



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

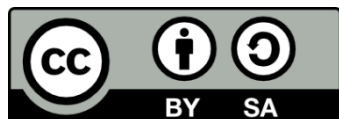
ΑΝΟΙΚΤΑ  
ΑΚΑΔΗΜΑΙΚΑ  
ΜΑΘΗΜΑΤΑ



# ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΗΝ ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

## Δονητική Φασματοσκοπία

ΠΕΡΙΚΛΗΣ ΑΚΡΙΒΟΣ  
Τμήμα Χημείας



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ  
*επένδυση στην κοινωνία της γνώσης*

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

# Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.

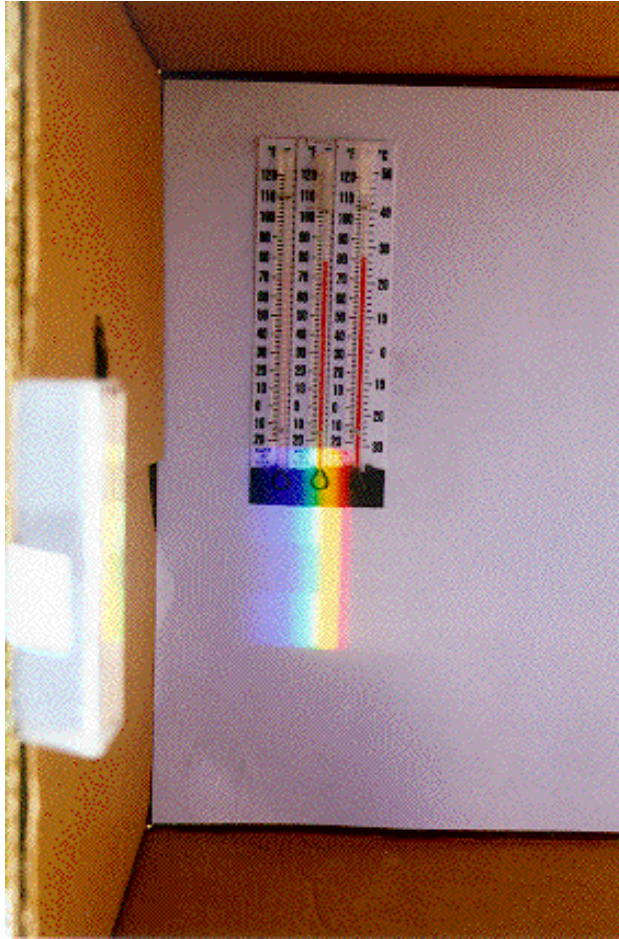


# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



## Δονητική φασματοσκοπία (υπερύθρου, IR και σκεδάσεως, Raman)



Το 1800 περίπου, ο αστρονόμος Χέρσελ (**Frederick William Herschel, 1738-1822**) παρατηρούσε το θερμικό περιεχόμενο των διαφόρων ακτινοβολιών (τότε ήταν γνωστές μόνον οι προφανείς ορατές ακτινοβολίες).

Οι μετρήσεις του έδειξαν ότι πιο «θερμές» ήταν οι ακτινοβολίες στην περιοχή του ερυθρού. Αργότερα, μέτρησε και την περιοχή λίγο πιο «κάτω» από το ερυθρό και παρατήρησε ακόμη μεγαλύτερο θερμικό περιεχόμενο δηλαδή ανακάλυψε την περιοχή του **υπο-ερυθρού**.

Αριστερά είναι μια σύγχρονη εκδοχή του αρχικού ιστορικού πειράματος.

## Χαρακτηριστικά της φασματοσκοπίας υπερύθρου

Όπως και σε κάθε άλλη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, αναφερόμαστε στην ενέργεια των ακτινοβολιών (δηλαδή των φωτονίων που περιλαμβάνονται σ' αυτές) όχι με όρους ενέργειας αλλά ισοδυνάμων μεγεθών, όπως

συχνότητα (**Hz, MHz, GHz**),

μήκος κύματος (**nm,  $\mu\text{m}$** ) ή

κυματάριαριθμος ( **$\text{cm}^{-1}$** ).

Τέλος, στην Θερμοδυναμική χρησιμοποιούνται και οι βαθμοί της απόλυτης κλίμακας θερμοκρασιών (**K, χωρίς το °, αυτό συνοδεύει μόνον τους βαθμούς της κλίμακας Κελσίου, δηλαδή 273 K ίσον 0 ° C**).

Στην περιοχή των υπερύθρων ακτινοβολιών χρησιμοποιούνται οι κυματάριαριθμοι και μάλιστα με την μορφή των  $\text{cm}$ , όχι του  $\text{m}$ .

Χρήσιμες είναι μερικές αναγωγές μονάδων, όπως:

$$\text{Μήκος κύματος } 10 \mu\text{m} = 1000 \text{ cm}^{-1}$$

$$1 \text{ eV} = 8100 \text{ cm}^{-1}$$

$$1 \text{ THz} = 33 \text{ cm}^{-1}$$

$$300 \text{ K} = 210 \text{ cm}^{-1}$$

Η φασματοσκοπία υπερύθρου βρίσκει διάφορες εφαρμογές οι οποίες χονδρικά μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες.

### **Συνθετική Χημεία**

**Ταυτοποίηση** μιας ένωσης σε αρχικό στάδιο, με την καταρχήν διερεύνηση των χαρακτηριστικών ομάδων που βρίσκονται στο μόριο. Ειδικότερα στην Ανόργανη Χημεία, σύγκριση του φάσματος του ελεύθερου δότη με το φάσμα της ένωσης συναρμογής και συναγωγή του **τρόπου συναρμογής** του.

### **Αναλυτική Χημεία**

**Σύγκριση φάσματος** κάποιου δείγματος με τα φάσματα ενώσεων σε βάσεις δεδομένων (ταυτοποίηση, εγκληματολογία κλπ)

**Παρακολούθηση του σχηματισμού** συγκεκριμένου προϊόντος σε κάποια αντίδραση από ορισμένη ταινία στο φάσμα του.

### **Ηλεκτρονική**

Προσδιορισμός της **οπτικής αγωγιμότητας** ενός δείγματος και καθορισμός αν ανήκει στα μέταλλα, τους ημιαγωγούς ή τους αγωγούς.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου μπορεί να χειρισθεί υλικά σε όλες τις φάσεις και σε όλες τις συγκεντρώσεις, σε θερμοκρασίες που μπορούν να ελέγχονται κατά την διάρκεια του πειράματος και φυσικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μεθοδολογία διέλευσης, ανάκλασης ή διάχυσης της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα.

**Η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος διακρίνεται τυπικώς σε**

**εγγύς υπέρυθρο (near IR)      14.000 – 4000**

**μέσο υπέρυθρο (mid IR)        4.000 – 400**

**άπω υπέρυθρο (far IR)         400 - 50**

Οι ανόργανες ενώσεις σπάνια είναι υγρές και ποτέ αέριες σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως. Για τον λόγο αυτό, συνήθως καταγράφονται τα φάσματα υπέρυθρου τους στην στερεά κατάσταση.

Προφανώς, για την καταγραφή ενός φάσματος απαιτείται συγκεκριμένο όργανο μέτρησης το οποίο αποτελείται από:

**Πηγή ακτινοβολίας**

**Σύστημα συγκέντρωσης της ακτινοβολίας**

**Μονοχρωμάτορα**

**Χώρο δείγματος**

**Ανιχνευτή - καταγραφέα**

Ως **πηγή** συνήθως χρησιμοποιείται σύρμα από δύστηκτο κράμα (**που συνήθως περιέχει και W**)

Στον **χώρο του δείγματος**, το δείγμα βρίσκεται στην φυσική του κατάσταση, αλλά στην περίπτωση αυτή η τυπική κυψελίδα έχει αντικατασταθεί από κάποιο υλικό το οποίο συμπιέζεται μαζί με το δείγμα και δίνει ένα συνολικό προϊόν κυψελίδα-ουσία. Το υλικό αυτό είναι γενικώς διαπερατό στην υπέρυθρη ακτινοβολία και ως τέτοια έχουν βρει εφαρμογή αρκετά άλατα, όπως **CsI, CaF<sub>2</sub>, KBr**.

Ο **ανιχνευτής** αποτελείται από ένα υλικό που έχει άμεση αντίδραση στην πρόσπτωση στην επιφάνειά του θερμής ακτινοβολίας. Αν η αντίδραση αυτή είναι σταθερή όσον αφορά την συχνότητα της ακτινοβολίας και επίσης είναι παρατηρήσιμη σε θερμοκρασία δωματίου, τότε το υλικό είναι πολύ ικανοποιητικό ως αισθητήρας υπέρυθρων ακτινοβολιών.

Τέτοιου είδους υλικά είναι κυρίως κάποιοι **ημιαγωγοί** ή **συστήματα αγωγών** με διαφορετικές αγωγιμότητες, όπου ο ένας δρα ως εκκινητής της λειτουργίας του δεύτερου, ο οποίος και δίνει το καταγραφόμενο ρεύμα.

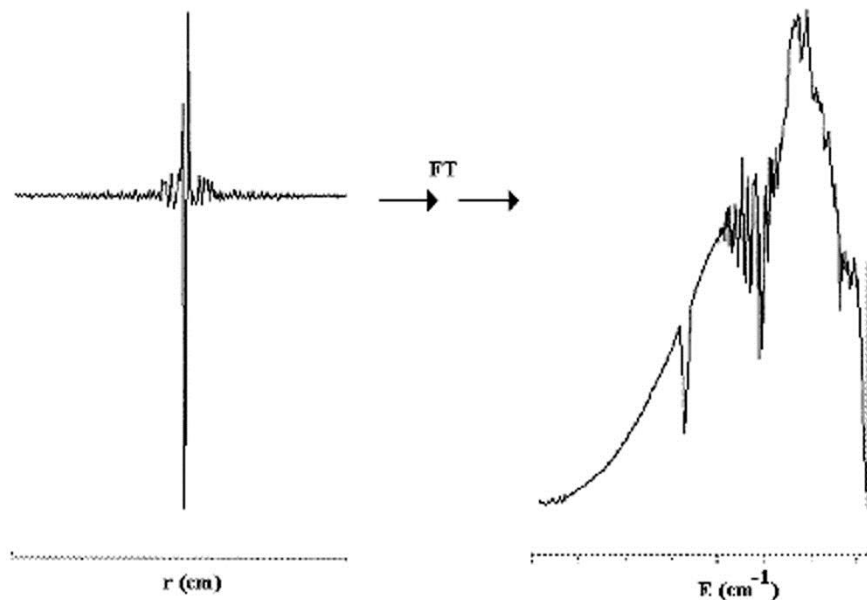
Χρησιμοποιούνται ακόμη, **θερμοστοιχεία** και **βολόμετρα**. Οι πρώτοι ιστορικά καταγραφείς ήταν στρώματα από **PbS** ενώ τα πιο σύγχρονα υλικά περιλαμβάνουν τριμερείς ενώσεις του τύπου **HgCdTe** ή **PbSnTe**.

