



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά  
μαθήματα ΠΠ

# ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

## Ενότητα 1 Εισαγωγή στη Φασματοσκοπία

Δημήτρης Κονταρίδης  
Αναπληρωτής Καθηγητής

Πολυτεχνική Σχολή  
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

# Ενδεικτική βιβλιογραφία

---

1. **ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ**  
P.W. Atkins, J. De Paula  
(Atkins' Physical Chemistry, 9<sup>th</sup> Edition, 2010)  
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014
2. **ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ**  
Στέφανος Τραχανάς  
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2012
3. **ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ**  
Φ. Νταής  
Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2001
4. **PHYSICAL CHEMISTRY: A Molecular Approach**  
D.A. McQuarrie, J.D. Simon  
University Science Books, Sausalito, California, 1997
5. **PRINCIPLES OF PHYSICAL CHEMISTRY**, 2<sup>nd</sup> Edition  
H. Kuhn, H.-D. Forsterling, D.H. Waldeck  
John Wiley & Sons, Inc., 2000

1

# Εισαγωγή στη Φασματοσκοπία

# Φασματοσκοπία

**Φασματοσκοπία** είναι το σύνολο των πειραματικών τεχνικών με τις οποίες μελετάται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολία με την ύλη (άτομα, μόρια, ιόντα).

Η **αλληλεπίδραση** αυτή μπορεί να προκαλέσει ανακατεύθυνση της ακτινοβολίας ή/και μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών σταθμών των ατόμων ή των μορίων:

- Η μετάβαση από ένα ενεργειακό επίπεδο προς ένα υψηλότερο με μεταφορά ενέργειας από την ακτινοβολία προς το άτομο ή το μόριο ονομάζεται **απορρόφηση**.
- Η μετάβαση από ένα ενεργειακά υψηλότερο επίπεδο σε ένα χαμηλότερο ονομάζεται **εκπομπή**, όταν η διεργασία συνοδεύεται από μεταφορά ενέργειας στο πεδίο της ακτινοβολίας.
- Η ανακατεύθυνση της ακτινοβολίας σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασής της με την ύλη ονομάζεται **σκέδαση**, και μπορεί να συνοδεύεται από μεταφορά ενέργειας (π.χ., αλλαγή στο μήκος κύματος).

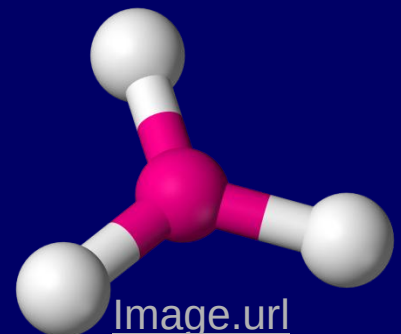
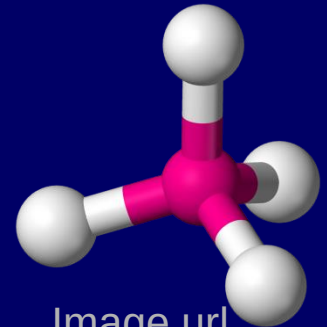
Τα αποτελέσματα της αλληλεπίδρασης μεταξύ της ακτινοβολίας και της ύλης μπορούν να αξιοποιηθούν για τη μελέτη της **δομής** των ατόμων και των μορίων.

# Μοριακή Φασματοσκοπία

**Μοριακή Φασματοσκοπία** είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα μόρια.

Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από τα φάσματα των μορίων εξαρτώνται από το τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται. Για παράδειγμα:

- Η φασματοσκοπία **μικροκυμάτων** (microwave) μελετά την περιστροφή των μορίων και επιτρέπει τον υπολογισμό των ροπών αδράνειας και του μήκους των δεσμών τους.
- Η φασματοσκοπία **υπερύθρου** (infrared) χρησιμοποιείται για τη μελέτη της δόνησης των μορίων και δίνει πληροφορίες για την ακαμψία και την ισχύ των χημικών δεσμών
- Η φασματοσκοπία **υπεριώδους/ορατού** (UV/vis) χρησιμοποιείται για τη μελέτη της ηλεκτρονιακής δομής των μορίων.



# Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

Η κατανόηση της φύσης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και του τρόπου με τον οποίο αλληλεπιδρά με την ύλη αποτελεί αναγκαία προϋπόθεση για την ερμηνεία των φασμάτων.

Christian Huygens (1629 – 1695)

Το φως συμπεριφέρεται ως  
**κύμα**

Isaak Newton (1642 – 1727)

Το φως αποτελείται από  
**σωματίδια**

Max Planck (1900) – Albert Einstein (1905)

Το φως μπορεί να περιγραφεί και με τους  
δύο τρόπους, σαν κύμα και σαν σωματίδιο  
**(κυματοσωματίδιο)**

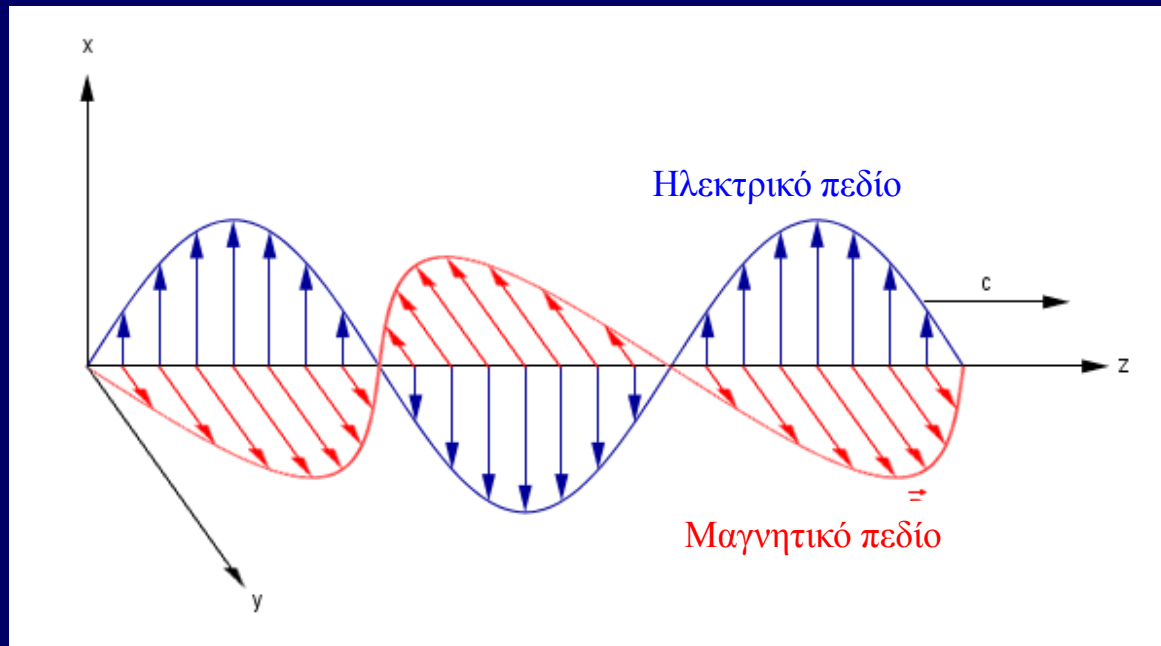
Για την κατανόηση του τρόπου με τον οποίο αλληλεπιδρά η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με την ύλη απαιτείται η παραδοχή ότι αυτή έχει **δυϊκή φύση**.

# Κυματική φύση της ακτινοβολίας

Σύμφωνα με τον Maxwell (19<sup>ος</sup> αιώνας), το φως έχει ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες και, για το λόγο αυτό, είναι πιο σωστό να ονομάζεται **ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία**.

Πρόκειται για μια εγκάρσια κύμανση με μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο.

[Image.url](#)



Ευθύγραμμα πολωμένη μονοχρωματική ακτινοβολία

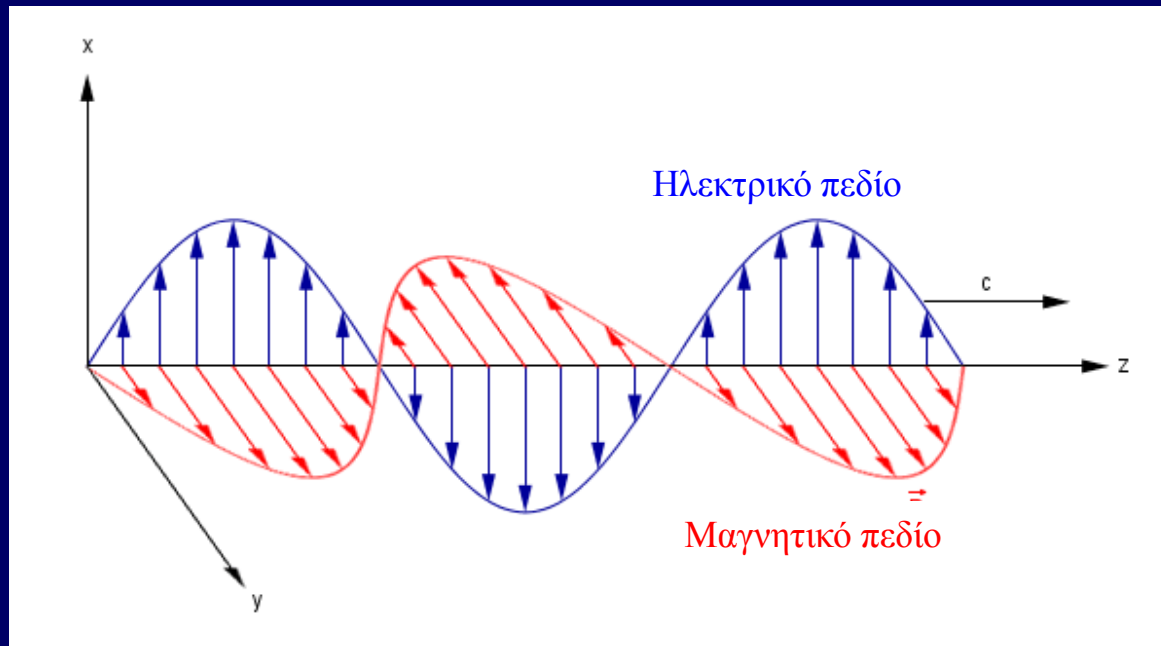
# Κυματική φύση της ακτινοβολίας

Το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο της ακτινοβολίας αλληλεπιδρούν με την ύλη (άτομα, μόρια, ιόντα) και, σαν αποτέλεσμα, προκύπτει ένα **φάσμα**.

