

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

1. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΦΩΤΟΣ

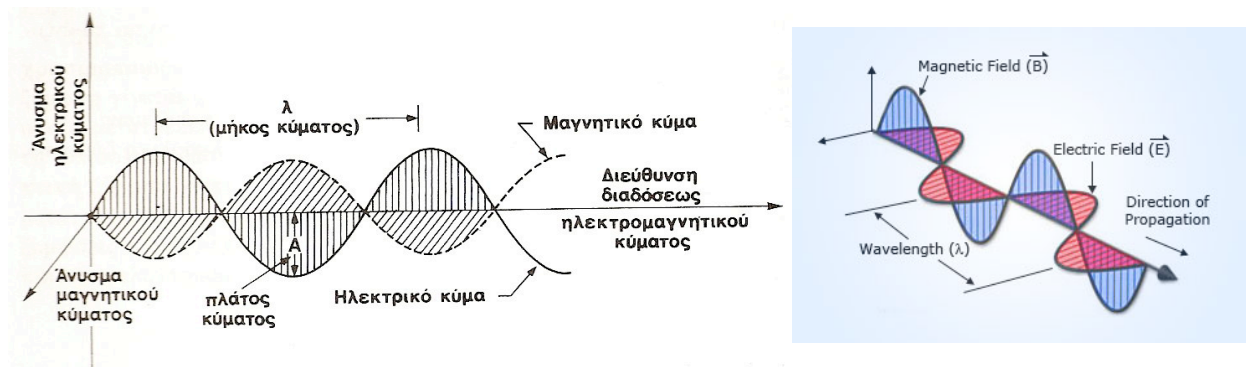
Το ηλεκτρομαγνητικά κύματα είναι ταλαντώσεις ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων που είναι κάθετα μεταξύ τους και διαδίδονται στο χώρο (**Σχήμα 5.1**). Τα χαρακτηριστικά ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος (**Πίνακας 5.1**) είναι:

Μήκος κύματος, λ , που είναι η γραμμική απόσταση δυο ομολόγων σημείων του κύματος

Ένταση ακτινοβολίας, I , (ισχύς) που είναι το τετράγωνο του πλάτους του κύματος

Συχνότητα του κύματος, ν , που είναι ο αριθμός των κυμάτων στην μονάδα του χρόνου.

Κυματάρριθμος $\tilde{\nu}$, που είναι το αντίστροφο του μήκους κύματος.



Σχήμα 5.1. Γραφική παράσταση ηλεκτρομαγνητικού κύματος και τα χαρακτηριστικά του.

Πίνακας 5.1. Τα χαρακτηριστικά ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος και μονάδες αυτών.

Μέγεθος	Μονάδα μετρήσεως	Σύμβολο	Σχέσεις μονάδων
Μήκος κύματος λ	Angstrom	$\text{\AA}$	$1\text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm}$
	Micron (micrometer)	μm	$1\mu\text{m} = 10^{-4} \text{ cm} = 10^4 \text{\AA}$
	Millimicron	$\text{m}\mu$	$1\text{m}\mu = 10^{-7} \text{ cm} = 10 \text{\AA}$
	Nanometer	nm	$1\text{nm} = 10^{-7} \text{ cm} = 10 \text{\AA}$
	Centimeter	cm	$1\text{cm} = 10^7 \text{ nm} = 10^8 \text{\AA}$
	Meter	m	$1\text{m} = 10^9 \text{ nm} = 10^{10} \text{\AA}$
Συχνότητα ν	Κύκλοι ανά sec	cps	$1\text{cps} = 1 \text{ κύκλος} \cdot \text{sec}^{-1}$
	Hertz	Hz	$1\text{Hz} = 1 \text{ cps}$
	Kilohertz	KHz	$1\text{KHz} = 10^3 \text{ cps}$
	Megahertz	MHz	$1\text{MHz} = 10^6 \text{ cps}$
Κυματαριθμός	Αντίστροφα cm	cm^{-1} ή $\bar{\nu}$	$\text{cm}^{-1} = 1/\lambda$
	Kayser	K	cm^{-1}
	Kilokayser	kK	$1 \text{ kK} = 1000 \text{ cm}^{-1}$
Ένταση I	Watt	W	$\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-3}$

Το μήκος κύματος λ και η συχνότητα ν , συνδέονται με την ταχύτητα του φωτός c (στο κενό $2,998 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$) και το δείκτη διαθλάσεως του οπτικού μέσου (n) με τη σχέση:

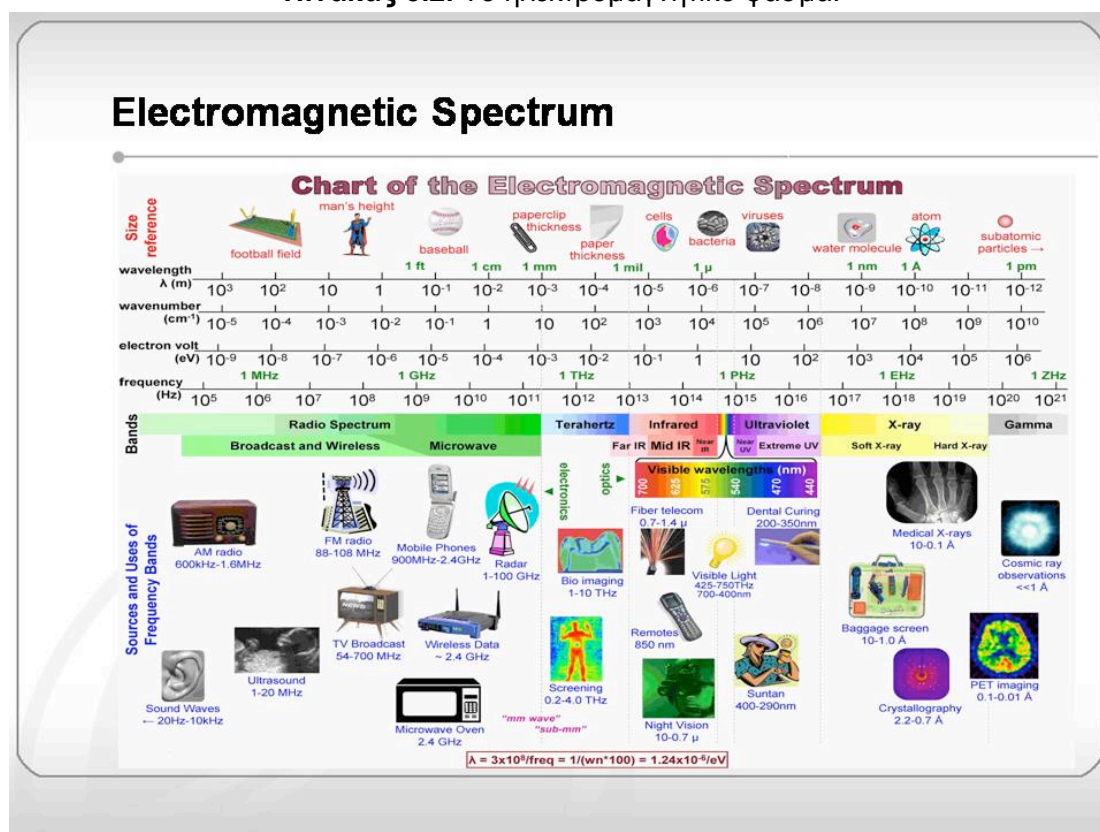
$$\lambda \cdot \nu = \frac{c}{n}$$

Αντίστοιχα ο **κυματάριθος** ($\bar{\nu}$) δίνεται από

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

2. ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ

Η επίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας πάνω στην ύλη έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση ενέργειας στις διάφορες περιοχές του **ηλεκτρομαγνητικού φάσματος**.

Πίνακας 5.2. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.