Τα σύγχρονα όργανα μέτρησης δεν χρησιμοποιούν την παλιά διαδικασία της **σάρωσης των μηκών κύματος** της υπέρυθρης περιοχής και της καταγραφής της διαπερατότητας σε κάθε μήκος κύματος. Αντ' αυτού χρησιμοποιούν την διαδικασία που είναι γνωστή ως **μετασχηματισμός Fourier**. Στην διαδικασία καταγραφής του φάσματος με την μεθοδολογία αυτή, το σύνολο της εκπεμπόμενης από την πηγή ακτινοβολίας συγκεντρώνεται και κατευθύνεται στο δείγμα. Η συνολική αντίδραση του δείγματος στην ακτινοβολία καταγράφεται ως συνάρτηση του χρόνου, στην διάρκεια του οποίου πραγματοποιείται η καταγραφή από τον ανιχνευτή. Το σήμα αυτό αντιμετωπίζεται ως συνάρτηση, η οποία μπορεί να αναλυθεί στις επιμέρους συνιστώσες της, οι οποίες ανήκουν η καθεμιά σε μια ξεχωριστή συχνότητα. Η γενική απλή περιγραφή της διαδικασίας μπορεί να δοθεί ως

$$f(\omega) = \int f(t) e^{i\omega t} dt$$

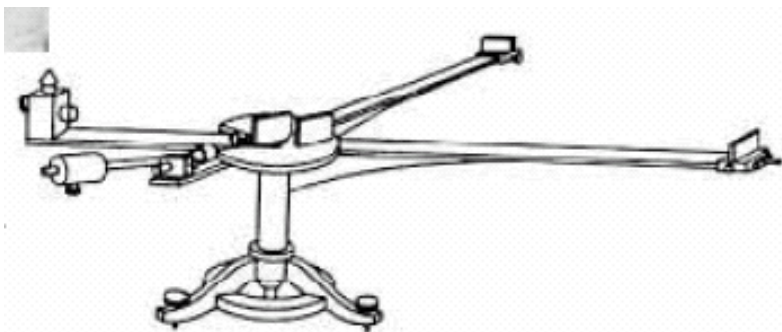
Προφανώς, επειδή υπάρχει περίπτωση η μεγάλη ένταση του συνόλου της ακτινοβολίας να είναι βλαπτική για το δείγμα, η πρόσπτωση της ακτινοβολίας πραγματοποιείται σε **διακριτούς παλμούς**, ο καθένας από τους οποίους διαρκεί για ελάχιστο χρονικό διάστημα. Η καταγραφή πραγματοποιείται για μερικά ms μετά την λήξη του παλμού και η μαθηματική ανάλυση του συνολικού σήματος είναι, με τους σύγχρονους υπολογιστές που βρίσκονται ενσωματωμένοι στα φασματόμετρα, ζήτημα ελάχιστων δευτερολέπτων.

Αυτό σημαίνει ότι στον χρόνο κατά τον οποίο θα πραγματοποιούσε μία σάρωση των κυματάριθμων ένα συμβατικό φασματόμετρο (μεταξύ 3 και 10 λεπτών αναλόγως της απαιτούμενης ακρίβειας) μπορούν να πραγματοποιηθούν αρκετές μετρήσεις (πάντοτε σε αριθμό ίσες με δύναμη του 2 και συνήθως 4, 16 ή 64). Αυτό σημαίνει αυξημένο λόγο σήματος προς θόρυβο (**S/N ratio**) και ευκρινέστερο φάσμα, επειδή το πραγματικό σήμα αυξάνει σε ένταση ανάλογα με τον αριθμό των σαρώσεων ενώ του παρατηρούμενου θορύβου, μόνο ανάλογα με την τετραγωνική ρίζα των μετρήσεων.



Ιντερφερόγραμμα και φάσμα υπερύθρου μιας ένωσης.

Το **ιντερφερόμετρο** είναι ένα σύστημα το οποίο χρησιμοποιήθηκε αρχικώς από τον Μίκελσον το 1881 στην προσπάθειά του να διαπιστώσει την ύπαρξη ή όχι του υποτιθέμενου **αιθέρα**, γύρω από την Γη. Η αρχή λειτουργίας του είναι ο διαχωρισμός μιας δέσμης ακτινοβολίας σε δύο με ένα διαχωριστή δέσμης και η κατεύθυνση των δύο κλάδων που δημιουργούνται σε δύο κατευθύνσεις όπου υπάρχουν δύο κάτοπτρα, τα οποία ανακλούν την ακτινοβολία και την επιστρέφουν στον καταγραφέα. Ο ένας καθρέπτης είναι σταθερός ενώ ο άλλος κινείται με γνωστή ταχύτητα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, οι δύο δέσμες ακτινοβολίας που επιστρέφουν να έχουν μια **διαφορά φάσης**. Το κύμα που προκύπτει από την **συμβολή** τους εμφανίζει διαφοροποίηση στην φάση του και είναι σχετικώς εύκολο να αναλυθεί.



Στην φασματοσκοπία υπερύθρου που χρησιμοποιεί την μεθοδολογία αυτή, η ακτινοβολία που εκπέμπεται είναι **μονοχρωματική και εκτός της περιοχής των ακτινοβολιών που πρέπει να ανιχνευθούν**, ώστε να μην επηρεάζει την μέτρηση. Ως τέτοια ακτινοβολία μπορεί να επιλεγεί μια **ορατή ακτινοβολία** και μάλιστα από μια **πηγή laser**. Η ακτινοβολία αυτή συνταξιδεύει, στον ένα κλάδο της τουλάχιστον, με την ακτινοβολία από την πηγή και δίνει ακριβή στοιχεία για την ταχύτητα κίνησης του κινητού καθρέπτη, εμμέσως δηλαδή για την θέση του κάθε στιγμή και κατά συνέπεια για την διαφορά φάσης μεταξύ των δύο κλάδων της ακτινοβολίας, σε κάθε σημείο της καταγραφής, έτσι ώστε οι μαθηματικές διαδικασίες να απλοποιούνται κατά πολύ.

Αν **η κίνηση του καθρέπτη είναι πολύ γρήγορη**, αυτό σημαίνει ότι μπορούν να καταγραφούν πολύ γρήγορα αρκετά ιντερφερογράμματα και να συνυπολογισθούν στο τελικό φάσμα.

Όμως, για να καλυφθεί το πρόβλημα των μικρών διαφορών στην φάση, η κίνηση πρέπει να γίνει σε **μεγαλύτερο εύρος**.

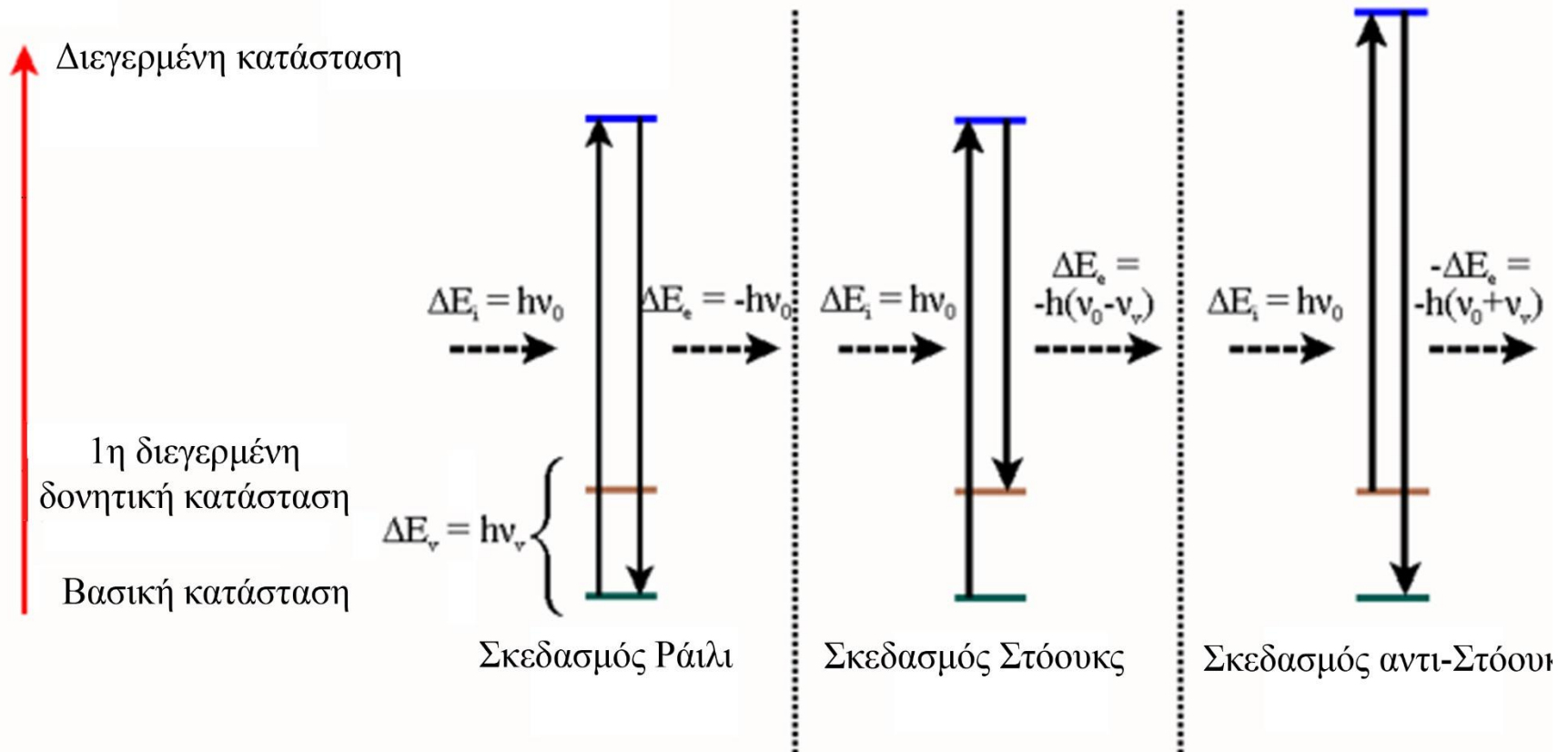
Αυτό δημιουργεί πρόβλημα στην ανάλυση του φάσματος, επειδή αυτή είναι αντιστρόφως ανάλογη προς την μέγιστη απόκλιση του κινητού καθρέπτη από την θέση ισορροπίας του.

