protons situated in certain molecular environments resonate at even lower field (less than 0 τ) or higher field (> 10 τ). There are a few examples of the former case in this volume.

In Problems 38 and 53 use has made of an instrument of greater resolving (Varian HA100) which operates at an irradiating of 100 Mc (1 ppm = 100 cps).

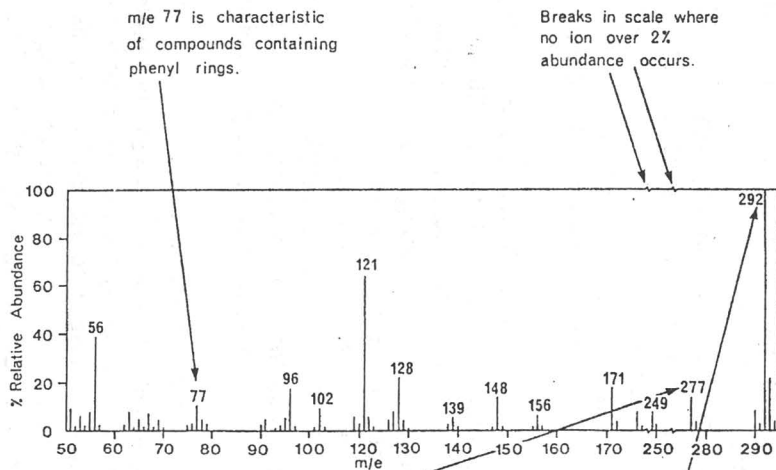
Each spectrum shown took about 6 minutes to record and the resolution is fairly typical of that used in routine sampling; higher resolution can usually be obtained by careful tuning of the spectrometer.

A very sharp signal is often followed by pen oscillation at the baseline (*ringing*), eg Problem 4. The *noise* level is typical of that experienced with normal concentrations; where there is only a small amount of sample in the tube (eg low solubility in the solvent or paucity of material) noise levels are much higher (Problem 51).

A feature shown by some spectra is the presence of spinning sidebands (ssb) which appear equidistant on either side of a genuine signal. They are often quite small but can be recognized by their equivalence in intensity and their symmetrical disposition with respect to the originating peak. Their separation from the originating line (in cps) is a measure of the spinning speed of the sample tube ([eg in Problem 52 the genuine signal is at 7.72 τ and the sidebands are at 7.4 τ and 8.0 τ corresponding to a spinning speed of about 18 cps]). Wherever there are ssb's for one peak they will also be present for other peaks, their intensity being directly proportional to the intensity of the main peak.

RECORDING CONDITIONS

Fig. 34



$(M-15)^+$
 \therefore Molecule contains one methyl group

Molecular ion, M^+ .
 This ion also happens to be the most abundant in the spectrum, i.e. the Base Peak.
 All ions are expressed in terms of % abundance of the Base Peak.

ADDITIONAL INFORMATION

Yellow orange solid containing C, H, O, and Fe.
 MS: M^+ 292-0550.

Exact mass measurement of molecular ion indicate there is only one possible molecular formula, $C_{17}H_{17}OFe$.

Insets, Offsets, and Expanded Scales

Where the normal presentation is unduly crowded, the scale has been expanded and a portion of the spectrum inserted on the chart (as in the example shown). This presentation facilitates the estimation of coupling constants.

Integration

The stepped trace superimposed on all spectra represents the electronic summation of the complete spectrum. This is recorded immediately after the main spectrum and takes about 1 minute to record. The method of proton counting is exemplified below.

Sampling Techniques

In almost all cases the compounds were examined in CDCl_3 solution and these spectra usually exhibit a small, sharp, singlet at 2.74 (CHCl_3) (e.g. in the example opposite and in Problems 31 and 50). Provided due allowance is made for this band when interpreting this region of the spectrum the 2.74 τ band can be used as an internal reference line. Occasionally, pyridine and acetone have been used when the compound is insufficiently soluble in CDCl_3 . In a typical run about 20 mg of substance was dissolved in 0.3 ml of CDCl_3 (containing a small percentage of TMS).

Incidentally, in some cases (eg Problems 8, 31, and 55) impurities were present in the TMS itself. These occur at 9.2 - 9.5 τ .

Notes

1. In some cases (eg Problem 46) a rather weak indistinct peak has been re-recorded on the same ppm scale at higher amplification gain.
2. The integration trace sometimes shows a marked „overshoot” when a very sharp signal is scanned (eg Problem 42).

INFRARED - recording conditions

Spectra were run with a Varioscript pen (0-6 mm) and Rotring black ink. Direct photographic reproduction is possible, the grid being superposed at that stage. The records sometimes show a short vertical line or spike (eg Problem 7) or a step in the trace (Problem 5) at 2000 cm^{-1} , where the changeover of gratings occurs. Similar spikes occasionally show at 2300 and 1150 cm^{-1} (Problem 8) where the filters interchange.

In some cases several runs have been made in different phases or at different concentrations and portions of the spectra inserted on to the main chart. Sometimes these portions eg $\nu(\text{CO})$ absorptions, are deliberately offset - say 200 cm^{-1} - for reasons of clarity (eg Problem 8).

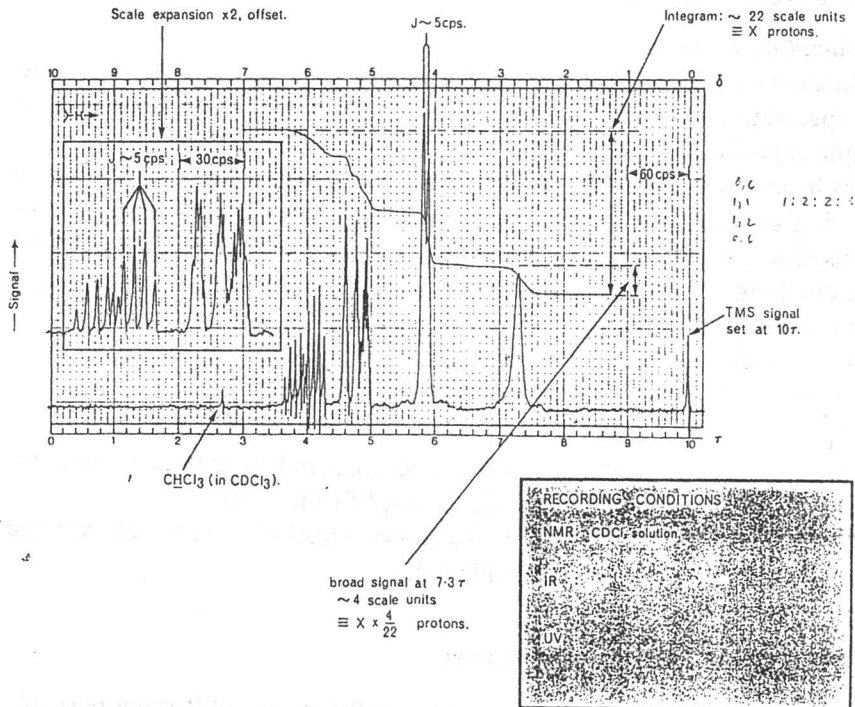


Fig. 35

Spectra have been recorded using KCl discs for some solids, liquid films for pure liquids, and solutions in carbon tetrachloride or carbon disulphide for both solids and liquids.

Nujol mulls have not been used since peaks due to $\nu(\text{CH})$ and $\delta(\text{CH})$ are thereby obscured by the absorptions of the nujol. Instead, KCl discs have been used for solid samples examined as solids. Unfortunately, in some traces, light scattering in the discs produces a sloping baseline owing to the low per cent transmission at the high frequency end (eg Problem 9). Spectra have been recorded by using a reference disc of KCl to balance that containing the sample. This sometimes results in a reverse slope effect due to grater scattering by the reference disc (eg Problem 24).

Another difficulty concerns an inverse bump or depression in the baseline near 3400 cm^{-1} (eg Problem 45 and 53) due to over-compensation by water in the reference disc. By contrast, a broad absorption band near 3400 cm^{-1} and a weaker one near 1650 cm^{-1} (eg Problem 43) are due to water in the sample disc which has been incompletely balanced by that in the reference disc.

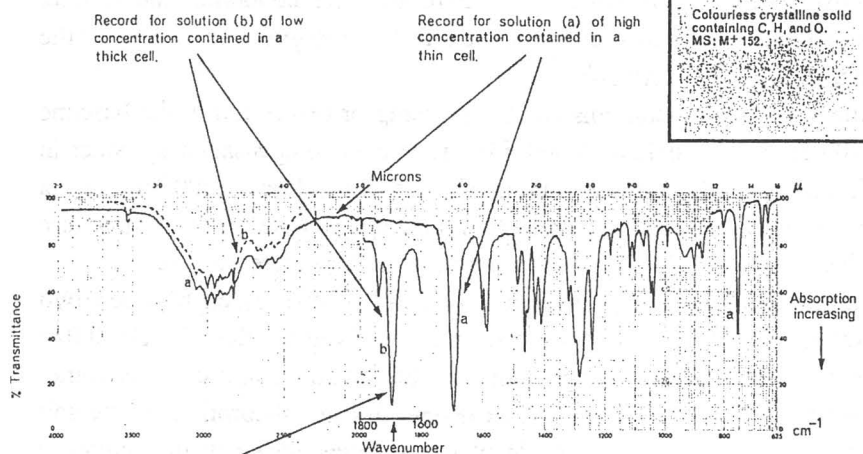
Liquids have generally been run as a thin film pressed between two salt (NaCl) plates. Thicker films were run in a fixed pathlength cell, 0.025 mm thick. In both cases, rising absorption below about 650 cm^{-1} is sometimes seen (eg Problem 1) and is occasioned by the absorption of the salt windows. A single sodium chloride plate has been placed in the reference beam to compensate partially for this effect and for light scattering.

Solution spectra have been run as follows: $4000 - 850\text{ cm}^{-1}$ in carbon tetrachloride and $850 - 625\text{ cm}^{-1}$ in carbon disulphide both in pairs of identical cells (sample beam and reference beam, 0.1 mm thick, with solvent only in the reference beam). At this thickness and over the ranges there are no regions of solvent „blank-out”. Some runs (eg Problem 2) were made in 0.5 mm thick cells and here carbon tetrachloride does absorb most of the light over the region 1600 to 1500 cm^{-1} and occasions a partial „blank-out” (incomplete and misleading response of the recorder pen).

Where only a single recording is shown the implication is that little change can be expected on examination in solution (if a disc or a film) or by further dilution (if already in solution). Occasionally, solution spectra are not available because the compound is only sparingly soluble. Concentrations and pathlengths have been given so that approximate values for the apparent molecular extinction coefficient, ϵ_a , can be derived. „Apparent”, ϵ_a , values are used rather than ϵ because intensity measurements are relatively inaccurate in the i.r. region.

ADDITIONAL INFORMATION

Colourless crystalline solid containing C, H, and O.
MS: M⁺ 152.



$\nu_{\max} = 1695 \text{ cm}^{-1}$

% Transmittance for base line = 81
 % Transmittance for peak max = 10
 \therefore Absorbance (from scale below) = $1.0 - 0.09$
 = 0.91.

$$\epsilon_a = \frac{\text{Absorbance} \times \text{Molecular Weight}}{\text{Concentration (mg/ml)} \times \text{Cell Path (cm.)}}$$

$$= \frac{0.91 \times 152}{17.2/25 \times 0.2} = 1005 \text{ l. mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

RECORDING CONDITIONS

NMR:
 IR : (a) 4000-850 cm^{-1} , 17.2 mg/ml CCl_4 ; 850-625 cm^{-1} , 14.8 mg/ml CS_2 ; 0.1 mm.
 (b) 1 in 25 dilution, 3600-2400, 2 mm;
 1800-1600 cm^{-1} , 2 mm, offset.
 UV

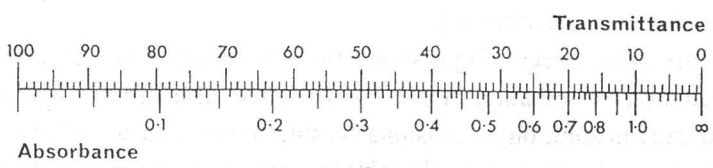


Fig. 36

Intensity data are valuable for estimating the number of functional groups involved. Spectra in solution also facilitate comparisons between samples, for the extent of intermolecular association can be controlled. Further dilutions are shown where this point requires exemplification (eg Problem 6). Optical density (or absorbance) values can be read off from the scale given on this page. In nearly all cases the same scale applies even where the peak has been offset in cm^{-1} and the baseline displaced up or down to keep it clear of the main recording (eg Problem 5).

Finally, an example of the spectral presentation is given opposite.

ULTRAVIOLET - recording conditions

Organic compounds absorb in the region 150 - 1000 $\text{m}\mu$. However, the region below 200 $\text{m}\mu$ where isolated chromophores absorb is experimentally difficult and accessible only with expensive instruments. We have quoted values below 200 $\text{m}\mu$ where possible, but usually absorption bands are referred to as „end-absorption“.

For a given compound, the wavelength position(s) of maximal absorption (λ_{max} , nm) and the molar extinction coefficient (ϵ , $\text{l, mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) at these position are the most important parameters. The solvent used in recording the spectrum should be noted since in many instances λ_{max} is solvent dependent. When applying Woodward or Scott Rules, solvent corrections must be used when the solvent is other than ethanol. In some of the simpler problems, spectra have not been recorded. Instead, we have quoted the relevant information.

The annotated spectrum, shown opposite, illustrates points to be noted. The effect of acid and/or base, if any, on the normal spectrum can be of diagnostic value in structural elucidation.

The recording of a u.v. spectrum entails preparing a solution in which the concentration is known accurately. This is essential for calculating ϵ values. The cells used are of silica (u.v. transparent) and must be cleaned thoroughly before and after use. The whole operation, including the recording of the spectrum takes about 20 minutes. The ϵ value is calculated from the equation shown; the molecular weight is obtainable either from the mass spectrum or the molecular formula, if known. In the example the band at 252 $\text{m}\mu$ has $\epsilon = 31,629$, normally taken as 31,600, ϵ values should, in practice, be calculated for all absorption bands.

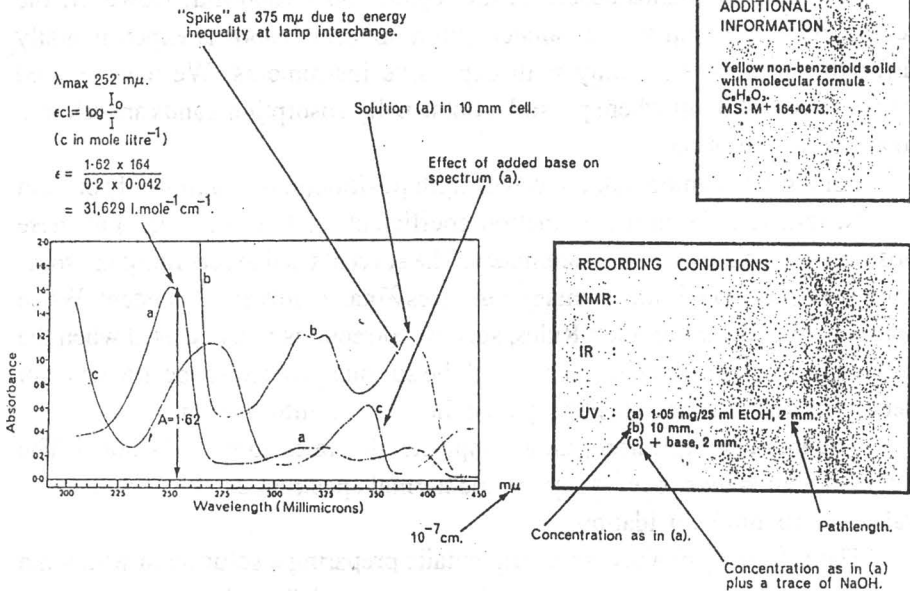


Fig. 37

2.5.5. Spectroscopia de rezonanță nucleară cuadrupolară (RNQ)

La nucleele cu formă sferică (cu valori ale spinului nuclear $I_N = 0, 1/2$) sarcina electrică poate fi considerată punctiformă. Pentru valori ale spinului nuclear $I_N \geq 1$ nucleul este asimilabil cu un elipsoid de rotație - ca urmare apare o asimetrie a sarcinii electrice. Din această cauză nucleul se comportă ca un cuadrupol electric. Cuadrupolul este caracterizat prin momentul cuadrupolar Q , măsura deviației distribuției de sarcină nucleară de la simetria sferică. Dimensionalitatea lui $[Q] = [\text{sarcina} \cdot (\text{distanța})^2]$ practic se exprimă numai în cm^2 . De exemplu la ^{35}Cl $I_N = 3/2$, $Q = -0,0810 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ [5]. Semnul minus indică faptul că axa mare a elipsoidului este perpendiculară pe momentul de spin nuclear [5, 14, 15].

În câmp electric neuniform apare o interacție între câmpul electric și cuadrupol a cărei energie depinde de constanta de cuplaj cuadrupolar definită de produsul $Q \cdot q$ unde q este gradientul câmpului electric la nucleu.