Όπως φαίνεται και στον **Πίνακα 5.2.**, το ορατό (Vis) φως αντιστοιχεί σε μήκη κύματος από ~ 400 nm έως ~800nm. Ορίζουμε επίσης την κυρίως υπεριώδη περιοχή (near UV) μεταξύ 200-400 nm και την άπω υπεριώδη περιοχή (far UV) κάτω των 200 nm, ενώ η υπέρυθρη ακτινοβολία (IR) έχει μήκος κύματος μεγαλύτερο από 800 nm. Τονίζεται ότι τα όρια των ακτινοβολιών δεν είναι σαφή, αλλά συμβατικά και κάπως αυθαίρετα.

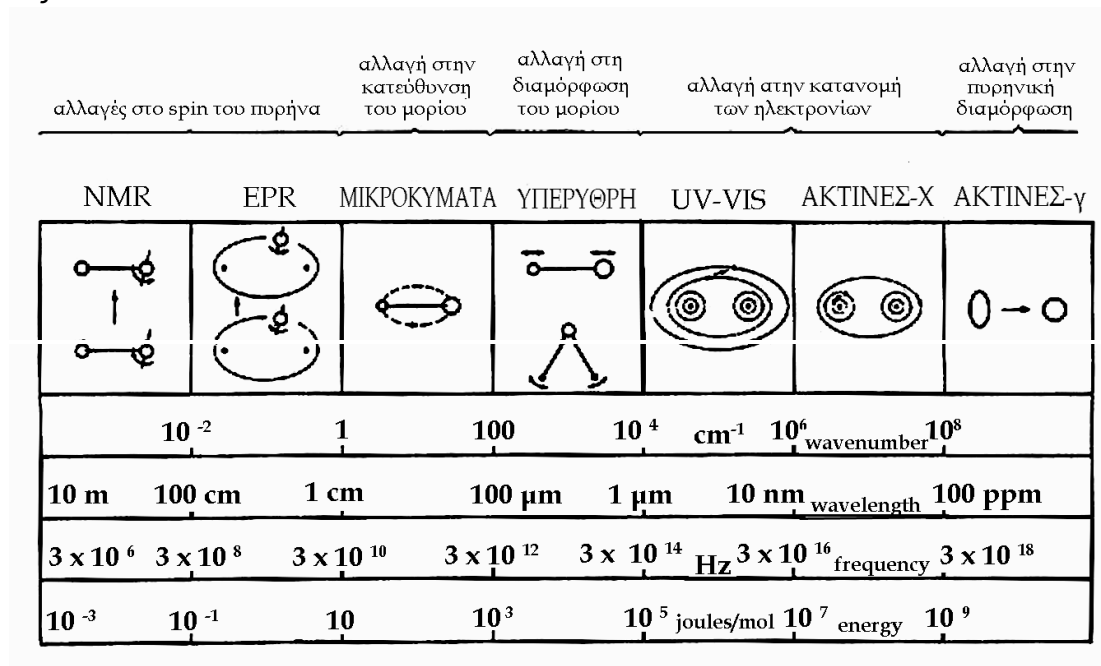
Όσον αφορά την περιοχή του ορατού πρέπει να σημειωθεί ότι όταν το λευκό φως (400-800 nm) προσπέσει σε κάποιο σώμα και γίνει ανάκλαση όλης της ακτινοβολίας, τότε το σώμα θα φανεί λευκό. Εάν απορροφηθεί όλη η ακτινοβολία θα φανεί μαύρο. Εάν το σώμα απορροφά σε μια ορισμένη περιοχή τότε θα φανεί χρωματισμένο με το συμπληρωματικό του χρώμα (**Πίνακας 5.3**).

Πίνακας 5.3. Συμπληρωματικά χρώματα στην περιοχή του ορατού.

λ (nm)	Απορροφώμενο	Συμπληρωματικό
400-480	Ιώδες	Κίτρινο
480-560	Πράσινο	Κόκκινο
560-600	Κίτρινο	Ιώδες
600-750	Κόκκινο	Πράσινο

3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Ορισμένες περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα στη φασματοσκοπική μελέτη των χημικών ενώσεων. Όπως δείχνει και το **Σχήμα 5.2**, η ενέργεια, που απορροφάται από τα μόρια όταν δέχονται ακτινοβολία ενός μήκους κύματος, μπορεί να συνεπάγεται μια μοριακή διαδικασία. Έτσι, η απορρόφηση της ακτινοβολίας μικροκυμάτων διεγείρει την περιστροφή των μορίων, η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας διεγείρει τις δονήσεις, η ορατή και η υπεριώδης ακτινοβολία ωθούν τα ηλεκτρόνια σε τροχιακά υψηλότερης ενέργειας, ενώ η απορρόφηση ακτίνων Χ και ακτινοβολίας υπεριώδους, που έχουν μικρό μήκος κύματος, αλλάζουν την κατανομή των ηλεκτρονίων και μπορούν να διασπάσουν τους χημικούς δεσμούς.



Σχήμα 5.2 Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και οι μοριακές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα όταν απορροφάται ακτινοβολία σε συγκεκριμένες περιοχές.

Τα πιο διαδεδομένα είδη φασματοσκοπίας είναι τα εξής:

α. Φασματοσκοπία ακτίνων Χ. Αποτελεί πολύτιμο μέσο για τον προσδιορισμό της δομής των ουσιών. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα του προσδιορισμού της δομής της Βιταμίνης B₁₂, της οποίας το μόριο περιέχει 200 ανεξάρτητα άτομα.

β. Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis). Οι περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος τις οποίες καλύπτει είναι 190-400 nm και 400-800 nm αντιστοίχως. Στην περιοχή αυτή μελετούνται διεγέρσεις ηλεκτρονίων της στιβάδας σθένους.

γ. Φασματοσκοπία υπερύθρου, IR. Η περιοχή που καλύπτεται συνήθως είναι 2500-4000 nm ή 4000-250 cm⁻¹. Στην περιοχή αυτή συμβαίνουν δονήσεις τάσεως και κάμψεως, καθώς και περιστροφή των μορίων.

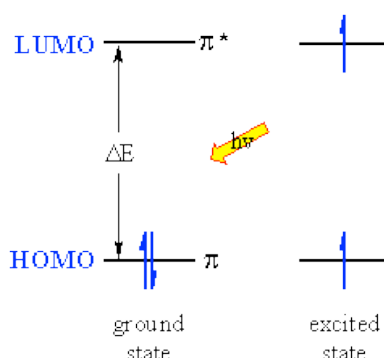
δ. Φασματοσκοπία EPR (Electron Paramagnetic Resonance). Χρησιμοποιεί μικροκύματα και μελετά ενώσεις με μονήρη ηλεκτρόνια, δηλαδή παραμαγνητικές ενώσεις ή ελεύθερες ρίζες.

ε. Φασματοσκοπία NMR (Nuclear Magnetic Resonance). Χρησιμοποιεί ραδιοκύματα και μελετά ενώσεις που έχουν πυρήνες με περιττό αριθμό νουκλεονίων, π.χ. ¹H, ¹⁹F, ³¹P.

3.1. Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis)

Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού καλύπτουν την περιοχή των μηκών κύματος λ≈200-800 nm και διακρίνονται σε **φάσματα εκπομπής** και σε **φάσματα απορρόφησης**. Στην περιοχή αυτή προκαλούνται διεγέρσεις των ηλεκτρονίων των εξωτερικών τροχιακών (ηλεκτρόνια σθένους) χωρίς να δημιουργούνται αλλαγές στα εσωτερικά τροχιακά. Η διαφορά ενέργειας που αντιστοιχεί στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα φάσματα ορατού-υπεριώδους κυμαίνεται μεταξύ 140-630 kJ mol⁻¹.