Τα δύο πεδία διαδίδονται ταυτόχρονα στο χώρο με ταχύτητα ίση με την ταχύτητα του φωτός:

$$c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

[Image.url](#)



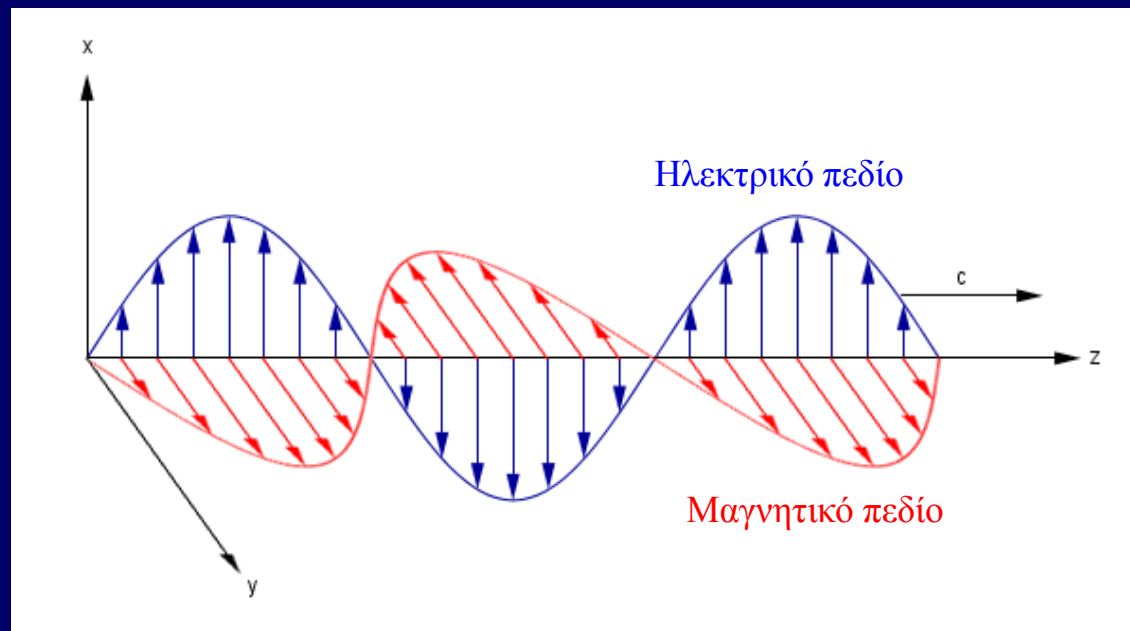
Ευθύγραμμα πολωμένη μονοχρωματική ακτινοβολία

# Κυματικές παράμετροι

Η ηλεκτρική συνιστώσα μπορεί να περιγραφεί με στοιχειώδη τρόπο ως ένα επίπεδο κύμα το οποίο διαδίδεται προς μία κατεύθυνση (π.χ. την κατεύθυνση **z** στο επίπεδο **xz**).

Το πλάτος του κύματος **x** μεταβάλλεται με το χρόνο **t** και την απόσταση **z** σύμφωνα με την εξίσωση:

$$x = A \sin \left[ 2\pi (\bar{v}z - vt) \right]$$



[Image.url](#)

Ευθύγραμμα πολωμένη μονοχρωματική ακτινοβολία

# Κυματικές παράμετροι

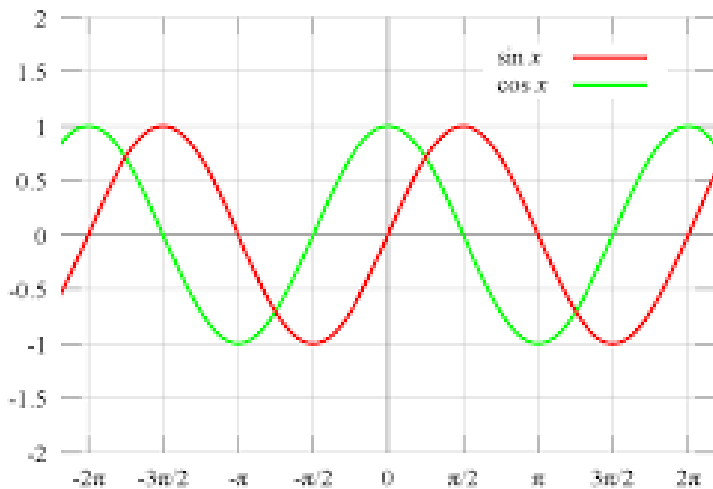
$$x = A \sin \left[ 2\pi (\bar{\nu} z - \nu t) \right]$$

**A** : μέγιστο πλάτος του κύματος

**$\nu$**  : συχνότητα

**$\bar{\nu}$**  : κυματάρηθος ( **$1/\lambda$** )

[Image.url](#)



Η συχνότητα,  **$\nu$** , εκφράζει τον αριθμό των κυμάτων ανά δευτερόλεπτο.

Το μήκος κύματος,  **$\lambda$** , εκφράζει την απόσταση μεταξύ δύο κυμάτων.

Το πλάτος του κύματος, **A**, είναι η προβολή ενός οποιουδήποτε σημείου του κύματος πάνω στον άξονα **x**.

Για  **$z = 0$**

$$x = A \sin(2\pi \nu t)$$

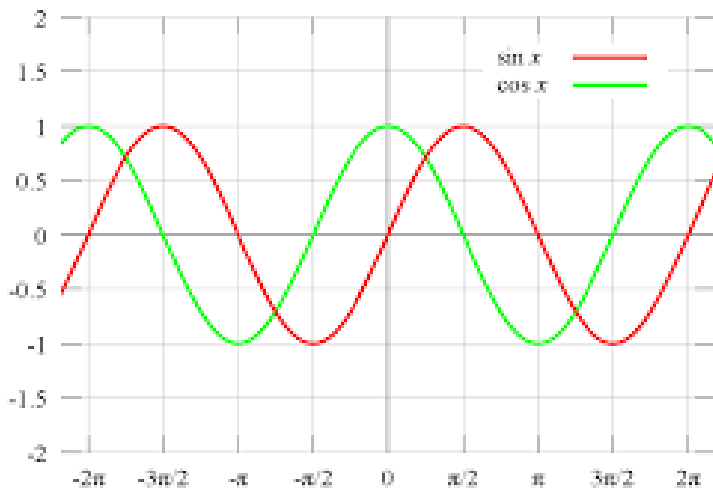
Η καμπύλη του κύματος  $y = A \sin(2\pi \nu t)$

# Κυματικές παράμετροι

**Ισχύς**,  $P$ , της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι η ενέργεια της δέσμης που φθάνει σε μια επίπεδη επιφάνεια ανά δευτερόλεπτο.

**Ένταση**,  $I$ , είναι η ισχύς της ακτινοβολίας ανά μονάδα στερεάς γωνίας.

[Image.url](#)



Οι ποσότητες αυτές είναι ανάλογες του τετραγώνου του **πλάτους**,  $A$ , της ακτινοβολίας.

Το πλάτος του κύματος,  $A$ , είναι η προβολή ενός οποιουδήποτε σημείου του κύματος πάνω στον άξονα  $x$ .

Για  $z=0$

$$x = A \sin(2\pi vt)$$

Η καμπύλη του κύματος  $y = A \sin(2\pi vt)$

# Κυματικές παράμετροι

$$x = A \sin \left[ 2\pi (\bar{\nu} z - \nu t) \right]$$

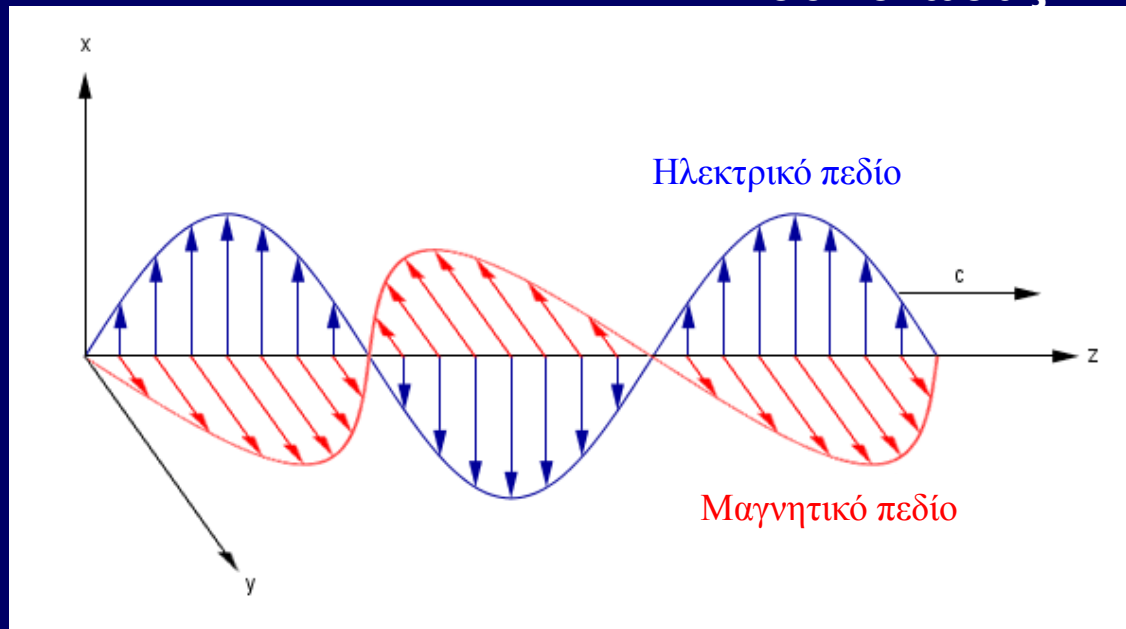
Η εξίσωση μπορεί να γραφεί συγκεκριμένα για την ηλεκτρική και μαγνητική συνιστώσα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας:

$$E_x = E_x^0 \sin \left[ 2\pi (\bar{\nu} z - \nu t) \right]$$

$E_x^0$  : μέγιστο πλάτος ηλεκτρικής συνιστώσας

$$H_y = H_y^0 \sin \left[ 2\pi (\bar{\nu} z - \nu t) \right]$$

$H_y^0$  : μέγιστο πλάτος μαγνητικής συνιστώσας



[Image.url](#)

Ευθύγραμμα πολωμένη μονοχρωματική ακτινοβολία

# Κυματικές παράμετροι

Μονάδα συχνότητας είναι ο κύκλος ανά δευτερόλεπτο ( $s^{-1}$ ) και συμβολίζεται με **Hz**.