Nucleele se află de fapt în câmpul electric creat de învelișul electronic și dacă aceasta nu este de simetrie sferică apare o interacție între momentul cuadrupolar al nucleului și acest câmp electric. Energia de interacțiune cuadrupolară este cuantificată corespunzător diferitelor orientări ale nucleului, deci vor exista diferite nivele de energie.

$$E = e^2 Q \cdot q \frac{[3m_{I_N}^2 - I_N(I_N + 1)]}{4I_N(2I_N - 1)} \times \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/3}$$

unde $m_{I_N} = 2I_N + 1$ deci m_{I_N} variază de la $(-I_N \dots + I_N)$

$$\eta = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} - \frac{\partial \epsilon}{\partial y} \right) / \frac{\partial \epsilon}{\partial z} - \text{parametrul de asimetrie ce caracterizează câmpul.}$$

Reluând exemplul Cl^{35} vom observa faptul că în ionul Cl^- învelișul electric este de simetrie sferică (corespunzătoare configurației închise de gaz rar a Ar) și nu apare nici o interacție. În atomul liber de Cl^{35} sau în molecule ca Cl_2 , CH_3Cl , etc câmpul electric creat de învelișul electronic are o simetrie axială. Față de axa respectivă momentul de spin nuclear poate avea 4 orientări corespunzător valorilor lui m_I : $3/2, 1/2 - 1/2, - 3/2$.

$$\text{Pentru } m_I = \pm 3/2 \text{ rezultă } E = \frac{Qqe^2}{4}$$

Pentru $m_l = \pm 1/2$ rezultă $E = - \frac{Qqe^2}{4}$

Deci, în câmp axial nivelul cuadripolar se scindează în două nivele dublu degenerate cu $\Delta E = Qq/2$. Între aceste nivele pot avea loc tranziții prin rezonanță respectându-se regula de selecție: $\Delta m_l = \pm 1$. În cazul

nucleelor cu $I_N = 3/2$ condiția de rezonanță este $h\nu = \frac{Qq}{2}$

Dacă $I_N = 5/2$ scindarea se face în 3 nivele dublu degenerate:
 $\pm 5/2 \pm 3/2 \pm 1/2$

Toate nivelele sunt populate în condiții obișnuite.

Frecvențele de rezonanță cuadripolară sunt situate în domeniul frecvențelor radio, deci măsurătorile pot fi efectuate cu aparate asemănătoare cu cele folosite la studiul RMN [9]. Energia de radio-frecvențe este produsă prin intermediul unui oscilator într-un resonator care înconjoară proba. Frecvența acestor radiații poate fi variată în domeniul dorit și este detectată adecvat. Din această frecvență se poate determina constanta de cuplaj eqQ .

Atunci când câmpul creat de învelișul electronic nu are simetrie axială spectrele de rezonanță nucleară (cuadripolară devin mai complexe și constanta de cuplaj (eqQ) poate fi determinată numai dacă se evaluează și parametrul de asimetrie η .

Pentru o serie de nuclee interesante pentru spectroscopia RNQ se dau unele informații utile în tabelul 17.

Tabelul 17

Izotopi	Abundență naturală (%)	Spin (I_N)	Moment cuadripolar $Q \times 10^{-24} \text{ cm}^2$
^{35}Cl	75,4	3/2	$-7,89 \cdot 10^{-2}$
^{55}Mn	100	5/2	0,3
^{57}Fe	2,24	8/2	0,15 (valoare pentru starea excitată)
^{59}Co	100	7/2	0,5
^{121}Sb	57,25	5/2	-0,52
^{201}Hg	13,24	3/2	0,42

2.5.5.1. Condiții semnificative pentru studiul spectrelor RNQ

În alte cazuri trebuie să se înregistreze spectrele RNQ într-un câmp ϵ și într-un câmp magnetic slab care produce o deplasare a nivelelor energetice cuadripolare, precum și o scindare a nivelelor dublu degenerate. RNQ furnizează date privind câmpul electric în jurul nucleelor. Din spectrele RNQ se poate

deduce valoarea gradientului $q = -\frac{\partial \epsilon}{\partial z}$ unde Z este direcția în care valoarea intensității câmpului ϵ , ca și valoarea parametrului de asimetrie η este maximă.

În cazul moleculelor putem distinge factorii care influențează gradientul de câmp q . În cazul elementelor din perioadele 2, 3 în atomii liberi considerăm numai electronii din stratul de valență, așezați pe orbitel s și p. Orbitalele s au o simetrie sferică și nu influențează energia cuadripolară. Orbitalele p au o simetrie axială, electronii care ocupă aceste orbitale jucând un rol hotărâtor în determinarea lui q_{mol} . Se consideră un atom liber cu un electron p_z . Notăm cu q_{at} gradientul câmpului creat de acest electron. În legăturile $\sigma_{(p-p)}$ cu atomi de aceeași electronegativitate $q_{\text{at}} = q_{\text{mol}}$.

În legăturile σ create pe baza unor orbitale hibride o contribuție s micșorează, iar una d mărește valoarea gradientului. Polaritatea legăturii (procentul de caracter ionic) și posibilitatea formării unor legături π intervin de asemeni, astfel că:

$$q_{\text{mol}} = (1 - s + d - i - \pi)q_{\text{at}}$$

Pentru exemplificare observați următoarele date:

Specii atomice și moleculare	Cl ³⁵	BrCl	ICl	CH ₃ Cl	TiCl	KCl	RbCl	CsCl
q_{mol} (Mhz)	-109,74	-103,6	-82,5	-79,8	-55,8	-0,04	0,77	3

Măsurătorile de RNQ furnizează date despre valoarea globală a lui q_{mol} care trebuie comparată în serii sistematice pentru a obține informații de structură electronică.

Se utilizează astfel de măsurători pentru a arăta influența ionicității legăturii, a studiului caracterului legăturii Ligand- M în complecși, etc. [18].

Bersohn /14/ a calculat teoretic parametrul de asimetrie η în cazul derivaților clorurați ai benzenului conform relației:

$$\eta = \frac{3}{4} \frac{109,0}{v} \rho$$

unde ν - este frecvența RNQ în Mhz

ρ - ordinul de legătură pentru legătura C - Cl care se poate calcula prin metoda LCAOMO pentru molecule ce conțin heteroatomi ($\rho = 2 \sum C_i^2$ - unde C_i sunt coeficienți în dezvoltarea funcției de undă a moleculei în orbitale atomice)

2.5.5.2. Probleme propuse ca aplicații la studiul spectrelor de RNQ

1. Să se calculeze frecvența tranziției de rezonanță în cazul atomului de clor

2. Să se calculeze procentul de caracter ionic în cazul speciilor moleculare BrCl, ICl

3. Pentru atomul de Mn să se calculeze variația de energie la trecerea între nivelele 5/2 și 3/2.

4. Fiind date frecvențele RNQ în monoclorbenzen și 1,4 Cl₂ C₆H₄ de 34,62241 (Mhz) și 34,7754 (MHz), precum și valorile ordinului de legătură de 0,0386 și 0,03104, să se obțină valorile parametrului de asimetrie pentru acești clorbenzen - derivați.

2.5.6. Spectroscopia Mossbauer

Nucleele atomice se caracterizează printr-un sistem de nivele energetice. Tranzițiile între aceste nivele corespund spectroscopiei γ . În 1958 Mossbauer a investigat absorbția de rezonanță a radiațiilor γ de către nucleul ¹⁹¹Ir la T = 70° K. Se știe că absorbția de rezonanță se referă la o radiație pe care sistemul poate să o și emită. Lărgimea naturală a liniei de absorbție $\Delta\nu$ este în acord cu relația de incertitudine a lui Heisenberg:

$$\Delta\nu = \frac{h}{2\pi\tau} \quad \text{unde } h - \text{constanta Planck}$$

τ - timpul de viață în stare excitată

La emisia γ nucleul atomic suferă un recul la impuls: $p = h \nu_0/c$

$$E_r = h\Delta\nu_{\text{recul}} = \frac{p^2}{2m_N} = \frac{(h\nu_0)^2}{2m_N c^2}$$

unde m_N - masa nucleului

c - viteza luminii

Din această cauză benzile de absorbție și emisie ale radiației γ nu se suprapun, ca în cazul tranzițiilor electronice, ci au aspectul redat în fig. 38.

$$h \nu_{em} = h \nu_0 - h \Delta \nu_r$$

Deci

$$h \nu_{abs} = h \nu_0 + h \Delta \nu_r$$

Din calcule rezultă că:

$$\frac{\Delta \nu_{rec}}{\nu_0} \simeq 10^{-5}, 10^{-6}$$

Deci, suprapunerea între spectrul radiației emise și spectrul radiației necesare pentru excitarea absorbției va fi așa mică încât absorbția este dificil de observat. Pentru a face absorbția de rezonanță observabilă trebuie găsite niște modalități de a produce

diferența de energie între energia emisă și cea necesară pentru excitarea absorberului. Mossbauer a considerat că efectul Doppler este adecvat. Efectul Doppler constă în schimbarea frecvenței luminii absorbite sau emise în funcție de viteza mișcării de translație moleculară conform relației:

$$\delta \nu_{1/2doppler} = 2\nu_0 \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m_M C^2}}$$

unde m_M - masa moleculei

k - constanta Boltzmann

T - temperatura absolută

Prin deplasarea sursei de radiații γ sau a absorberului cu o viteză v efectul Doppler determină o deplasare în energia radiației:

$$E_d = \pm \frac{v \cdot E}{C}$$

Când sursa se mișcă către absorber valoarea lui E_d se consideră cu semnul +, în celălalt caz, este afectată de semnul -.

Pentru v adecvat se acoperă $2E$ prin valoarea lui E_d și poziția, forma și mărimea semnelor pot fi înregistrate.

Mossbauer a considerat că răcind sursa de radiații γ la 77° K va reduce efectul Doppler cauzat de agitația termică. A constatat că absorbția de rezonanță crește și că în astfel de condiții emisia și absorbția de rezonanță au loc fără recul. Energia emisă este suficientă pentru excitarea absorberului. În astfel de cazuri se observă lărgimea naturală a liniei, fără efect Doppler.

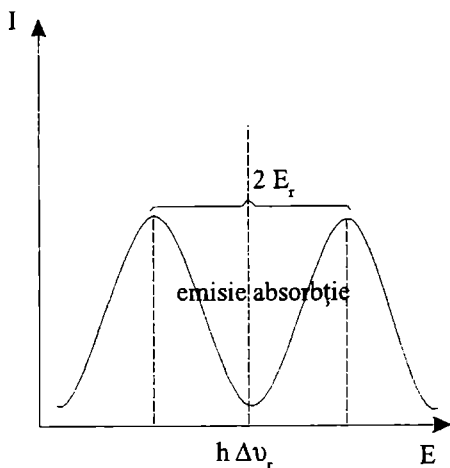


Fig. 38. Benzii de absorbție și emisie în spectroscopia γ .

Din considerente legate de probabilitatea tranziției:

$$f = e^{-\frac{\pi \langle X \rangle^2}{\lambda}}$$

unde $\langle X \rangle^2$ - media pătratică a amplitudinii vibrației rețelei atomice
 λ - lungimea de undă a radiației

se poate deduce că răcirea favorizează emisia și absorbția fără recul, prin reducerea amplitudinii nucleelor Mossbauer în rețea și deci, permite observarea absorbției de rezonanță la nucleii atomici legați în rețeaua cristalină. Impulsul de recul se comunică nu unui nucleu separat, ci întregului cristal pentru care $m_N \rightarrow \infty$. Aceasta corespunde unor energii mai mici de 150 keV, radiația este produsă în tranziția de la prima stare excitată a nucleului la starea fundamentală. Efectul Mossbauer este prezent când emisia radiației γ nu este acompaniată de o schimbare în starea fononilor din cristal. Devine posibil să se măsoare diferența de energie între 2 nuclee corespunzătorii aceluiași atom în diferite stări de legătură (înconjurări chimice) dintre care unul joacă rol de sursă și celălalt de absorber.

În fig. 39 se redă schema nivelelor de energie pentru ^{57}Fe (^{57}Co este transformat prin captură γ în ^{57}Fe).

Schema de principiu a instalației pentru obținerea spectrului Mossbauer este redată în fig. 40.

Sursa S și absorberul A trebuie să conțină nuclee Mossbauer fixate într-o formă (cristal sau rețea metalică) care asigură receptarea emisie libere și absorbției de rezonanță γ pe detector D.

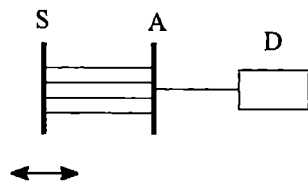
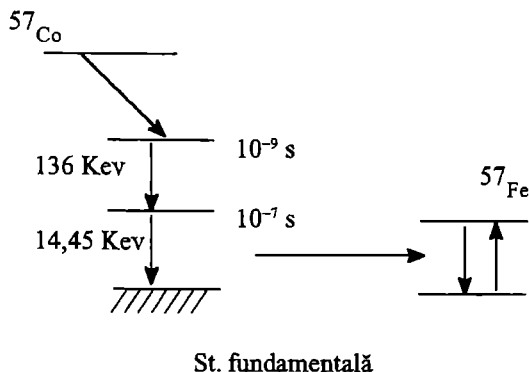


Fig. 40. Spectrometru Mossbauer.

Fig. 39. Benzi de absorbție și emisie în spectroscopia γ .

Particularitatea spectrului Mossbauer este faptul că în timp ce pe ordonată se ia intensitatea semnalului (exprimată în număr de scintilații γ înregistrat de contor) în abscisă se ia viteza de deplasare a sursei sau absorberului în mm/s și nu frecvența tranziției!

Deplasarea produsă de o variație în configurația electronică a atomului provenită din diferența între caracterul legăturilor sau stărilor de oxidare este numită deplasare izomeră sau deplasare chimică δ și este definită prin relația:

$$\delta = Kze^2 \left[\underset{\text{absorber}}{|\psi(0)|^2} - \underset{\text{sursa}}{|\psi(0)|^2} \right] \times \left[R_{\text{exc}}^2 - R_{\text{grd}}^2 \right]$$

unde K - constantă caracteristică substanței

e $|\psi_{(o)}|^2$ - densitatea de electroni S la nucleu pentru elementul cu Z dat

R_{exc} , R_{grd} - razele nucleilor în stare excitată, respectiv în stare fundamentală

Deci, deplasarea chimică în spectrul Mossbauer constă din 2 factori: primul conține numai parametrii nucleari R_{exc} , R_{grd} , celălalt este de fapt un parametru chimic, o măsură a densității de electroni la nucleu a absorberului în raport cu sursa dată, adică dă informații asupra structurii electronice, care nu pot fi obținute prin alte metode. El măsoară, chiar în compușii cu compoziție complicată, schimbările în densitatea de electroni la nucleu, de aceea este direct sensibil la orice variație în densitatea de electroni S și indirect și la variații în densitatea altor electroni (adică cei p , d , f care au densitate la nucleu zero, dar influențează prin efect de ecranare). De exemplu, procentajul de electroni care participă la legătura Fe poate fi calculat din deplasarea chimică și numărul de electroni d . Se compară valorile lui δ determinate experimental cu cele calculate pe baza noțiunii de *parțial izomer shift* a liganzilor.

Spectroscopia Mossbauer (sau de rezonanță γ) a obținut în prezent o răspândire largă, deoarece *diferența de energie între nivelele γ nucleare depinde de înconjurarea chimică*, deci de structura electronică a moleculelor. Această metodă este caracterizată de o mare sensibilitate și selectivitate și permite obținerea de informații asupra unor detalii fine de structură. Cu ajutorul spectroscopiei Mossbauer se studiază o serie de compleși sau de compuși organometalici în care intră nuclee Mossbauer [5, 15].

2.5.6.1. Probleme propuse pentru ilustrarea capitoului Spectroscopia Mossbauer

1. Revenind din stare excitată în stare fundamentală nucleul de ^{119}Sn emite un foton cu energia de 23,8 KeV. Ținând cont de relațiile date anterior să se calculeze energia de recul.

$$R: E_r = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

2. Pentru același nucleu de ^{119}Sn să se calculeze lungimea de undă a radiației

$$R: \lambda = hc/E_\gamma$$

3. Nucleul ^{119}Sn are o lărgime a liniei spectrale de $2,9 \cdot 10^{-8}$ eV. Să se calculeze timpul de viață în prima stare excitată

$$R: \zeta = \frac{h}{2\pi\Delta\nu}$$

4. Pornind de la premisa că timpul de viață în stare excitată este invers proporțional cu probabilitatea tranziției radioactive (cea neradiativă fiind neglijată) pe baza rezultatului numeric al problemei 3 să se calculeze probabilitatea tranziției radiative pentru nucleul de ^{119}Sn .

$$R: f = \frac{1}{\tau}$$

5. Să se obțină media pătratică a amplitudinii vibrației rețelei atomice de ^{119}Sn pe baza rezultatelor problemelor 2 și 4.

$$R: |x|^2 = -\frac{\ln f \cdot \lambda}{2\pi}$$

2.5.7. METODE DE STUDIU STRUCTURAL BAZATE PE FENOMENELE DE DIFRACTIE

Între materie și diversele tipuri de radiații (raze X, electroni, neutroni) există interacții care sunt însoțite de schimburi de energie în care are loc numai o împrăștiere a radiației. Radiațiile împrăștiate de molecule dau naștere la fenomene de difracție. Din studiul fenomenelor de difracție se pot determina parametrii structurali geometrici (distanțe interatomice, unghiuri de valență) caracteristici moleculelor sau ionilor moleculari complecși.

