



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Ενότητα 5 Φασματοσκοπία υπερύθρου διατομικών μορίων

Δημήτρης Κονταρίδης
Αναπληρωτής Καθηγητής

Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Ενδεικτική βιβλιογραφία

1. **ΑΤΚΙΝΣ, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ**
P.W. Atkins, J. De Paula
(Atkins' Physical Chemistry, 9th 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**, 2nd Edition
H. Kuhn, H.-D. Forsterling, D.H. Waldeck
John Wiley & Sons, Inc., 2000

5

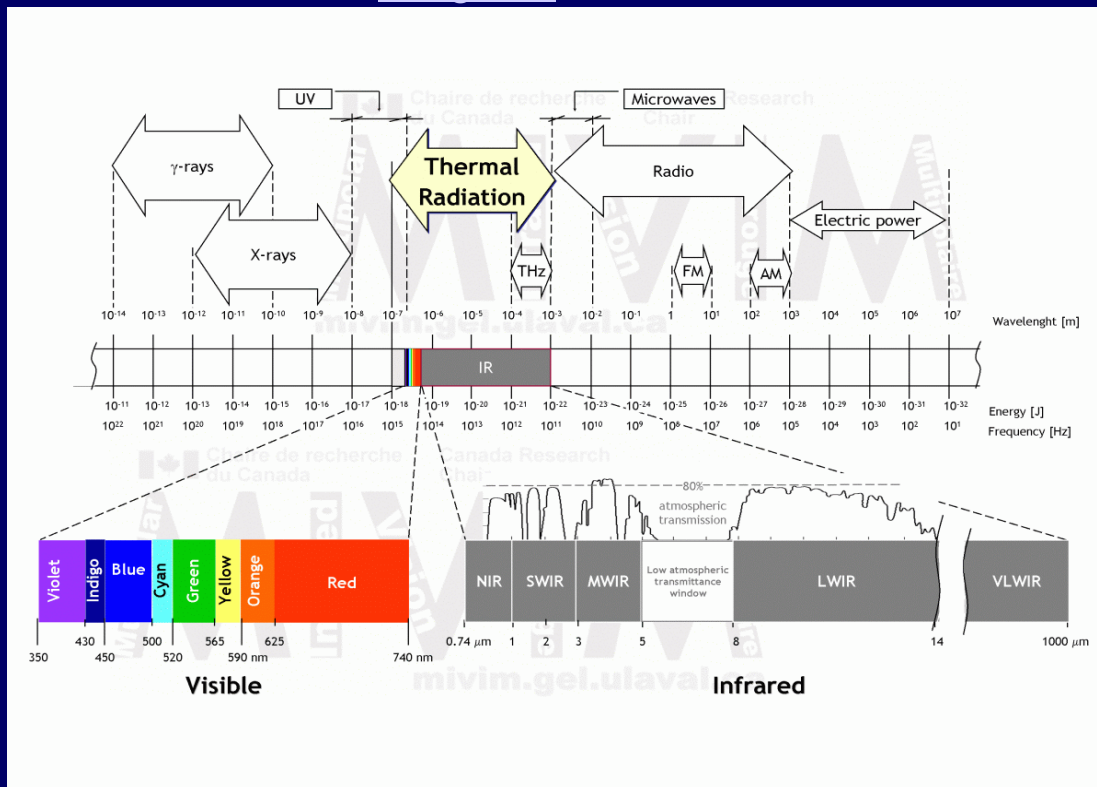
Φασματοσκοπία Υπερύθρου Διατομικών Μορίων

Εισαγωγή

Στην ενότητα αυτή θα συζητηθούν οι βασικές αρχές της **φασματοσκοπίας υπερύθρου ή δόνησης** διατομικών μορίων.

Επίσης, θα γίνει σύντομη αναφορά στα χαρακτηριστικά της φασματοσκοπίας **Raman** από διατομικά μόρια, η οποία οφείλεται στη σκέδαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

[Image.url](#)



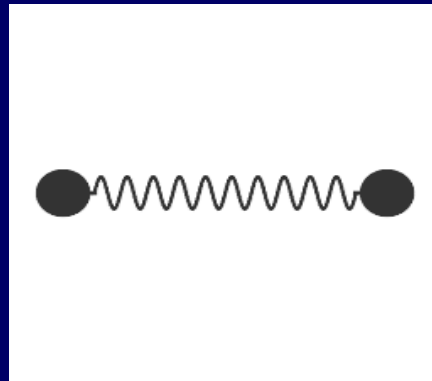
Η θέση της υπέρυθρης περιοχής στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Εισαγωγή

Στην ενότητα αυτή θα συζητηθούν οι βασικές αρχές της **φασματοσκοπίας υπερύθρου ή δόνησης** διατομικών μορίων.

Επίσης, θα γίνει σύντομη αναφορά στα χαρακτηριστικά της φασματοσκοπίας **Raman** από διατομικά μόρια, η οποία οφείλεται στη σκέδαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

[Image.url](#)

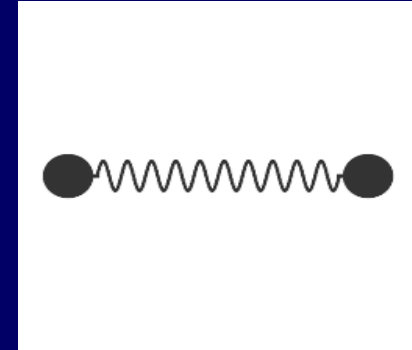


Δυναμική ενέργεια διατομικού μορίου

Ο δεσμός ενός μορίου δεν είναι συμπαγής, αλλά δονείται γύρω από μια θέση ισορροπίας.

Ο δεσμός μπορεί να απεικονιστεί ως εύκαμπτο ελατήριο.

[Image.url](#)



Σε ένα απλό διατομικό μόριο, όπως π.χ. αυτό του CO, μπορούμε εύκολα να διαπιστώσουμε πως **επενεργούν δύο ανταγωνιστικές δυνάμεις**:

- (α) **Απωστικές δυνάμεις** μεταξύ των δύο θετικά φορτισμένων πυρήνων των ατόμων άνθρακα και οξυγόνου και μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων ηλεκτρονίων των δύο ατόμων.
- (β) **Ελκτικές δυνάμεις** μεταξύ του πυρήνα του ενός ατόμου και των ηλεκτρονίων του άλλου ατόμου.

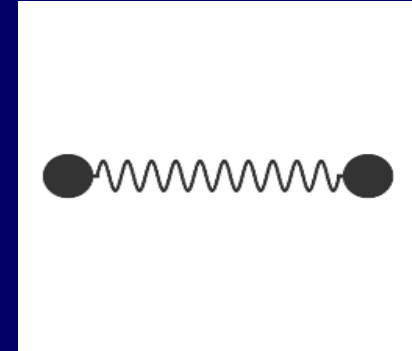
Τα δύο άτομα του άνθρακα και του οξυγόνου διευθετούνται στο μόριο κατά τέτοιο τρόπο, ώστε οι δύο ανταγωνιστικές δυνάμεις να **ισορροπούν**.

Δυναμική ενέργεια διατομικού μορίου

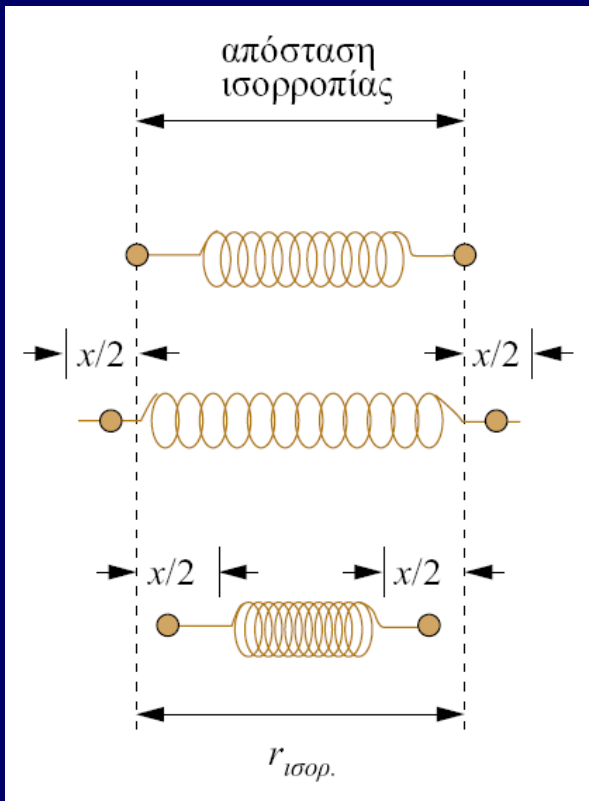
Στη **θέση ισορροπίας**, το μόριο έχει τη μικρότερη δυνατή συνολική ενέργεια.

μέση απόσταση ισορροπίας = μήκος δεσμού

[Image.url](#)



[Image.url](#)



Εάν ελαττώσουμε ή επιμηκύνουμε την απόσταση μεταξύ των δύο πυρήνων, **η ενέργεια του μορίου θα αυξηθεί** (υπεροχή των απωστικών ή ελκτικών δυνάμεων).