Συνήθως η συχνότητα εκφράζεται σε πολλαπλάσια του Hz, όπως  
το **MHz** ( $=10^6$  Hz),  
το **GHz** ( $=10^9$  Hz), και  
το **THz** ( $=10^{12}$  Hz).

Αν και η πρότυπη μονάδα μήκους κύματος είναι το μέτρο (**m**), αυτή μπορεί να εκφραστεί και σε πολλαπλάσια ή υποπολλαπλάσιά του, ανάλογα με την περιοχή του φάσματος στην οποία ανήκει η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.

|                                       |            |                                 |
|---------------------------------------|------------|---------------------------------|
| Υπέρυθρη ακτινοβολία (IR):            | μικρόμετρο | (1 $\mu\text{m}$ = $10^{-6}$ m) |
| Υπεριώδης/Ορατή ακτινοβολία (UV/vis): | νανόμετρο  | (1 nm = $10^{-9}$ m)            |
| Ακτίνες-X:                            | Angstrom   | (1 Å = $10^{-10}$ m)            |
|                                       | πικόμετρο  | (1 pm = $10^{-12}$ m)           |

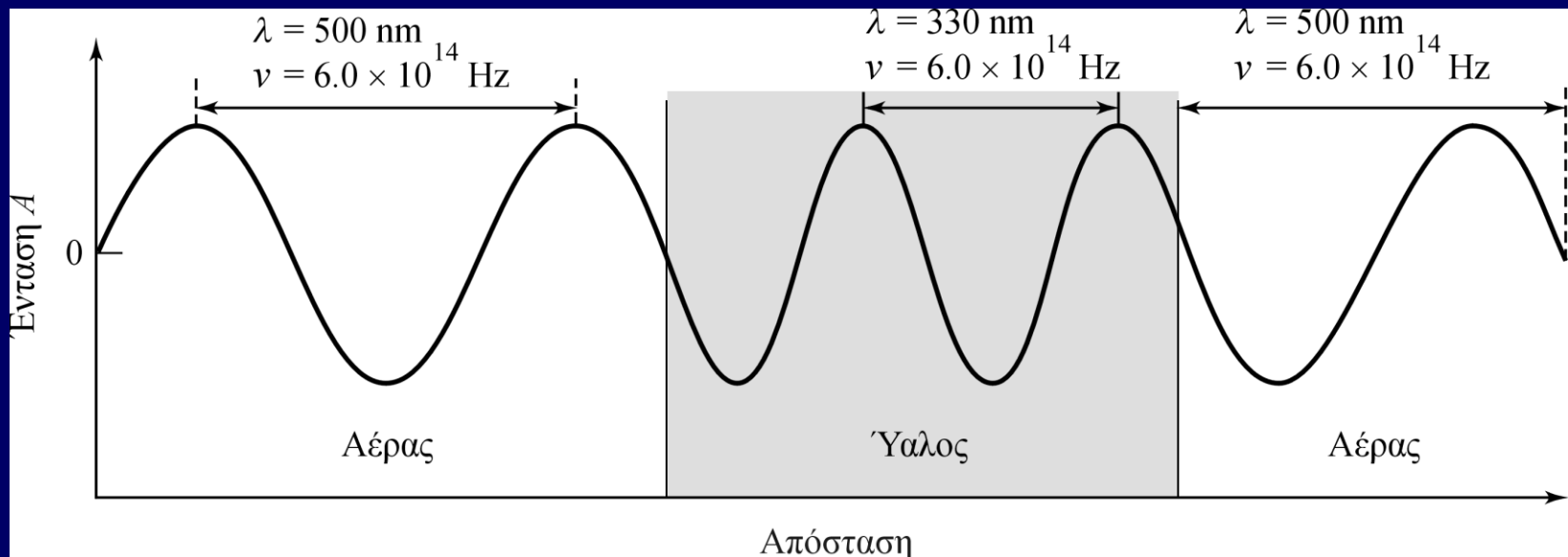
# Κυματικές παράμετροι

Η **συχνότητα** της δέσμης ακτινοβολίας καθορίζεται από την πηγή και παραμένει **αμετάβλητη**.

Αντίθετα, η **ταχύτητα** και το **μήκος κύματος** της ακτινοβολίας εξαρτώνται από τη σύσταση του υλικού μέσω του οποίου διαδίδεται.

$$c = \nu\lambda = 3,00 \times 10^{10} \text{ cm / s}$$

Εικόνα1



Επίδραση της αλλαγής του μέσου σε μια μονοχρωματική ακτινοβολία

# Κυματικές παράμετροι

Ο **κυματαριθμός** είναι η χωρική συχνότητα, δηλαδή ο αριθμός των επαναλήψεων ανά μονάδα μήκους.

Εκφράζεται συνήθως σε **cm<sup>-1</sup>** και χρησιμοποιείται ως μονάδα μέτρησης, ιδιαίτερα στη φασματοσκοπία υπερύθρου.

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Ένα μέγεθος που συναντάται στη φασματοσκοπία είναι η **γωνιακή συχνότητα**,  $\omega$ , η οποία συνδέεται με τη συχνότητα με την απλή σχέση:

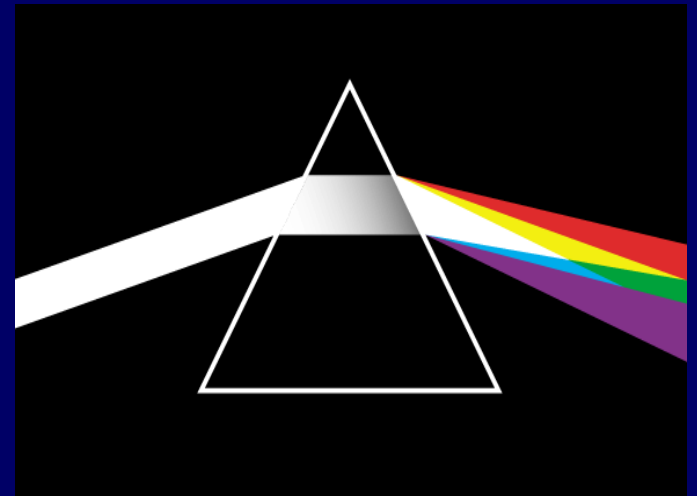
$$\omega = 2\pi\nu$$

και εκφράζεται σε ακτίνια ανά δευτερόλεπτο (**rad s<sup>-1</sup>**)

Όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αποτελείται από ένα και μόνο μήκος κύματος, όταν δηλαδή περιγράφεται από μία και μόνη συχνότητα, τότε ονομάζεται **μονοχρωματική**.

Εάν αποτελείται από περισσότερα του ενός μήκη κύματος ή συχνότητες, τότε η ακτινοβολία ονομάζεται **πολυχρωματική**.

[Image.url](#)



# Σωματιδιακή φύση της ακτινοβολίας

Το 1900 ο Max Planck κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συμπεριφέρεται μερικές φορές σαν δέσμη κινούμενων σωματιδίων. Τα σωματίδια αυτά το ονόμασε **φωτόνια**.

Όλα τα φωτόνια κινούνται με την ίδια ταχύτητα, την ταχύτητα του φωτός, αλλά έχουν διαφορετική ενέργεια, η οποία εξαρτάται από τη συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η ενέργεια ενός φωτονίου ονομάζεται **κβάντο** και δίνεται από τη σχέση:

$$E = h\nu$$

Η σταθερά αναλογίας  **$h$**  στην παραπάνω εξίσωση ονομάζεται σταθερά του Planck και είναι ίση με:

$$h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

# Σωματιδιακή φύση της ακτινοβολίας

$$\left. \begin{array}{l} E = h\nu \\ \nu = c\bar{\nu} \end{array} \right\} \frac{E}{hc} = \bar{\nu} \quad h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

Όταν η συχνότητα εκφράζεται σε **Hz** ( $\text{s}^{-1}$ ), τότε η ενέργεια εκφράζεται σε J ανά μόριο (**J/μόριο**).

Η ενέργεια μπορεί να εκφραστεί και σε J ανά mol (**J mol<sup>-1</sup>**), εάν η ενέργεια σε J/μόριο πολλαπλασιαστεί με τον αριθμό του Avogadro:

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ μόρια/mol}$$

# Φάσματα απορρόφησης και εκπομπής

Σωματίδια όπως άτομα, ιόντα και μόρια, μπορούν να βρίσκονται σε **καθορισμένες, διακριτές καταστάσεις** που χαρακτηρίζονται από ορισμένα ποσά ενέργειας.