2.5.7.1. *Difracția razelor X* este dezvoltată din 1912 când tema a inițiat experiența crucială descrisă și în /5,9/. Figura de difracție obținută pe placa fotografică în această experiență era specifică cristalului care a servit ca mediu de difracție: $\text{CuSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Analiza densității de înnegrire a petelor din figură de interferență (obținută experimental) prin mijloacele opticii ondulatorii a permis descrierea structurii cristalului utilizat cu mediu de difracție. Pentru interpretarea reflecției la planele reticulare din cristal Bragg extrapolează la cristale studiul reflexiei în cazul lamelor plan-paralele ținând cont de relația:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

unde n - ordinul reflexiei

d - distanța între planele reticulare vecine

λ - lungimea de undă a radiației

θ - unghiul de reflecție al razelor X

Deoarece $\sin \theta \leq 1$ pentru producerea reflectiei selective $\lambda \leq 2d$. Razele X au într-adevăr lungimi de undă comparabile cu distanța interplane, cu distanțele interatomice în cristale.

Ținând cont și de elementele definitorii ale celor 7 sisteme cristalografice (v. tab. 18) s-a observat că pentru sistemele cristalografice de simetrie mare, cu axe ortogonale (cubic, tetragonal, ortorombic) distanța d_{hkl} între planele adiacente dintr-un set de plane-paralele (concretizată prin indicii Miller h, k, l) este dată de relația:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

Tabel 18

Elemente definitorii ale sistemelor cristalografice

Nr. crt.	Sistem cristalografic	Elemente cristalografice
1	Cubic	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ a : b : c = 1:1:1
2	Tetragonal (pătratic)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ a : b : c = 1:1:y
3	Ortorombic (rombic)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ a : b : c = x:1:y
4	Monoclinic	$\alpha + \gamma + 90^\circ \beta \neq 90^\circ$ a : b : c = x:1:y
5	Triclinic(anortic)	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ a : b : c = x:1:y
6	Hexagonal	Trei axe paralele egale, cu $<$ dintre ele de 120° a 4-a axă perpendiculară $a_1; a_2; a_3 : b = 1 : 1 : 1 : x$
7	Romboedric	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ a : b : c = 1 : 1 : 1

$$V = abc (1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$$

Difracția razelor X se produce de fapt pe electronii atomilor și astfel puterea reflectantă a unui plan reticular depinde de densitatea reticulară și în final de numărul de electroni din atomii aflați în planul respectiv. Rețeaua cristalină poate fi asimilată cu o distribuție electronică tridimensională, densitatea de

electroni fiind o funcție periodică în toate direcțiile, descriabilă cu ajutorul descompunerii în serii Fourier. Există relații între coeficienții Fourier și intensitatea razelor reflectate de diferite plane reticulare, notate prin indicii Miller (hkl). Corelarea necesită un volum mare de calcule, executate de computer până când intensitățile calculate prin încercări succesive coincid cu cele determinate experimental. Din diagramele de densitate electronică proiectate pe două fețe diferite ale celulei elementare se poate deduce structura spațială a moleculei; distanțele interatomice (distanțe între centrele de greutate ale învelișurilor electronice) unghiurile dintre valențe (poziția protonului nu se poate preciza direct în astfel de hărți pentru că protonul este lipsit de înveliș electronic).

Metoda difracției razelor X a fost aplicată cu succes în studiul structurii moleculare mari, de exemplu în studiul structurii terțiare a proteinelor.

Reluăm pentru ilustrare două exemple din /5/:

Sării acide de potasiu a acidului p-hidroxibenzoic i se atribuie formula KH (C₇H₅O₃)₂ cu M = 314,3. Această substanță cristalizează în sistemul monoclinic și s-au determinat a = 16,4 Å; b = 3,82 Å și c = 11,3 Å; ρ = 92,5° iar V = 700 Å³, ρ = 1,55 g/cm³. Aplicând identitatea N_A ρ V = nM se obține N_A ρ V = 660. Deci, cristalul conține 2 molecule. Dar 2 x 314,3 < 660. Se ajunge la concluzia că sarea respectivă este hidratată cu un mol H₂O. Pentru formula KH(C₇H₅O₃)₂ • H₂O (diferența între 660 și 664 este nesemnificativă) se obține un rezultat de încredere.

În cazul acidului stearic pe baza datelor: a = 9,5 Å, b = 4,9 Å, c = 51 Å se poate concluziona că moleculele de acid sunt orientate de-a lungul direcției c formând dimeri, legați prin punți de hidrogen între grupele carboxilice.

2.5.7.2. *Difracția electronilor* este, de asemeni, utilizată pentru descrierea aranjamentului atomilor în molecule. Față de difracția razelor X apar următoarele avantaje: fascicolele de electroni pot fi obținute la intensități mari (se scurtează timpul de expunere al materialelor fotografice), cu lungimi de undă convenabil variate prin baleierea potențialului de accelerare ($\Delta V > 50 \cdot z^2$ volți).

Razele de electroni sunt mult mai puternic absorbite în sistemul de lucru, ceea ce necesită lucrul în vid înaintat, în studiul substanțelor nevolatile și limitează aplicabilitatea doar la structura filmelor subțiri. În studiul gazelor se ține seama de faptul că particulele la care are loc difracția au un potențial care se comportă față de fasciculul de electroni asemeni unui obstacol. Se determină amplitudinea fascicolului difractat, respectiv intensitatea lui I_s sub un anumit unghi, ajungând pentru moleculele poliatomice la relații de tipul:

$$\frac{J_s}{J_0} = \frac{6\pi^4 m^2 e^4}{R^2 h^2 \mu'^4} \sum_{d,k} (Z_j - f_j)(Z_k - f_k) \frac{\sin \mu' r_{jk}}{\mu' r_{jk}}$$

unde R - distanța față de centrul de difracție

$$\mu' = 4\pi \sin \frac{\theta}{2} = 4\pi \frac{mv}{h} \sin \frac{\theta}{2}$$

$$f_{jk} = 4\pi \int_0^\infty \rho r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dv \longrightarrow \text{factor atomic } \mu = \frac{4\pi \sin \theta / 2}{\lambda}$$

Reiese că factorii atomici ai diferitelor elemente depind de funcția $\sin \theta / 2 / \lambda$. De obicei, curbele experimentale reprezintă o funcție de parametrul μ' .

Pentru ilustrare se reia din /5/ analiza moleculei de aldehydă formică realizată în 1939 de Stevenson, Lu Valle și Schömaker. Aceștia lucrând cu un jet de vapori de CH_2O și la presiune joasă au obținut curba din figura 41 care reprezintă 5 maxime și 5 minime pentru $3,5 < \mu' < 27,5 \text{ \AA}$.

În cazul acestei molecule numărul parametrilor de determinat este: $3n-6 = 3 \cdot 4 - 6 = 6$. Dar pe baza considerațiilor de simetrie, molecula aparținând grupului C_{2v} , pentru descrierea ei sunt necesari doar trei parametri: lungimea legăturilor C-O, C-H și unghiul H-C-H.

Pentru verificarea curbei experimentale $I = f(\mu')$ s-a calculat curba de difracție pentru o moleculă biatomică cu $d_{\text{C-O}} = 1,20 \text{ \AA}$. Au apărut 5 maxime pentru valori ale lui μ' concordante cu cele observate. Luând în considerare valorile celor două momente de inerție deduse din spectrul de rotație, structura moleculei de forma aldehydă a fost rezolvată obținând pentru $d_{\text{C-H}} = 1,09 \text{ \AA}$ și pentru unghiul H-C-H valoarea de 120° în concordanță cu hibridizarea sp^2 a

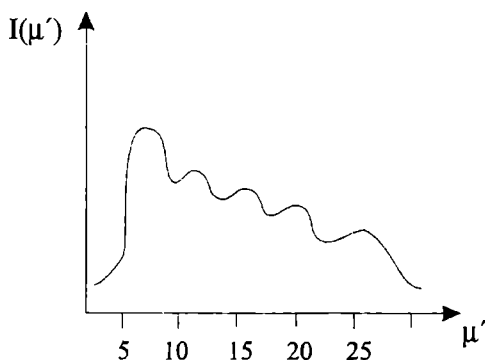


Fig. 41. Spectrul de difracție al electronilor la CH_2O [5].

atomului de carbon. În etapa finală a metodei încercărilor succesive cei trei parametri sunt introduși în ecuația intensității pentru molecule poliatomice pentru a calcula curba de difracție experimentală.

În analiza moleculei de CCl_4 prin aceeași metodă se face inițial o simplificare drastică /5/. În loc de $9(= 3n-6)$ parametri (4 distanțe C-Cl și 5 unghiuri Cl-C-Cl ținând seama de configurația tetraedrică a moleculei se poate folosi un singur parametru $d_{\text{C-Cl}}$ sau $d_{\text{Cl..Cl}} (= \sqrt{\frac{8}{3}} d_{\text{C-Cl}})$. Luând $d_{\text{C-Cl}} = 1,76 \text{ \AA}$, rezultă $d_{\text{Cl-Cl}} = 2,876 \text{ \AA}$. Introducând această valoare în relația J_s/J_0 se obține o curbă cu minime și maxime în bună concordanță cu cea obținută experimental, ceea ce confirmă modelul tetraedric al moleculei și lungimea legăturii C-Cl, aleasă ca parametru experimental.

2.5.7.3. *Difracția neutronilor* a fost sugerată și experimentată pentru studiul cristalelor în 1936, însă costul utilizării fasciculelor de neutroni provenite de la reactoarele nucleare este și azi limitativ pentru răspândirea metodei. Monocromatizarea neutronilor se face prin reflexia pe un monocristal. Detectarea neutronilor difuzați se face cu ajutorul contoarelor de neutroni.

Difracția neutronilor are loc după legi total diferite de cele ale fotonilor X și ale electronilor. Ea are două aspecte: difracția nucleară și difracția magnetică. În cazul difracției nucleare factorul atomic de împrăștiere nu variază sensibil cu Z și masa nucleului și nu depinde de unghiul Bragg. Aceasta duce la concluzia că nu există restricții privind natura compușilor accesibili studiului difracției cu neutroni, putându-se determina poziția atomilor de H din moleculă și, în general, a elementelor ușoare. Metoda difracției neutronilor completează deci rezultatele furnizate de difracția razelor X. Difracția magnetică este cauzată de interacțiunea între momentul magnetic al neutronului și cel al particulelor din nodurile rețelei cristaline și devine semnificativă în cazul substanțelor fero, feri și antiferomagnetice.

2.5.7.4. *Importanța metodelor de difracție pentru caracterizarea configurației geometrice a moleculelor*

Dezvoltarea metodelor de difracție a permis stabilirea structurii spațiale a moleculelor, aranjamentul atomilor din moleculă, determinarea distanțelor interatomice și unghiurilor de valență, atât pentru molecule simple, cât și pentru macromolecule.

Generalizând rezultatele se evidențiază că lungimea legăturii depinde numai de partenerii de legătură și tipul de legătură. Dacă atomii sunt legați prin legături σ lungimea legăturii este suma unor contribuții din partea ambilor atomi, contribuții numite „*raze covalente*”.

Razele covalente sunt mărimi tabelate /2,5/. Lungimea legăturii este afectată și de tipul hibridizării partenerilor de legătură. Astfel, odată cu creșterea contribuției S în cazul legăturii C-H în moleculele de etan (h_{sp^2} pentru carbon) etenă (h_{sp^2} pentru C) acetilenă (h_{sp} pentru C) lungimea legăturii respective descrește în aceeași serie: 1,094 Å, 1,079 Å, 1,054 Å.

Aditivitatea razelor covalente se respectă numai dacă se formează legături pur covalente. Dacă atomii se deosebesc mult ca electronegativitate, legătura capătă un pronunțat caracter ionic și lungimea ei scade. De exemplu în combinațiile MeX_3 $r(Me-X)$ verifică relația empirică a lui Schömaker și Stevenson /5/:

$$r(Me-X) = rMe + rX - C(\chi_{Me} - \chi_X)$$

unde rMe , rX - sunt razele covalente

χ_{Me} , χ_X - electronegativitatea atomilor Me și X (-halogen)

C - parametru empiric cu valoarea 0,08 Å pentru legătura Me-F și respectiv 0,04 Å pentru celelalte legături Me-X

Această relație se utilizează pentru determinarea electronegativității unui atom din date structurale.

Razele covalente semnifică deci distanțele minime la care se pot apropia învelișurile electronice ale atomilor în condițiile formării legăturilor covalente.

Pentru a obține o imagine mai clară despre molecule este necesar cunoașterea distanței la care se poate apropia o moleculă de nucleul unui atom angajat în legături chimice în cadrul altei molecule. Și acest gen de informații poate fi obținut prin metode de difracție. De exemplu, din date roentgenografice rezultă toate distanțele interatomice din rețeaua studiată, indiferent că atomii sunt legați covalent, sau nelegați, între ei acționând doar forțe van der Waals. Presupunând și în această ultimă situație respectarea aditivității pot fi obținute contribuțiile fiecărui atom la distanțele interatomice pentru atomi nelegați - numite *raze van der Waals*.

Razele van der Waals sunt cu aproximativ 0,8 Å mai mari decât razele covalente (v.tab. 19).

Tabel 19.

Raze covalente și raze Van der Waals pentru o serie de atomi /3,5/

	Raza covalentă (Å)	Raza Van der Waals (Å)
H	0,31	1,2
C	0,77	
N	0,70	1,5
O	0,66	1,4
S	1,04	1,85
F	0,64	1,35
Cl	0,99	1,80

Regularități asemănătoare celor amintite în cazul datelor privind distanțele interatomice au fost obținute din studiul metodelor de difracție și pentru unghiurile de valență. Astfel unghiurile de valență X-Mc-X din combinațiile MeX_3 cresc de la F→I și descresc de la N→Sb. Unghiul X-M-X are valoarea maximă în combinația NCl_3 și minimă la SbF_3 [5].

Formarea compușilor OPX_3 și SPX_3 este însoțită de scurtarea legăturii P-X (cu peste 0,07 Å - mai puțin decât suma razelor covalente) și creșterea unghiului X-P-X. Atomul de oxigen produce efecte mai mari decât cel de sulf [5, 16, 17, 18].

Pe baza razelor covalente, a celor van der Waals, precum și a valorii unghiurilor de valență se confecționează modele geometrice ale moleculelor în care atomii componenți se figurează prin calote sferice.

În prezent, băncile de date ale rețelelor de calculatoare stochează imaginile unor modele care pot fi foarte utile pentru înțelegerea unor particularități structurale și chiar pentru aprofundarea problemelor de reactivitate chimică. Aceste „modele” pot furniza informații în special despre impedimentele sferice, cauzate de dimensiunile sferelor van der Waals. Majoritatea moleculelor nu au o structură spațială rigidă existând posibilitatea de rotație internă a unor grupe în jurul legăturilor, fapt ce conduce la relații $E_t - \theta$ (unghiul de torsiune). Această rotație internă este însă dependentă de temperatură. La temperaturi joase moleculele adoptă conformațiile cele mai stabile, separate prin bariere de potențial de conformațiile de energie ridicată (acestea vor fi excitate doar la creșterea temperaturii). Determinările de difracție dau informații despre conformațiile stabile, existența celorlalte a fost dedusă prin calcul, sau cu ajutorul metodelor spectroscopice [19-22].

De exemplu, bariera de energie între conformația eclipsată (de energie mai înaltă) și conformația intercalată (de energie joasă, sesizabilă în experiențele de difracție a neutronilor) este 0,125 eV (= 2,9 kcal/mol sau 0,54 J/mol) la C_2H_6 [21].

2.5.7.5. RIDICAREA CARACTERISTICII ROENTGENOGRAFICE PENTRU O SUBSTANȚĂ ORGANICĂ

CONSIDERAȚII GENERALE

Metodele roentgenografice permit obținerea unor informații despre corpurile cristaline. Principiul fundamental pe care s-a bazat analiza cristalelor ionice a fost cel al compacității maxime.

În cazul substanțelor organice al căror studiu a început după 1940 s-a considerat că principiul împachetării și al compacității maxime este de asemeni aplicabil [16].

Din studiul acestor substanțe s-a stabilit că:

1. Există constante aplicabile pentru toate moleculele (razele intermoleculare ale atomilor substanțelor organice)
2. Toate moleculele în cristal se ating unele de altele
3. Moleculele în cristal se dispun astfel ca volumul cavităților să fie minim apărând cea mai densă aranjare
4. Cristalele organice sunt sisteme de straturi împachetate cel mai compact. Moleculele în aceste straturi au cifre de coordinație 6. Pentru împachetarea tridimensională apare numărul de coordinație 12 (în cazuri rare 10, 14) [16-18].

