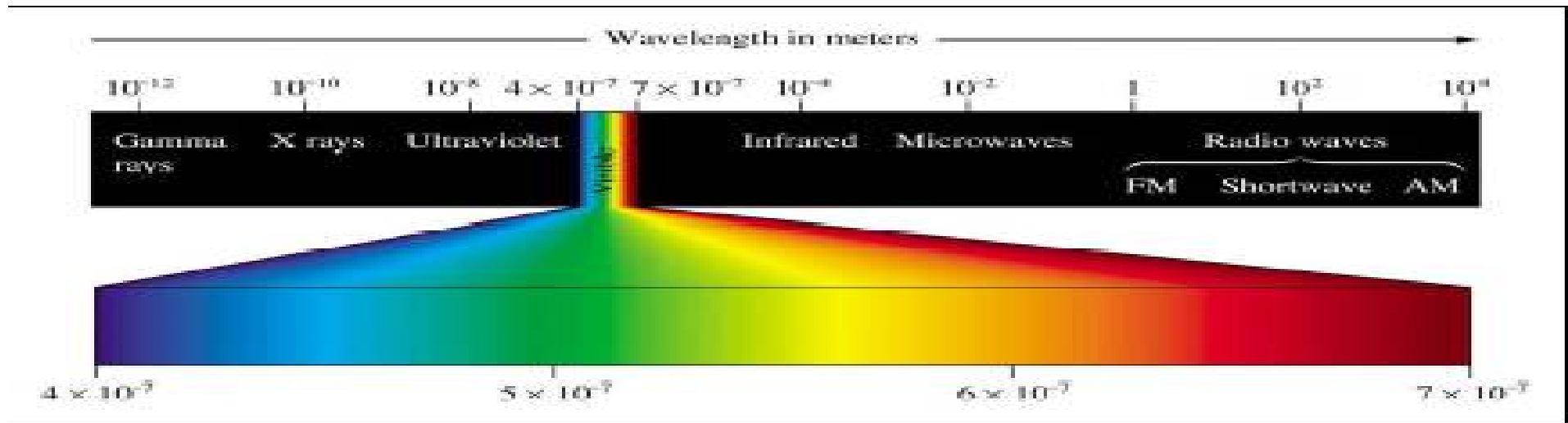


ΔΟΝΗΤΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ  
ΣΩΤΗΡΗΣ ΧΑΤΖΗΚΑΚΟΥ  
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ



Type of quantum change:	Change of spin		Change of orientation		Change of configuration		Change of electron distribution		Change of nuclear configuration	
	10 <sup>-2</sup>	1	100	10 <sup>4</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>8</sup>	Wavenumber, cm <sup>-1</sup>			
	10 m	100 cm	1 cm	100 μm	1000 nm	10 nm	100 pm	Wavelength		
	3 × 10 <sup>6</sup>	3 × 10 <sup>8</sup>	3 × 10 <sup>10</sup>	3 × 10 <sup>12</sup>	3 × 10 <sup>14</sup>	3 × 10 <sup>16</sup>	3 × 10 <sup>18</sup>	Frequency, Hz		
	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	10	10 <sup>3</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>9</sup>	Energy, J/mol		
Type of spectroscopy:	NMR	ESR	Microwave	Infrared	Visible and ultraviolet	X-ray	g-ray			

© 2004 Thomson - Brooks/Cole

- IR photons have low energy. The only transitions that have comparable energy differences are molecular vibrations and rotations.

Region	Wavelength ( $\lambda$ ) Range, $\mu\text{m}$	Wavenumber ( $\bar{\nu}$ ) Range, $\text{cm}^{-1}$	Frequency ( $\nu$ ) Range, Hz
Near	0.78 to 2.5	12,800 to 4000	$3.8 \times 10^{14}$ to $1.2 \times 10^{14}$
Middle	2.5 to 50	4000 to 200	$1.2 \times 10^{14}$ to $6.0 \times 10^{12}$
Far	50 to 1000	200 to 10	$6.0 \times 10^{12}$ to $3.0 \times 10^{11}$
Most used	2.5 to 15	4000 to 670	$1.2 \times 10^{14}$ to $2.0 \times 10^{13}$

# ΑΡΧΗ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ Heisenberg

1

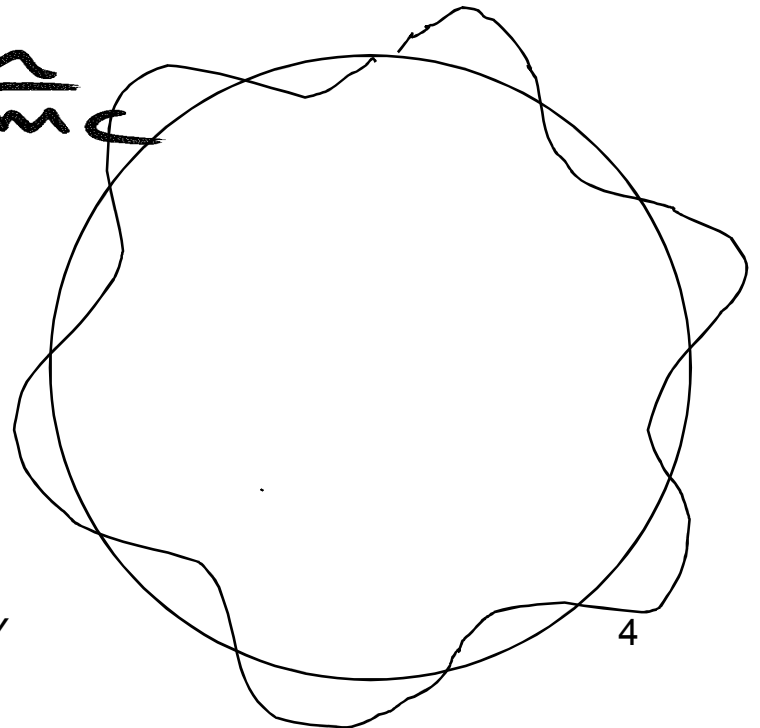
$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$$

## ΥΛΟΚΥΜΑ

$$E = mc^2, \quad E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$mc^2 = h \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{mc}$$

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{p}}$$



$$\epsilon \equiv 1 \quad \sigma \equiv \epsilon \quad \tau \equiv \epsilon \quad \kappa \equiv \epsilon \quad \mu \equiv \epsilon \quad \nu \equiv \epsilon \quad 2$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}$$

$$\psi = a \sin 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right)$$

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{2\pi}{\lambda} a \cos 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} a \sin 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi$$

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = - \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi$$

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = - \frac{4\pi^2 m}{h^2} \frac{mv^2}{2} \psi$$

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = - \frac{4\pi^2 m^2}{h^2} (E_{02} - V) \psi$$

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_{02} - V) \psi$$

$$\frac{\hbar^2}{8m^2} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + v \psi = E \psi \quad 4$$