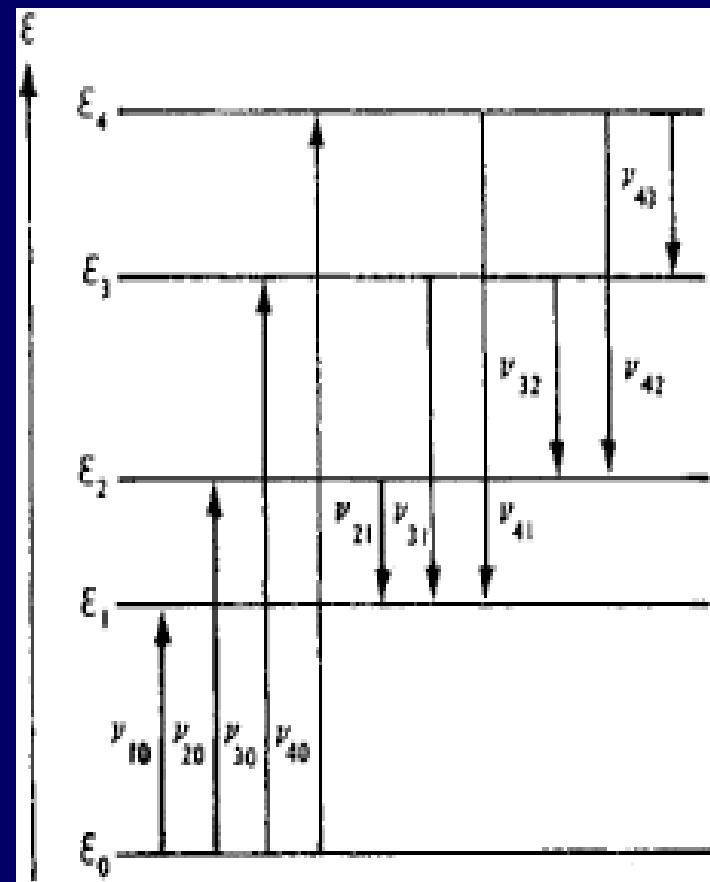
Όταν ένα σωματίδιο αλλάζει την κατάστασή του, απορροφά ή εκπέμπει μια ποσότητα ενέργειας **ακριβώς ίση** με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο καταστάσεων.

Όταν άτομα, ιόντα ή μόρια απορροφούν ή εκπέμπουν ακτινοβολία, για να μεταβούν από μια ενεργειακή κατάσταση σε άλλη, η συχνότητα  $\nu$  ή το μήκος κύματος  $\lambda$  της ακτινοβολίας σχετίζεται με τη διαφορά των ενεργειών στις δύο καταστάσεις:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda$$

Στο μάθημα αυτό θα ασχοληθούμε αποκλειστικά με τη **μοριακή φασματοσκοπία**.

[Image.url](#)



# Φάσματα απορρόφησης

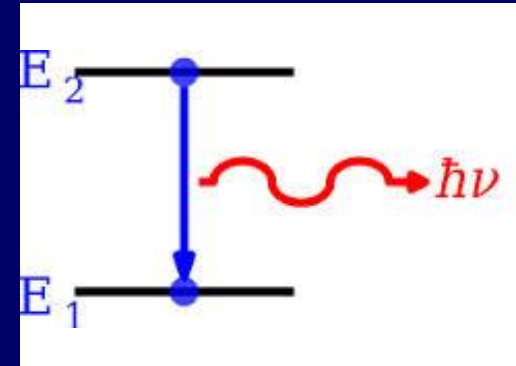
---

Όταν πολυχρωματική ακτινοβολία προσπέσει σε μια ουσία (στερεά, υγρή ή αέρια), είναι δυνατόν να απομακρυνθούν **εκλεκτικά** με **απορρόφηση** μερικές συχνότητες ως αποτέλεσμα της μεταφοράς ενέργειας στα άτομα, τα ιόντα ή τα μόρια, τα οποία συνθέτουν το δείγμα.

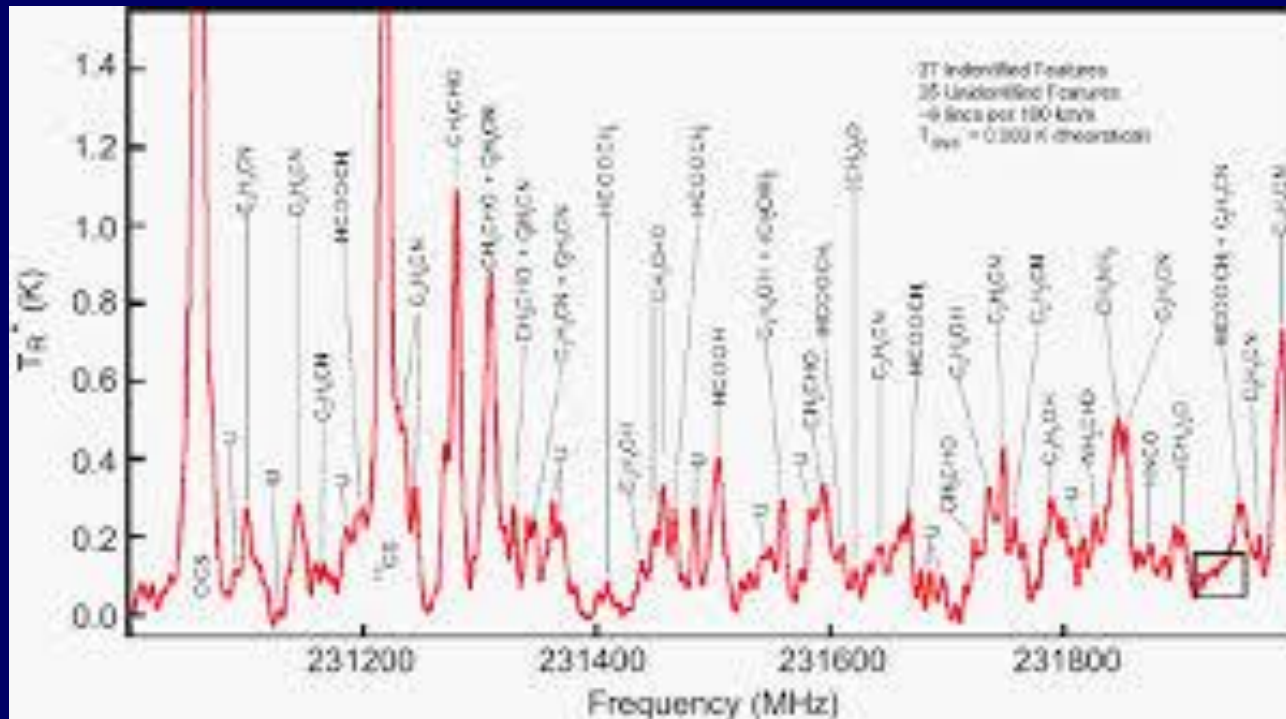
Η παρατήρηση της εναπομένουσας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας δίνει το **φάσμα απορρόφησης**.

# Φάσματα εκπομπής

Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία **εκπέμπεται** όταν διεγερμένα σωματίδια επανέρχονται σε χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα αποδίδοντας την περίσσεια της ενέργειάς τους ως φωτόνια.



Όταν λαμβάνεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία απευθείας από την πηγή που την εκπέμπει, έχουμε **φάσμα εκπομπής**.



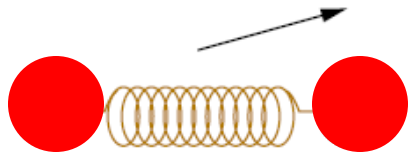
Φάσμα εκπομπής από το μοριακό νέφος SgrB2(N) κοντά στο κέντρο του Γαλαξία.

Διακρίνονται φασματικές γραμμές από γνωστά και άγνωστα (U) είδη.

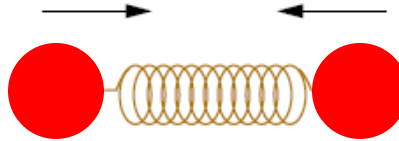
Πηγή: <http://www.cv.nrao.edu/course/astr534/MolecularSpectra.html>

# Φάσματα απορρόφησης και εκπομπής

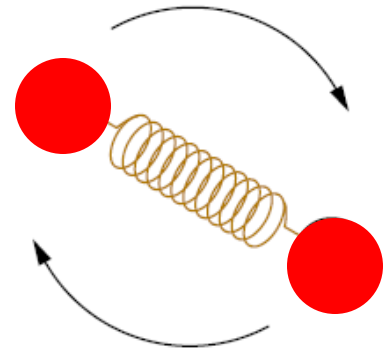
Γιατί τα μόρια απορροφούν ή εκπέμπουν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία;



Μεταφορά



Ταλάντωση



Περιστροφή

Μεταφορική ενέργεια

Δονητική ενέργεια

Περιστροφική ενέργεια

Ηλεκτρονική ενέργεια

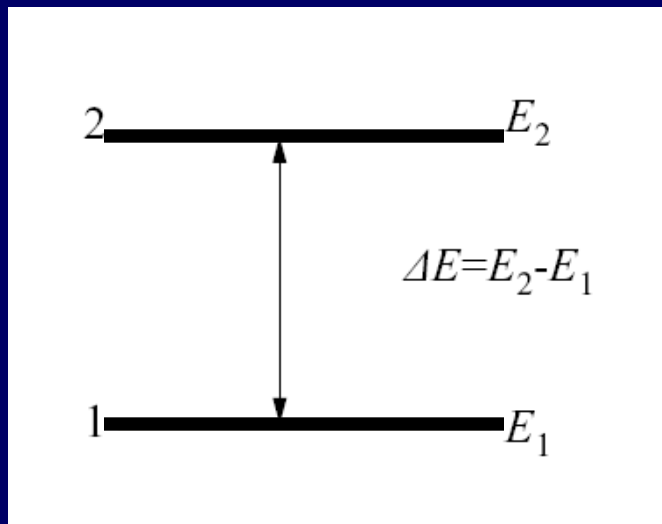
*Δεν είναι κβαντωμένη. Δεν επηρεάζει τα φάσματα απορρόφησης ή εκπομπής*

*Εσωτερική ενέργεια του μορίου (κβαντωμένη)*

# Φάσματα απορρόφησης και εκπομπής

Η έννοια της **κβάντωσης** της ενέργειας συνδέεται κυρίως με την παραδοχή της ύπαρξης ενεργειακών καταστάσεων σε ένα μόριο με αυστηρά καθορισμένη ενέργεια.

Ένα μόριο μπορεί να υπάρχει ή να βρεθεί σε μια ποικιλία ηλεκτρονικών, δονητικών και περιστροφικών καταστάσεων και μπορεί να μεταβαίνει από μια στάθμη σε μια άλλη, αρκεί να αποβάλλει ή να απορροφήσει την απαιτούμενη ενέργεια.



Βασική και διεγερμένη κατάσταση

Εάν ακτινοβολήσουμε ένα μόριο στη **στάθμη 1** με πολυχρωματική ακτινοβολία τότε ...