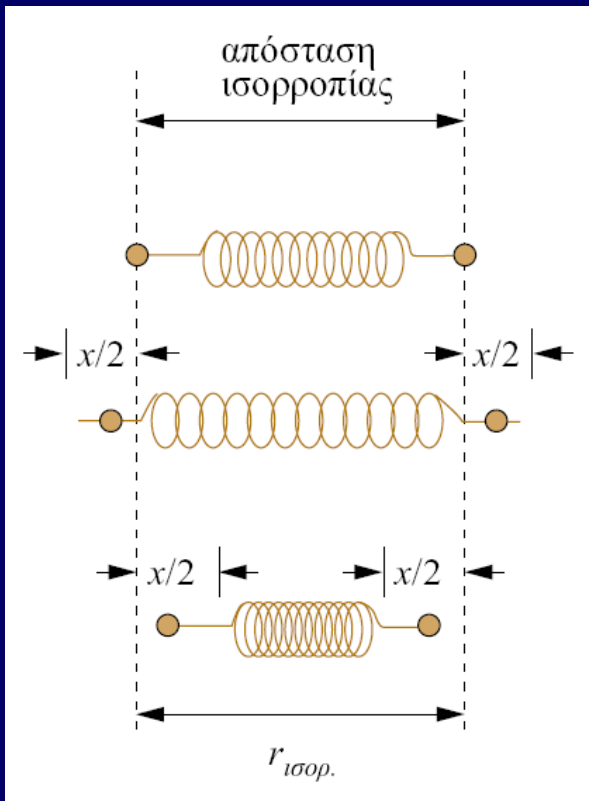
Για να μεταβληθεί η μέση απόσταση ισορροπίας και να μεταβληθεί το μήκος δεσμού του μορίου, **πρέπει να προσφερθεί ενέργεια.**

Δυναμική ενέργεια διατομικού μορίου

Η περιοδική επιμήκυνση/συστολή του δεσμού περιγράφεται ως **δόνηση** ή **ταλάντωση** του δεσμού.

Η ταλάντωση αυτή μπορεί να προσεγγιστεί με την αντίστοιχη ταλάντωση ενός **ελατηρίου** το οποίο συνδέει τις δύο μάζες.

[Image.url](#)



Η δύναμη επαναφοράς, F , η οποία απαιτείται για την επαναφορά του δεσμού του μορίου στην απόσταση ισορροπίας, είναι ανάλογη προς τη μεταβολή του μήκους (μετατόπιση).

$$F = -k \cdot x$$

k : σταθερά δύναμης ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ή $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Το πρόσημο στην εξίσωση είναι αρνητικό επειδή η δύναμη επαναφοράς ενεργεί αντίθετα προς την αιτία, η οποία προκάλεσε τη μεταβολή του μήκους του ελατηρίου.

Δυναμική ενέργεια αρμονικού ταλαντωτή

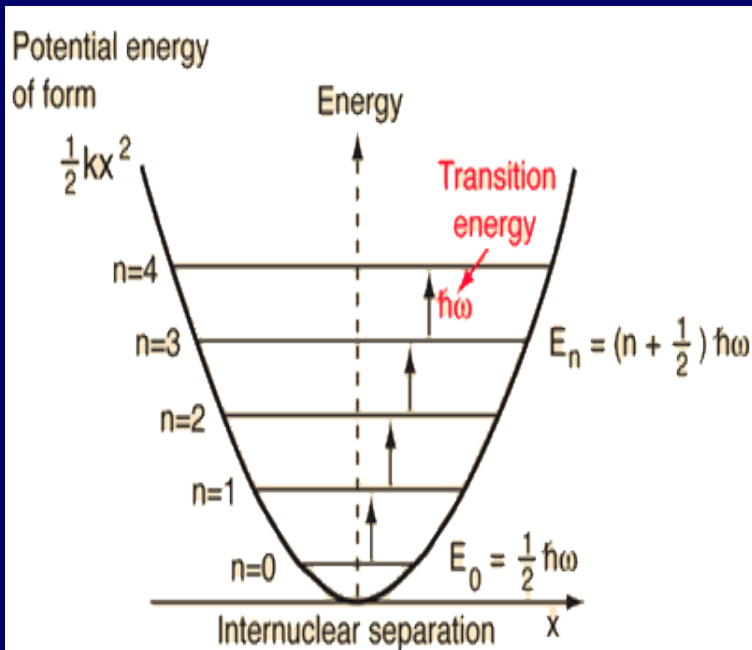
Τα χαρακτηριστικά μιας ατομικής δόνησης έκτασης μπορούν να προσεγγισθούν με τη χρήση ενός μηχανικού μοντέλου, το οποίο αποτελείται από δύο μάζες ενωμένες με ένα ελατήριο.

Μια διατάραξη σε μια από τις δύο μάζες κατά μήκος του άξονα του ελατηρίου έχει ως αποτέλεσμα μια δόνηση, η οποία ονομάζεται **απλή αρμονική κίνηση**.

[Image.url](#)

Δυναμική ενέργεια

$$E = \frac{1}{2}ky^2$$



Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας αρμονικού ταλαντωτή

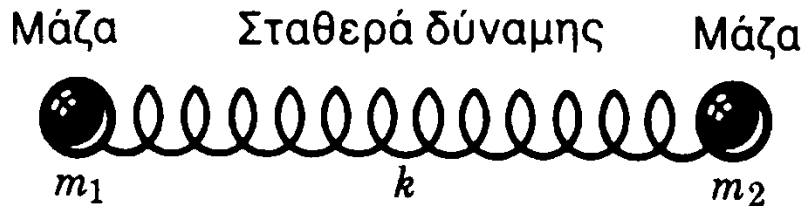
Η καμπύλη της δυναμικής ενέργειας για μια απλή αρμονική ταλάντωση είναι μια **παραβολή**.

Η δυναμική ενέργεια είναι μέγιστη, όταν το ελατήριο επιμηκώνεται ή συσπειρώνεται στο μέγιστο πλάτος του A και ελαττώνεται καθώς η μάζα επανέρχεται στη θέση ισορροπίας όπου μηδενίζεται.

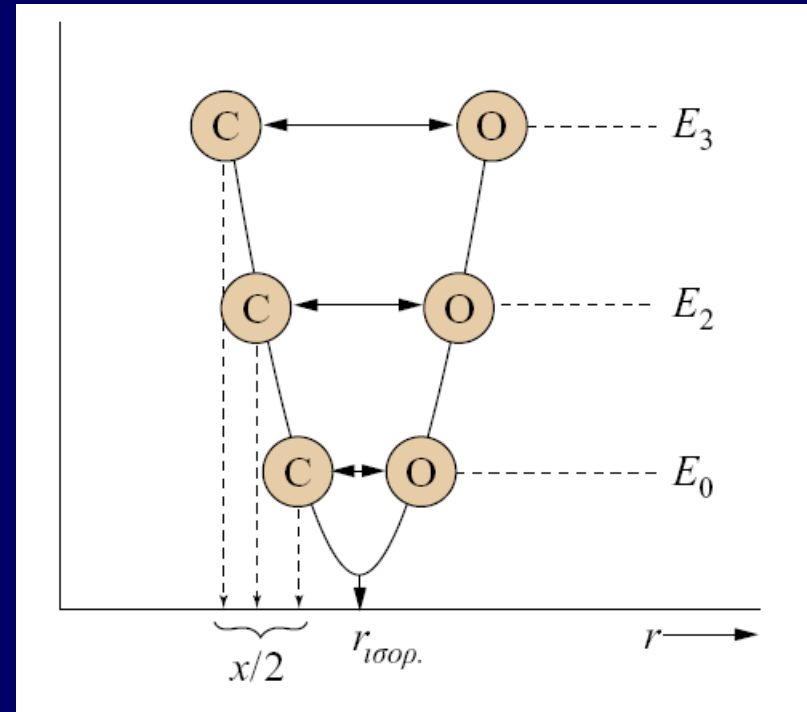
Ο αρμονικός ταλαντωτής

Η κλασική συχνότητα, $\nu_{ισορ}$, με την οποία δονείται ο αρμονικός ταλαντωτής στην κατάσταση ισορροπίας είναι συνάρτηση της σταθεράς δύναμης του δεσμού και της ανηγμένης μάζας, μ , του συστήματος.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Hz})$$



$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{cm}^{-1})$$



Παράδειγμα

Υπολογίστε τη συχνότητα δόνησης του δεσμού O-H, θεωρώντας ότι ακολουθείται ο νόμος του Hooke για απλή αρμονική ταλάντωση. Υπολογίστε τη **συχνότητα** (Hz), το **μήκος κύματος** (cm), **τον κυματαριθμό** (cm⁻¹) και την **ενέργεια** (erg) της ακτινοβολίας που απαιτείται για να επιτευχθεί η διέγερση. Δίνονται: $k = 7,7 \times 10^5$ dynes/cm, $m_H = 1,6734 \times 10^{-24}$ g, $h = 6,624 \times 10^{-27}$ erg·sec.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{16 \times 1}{16 + 1} m_H = 0,941 m_H$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{7,7 \times 10^5 \text{ dynes / cm}}{0,941 \times 1,6734 \times 10^{-24} \text{ g}}} = 1,11 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}}{1,11 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 2,7 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 3700 \text{ cm}^{-1}$$

$$E = h\nu = 7,35 \times 10^{-13} \text{ erg}$$

Ο αρμονικός ταλαντωτής

Οι εξισώσεις της **κλασικής μηχανικής** δεν περιγράφουν πλήρως τη συμπεριφορά σωμάτων με ατομικές διαστάσεις.