Η χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση του μορίου ονομάζεται **θεμελιώδης ή βασική κατάσταση** (*ground state*). Όταν ένα μόριο απορροφά ένα φωτόνιο, η ενέργεια του μορίου αυτού αυξάνεται και το μόριο προωθείται σε μια **διεγερμένη κατάσταση** (*excited state*) αυξημένης ενέργειας (**Σχήμα 5.3.**). Οι μεταβάσεις των ηλεκτρονίων από τη θεμελιώδη σε ανώτερες ενεργειακά καταστάσεις (ή διεγερμένες καταστάσεις, **excited states**) είναι υπεύθυνες για την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή UV-Vis του φάσματος, λόγω αλλαγής της διπολικής ροπής του μορίου. Στην περίπτωση που ένα μόριο εκπέμπει ένα φωτόνιο, η ενέργεια του μορίου μειώνεται.



Σχήμα 5.3. Η απορρόφηση του φωτός αυξάνει την ενέργεια του μορίου. Η εκπομπή του φωτός μειώνει την ενέργεια του.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ Ενέργειας φωτονίων

Κατά πόσα kJ ανά mol αυξάνεται η ενέργεια του O₂ όταν αυτό απορροφά υπεριώδη ακτινοβολία με μήκος κύματος 147 nm; Κατά πόσο αυξάνεται η ενέργεια του CO₂ όταν αυτό απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία με κυματάρημο ίσο με 2300 cm⁻¹;

Λύση

Για την υπεριώδη ακτινοβολία, η αύξηση της ενέργειας στο O₂ είναι :

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda = (6,626 \times 10^{-34} \text{ J s } (2.998 \times 10^8 \text{ m/s})/((147 \text{ nm}) \times 10^{-9} \text{ m/nm})) = 1.35 \times 10^{-18} \text{ J/μόριο}$$

Αυτό σημαίνει $(1.35 \times 10^{-18} \text{ J/μόριο})(6.022 \times 10^{23} \text{ μόριο/mol}) = 814 \text{ kJ/mol}$

Αυτή η ενέργεια αρκεί για να σπάσει ο δεσμός O=O (ενέργεια δεσμού O=O ~498 kJ/mol).

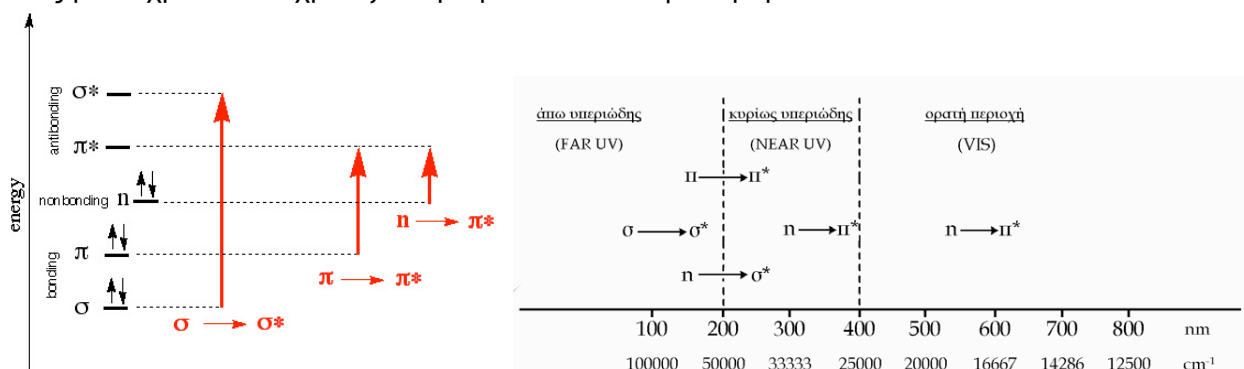
Για το CO₂, η αύξηση της ενέργειας είναι:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}$$

$$= (6,626 \times 10^{-34} \text{ J s } (2.998 \times 10^8 \text{ m/s})/((2300 \text{ cm}^{-1}) \times 100 \text{ cm/nm})) = 4.6 \times 10^{-20} \text{ J/μόριο} = 28 \text{ kJ/mol}$$

Άρα, η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας αυξάνει το πλάτος της δόνησης των δεσμών του CO₂ (ενέργεια δεσμού C=O ~736 kJ/mol).

Για την πλειοψηφία των οργανικών μορίων τα ηλεκτρόνια κατατάσσονται σε 3 κατηγορίες: τα **σ-ηλεκτρόνια**, τα **π-ηλεκτρόνια** και τα **n-ηλεκτρόνια** ή μη δεσμικά (nonbonding) που δεν παίρνουν μέρος σε δεσμούς και συγκρατούνται ασθενέστερα, ώστε να μπορούν να υποστούν μεταβάσεις. Τα σ-ηλεκτρόνια είναι πιο σταθερά, προσκολλημένα στους πυρήνες και απαιτούν μεγαλύτερη ενέργεια για να μεταβούν σε άλλα ενεργειακά επίπεδα, ενώ για τα π- και τα n-ηλεκτρόνια απαιτείται μικρότερη ενέργεια. Η διέγερση απορρόφησης αντιστοιχεί συχνά στην ανύψωση ενός δεσμικού σ ή π (bonding) ή μη δεσμικού (nonbonding, n) ηλεκτρονίου σε αντιδεσμικό σ* ή π* (antibonding) μοριακό τροχιακό (**Σχήμα 5.4**). Ο χρόνος παραμονής του φωτονίου στο μόριο κατά τη διάρκεια της απορρόφησης της ακτινοβολίας είναι της τάξης 10⁻¹⁸ sec, είναι δηλαδή ίσος με το χρόνο που χρειάζεται το φωτόνιο να διανύσει απόσταση ίση με τη διάμετρο του μορίου. Ο χρόνος της αποδιέγερσης είναι της τάξης 10⁻¹² – 10⁻¹⁴ sec, δηλαδή είναι ίσος με το χρόνο που χρειάζεται για μια ταλάντωση του μορίου.

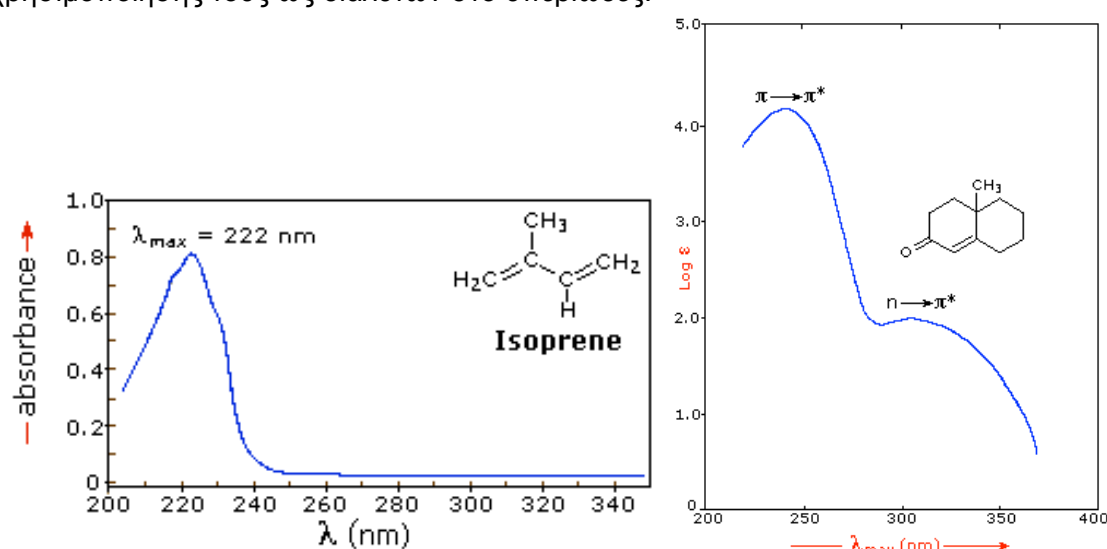


Σχήμα 5.4. Σπουδαιότεροι τύποι ηλεκτρονιακών διεγέρσεων για τα οργανικά μόρια και οι μεταβάσεις αυτές στην φασματοσκοπία UV-Vis.