... το μόριο θα απορροφήσει εκείνη την ακτινοβολία, της οποίας η συχνότητα είναι ακριβώς ίση με  $\nu = \Delta E/h$  και θα μεταβεί στη **στάθμη 2**.

Η **μετάπτωση** αυτή είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία του **φάσματος απορρόφησης**

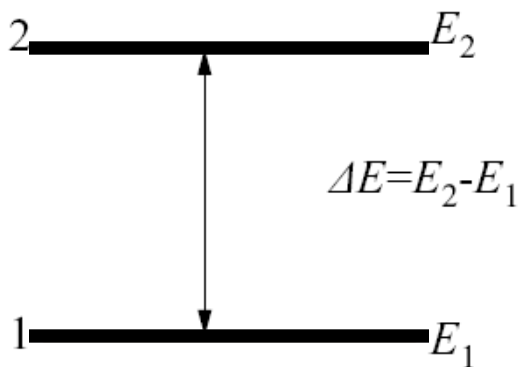
# Φάσματα απορρόφησης και εκπομπής

Επίσης, είναι δυνατόν το μόριο να βρίσκεται στη στάθμη **2** από την οποία μπορεί να μεταβεί στη στάθμη **1** με ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας.

Ο ανιχνευτής θα δείξει ότι η συχνότητα είναι ακριβώς ίση με:

$$\nu = \Delta E / h$$

Με τον τρόπο αυτό, δημιουργείται ένα **φάσμα εκπομπής**, το οποίο θεωρείται συμπληρωματικό του φάσματος απορρόφησης.



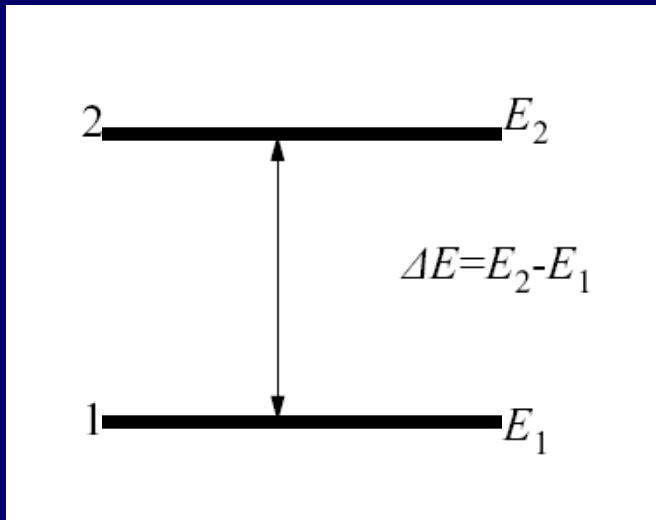
Η συχνότητα απορρόφησης είναι **ίση** με τη συχνότητα εκπομπής.

Οι συχνότητες απορρόφησης ή εκπομπής είναι **χαρακτηριστικές** για κάθε άτομο ή μόριο και επιτρέπουν με απόλυτη αξιοπιστία την ανίχνευσή του.

# Φάσματα απορρόφησης και εκπομπής

Η στάθμη με τη χαμηλότερη ενέργεια (π.χ. Η  $E_1$ ) ονομάζεται **βασική** ή **θεμελιώδης** στάθμη και η στάθμη με την υψηλότερη ενέργεια (π.χ. Η  $E_2$ ) ονομάζεται **διεγερμένη** στάθμη.

Με απορρόφηση ακτινοβολίας το μόριο **διεγύρεται**, ενώ με εκπομπή ακτινοβολίας το μόριο **αποδιεγύρεται**.



Βασική και διεγερμένη κατάσταση

# Φάσματα συντονισμού

Εκτός από τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής, υπάρχουν και **φάσματα συντονισμού**.

Τα φάσματα αυτά προκύπτουν κατά την αλληλεπίδραση της μαγνητικής διπολικής ροπής των πυρήνων των ατόμων που απαρτίζουν τα μόρια με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (**φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού**, NMR),

ή

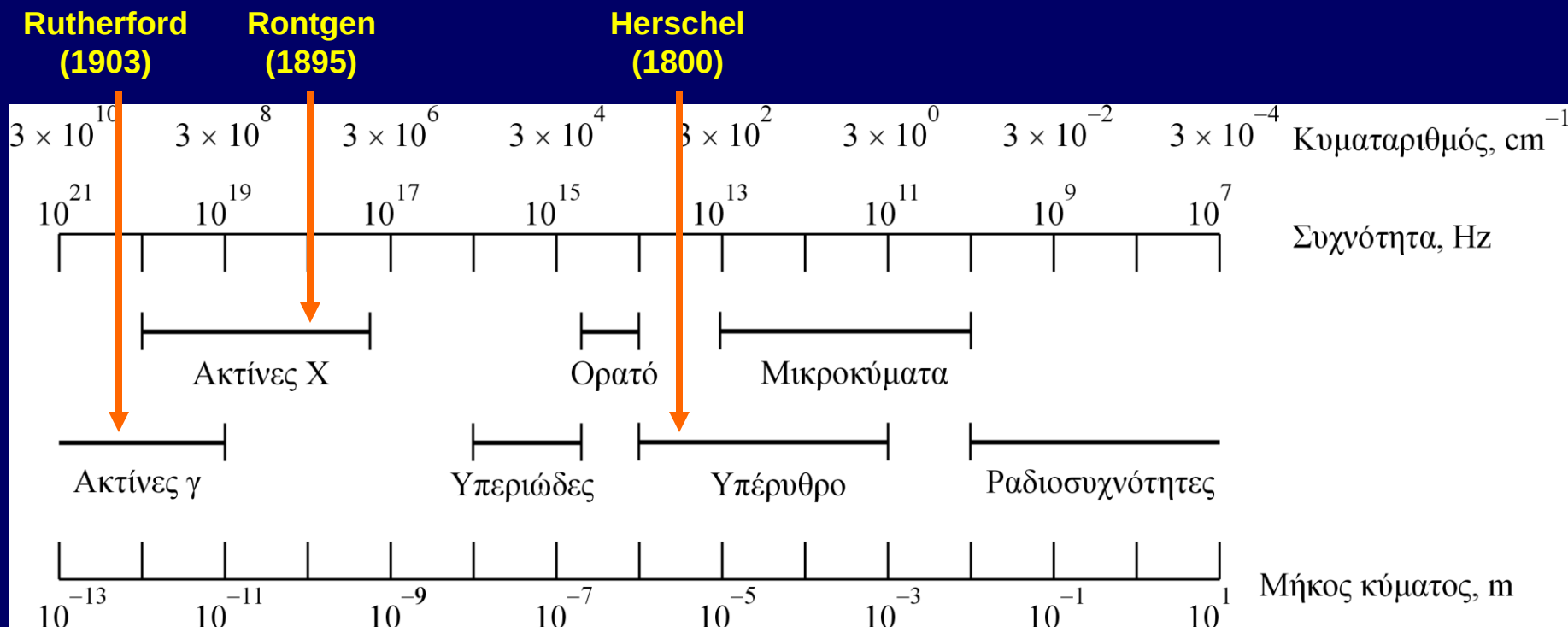
κατά την αλληλεπίδρασή της διπολικής ροπής μονήρων ηλεκτρονίων, που ενδεχομένως υπάρχουν στα μόρια μιας ουσίας, με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (**φασματοσκοπία παραμαγνητικού συντονισμού**, EPR).

Μια τρίτη κατηγορία φασμάτων είναι τα **φάσματα Raman**. Η προέλευση αυτών των φασμάτων δεν οφείλεται στην απορρόφηση ή την εκπομπή ακτινοβολίας, αλλά στη σκέδαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία μπορεί να έχει μικρότερη ή μεγαλύτερη συχνότητα από την προσπίπτουσα ακτινοβολία.

# Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Η έκταση της ακτινοβολίας αναφέρεται ως **Ηλεκτρομαγνητικό Φάσμα** και, ανάλογα με την ενέργειά της, ποικίλλει από τις ακτίνες γ ως τα ραδιοκύματα.

Οι περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος αντικατοπτρίζουν τον τύπο των διεργασιών που επάγονται κατά την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη και τις τεχνικές που απαιτούνται για την παραγωγή και ανίχνευση της ακτινοβολίας αυτής.