Αν χρησιμοποιηθεί η έννοια του απλού αρμονικού ταλαντωτή, μπορούν να δημιουργηθούν **κυματικές εξισώσεις της κβαντομηχανικής**, οι λύσεις των οποίων για τις δυναμικές ενέργειες έχουν τη μορφή:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_{ισορ}$$

h : σταθερά του Planck

v ($= 0, 1, 2, \dots$): κβαντικός αριθμός δόνησης

Σε αντίθεση με την κλασική μηχανική, όπου οι δονήσεις μπορούν να αποκτήσουν οποιαδήποτε τιμή δυναμικής ενέργειας, στην κβαντική μηχανική **οι δονητές μπορούν να αποκτήσουν μόνο ορισμένες διακριτές τιμές ενέργειας**.

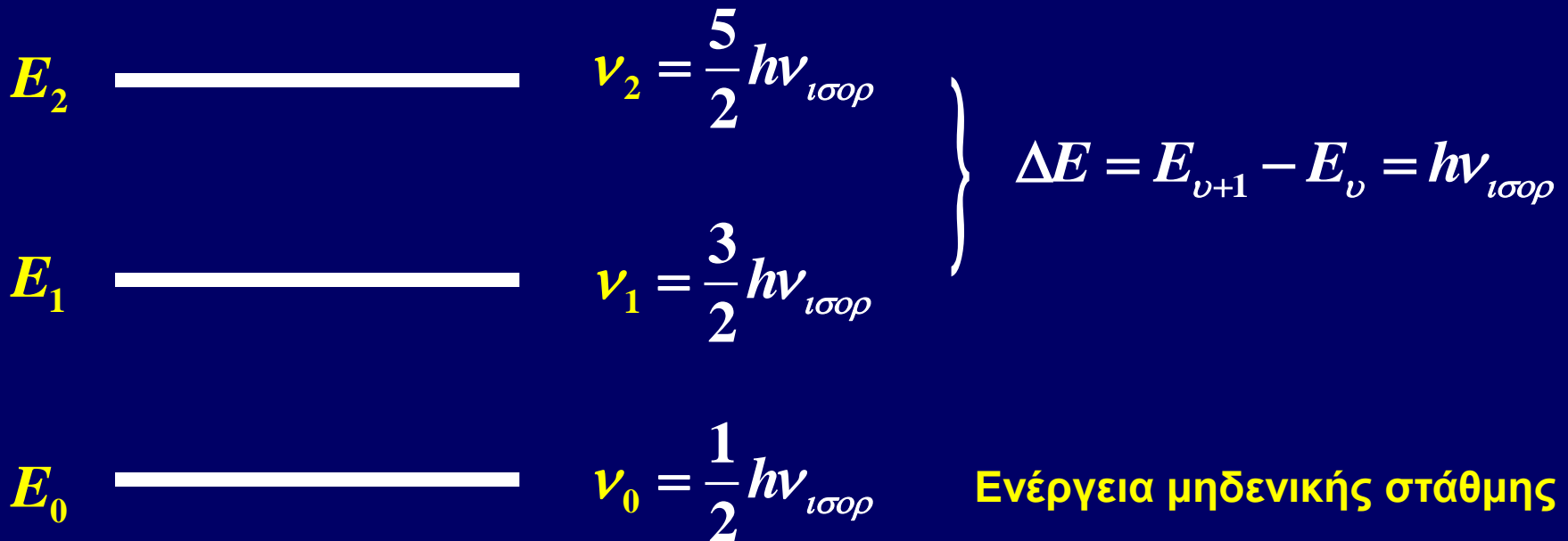
Ο αρμονικός ταλαντωτής

Οι ενεργειακές στάθμες δόνησης είναι κβαντωμένες και καθορίζονται από τον κβαντικό αριθμό ν :

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu_{\text{ισορ}}$$

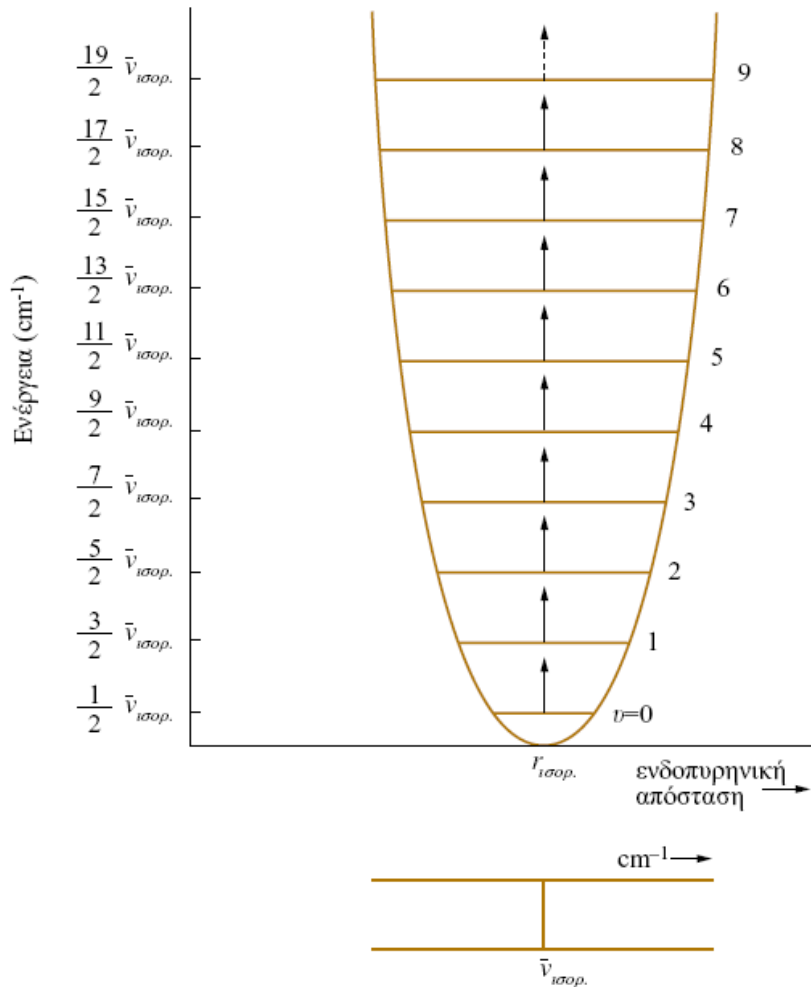
Όπου $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$

Η ελάχιστη ενέργεια δόνησης ενός μορίου $\delta\epsilon$ μπορεί να είναι μηδέν



Κανόνες επιλογής και φάσματα υπερύθρου

[Image.url](#)



Το διατομικό μόριο σε κάθε στάθμη δόνησης έχει χαρακτηριστική συνολική ενέργεια και συχνότητα δόνησης, οι οποίες εξαρτώνται από την αντίστοιχη τιμή του v .

Οι ενεργειακές στάθμες δόνησης ισαπέχουν:

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = h\nu_{\text{ισορ}}$$

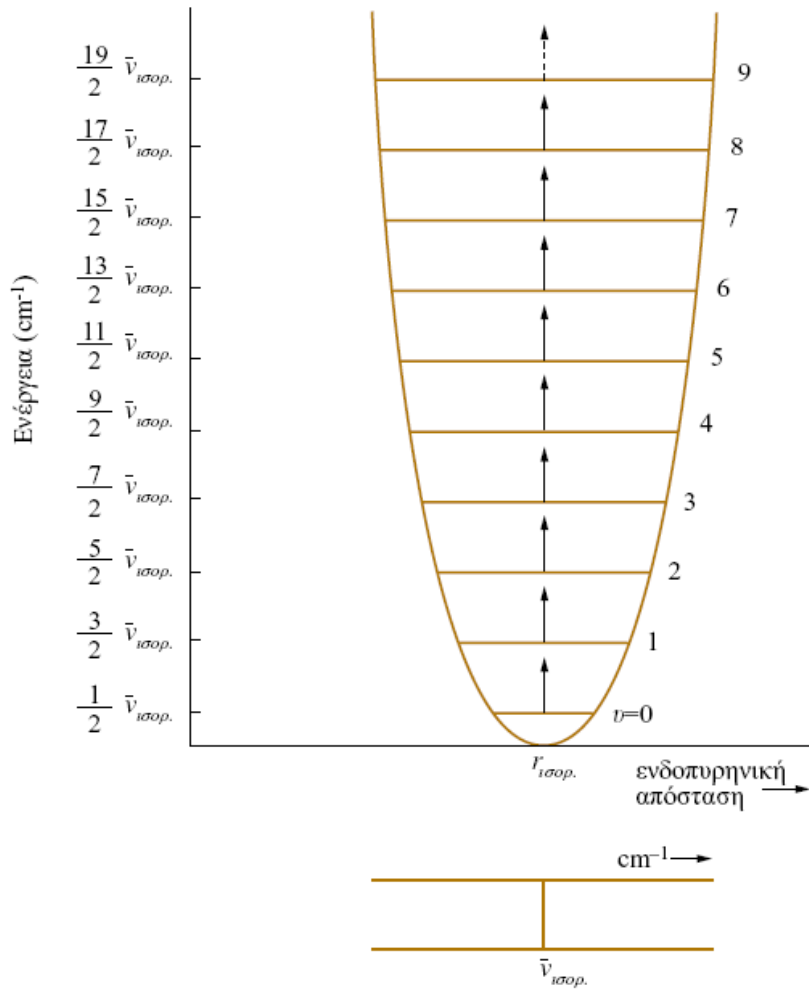
Η συχνότητα απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή του υπερύθρου είναι ίση με την κλασική συχνότητα δόνησης ισορροπίας του δεσμού:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \nu_{\text{ισορ}} \quad (\text{Hz})$$

Δονητικές στάθμες και επιτρεπτές μεταπτώσεις αρμονικού ταλαντωτή

Κανόνες επιλογής και φάσματα υπερύθρου

Image.url



Ο ειδικός κανόνας επιλογής της φασματοσκοπίας υπερύθρου είναι:

$$\Delta v = \pm 1$$

Οι μεταπτώσεις είναι επιτρεπτές μόνο όταν γίνονται μεταξύ **διαδοχικών** σταθμών δόνησης, δηλαδή όταν ο δονητικός κβαντικός αριθμός αυξάνεται (διέγερση) ή μειώνεται (αποδιέγερση) κατά μια μονάδα.