Πιο συγκεκριμένα οι κυριότερες μεταβάσεις για τα οργανικά μόρια είναι οι:

- 1) Η μετάπτωση $\sigma \rightarrow \sigma^*$ που γίνεται σε ενώσεις που έχουν μόνο σ μοριακά τροχιακά, όπως είναι οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες. Η διέγερση αυτή εμφανίζεται ως έντονη απορρόφηση στο υπεριώδες, $\lambda_{\max} < 160 \text{ nm}$.

- 2) Η μετάπτωση $\pi \rightarrow \pi^*$ που γίνεται στις ενώσεις που περιέχουν π -δεσμό (Σχήμα 5.5). Η ισχύς αυτού του δεσμού είναι μικρότερη του σ δεσμού και γι' αυτό η απορρόφηση $\pi \rightarrow \pi^*$ εμφανίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Για παράδειγμα, το αιθυλένιο απορροφά στα 160 nm ενώ το αιθάνιο στα 140 nm. Στην περίπτωση των αρωματικών ενώσεων εμφανίζεται ακόμη μια διέγερση, πάλι του τύπου $\pi \rightarrow \pi^*$, με ασθενή ένταση και στην περιοχή των 250 nm.
- 3) Οι μεταπτώσεις $n \rightarrow \pi^*$ και $n \rightarrow \sigma^*$ που οφείλονται στην ανύψωση ενός n αδεσμικού ηλεκτρονίου στο αντιδεσμικό π^* ή σ^* τροχιακό. Η διέγερση $n \rightarrow \pi^*$ εμφανίζεται στο υπεριώδες και έχει πολύ ασθενή ένταση (απαγορευμένη). Την απορρόφηση αυτή εμφανίζουν ενώσεις που περιέχουν την ομάδα $>C=O$, όπως είναι οι αλδεΐδες και οι κετόνες (Σχήμα 5.5). Η διέγερση $n \rightarrow \sigma^*$ εμφανίζεται επίσης στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος (<200 nm). Αυτές οι μεταπτώσεις βρίσκονται στα μόρια του νερού, των αλκοολών, των αμινών και των αλκυλαλογονιδίων. Από πρακτικής πλευράς η παρουσία αυτής της ζώνης στα μόρια αυτών των ουσιών αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη μη δυνατότητα χρησιμοποίησής τους ως διαλυτών στο υπεριώδες.



Σχήμα 5.5. Παραδείγματα φασμάτων UV-Vis (στο ισοπρενίου η μετάπτωση που παρατηρείται είναι η $\pi \rightarrow \pi^*$)

Στην περίπτωση των ανόργανων συμπλόκων υπάρχουν επίσης και οι

- 1) Μεταπτώσεις $d - d$ που γίνονται στις ενώσεις συναρμογής των μεταβατικών στοιχείων και βρίσκονται στην ορατή περιοχή του φάσματος. Ορισμένοι συναρμοτές εμφανίζουν περισσότερους τύπους μεταπτώσεων, όπως για παράδειγμα η πυριδίνη που έχει τις $n \rightarrow \pi^*$ και $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις.
- 2) Στα σύμπλοκα εμφανίζεται μια άλλη διέγερση, που ονομάζεται ταινία μεταφοράς φορτίου (*charge transfer*). Σε αυτήν την περίπτωση το ηλεκτρονιακό νέφος ενός ατόμου μεταφέρεται σε κενό τροχιακό άλλου ατόμου. Παράδειγμα το ιώδες χρώμα του ιόντος MnO_4^- , που προκύπτει από μεταφορά φορτίου από το τροχιακό του οξυγόνου σε τροχιακό του μαγγανίου.

Αν και οι απορροφήσεις της υπεριώδους ακτινοβολίας προκαλούνται από τη διέγερση των ηλεκτρονίων από τη θεμελιώδη σε διεγερμένες καταστάσεις, οι πυρήνες που συγκρατούν τα ηλεκτρόνια των δεσμών παίζουν σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που απορροφάται. Η ποσότητα ενέργειας μιας μετάβασης και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απορροφάται είναι χαρακτηριστική ιδιότητα των ατόμων μιας ομάδας και όχι μόνο των ηλεκτρονίων των δεσμών. Η ομάδα των ατόμων που συμβάλλει σε μια τέτοια απορρόφηση καλείται **χρωμοφόρος ομάδα (chromophore)**. Παραδείγματα χρωμοφόρων

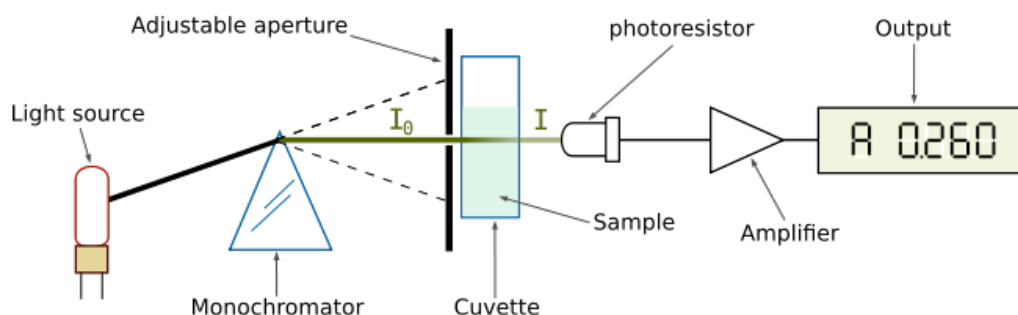
ομάδων δίνονται στον **Πίνακα 5.4**. Αλλαγές στη δομή των ατόμων της χρωμοφόρου ομάδας προκαλεί μεταβολή της ενέργειας που απορροφάται και φυσικά της έντασης της απορρόφησης.

Πίνακας 5. 4. Παραδείγματα απορρόφησης διάφορων δομικών ομάδων υπεύθυνες για την απορρόφηση ακτινοβολίας (χρωμοφόρες), τύποι διέγερσης και χαρακτηριστικά μήκη κύματος αυτών.

Χρωμοφόρα ομάδα	Παράδειγμα	Διέγερση	$\lambda_{\max}$, nm	ϵ	Διαλύτης
C=C	Ethene	$\pi \rightarrow \pi^*$	171	15,000	hexane
C $\equiv$ C	1-Hexyne	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10,000	hexane
C=O	Ethanal	$n \rightarrow \pi^*$	290	15	hexane
		$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10,000	hexane
N=O	Nitromethane	$n \rightarrow \pi^*$	275	17	ethanol
		$\pi \rightarrow \pi^*$	200	5,000	ethanol
C-X (X=Br,I)	Methyl bromide	$n \rightarrow \sigma^*$	205	200	hexane
	Methyl iodide	$n \rightarrow \sigma^*$	255	360	hexane

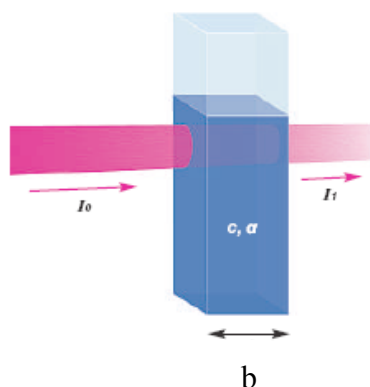
Νόμος του Beer-Lambert

Όταν το φως απορροφάται από το δείγμα, η ισχύς της ακτινοβολίας της δέσμης του φωτός μειώνεται. Η **ένταση (ισχύς) της ακτινοβολίας**, I , είναι η ενέργεια ανά δευτερόλεπτο ανά μονάδα επιφανείας της δέσμης φωτός. Στο **Σχήμα 5.6** φαίνεται ένα στοιχειώδες φασματοφωτομετρικό πείραμα μονής δέσμης.