Aceste propoziții fundamentale stau la baza analizei roentgeno-structurale cu ajutorul căreia s-a stabilit că în toate combinațiile alifatiche atomii de carbon se dispun într-un lanț, în zig-zag cu distanțele date în tabelul 20 și cu păstrarea $< 109,5^\circ$.

Tabelul 20.

Distanțe interatomice în moleculele unor clase de combinații organice

Combinația	Tipul de legătură	Lungimea legăturilor în Å
Combinații saturate	C-C	1,59
	C-H	1,09
Combinații nesaturate	C=C	1,34
Combinații aromatice	C=C	1,41
Sulfuri	C-S	1,82
Eteri	C-O	1,42
Aldehyde, cetone	C=O	1,20

Moleculele în cristal sunt implicate în vibrații termice. Pentru structurile aromatice este caracteristică forma plană a moleculei și distanțe intermediare. Combinațiile cu heteroatomi se încadrează după caz, în cele 2 categorii.

Legătura de H, posibilă în prezența atomilor cu electronegativități mari: F, O, N provoacă micșorarea distanțelor între atomii indicați și grupa HCH. Legătura de H intermoleculară duce la formarea unor molecule gigant care cuprind o mare parte din cristal.

În cazul alcoolilor se formează, de exemplu, 2 rețele bidimensionale infinite și la scăderea temperaturii, pentru alcoolii cu nr. mic de atomi se trece într-o structură sticloasă. În majoritatea cazurilor compușii heteroorganici formează pulberi microcristaline. În acest caz, ca metodă de analiză structurală roentgenografică, se utilizează metoda Debye-Scherrer. În acest caz cristalul este folosit ca o rețea naturală de difracție. Pe o placă policristalină, conținând 10^7 cristale mici, se dirijează fascicolul monocromatic de raze X. Printre cristalele dispuse haotic totdeauna se găsesc câteva care dau aceleași unghiuri de reflecție

θ . Captarea razelor X difuzate într-o suprafață conică de 4θ se face pe film roentgen (roentgenograma) sau cu ajutorul contorului Geiger (difractograma)

Fie: θ - unghiurile de reflexie (v. Anexa I A₆)

λ - lungimea de undă

d - distanța între planurile reflectante

n - ordinul de reflecție

Se respectă relația Bragg:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Datele experimentale sunt unghiurile de reflexie θ și intensitățile relative ale liniilor (adică raportul intensității I' a liniei date la intensitatea I_{\max} a liniei

de intensitate maximă $I = \frac{I'}{I_{\max}}$).

Valorile calculate ale distanței între planurile d/n și ale lui I permit să obținem o serie de informații importante despre substanța studiată. În studiul substanțelor cu cristale de simetrie înaltă (de ex. sist.cubic), metoda Debye-Scherer permite determinarea parametrilor a, b, c și tipului rețelei Bravais, adică o analiză structurală completă.

Metoda Debye-Scherer se utilizează în analiza de fază pentru identificarea substanțelor deoarece roentgenograma reprezintă o caracteristică specifică a fazei cristaline date. Mărimile distanțelor dintre planuri pot fi măsurate cu precizie înaltă și reprezintă un mod eficient de definire a substanței studiate. Metoda Debye-Scherer permite distingerea între structura amorfă sau cristalină a probei [17].

SARCINĂ DE LUCRU

În această lucrare, pe baza difractogramei date pentru β -naftilamină, se obține caracteristica roentgenografică a substanței studiate. Se vor corela noțiunile din partea teoretică a referatului cu cele ce urmează privind prelucrarea difractogramei.

MODUL DE LUCRU

1. Probele pentru studiul roentgenografic s-au pregătit în modul următor. Substanța se mojarază în mojar de agat până ce mărimea particulelor ajunge la câțiva microni și s-a transferat pe o placă de sticlă plană având grijă ca în cursul operației de mojarare (măcinare) să nu apară topirea deoarece după solidificare pot apărea alte modificări cristaline. Alegerea suportului de sticlă se bazează pe faptul că sticla este amorfă, cu un fond semnificativ de împrăștiere a razelor roentgen numai în domeniul unghiurilor mici ($2\theta \leq 1$). Apoi pulberea se supune

la o presiune de 5-7 kgf/cm² până se obține o probă plană de grosime 0,2-0,3 mm și suprafața de 1 cm².

2. Difractograma substanței studiate este obținută la un difractometru Y PC-50 cu un tub de tip 0,3Á C B 3 cu anticatod de Me, radiația caracteristică a căruia are $\lambda = 1,936 \text{ \AA}$. Pentru micșorarea fondului și îndepărtarea liniei K_{β} a radiației caracteristice s-a utilizat un filtru de mangan. Înscrierea spectrului s-a făcut cu o viteză de 2 respectiv 4 grad/min. Eroarea în determinarea distanțelor dintre planuri nu depășește în medie 0,5%. Pentru micșorarea erorii la citirea unghiului de reflexie, legată de mișcarea inegală a hârtiei la aparat, s-a montat un contor care dă repere la fiecare 2° de rotire a contorului Geiger.

Difractogramele sunt date astfel:

În abscisă unghiurile de reflexie 2θ în grade. Ținând cont de particularitățile de construcție ale difractometrului respectiv, la valorile citite ale unghiurilor de reflexie se adaugă 24' (deci de fapt reperul 5° corespunde la 5°24').

3. Prelucrarea difractogramei:

Difractograma obținută în modul descris anterior reprezintă o curbă cu un număr determinat de pikuri și are o linie neregulată de fond care se datorește difuziei razelor X de către substanță și suport (v. fig. 42).

Alegerea originii pentru citirea lui θ (originea înregistrării) este determinată de mărimea celei mai mari distanțe între planuri în cristalele substanței studiate. Caracterizarea roentgen a unei substanțe policristaline constă în măsurarea \angle de reflexie și a intensității relative ale picurilor difractogramei. Precizia de citire a \angle în funcție de viteza de înregistrare a fost de 2-3°. Pentru determinarea intensității relative se alege o scară de 1-100 (de obicei se întrebuintează o scară de 1-10). Aceasta este legat de faptul că în combinațiile organice adesea se întâlnesc linii cu intensități mari și linii foarte slabe și atunci scara de 100 permite luarea în considerare a mai multor linii slabe. Ca măsură a intransității se ia mărimea intensității la maximul picului (mai riguroasă ar fi aprecierea suprafeței, dar ținând cont de numărul mare de picuri și suprapunerea unora, aceasta ar necesita întâi determinarea suprafeței pikurilor care se suprapun - o operație delicată).

După determinarea intensităților relative se determină unghiurile de reflexie θ la care se aduc corecții în funcție de substanța etalon (+ 24').

După aceea, după formula Bragg se face determinarea distanțelor interplane d/n . Se va realiza tabelul în care se arată distanțele interplane și intensitățile. În studiul substanțelor simple astfel de tabel este *caracteristica roentgenografică* care depinde de structura cristalină a substanțelor, care se compară cu tabelul privind această caracteristică, aflat la asistentul care conduce lucrările de laborator.

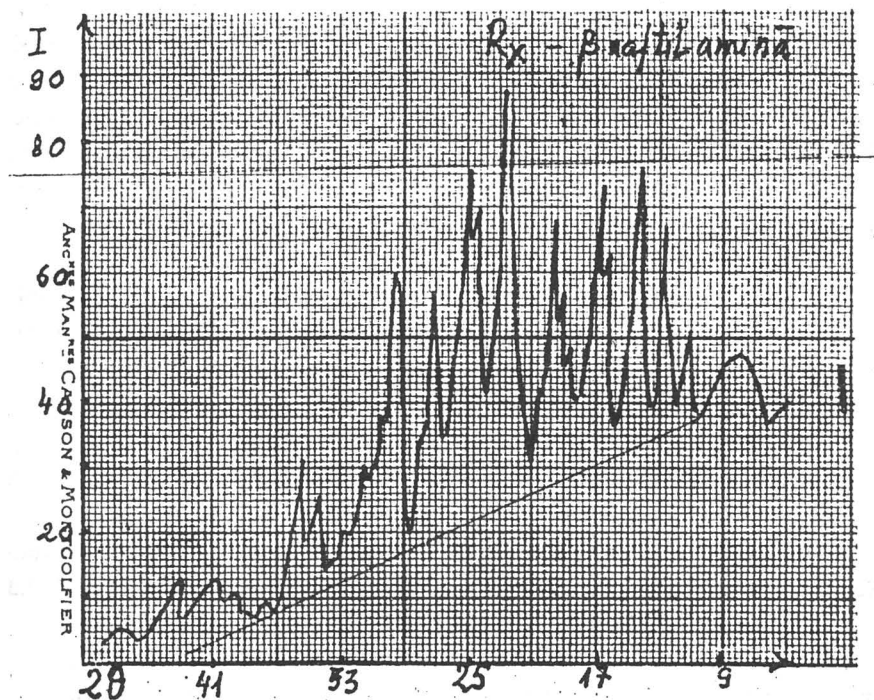


Fig. 42. Spectrul de raze X la β -naftil-amină

ANEXA 1 DIFFERENT TABLES
CHARACTER TABLES

I: Groups C_3 , C_4 and C_6 ($n = 2, 3, 4, 5, 6$)

C_3	E	σ_2				
A	1	1	$T_x; T_y; R_z$	$x^2; y^2; z^2; xy$		
A''	1	-1	$T_x'; R_x'; R_y'$	$xz; yz$		
C_4	E	i				
A_1	1	1	$R_x; R_y; R_z$	$x^2 + y^2; z^2; xy$		
A_0	1	-1	$T_x; T_y; T_z$	$xz; yz$		
C_2	E	C_2				
A	1	1	$T_x; R_z$	$x^2; y^2; z^2; xy$		
B	1	-1	$T_x; T_y; R_x; R_y$	$xz; yz$		
C_3	E	C_3	C_3^2			$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A'	1	1	1	$T_z; R_2$		$x^2 + y^2; z^2$
E	$\left\{ \begin{array}{ccc} 1 & e & e^* \\ 2 & e^* & e \end{array} \right\}$			$(T_x; T_y); (R_x; R_y)$		$(x^2 - y^2, xy); (xz, yz)$
C_4	E	C_4	C_5	C_4^3		
A	1	1	1	1	$T_x; R_2$	
B	1	-1	1	-1	$x^2 + y^2; z^2$	
E	$\left\{ \begin{array}{ccc} 1 & i & -1 \\ 1 & -i & -1 \end{array} \right\}$	-1	-1	-1	$x^2 - y^2; xy$	
E	$\left\{ \begin{array}{ccc} 1 & i & -1 \\ 1 & -i & -1 \end{array} \right\}$			$(T_x; T_y); (R_x; R_y)$		(xz, yz)
C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	1	1	$T_x; R_2$
E_1	$\left\{ \begin{array}{ccccc} 1 & e & e^2 & e^{2*} & e^* \\ 1 & e^* & e^{2*} & e^2 & e \end{array} \right\}$			$(T_x; T_y) (R_x; R_y)$		$x^2; y^2; z^2$
E_2	$\left\{ \begin{array}{ccccc} 1 & e^* & e^* & e & e^{2*} \\ 1 & e^{2*} & e & e^* & e^2 \end{array} \right\}$			$(T_x; T_y) (R_x; R_y)$		(xz, yz)
E_2	$\left\{ \begin{array}{ccccc} 1 & e^* & e^* & e & e^{2*} \\ 1 & e^{2*} & e & e^* & e^2 \end{array} \right\}$			$(T_x; T_y) (R_x; R_y)$		$(x^2 - y^2 xy);$
C_6	E	C_2	C_2^2	S_2	S_3^5	$\varepsilon = \exp(2\pi i/6)$
A'	1	1	1	1	1	$T_x; R_2$
B	1	-1	1	-1	1	$x^2; y^2; z^2$
E_1	$\left\{ \begin{array}{ccccc} 1 & e & -e^* & -1 & -e & e^* \\ 1 & e^* & -e & -1 & -e^* & e \end{array} \right\}$			$(T_x; T_y) (R_x; R_y)$		(xz, yz)
E_2	$\left\{ \begin{array}{ccccc} 1 & -e & -e & 1 & -e^* & -e^* \\ 1 & -e^* & -e^* & 1 & -e & -e^* \end{array} \right\}$			$(T_x; T_y) (R_x; R_y)$		$(x^2 - y^2 xy);$

II: Groups \mathcal{D}_n ($n = 2, 3, 4, 5, 6$)

$\mathcal{D}_2 = \mathcal{V}$	E	$C_2(z)C_2(y)C_2(x)$					
A	1	1	1	1		$x^2; y^2; z^2$	
B_1	1	1	-1	-1	$T_z; R_z$	xy	
B_2	1	-1	1	-1	$T_y; R_y$	xz	
B_3	1	-1	-1	1	$T_x; R_x$	yz	

\mathcal{D}_3	E	$2C_2$	$3C_2$			
A_1	1	1	1			$x^2 + y^2; z^2$
A_2	1	1	-1	$T_z; R_z$		
E	2	-1	0	$T_y; R_y; T_x; R_x$		$(x^2 - y^2, xy); (xz, yz)$

\mathcal{D}_4	E	$2C_2$	C_2	$2C'_2$	$2C'_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2; y^2; z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
B_1	1	-1	1	1	-1	$T_z; R_z$	$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(T_x; T_y); (R_x; R_y)$	(xz, yz)

\mathcal{D}_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C'_2$		
A_1	1	1	1	1		$x^2 + y^2; z^2$
A_2	1	1	1	-1		
E_1	2	$2 \cos \alpha$	$2 \cos 2\alpha$	0	$T_z; R_z$	(xy, yz)
E_2	2	$2 \cos 2\alpha$	$2 \cos \alpha$	0	$(T_x; T_y); (R_x; R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)$

\mathcal{D}_6	E	$2C_6$	$2C_2$	C_2	$3C'_2$	$3C'_2$		
A_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2; z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	$T_z; R_z$	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(T_x; T_y); (R_x; R_y)$	(xy, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

III: Groups $C_{n,v}$ ($n = 2, 3, 4, 5, 6$)

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	T_x	$x^2; y^2; z^2$
A_2	1	1	-1	-1	R_s	xy
B_1	1	-1	1	-1	$T_x; R_y$	xz
B_2	1	-1	-1	1	$T_y; R_x$	yz

C_{3v}	E	$2C_2$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	T_z	$x^2 + y^2; z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(T_x; T_y); (R_x; R_y)$	$(x^2 - y^2, xy); (xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_4$		
A_1	1	1	1	1	1	T_s	$x^2; y^2; z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_2	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	$(T_x; T_y); (R_x; R_y)$	xy
E	2	0	-2	0	0		(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		$\alpha = 72^\circ$
A_1	1	1	1	1	T_z	$x^2 + y^2; z^2$
A_2	1	1	1	-1	R_z	
E_1	2	$2 \cos \alpha$	$2 \cos 2\alpha$	0	$(T_x; T_y); (R_x; R_y)$	(xy, yz)
E_2	2	$2 \cos 2\alpha$	$2 \cos \alpha$	0		$(x^2 - y^2, xy)$

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_2$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_2$		
A_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2; z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	T_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	R_z	
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		(xy, yz)
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(T_x; T_y); (R_x; R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)$
E_2	2	-1	-1	2	0	0		

IV : Groups $C_{n,h}$ ($n = 2, 3, 4, 5, 6$)