Ερώτημα:

Πόσες κορυφές απορρόφησης θα παρατηρήσουμε στο φάσμα ενός διατομικού μορίου;

Δονητικές στάθμες και επιτρεπτές μεταπτώσεις αρμονικού ταλαντωτή

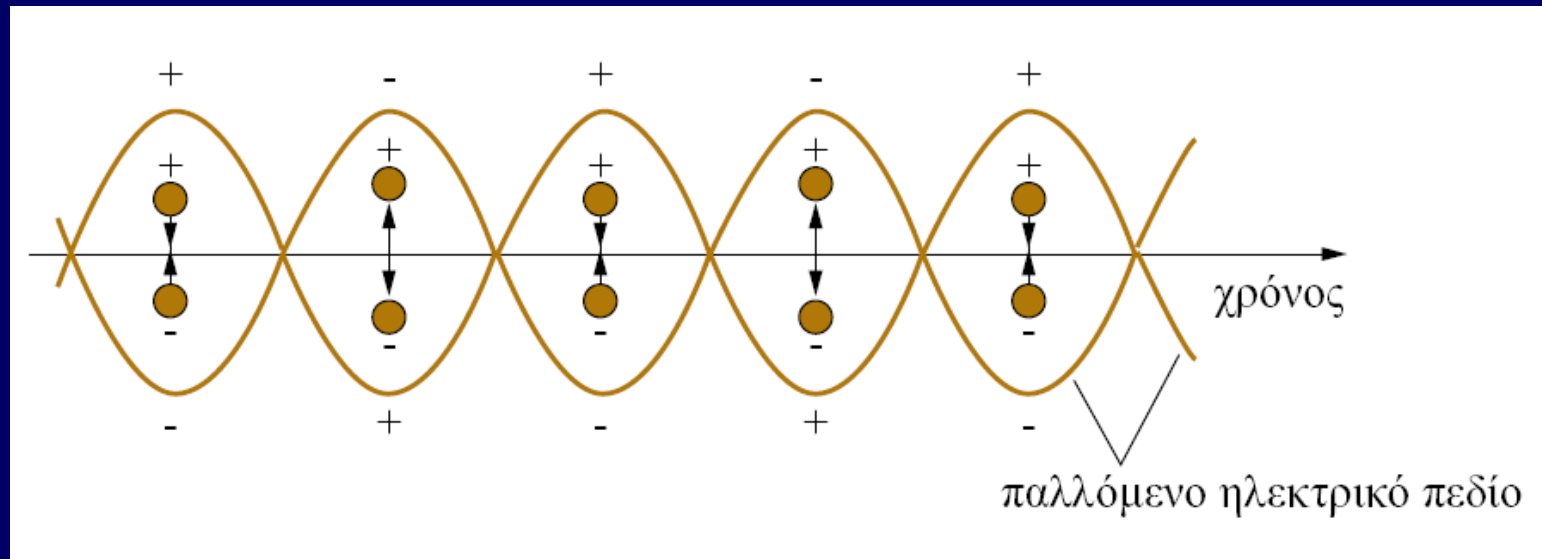
Μία (!)

Κανόνες επιλογής και φάσματα υπερύθρου

Ερώτημα: Παρουσιάζουν όλα τα διατομικά μόρια φάσμα δόνησης υπερύθρου;

ΟΧΙ!! Υπάρχουν διατομικά μόρια, τα οποία δεν παρουσιάζουν φάσματα υπερύθρου (**ανενεργά στο υπέρυθρο**).

[Image.url](#)



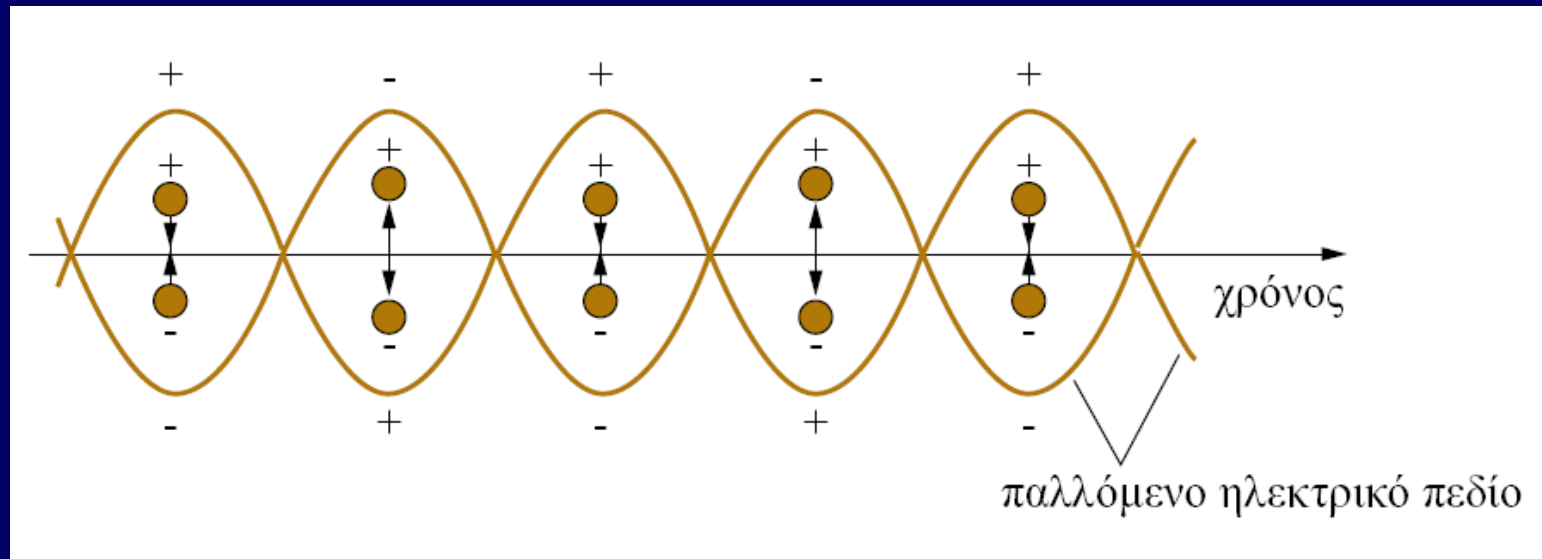
Αλληλεπίδραση της ηλεκτρικής συνιστώσας του ΗΜ πεδίου με διατομικό μόριο

Κανόνες επιλογής και φάσματα υπερύθρου

Το παλλόμενο πεδίο της ΗΜ ακτινοβολίας συστέλλει και διαστέλλει το δεσμό του διατομικού μορίου με το οποίο αλληλεπιδρά. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να προκληθεί **περιοδική μεταβολή της διπολικής ροπής** του μορίου.

ΚΑΝΟΝΑΣ ΕΠΙΛΟΓΗΣ: Ένα διατομικό μόριο αλληλεπιδρά και απορροφά ενέργεια υπερύθρου μόνο όταν **μεταβάλλεται** περιοδικά η ηλεκτρική διπολική ροπή του μορίου.

Απορρόφηση πραγματοποιείται όταν η συχνότητα της ακτινοβολίας είναι ίση με τη **συχνότητα μεταβολής της διπολικής ροπής** του μορίου.



Αλληλεπίδραση της ηλεκτρικής συνιστώσας του ΗΜ πεδίου με διατομικό μόριο

Κανόνες επιλογής και φάσματα υπερύθρου

Ο **Γενικός Κανόνας Επιλογής** της φασματοσκοπίας υπερύθρου ισχύει όχι μόνο για τα διατομικά αλλά και για όλα τα πολυατομικά μόρια.

Όλα τα διατομικά, ετεροατομικά μόρια, τα οποία παρουσιάζουν μόνιμη διπολική ροπή είναι **ενεργά** στην περιοχή των συχνοτήτων της υπέρυθρης ακτινοβολίας, καθώς η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μπορεί να προκαλέσει μεταβολή της ήδη υπάρχουσας διπολικής ροπής.

Παράδειγμα

N_2 ανενεργό

HI ενεργό

KBr ενεργό

O_2 ανενεργό

Μόνο τα **ετεροατομικά** διατομικά, μόρια μεταβάλλουν τη διπολική ροπή τους κατά τη δόνηση.