Σχήμα 5.6. Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομετρικού πειράματος μονής δέσμης. I_0 : ισχύς ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα, I : ισχύς ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα, b : μήκος της οπτικής διαδρομής μέσω του δείγματος.

Ως πηγές ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται λυχνίες Δευτερίου (D_2) ή Ξένου (Xe) για το υπεριώδες και λυχνία βολφραμίου (W) για το ορατό. Επειδή η πηγή φωτός καλύπτει μεγάλη περιοχή ακτινοβολιών, σε διάφορα μήκη κύματος, με τη βοήθεια ενός μονοχρωμάτορα (πρίσμα ή παραθλαστικό φράγμα από χαλαζία) επιλέγεται δέσμη με ορισμένο μήκος κύματος (μονοχρωματικό). Μετά το μονοχρωμάτορα η δέσμη διέρχεται από κυψελίδα που περιέχει την ουσία. Οι κυψελίδες μπορεί να είναι από γυαλί για το ορατό και από χαλαζία για το υπεριώδες.



Σχήμα 5.7. Βασική αρχή φασματοσκοπίας UV-Vis όταν μια η δέσμη διέρχεται από κυψελίδα που περιέχει ένα δείγμα.

Όταν το μονοχρωματικό φως, αρχικής ισχύος I_0 , εξέρχεται από την άλλη πλευρά του δείγματος η ισχύς του είναι πλέον I_1 , όπου $I_1 \leq I_0$, λόγω του ότι μέρος αυτής μπορεί να έχει απορροφηθεί από το δείγμα (**Σχήμα 5.7**).

Ως **διαπερατότητα**, T , (*Transmittance*) ορίζεται το κλάσμα του φωτός που διαπερνά το δείγμα.

Διαπερατότητα: $T = I_1/I_0$

Προφανώς το T έχει εύρος από 0 έως 1. Η επί τοις εκατό διαπερατότητα είναι απλώς $100T$ και έχει εύρος από 0 μέχρι 100%. Ο δεκαδικός λογάριθμος του αντίστροφου της διαπερατότητας ονομάζεται **απορρόφηση** (*Absorbance*) ή **οπτική πυκνότητα** (*Optical Density*) και συμβολίζεται με το A

$$\log (1/T) = A$$

Όταν δεν απορροφάται καθόλου φως, $I_1 = I_0$ και $A = 0$. Εάν το 90% του φωτός απορροφάται, το 10% διαπερνά το δείγμα και $I_1 = I_0/10$. Αυτός ο λόγος δίνει $A = 1$. Εάν μόνο το 1% του φωτός διαπερνά το δείγμα, $A = 2$.

Η απορρόφηση είναι πολύ σημαντική διότι είναι ευθέως ανάλογη με τη συγκέντρωση, c , (μονάδες mol/L ή M) της ουσίας που απορροφά το φως στο δείγμα, της οπτικής διαδρομής, b , (δίνεται συνήθως σε εκατοστά) και της ποσότητας ϵ που ονομάζεται **γραμμομοριακή απορροφητικότητα** (γνωστός επίσης και ως *συντελεστής απόσβεσης* ή μοριακός συντελεστής απορρόφησης) και έχει μονάδες $M^{-1}cm^{-1}$.

Νόμος Beer: $A = \epsilon bc$

Η παραπάνω εξίσωση, που είναι και η καρδιά της φασματοφωτομετρίας, όπως αυτή εφαρμόζεται την αναλυτική χημεία, ονομάζεται νόμος του Beer-Lambert, ή απλούστερα **νόμος του Beer**. Η απορρόφηση δεν έχει μονάδες (είναι αδιάστατη), ορισμένοι όμως γράφουν «μονάδες απορρόφησης» μετά την τιμή της απορρόφησης. Η γραμμομοριακή απορροφητικότητα είναι το χαρακτηριστικό της ουσίας που δηλώνει πόσο φως απορροφάται σε συγκεκριμένο μήκος κύματος.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ Απορρόφηση, διαπερατότητα και νόμος του Beer

Να βρεθεί η απορρόφηση και η διαπερατότητα ενός διαλύματος 0,00240 M μιας ουσίας με γραμμομοριακή απορροφητικότητα $313 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ σε κυψελίδα οπτικής διαδρομής 2,00 cm.

Λύση

Με βάση την εξίσωση που δίνει την απορρόφηση.

$$A = \epsilon bc = 313 (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})(2,00 \text{ cm})(0,00240 \text{ M}) = 1,50$$

Για τη διαπερατότητα ισχύει:

$$\log T = -A$$

$$T = 10^{\log T} = 10^{-A} = 10^{-1,50} = 0,0316$$

Μόλις το 3,16% της προσπίπτουσας ακτινοβολίας εξέρχεται από αυτό το διάλυμα.

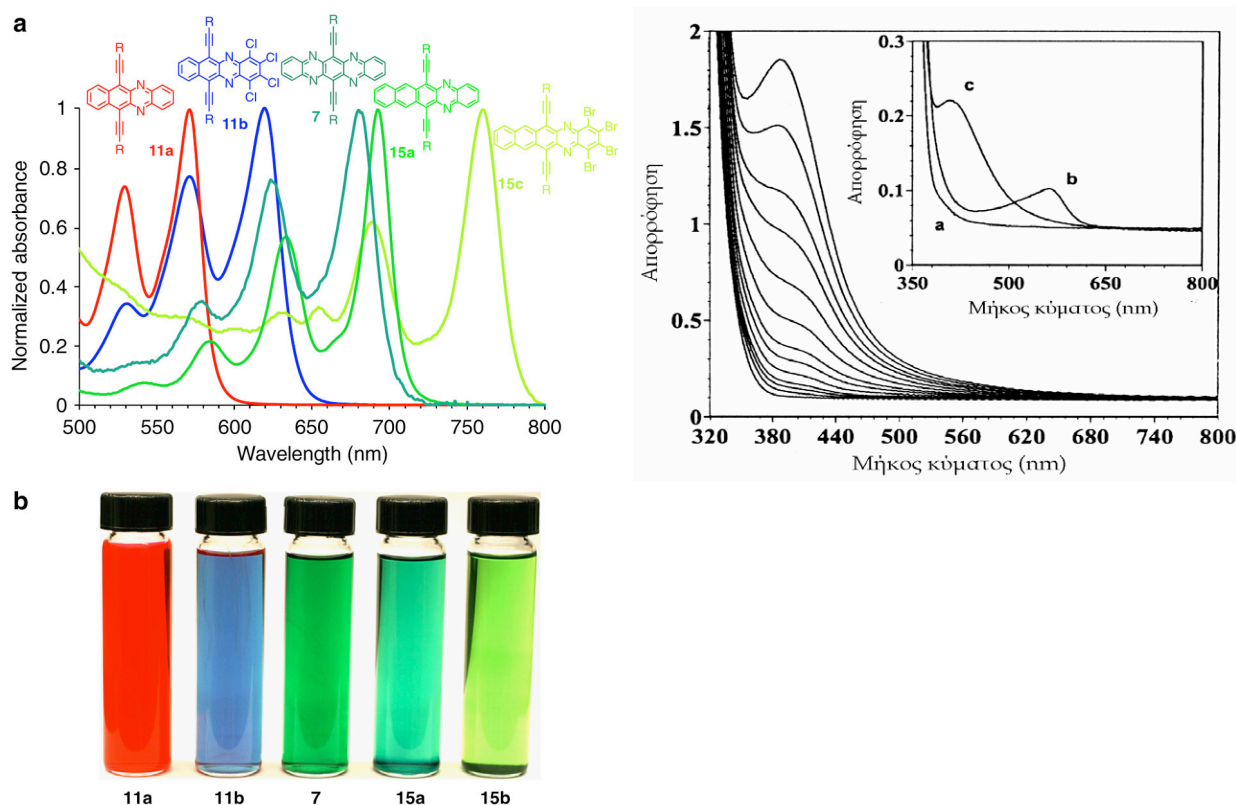
Τα χαρακτηριστικά στοιχεία του φάσματος μιας ένωσης στο ορατό-υπεριώδες είναι το $\lambda_{\max}$, δηλαδή το μήκος κύματος όπου εμφανίζεται η μεγαλύτερη απορρόφηση, και το αντίστοιχο $\epsilon_{\max}$. Το $\epsilon_{\max}$ είναι ο **μοριακός συντελεστής απόσβεσης** σε αυτό το μήκος κύματος και είναι μια χαρακτηριστική σταθερά για κάθε ουσία.