$$\boxed{H \psi = E \psi}$$

$$E = E_e + E_n$$

Approximation

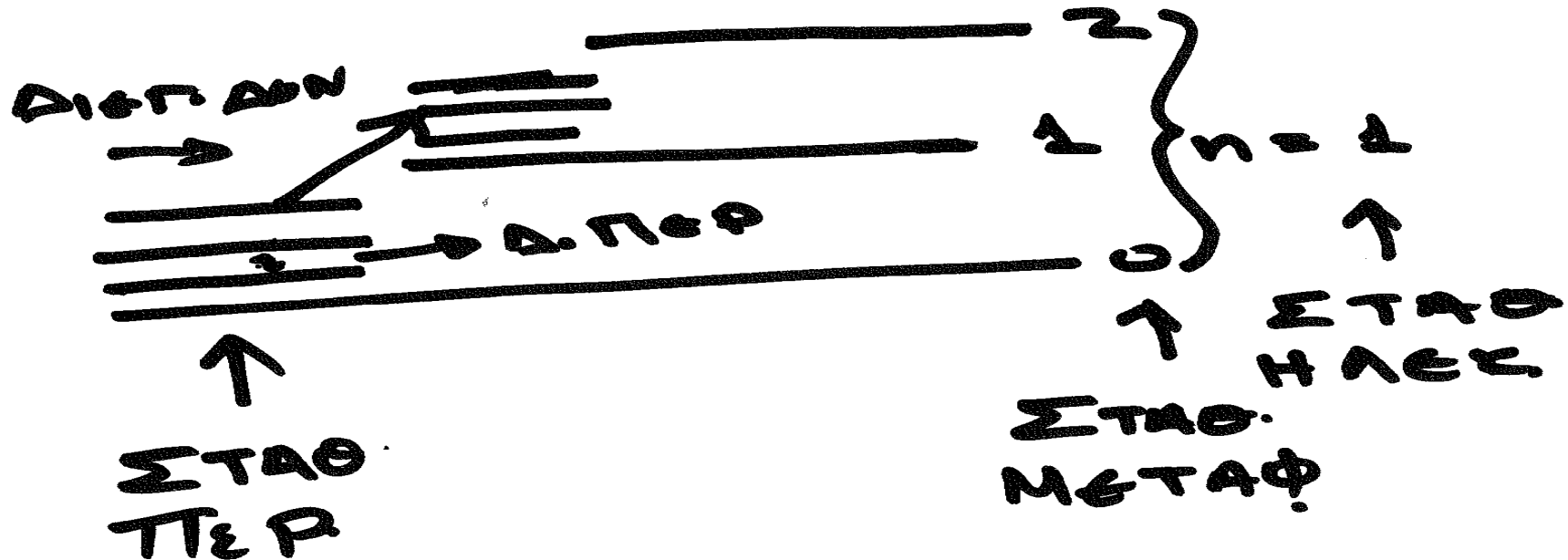
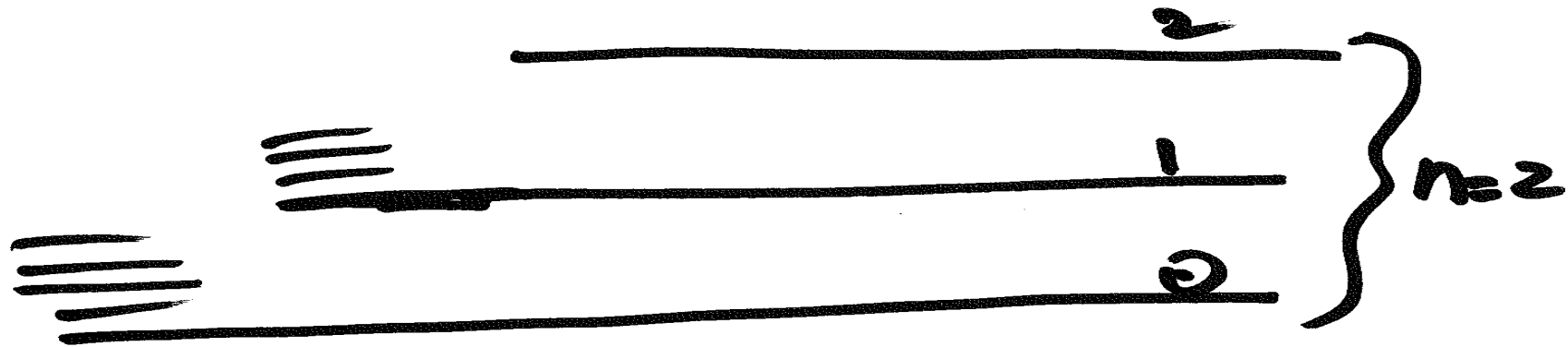
Born - Oppenheimer

$$H \psi_n = E_i \psi_n$$

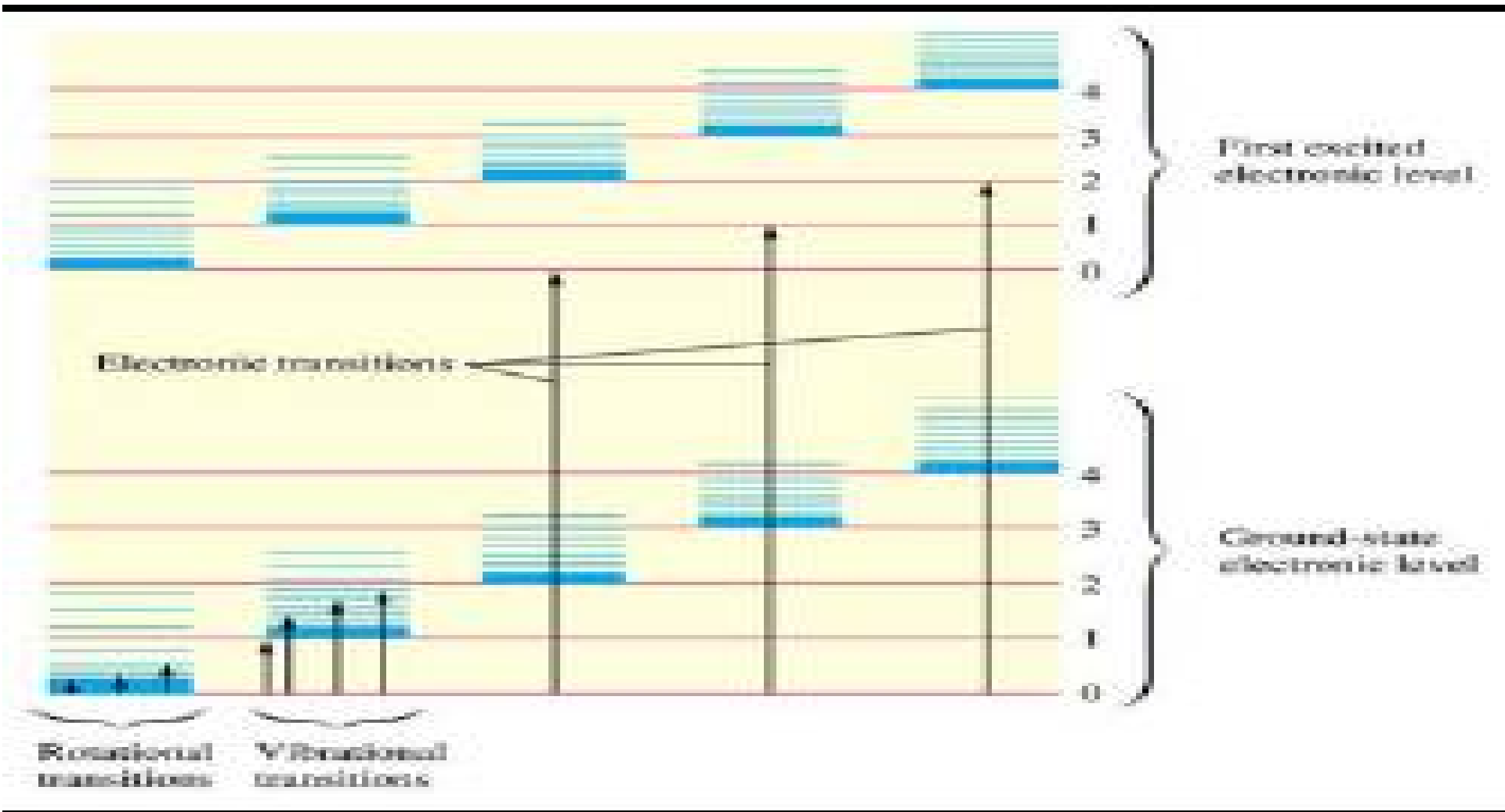
$$E_i = E_t + E_r + E_v$$

$$E_n = \frac{h}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

5







ΚΑΝΟΝΕΣ ΕΠΙΛ. 7

$$\Delta v = \pm 1$$

$$\Delta h \neq 0$$

$\Sigma$  ΥΜΜ  $\in$  ΤΡ, Α

$\Theta \in \mathbb{R}$ . ΟΜΑΔΟΝ

# Αντιοεραζιμή Θ.



Τύπος Hooke

$$F = -kx$$

Newton:  $F = m\gamma$

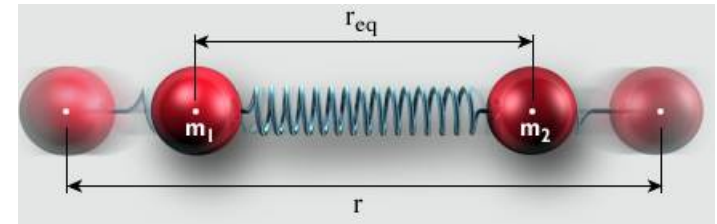
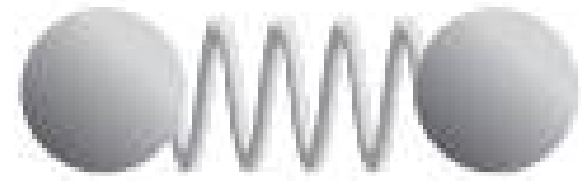
$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

$$x = A \cos(2\pi\nu t + \varphi)$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -4\pi^2\nu^2 m x$$

$$-4\pi^2\nu^2 m = -k \Rightarrow$$

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



$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{u}}$$

$$u = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$E = h\nu = hc \frac{1}{\lambda} = hc \bar{\nu}$$

$$E = hc \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow$$

$$E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

A.P. ΔON.HΞEON

6

Z ATOMA

↓  $\sqrt{v} = 3N - 6$  kin. grad.

$\sqrt{v} = 3N - 5$  grad. t. k.