## Φασματοσκοπία Σκέδασης (Ράμαν), Ανάκλασης κλπ

Όπως και σε κάθε άλλη περίπτωση, η μέτρηση σε μια φασματοσκοπία μπορεί να πραγματοποιηθεί ταυτόχρονα με την ακτινοβολία του δείγματος και μάλιστα προς την κατεύθυνση της δέσμης της ακτινοβολίας (φασματοσκοπία διέλευσης ή απορρόφησης), ταυτόχρονα αλλά κάθετα σ' αυτήν εξετάζοντας την εκπεμπόμενη από το δείγμα ακτινοβολία (φασματοσκοπία εκπομπής) ή υπό γωνία ως προς την προσπίπτουσα δέσμη οπότε η μέθοδος χαρακτηρίζεται ως σκέδασης.

Οι τεχνικές αυτές βρίσκουν εφαρμογή ως συμπληρωματικές μέθοδοι της τυπικής φασματοσκοπίας διέλευσης (θα δούμε στους κανόνες επιλογής).

Η αλληλεπίδραση φωτονίου - ουσίας δεν είναι ελαστική οπότε η σκεδαζόμενη δέσμη δεν έχει συχνότητα ίση με την προσπίπτουσα (σκέδαση Ράιλι) αλλά αν μέρος της ή το σύνολό της μπορεί να λάβει μέρος σε διεγέρσεις ή αποδιεγέρσεις μεταξύ διαφόρων δονητικών και περιστροφικών καταστάσεων, με αποτέλεσμα την μεταβολή της συχνότητάς της. Πράγματι, παρατηρούνται τέτοιου είδους ταινίες, οι οποίες ονομάζονται, για τις χαμηλότερες συχνότητες ( $\Delta\nu < 0$ ) γραμμές Στόουκς ενώ για τις μεγαλύτερες ( $\Delta\nu > 0$ ) γραμμές αντι-Στόουκς αν και το τελευταίο δεν είναι απολύτως ακριβές αφού η διαδικασία δημιουργίας της ακτινοβολίας διαφέρει από εκείνη των γραμμών Στόουκς.

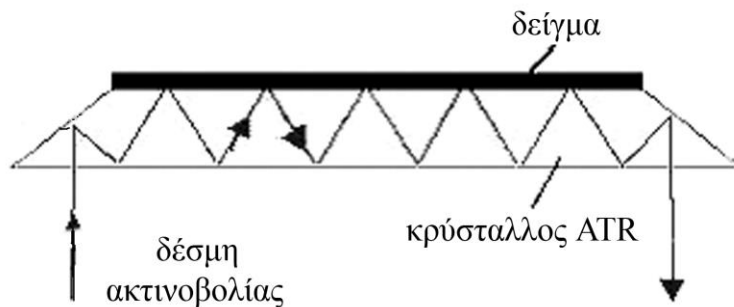


Όταν η μέτρηση πραγματοποιείται με υπέρυθη ακτινοβολία, τότε πρόκειται για την διέγερση, σε κάθε περίπτωση, της κάθε συγκεκριμένης ταλάντωσης και η διαδικασία ονομάζεται **φασματοσκοπία συντονισμού Ράμαν** (Raman resonance spectroscopy). Μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί ορατή ακτινοβολία.

Η μελέτη της **μειωμένης ολικής ανάκλασης** (Attenuated total reflection, **ATR**) είναι μια παραλλαγή της φασματοσκοπίας υπερύθρου η οποία χρησιμοποιείται για την ανάλυση επιφανειών καθώς και υλικών τα οποία απορροφούν πολύ ισχυρά. Το υλικό τοποθετείται επάνω σε έναν κρύσταλλο (**συνήθως ZnSe ή Ge**), έτσι ώστε να προκαλέσει επανειλημμένες προσπτώσεις και ανακλάσεις στην επιφάνειά του. Η ακτινοβολία που φθάνει στην επιφάνεια του κρυστάλλου διαπερνά σε μικρή έκταση την επιφάνεια του υλικού και επιστρέφει στον κρύσταλλο, όπου και ανακλάται εκ νέου πολλές φορές, δημιουργώντας ένα λεγόμενο «παροδικό» κύμα.

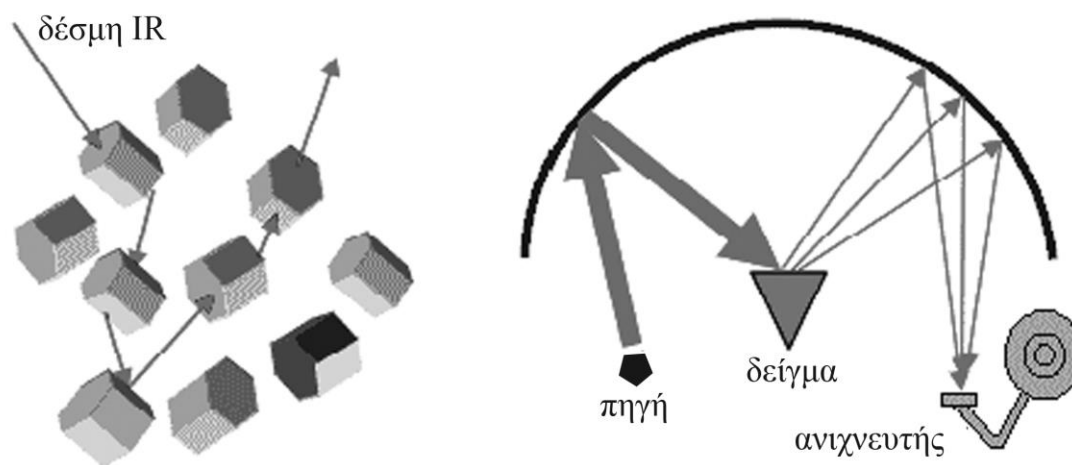
Για να υπάρξει εσωτερική ανάκλαση, πρέπει η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης της ακτινοβολίας στην διεπιφάνεια κρυστάλλου-ουσίας να υπερβαίνει μια «κρίσιμη τιμή», η οποία καθορίζεται από τα πραγματικά μέρη των δεικτών διάθλασης τόσο του δείγματος ( $n_2$ ) όσο και του κρυστάλλου ( $n_1$ ).

$$\vartheta_c = \frac{1}{n_1 \mu \left( \frac{n_2}{n_1} \right)}$$



Στην φασματοσκοπία **διάχυτης ανάκλασης** (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, **DRIFTS**) πραγματοποιείται συλλογή και ανάλυση της διαχεόμενης υπέρυθρης ενέργειας και χρησιμοποιείται για την μελέτη σωμάτων σε μορφή σκόνης ή σε λεπτό διαμερισμό καθώς και στην περίπτωση ανώμαλων επιφανειών (π.χ. στην περίπτωση μελέτης ενώσεων προσροφημένων σε κάποια επιφάνεια).

Προφανώς, η ακτινοβολία η οποία διέρχεται από ένα κόκκο μπορεί είτε να απορροφηθεί είτε να ανακλασθεί στον επόμενο το οποίο θα συναντήσει και αυτό μπορεί να συνεχισθεί για αρκετό διάστημα εφόσον στον δρόμο της υπάρχουν κόκκοι της ουσίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια «φαινόμενη» αύξηση του μεγέθους της τυπικής κυψελίδας μέτρησης, ή ισοδύναμα, της αύξησης της οπτικής διαδρομής της ακτινοβολίας, η οποία τελικώς συλλέγεται σε ένα σφαιρικό καθρέπτη και συγκεντρώνεται στον ανιχνευτή.