C_{2h}	E	C_2	i	$\sigma_v(yz)$										
A_s	1	1	1	1	R_z $R_x; R_y$ T_z $T_x; T_y$	$x^2; y^2; z^2; xy$ $xz; yz$								
B_s	1	-1	1	-1										
A_u	1	1	-1	-1										
B_u	1	-1	-1	1										
C_{3h}	E	C_2	C_2^2	S_2	S_3^5									
A'	1	1	1	1	1	R_z $(T_x; T_y)$	$x^2; y^2; z^2$							
E'	$\left\{ \begin{array}{cccccc} 1 & e & e^* & 1 & e & e^* \\ 1 & e^* & e & 1 & e^* & e \end{array} \right\}$		$x^2 - y^2 xy$											
A''	1	1	1	-1	-1	T_z $(R_x; R_y)$	(xz, yz)							
E''	$\left\{ \begin{array}{cccccc} 1 & e & e^* & -1 & -e & -e^* \\ 1 & e^* & e & -1 & -e^* & -1 \end{array} \right\}$													
C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^2	i	S_4^3	σ_n	S_4						
A_r	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2; z^2$				
B_s	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1			$x^2 - y^2 xy$			
E_g	$\left\{ \begin{array}{cccccc} 1 & i & -1 & -i & 1 & -1 \\ 1 & -i & -1 & i & 1 & -i \end{array} \right\}$		(R_x, R_y)	(xz, yz)										
A_g	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	T_s					
B_g	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1						
E_g	$\left\{ \begin{array}{cccccc} 1 & i & -1 & -i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i & -1 & i \end{array} \right\}$		$(T_x; T_y)$											
C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ_n	S_5	S_6^7	S_6^3	S_4^8	$e = \exp(2\pi i/5)$			
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2; z^2$		
E'	$\left\{ \begin{array}{cccccc} 1 & e & e^2 & e & 1 & e & e & e & e^{20} & e & e \end{array} \right\}$		(T_x', T_y)	$x^2 - y^2 xy$										
E''	$\left\{ \begin{array}{cccccc} 1 & e^2 & e^2 & e^{20} & 1 & e^2 & e^2 & e^2 & e^2 & e & e^2 \end{array} \right\}$		T_s	(xz, yz)										
A	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	$(R_x; R_y)$			
E''	$\left\{ \begin{array}{cccccc} 1 & e^2 & e^2 & e^2 & -1 & -e & -e & -e & -e & -e & -e \end{array} \right\}$													
E''	$\left\{ \begin{array}{cccccc} 1 & e & e & e^{2*} & -1 & -e^2 & -e^2 & -e^2 & -e^2 & -e^2 & -e^2 \end{array} \right\}$													
E''	$\left\{ \begin{array}{cccccc} 1 & e & e & e^2 & -1 & -e^{2*} & -e^{2*} & -e^{2*} & -e^{2*} & -e^{2*} & -e^{2*} \end{array} \right\}$													
C_{6h}	E	C_2	C_3	C_2	C_2^2	C_4^2	i	S_2^5	S_6^3	σ_n	S_5	S_5	$e = \exp(2\pi i/6)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2; z^2$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1		
E_{1g}	$\left\{ \begin{array}{cccccc} 1 & e & -e^2 & -1 & -e & e^0 & -1 & e & -e^0 & -1 & -e & e^0 \end{array} \right\}$		(R_x, R_y)											
E_{2g}	$\left\{ \begin{array}{cccccc} 1 & e^3 & -e & -1 & -e^0 & e & -1 & -e^0 & -e & -1 & -e^0 & e \end{array} \right\}$		$2a$	2										
B_{2u}	1	-e	-e^3	1	-e	-e^5	1	-e	-e^0	1	-e	-e^0		$x^2 - y^2 xy$
B_u	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	T_s	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		
E_{1u}	$\left\{ \begin{array}{cccccc} 1 & e & -e^2 & -1 & -e & e^0 & -1 & -e & -e^0 & 1 & e & -e^0 \end{array} \right\}$		$(T_x; T_y)$											
E_{2u}	$\left\{ \begin{array}{cccccc} 1 & e^2 & -e & -1 & -e^0 & e & -1 & -e^0 & e & 1 & e^0 & -e \end{array} \right\}$													
E_{2u}	$\left\{ \begin{array}{cccccc} 1 & -e^3 & -e & 1 & -e^0 & -e & 1 & e^0 & e & -1 & e^0 & e \end{array} \right\}$													
E_{2u}	$\left\{ \begin{array}{cccccc} 1 & -e & -e^3 & 1 & -e & -e^0 & 1 & e & e^0 & -1 & e & e^0 \end{array} \right\}$													

V : Groups $\mathcal{D}_{nh}(n = 2, 3, 4, 5, 6)$

$\mathcal{D}_{2h} = \sqrt{h}$	E	$C_2(z)$	$C_2(z)$	$C_2(z)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$			
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2; y^2; z^2$	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1		xy	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		xz	
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz	
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		T_z	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1		T_y	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_x		
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_z		

\mathcal{D}_{3h}	E	$2C_2$	$3C_2'$	σ_h	$2S_2$	$3\sigma_h$		
A'_1	1	1	1	1	1	1	R_z (T_x, T_y)	$x^2 + y^2 + z^2$
A'_2	1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2 - z^2$
E'	2	-1	0	2	-1	0		
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1	T_z (R_x, R_y)	z
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1		(xz, yz)
E''	2	-1	0	-2	1	0		

\mathcal{D}_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_n	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{10}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2; z^2$
A_{20}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
B_{10}	1	1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		xy
B_{20}	1	-1	1	-1	xy	1	-1	1	-1	1	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_0	2	0	1	0	0	2	0	-2	0	0		T_z
A_{10}	1	1	-2	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		(T_x, T_y)
A_{20}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{10}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{20}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_0	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0		

D_{5h}	E	$2C_2$	$2C_2^2$	$3C_2'$	σ_h	$2S_6$	$2S_2^2$	$3\sigma_h$		
A'_1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2+y^2+z^2$
A'_2	1	1	1	-1	1	1	1	-1		
E'_1	2	$2\cos\alpha$	$2\cos\alpha$	0	2	$2\cos\alpha$	$2\cos\alpha$	0	(T_x, T_y)	$x^2-y^2-z^2$
E'_2	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0		
A''_1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	T_z	z
A''_2	1	1	1	1	-1	1	1	1		(R_x, R_y)
E''_1	2	$2\cos\alpha$	$2\cos\alpha$	0	-2	$2\cos\alpha$	$2\cos\alpha$	0		
E''_2	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	-2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0		

D_{6h}	E	$2C_2$	$2C_3$	C_2	$3C_2$	$3C_2'$	i	$2S_3$	$2S_6'$	$3\sigma_h$	$3\sigma_h$	$3\sigma_h$		
A_{10}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2+y^2+z^2$
A_{2p}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1		
B_{1p}	1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	(R_x, R_y)	(xz, yz)
B_{2s}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1		
E_{1s}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0		
E_{2s}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	T_z	z
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(T_x, T_y)	
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

VI: Groups \mathcal{D}_{nd} ($n = 2, 3, 4, 5, 6$)

\mathcal{D}_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C'_2$	$2\sigma_h$		
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	T_z	xz
E	2	0	-2	0	0	$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)

\mathcal{D}_{3d}	E	$2C_2$	$3C_2$	σ_h	$2S_2$	$3\sigma_h$		
A_{1s}	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2; z^2$
A_{2s}	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E_s	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	T_z	
E_v	2	-1	0	-2	1	0	(T_x, T_y)	

\mathcal{D}_{4d}	E	$2C_2$	$3C_2$	σ_h	$2S_2$	$3\sigma_h$		
A_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2; z^2$
A_2	1	1	1	1	1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	T_z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	(T_x, T_y)	
E_2	2	0	-2	0	2	0		$(x^2 - y^2, xy)$
E_2	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

\mathcal{D}_{5d}	E	$2C_s$	$2C_s^2$	$5C'_2, i$	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_h$		
A_{1s}	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y; z^2$
A_{2s}	1	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E_{1s}	2	$2\cos \alpha$	$2\cos \alpha$	0	2	$2\cos \alpha$	$2\cos \alpha$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2s}	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos 2\alpha$		$x^2 - y^2 - z^2$
A_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	T_z	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	(R_x, R_y)	
E_{1u}	2	$2\cos \alpha$	$2\cos \alpha$	0	-2	$2\cos \alpha$	$2\cos \alpha$		
E_{2u}	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	-2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos 2\alpha$		

\mathcal{D}_{6d}	E	$2S_{12}$	$2C_2$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_3	$6C'_2$	$3\sigma_h$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2; z^2$
A_2	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1		
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	T_z	$(x^2 - y^2, xy)$
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	-1	$-\sqrt{3}$	-2	0	0		
E_2	2	1	-1	-2	-1	1	2	0	0		
E_3	2	0	-2	0	2	0	-2	0	0		
E_4	2	-1	-1	2	-1	-1	2	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	-1	$\sqrt{3}$	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

VII: Groups \mathcal{S}_n ($n = 4, 6, 8$)

\mathcal{S}_4	E	S_4	C_2	S_4^3				
A	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2; z^2$		
B	1	-1	1	-1			T_z	$(x^2 - y^2, xy)$
E	$\left\{ \begin{array}{cc} 1 & i \\ 1 & -i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} -1 & -i \\ -1 & i \end{array} \right.$		(T_x, T_y)			(R_x, R_y)	

\mathcal{S}_6	E	C_2	C_3^2	i	S_2	S_3^5		
A_s	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2; y^2; z^2$
E_g	$\left\{ \begin{array}{cc} 1 & \epsilon \\ 1 & \epsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} \epsilon & \epsilon^* \\ \epsilon^* & \epsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} \epsilon^* & 1 \\ \epsilon & 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} 1 & \epsilon \\ 1 & \epsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} \epsilon & \epsilon^* \\ \epsilon^* & \epsilon \end{array} \right.$	$(R_x; R_y)$		
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	T_s	$(T_x; T_y)$
E_u	$\left\{ \begin{array}{cc} 1 & \epsilon \\ 1 & \epsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} \epsilon & \epsilon^* \\ \epsilon^* & \epsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} \epsilon^* & -1 \\ \epsilon & -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} -1 & -\epsilon \\ -1 & -\epsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} -\epsilon & -\epsilon^* \\ -\epsilon^* & -\epsilon \end{array} \right.$	$(T_x; T_y)$		

\mathcal{S}_8	E	S_4	C_4	S_4^3	C_2	S_3^5	c_4^3	S_6^7		
A	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2; z^2$
B	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1	$\left\{ \begin{array}{cc} 1 & \epsilon \\ 1 & \epsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} \epsilon & \epsilon^* \\ \epsilon^* & \epsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} i & -i \\ -i & i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} -\epsilon^* & -\epsilon \\ -\epsilon & -\epsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} -1 & -\epsilon \\ -\epsilon^* & i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} -\epsilon & i \\ i & \epsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} -i & -\epsilon^* \\ i & \epsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} \epsilon & \epsilon^* \\ \epsilon^* & \epsilon \end{array} \right.$	$(T_x; T_y)$	$x^2 - y^2, xy$
E_2	$\left\{ \begin{array}{cc} 1 & i \\ 1 & -i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} i & -i \\ -i & i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} 1 & i \\ -i & 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} i & -1 \\ -1 & i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} -1 & -i \\ -i & 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} 1 & i \\ i & \epsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} \epsilon & \epsilon^* \\ \epsilon^* & \epsilon \end{array} \right.$	(R_x, R_y)	
E_3	$\left\{ \begin{array}{cc} 1 & -\epsilon^* \\ 1 & -\epsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} -\epsilon^* & -\epsilon \\ -\epsilon & \epsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} -i & i \\ i & -i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} \epsilon & -1 \\ -1 & \epsilon^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} -1 & \epsilon \\ \epsilon^* & -i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} \epsilon^* & i \\ i & \epsilon \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} i & \epsilon \\ \epsilon & -i \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{cc} \epsilon & -\epsilon^* \\ -\epsilon^* & \epsilon \end{array} \right.$	(R_x, R_y)	(xz, yz)

VIII: Groups T_d , O and O_h

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
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		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^3 - y^3)$
T_1, F_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2, F_2	3	0	-1	-1	1	(T_x, T_y, T_z)	(xy, xz, yz)

O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C'_2$		
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		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^3 - y^3)$
T_1, F_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2, F_2	3	0	-1	-1	1	(T_x, T_y, T_z)	(xy, xz, yz)

O_h	E	$8C_3$	$3C_3$	$6C_4$	$6C'_2$	i	$8S_4$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
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	2	1	0	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^3 - y^3)$
T_{1g}, F_{1g}	3	0	-1	-1	-1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}, F_{2g}	3	0	-1	0	1	3	0	-1	-1	1		
A_{1u}	1	1	1	0	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1		(xy, xz, yz)
E_u	2	-1	2	-1	0	-2	1	-2	0	0		
T_{1u}, F_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	(T_x, T_y, T_z)	
T_{2u}, F_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1		

IX Groups $C_{\infty v}$ and $D_{\infty h}$

C_s	E	$2C(\phi)$...	$s\sigma$		
$A_1 = \Sigma$	1	1		1	T_s	$x^2 + y^2; z^2$
$A_2 = \Sigma$	1	1		-1	R_s	
$E_1 = \Pi$	2	$2\cos\phi$		0	$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$	(xy, xz, yz)
$E_2 = \Delta$	2	$2\cos 2\phi$...	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3 = \Phi$	2	$2\cos 3\phi$...	0		
...	..					

$D_{\infty h}$	E	$2C(\phi)$...	$\infty\sigma_v$	i	$2S(\phi)$...	$\infty C'_2$		
Σ_s^+	1	1		1	1	1		1		$x^2 + y^2; z^2$
Σ_s^-	1	1	...	-1	1	1	...	-1	R_s	(xy, xz, yz)
Π_s	2	$2\cos\phi$		0	2	$2\cos\phi$...	0	(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy)$
Δ_s	2	$2\cos 2\phi$...	0	2	$2\cos 2\phi$...	0		
...		
Σ_u^+	1	1		1	-1	1	...	-1		
Σ_u^-	1	1		-1	-1	1		1	T_s	
Π_u	2	$2\cos\phi$...	0	-2	$2\cos\phi$...	0	$(T_x, T_y);$	
Δ_u	2	$2\cos 2\phi$...	0	-2	$2\cos 2\phi$...	0		
...		

Table A₁
Infrared absorption-structure correlations

	Range (microns)	Intensity*	Range (cm ⁻¹)
1. C-H stretching vibrations			
Alkane	3.36-3.51	m-s	2962-2853
Alkene			
monosubstituted	3.29-3.32	m	3040-3010
	and 3.23-3.25	m	3095-3075
disubstituted	3.29-3.32	m	3040-3010
trisubstituted	3.23-3.25	m	3095-3075
Alkyne	3.29-3.32	m	3040-3010
Aromatic	3.03	s	3300
Aldehyde	3.30	.	3030
	3.45-3.55	w	2900-2820
	and 3.60-3.70	w	2775-2700
2. C-H bending vibrations			
Alkane			
C-H	7.46	w	1340
-CH ₂	6.74-6.92	m	1485-1445
-CH ₃	6.80-7.00	m	1470-1430
	and 7.25-7.30	s	1380-1370
<i>gem</i> -dimethyl	7.22-7.25	s	1385-1380
	and 7.30-7.33	s	1370-1365
<i>tert</i> -butyl	7.17-7.22	m	1395-1385
	and 7.33	s	1365
Alkene	7.04-7.09	s	1420-1410
monosubstituted (vinyl)	7.69-7.75	w-s	1300-1290
	10.05-10.15	s	995-985
	and 10.93-11.05	s	915-905
disubstituted <i>cis</i>	14.5	s	690
disubstituted <i>trans</i>	7.64-7.72	m	1310-1295
	and 10.31-10.42	s	970-960
disubstituted <i>gem</i>	7.04-7.09	s	1420-1410
	and 11.17-11.30	s	895-885
trisubstituted	11.90-12.66	s	840-790
Alkyne	15.6-16.3	s	642-645

*
w = weak absorption
m = medium absorption
s = strong absorption

v = variable intensity of absorption
sh = sharp absorption
b = broad absorption

	Range (microns)	Intensity	Range (cm ⁻¹)
Aromatic			
5 adjacent hydrogen atoms	13.3	v.s	750
and	14.3	v.s	700
4 adjacent hydrogen atoms	13.3	v.s	750
3 adjacent hydrogen atoms	12.8	v.m	760
2 adjacent hydrogen atoms	12.0	v.m	830
isolated hydrogen atom	11.3	v.w	880
3. N-H stretching vibrations			
Amine			
primary, free	2.86	m	3500
and	2.94	m	3400
secondary, free	2.86-3.03	m	3500-3300
Amide			
primary, free	2.86	m	3500
and	2.94	m	3400
primary, hydrogen bonded	2.99	m	3350
and	3.15	m	3180
secondary, free	2.89-2.94	m	3460-3400
secondary, hydrogen bonded	3.0-3.2	m	3320-3140
4. N-H bending vibrations			
Amine			
primary	6.06-6.29	m-s	1650-1590
secondary	6.06-6.45	w	1650-1550
Amide			
primary, dilute solution	6.17-6.29	s	1620-1590
secondary, dilute solution	6.45-6.62	s	1550-1510
5. O-H stretching vibrations			
Alcohols and phenols			
free O H	2.74-2.79	v-sh	3650-3590
intermolecularly hydrogen bonded	2.82-2.90		3550-3450
decreases upon dilution	2.94-3.13		3400-3200
single bridge compounds			
multiply associated			
intramolecularly hydrogen bonded			
no change upon dilution			
single bridge compounds	2.80-2.90	v-sh	3570-3450
chelated compounds	3.1-4.0	s,b	3200-2500