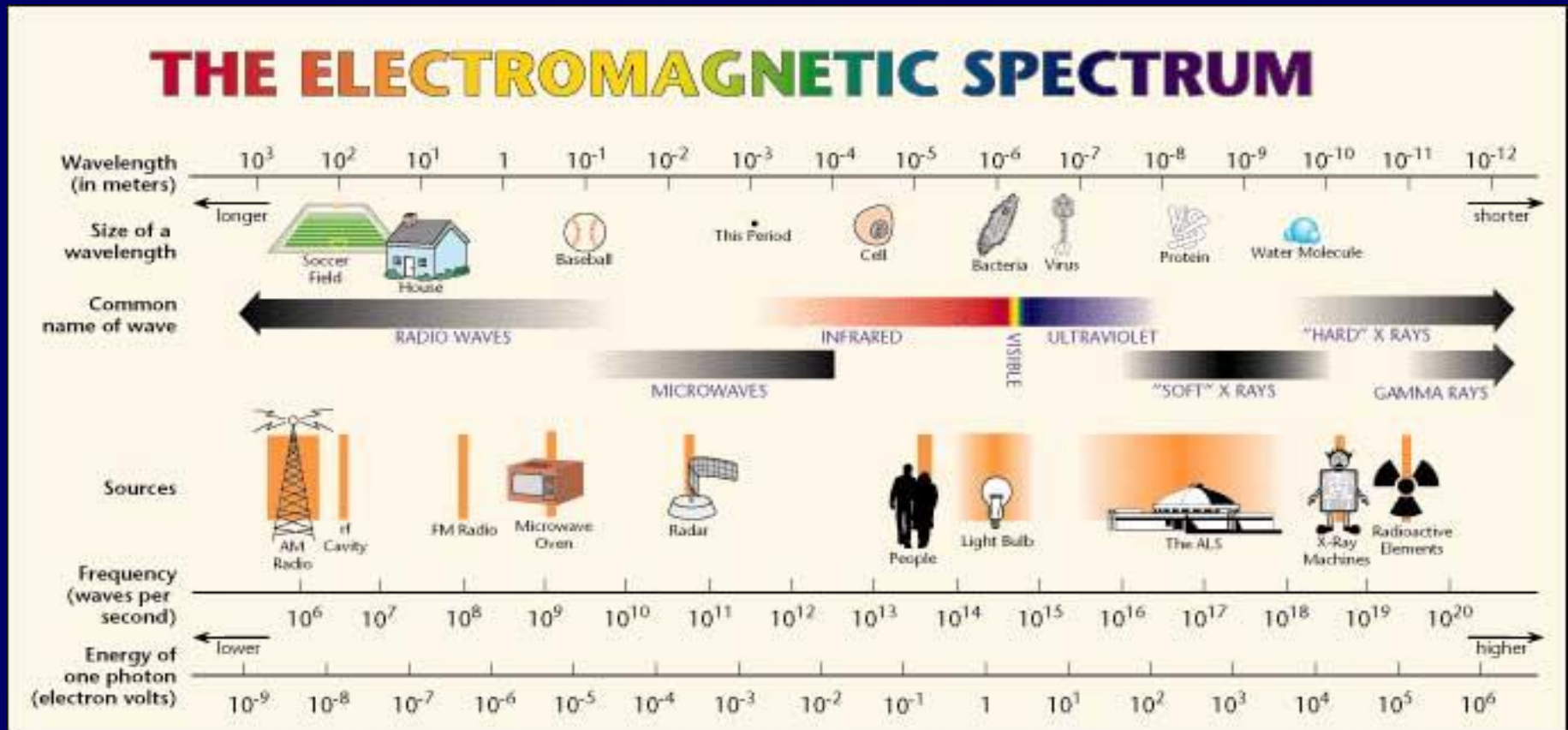


Περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος

# Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Η έκταση της ακτινοβολίας αναφέρεται ως **Ηλεκτρομαγνητικό Φάσμα** και, ανάλογα με την ενέργειά της, ποικίλλει από τις ακτίνες γ ως τα ραδιοκύματα.

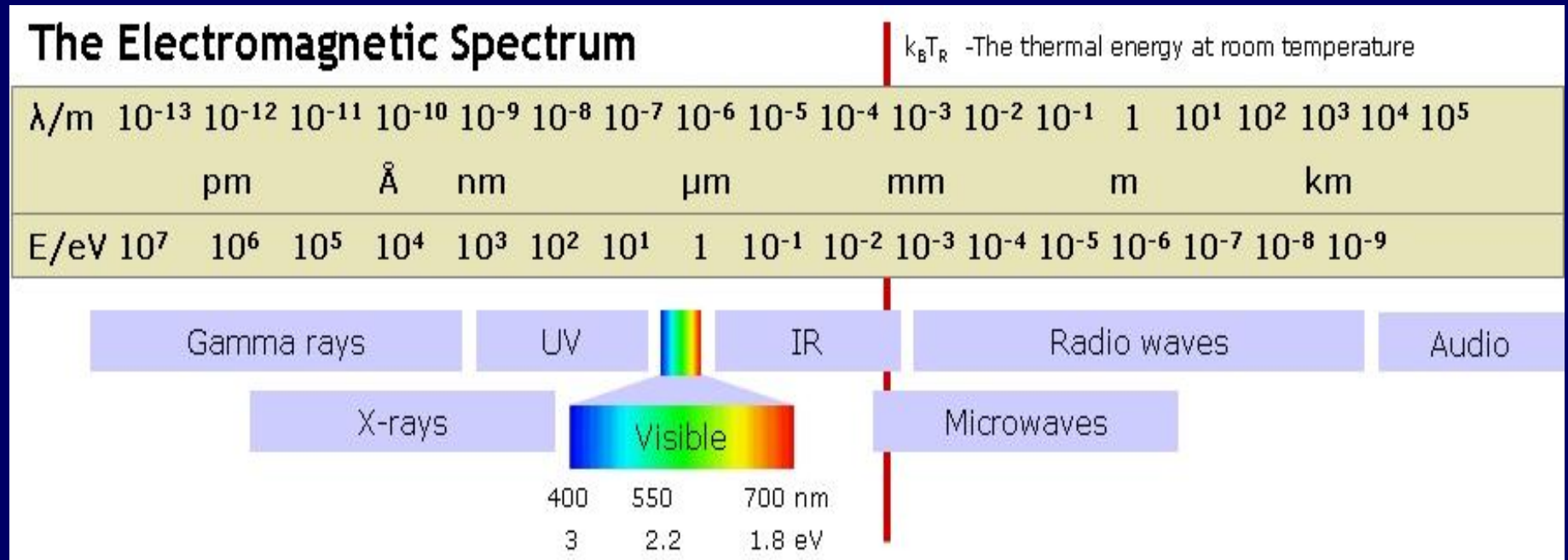
[Image.url](#)



Περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος

# Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

[Image.url](#)

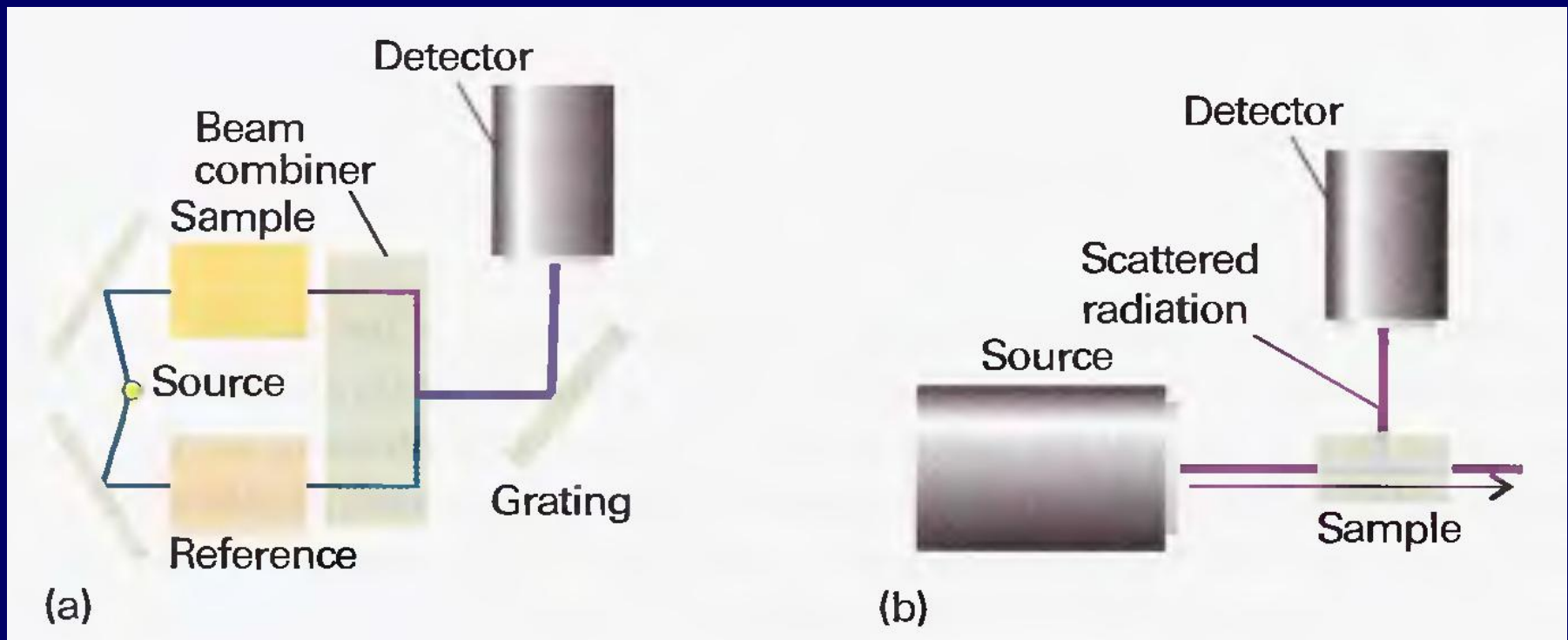


Περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος

# Οργανολογία

Ένα τυπικό φασματόμετρο αποτελείται από την πηγή ακτινοβολίας, ένα στοιχείο διασποράς, και τον ανιχνευτή.

Εικόνα2



Τυπικός σχεδιασμός φασματόμετρων (α) απορρόφησης και (β) εκπομπής

# Πηγές ακτινοβολίας

Η πηγή γενικά παράγει ακτινοβολία σε μια περιοχή συχνοτήτων, χαρακτηριστική του υλικού από το οποίο αποτελείται.

|                  |                                      |
|------------------|--------------------------------------|
| Απω υπέρυθρο:    | Τόξο υδραργύρου σε περίβλημα χαλαζία |
| Εγγύς υπέρυθρο:  | Οξειδία σπανίων γαιών (Νήμα Nernst)  |
| Ορατό:           | Λάμπα βολφραμίου/ιωδίου              |
| Εγγύς υπεριώδες: | Λάμπα δευτερίου ή ξένου              |

[Image.url](#)



# Πηγές ακτινοβολίας

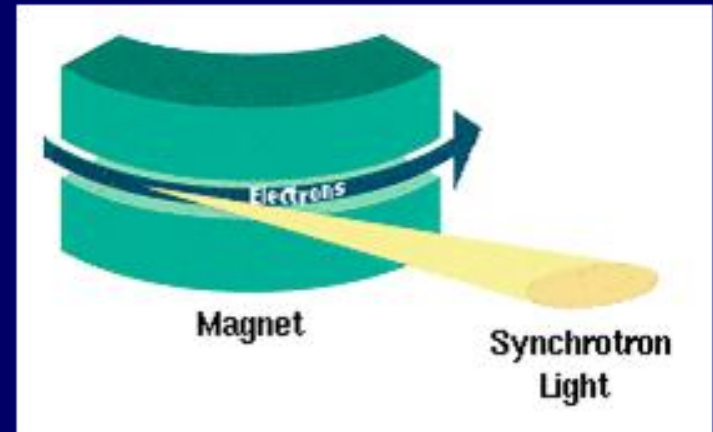
Οι συνήθεις πηγές παράγουν πολυχρωματική ακτινοβολία.