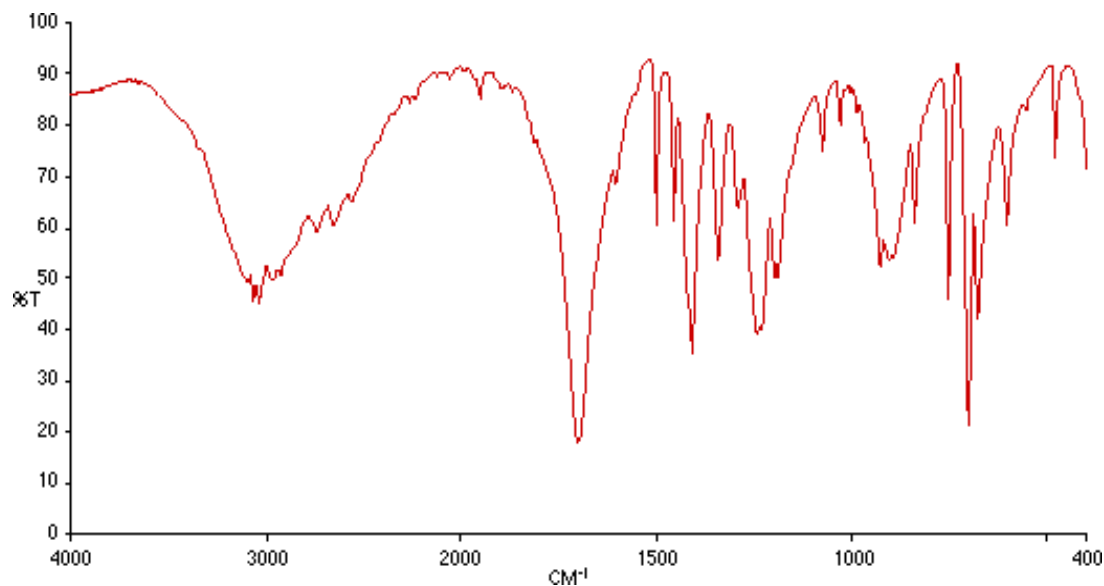
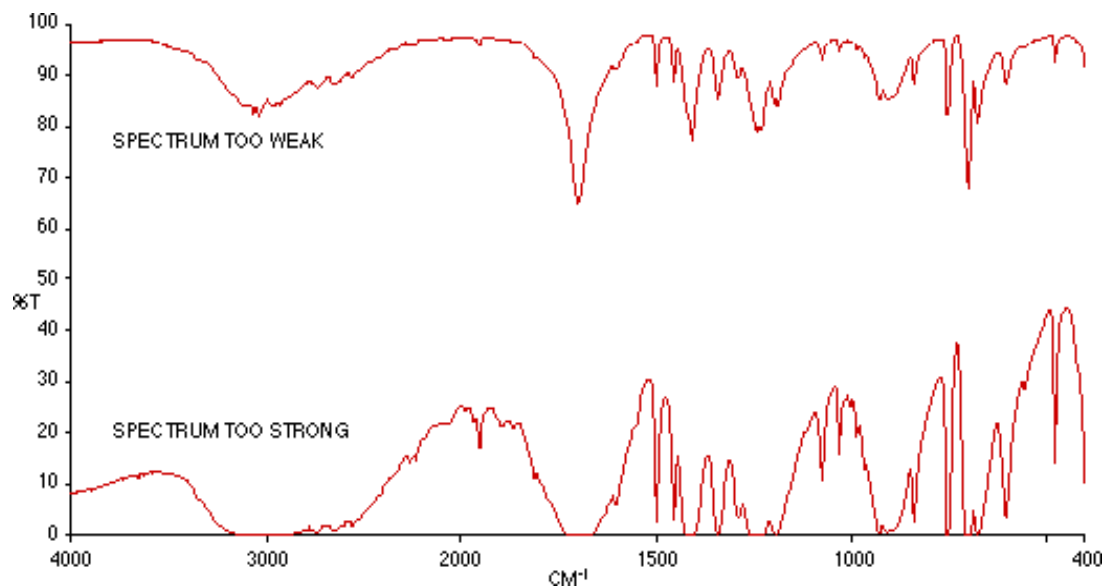


Για την λήψη ενός καλού φάσματος υπερύθρου απαιτείται **καλή κονιοποίηση** του στερεού δείγματος και η ομογενοποίησή του με το υλικό του υποβάθρου, εφόσον πρόκειται να γίνει δισκίο. Προφανώς, επειδή καταγράφεται η διαπερατότητα του δείγματος στην ακτινοβολία, τιμές διαπερατότητας πολύ μικρές ή πολύ μεγάλες δεν είναι αξιόπιστες και για τον λόγο αυτό εφαρμόζεται η εμπειρική αρχή, **οι κορυφές του φάσματος να βρίσκονται μεταξύ του 20 και του 80% της διαπερατότητας**. Ευτυχώς τα δισκία καταστρέφονται με σχετική ευκολία και η συγκέντρωση της ουσίας σ' αυτά μπορεί να «διορθωθεί».

Φυσικά, στα παραπάνω γίνεται αναφορά σε στερεό δείγμα επειδή η συντριπτική πλειοψηφία των ανόργανων ενώσεων βρίσκονται, υπό κανονικές συνθήκες, στη στερεά κατάσταση.

### **Εμπειρικός κανόνας.**

Ανά 100 mg KBr, απαιτούνται 2 mg ουσίας, εφόσον αυτή έχει σχετική μοριακή μάζα μέχρι 300 και 1 mg επιπρόσθετα για κάθε 100 μονάδες αύξησής της.

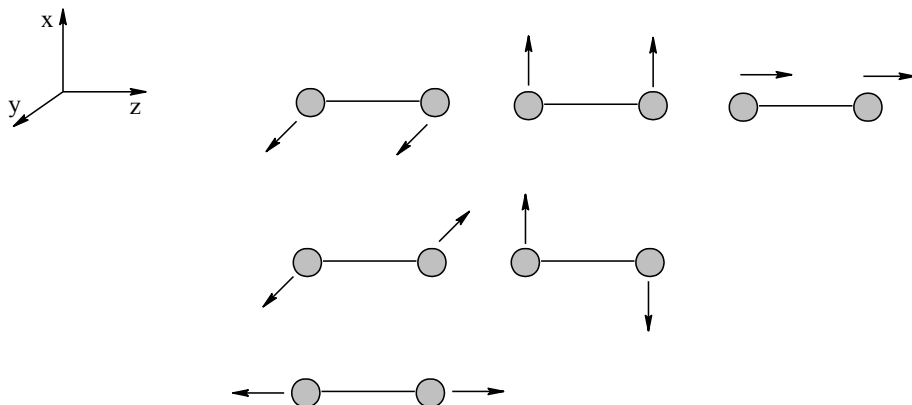


Πιθανές μορφές ενός τυπικού φάσματος υπέρυθρου. Στις πρώτες δύο περιπτώσεις αν και ο θόρυβος δεν είναι σημαντικός, το φάσμα πρέπει να ξανακαταγραφεί.

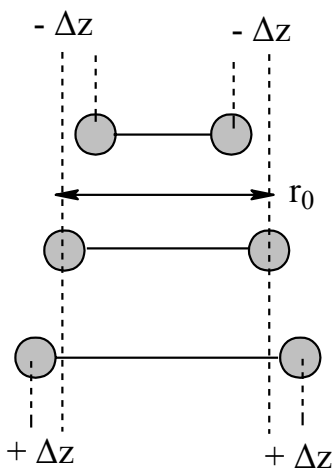
## Γιατί υπάρχουν τα φάσματα υπερύθρου;

Επειδή οι υπέρυθρες ακτινοβολίες είναι φορείς θερμικού περιεχομένου και αυξάνουν την κινητικότητα των μορίων.

Σε κάθε θερμοκρασία εκτός του απολύτου μηδενός, κάθε μόριο έχει μια θερμική κίνηση. Αυτή μπορεί να το μετακινήσει, να το περιστρέψει ως σύνολο, ή να ταλαντώσει ένα τμήμα του μόνου.



Για ένα διατομικό σύστημα, οι έξι συνολικά **βαθμοί ελευθερίας** του συνιστούν τρεις μετακινήσεις του μορίου (κατά τους άξονες του Καρτεσιανού συστήματος συντεταγμένων του), δύο περιστροφές του σε άξονες κάθετους προς τον άξονα του δεσμού και μία ταλάντωση του δεσμού αυτού.



Η ταλάντωση του διατομικού συστήματος μπορεί να περιγραφεί και ως μια **ισοδύναμη ταλάντωση** ενός μόνον σώματος γύρω από το **βαρύκεντρο** του διατομικού συστήματος. Η μάζα του ισοδυνάμου σώματος, ονομάζεται «**ανηγμένη μάζα**» (reduced mass) και υπολογίζεται ως:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \Rightarrow \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Η κλασική περιγραφή του φαινομένου χρησιμοποιεί τον **νόμο του Χουκ** για τα ελατήρια

$$F = -kx$$

όπου  $x$  η απόσταση από την θέση ισορροπίας και  $k$  η σταθερά του ελατηρίου, στην περίπτωση της χημικής ένωσης η ισοδύναμη σταθερά ισχύος του χημικού δεσμού (bond force constant).

Η δυναμική ενέργεια του συστήματος στο σημείο  $x$  είναι ίση με  $kx^2/2$  ενώ **θεωρείται** ότι είναι **μηδενική στη θέση ισορροπίας**. Η εξίσωση της κίνησης διατυπώνεται ως

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

και η λύση της δίνει ως αποτέλεσμα  $x=A \sin(2\pi\nu_0 t)$

με την χαρακτηριστική συχνότητα ταλάντωσης του δεσμού  $\nu_0$ , να υπολογίζεται ως

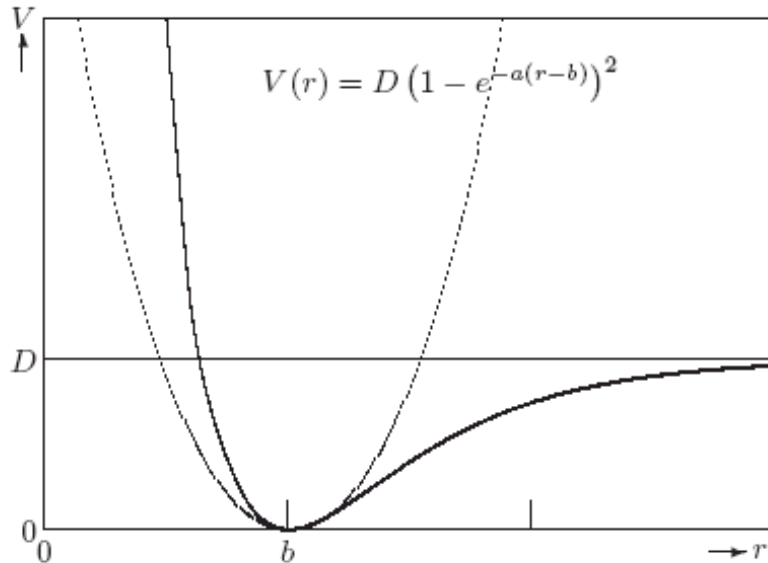
$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Στην περιγραφή αυτή θεωρείται ότι αρχικώς, δηλαδή σε χρόνο  $t=0$  το ελατήριο έχει απομάκρυνση ίση με  $A$  από την θέση ισορροπίας του και μηδενική αρχική ταχύτητα. Το ιδεατό αυτό μοντέλο ονομάζεται **αρμονικός ταλαντωτής**, η δε παράσταση της ενέργειας του ταλαντωτή με την απόσταση  $x$  είναι μια συμμετρική παραβολή με κέντρο την θέση ισορροπίας του ταλαντωτή.