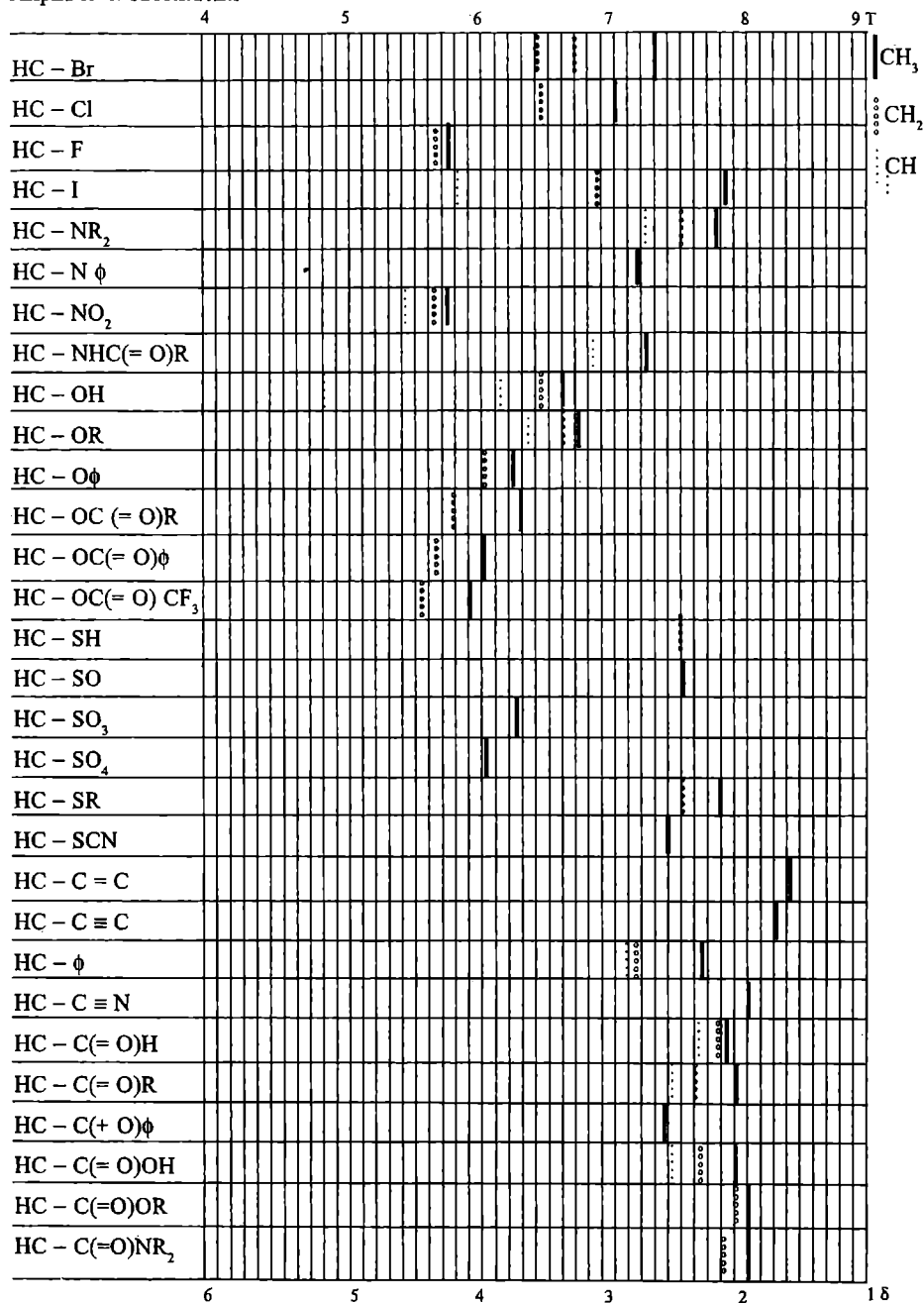
	Range (microns)	Intensity	Range (cm ⁻¹)
Carboxylic acids			
hydrogen bonded O-H	3.70-4.00		2700-2500
6. C-O stretching vibrations			
Esters		v, sh	
Formates	8.33-8.48	w, b	1200-1180
Acetates	8.00-8.13		1250-1230
Phenolic acetates	8.30	w	1205
Propionates and higher homologs	8.33-8.70	s	1200-1150
Acrylates, fumarates, and maleates	7.69-8.33 and 8.47-8.85	s s	1300-1200 1180-1130
Benzoates and phtalates	7.63-8.00 and 8.69-9.09	s s	1310-1250 1150-1100
7. Carbon-halogen stretching vibrations			
C-F	7.1-10.0	s	1400-1000
C-Cr	12.5-16.6	s	800-600
C-Br	16.6-20.0	s	600-500
C-H	20	s	500
8. C=C stretching vibrations			
Isolated alkene			
monosubstituted (vinyl)	6.08	v	1645
disubstituted cis	6.03	m	1658
disubstituted trans	5.97	m	1675
disubstituted gem	6.05	m	1653
trisubstituted	5.99	m	1669
tetrasubstituted	5.99	w	1669
Conjugated diene			
C=C conjugated	6.25	m-s	1600
C=O conjugated	6.07-6.17	m-s	1647-1621
phenyl conjugatrd	6.15	m-s	1625
Allene	5.1 and 9.4	m m	1950 1060
Aromatic	6.25 6.33 6.67 and 6.90	v m v m	1600 1580 1500 1450

	Range (microns)	Intensity	Range (cm ⁻¹)
9. C=O stretching vibrations			
Aldehydes			
9.1 saturated aliphatic	5.75-5.81	s	1740-1720
<i>a</i> β-unsaturated aliphatic	5.87-5.95	s	1705-1680
<i>a</i> β-unsaturated aliphatic	5.95-6.02	s	1680-1660
aromatic aldehydes	5.83-5.90	s	1715-1695
Ketones			
saturated, acyclic	5.80-5.87	s	1725-1705
saturated, 6-membered ring (and larger)	5.80-5.87	s	1725-1705
saturated, 5-membered ring	5.71-5.75	s	1750-1740
saturated, 4-membered ring	5.63	s	1775
saturated, 3-membered ring	5.44-5.51	s	1815-1840
<i>a</i> β-unsaturated, acyclic	5.94-6.01	s	1685-1665
<i>a</i> β-unsaturated, 6-membered ring (and larger)	5.94-6.01	s	1685-1665
<i>a</i> β-unsaturated, 5-membered ring	5.80-5.85	s	1724-1708
aryl ketones	5.88-5.95	s	1700-1680
<i>a</i> β-unsaturated, acyclic	5.99-6.01	s	1669-1663
<i>a</i> δ-unsaturated	5.99-6.01	s	1669-1663
diaryl ketones	5.99-6.02	s	1670-1660
α-diketones	5.78-5.85	s	1730-1710
β-diketones (enolic)	6.10-6.50	s	1640-1540
γ-diketones	5.80-5.87	s	1725-1705
α-haloketones			
Carboxylic acids			
saturated aliphatic	5.80-5.88	s	1725-1700
<i>a</i> β-unsaturated aliphatic	5.83-5.92	s	1715-1690
aromatic acids	5.88-5.95	s	1700-1680
9.2 Carboxylic acid anhydrides			
saturated, acyclic	5.41-5.56	s	1850-1800
	and 5.59-5.75	s	1790-1740
saturated, 5-membered ring	5.35-5.49	s	1870-1820
	and 5.56-5.71	s	1800-1750
Absorption bands are shifted to longer wavelength by 0.06 micron or 20 cm ⁻¹ in unsaturated or aryl conjugated anhydride.			
Acyl halides			
fluorides	5.41	s	1850
chlorides	5.57	s	1795
bromides	5.53	s	1810
α, β-unsaturated and	5.61-5.72	s	1780-1750
aryl halides	and 5.72-5.82	s'	1750-1720

	Range (microns)	Intensity	Range (cm ⁻¹)
Esters and lactones			
(cyclic esters)			
saturated acyclic	5.71-5.76	m	1750-1735
saturated, 6-membered ring (and larger)	5.71-5.76	s	1750-1735
saturated, 5-membered ring	5.62-5.68	s	1780-1760
saturated, 4-membered ring	5.5	s	1820
α , β -unsaturated and aryl	5.78-5.82	s	1730-1717
α , β -unsaturated, 5-membered ring	5.78-5.82	s	1730-1717
α , β -unsaturated, 5-membered ring vinyl esters	5.68-5.75	s	1760-1740
α , β -unsaturated, 5-membered ring	5.56-5.65	s	1800-1770
α , β -unsaturated, 5-membered ring	5.56	s	1800
keto esters	5.70-5.75	s	1755-1740
keto esters	6.96		1650
keto esters	5.71-5.76		1750-1735
halo esters			shift to shorter wavelength
9.3 Amides and lactams (cyclic amides)			
primary, acyclic solid			
conc. solution	6.06	s	1650
dilute solution	5.92	s	1690
secondary, acyclic: solid			
conc. solution		s	1680-1630
dilute solution	5.95-6.14	s	1680-1630
terthary, acyclic all cases	5.88-5.99	s	1700-1670
cyclic, 6-membered ring (and larger)	5.99-6.14	s	1670-1630
dilute solution		s	1680
cyclic, 5-membered ring	5.95	s	1680
dilute solution		s	1700
cyclic, 4-membered ring	5.88	s	1700
dilute solution	5.68-5.78	s	1760-1730
10. Triple-bond stretching vibrations			
C\equivN			
aliphatic nitriles	4.42-4.46	m	2260-2240
α b-unsaturated aliphatic nitriles	4.47-4.51	m	2235-2215
aromatic nitriles	4.46-4.50	m	2240-2220
C\equivC			
monosubstituted acetylene	4.67-4.76	m	2140-2100
disubstituted acetylene	4.42-4.57	m	2260-2190

Tabel A₂ Proton chemical shift

Aliphatic α substituents



Tabel A₂ Proton chemical shift

CH

Aromatic

	0	1	2	3	4 T
benzene					
Br					
Cl					
NH ₂ m, p, o					
NO ₂ o, p, m					
OH					
OR(mp), o					
CH ₂					
CH ₃					
CN					
CHO o, p, m					
COCH ₃ , o(mp)					
COOH o, p, m					
COOR o, p, m					
naphthalene α, β					
Heteroaromatic					
pyridine α, β, γ					
pyrrole N, α, β					
furan α, β					
thiophene α, β					
indole N, α, β					
Aldehydic Protons					
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HC} - \text{CH}_3 \end{array}$					
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HC} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$					
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HC} - \text{C}=\text{C} \end{array}$					
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HC} - \phi \end{array}$					
	10	9	8	7	6 δ

Source for Tables A₂ and A₃: R. M. Silverstein and G. C. Bassler: "Spectrometric Identification of Organic Compounds", pp. 85 and 86, Wiley, New York, 1963.

Table A₂ Proton chemical shifts

Aliphatic β substituents

	7	8	9	10 τ
HC - C - Br				
HC - C - Cl				
HC - C - ϕ				
HC - C - I				
HC - - NR ₂				
HC - C - NO ₂				
HC - C - OH(R)				
HC - C - OC (= O)R				
HC - C - SH(R)				
HC - C - CH ₂				
HC - C - C = C				
HC - C - C \equiv C				
HC - C - ϕ				
HC - C - C \equiv N				
HC - C - C(= O)H (R)				
HC - C - C(= O)OH (R)				
Alicyclic				
Cyclopropane				
Cyclopentane				
Cyclohexane				
Cycloheptane				
Adamantane				
Acetylenic				
HC \equiv CH				
HC \equiv C ϕ				
HC \equiv C - C = C				
HC \equiv C - C - Cl				
HC \equiv C - COH				
	3	2	1	0 δ

Source for Tables A₂ and A₃: R. M. Silverstein and G. C. Bassler: "Spectrometric Identification of Organic Compounds", pp. 85 and 86, Wiley, New York, 1963.

Table A₃ Proton-proton coupling constants

Structural type	J _{ab} cps	Structural type	J _{ab} cps
	2-9		1-3
	6.7-7.2		2-3
	5.7-6.8		o 7-10 m 2-3 p 1
	0-20		44-81
	0-3.5		7-13
	11-18		0
	6-14		1-8
	4-10		12-40
	0.5-2.0		o 6-10 m 5-6 p 2
	10.-13		

Table A₄. α , β - Unsaturated aldehydes and ketones: $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions

	Millimicrons
1. Base values	
α , β - Unsaturated ketones	215
α , β - Unsaturated aldehydes	210
Cyclopentenones	205
2. Increments	
C = C extending conjugation	+30
α . Alkyl substituent, including ring residue	+10
β . Alkyl substituents, including ring residues	+12
γ , δ or further alkyl substituents, including ring residues	+18
Each ring, 6 - membered or less, to which a C = C is exocyclic	+5
C = C contained in a 5 - membered ring (except cyclopentenones)	+5
Enolic α or β - OH	+35
Alkoxy and acyloxy substituents are treated as alkyl groups	
3. Solvent corrections	
Water	-8
Methanol and ethanol	0
Chloroform	+1
Dioxane	+5
Ether	+7
Hexane	+11

In many cases, the agreement between calculated values and observed values is within 5 millimicrons.

Table A₅. Conjugated dienes: $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions

	Millimicrons
1. Base values	
Acyclic, conjugated dienes and	
Conjugated dienes contained in two nonfused 6-membered-ring systems	217
Conjugated dienes contained in two fused 6-membered-ring systems (heteroannular dienes)	214
Conjugated dienes contained in a single ring (homoannular dienes)	253
2. Increments	
C = C extending conjugation	+30
Each alkyl substituent, including ring residues	+5
Each ring, 6 - membered or less, to which the diene double bonds are exocyclic	+5
Each - Cl or - Br substituent	+17
Alkoxy or acyloxy substituent	0
No solvent corrections are necessary	

In many cases, the agreement between calculated values and observed values is within 5 millimicrons.

REFERENCES

A₄ Introductory discussions

1. SILVERSTEIN, R. M., and G. C. BASSLER: „Spectrometric Identification of Organic Compounds”, pp. 90 - 103, Wiley, New York, 1963.
2. DYER, J. R., „Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds”, pp. 4 - 21, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1965.

A₅ More complete introductions which include extensive discussions of spectra-structure correlations

3. GILLAM, A E., and E. S. STERN: „An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry”, 2d ed., E. Arnold, London, 1958. .
- 4 RAO, C. N. R.: „Ultra-Violet and Visible Spectroscopy”, Butterworth, London, 1961.

θ	$\sin \theta$	D	θ	$\sin \theta$	D	θ	$\sin \theta$	D
0,0	0,00000	175	3,0	0,05234	174	6,0	0,10453	173
1	00175	174	1	05408	174	1	10626	174
2	00349	175	2	05582	174	2	10800	173
3	00524	174	3	05756	175	3	10973	174
4	00698	175	4	05931	174	4	11147	173
5	00873	174	5	06105	174	5	11320	174
6	01047	175	6	06279	174	6	11494	173
7	01222	174	7	06453	174	7	11667	173
8	01396	175	8	06627	175	8	11840	174
9	01571	174	9	06802	174	9	12014	174
1,0	0,1745	175	4,0	07976	174	7,0	12187	173
1	01920	174	1	07150	174	1	12360	173
2	02094	175	2	07324	174	2	12553	173
3	02269	174	3	07498	174	3	12706	173
4	02443	175	4	07672	174	4	12880	174
5	02618	174	5	07846	175	5	13053	173
6	02792	175	6	08020	174	6	13226	173
7	02967	174	7	08194	174	7	13399	173
8	03141	175	8	08368	174	8	13572	173
9	03316	174	9	08542	174	9	13744	173
2,0	03490	174	5,0	08716	173	8,0	13917	172
1	03664	175	1	09989	174	1	14090	173
2	03839	174	2	09063	174	2	14263	173
3	04013	175	3	09237	174	3	14436	173
4	04188	174	4	09411	174	4	14608	173
5	04362	174	5	09585	173	5	14781	172
6	04536	175	6	09758	174	6	14954	173
7	04711	174	7	09932	174	7	15126	173
8	04885	174	8	10106	174	8	15299	172
9	05059	175	9	10279	173	9	15471	173
3,0	05234	174	6,0	10453	174	9,0	15643	173

θ	$\sin \theta$	D	θ	$\sin \theta$	D	θ	$\sin \theta$	D
9,0	0,15643	173	13,0	0,22495	170	17,0	0,29237	167
1	15816	172	1	22665	170	1	29404	167
2	15998	172	2	22835	170	2	29571	166
3	16160	173	3	23005	170	3	29737	167
4	16333	172	4	23175	170	4	29904	167
5	16505	172	5	23345	169	5	10071	166
6	16677	172	6	23514	170	6	30237	166
7	16849	172	7	23684	169	7	30403	167
8	17021	172	8	23853	170	8	30570	166
9	17193	172	9	24023	169	9	30736	166
10,0	17365	172	14,0	24192	170	18,0	30954	166
1	17537	171	1	24362	169	1	31068	165
2	17708	172	2	24531	169	2	31233	166
3	17880	172	3	24700	169	3	31399	166
4	18052	172	4	24869	169	4	31565	165
5	16224	171	5	25038	169	5	31730	166
6	18395	172	6	25207	169	6	31896	165
7	18567	171	7	25376	169	7	32061	166
8	18738	172	8	25545	168	8	32227	165
9	18910	171	9	25713	169	9	32392	165
11,0	19081	171	15,0	25882	168	19,0	32557	165
1	19252	171	1	26050	169	1	32722	165
2	19423	172	2	26219	168	2	32887	164
3	19595	171	3	26387	169	3	33051	165
4	19766	171	4	26556	168	4	33216	165
5	19937	171	5	26724	168	5	33381	164
6	20108	171	6	26892	168	6	33545	165
7	20279	171	7	27060	168	7	33710	164
8	20450	170	8	27228	168	8	33864	164
9	20620	171	9	27396	168	9	34038	164
12,0	20791	171	16,0	27564	167	20,0	34202	164
1	20962	170	1	27751	168	1	34366	164
2	21132	171	2	27899	168	2	34530	164
3	21303	171	3	28067	167	3	34694	163
4	21474	170	4	28234	168	4	34857	164
5	21644	170	5	28402	167	5	35021	163
6	21814	171	6	28569	167	6	35184	163
7	21985	170	7	28736	167	7	35 7	164
8	22155	170	8	28903	167	8	35511	163
9	22325	170	9	29070	167	9	35674	163