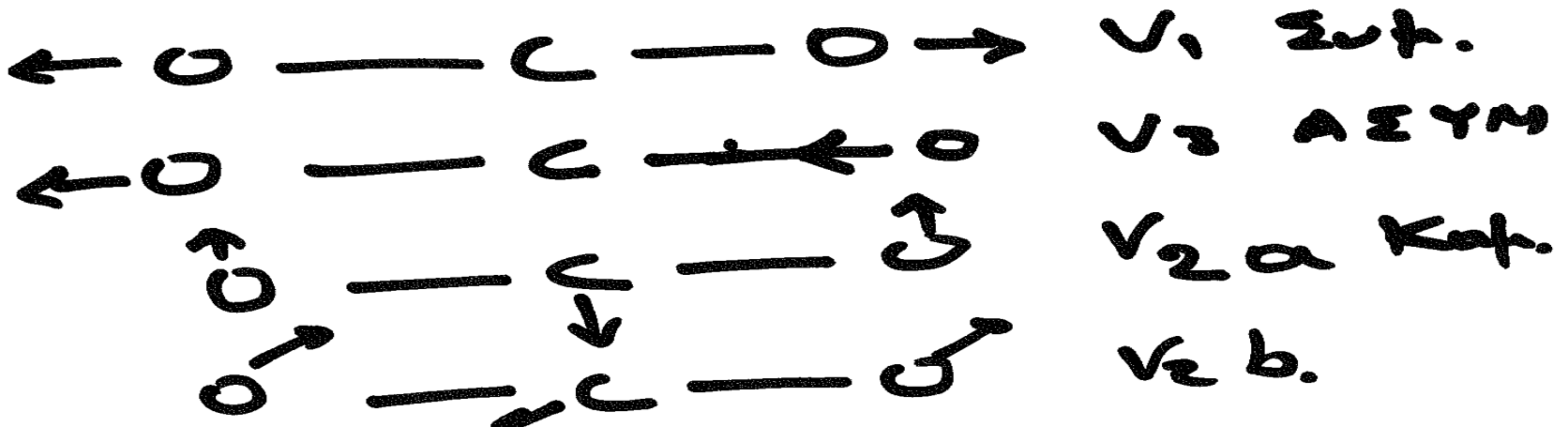
Γ. X

CO<sub>2</sub>

O = C = O

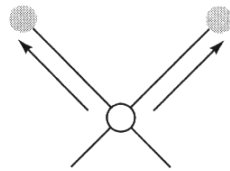
N = 3

$\sqrt{v} = 3 \cdot 3 - 5 = 4$

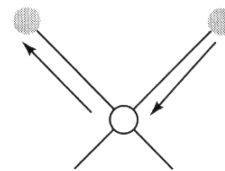


# Vibrational Modes

1. Stretching - the rhythmic movement along a bond axis with a subsequent increase and decrease in bond length.

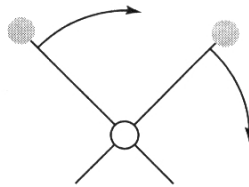


Symmetric

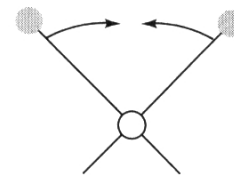


Asymmetric

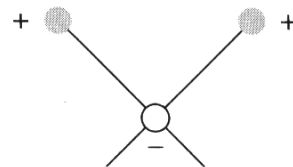
2. Bending - a change in bond angle or movement of a group of atoms with respect to the rest of the molecule.



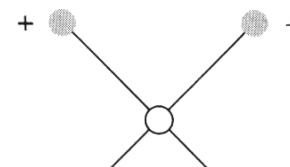
In-plane rocking



In-plane scissoring

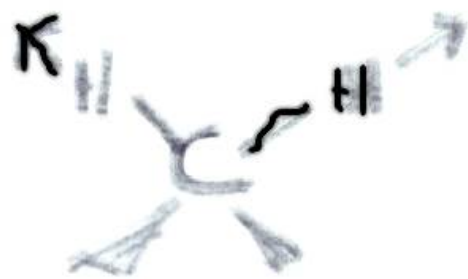


Out-of-plane wagging



Out-of-plane twisting

Δόνηση Τάσης (stretching)



Δόνηση καμπής (bending)



Δόνηση κίωρης (rocking)



Δόνηση κίωρησης (rocking)



Δόνηση εστρωφής (twisting)



Δόνηση βείγας (wagging)





# Συμμετρία και Θεωρία Ομάδων

*Οι ιδιότητες συμμετρίας των μορίων και το πώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη των δονητικών φασμάτων, στον υβριδισμό, κλπ.*

Μόρια ταξινομούνται και  
ομαδοποιούνται με βάση τη συμμετρία  
τους. Μόρια με παρόμοια συμμετρία  
ανήκουν στην ίδια ομάδα συμμετρίας.

Στοιχεία συμμετρίας καθρέφτης, ο άξονας περιστροφής, τα κέντρα της αναστροφής, κλπ.

Ένα μόριο έχει ένα συγκεκριμένο στοιχείο συμμετρίας, που αν εφαρμοσθή πάνω σε αυτό αφήνει το μόριο σαν να μην έχει αλλάξει (έστω και αν τα άτομα και τα ομόλογα μπορούν να έχουν μετακινηθεί.)

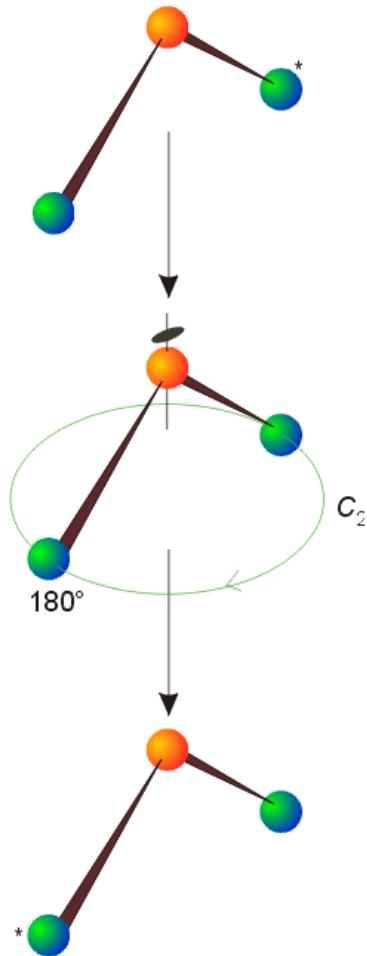
# Symmetry Elements

<u>Element</u>	<u>Symmetry Operation</u>	<u>Symbol</u>
	Identity	E
$n$ -fold axis	Rotation by $2\pi/n$	$C_n$
Mirror plane	Reflection	$\sigma$
Center of inversion	Inversion	$i$
$n$ -fold axis of $S_n$	Rotation by $2\pi/n$	
improper rotation followed by reflection perpendicular to the axis of rotation		

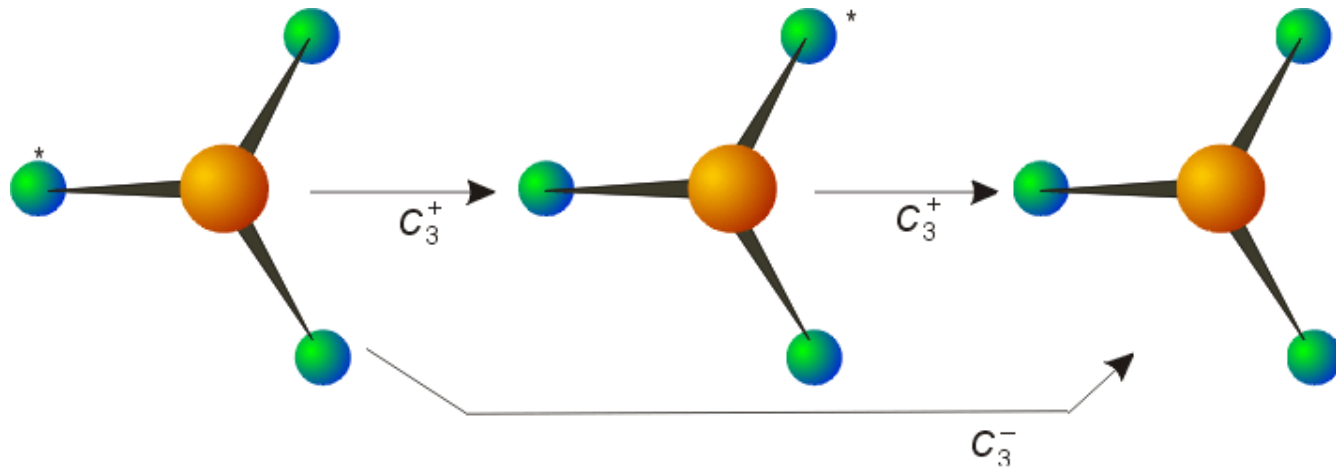
# Ταυτότητα, E

Όλα τα μόρια έχουν ταυτότητα. Αυτή η λειτουργία αφήνει ολόκληρο το μόριο αμετάβλητο. Ένα εξαιρετικά ασύμμετρο μόριο όπως ένα τετραεδρικό μόριο άνθρακα με 4 διαφορετικές ομάδες συνδεδεμένες έχει μόνο την ταυτότητα, και όχι άλλα στοιχεία συμμετρίας.