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος για τη λήψη φασμάτων UV-VIS είναι να παρασκευασθεί ένα διάλυμα ουσίας σε κατάλληλο διαλύτη που δεν απορροφά στην ίδια θέση με την ουσία που μελετάται. Θα πρέπει όμως να γνωρίζουμε ότι η παρουσία διαλύτη ενδέχεται να επηρεάζει ελαφρά στη θέση της μεγίστης απορρόφησης. Σαν διαλύτες θα πρέπει να επιλέγουμε αυτούς που δεν **απορροφούν σημαντικά** στην εξεταζόμενη περιοχή του φάσματος (π.χ. H_2O , CH_3OH , εξάνιο). Για αυτό θα πρέπει να συμβουλευόμαστε τους πίνακες (όπως ο **Πίνακας 5.5**) που δείχνουν τα μήκη κύματος πάνω από τα οποία μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τους διαλύτες (UV Cutoff).

Πίνακας 5. 5. Παραδείγματα ορίων χρήσης διαλυτών για αναλύσεις UV-Vis

Διαλύτης	UV Cutoff (nm)
Acetonitrile	190
Pentane	190
Water	190
Hexane	195
Cyclopentane	198
Cyclohexane	200
Heptane	200
Isopropyl Alcohol	205
Methanol	205
Ethyl Alcohol	210
2-Methoxyethanol	210
Methyl <i>t</i> -Butyl Ether	210
<i>n</i> -Propyl Alcohol	210

Τέλος, στο **Σχήμα 5.8** (αριστερά) δίνονται τα φάσματα ορατού για πέντε ενώσεις με αρκετές ομοιότητες στα μόρια τους. Είναι ενδιαφέρον να παρακολουθήσουμε πως οι αλλαγές σε δομικές ομάδες μεταβάλλουν το φάσμα απορρόφησης UV-Vis και να παρατηρήσουμε ότι μιας και οι μεταβολές αυτές συμβαίνουν στο ορατό αυτό συνεπάγεται και διαφορετικό χρώμα σε κάθε ένωση. Επίσης δίνεται ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα μελέτης κινητικής με χρήση UV-Vis φασματοσκοπία.



Σχήμα 5.8. Αριστερά: Φάσματα ορατού για πέντε χημικές ενώσεις. Δεξιά: Μελέτη κινητικής αντίδρασης με φασματοφωτόμετρο UV-VIS που δείχνει τη σειρά φασμάτων UV για την αντίδραση νανοσωματίων Ag σε φιλμ με 350 nm ακτινοβολία σε 0, 2, 4, 6, ... 90 min.

Όταν ο νόμος του Beer παύει να ισχύει

Ο νόμος του Beer δηλώνει ότι η απορρόφηση είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση της ουσίας που απορροφά. Ισχύει για μονοχρωματικό φως και ισχύει πολύ καλά για αραιά διαλύματα ($\leq 0,01M$) των περισσότερων ουσιών.

Σε πυκνά διαλύματα, τα μόρια της διαλυμένης ουσίας αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, διότι βρίσκονται πολύ κοντά το ένα με το άλλο. Όταν τα μόρια βρίσκονται σε πολύ μικρή απόσταση, οι ιδιότητες τους, όπως και η γραμμομοριακή απορροφητικότητα, μεταβάλλονται ελαφρά. Σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις, η ουσία ταυτίζεται με το διαλύτη. Οι ιδιότητες ενός μορίου δεν είναι ακριβώς ίδιες σε όλους τους διαλύτες. Ουσίες που δεν απορροφούν σε ένα διάλυμα μπορεί να αλληλεπιδρούν με ουσίες που απορροφούν και να μεταβάλουν την απορροφητικότητα τους.

Σημασία και εφαρμογές της φασματοσκοπίας UV-Vis

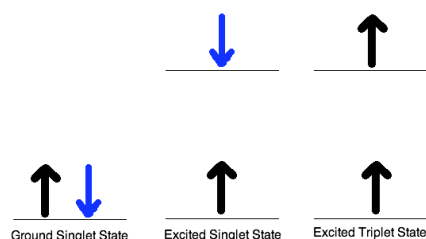
Τα φάσματα UV-Vis, επειδή οφείλονται σε διεγέρσεις ηλεκτρονίων, λέγονται και ηλεκτρονικά φάσματα και παρέχουν πληροφορίες για τη δομή του μορίου της χημικής ένωσης. Παρακάτω αναφέρονται κάποιες εφαρμογές της φασματοσκοπίας UV-Vis:

- 1) Αναλυτική Χημεία. Προσδιορίζεται η συγκέντρωση ενός συστατικού σε άγνωστο διάλυμα.
- 2) Χημική Κινητική. Μελετάται η κινητική ορισμένων αντιδράσεων μετρώντας την ένταση απορρόφησης ενός συστατικού του χημικού συστήματος.
- 3) Υπολογίζονται οι σταθερές διάστασης οξέων και βάσεων σε διαφορετικά διαλυτικά μέσα ή σε μίγματα διαλυτών.
- 4) Διαπιστώνεται ο σχηματισμός συμπλόκων και υπολογίζεται η συγκέντρωση και οι σταθερές διάστασης αυτών.

- 5) Διαπιστώνεται η ύπαρξη χαρακτηριστικών ομάδων και δεσμών στο μόριο της ένωσης που μελετάται.
- 6) Καταγράφονται τα φάσματα χημικών ενώσεων, καθορίζονται τα $\lambda_{\max}$, υπολογίζονται οι ϵ και βρίσκονται οι τύποι των ηλεκτρονικών διεγέρσεων που λαμβάνουν χώρα.