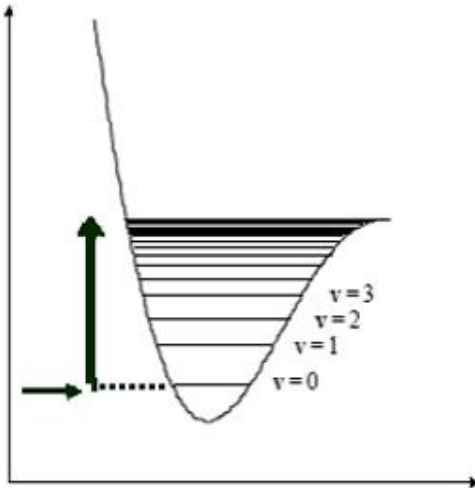
Η αναλυτική διερεύνηση του φαινομένου προτείνει, για τον ιδανικό ταλαντωτή, την ύπαρξη ενεργειακών καταστάσεων του τύπου

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( v + \frac{1}{2} \right) = h\nu_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) = hc\bar{\nu}_0 \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

Όπως σε κάθε περίπτωση σχεδόν, **τα φυσικά μοντέλα αποκλίνουν** από αυτό το ιδεατό κατασκεύασμα. Η απόκλιση αυτή περιγράφεται με την εισαγωγή μιας "παραμόρφωσης" με την μορφή ενός όρου  $Dv^2(v+1)^2$  όπου  $D$  είναι η φυγόκεντρος παράμετρος παραμόρφωσης, επειδή ακριβώς εκφράζει την αύξηση του μήκους του δεσμού λόγω της περιστροφής του μορίου.



Μια σημαντική διαφορά του αρμονικού από τον μη αρμονικό ταλαντωτή αποτελεί το γεγονός ότι ο πρώτος υποθέτει πως το μόριο είναι σταθερό για την συγκεκριμένη ταλάντωση, όποια κι αν τύχει να είναι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ενώ ο μη αρμονικός υποδεικνύει (όπως συμβαίνει στην πραγματικότητα) ότι κάποια ένταση ακτινοβολίας μπορεί να προκαλέσει την διάσπαση του διατομικού μορίου.



Επιπλέον, ο **αρμονικός ταλαντωτής** προβλέπει ένα σύνολο από **κβαντισμένες δονητικές στάθμες** του διατομικού συστήματος, σε **ίση απόσταση** μεταξύ τους. Ο **μη αρμονικός**, αντίθετα, προβλέπει μια κατανομή των σταθμών ανάλογη προς αυτή των ατομικών τροχιακών (*άλλωστε κι εκεί πρόκειται για την περιγραφή μιας ταλάντωσης σε τρισδιάστατο πηγάδι δυναμικού*) δηλαδή οι ενεργειακές καταστάσεις «πυκνώνουν» για τις μεγαλύτερες τιμές του κβαντικού αριθμού.

## Δίνουν τα άτομα φάσματα υπερύθρου;

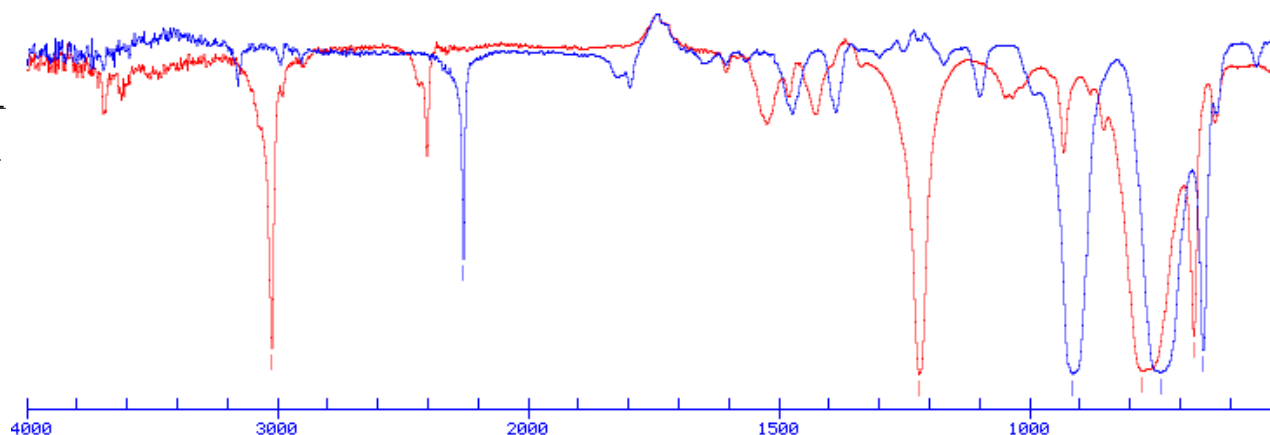
**ΟΧΙ**, τα μεμονωμένα άτομα ή ιόντα δεν δίνουν φάσμα υπερύθρου επειδή δεν υπάρχει κανένας δεσμός να ταλαντωθεί.

Άρα, δεν μπορώ να διακρίνω μεταξύ των ενώσεων  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  και  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3$

## Δίνουν τα ισότοπα φάσματα υπερύθρου;

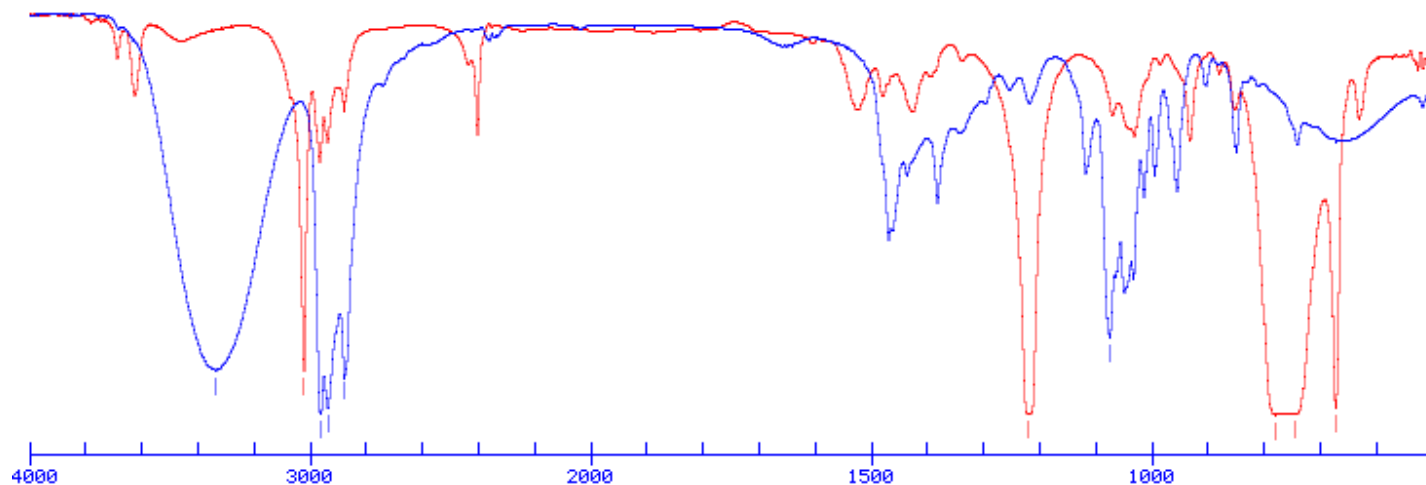
Φυσικά, αφού διαφέρουν μεταξύ τους στην σχετική ατομική μάζα. Αυτό μάλιστα, μπορεί να βοηθήσει με την εφαρμογή του σε πολύπλοκα συστήματα, στην διερεύνηση του δεσμού ή της περιοχής του μορίου που δίνει μια συγκεκριμένη ταλάντωση (**ισοτοπική επισήμανση**) ως εξής. Για τα δύο έστω ισότοπα, Α και Β που συμμετέχουν στον δεσμό Α-Χ (και Β-Χ αντίστοιχα) ισχύει

$$\frac{\nu_A}{\nu_B} = \frac{\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_A}}}{\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_B}}} = \sqrt{\frac{\mu_B}{\mu_A}} = \sqrt{\frac{\mu_B}{\mu_A}}$$



Φάσμα υπερύθρου του κοινού χλωροφορμίου (**ερυθρή γραμμή**) και του δευτεριομένου αναλόγου του (**κυανή γραμμή**). Το φάσμα έχει ληφθεί με τις «καθαρές» ενώσεις, σε πλακίδια KBr.

Η φασματοσκοπία υπερύθρου δίνει αρκετές πληροφορίες για την ύπαρξη δεσμών υδρογόνου στις ενώσεις που εξετάζονται. Οι δεσμοί υδρογόνου γίνονται εμφανείς, στις περιπτώσεις που υπάρχουν, από την ευρεία ταινία στην περιοχή όπου παρατηρούνται οι δονήσεις τάσεις των δεσμών O-H ή N-H, αφού αυτές είναι οι ομάδες στις οποίες, κατά κύριο λόγο, παρατηρείται το φαινόμενο.



Φάσμα υπερύθρου της βουτανόλης σε καθαρή κατάσταση (κυανή γραμμή) καθώς και σε διάλυμά της σε χλωροφόρμιο (ερυθρή γραμμή). Είναι φανερό η ύπαρξη δεσμών υδρογόνου στην καθαρή βουτανόλη, από την ευρεία ταινία στην περιοχή όπου εντοπίζονται οι δονήσεις τάσης των δεσμών O-H. Οι δεσμοί αυτοί περιορίζονται στο διάλυμα της βουτανόλης σε διαλύτη που δεν συμμετέχει στον σχηματισμό ανάλογων δεσμών.

Η εφαρμογή των κανόνων και των πορισμάτων της συμμετρίας βοηθάει σημαντική στην αποτίμηση των φασμάτων υπέρυθρου των ανόργανων ενώσεων (και όχι μόνον, φυσικά).

Στο νερό, π.χ. ποιοι είναι οι κανονικοί τρόποι δόνησης του μορίου και πόσοι από αυτούς παρατηρούνται στο υπέρυθρο και στο φάσμα Ράμαν;

**Παρατήρηση.** Κατά την διέγερση στο υπέρυθρο, πραγματοποιείται μεταβολή στην διπολική ροπή του μορίου, κάτι το οποίο σημαίνει ότι η ηλεκτρική συνιστώσα του φωτονίου (έχει και μαγνητική, κάθετη σ' αυτήν) αλληλεπιδρά με το μόριο.