# Άξονας περιστροφής $n$ -φορές

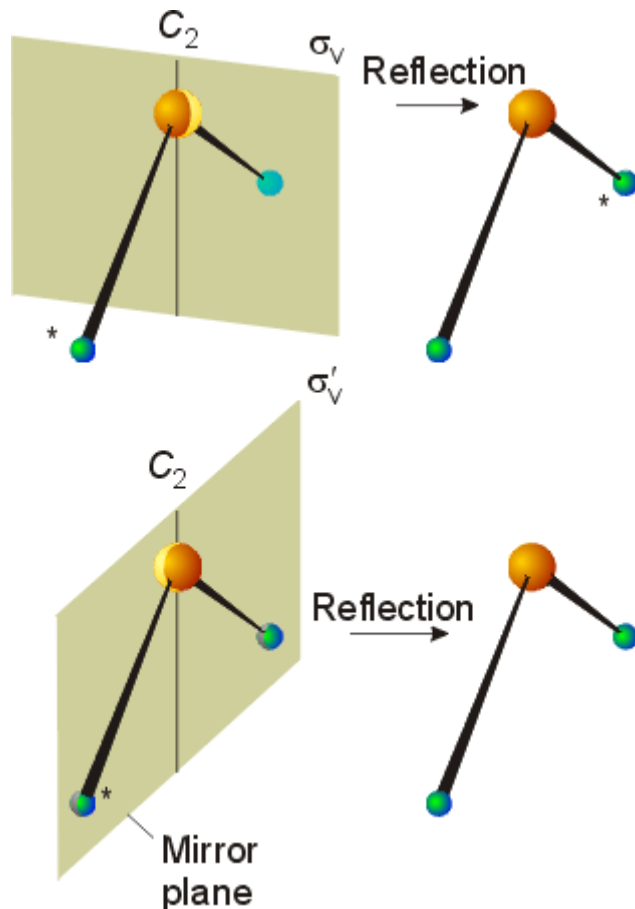


Το Νερό έχει ένα άξονα περιστροφής.  
Όταν περιστρέφεται κατά 180 μοίρες, τα άτομα υδρογόνου συναλλάγες χώρους, αλλά το μόριο θα δούμε ακριβώς το ίδιο.



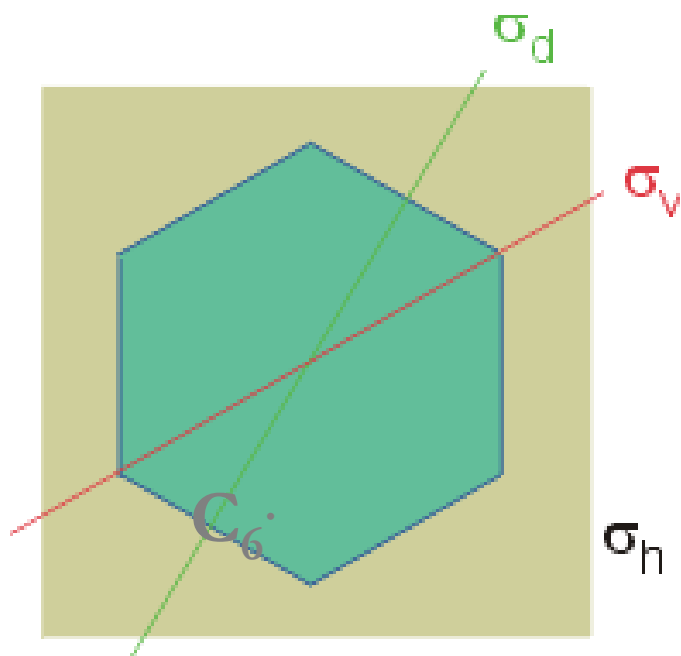
Αμμωνία έχει έναν άξονα  $C_3$ . Σημειώστε ότι υπάρχουν δύο εργασίες που συνδέονται με τον άξονα  $C_3$ . Περιστροφή κατά  $120^\circ$  σε μια δεξιόστροφη ή αριστερόστροφη κατεύθυνση παρέχουν δύο διαφορετικούς προσανατολισμούς του μορίου .

# Επίπεδα συμμετρίας

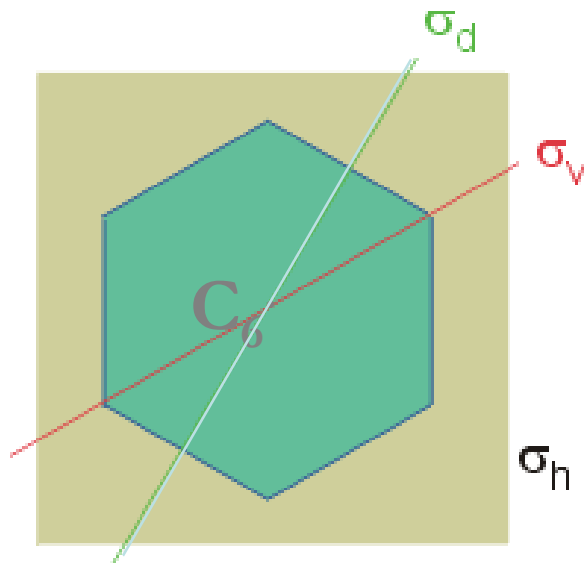


Ο δείκτης "v" στο  $\sigma_v$ , υποδεικνύει ένα κατακόρυφο επίπεδο συμμετρίας. Αυτό υποδεικνύει ότι το επίπεδο κάτοπτρο περιλαμβάνει τον κύριο άξονα περιστροφής ( $C_2$ ).





Ο δακτύλιος βενζολίου έχει έναν άξονα  $C_6$  ως κύριο άξονα περιστροφής. Το μοριακό επίπεδο είναι κάθετο προς τον άξονα και  $C_6$ , και ορίζεται σαν ένα οριζόντιο επίπεδο,  $\sigma_h$ .

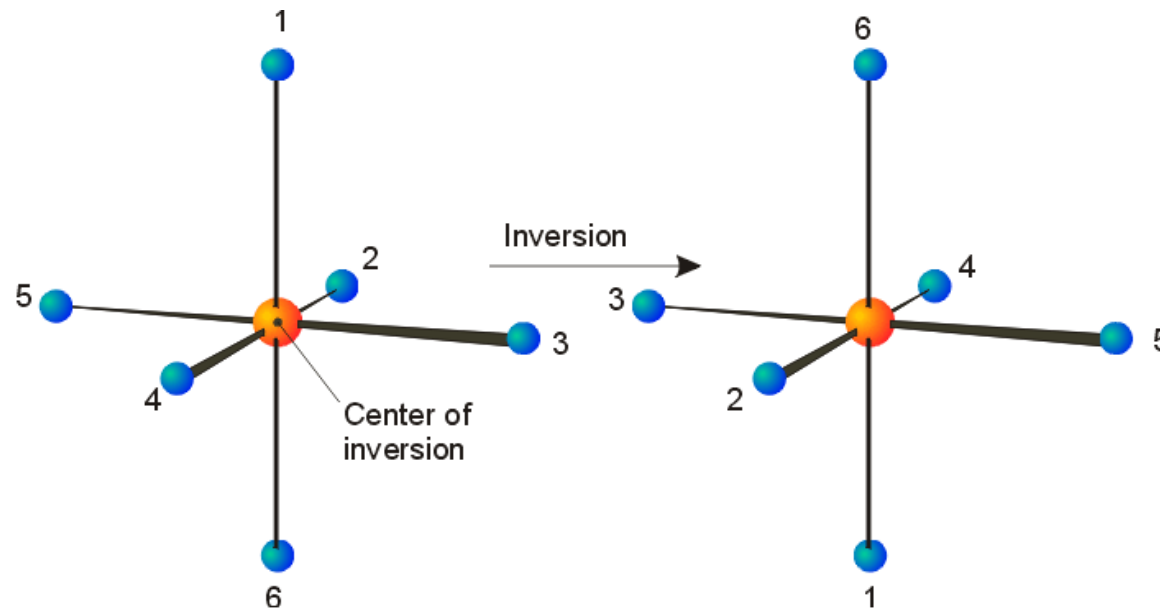


Τα κατακόρυφα επίπεδα,  $\sigma_v$ , περνουν από τα άτομα άνθρακα, και περιλαμβάνει τον άξονα  $C_6$ .