Πηγές όπως τα **lasers** και το **klystron** παράγουν (σχεδόν) μονοχρωματική ακτινοβολία.

Για εφαρμογές όπου είναι απαραίτητη μεγάλη ένταση και εύρος περιοχής συχνοτήτων, κατάλληλη ακτινοβολία είναι η **ακτινοβολία συγχρότρου**.

Σε ένα σύγχροτρο, μια δέσμη ηλεκτρονίων που κινείται σε κυκλική τροχιά επιταχύνεται διαρκώς, εκπέμποντας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.

[Image.url](#)



# Στοιχεία διασποράς

---

Σε όλες τις φασματοσκοπικές τεχνικές που χρησιμοποιείται πολυχρωματική ακτινοβολία, τα φασματόμετρα περιέχουν ένα εξάρτημα για το διαχωρισμό των συχνοτήτων της

Στα συμβατικά φασματόμετρα, το εξάρτημα αυτό ονομάζεται **στοιχείο διασποράς** και διαχωρίζει τις διαφορετικές συχνότητες σε διαφορετικές κατευθύνσεις στο χώρο.

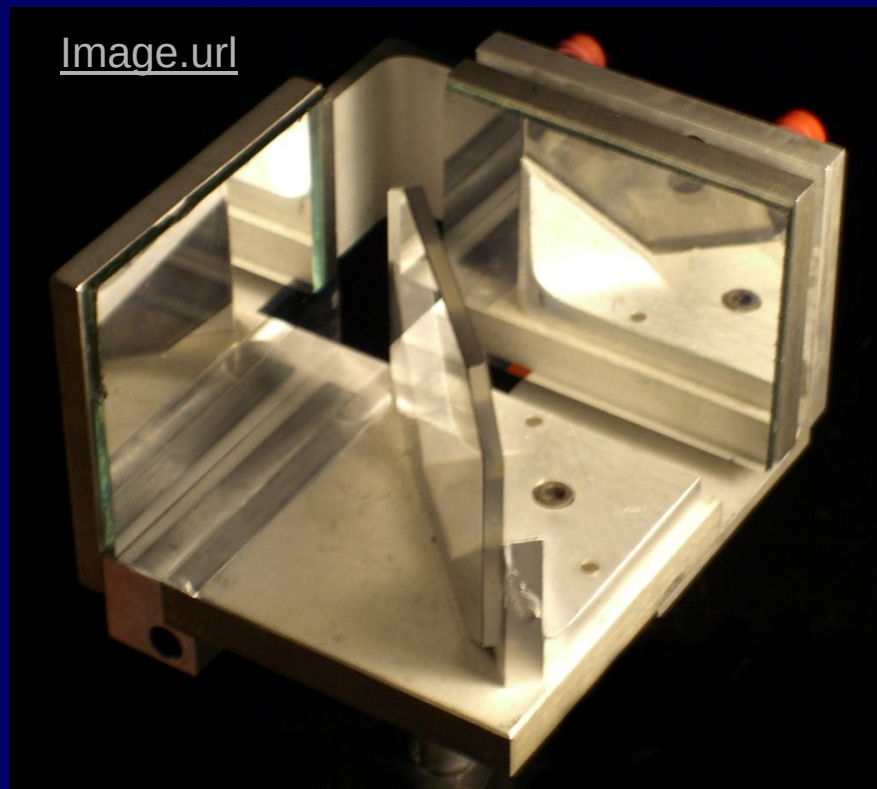
Ένα **φράγμα περίθλασης** αποτελείται από γυάλινο ή κεραμικό πλακίδιο, στο οποίο έχουν χαραχθεί αυλάκια με μεταξύ τους απόσταση περίπου 1000 nm.

Το φράγμα προκαλεί συμβολή μεταξύ των κυμάτων που ανακλώνται από την επιφάνειά του, με αποτέλεσμα την **ενίσχυση** ή την **απόσβεση** της ακτινοβολίας σε ορισμένες γωνίες.

# Τεχνικές μετασχηματισμού Fourier

Τα περισσότερα σύγχρονα φασματομέτρα, ειδικά εκείνα που λειτουργούν στο **υπέρυθρο**, χρησιμοποιούν τεχνικές μετασχηματισμού Fourier.

Η καρδιά ενός τέτοιου φασματομέτρου είναι ένα **συμβολόμετρο Michelson**, το οποίο αναλύει τις συχνότητες που υπάρχουν σε ένα σύνθετο σήμα.



Συμβολόμετρο Michelson

Το συμβολόμετρο διαχωρίζει την ακτινοβολία σε δύο δέσμες με μεταβαλλόμενη διαφορά δρόμου,  **$p$** , στη μια από αυτές.

Όταν οι δέσμες συναντώνται ξανά, το σήμα παρουσιάζει ταλάντωση λόγω φαινομένων συμβολής.

Για ακτινοβολία συχνότητας  **$\nu$** , το ανιχνευόμενο σήμα μεταβάλλεται με το  **$p$**  ως:

$$I(p) = I(\bar{\nu}) \left( 1 + \cos 2\pi \bar{\nu} p \right)$$

# Τεχνικές μετασχηματισμού Fourier

Για μια πολυχρωματική ακτινοβολία, η ολική ένταση στον ανιχνευτή είναι το άθροισμα πάνω σε όλες τις ταλαντούμενες εντάσεις:

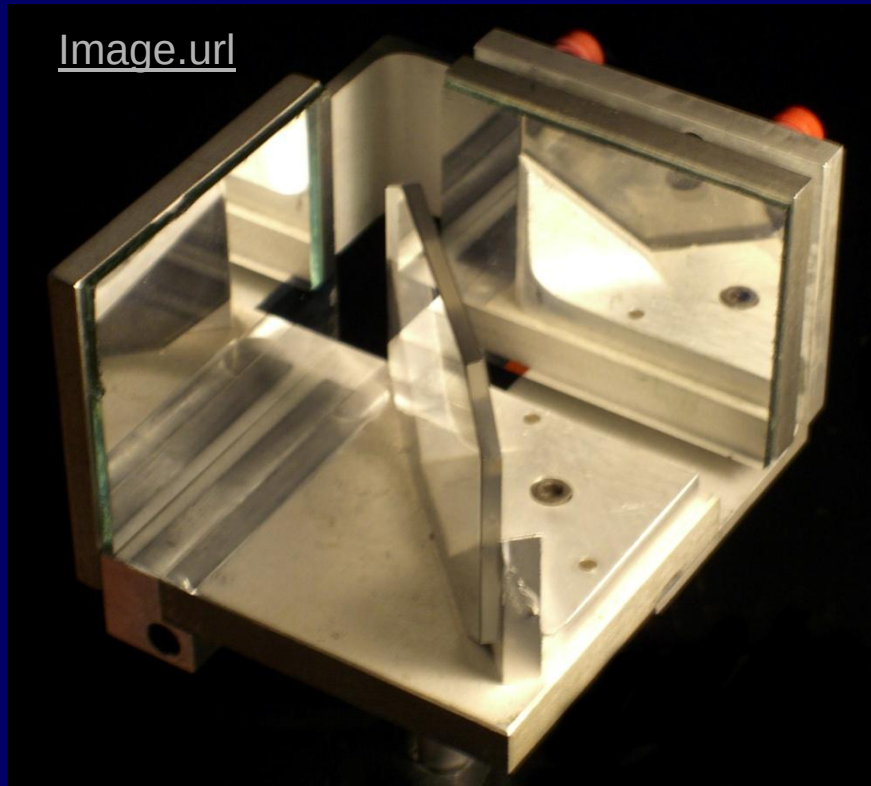
$$I(p) = \int_0^\infty I(\bar{\nu}) (1 + \cos 2\pi \bar{\nu} p) d\bar{\nu}$$

Το ζητούμενο φάσμα λαμβάνεται με «**μετασχηματισμό Fourier**» ο οποίος πραγματοποιείται από Η/Υ του οργάνου:

$$I(\bar{\nu}) = 4 \int_0^\infty \left\{ I(p) - \frac{1}{2} I(0) \right\} \cos(2\pi \bar{\nu} p) dp$$

Για ακτινοβολία συχνότητας  $\nu$ , το ανιχνευόμενο σήμα μεταβάλλεται με το  $p$  ως:

$$I(p) = I(\bar{\nu}) (1 + \cos 2\pi \bar{\nu} p)$$



Συμβολόμετρο Michelson

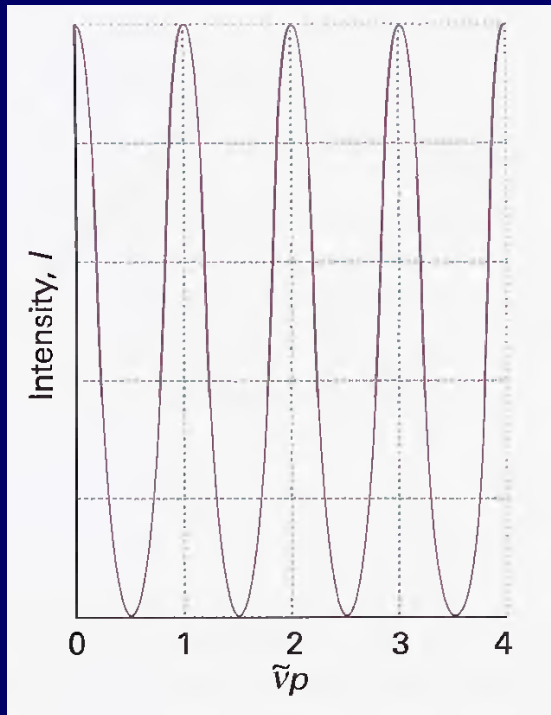
# Τεχνικές μετασχηματισμού Fourier

Το σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι, σε αντίθεση με τα όργανα διασποράς, ανιχνεύεται **ταυτόχρονα** και διαρκώς όλο το εύρος συχνοτήτων που εκπέμπεται από την πηγή.