Η διπολική ροπή μπορεί να αναλυθεί σε τρεις «καρτεσιανές» συνιστώσες της (κατευθύνσεις  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ). Για να εμφανίζεται μια ταινία στο υπέρυθρο αρκεί να ισχύει

$$\int \psi_1 \mu \psi_2 dr \neq 0$$

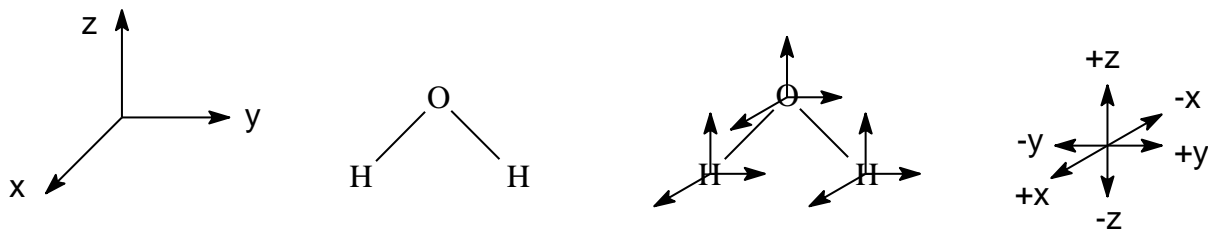
όπου  $\psi_1$  και  $\psi_2$  οι κυματοσυναρτήσεις της βασικής και διεγερμένης κατάστασης του μορίου.

Γενικώς η βασική κατάσταση είναι η χαμηλότερη δονητική κατάσταση της βασικής ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης του μορίου, άρα το πρότυπο συμμετρίας του  $\psi_1$  είναι το ολικώς συμμετρικό πρότυπο της ομάδας συμμετρίας σημείου όπου ανήκει το μόριο. Εφόσον ο τελεστής του  $\mu$  αναλύεται σε  $\mu_x + \mu_y + \mu_z$ , για να μην είναι μηδέν το ολοκλήρωμα θα πρέπει η εκπροσώπηση του  $\psi_2$  να ανήκει σε κάποιο από τα πρότυπα συμμετρίας της ομάδας, όπου ανήκουν επίσης τα  $x$ ,  $y$ ,  $z$  (δεξιό τμήμα του πίνακα χαρακτήρων της ομάδας).

Επειδή τώρα στην περίπτωση του φάσματος Ράμαν πραγματοποιείται μη ελαστική κρούση του φωτονίου στο μόριο, η αλληλεπίδραση περιγράφεται όχι με απλό διάνυσμα αλλά με τανυστή. Κατά συνέπεια δεν αναφερόμαστε σε τρισδιάστατο σύστημα με κατευθύνσεις  $x$ ,  $y$  και  $z$  αλλά σε ένα άλλο με «κατευθύνσεις» που περιγράφονται ως  $xx$ ,  $xy$ ,  $xz$ ,  $yy$ ,  $yz$  και  $zz$  αντίστοιχα (παρατηρείστε το δεξιό τμήμα ενός πίνακα χαρακτήρων).

Ο κανόνας επιλογής είναι και πάλι όπως στην φασματοσκοπία υπερύθρου, όπου προφανώς η κυματοσυνάρτηση  $\psi_2$  θα πρέπει να περιγράφεται με ένα από τα πρότυπα συμμετρίας της ομάδας, που ανταποκρίνεται στα  $x$ ,  $xy$ ,  $xz$ ,  $yy$ ,  $yz$  ή  $zz$ .

**Σημείωση.** Σε μόρια που δεν έχουν κέντρο συμμετρίας παρατηρείται ότι τα πρότυπα  $x$ ,  $y$ ,  $z$  και  $xx$ ,  $xy$ ,  $xz$ ,  $yy$ ,  $yz$ ,  $zz$  δεν συναπαντώνται σε πρότυπα συμμετρίας και άρα μόρια τέτοιου τύπου δεν έχουν δονήσεις ταυτόχρονα ενεργές στο υπέρυθρο και στο φάσμα Ράμαν.



Τοπικό καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων για το μόριο του νερού καθώς και για καθένα από τα άτομά του. Τα επιμέρους ανύσματα στα άτομα περιγράφουν τους δυνατούς τρόπους μετακίνησής τους.

Ας δούμε τώρα τον πίνακα χαρακτήρων της ομάδας συμμετρίας όπου ανήκει το μόριο. Προφανώς υπάρχει ένας άξονας 2ης τάξης, αυτός που διέρχεται από το O και ταυτίζεται με τον άξονα  $x$  του τοπικού συστήματος συντεταγμένων του μορίου. Υπάρχει, εκτός από το επίπεδο σχεδίασης του μορίου ( $xz$ ) και άλλο επίπεδο, κάθετο σ' αυτό, το οποίο αποτελεί επίπεδο κατοπτρισμού του μορίου (το  $xz$ ). Η ομάδα περιγράφεται ως  $C_{2v}$ .

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma$	$\sigma$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1		$xy$ $R_z$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x$	$xz$ $R_y$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y$	$yz$ $R_x$

Δοκιμάστε να επιδράσετε το στοιχείο της ταυτότητας (E) στα εννέα διανύσματα που περιγράφουν τους δυνατούς τρόπους μετακίνησης των τριών ατόμων του μορίου. Προφανώς οι αρχικές και τελικές θέσεις των διανυσμάτων είναι ίδιες, άρα η διαδικασία μπορεί να περιγραφεί με μητρώα ως εξής:

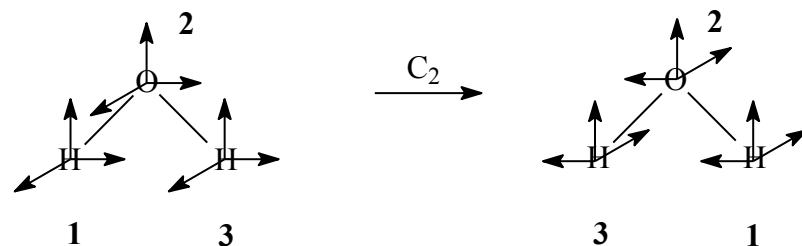
$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ z_1 \\ z_2 \\ z_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ z_1 \\ z_2 \\ z_3 \end{bmatrix}$$

### Κενό;

Όχι βέβαια, αλλά είναι πολύ απλό να συμπληρωθούν τα στοιχεία του τελεστή της ταυτότητας, που παριστάνεται με μια μήτρα 9x9, αφού είναι γνωστό το διάνυσμα στο οποίο επιδρά καθώς και το τελικό προϊόν της επίδρασης.

Θα υπάρχουν λοιπόν πολλά μηδενικά και μόνον εννέα μονάδες, όλες κατά μήκος της κύριας διαγωνίου του πίνακα του τελεστή. Το ίχνος αυτό είναι 9 και αυτό τοποθετούμε ως «συμπεριφορά» της κυματοσυνάρτησης που περιγράφει την ολική κυματοσυνάρτηση του μορίου ως προς το στοιχείο της ταυτότητας.

Για την επίδραση του άξονα δεύτερης τάξης, τα πράγματα είναι λίγο πιο δύσκολα. Στην διαδικασία αυτή, τα άτομα 1 και 3 (τα δύο H) αντιμετωπίζονται ενώ το άτομο 2 (το O) παραμένει στην θέση του. Οι επιμέρους θέσεις των ατόμων και των ανυσμάτων μετακίνησής τους πριν και μετά την επίδραση της διαδικασίας περιστροφής γύρω από τον άξονα παριστάνονται στην συνέχεια.



Η αντίστοιχη μήτρα μπορεί να διαμορφωθεί ως εξής: Ποιο είναι το ίχνος της; Μόνον  $-1$

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ z_1 \\ z_2 \\ z_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x_3 \\ -x_2 \\ -x_1 \\ -y_3 \\ -y_2 \\ -y_1 \\ z_3 \\ z_2 \\ z_1 \end{bmatrix}$$

Με τον ίδιο τρόπο βρίσκονται και τα ίχνη των μητρών που περιγράφουν τις υπόλοιπες διαδικασίες συμμετρίας της ομάδας. Συνεπώς ο πίνακας χαρακτήρων συμπληρώνεται με την συνολική εκπροσώπηση των μετατοπίσεων των ατόμων ως εξής:

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma$	$\sigma$			
$A_1$	1	1	1	1	z	$z^2$	
$A_2$	1	1	-1	-1		xy	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	-1	x	xz	$R_y$
$B_2$	1	-1	-1	1	y	yz	$R_x$
$\Gamma_{ολ}$	9	-1	1	3			

Από την εκπροσώπηση αυτή πρέπει να αφαιρεθούν οι τρεις «μεταφορές» του μορίου κατά τους άξονες x, y z (δηλαδή  $-A_1 - B_1$  και  $-B_2$ ) καθώς και οι τρεις περιστροφές του (δηλαδή  $-A_2 - B_1 - B_2$ ). Το σύνολό τους,  $-A_1 - A_2 - 2B_1 - 2B_2$  είναι  $6 \quad -2 \quad 0 \quad 0$  και κατά συνέπεια η εκπροσώπηση των δονήσεων του μορίου απομένει να είναι  $3 \quad 1 \quad 1 \quad 3$ .

Η εκπροσώπηση αυτή αναλύεται στις συνιστώσες της ως εξής, εξετάζοντας ποια από τα πρότυπα συμμετρίας περιλαμβάνει και πόσες φορές το καθένα.

$$A_1 = \frac{1}{4} [1 \times 1 \times 3 + 1 \times 1 \times 1 + 1 \times 1 \times 1 + 1 \times 1 \times 3] = \frac{1}{4} [3 + 1 + 1 + 3] = \frac{1}{4} \times 8 = 2$$

$$A_2 = \frac{1}{4} [1 \times 1 \times 3 + 1 \times 1 \times 1 + 1 \times (-1) \times 1 + 1 \times (-1) \times 3] = \frac{1}{4} [3 + 1 - 1 - 3] = \frac{1}{4} \times 0 = 0$$

$$B_1 = \frac{1}{4} [1 \times 1 \times 3 + 1 \times (-1) \times 1 + 1 \times 1 \times 1 + 1 \times (-1) \times 3] = \frac{1}{4} [3 - 1 + 1 - 3] = \frac{1}{4} \times 0 = 0$$

$$B_2 = \frac{1}{4} [1 \times 1 \times 3 + 1 \times (-1) \times 1 + 1 \times (-1) \times 1 + 1 \times 1 \times 3] = \frac{1}{4} [3 - 1 - 1 + 3] = \frac{1}{4} \times 4 = 1$$

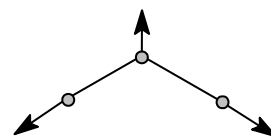
Προφανώς, η προηγούμενη ανάλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί στην ολική κυματική συνάρτηση, μόνο που στην περίπτωση εκείνη η διαίρεση θα γινόταν με το 9 και η ανάλυση της ολικής αναγωγίμης εκπροσώπησης θα αποδεικνυόταν ίση με

$$3A_1 + 1A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

η οποία, μετά την αφαίρεση των συνιστωσών της μεταφοράς και της περιστροφής, θα κατέληγε και πάλι ίση προς

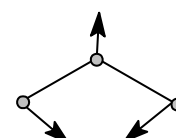
$$\Gamma_{\delta\text{ov}} = 2A_1 + B_2$$

Οι τρεις αναμενόμενες δονήσεις του μορίου είναι ενεργές στο φάσμα υπερύθρου αφού φέρουν τα πρότυπα συμμετρίας  $z$  και  $y$ , ενώ και στο φάσμα Ράμαν είναι ενεργές αφού μετασχηματίζονται όπως τα πρότυπα συμμετρίας  $z^2$  και  $yz$  αντίστοιχα.