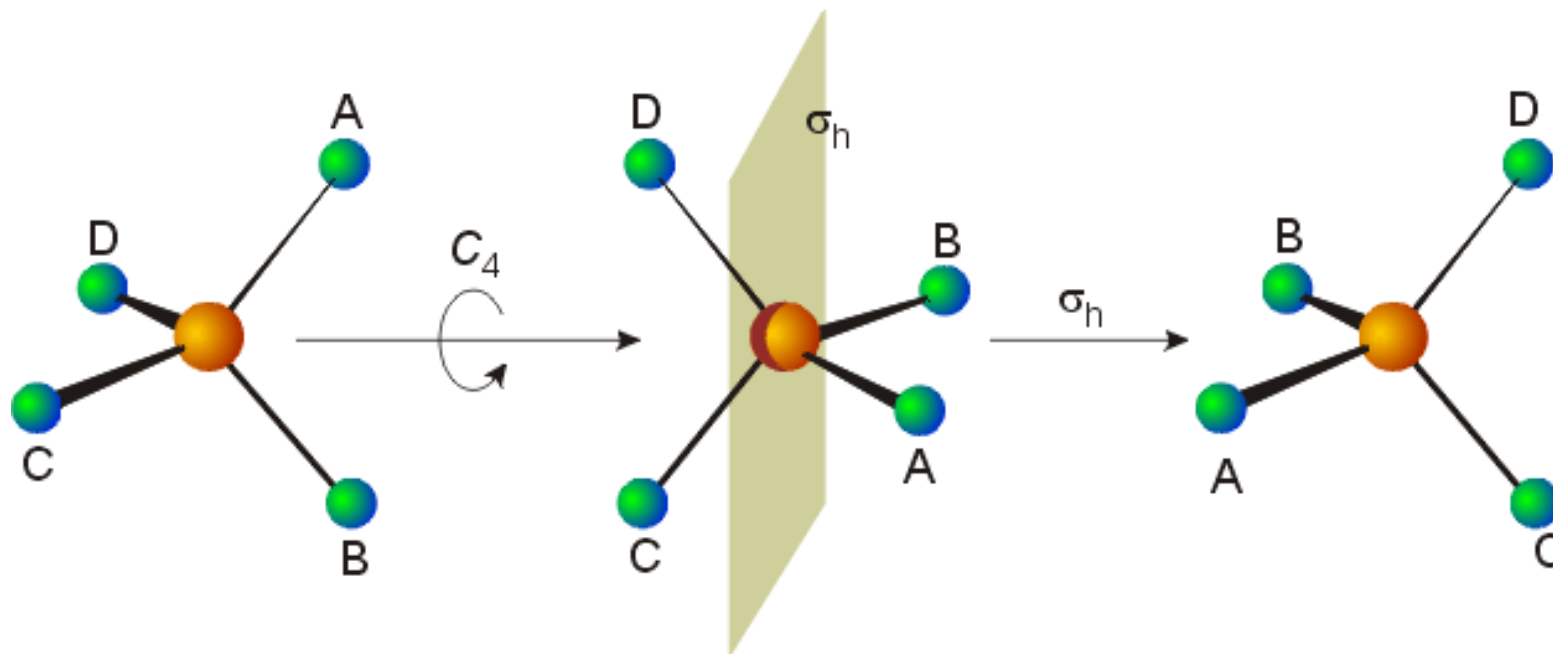
Τα επίπεδα που διχοτομούν τα ομόλογα που ονομάζεται διεδρικά επίπεδα,  $\sigma_d$ .

# Αναστροφή

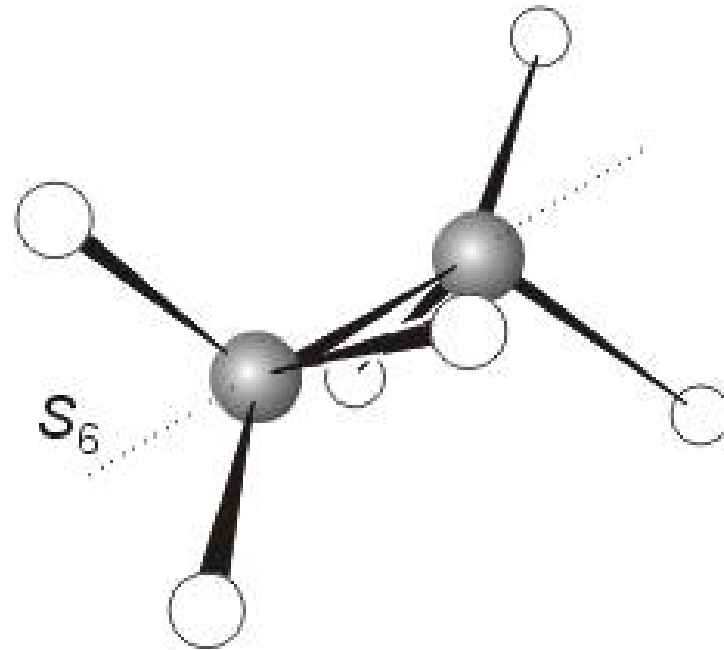
Στην διεργασία αναστροφής κάθε άτομο μέσω του κέντρου της αναστροφής προβάλλεται στην άλλη πλευρά του μορίου.



# Στροφοκατοπτρισμός



Άξονας  $S_6$



# Ομάδες σημείου

Οι ιδιότητες συμμετρίας κάθε ομάδας σημείου συνοψίζονται σε ένα πίνακα χαρακτήρων. Ο πίνακας χαρακτήρων παραθέτει όλα τα στοιχεία συμμετρίας της ομάδας.

# πίνακα χαρακτήρων ( $C_{2v}$ )

Point Group Label	Symmetry Operations – The Order is the total number of operations			
$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v (xz)$	$\sigma'_v (yz)$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

In  $C_{2v}$  the order is 4:  
1 E, 1  $C_2$ , 1  $\sigma_v$  and 1  $\sigma'_v$

Character

Representation of  $B_2$

Symmetry Representation Labels

“A” means symmetric with regard to rotation about the principle axis.

“B” means anti-symmetric with regard to rotation about the principle axis.

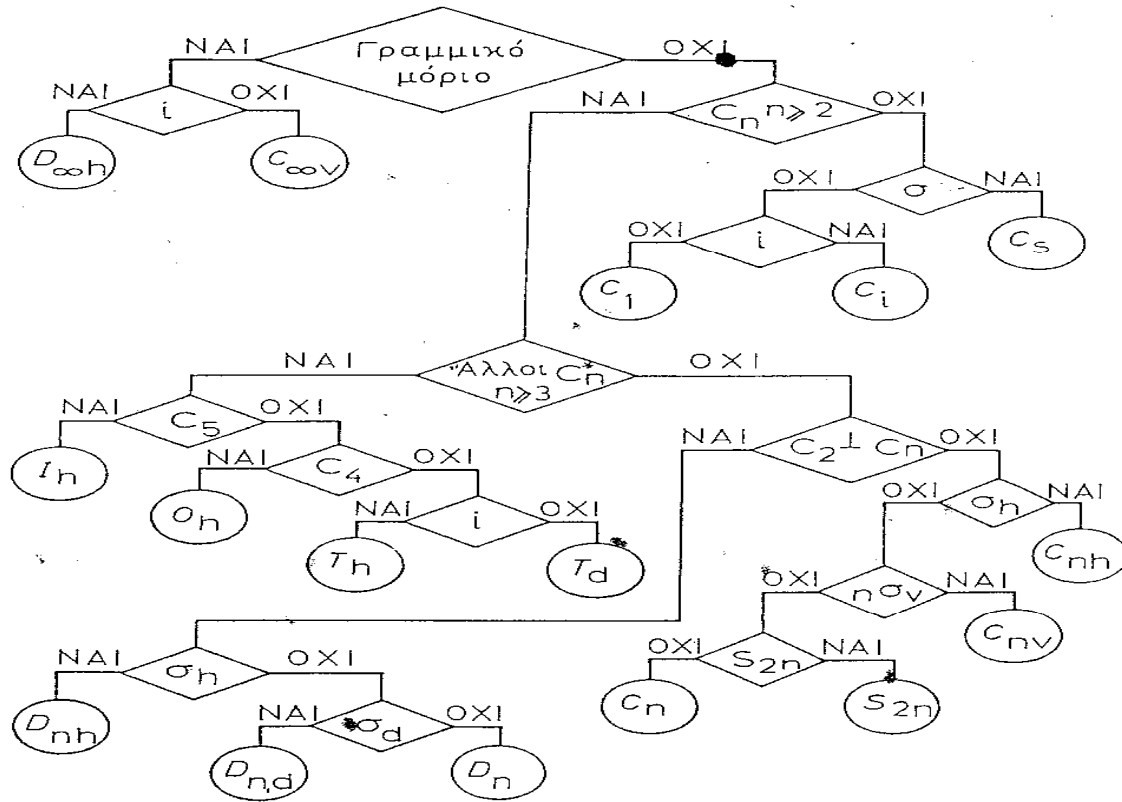
Subscript numbers are used to differentiate symmetry labels, if necessary.

“1” indicates that the operation leaves the function unchanged: it is called “symmetric”.

“-1” indicates that the operation reverses the function: it is called “anti-symmetric”.