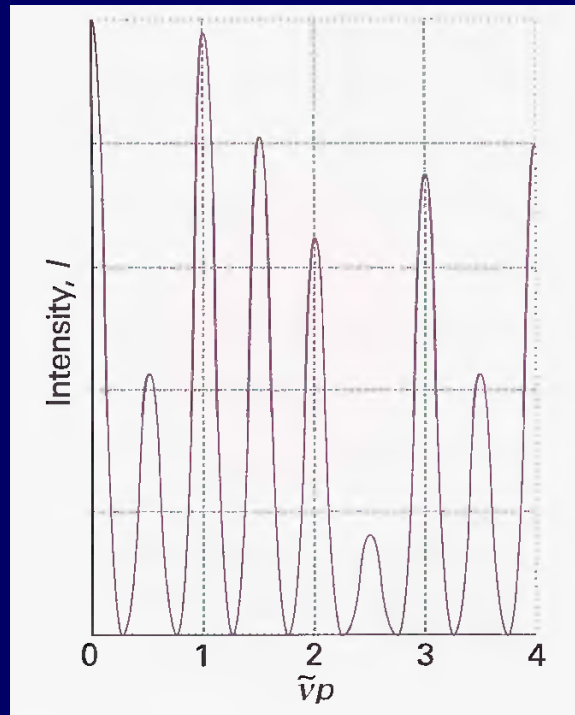
Διακριτική ικανότητα

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{1}{2p_{\max}}$$

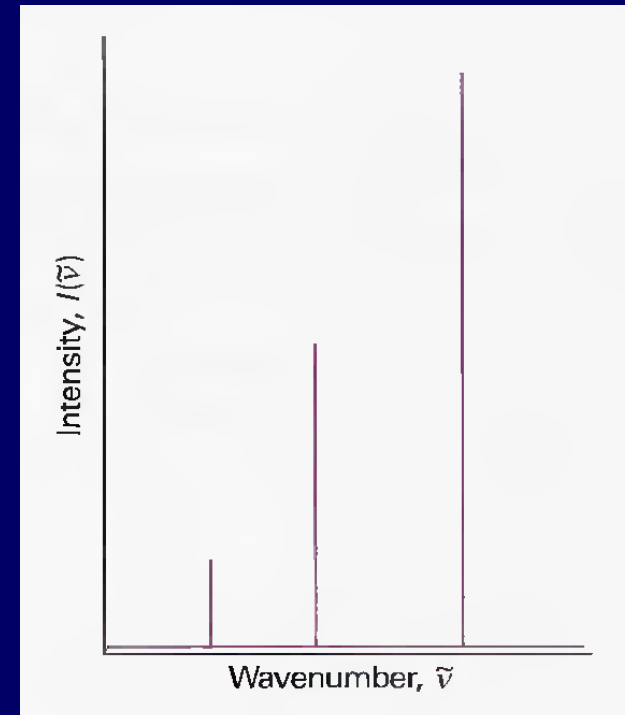
Εικόνα3



Εικόνα4



Εικόνα5



Συμβολόγραμμα από  
μια συχνότητα

Συμβολόγραμμα από  
τρεις συχνότητες

Φάσμα με τις τρεις  
συχνότητες

# ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ

**Ανιχνευτής** είναι η συσκευή, η οποία μετατρέπει την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε ηλεκτρικό ρεύμα, έτσι ώστε να είναι δυνατή η επεξεργασία και η αναπαράσταση του σήματος.

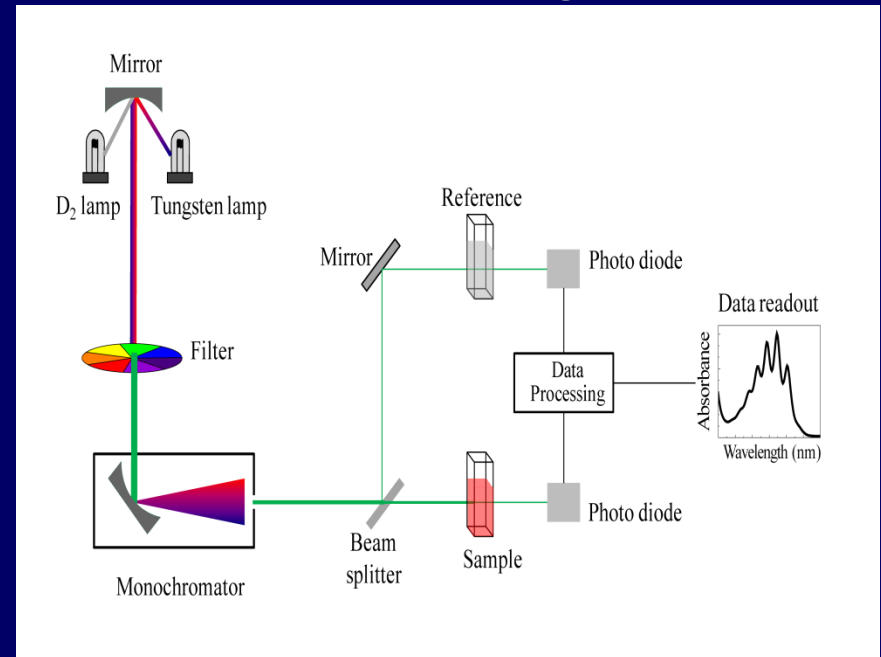
Σήμερα κυριαρχούν ημιαγώγιμες φωτοευαίσθητες διατάξεις, όπως οι συσκευές συζευγμένου φορτίου (charge-coupled devices, **CCD**)

Για την ακτινοβολία **UV/vis** χρησιμοποιείται συχνά φωτοπολλαπλασιαστής.

Στο **υπέρυθρο** χρησιμοποιούνται συνήθως ημιαγώγιμες διατάξεις και θερμοζεύγη.

Ως ανιχνευτής **μικροκυμάτων** χρησιμοποιείται συνήθως μια κρυσταλλική δίοδος.

[Image.url](#)



# Το δείγμα

---

Η υψηλότερη διακριτική ικανότητα επιτυγχάνεται όταν το δείγμα είναι **αέριο** υπό **χαμηλή πίεση** ώστε οι κρούσεις μεταξύ των μορίων του να είναι όσο το δυνατό λιγότερες.

Η χρήση αερίων δειγμάτων είναι απαραίτητη στην όταν λαμβάνονται **φάσματα περιστροφής** (φασματοσκοπία μικροκυμάτων), επειδή μόνο στην αέρια φάση έχουν τα μόρια τη δυνατότητα να περιστρέφονται ελεύθερα.

# Φασματοσκοπία Raman

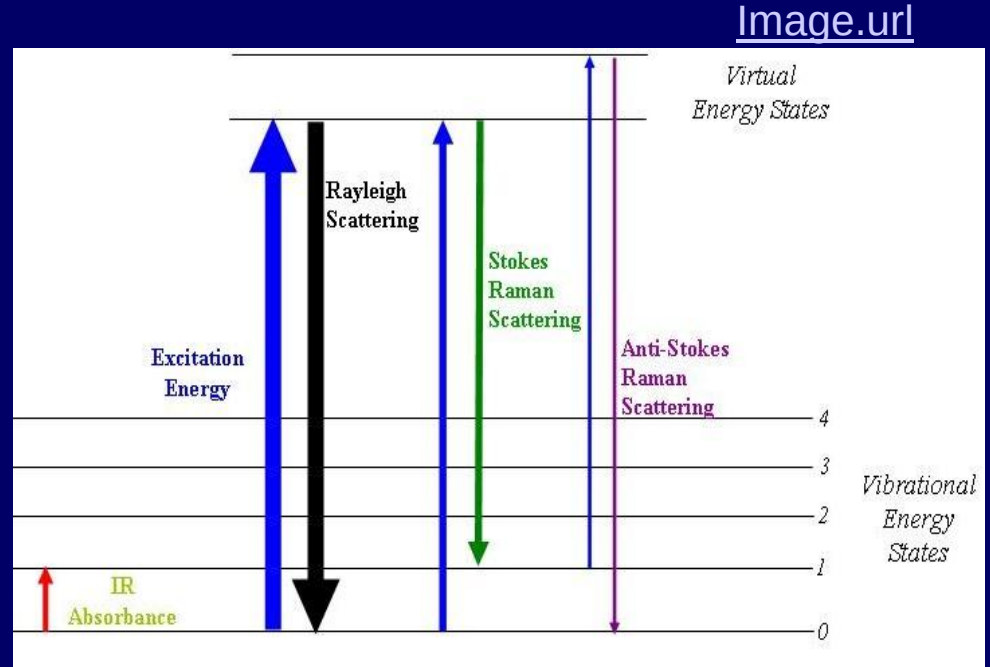
Στη **φασματοσκοπία Raman**, ένα φωτόνιο σκεδάζεται από ένα μόριο με συχνότητα είτε μεγαλύτερη είτε μικρότερη από την αρχική του.

Σε ένα τυπικό πείραμα, μια μονοχρωματική δέσμη ορατού φωτός προσπίπτει στο δείγμα, και παρακολουθείται η σκεδαζόμενη ακτινοβολία σε διεύθυνση κάθετη προς τη δέσμη.

Περίπου 1 στα  $10^7$  προσπίπτοντα φωτόνια προσφέρει ένα μέρος της ενέργειάς του και διαφεύγει με χαμηλότερη ενέργεια (**γραμμές Stokes**).

Άλλα φωτόνια μπορούν να σκεδαστούν με μεγαλύτερη ενέργεια (**γραμμές anti-Stokes**).

Η μικρή μεταβολή στη συχνότητα της ακτινοβολίας και η πολύ μικρή ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας επιβάλλουν τη χρήση πολύ ισχυρών μονοχρωματικών πηγών, όπως τα **laser**.



# Αναφορές

---

Η εικόνα 1 είναι από το βιβλίο  
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ, Φ. Νταής  
Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2001.

Οι εικόνα 2,3,4,5 είναι από το βιβλίο  
ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ, P.W. Atkins, J. De Paula  
(Atkins' Physical Chemistry, 9<sup>th</sup> Edition, 2010)  
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014

# Τέλος Ενότητας

# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την 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.



# Σημείωμα Ιστορικού εκδόσεων έργου

---

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.

# Σημείωμα αναφοράς

---

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Αναπληρωτής Καθηγητής, Δημήτρης Κονταρίδης. «Μοριακή Φασματοσκοπία». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2173/>

# Σημείωμα αδειοδότησης

---

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».

[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>



Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.