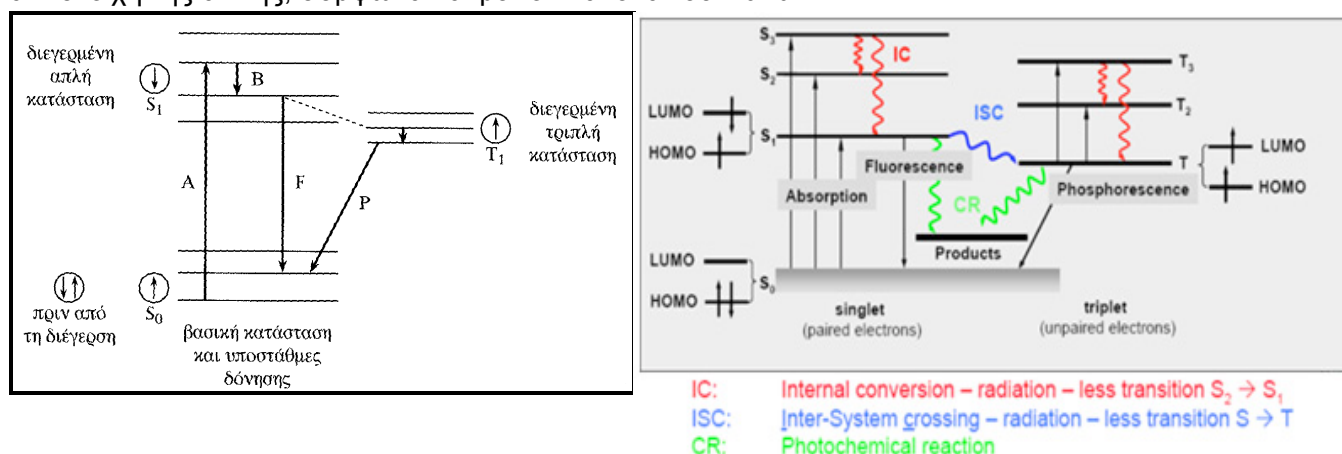
3.2. Φθορισμός και φωσφορισμός

Γενικά, μετά τη διέγερση (απορρόφηση) του συστήματος εάν τα σπιν των ηλεκτρονίων βασικής και διεγερμένης κατάστασης είναι αντιπαράλληλα, δηλαδή το ολικό σπιν είναι 0, τότε η διέγερση ονομάζεται απλή (*Singlet*, *S*) ενώ εάν τα σπιν είναι παράλληλα η διέγερση ονομάζεται τριπλή (*Triplet*, *T*) (Σχήμα 5.9).



Σχήμα 5.9. Διέγερση Singlet και Triplet.

Κβαντομηχανικά επιτρεπτές είναι οι μεταπτώσεις $S \rightarrow S$ ή $T \rightarrow T$, ενώ οι μεταπτώσεις $S \rightarrow T$ ή $T \rightarrow S$ είναι απαγορευμένες και έχουν μικρή ένταση. Η διέγερση A του Σχήματος 5.10 που ακολουθεί είναι επιτρεπτή ($S \rightarrow S$) και μπορεί να γίνει με απορρόφηση φωτονίου, που αντιστοιχεί στη διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο καταστάσεων. Η αντίθετη διέγερση F (Σχήμα 5.10) αποτελεί αποδιέγερση εκπομπής με μορφή **φθορισμού** (*Fluorescence*). Η αποδιέγερση B (Σχήμα 5.10) προέρχεται από δόνηση του μορίου και δε συνοδεύεται από εκπομπή ακτινοβολίας. Η αποδιέγερση P (Σχήμα 5.10) από την τριπλή κατάσταση είναι απαγορευμένη, αλλά μπορεί να γίνει σε ορισμένες περιπτώσεις και ονομάζεται **φωσφορισμός** (*Phosphorescence*). Επίσης η αποδιέγερση ($S_1 \rightarrow T_1$) είναι απαγορευμένη. Πρέπει να αναφερθεί ότι η στάθμη ενέργειας της τριπλής κατάστασης βρίσκεται χαμηλότερα από την αντίστοιχη της απλής, σύμφωνα και με τον κανόνα του Hund.



Σχήμα 5.10. Δυο αναπαραστάσεις των ηλεκτρονικών διεγέρσεων και αποδιεγέρσεων (διαγράμματα Jablonski).

Ο φωσφορισμός διαφέρει από το φθορισμό στον τρόπο της αποδιέγερσης (Σχήμα 5.10) και τη διάρκεια του φαινομένου, που είναι μεγαλύτερη. Ενδεικτικά δίνονται ότι η διάρκεια του φωσφορισμού είναι της τάξης $10^{-4} - 10$ sec, στο φθορισμό είναι της τάξης $10^{-5} - 10^{-10}$ sec. Υπενθυμίζεται ότι στην απορρόφηση η διάρκεια είναι της τάξης 10^{-18} sec.

3.3. Φασματοσκοπία υπερύθρου, IR

Είναι γνωστό ότι τα άτομα στα μόρια πάλλονται συνεχώς γύρω από μια θέση ισορροπίας. Οι κινήσεις δόνησης περιλαμβάνουν επιμήκυνση ή συστολή των δεσμών και αλλαγή στις γωνίες των δεσμών, με κάμψη ή συστροφή του μορίου γύρω από ορισμένο δεσμό. Μια γνήσια ταλάντωση δεν προκαλεί μεταφορά του κέντρου βάρους ή περιστροφή ολόκληρου του μορίου.

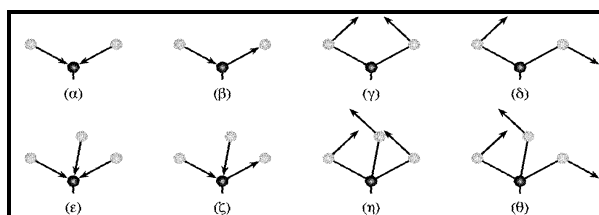
Η περιοχή του υπερύθρου καλύπτει τα μήκη κύματος 2-25 μm , δηλαδή 5000-400 cm^{-1} . Οι απορροφήσεις οφείλονται σε **διεγέρσεις δόνησης** ή **παραμόρφωσης των δεσμών** καθώς επίσης και **περιστροφής του μορίου** (μοριακές διεγέρσεις). Οι διεγέρσεις που οφείλονται μόνο στην περιστροφή του μορίου, βρίσκονται στην περιοχή του άπω-υπερύθρου (μικροκύματα).

Η διαφορά ενέργειας, που αντιστοιχεί στις διεγέρσεις δόνησης όπου προκαλείται παραμόρφωση των δεσμών, βρίσκεται στην περιοχή 1-10 kcal mol^{-1} , ενώ στις διεγέρσεις περιστροφής μεταξύ $10^{-1} - 10^{-4} \text{kcal mol}^{-1}$.

Η πρόσπτωση στα μόρια ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή υπερύθρου μπορεί να προκαλέσει τις παρακάτω μεταβολές:

- Δόνηση τάσης ή ταλάντωση των δεσμών, δηλαδή επιμήκυνση (έκταση) ή επιβράχυνση (συστολή) των δεσμών.
- Δόνηση παραμόρφωσης ή κάμψης των δεσμών, δηλαδή αλλαγή στις γωνίες των δεσμών με κάμψη ή συστροφή.
- Δόνηση περιστροφής, που αναφέρεται στην περιστροφή του μορίου γύρω από ένα δεσμό (άξονα).

Στο **Σχήμα 5.11** δίνονται παραδείγματα αυτών των δονήσεων. Σε ένα μόριο μπορεί να υπάρχουν συνδυασμοί όλων των παραπάνω τρόπων δόνησης.



Σχήμα 5.11. Διάφορα είδη δονήσεων. Δονήσεις τάσης (α) συμμετρική, (β) ασύμμετρη, (γ) κάμψης και (δ) παραμόρφωσης ενός μορίου AB_2 . Δονήσεις τάσης (ε) συμμετρική, (ζ) ασύμμετρη, (η) κάμψης και (θ) παραμόρφωσης ενός μορίου AB_3 .

Ένα γραμμικό μόριο που αποτελείται από n άτομα έχει $3n-5$ βασικούς τρόπους δόνησης. Τα μη γραμμικά μόρια έχουν $3n-6$ βασικούς τρόπους δόνησης. Έτσι, είναι εύκολο να προβλεφθεί ο αριθμός των θεμελιωδών δονήσεων και ο αριθμός των ταινιών απορρόφησης στο υπέρυθρο στα διάφορα μόρια.