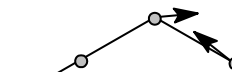
$\nu_1$   
( $A_1$ )  
( $\nu_s$ )

$3657 \text{ cm}^{-1}$



$\nu_2$   
( $A_1$ )  
( $\delta$ )

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



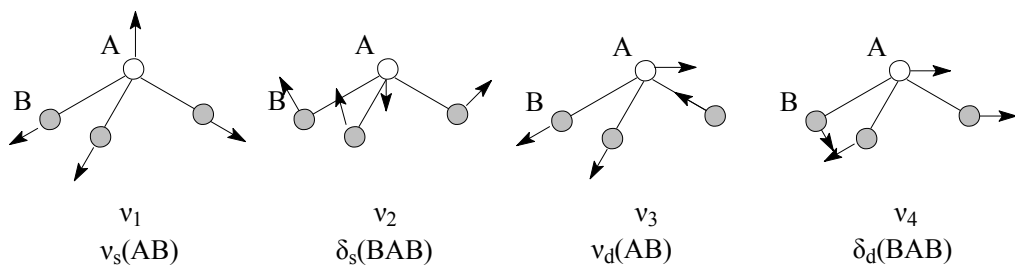
$\nu_3$   
( $B_2$ )  
( $\nu_{as}$ )

$3756 \text{ cm}^{-1}$

Αντίστοιχη επεξεργασία μπορεί να γίνει και σε κάθε άλλο τριατομικό γωνιακό μόριο και για μερικά από αυτά, οι παρατηρήσεις και οι μετρήσεις έδειξαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Μόριο	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$
NO <sub>2</sub>	1318	750	1618
SO <sub>2</sub>	1151	518	1362
NSCl	1325	273	414

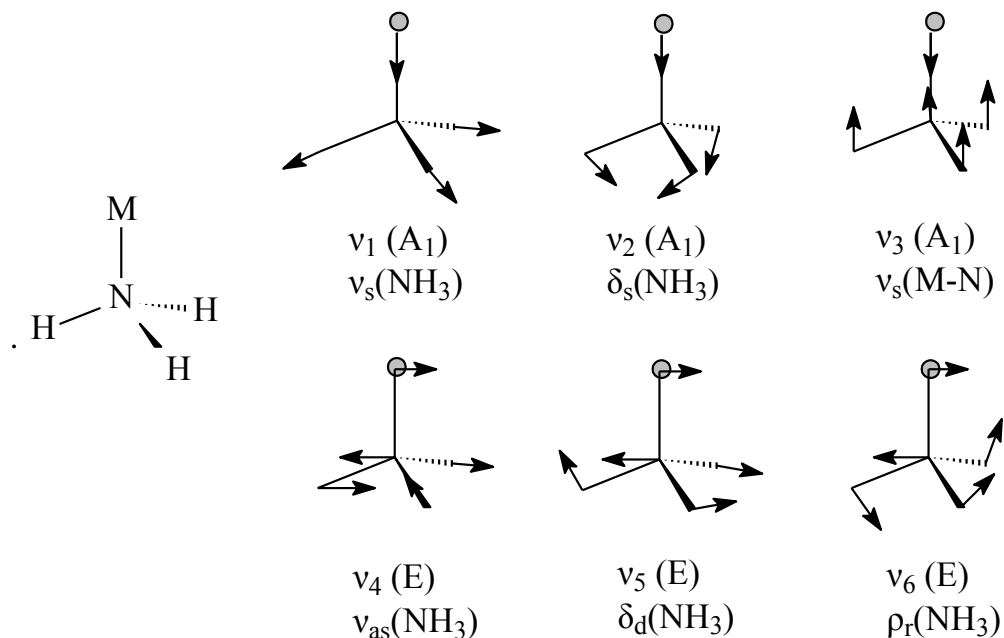
Αντίστοιχα, για κάποια πυραμιδικά μόρια του τύπου AB<sub>3</sub> ή ABΓ<sub>2</sub>, οι τρόποι δόνησης υπολογίστηκε ότι είναι οι ακόλουθοι



Μόριο	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
NH <sub>3</sub> (g)	3337	932, 968	3414	1628
PH <sub>3</sub>	2327	990, 992	2421	1121
PF <sub>3</sub>	892	487	860	344
PCl <sub>3</sub>	507	260	494	189
PBT <sub>3</sub>	392	161	392	116
SnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	297	128	256	103
SnBr <sub>3</sub> <sup>-</sup>	211	83	181	65
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (s)	930	620	975	486
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1010	633	961	496

Προφανώς, η συναρμογή ενός μορίου προκαλεί μεταβολή της συμμετρίας του και κατά συνέπεια μεταβολή όχι μόνο στην θέση αλλά συνήθως και στον αριθμό των παρατηρούμενων ταινιών απορρόφησης στο φάσμα υπερύθρου. Αυτό συμβαίνει επειδή δημιουργείται τουλάχιστον ένας νέος δεσμός, του μετάλλου προς το άτομο-δότη του μορίου, ενώ οι υπάρχοντες δεσμοί μεταβάλλονται καθώς η ανακατανομή του φορτίου στο μόριο μεταβάλλει την σταθερά ισχύος τους (**μεταβολή ανάλογη προς την τάξη του δεσμού**).

Για παράδειγμα, η συναρμογή της αμμωνίας σε κάποιο μέταλλο μπορεί να δώσει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση των ακόλουθων ταινιών στο φάσμα υπερύθρου



## Προσοχή στην ορολογία

Το είδος της κάθε δόνησης συμβολίζεται με διεθνώς καθορισμένο τρόπο, και συγκεκριμένα **δόνηση τάσης** συμβολίζεται με  **$\nu$** , **δόνηση κάμψης στο επίπεδο** του μορίου με  **$\delta$** , ενώ αν συμβαίνει **εκτός του επιπέδου** αυτού, με  **$\pi$** .

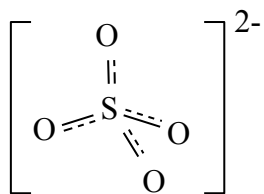
Άλλες δονήσεις που έχουν σαν αποτέλεσμα την **παραμόρφωση** του μορίου, συμβολίζονται με το **P** και φέρουν ως δείκτη το αρχικό λατινικό της λέξης που παριστάνει το είδος της παραμόρφωσης, Π.χ.  **$P_w$**  (wagging, ελληνική απόδοση ως "σεισέως")

**$P_r$**  (rocking, "ταλαντώσεως")

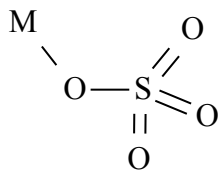
**$P_t$**  (twisting, "συστροφής").

Στις δονήσεις που συμβολίζονται με  $\nu$ ,  $\delta$ ,  $\pi$ , μπορεί να υπάρχει η συμμετρική ή η αντίστοιχη ασύμμετρη δόνηση, κάτι που συμβολίζεται με δείκτη **s** (symmetric) ή **as** (asymmetric) αντίστοιχα.

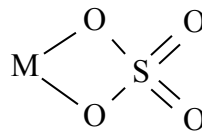
Η φασματοσκοπία υπερύθρου μπορεί να διαπιστώσει τον τρόπο συναρμογής αρκετών δοτών, όπως για παράδειγμα κάποιων πολυοξο- ανιόντων, όπως  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  και  $\text{ClO}_4^-$ . Η παρουσία τους στο μόριο, ο οποίος μπορεί να είναι α) ως αντισταθμιστικά ανιόντα, β) ως μονοδότες μέσω ενός οξυγόνου ή γ) ως διδότες μέσω δύο οξυγόνων, οπότε διακρίνονται οι περιπτώσεις του σχηματισμού χηλικού δακτυλίου ή γέφυρας, όπως φαίνεται στο ακόλουθο παράδειγμα για το θειικό διανιόν.



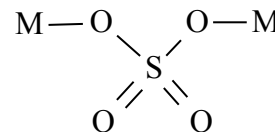
$T_d$



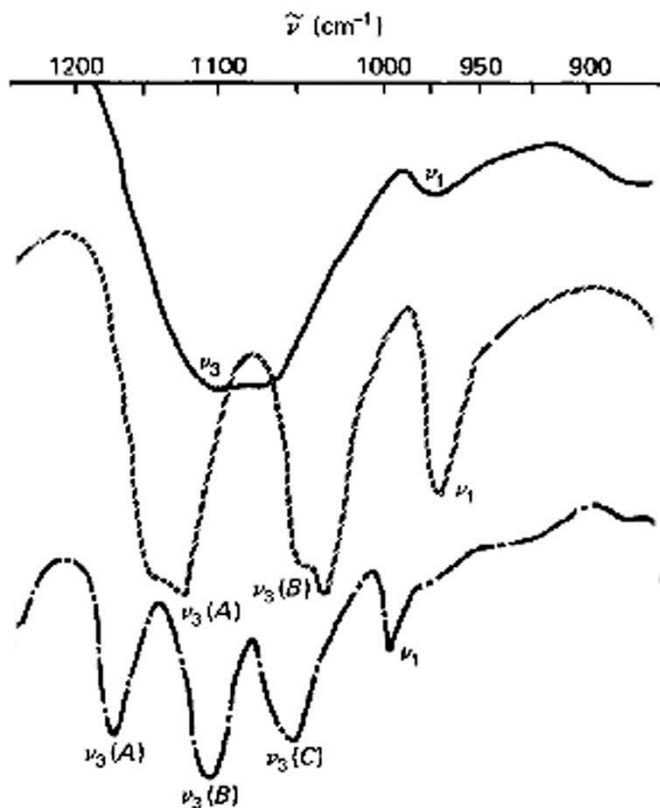
$C_{3v}$



$C_{2v}$



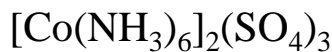
$C_{2v}$



Στο ελεύθερο διανιόν είναι ενεργές στο υπέρυθρο δύο δονήσεις, της τάσης του δεσμού S-O,  $\nu_3$ , και της κάμψης της ομάδας  $\nu_4$ . Κατά την μεταβολή της συμμετρίας στο μονοδραστικό ιόν οι ταινίες των δύο αυτών δονήσεων αναμένεται να σχασθούν ενώ επίσης οι δονήσεις  $\nu_1$  και  $\nu_2$  του διανιόντος μετατρέπονται σε ενεργές.