Διάγραμμα για την εύρεση ομάδος σημείου

$C_s$   $C_i$   $C_n$   $C_{nh}$   $D_n$   $D_{nh}$   $D_{nd}$   $S_n$   $T_h$   $T_d$   $O_h$   $I_h$





# μοριακές δονήσεις

Μοριακές κινήσεις περιλαμβάνουν τις μετακινήσεις, περιστροφές και τις δονήσεις. Ο συνολικός αριθμός των βαθμών ελευθερίας (τύπων μοριακών κινήσεων) είναι ίσο με  $3N$ , όπου  $N$  είναι ο αριθμός των ατόμων στο μόριο.

Από τις  $3N$  της κινήσεις, τρία αντιπροσωπεύουν μοριακές μεταφορές στις  $X$ ,  $Y$  ή  $Z$  κατευθύνσεις. Γραμμικά μόρια έχουν δύο περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας, και τα μη-γραμμικά μόρια έχουν τρεις περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας.

Για γραμμικά μόρια, ο αριθμός των μοριακών δονήσεων =  $3N-3-2 = 3N-5$ .

Για τα μη-γραμμικά μόρια, ο αριθμός των μοριακών δονήσεων =  $3N-3-3 = 3N-6$ .

# ΦΑΣΜΑ H<sub>2</sub>O 8

$$N=3 \quad \chi = 3 \cdot 3 - 6 = 3$$

1. O.E.  $\Rightarrow$  C<sub>2v</sub>

2.

C <sub>2v</sub>	E	C <sub>2</sub>	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	z	x <sup>2</sup> , y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
A <sub>2</sub>	1	1	-1	-1	R <sub>z</sub>	xy
B <sub>1</sub>	1	-1	1	-1	x, R <sub>y</sub>	xz
B <sub>2</sub>	1	-1	-1	1	y, R <sub>x</sub>	yz

## 3. ΑΝΑΓ. ΕΚΠΡΟΣ

1: Figure out the number of unshifted atoms on for each symmetry operation

C <sub>2v</sub>	E	C <sub>2</sub>	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
# of unshifted atoms	3	1	1	3

2: Use the following equation to calculate the contribution to the character per unshifted atom of the representations

$$E = 3, \quad i = -3, \quad S_n = -1 + 2 \cos\left(\frac{360^\circ}{n}\right), \quad \sigma = 1, \quad c_n = 1 + 2 \cos\left(\frac{360^\circ}{n}\right)$$

$$C_n^k = 26w \left( \frac{2\pi k}{n} \right) + 1$$

$$\pi \times C_2 = 2 \cdot 6w \left( \frac{2\pi}{2} \right) + 1$$

$$= 2 \cdot 6w\pi + 1 =$$

$$= -2 + 1 = -1$$

$$S_n^k = 26w \left( \frac{2\pi k}{n} \right) - 1$$

9

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_V$	$\sigma_V'(yz)$
# of unshift atoms	3	1	1	3
Contributions to character	3	-1	1	1
$\Gamma_{3N}$	9	-1	1	3

Αναλυση

10

$$a_i = \frac{1}{h} \left( \sum y \times (R) \times x_i (R) \right)$$

$$\alpha A_1 = \frac{1}{4} \left( 1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) \right. \\ \left. + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 3 \right) = 3$$

$$\alpha A_2 = 1$$

$$\alpha B_1 = 2$$

$$\alpha B_2 = 3$$

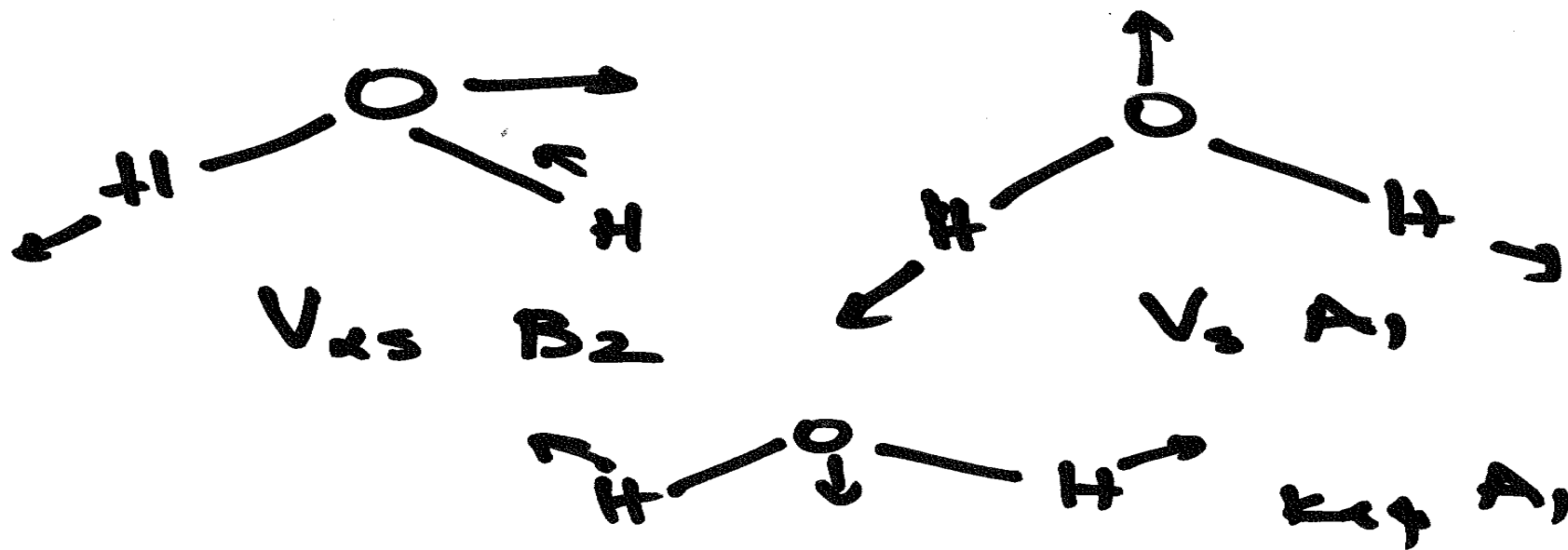
$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

$$\Gamma_t = A_1 + B_1 + B_2$$

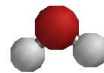
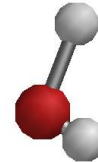
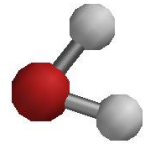
$$\Gamma_r = A_2 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma_v = \Gamma - \Gamma_t - \Gamma_r$$