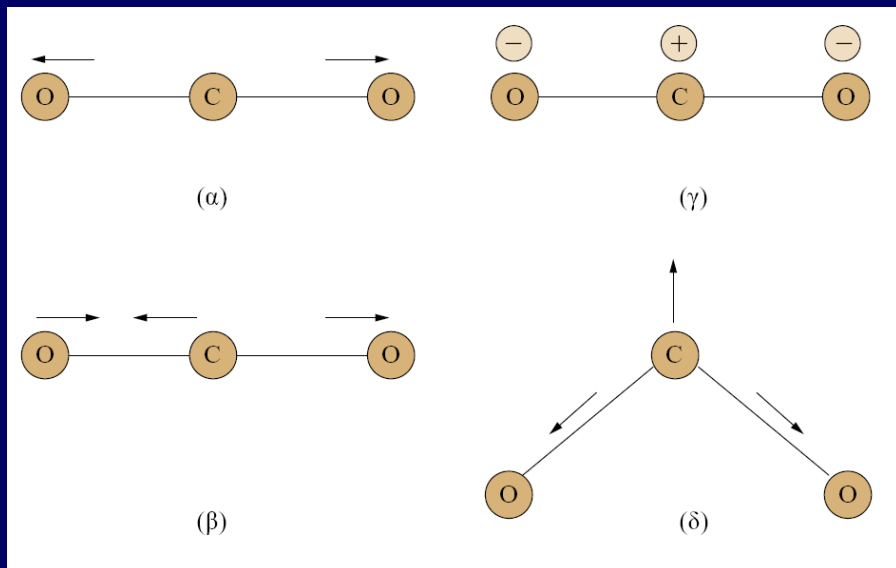
Τα διατομικά, ομοατομικά μόρια δεν εμφανίζουν φάσμα υπερύθρου, επειδή δε μεταβάλλεται η διπολική ροπή κατά τη δόνηση του δεσμού.

Κανόνες επιλογής και φάσματα υπερύθρου

Η ύπαρξη **μόνιμης** διπολικής ροπής **δεν είναι** απαραίτητη προϋπόθεση ώστε ένα μόριο να εμφανίζει φάσμα απορρόφησης.



[Image.url](#)



Το μόριο του CO_2 δεν έχει μόνιμη διπολική ροπή. Παρόλα αυτά είναι ενεργό στη φασματοσκοπία υπερύθρου.

Γιατί;

Διότι μπορεί να παρουσιάσει **μεταβολή** της διπολικής ροπής του.

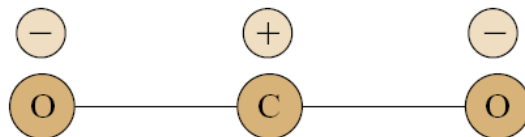
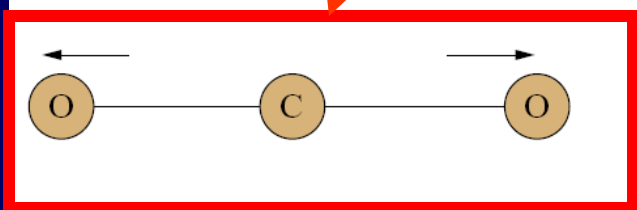
Αυτό μπορεί να κατανοηθεί εάν ληφθούν υπόψη οι δονήσεις των δεσμών του μορίου.

(α) συμμετρική δόνηση, (β) ασύμμετρη δόνηση τάσης, (γ) και (δ) δύο δονήσεις κάμψης;

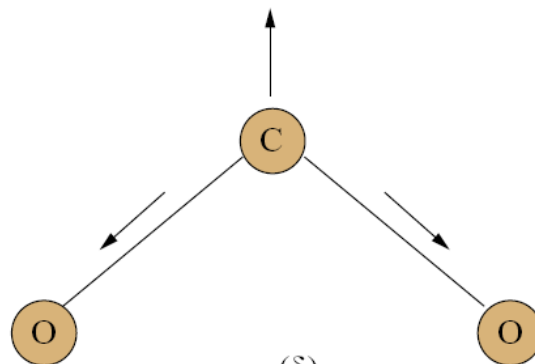
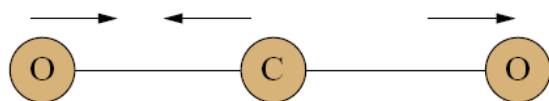
Κανόνες επιλογής και φάσματα υπερύθρου

Η συμμετρική δόνηση τάσης, δεν προκαλεί μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου.

Γιατί;



Ανενεργή δόνηση



Τα άτομα του **O** απομακρύνονται ή πλησιάζουν το άτομο του **C** ταυτόχρονα.

Οι δεσμοί **C=O** είναι ισοδύναμοι.

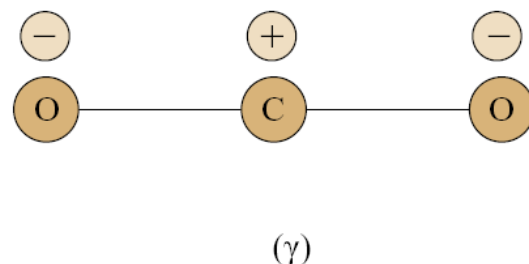
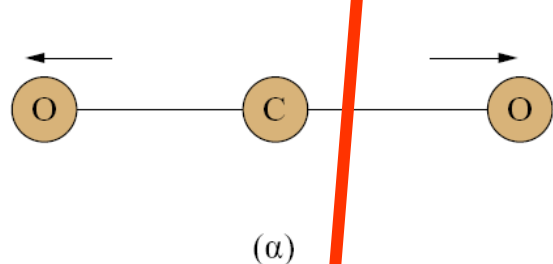
Η συνολική διπολική ροπή του μορίου **δεν μεταβάλλεται** κατά τη δόνηση (είναι μηδέν).

Δονήσεις δεσμών στο γραμμικό μόριο του CO_2 : (α) συμμετρική δόνηση, (β) ασύμμετρη δόνηση τάσης, (γ) και (δ) δύο δονήσεις κάμψης;

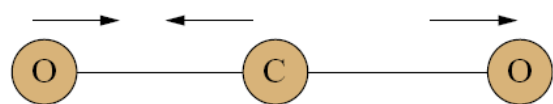
Κανόνες επιλογής και φάσματα υπερύθρου

Η ασύμμετρη δόνηση τάσης, προκαλεί μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου.

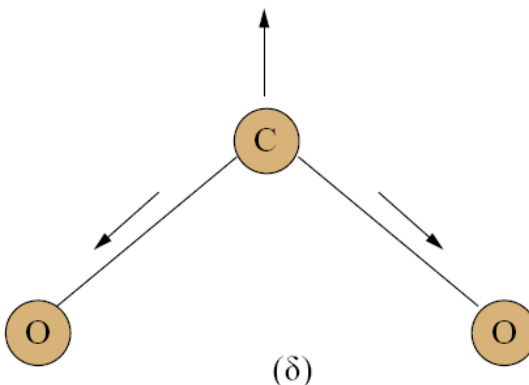
Γιατί;



Η συνολική διπολική ροπή του μορίου **μεταβάλλεται** κατά τη δόνηση αυτή.



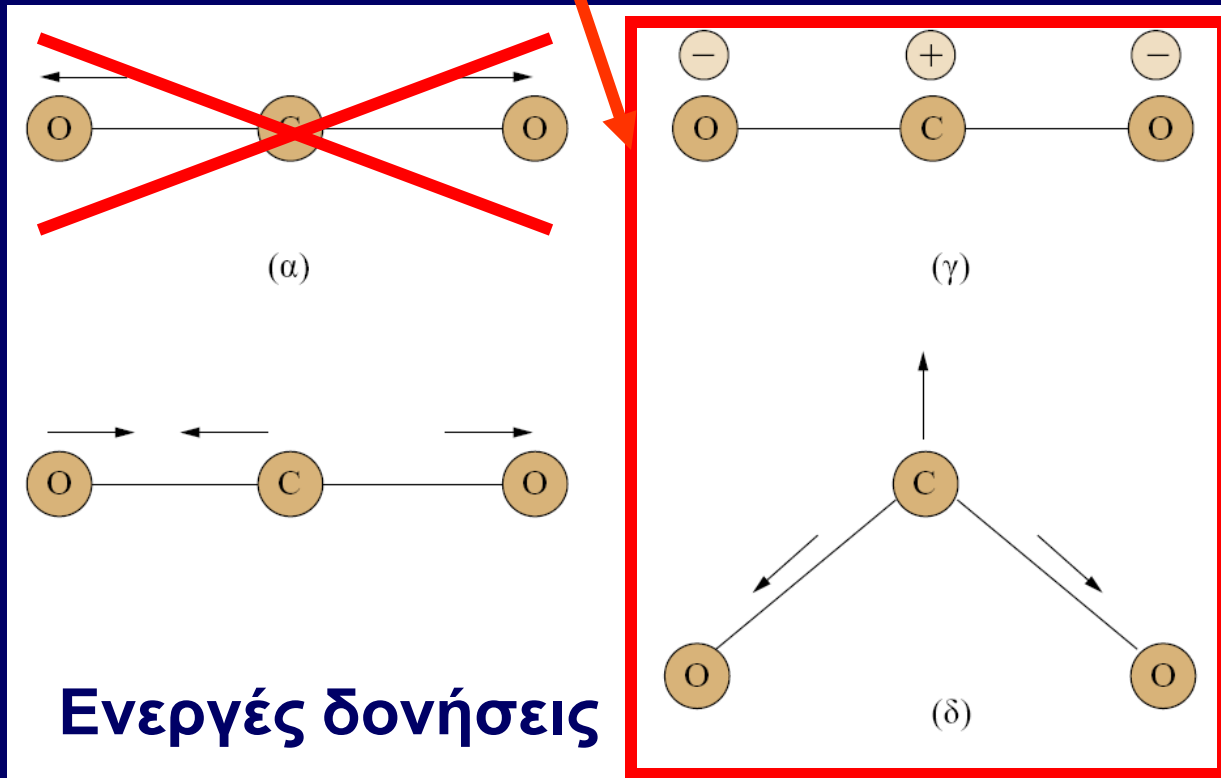
Ενεργή δόνηση



Δονήσεις δεσμών στο γραμμικό μόριο του CO_2 : (α) συμμετρική δόνηση, (β) ασύμμετρη δόνηση τάσης, (γ) και (δ) δύο δονήσεις κάμψης;