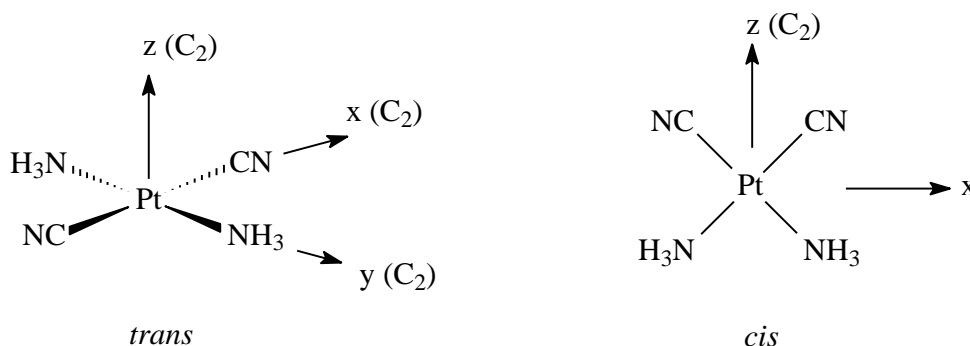
Η επιπλέον μείωση της συμμετρίας της ομάδας στην περίπτωση της διπλής συναρμογής οδηγεί σε επιπλέον σχάσεις αφού όλες οι πιθανές δονήσεις γίνονται επιτρεπτές.

Η εικόνα αυτή παριστάνεται στο σχήμα. Τα φάσματα προέρχονται κατά σειρά από τις ακόλουθες ενώσεις:



Η διάκριση των ισομερών μιας ένωσης μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί από μια μελέτη του φάσματος της ένωσης, ειδικά αν υπάρχουν σ' αυτήν ομάδες με χαρακτηριστικές απορροφήσεις οι οποίες συμμετέχουν ενεργά στην διαφοροποίηση μεταξύ των διαφόρων ισομερών.

Για παράδειγμα, οι ενώσεις  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2$  εμφανίζονται σε δύο ισομερείς μορφές, την *cis* και την *trans* αντίστοιχα. Ένα κοινό χαρακτηριστικό τους είναι η έντονη απορρόφηση του CN στην περιοχή μεταξύ 2100 και 2000 κυματαρίθμων.



Τα βασικά στοιχεία συμμετρίας των δύο μορίων δίνονται παραπάνω.

Προφανώς, στο *cis* υπάρχουν επιπλέον δύο επίπεδα συμμετρίας, ένα το επίπεδο σχεδίασης  $xz$  και ένα το  $yz$  που είναι κάθετο σ' αυτό. Η ομάδα συμμετρίας του μορίου είναι η  $C_{2v}$  με στοιχεία συμμετρίας  $E$ ,  $C_2$ ,  $(xz)$  και  $(yz)$ .

Για το *trans* μόριο υπάρχουν τρία επίπεδα κατοπτρισμού όπως και κέντρο συμμετρίας. Η ομάδα αυτή είναι η  $D_{2h}$  και περιλαμβάνει τα στοιχεία  $E$ ,  $C_2(z)$ ,  $C_2(x)$ ,  $C_2(y)$ ,  $i$ ,  $\sigma(xy)$ ,  $\sigma(xz)$  και  $\sigma(yz)$ .

Οι πίνακες χαρακτήρων των δύο ομάδων είναι οι ακόλουθοι:

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v'(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_z$	$yz$

$D_{2h}$	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2, y^2, z^2$
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$R_y (x, y)$	$xz$
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$R_x$	$yz$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$y$	
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$x$	

Η παράσταση της δόνησης τάσης των δύο δεσμών CN στα μόρια είναι η ακόλουθη:



### Μπορεί να γίνει διάκριση των ισομερών;

Στην πρώτη περίπτωση η συμπεριφορά των δύο ανυσμάτων στην ομάδα  $D_{2h}$  είναι

**2 0 0 2 0 2 2 0**

και αναλύεται ως  $\Gamma_{\text{δov}} = A_g + B_{3u}$

Στην δεύτερη περίπτωση τα δύο ανύσματα περιλαμβάνονται στην αναγώγιμη εκπροσώπηση

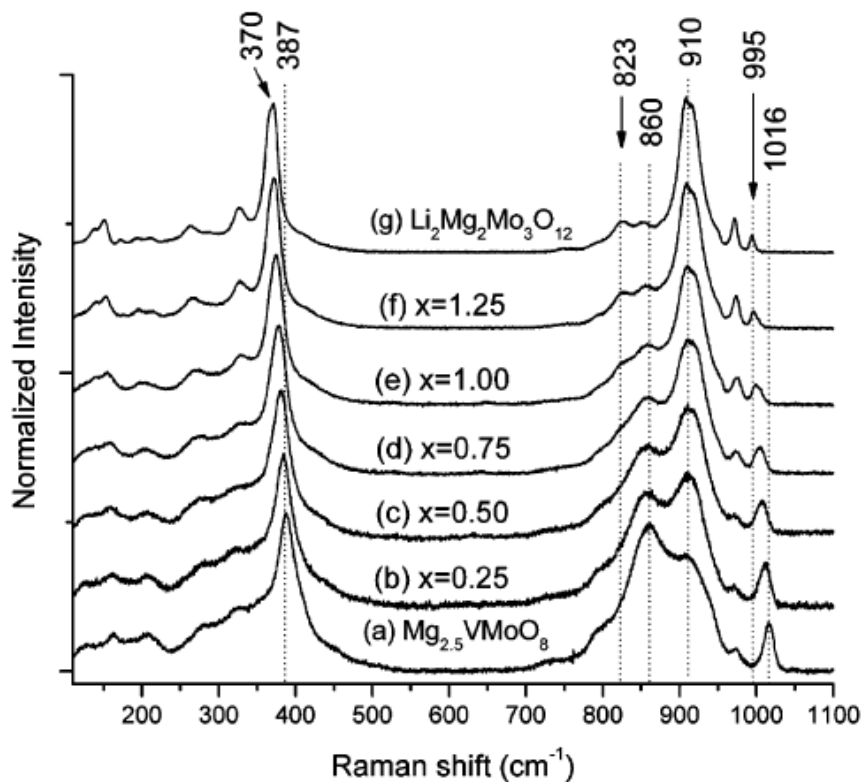
**2 0 2 0**

η οποία αναλύεται σε  $\Gamma_{\text{δov}} = A_1 + B_1$

Στην πρώτη περίπτωση υπάρχει μόνον μία δόνηση τάσης που οφείλεται σε δεσμό  $C \equiv N$  (πρότυπο του  $B_{3u}$  το x) ενώ στην δεύτερη δύο (πρότυπο του  $A_1$  το z και του  $B_1$  το x).

## Εφαρμογή φασμάτων Raman στην ταυτοποίηση πολυοξομεταλλικών συστημάτων.

Πολλά πολυοξομεταλλικά συστήματα χρησιμοποιούνται ως μίμοι φυσικών ορυκτών κυρίως για τις καταλυτικές ή προσροφητικές τους ιδιότητες. Μια ομάδα τέτοιων ενώσεων είναι μικτά βαναδικά και μολυβδαινικά πολυμεταλλικά συστήματα. Η ανάμιξη  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  και  $\text{MgO}$  και η σύντηξή τους δεν δίνει προϊόντα ορισμένης στοιχειομετρίας ούτε της στοιχειομετρίας που ο ερευνητής προσδιορίζει με βάση τις ποσότητες των αντιδρώντων σωμάτων. Έτσι, η ταυτοποίηση της κρυσταλλικής φάσης που προκύπτει κάθε φορά στηρίζεται στην καταρχήν μελέτη κάποιων «ακραίων» ενώσεων και στη συνέχεια συσχέτιση των κορυφών του φάσματός τους με εκείνες των λαμβανόμενων προϊόντων. Οι χαρακτηρισμένες ενώσεις  $\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  και  $\text{Mg}_{2.5}\text{VMoO}_8$  χρησιμοποιούνται στο ακόλουθο σχήμα για τον προσδιορισμό της στοιχειομετρίας των προϊόντων που προέκυψαν από διάφορες πειραματικές διαδικασίες. Σε κάθε καμπύλη αποδίδεται και η σχετική στοιχειομετρία.



Στο πρώτο φάσμα (a) οι κορυφές στα 910 και 860  $\text{cm}^{-1}$  αποδόθηκαν στις συμμετρικές δονήσεις των τετραέδρων  $\text{MoO}_4$  και  $\text{VO}_4$  αντίστοιχα. Οι δονήσεις στα 370 και 387  $\text{cm}^{-1}$  αποδόθηκαν στις κάμψεις συμμετρίας E των δύο παραπάνω τετραέδρων και οι αντίστοιχες στα 823 και 791  $\text{cm}^{-1}$  στις αντίστοιχες ασύμμετρες δονήσεις συμμετρίας  $T_2$ .



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΑΝΟΙΚΤΑ  
ΑΚΑΔΗΜΑΙΚΑ  
ΜΑΘΗΜΑΤΑ



# Τέλος ενότητας

Θεσσαλονίκη, <Ιανουάριος 2016>



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ  
*επένδυση στην κοινωνία της γνώσης*

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ  
2007-2013  
πρόγραμμα για την ανάπτυξη  
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