$$\Gamma_v = 2A_1 + B_2$$



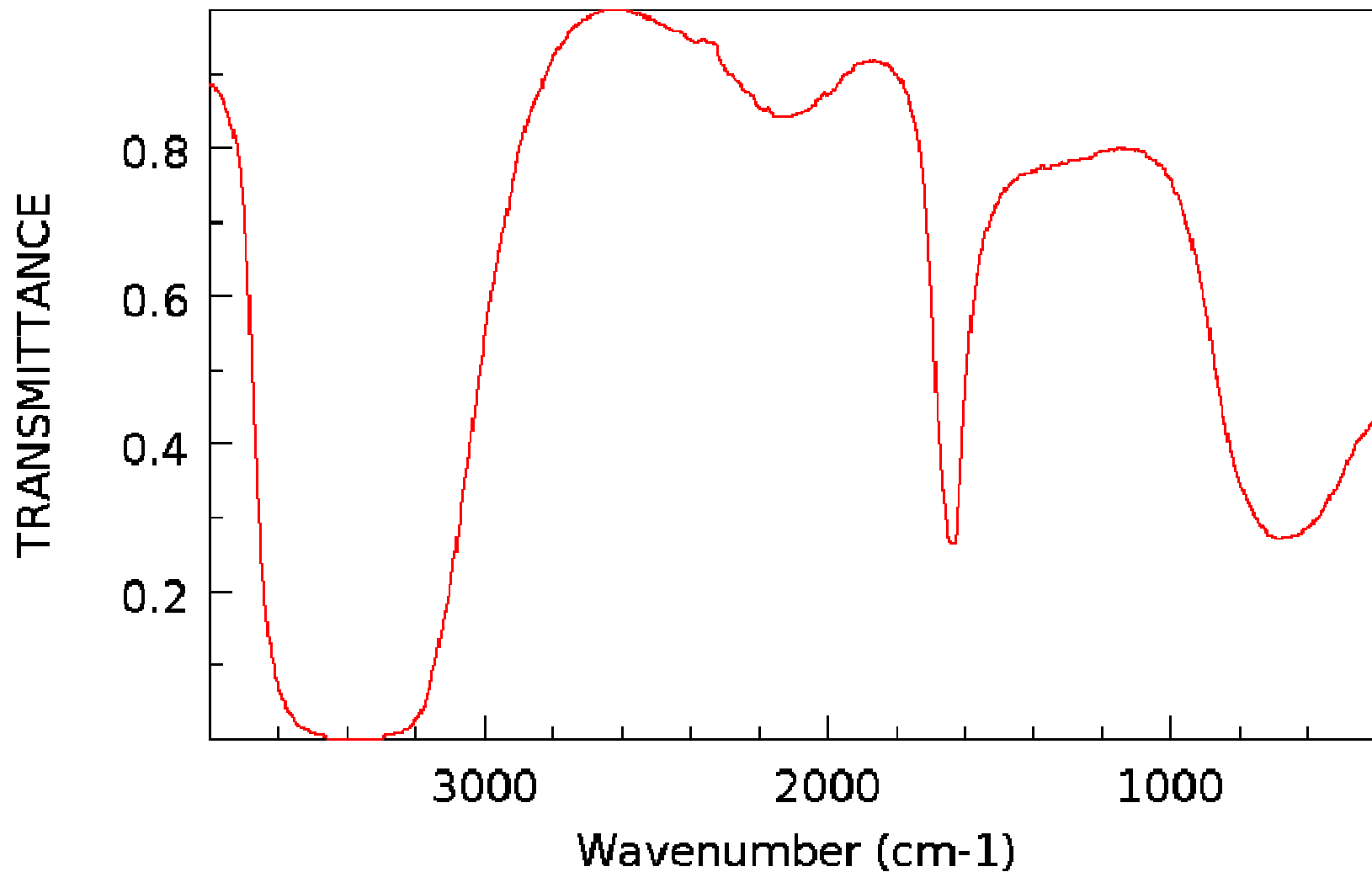
# The Vibrational Modes of Water



© 2011 THE UNIVERSITY OF TEXAS AT AUSTIN

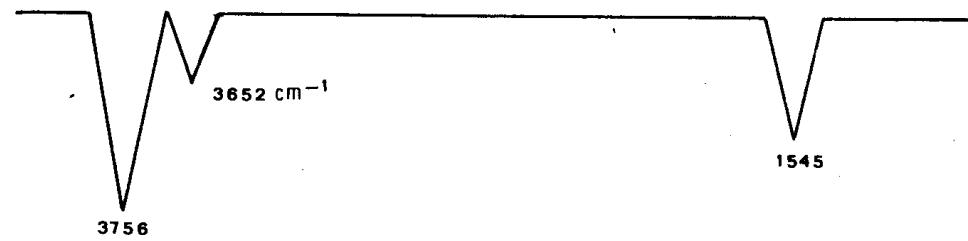


WATER  
INFRARED SPECTRUM

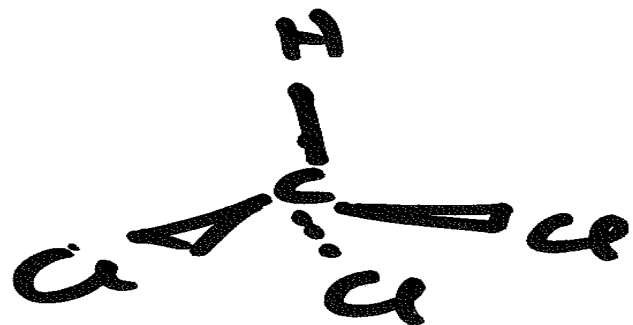


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

ΣΩΤΗΡΗΣ ΧΑΤΖΗΚΑΚΟΥ



ΑΣΚΗΣΗ



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

**Βήμα 1.** Εξετάζεται το σχήμα των κορυφών του φάσματος. Πολύ οξείες κορυφές δηλώνουν αρωματική ένωση. Καμπύλες απορρόφησης δείχνουν ανόργανες ρίζες. Πολύ ευρείες ταινίες δηλώνουν ομάδες που γεφυρώνονται με δεσμό υδρογόνου.

**Βήμα 2.** Εξετάζεται η περιοχή 1600 με 2800  $\text{cm}^{-1}$ . Κάθε κορυφή σ' αυτήν την περιοχή είναι ενδιαφέρουσα και δίνει χρήσιμες πληροφορίες για την ένωση. Για παράδειγμα κορυφή στα 1700  $\text{cm}^{-1}$  δείχνει C=O ενώ κορυφή στα 2050  $\text{cm}^{-1}$  δείχνει τριπλό C≡N δεσμό κυανιούχου ή θειοκυανιούχου ομάδος.

**Βήμα 3.** Ερευνάται η περιοχή πάνω από 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Υδροξυλική ομάδα δίνει ευρεία απορρόφηση στα 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Οι αμίνες δίνουν ισχυρές απορροφήσεις στα 3300  $\text{cm}^{-1}$ . Ανθρακική αλυσίδα αλκινίων δίνει μια οξεία αλλά ασθενή απορρόφηση στα 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Τα αλκένια δίνουν μέτριες απορροφήσεις στα 3100  $\text{cm}^{-1}$ .

**Βήμα 4.** Αν η ένωση έχει αρωματικό χαρακτήρα τότε ελέγχεται η περιοχή στα 650~850  $\text{cm}^{-1}$ .

**Βήμα 5.** Αναγνωρίζονται οι ουδέτερες μη ακόρεστες ομάδες που είναι ενωμένες με το μέταλλο οι οποίες απορροφούν χαμηλότερα απ' ότι στο ελεύθερο ligand. Για παράδειγμα ο τριπλός C≡O δεσμός απορροφά στα 2100  $\text{cm}^{-1}$ . Στα μεταλλοκαρβονύλια όμως απορροφά χαμηλότερα εξαιτίας της μεταφοράς ηλεκτρονίων από το μέταλλο στα αντιδεσμικά τροχιακά του καρβονυλίου. Στην πράξη η συχνότητα του καρβονυλίου είναι ενδεικτική της οξειδωτικής κατάστασης του μετάλλου.

**Βήμα 6.** Μόλις υπολογίσετε τι είδους ένωση έχετε από τα βήματα 1-5 συγκρίνετε το φάσμα με παρόμοια άλλα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

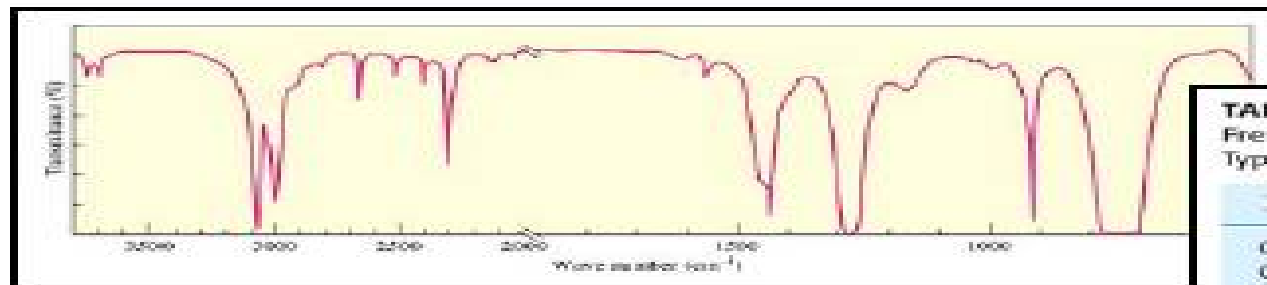
ΠΙΝΑΚΑΣ 15

Χαρακτηριστικές απορροφήσεις στο υπέρυθρο διαφόρων ομάδων (cm<sup>-1</sup>).

3600	3400	3200	3000	2800	2600	2400
OH έλευθ.	OH συζευγμένο			OH COOH συζ.		
	NH <sub>2</sub>	NH		OD		ND
	NH <sub>2</sub> , NH ελεύθερη		NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ευρεία	NH <sub>2</sub> , NH <sup>+</sup>		
	=CH <sub>2</sub> συζευγμένη		CH άκορ. άρωμ. κυκλοπροτ.	CH κορ.	CH άλδευδ.	SH POH ευρεία
Υπερτονική C=O (W)						PH
2200		2000 -		1800		1600
C=N	C≡C		C=C=C	Δονήσεις τάσεως C=O		
	N≡C			κορ.	άνυδρίτες	
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sub>3</sub>			άκορ.	άνυδρίτες	
N=C=O <sup>+</sup>	C=C=O			COX		
	N=C=N				κορ.	} Εστέρες
	CD				άκορ.	
				λακτόνες		
				4-μελής	3-μελής	πυρόνες κινόνες
				κετόνες		
				α-άλογ.	κορ.	άκορ.
				κορ.	άκορ.	άλδευδες
				α-	β-(ίνολ.)	
				δικετόνες		
				δξέα	αμίδια	
				α-άλ.	κορ.	άκορ.
				διάφορες υπερτονικές. συνδυασμοί (W)		COO <sup>-</sup>
1700	1500	1300	1100	900	700	
δNH <sub>2</sub>	δNH	δCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	S=O <sup>2</sup>	ρCH <sub>2</sub>		
C=N		SO <sub>2</sub>	C=S	C-S		
C=C		δO-H	SO <sub>2</sub>			5 γειτ. άρωμ. H
C=C		P=O	C-O			1 " "
άρωμ. έτεροκ.		C-N, C-C	P-O			3 " "
αs, C-NO <sub>2</sub>	s, C-NO <sub>2</sub>	N-O				2 " "
		άρωμ.	N-O			1 " "
O-N=O, N=O		C-F	κορ.			
						C-Cl
						C-Br