Κανόνες επιλογής και φάσματα υπερύθρου

Οι δύο δονήσεις κάμψης είναι επίσης ενεργές γιατί η συνολική ροπή του μορίου μεταβάλλεται κατά τις δονήσεις αυτές.



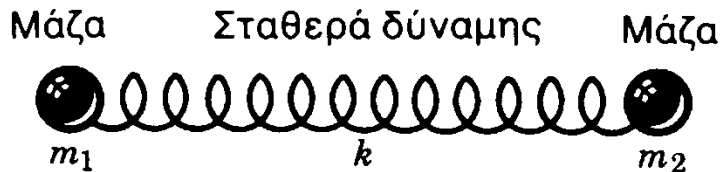
Οι τρεις δονήσεις στις οποίες μεταβάλλεται η διπολική ροπή του μορίου είναι ενεργές και δίνουν κορυφές απορρόφησης στη φασματοσκοπία υπερύθρου.

Δονήσεις δεσμών στο γραμμικό μόριο του CO₂: (α) συμμετρική δόνηση, (β) ασύμμετρη δόνηση, (γ) και (δ) δύο δονήσεις κάμψης;

Σταθερά δύναμης

Η συχνότητα δόνησης ισοροπίας, $\nu_{ισορ}$, ενός διατομικού μορίου εξαρτάται από τη σταθερά δύναμης k του δεσμού και από την ανηγμένη μάζα, μ , του συστήματος.

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



Μόριο **k (N·m⁻¹)** **Δόνηση (cm⁻¹)**

H-F	880	3958
H-Cl	480	2885
H-Br	380	2559
H-I	290	2230

Οι ατομικές μάζες είναι γνωστές με μεγάλη ακρίβεια. Επομένως, εάν μετρήσουμε πειραματικά τη συχνότητα δόνησης, μπορούμε να υπολογίσουμε την k .

Αντίστροφα, εάν γνωρίζουμε τις ατομικές μάζες και τη σταθερά δύναμης, μπορούμε να υπολογίσουμε τη συχνότητα δόνησης του δεσμού.

Παράδειγμα

Πώς μεταβάλλεται η συχνότητα δόνησης στη σειρά των μορίων του τύπου HX (X= Cl, F, Br, I);. Υποθέστε ότι όλα τα διατομικά μόρια έχουν την ίδια σταθερά δύναμης, k .

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad \text{ή} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Επειδή το A.B. των αλογόνων μεταβάλλεται με τη σειρά:



η ανηγμένη μάζα μεταβάλλεται με τη σειρά:

$$\mathbf{\mu_{HF} < \mu_{HCl} < \mu_{HBr} < \mu_{HI}}$$

και η συχνότητα δόνησης:

$$\mathbf{\nu_{HF} > \nu_{HCl} > \nu_{HBr} > \nu_{HI}}$$

Για διατομικά μόρια με παρόμοια σταθερά δύναμης, τα βαρύτερα μόρια δονούνται με μικρότερη συχνότητα, σε σχέση με τα ελαφρύτερα μόρια.

Σταθερά δύναμης

Η σταθερά δύναμης αποτελεί **μέτρο της ελαστικότητας** των διατομικών μορίων.

Μόριο	k (N·m ⁻¹)	Δόνηση (cm ⁻¹)
H-F	880	3958
H-Cl	480	2885
H-Br	380	2559
H-I	290	2230

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

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Τα βαρύτερα διατομικά μόρια χαρακτηρίζονται από **μικρότερη** σταθερά δύναμης σε σχέση με τα ελαφρύτερα μόρια, εφόσον αναφερόμαστε στο ίδιο είδος δεσμού. Τα βαρύτερα μόρια είναι **πιο εύκαμπτα** από τα ελαφρύτερα μόρια.

Τα βαρύτερα διατομικά μόρια χαρακτηρίζονται από **μικρότερη** κλασσική συχνότητα δόνησης ισορροπίας και από **μικρότερη** συχνότητα δόνησης.

Φασματοσκοπία Raman

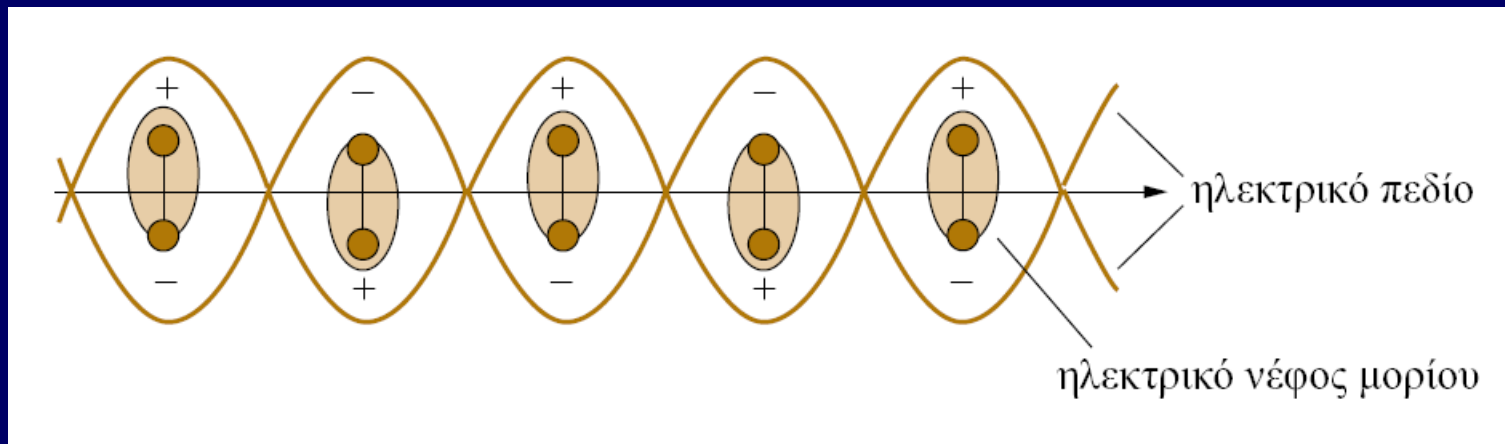
Φασματοσκοπία Raman

Είδαμε ότι τα διατομικά ομοατομικά μόρια **δεν παρουσιάζουν φάσματα δόνησης υπερύθρου** και επομένως δεν μπορούν να μελετηθούν με τη φασματοσκοπία υπερύθρου.

Όμως, οι δονήσεις των μορίων αυτών μπορούν να μελετηθούν με χρήση της φασματοσκοπίας **Raman**.

Το **ηλεκτρονικό νέφος** του περιβάλλει το ομοατομικό μόριο έλκεται από τον θετικό πόλο του ηλεκτρικού πεδίου ενώ οι δύο **πυρήνες** έλκονται από τον αρνητικό πόλο του πεδίου.

[Image.url](#)



Περιοδική παραμόρφωση του ηλεκτρονικού νέφους διατομικού μορίου υπό την επίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

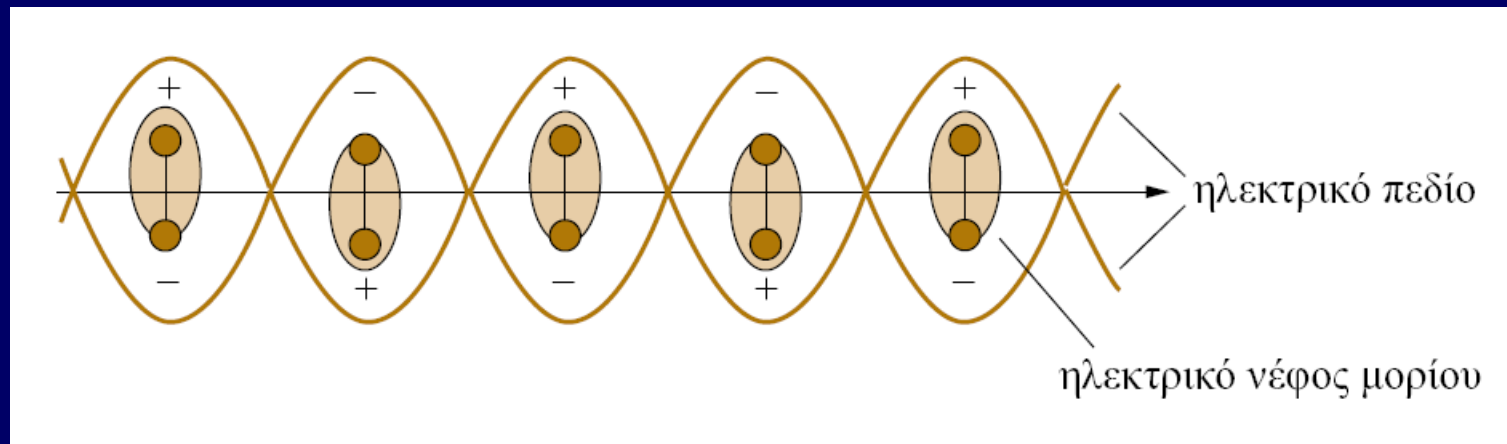
Φασματοσκοπία Raman

Η **παραμόρφωση** του θετικού και αρνητικού φορτίου είναι **περιοδική**: η μετατόπισή τους μεταβάλλεται με συχνότητα ίση με τη συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Το φαινόμενο της μετατόπισης των φορτίων κατά την αλληλεπίδραση του μορίου με την ακτινοβολία ονομάζεται **πόλωση εξ' επαγωγής** του μορίου.

Αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μιας επαγόμενης διπολικής ροπής, της οποίας το μέγεθος δίνεται από τη σχέση:

$$\mu = \alpha E$$



Περιοδική παραμόρφωση του ηλεκτρονιακού νέφους διατομικού μορίου υπό την επίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

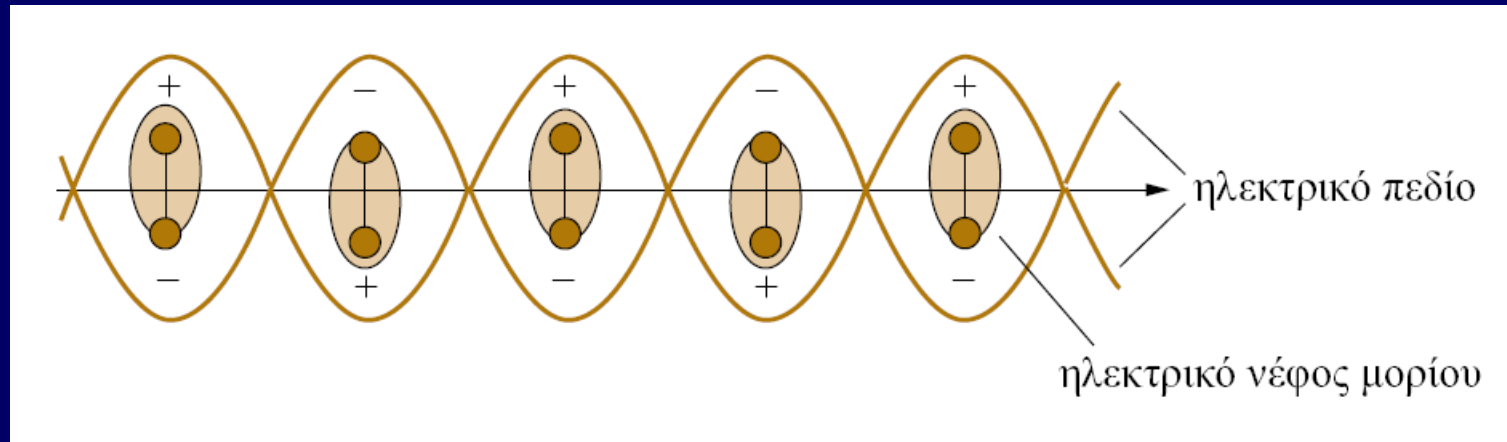
Φασματοσκοπία Raman

$$\mu = aE$$

E : ένταση του ηλεκτρικού πεδίου

a : πολωσιμότητα του μορίου

Η **πολωσιμότητα**, a , εκφράζει την ευκολία με την οποία παραμορφώνεται το ηλεκτρονικό νέφος.



Περιοδική παραμόρφωση του ηλεκτρονιακού νέφους διατομικού μορίου υπό την επίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Φασματοσκοπία Raman

Έχει παρατηρηθεί πως όταν προσπίπτει ακτινοβολία στο μόριο, συμβαίνουν δύο φαινόμενα:

(α) Το μόριο γίνεται **πηγή** ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, της οποίας η συχνότητα είναι **ίδια** με τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Το μόριο δεν απορροφά αλλά σκεδάζει την ακτινοβολία.

Σκέδαση Rayleigh:

$$\nu_{\text{προσπ.}} = \nu_{\text{σκεδ.}} = \nu_{\text{Rayleigh}}$$

$$\frac{I_{\text{Rayleigh}}}{I_0} = \frac{1}{10.000}$$

(β) Το μόριο γίνεται **πηγή** ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, της οποίας η συχνότητα είναι **μικρότερη** ή **μεγαλύτερη** από τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Ακτινοβολία Stokes:

$$\nu_{\text{προσπ.}} > \nu_{\text{σκεδ.}} = \nu_{\text{Stokes}}$$

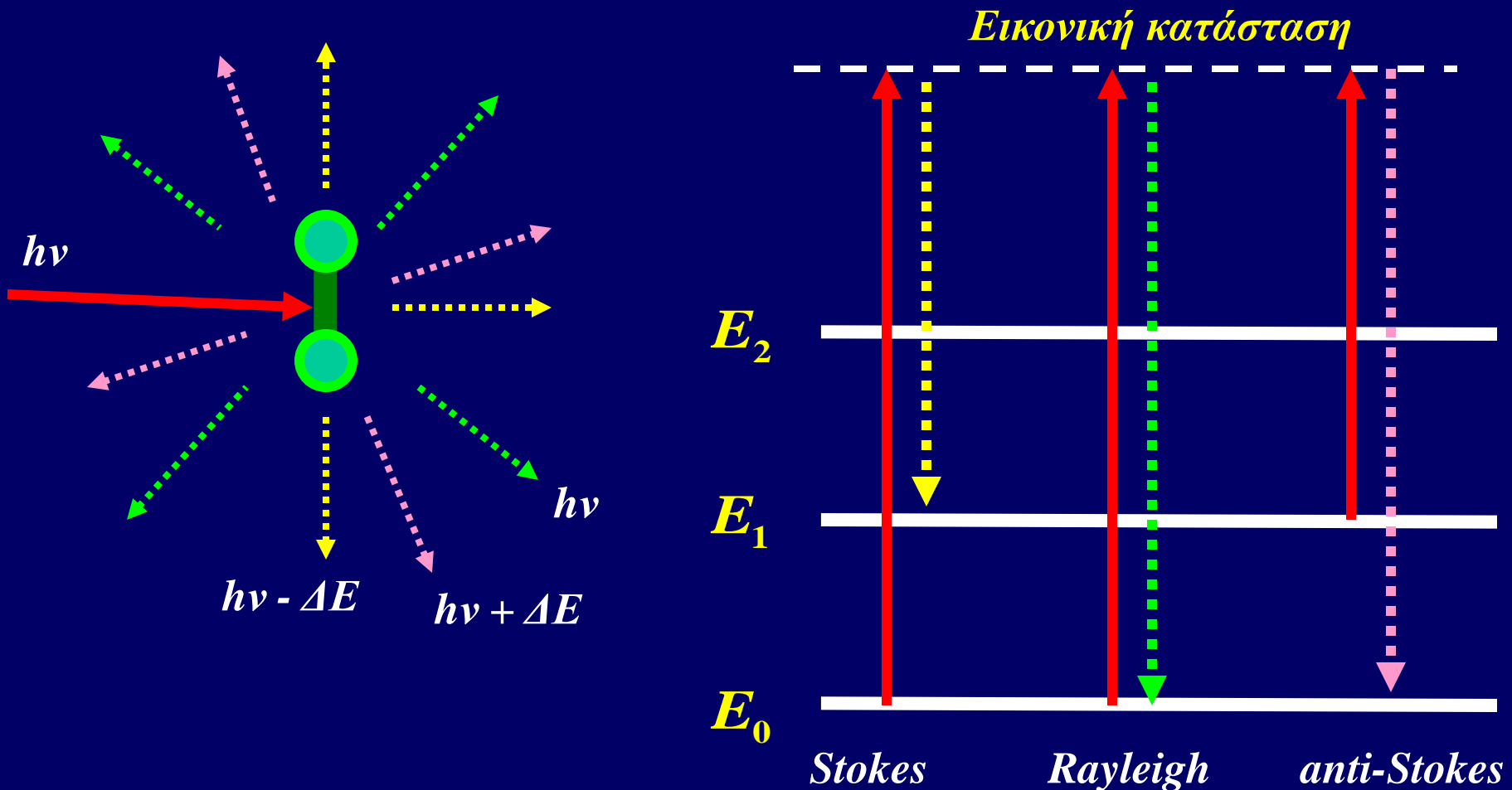
$$\frac{I_{\text{Stokes}}}{I_0} = \frac{1}{1.000.000}$$