θ	$\sin \theta$	D	θ	$\sin \theta$	D	θ	$\sin \theta$	D
21,0	0,35837	163	25,0	0,42262	158	29,0	0,48175	153
1	36000	162	1	42420	158	1	48364	152
2	36162	163	2	42578	158	2	48786	152
3	36325	163	3	42736	158	3	48938	152
4	35488	162	4	42894	157	4	49090	152
5	36650	162	5	43051	158	5	49242	152
6	36012	163	6	43209	157	6	49394	152
7	36975	162	7	43366	157	7	49546	151
8	37137	162	8	43523	157	8	49697	152
9	37299	162	9	43680	157	9	49849	151
22,0	37461	161	26,0	43837	157	30,0	50000	151
1	37622	162	1	43994	157	1	50151	151
2	37784	162	2	44151	156	2	50312	151
3	37946	161	3	44307	157	3	50453	150
4	38107	161	4	44464	156	4	50603	151
5	38268	162	5	44620	156	5	50734	150
6	38430	161	6	44776	156	6	50904	150
7	38591	161	7	44932	156	7	51055	150
8	30752	160	8	45088	155	8	51204	150
9	38912	161	9	45243	156	9	51354	150
23,0	39073	161	27,0	45399	155	31,0	51504	149
1	39234	160	1	45554	156	1	51653	150
2	39394	161	2	45710	155	2	51803	149
3	39555	160	3	45865	155	3	51952	149
4	39715	160	4	46020	155	4	52101	149
5	39875	160	5	46175	155	5	52250	149
6	40035	160	6	46330	155	6	52399	148
7	40195	160	7	46484	155	7	52547	149
8	40355	159	8	46639	154	8	52696	148
9	40514	160	9	46793	154	9	52844	148
24,0	40674	159	28,0	46947	154	32,0	52992	148
1	40833	159	1	47101	154	1	53140	148
2	40992	159	2	37255	154	2	53588	147
3	41151	159	3	47409	153	3	53435	148
4	41310	159	4	47562	154	4	53583	147
5	41469	159	5	47716	153	5	53730	147
6	41628	159	6	47869	153	6	53877	147
7	41787	158	7	48022	153	7	54024	147
8	41945	159	8	48175	153	8	54171	146
9	42104	158	9	48328	153	9	54317	147
25,0	42262	158	29,0	48481	153	33,0	54464	146

θ	$\sin \theta$	D	θ	$\sin \theta$	D	θ	$\sin \theta$	D
33,0	0,54464	146	37,0	0,60181	41,0	140	0,65606	132
1	54610	146	1	60321	1	139	65738	131
2	54756	146	2	60460	2	139	65869	131
3	43902	146	3	60599	3	139	66000	131
4	55048	146	4	60738	4	138	66131	131
5	45194	145	5	60876	5	139	66262	131
6	55339	145	6	61015	6	138	66393	130
7	55484	146	7	61153	7	138	66523	130
8	55630	145	8	61291	8	138	66653	130
9	55775	144	9	61429	9	137	66783	130
34,0	55919	145	38,0	61566	42,0	138	66913	130
1	56064	145	1	61704	1	137	67043	129
2	56208	145	2	61841	2	137	67172	129
3	56353	144	3	61978	3	137	67301	129
4	56497	144	4	62388	4	136	67430	129
5	56641	143	5	62251	5	137	67559	129
6	56784	144	6	62388	6	136	67688	128
7	56928	143	7	62524	7	136	67816	128
8	57071	144	8	62660	8	136	67944	128
9	57215	143	9	62796	9	136	68072	128
35,0	57358	143	39,0	62932	43,0	136	68200	127
1	57501	142	1	63068	1	135	68327	128
2	57643	143	2	63203	2	135	68355	127
3	57786	142	3	63338	3	135	68562	127
4	57928	142	4	63473	4	135	68709	126
5	58070	142	5	63608	5	134	68835	127
6	58212	142	6	63742	6	135	60962	126
7	58354	142	7	63877	7	134	69088	126
8	58496	141	8	64011	8	134	69214	126
9	58637	141	9	64145	9	134	69340	126
36,0	58779	141	40,0	64279	44,0	133	69466	125
1	58920	141	1	64412	1	134	59591	126
2	59061	140	2	64546	2	133	69591	125
3	59201	141	3	64679	3	133	96942	124
4	59342	140	4	64812	4	133	69966	125
5	59482	140	5	64945	5	132	70091	124
6	59622	141	6	65077	6	133	70215	124
7	59763	139	7	65210	7	132	70339	124
8	59902	140	8	65342	8	132	70463	124
9	60042	139	9	65474	9	132	70587	124

θ	$\sin \theta$	D	θ	$\sin \theta$	D	θ	$\sin \theta$	D
45,0	0,70711	123	47,0	0,73135	119	49,0	75471	114
1	70834	123	1	73254	119	1	75585	115
2	70957	123	2	73373	118	2	75700	113
3	71080	123	3	73491	119	3	75813	114
4	71203	122	4	73610	116	4	75927	114
5	71325	122	5	73728	118	5	76041	114
6	71447	122	6	73846	117	6	76154	113
7	71569	122	7	73963	117	7	76267	113
8	71691	122	8	74080	118	8	76380	
9	71813	121	9	74198	116	9	76492	112
46,0	71934	121	48,0	74314	117	50,0	76604	113
1	72055	121	1	74431	117	1	76717	111
2	72176	121	2	74548	116	2	76828	112
3	72297	120	3	74664	116	3	76940	111
4	72417	120	4	74780	116			
5	72537	120	5	74896	115			
6	72657	120	6	75011	116			
7	72777	120	7	75126	115			
8	72897	119	8	75241	115			
9	73016	119	9	75356	115			

Anexa II. Spectrométrie IR-TF

II.1. Principe de la spectrométrie par transformée de Fourier

La transformée de Fourier est une opération d'analyse mathématique qui trouve des applications très importantes dans les méthodes spectrométriques modernes. En fait, ce traitement mathématique du signal spectral est devenu pratiquement indispensable à la spectrométrie infrarouge.

Mathématiquement, une fonction $h(t)$ possède une transformée de Fourier $H(f)$ de la forme:

$$H(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t) e^{-2\pi i f t} dt \quad (\text{II-1})$$

où le produit ft est adimensionnel. Si la variable f est une fréquence, elle s'exprime en sec. La variable t , conjuguée à f , s'exprimera donc en sec. En général, $H(f)$ est une fonction complexe:

$$H(f) = R(f) + iI(f) = H(f) e^{i\theta(f)} \quad (\text{II-2})$$

$R(f)$ = partie réelle

$I(f)$ = partie imaginaire

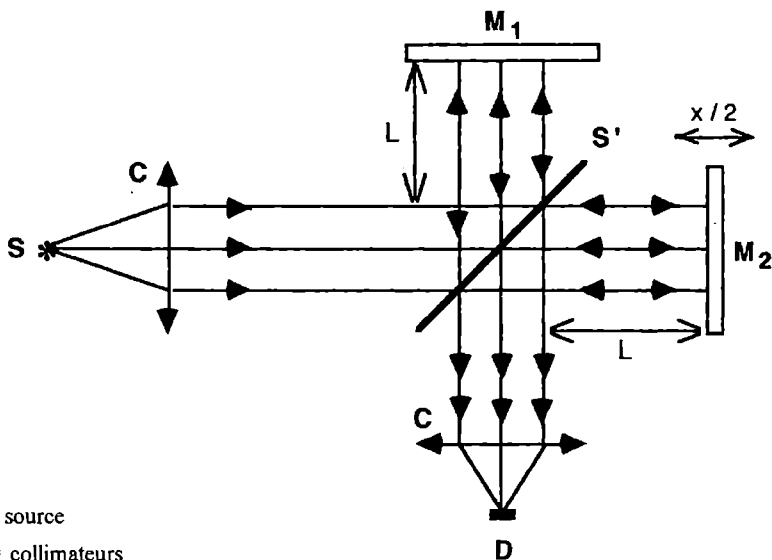
$H(f) = [R^2(f) + I^2(f)]^{1/2}$ = module

$\theta(f) = \arctg [I(f)/R(f)]$

Ces expressions et certaines propriétés de la transformée de Fourier seront particularisées à la IR-TF par la suite.

La IR-TF a comme élément-clé l'interféromètre de Michelson (Chamberlin, 1979), dont le schéma de principe se trouve dans la Figure II-1:

Le faisceau émis par la source (Global dans notre cas) est rendu parallèle par un collimateur et envoyé sur la séparatrice orientée à 45° par rapport au faisceau; la moitié est transmise vers le miroir fixe (distance L) et l'autre moitié est réfléchie vers le miroir mobile, qui peut se déplacer de $x/2$ par rapport à la distance de référence, L . Les deux parties du faisceau reviennent donc à la



- S = source
 C = collimateurs
 S' = séparatrice
 M₁ = miroir fixe
 M₂ = miroir mobile
 D = détecteur

Figure II-1: Schéma de l'interféromètre de Michelson

séparatrice après un parcours de $2L$ et $2(L+x/2)$ respectivement, et se rendent au détecteur. A leur recombinaison, elles forment une figure d'interférence lumineuse, due à leur différence de marche optique, x , qui sera ensuite échantillonnée à l'aide d'un laser He-Ne ($\lambda = 632,9 \text{ nm}$).

Le flux lumineux en fonction de cette différence de marche optique, $\Phi(x)$, peut s'exprimer en fonction de la distribution spectrale de la luminance en fonction du nombre d'onde ν , $B(\nu)d\nu$:

$$\Phi(x) = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} B(\nu) [1 + \cos(2\pi\nu X)] d\nu \quad (\text{II-3})$$

ce qui peut s'écrire également:

$$\Phi(x) = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} B(\nu) d\nu + \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu \quad (\text{II-4})$$

Le premier terme de la somme est proportionnel à l'énergie totale émise par la source, donc il représente une fonction réelle, qui peut toujours se décomposer en une fonction paire et une fonction impaire:

$$B(v) = \frac{1}{2}[B_p(v) + B_i(v)] \quad (\text{II-5})$$

Si on élargit l'intervalle de $(0; +\infty)$ à $(-\infty; +\infty)$ pour $\Phi(x)$, et sachant que l'intégrale sur tout le domaine d'une fonction réelle impaire est nulle, on obtient:

$$\Phi(x) = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} B_p(v) dv + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} B_p(v) \cos(2\pi vx) dv \quad (\text{II-6})$$

$\int_{-\infty}^{+\infty} B(v) dv$ représente le flux correspondant à une marche optique nulle, $\Phi(0)$, tandis que le deuxième terme représente la transformée de Fourier d'une fonction réelle paire $I(x)$ qui s'appellera l'interérogramme.

Ainsi:

$$\Phi(x) = \frac{1}{2} \Phi_0 + \text{T.F.}\{B_p(v)\} = \frac{1}{2} \Phi_0 + I(x) \quad (\text{II-7})$$

où

$$I(x) = \Phi(x) - \frac{1}{2} \Phi_0 = \text{T.F.}\{B_p(v)\} \quad (\text{II-8})$$

Réciproquement, le spectre calculé est la T.F. de l'interférogramme.

Le lien entre la distribution spectrale de la luminance et son interférogramme trouve une bonne illustration visuelle dans la Figure II-2:

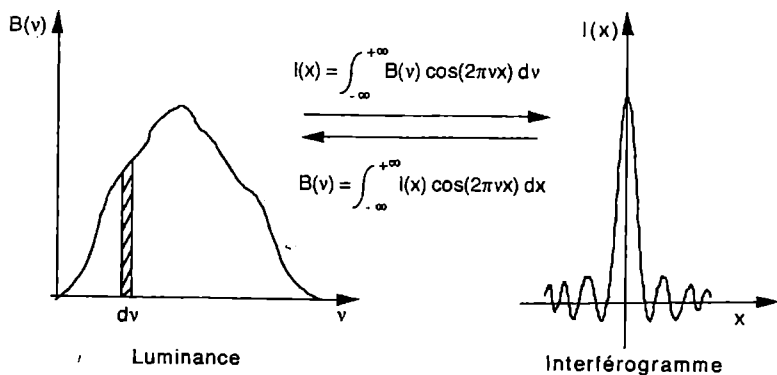


Figure II-2: Principe de la IR-TF

Analytiquement, l'interférogramme est une fonction échantillonnée (sur un ensemble de n valeurs), ce qui permet de l'exprimer comme le produit entre la fonction continue $I(x)$ et la fonction appelée „peigne de Dirac”, $\varrho_h(x)$:

$$\hat{I}(x) = I(x) \cdot \varrho_h(x) = I(x) \cdot \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - nh) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \hat{I}(nh) \cdot \delta(x - nh) \quad (\text{II-9})$$

$\delta(x - nh)$ = distribution de Dirac (unité de convolution)

h = pas de l'échantillonnage

En opérant la transformée de Fourier, on arrive à:

$$\text{T.F.}\{\hat{I}(x)\} = \text{T.F.}\{I(x) \cdot \varrho_h(x)\} = \text{T.F.}\{I(x)\} * \text{T.F.}\{\varrho_h(x)\} \quad (\text{II-10})$$

Equation (II-10) exprime le fait que la transformée de Fourier de l'interférogramme, qui est en fait le spectre calculé, est égale à la T.F. de la fonction $I(x)$ convoluée par la T.F. du „peigne de Dirac”.

T.F. $\{\hat{I}(x)\}$ est une fonction périodique (par la période de T.F. $\{\varrho(x)\}$, $1/h$). Afin de déterminer $\{x\}$ d'une façon univoque, à partir de ses valeur échantillonnée, il faut que le pas d'échantillonnage respecte la relation suivante, issue du théorème de l'échantillonnage (théorème de Shannon):

$$\frac{1}{h} \geq 2\nu_c$$

ν_c étant la fréquence de coupure du spectre. Autrement dit:

$$\text{T.F.}\{\hat{I}(x)\} = 0, \quad () \nu \geq \nu_c$$

Ceci évite le recouvrement de deux séquences successives du spectre.

Nous avons défini un échantillonnage sur un nombre infini de points, ce qui n'a pas de sens physique. Il faut donc tronquer l'interférogramme, en le multipliant par une fonction créneau, $R(x)$, dont la plus simple est la fonction rectangle (box-car, BX):

$$R(x) = 1, \quad \text{pour } -L \leq x \leq L$$

$$R(x) = 0, \quad \text{pour } x > |L|$$

Le spectre calculé par T.F. $\{R(x)\}$, qui s'appelle fonction d'appareil:

$$\text{T.F.}\{R(x)\} = f(\nu) = 2L \frac{\sin(2\pi\nu L)}{2\pi\nu L} \quad (\text{II-11})$$

Enfin, un problème qui arriver pour des raies procher c'est que le pas de l'échantillonnage soit trop grand. Pour améliorer la définition il faut diminuer le pas d'échantillonnage par augmentation du nombre de points de ajoutant des zéros à la fin de l'interférogramme (méthode du „zero filling”); par contre, cette manipulation affectera la résolution.