(W) = ασθενής απορρόφηση

Figure 14.61: The infrared spectrum of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



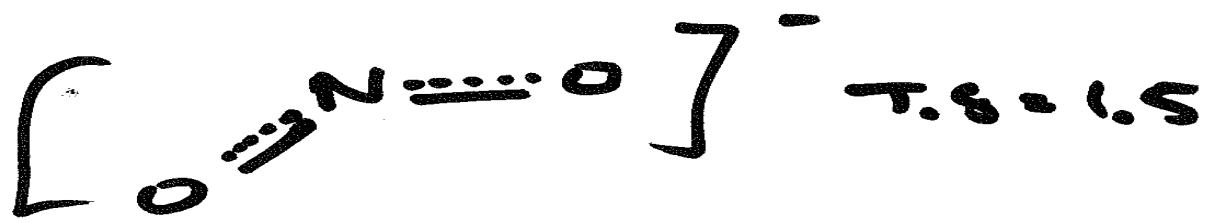
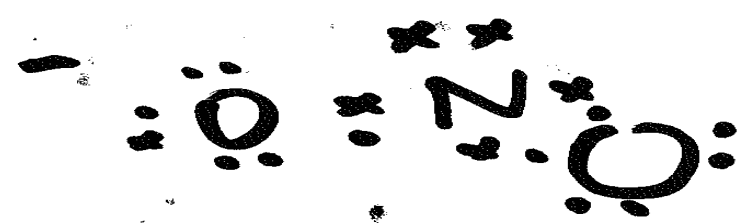
**TABLE 14.1** Characteristic Stretching Frequency Ranges for Several Common Types of Bonds

Bond	Frequency Range ( $\text{cm}^{-1}$ )
C—H	2850–3300
C=C	1640–1680
C≡C	2100–2260
C—O	1080–1300
C=O	1690–1760
O—H	3610–3640

$$v = f \left( \sqrt{\frac{k}{\mu}} \right)$$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

$2 \text{ O}_2 - 1240 \text{ cm}^{-1}$

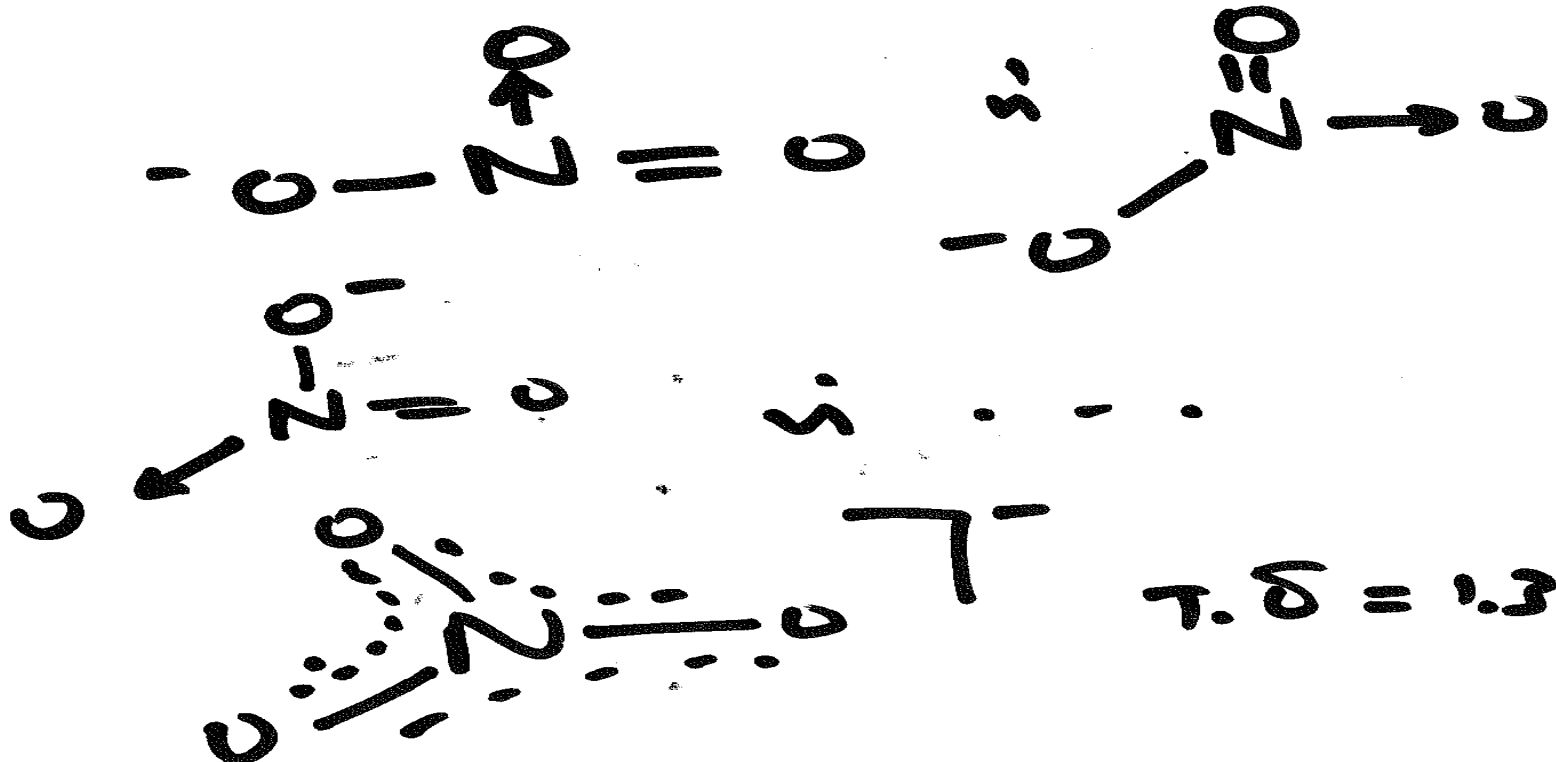
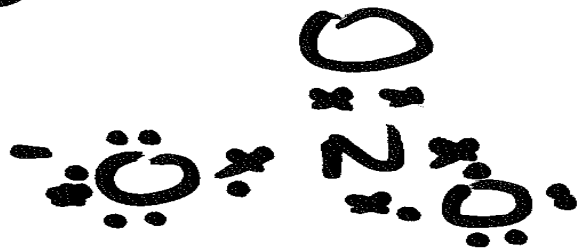


A.O = 3 +

$2 \text{ O}_3$

$$V = 1300 \text{ cm}^3$$

15



A.O + 5

$$Z.O = 1.5$$



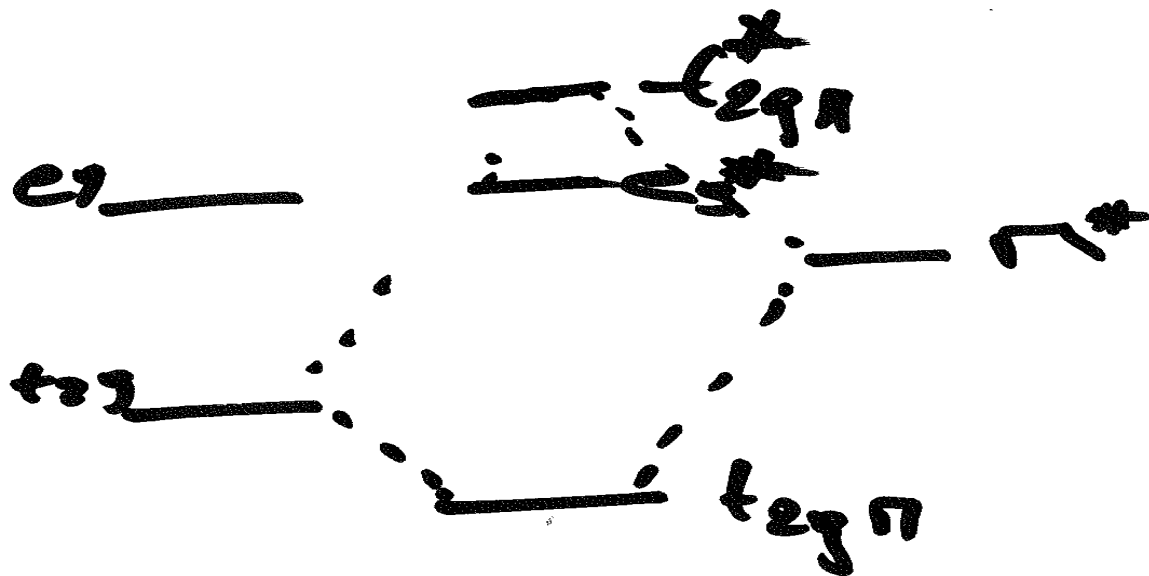
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$   
1952

$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$   
1954

$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$   
2094

$\text{C} \equiv \text{O}$

2143



# ΑΣΚΗΣΗ