Ακτινοβολία anti-Stokes:

$$\nu_{\text{προσπ.}} < \nu_{\text{σκεδ.}} = \nu_{\text{anti-stokes}}$$

Φασματοσκοπία Raman

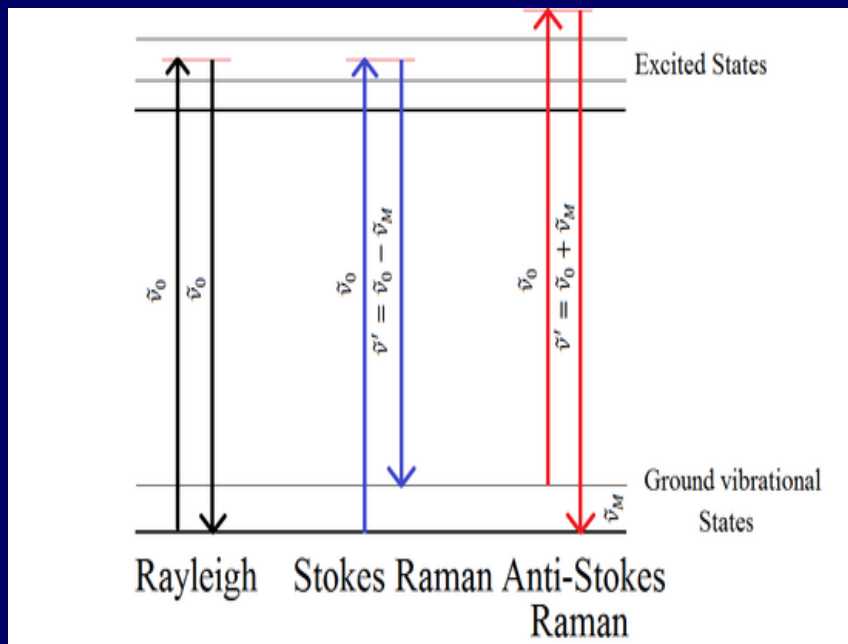
Η εμφάνιση των γραμμών Stokes και anti-Stokes στο φάσμα Raman μπορεί να εξηγηθεί θεωρώντας ότι η σκέδαση του προσπίπτοντος φωτός μπορεί να συνοδεύεται από **απορρόφηση** ή **εκπομπή** ακτινοβολίας.



Φασματοσκοπία Raman

Το φάσμα που λαμβάνεται με τον τρόπο αυτό ονομάζεται **δονητικό φάσμα Raman**, επειδή προέρχεται από μεταπτώσεις μεταξύ δονητικών σταθμών.

[Image.url](#)



Η θέση των κορυφών Stokes και anti-Stokes στο φάσμα είναι συμμετρική ως προς τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ν , η οποία συμπίπτει με τη συχνότητα Rayleigh:

$$\nu_{Stokes} = \nu_{προσπ.} - \nu$$

$$\nu_{anti-Stokes} = \nu_{προσπ.} + \nu$$

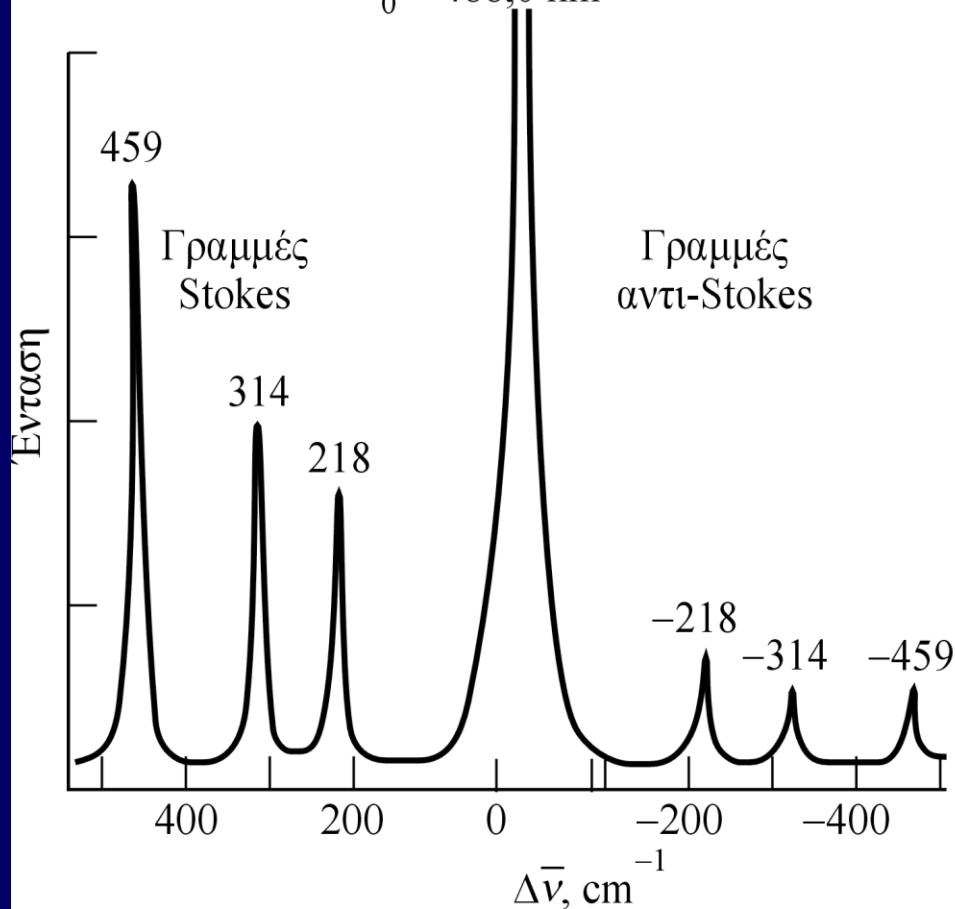
Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών για την περιγραφή του φαινομένου Raman

Φασματοσκοπία Raman

Σκέδαση Rayleigh

$$\bar{\nu}_0 = 20492 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_0 = 488,0 \text{ nm}$$



Φάσμα Raman CCl_4

$\lambda_0 = 488 \text{ nm}$

Οι κορυφές Stokes και anti-Stokes είναι **συμμετρικές** ως προς την κορυφή Rayleigh.

Η **ένταση** των γραμμών Stokes είναι μεγαλύτερη από αυτή των anti-Stokes.

Η **σχετική ένταση** των γραμμών Stokes και anti-Stokes μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία.

Η θέση των κορυφών είναι **ανεξάρτητη** από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας laser που χρησιμοποιείται.

Φασματοσκοπία Raman

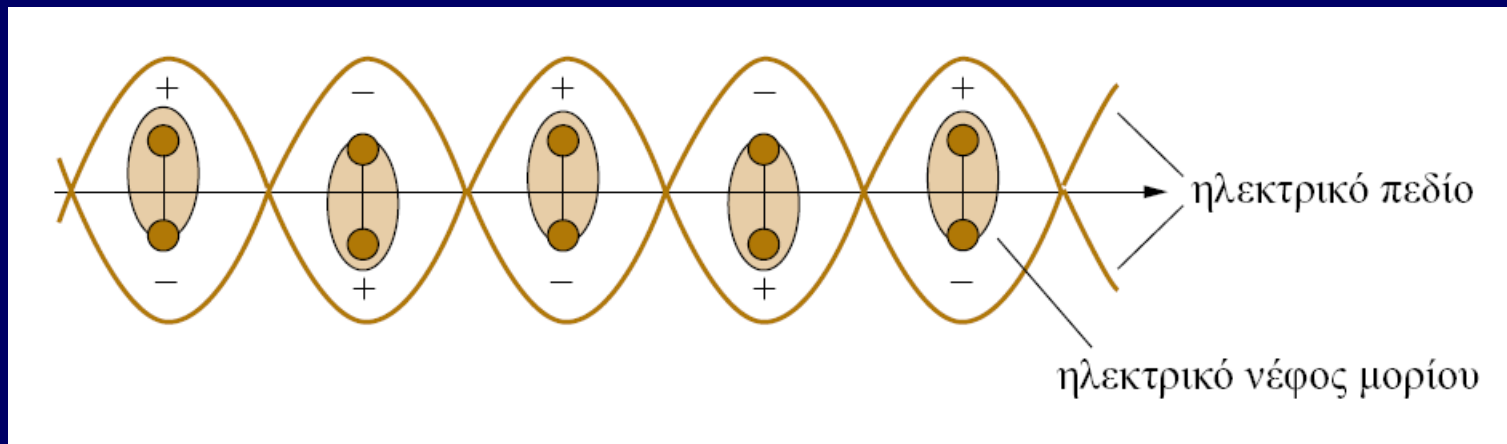
ΚΑΝΟΝΑΣ ΕΠΙΛΟΓΗΣ

Ένα μόριο είναι ενεργό στη φασματοσκοπία Raman, εφόσον μεταβάλλεται η πολωσιμότητά του κατά τη δόνηση ή περιστροφή του.

Η μετατόπιση των πυρήνων κατά τη δόνηση του δεσμού αυξάνεται με τον κβαντικό αριθμό, ν .

Η μετατόπιση των πυρήνων προκαλεί ταυτόχρονη μεταβολή στην μετατόπιση του θετικού (πυρήνες) και του αρνητικού (ηλεκτρόνια) φορτίου και επομένως της πολωσιμότητας του μορίου.

[Image.url](#)



Περιοδική παραμόρφωση του ηλεκτρονιακού νέφους διατομικού μορίου υπό την επίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

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.