II.2. Dispositif expérimental

Les spectres infraouge ont été enregistrés en matrices cryogéniques de gaz rare, à l'aide d'un spectromètre IR-TF à haute résolution (NICOLET 7199). L'obtention d'une matrice cryogénique exige un dispositif expérimental constitué principalement d'un système cryogénique et d'une rampe de mélange, nécessaire à la préparation et la projection de l'échantillon.

a) *Le cryogénérateur*

Nous avons disposé d'un cryogénérateur modèle Cryodyne 21 SC (CTI-Cryogenics), constitué de deux pièces principales: une tête froide, composée de deux étages de refroidissement, et un compresseur. On obtient des températures stabilisées dans un domaine de 10 K à 300 K, pour plusieurs jours par la détente de l'hélium dans la tête froide. Dans le premier étage on atteint 77 K, dans le second 10 K. Ce dernier étage est muni d'une résistance chauffante autour de son „doigt froid”, qui permet la variation de la température. Le support de la matrice cryogénique est une lame de CsBr fixée sur un porte-fenêtre en cuivre, vissé sur le second étage. Le contact thermique est assuré par un joint d'indium.

b) *Le cryostat*

Conçu et dessiné par M. Monnier à l'atelier de Physique de l'Université de Provence, il est en acier inoxydable, composé de deux blocs mobiles l'un par rapport à l'autre. La partie supérieure, solidaire avec le cryogénérateur, lie l'ensemble à un portique mobile. Un écran thermique en cuivre est fixé au premier étage de la tête froide, la partie inférieure présentant deux fenêtres en KBr, est munie d'un injecteur. Le mélange gazeux (soluté (produit à étudier) - gaz rare) est projeté sur la paroi froide en CsBr par l'injecteur placé perpendiculairement à cette paroi. La projection achevée, l'injecteur est tourné de 45°, permettant l'accès perpendiculaire au faisceau infrarouge; l'ensemble peut aussi tourner si on veut que le faisceau rencontre la matrice sous un autre angle. Le système composé des fenêtres en KBr et CsBr est transparent dans un domaine compris entre 40000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .

c) *Le régulateur de température*

Les mesures de la température sont réalisées par un régulateur modèle DRC 84 C (Lake Shore Cryotronics Inc.), grâce à une diode étalonée, placée sur la platine du second étage du cryogénérateur. Une autre diode, au silicium,

fixée sur la partie inférieure du porte-fenêtre, permet de vérifier si le gradient thermique entre la lame de CsBr et la platine n'est pas excessif. A 10K, ce gradient est de 1 K.

d) Le groupe de pompage

Celui-ci est constitué d'une pompe primaire (Alcatel modèle 2004 A), qui peut atteindre un vide de 10^{-2} torr, et une pompe secondaire à diffusion d'huile (Alcatel modèle Crystal 63), équipée d'un piège à l'azote liquide, qui arrive à un vide 10^{-7} torr maximum. Ce montage permet la minimisation du transfert thermique dans le cryostat et la rampe de mélange.

e) La rampe de mélange

Cette installation présente un cylindre en acier, relié à un bout par un tube en inox ($F < 4\text{mm}$) à la buse d'injection fixée sur le cryostat. L'autre bout est raccordé au groupe de pompage. Sur ce même cylindre on peut adapter:

- deux manomètres capacitifs modèle Barocel série 600 (0-10 torr et 0-1000 torr respectivement)
- un ballon Pyrex de 11
- le produit à analyser
- le gaz matriciel
- le gaz nécessaire à la purge du système

La rampe à gaz est schématiquement présentée dans la Figure II-3:

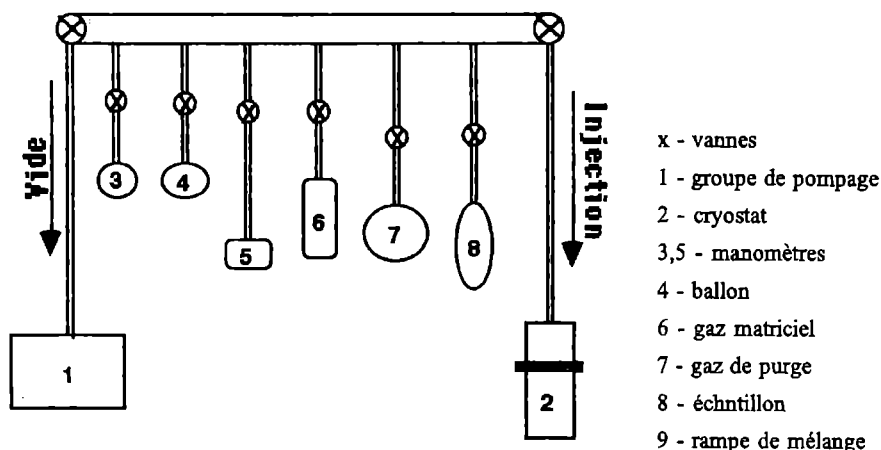


Figure II-3: Schéma de la rampe de mélange

II.3. Préparation d'une matrice cryogénique

a) Les gaz rares

L'argon (Airgaz) et le xénon (Messer Griesheim) ont une pureté supérieure à 99,99%.

Quelques caractéristiques physiques de ces gaz sont données dans le Tableau II.1:

Tableau II-1:

Propriétés physiques de l'argon et du xénon à l'état solide

Gaz	Maille cristalline* (Å)	E _{cohésion} (kJ mol ⁻¹)	T _{sublimation} (K)	Indice de réfraction (n)**
Ar	5.31	7.74	30±5	1.27
Xe	6.13	15.00	60±5	1.30

*Kittel, 1983

**Dubost, 1975

Le xénon présente une maille de dimensions nettement plus grandes que l'argon (et le krypton, d'ailleurs), ce qui fait de lui un gaz matriciel très intéressant; on peut espérer que la photolyse d'un produit dans une cage de dimensions relativement plus importantes révélerait des aspects notables dans certains cas. En effet, la photolyse du glyoxal se produit à des vitesses différents en fonction du gaz matriciel utilisé.

D'autre part, pour mieux suivre les détails de l'évolution cinétique des raies d'absorption infrarouges, il est convenable d'utiliser l'isolement en matrice d'argon. Dans le cas du glyoxal, les deux types d'isolement ont été appliquées d'une façon complémentaire.

b) Les solutés (produits à analyser)

Aucune impureté n'est observable dans les spectres infrarouges des matrices que nous avons exploitées. L'échantillon est introduit dans le piège cryogénique sous atmosphère contrôlée de gaz rare. La connexion à la rampe de mélange est réalisée par la suite à l'aide d'une vanne.

c) Mesures de concentrations

Nous ne pouvons évaluer la concentration du à analyser dans la matrice autrement que par le rapport des pressions des vapeurs du produit et du gaz matriciel. Or, il ne s'agit dans ce cas-là que d'une mesure approximative, car nous ne connaissons avec exactitude l'adsorption sur les parois du montage. Deux mesures ont été prises pour diminuer l'erreur de l'évaluation. Ainsi, au lieu d'un manomètre à mercure, on utilise deux manomètres capacitifs Barocel série 600 Datametrics, qui permettent une meilleure lecture des pressions. D'autre part, le dispositif a été saturé avec les vapeurs du produit à analyser avant d'injecter le gaz inerte afin de réaliser le mélange à projeter. On peut estimer, tout de même, que la pression réelle est inférieure à celle calculée.

Notre étude étant dirigée vers des petites molécules très réactives et ayant une prononcée tendance à la polymérisation (même à basses températures), nous étions menés à réaliser des mélanges dilués, de l'ordre de 1/1000-1/2000 moléc. prod./atomes gaz rare. Dans ces conditions, les molécules peuvent être considérées comme isolées, chacune dans une cage de piégeage, ce qui facilite considérablement l'interprétation du spectre obtenu.

d) Vitesse et température de dépôt

Ces deux facteurs jouent un rôle essentiel dans la préparation d'une matrice cryogénique. En effet, de petits changements d'une expérience à l'autre de la vitesse et surtout de la température de dépôt peuvent entraîner des modifications assez importantes sur l'allure de certaines raies; notamment la répartition des molécules dans les différents sites de piégeage peut être complètement inversée. Un recuit de la matrice est alors nécessaire, afin de permettre l'augmentation de la taille des microcristaux et la réorganisation des molécules dans les sites. Une trop grande vitesse de dépôt ou le choix inadéquate rendent la matrice diffusante.

Nous avons opté pour une vitesse de dépôt de $\approx 1,5 - 2$ mmol/h dans toutes les expériences ($\Delta p = 0,3$ tor/min). C'est grâce à une vanne microfuite (V.P/RX Air Liquide) que l'on peut mesurer la vitesse de dépôt.

La température de dépôt a été de 20 K (matrices d'argon) et 30 K (matrice de xénon); on assure ainsi la réalisation d'une matrice nondiffusante à l'infrarouge.

Enfin, le recuit des matrices en argon n'a pas dépassé 30 K - 32 K, car à partir de 35 K elle commence à dégazer et à se détacher de la paroi de CsBr.

Pour les matrices en xénon nous avons pu monter jusqu'à ≈ 50 K. Ceci est possible grâce à l'énergie de cohésion du xénon à l'état solide, double par rapport à celle de l'argon (Tableau II-1).

e) *Épaisseur des matrices*

Pour une matrice correctement réalisée (épaisseur constante et parallélisme au support), son épaisseur est mesurable à partir de la distance $\Delta\sigma$ entre deux franges d'interférence successives du spectre cannelé, qui résulte de la différence de marche optique entre les faisceaux réfléchis par les surfaces avant et arrière de la matrice. La relation de calcul est:

$$2 n e \Delta\sigma = 1 \quad (\text{II} - 13)$$

n = indice de réfraction du cristal

e = épaisseur en cm

Une trop petite épaisseur a l'inconvénient d'un signal spectral faible, entaché d'avantage du bruit de fond, alors qu'une matrice trop épaisse présente le risque de fracturation ou même de décollement au choc thermique. L'expérience nous montre que l'épaisseur idéale est de $100 \mu\text{m} - 250 \mu\text{m}$.

II. 2.4. *Conditions d'enregistrement des spectres*

Tous les spectres ont été enregistrés à 10 K.

La résolution a été de $0,12 \text{ cm}^{-1}$, sauf pour une expérience en xénon, où résolution était de $0,6 \text{ cm}^{-1}$. Les spectres sont tous pris en absorbance.

Le nombre de points utilisés sur l'interférogramme: $\text{NDP} = 65536$.

Le nombre de points réellement utilisés dans le calcul de la transformé de Fourier (donc après le „zero filling"): $\text{NTP} = 262144$.

La course du miroir mobile: $x/2 = 4 \text{ cm}$.

La fonction appareil: box-car (BX) ce qui signifie fonction rectangle.

Il est nécessaire d'accumuler 200 interférogrammes afin d'atténuer convenablement le bruit de fond.

II.5. *Intégration des bandes d'absorption*

Vu la variété des formes de raies infrarouges (leurs largeurs, leurs hauteurs variables selon les conditions expérimentales et surtout les effets de site), on ne peut se contenter aucunement de simples mesures des hauteurs des pics, mais il est nécessaire de connaître l'aire intégrée des bandes d'absorption (absorbances

intégrées). C'est qu'à partir de là que nous avons pu déduire les fractions molaires de différents composés existants dans la matrice au cours de la photolyse et, par conséquent, proposer un mécanisme réactionnel.

L'aire intégrée sera:

$$A = \int_{\nu_1}^{\nu_2} A(\nu) d\nu \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (\text{II-14})$$

ν_1 , ν_2 sont les bornes d'intégration.

Deux problèmes se posent à propos de ce sujet.

Premièrement, il faut décider si l'absorbance intégrée peut être considérée comme étant l'aire délimitée par le spectre et un „ligne de base” qui relie simplement les deux bornes d'intégration ν_1 et ν_2 . Il est clair que cette méthode conduit à une valeur approchée de l'absorbance. Pour améliorer cette valeur, il faut ramener la ligne de base à zéro sur le domaine d'intégration; dans ce cas il existe, toutefois, l'inconvénient que les mesures sur les raies faibles (de l'ordre de 10^{-2} cm^{-1}) soient faussées le bruit de fond. D'une manière générale, la dernière méthode a été employée.

Deuxièmement dans certains cas nous avons constaté une superposition de bandes; par exemple, une harmonique appartenant à un mode de vibration de la 1,2-dichlorocyclobutène-3,4-dione interfère dans la bande $\nu_{C=O}$ d'un des produits réactionnels, le 1,2-dichlorocyclopropénone. Dans ce genre de situations, il est nécessaire d'effectuer une décomposition du massif en cause dans ses composantes (déconvolution). Cette opération, assez laborieuse, a été réalisée par P. Verlaque à l'aide du programme FOCAS.

II.5. Sources d'irradiation

a) Sources polychromatiques

- Une lampe à vapeur de mercure (OSRAM HBO 200W/2), monté sur un boîtier avec condenseur. Domaine spectral: 230 - 900 nm.

- Une lampe quartz-iode à filament de tungstène, de puissance 75 Watt. Domaine spectral: 340 - 3500 nm.

La lampe UV est placée à 30 cm de l'ouverture du spectromètre (Figure II-4). Un miroir plan dirige le faisceau émis par la lampe vers la matrice, à l'intérieur du cryostat. Une simple rotation de ce miroir arrête l'incidence de l'irradiation UV et permet le passage du faisceau infrarouge provenant de la source du spectromètre, afin de réaliser l'acquisition du spectre.

S = source UV
 M = miroir plan
 C = cryostat
 m = matrice cryogénique
 Sp = spectromètre IR-TF

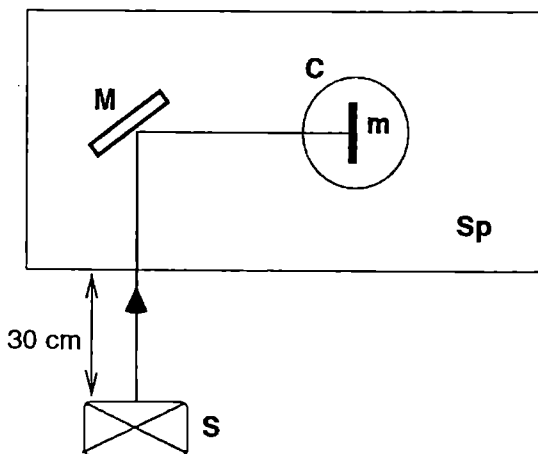


Figure II-4: Schéma du montage optique d'irradiation.

En raison du spectre électronique de la 1,2-dichlorocyclobutène-3,4-dione, lors de sa photolyse, nous avons interposé un filtre en verre, dont le domaine spectral est $\lambda > 335$ nm.

b) Sources monochromatiques

Un laser à argon ionisé (modèle 164-03 Ion Laser System Spectra Physics), de puissance maximum 400 mW; la raie employée dans toutes les expériences à laser était $\lambda = 457,9$ nm (puissance maximum 250 mW).

Observation: Les matériaux des fenêtres (KBr) et de la lame froide, (CsBr) sont transparentes dans le domaine $\lambda > 230$ nm et $\lambda > 220$ nm respectivement. Tout la plage UV est donc accessible pour nos irradiations.

BIBLIOGRAFIE

1. M. C. FLANIGAM, A. KOMORNICKI, J. W. MELVER, „Semiempirical Methods of electronic structure calculation”, trad. l. rusă, Ed. Mir. Moskva, 1980.
2. F. A. COTTON „Chemical Applications of the Group Theory”, Interscience Publishers, London, 1963.
3. I. ZSAKO „Chimie fizică. Structura atomilor și moleculelor”, EDP, București, 1973.
4. J. WORRAL „Molecular Symmetry”, Royal Institute of Chemistry, London, 1967.
5. I. G. MURGULESCU și V. Em. SAHINI „Introducere în Chimia fizică”, vol. I.2. Ed. Academiei, București, 1978.
6. M. HILLEBRAND și V. EM. SAHINI „Chimie cuantică în exemple și aplicații”, Ed. Academiei, București, 1986.
7. S. PIMCHAS, L. LAULICHT „Infrared Spectra of labelled compounds”, Academic Press, N. Y. London, 1971.
8. G. HERZBERG „Molecular spectra and Molecular Structure. Spectra of Polyatomic Molecules”, vol. III, Chem. Verlag, Berlin, 1959.
9. C. MANDRAVEL, Chimie fizică și coloidală, p. I-a Lito IPB, 1979; *Rev. Pedagogie*, nr. 3, 1986.
10. J. BAKER, T. CAIRNS, G. EGLINTON, F. J. PRESTON, „More spectroscopic problems in organic chemistry” Heyden & Son, LTD, London, 1967.
11. M. AVRAM, GH. D. MATEESCU „Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică”, Ed. Tehnică, București, 1966.
12. W. O. George, P S Mc Intyre „Infrared Spectroscopy” J. Willey & Sons, London, 1987.
13. S. F. BOYS *Proc. Roy. Soc. A* 144, 655 (1934)
14. R. BERSOHN *J. Chem. Phys.* 22, 2078 (1954).
15. K. BURGER „Coordination Chemistry, Experimental Methods”, Akad. Kiado, Budapest, 1973.
16. G. F. BOLSAKOV, E. A. GLEBOVSKAIA, Z. G. KAPLAN „Infrakrasnâe Spectri i rentgenogramî gheteroorganischeskih soedinenii”, Ed. Himia, Sankt-Petersburg 1967.
17. N. E. COLTHUP, L. H. DALY, S. E. WIBERLEY „Infrared and Raman Spectroscopy”, Academic Press Inc. N. Y. London, 1975.
18. C. DRĂGULESCU „Chimie structurală modernă. Chimia coordinației 8”, Ed. Academiei, București, 1977.
19. A. T. BALABAN, M. BANCIU, I. POGANYI „Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică”, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983.
20. Z. Simon, „Biochimie cuantică”, Ed. Științifică, București, 1972.
21. M. HILLEBRAND și E. VOLANSCHI „Lucrări practice de Chimie Fizică (Structură și proprietăți moleculare)”, Lito IPB, 1990.

VERIFICAT
2007



VERIFICAT
2017

ISBN 973-575-056-2

Lei 5000

<https://biblioteca-digitala.ro> / <https://unibuc.ro>