Παράδειγμα:

➤ Μόριο H_2

Το μόριο του H_2 είναι διατομικό ($n = 2$) και γραμμικό. Πρέπει κατά συνέπεια να έχει μια δόνηση, που θα είναι η δόνηση τάσης $\leftarrow \text{H}-\text{H} \rightarrow$. Το βέλη δείχνουν τις μετατοπίσεις των ατόμων στο μισό χρόνο της περιοδικής κίνησης, ενώ στον άλλο μισό κινούνται αντίστροφα. Επειδή το μόριο του H_2 είναι συμμετρικό και δεν μεταβάλλεται η διπολική ροπή, δεν αναμένεται να εμφανίσει ταινία απορρόφησης στο υπέρυθρο. Το μόριο του HCl αναμένεται να εμφανίσει μια απορρόφηση στο υπέρυθρο, που στην προκειμένη περίπτωση βρίσκεται στα 2886 cm^{-1} .

Πρώτος κανόνας επιλογής

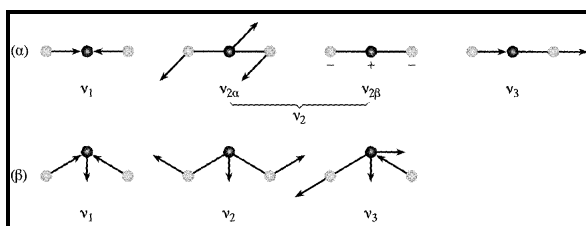
- ✓ Για να εμφανισθεί απορρόφηση στο υπέρυθρο πρέπει το μόριο κατά τη διάρκεια της δόνησης του να παρουσιάζει μεταβολή της διπολικής ροπής.

Η ένταση της απορρόφησης εξαρτάται από το μέγεθος της πολικότητας κατά τη διάρκεια της διέγερσης. Σε συμμετρικά μόρια που δεν παρουσιάζουν διπολική ροπή, όπως είναι τα μόρια H_2 , N_2 κ.ά., και στα οποία οπωσδήποτε προκαλείται δόνηση τάσης ή κάμψης των δεσμών, δεν εμφανίζεται απορρόφηση στο υπέρυθρο. Όταν δε γίνεται μεταβολή της διπολικής ροπής η απορρόφηση θεωρείται απαγορευμένη. Η μελέτη των δονήσεων αυτών γίνεται με τη φασματοσκοπία Raman.

Δεύτερος κανόνας επιλογής

- ✓ Μια διέγερση είναι επιτρεπτή μόνο όταν γίνεται ανάμεσα σε δύο γειτονικές στάθμες ενέργειας δόνησης.

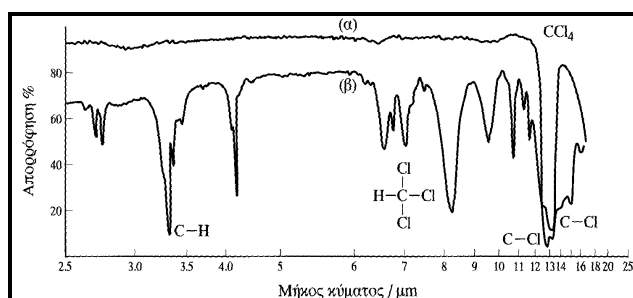
Στο μόριο του CO_2 , που είναι επίσης γραμμικό, προβλέπονται τέσσερις δονήσεις, που αντιστοιχούν σε συχνότητες απορρόφησης στα 1340 , 2349 και 667 cm^{-1} (Σχήμα 5.12). Από αυτές στο υπέρυθρο θα εμφανισθούν η συμμετρική κάμψη ($\nu_1=1340\text{ cm}^{-1}$) και η ασύμμετρη κάμψη ($\nu_3=2349\text{ cm}^{-1}$). Στην τελευταία ($\nu_2=667\text{ cm}^{-1}$) οι κινήσεις γίνονται είτε στο επίπεδο του χαρτιού είτε κάθετα προς αυτό. Επειδή και οι δύο συμμετρικές κάμψεις έχουν την ίδια ενέργεια (είναι εκφυλισμένες) στο φάσμα υπέρυθρου εμφανίζεται μια ταινία στα 667 cm^{-1} .



Σχήμα 5.12. Κανονικοί τύποι δόνησης (α) του διοξειδίου του άνθρακα και (β) του νερού

Η συμμετρική δόνηση τάσης (1340 cm^{-1}) δε μεταβάλλει τη διπολική της ροπή και δε δείχνει ταινία απορρόφησης στο υπέρυθρο. Αντίθετα στα μόρια του νερού και του SO_2 , που είναι μη γραμμικά μόρια, αναμένονται $3 \cdot 3 - 6 = 3$ δονήσεις. Επειδή όλες προκαλούν μεταβολή της διπολικής ροπής εμφανίζονται και οι τρεις ταινίες στο υπέρυθρο..

Στο Σχήμα 5.13 δίνονται τα φάσματα υπέρυθρου του τετραχλωράνθρακα (CCl_4) και του χλωροφορμίου ($CHCl_3$). Όπως φαίνεται από τη σύγκριση των φασμάτων, η αντικατάσταση ενός ατόμου χλωρίου από υδρογόνο προκαλεί σημαντική μεταβολή στο φάσμα υπέρυθρου.



Σχήμα 5.13. Φάσματα απορρόφησης στο υπέρυθρο α) τετραχλωράνθρακας και β) χλωροφόρμιο

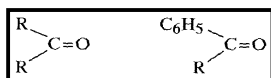
Γενικά οι χαρακτηριστικές ομάδες των διαφόρων ενώσεων έχουν συγκεκριμένες συχνότητες απορρόφησης, ανεξάρτητα σε ποιο μόριο ανήκουν (Πίνακας 5.6). Το γεγονός αυτό αποτελεί πολύτιμο μέσο για την ταυτοποίηση και τον προσδιορισμό της δομής διαφόρων ενώσεων. **Στην πραγματικότητα το φάσμα υπέρυθρου αποτελεί το δακτυλικό αποτύπωμα (fingerprint) του μορίου.** Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται οι συχνότητες δόνησης στο υπέρυθρο διαφόρων ιόντων. Οι εντάσεις των κορυφών χαρακτηρίζονται ποιοτικά ως ισχυρές (s) ή πολύ ισχυρές (vs) ή μέτριες (m) ή μεταβλητής έντασης (v) ή ασθενείς (w).

Πίνακας 5.6. Χαρακτηριστικές απορροφήσεις στο υπέρυθρο ανόργανων ιόντων (cm^{-1}).

Ομάδα	αριθμός κύματος (cm^{-1})	μήκος κύματος (μm)	ένταση
BF_4^-	1060	9,43	vs
CO_3^{2-}	1450 - 1410	6,90 - 7,09	vs
	880 - 800	11,36 - 12,50	s
CN CNO ⁻	2200 - 2000	4,55 - 5,00	m
C-N SCN	2120 - 2086	4,72 - 4,79	s
C-S SCN	696 - 706	14,16 - 14,37	w
C-N NCS	2121 - 2040	4,71 - 4,90	s
C-S NCS	844 - 836	11,59 - 11,85	w
NH_4^+	3335 - 3030	3,00 - 3,30	vs
NO_2^-	1400 - 1230	7,14 - 8,13	s
	840 - 800	11,90 - 12,50	w
NO_3^-	1410 - 1340	7,09 - 7,46	vs
	860 - 800	11,63 - 12,50	m
NO_2^+	1410 - 1370	7,09 - 7,30	s
NO^+	2370 - 2230	4,22 - 4,48	s
	1940 - 1630	5,16 - 6,14	s
NO^-	1170 - 1045	8,55 - 9,57	s
NO	1850 - 1790	5,41 - 5,59	s
SO_4^{2-}	1130 - 1080	8,85 - 9,26	vs
	680 - 610	14,71 - 16,40	vs
HSO_4^-	1180 - 1160	8,84 - 9,26	vs
	1080 - 1000	9,26 - 10,00	s
	880 - 840	11,36 - 11,90	s
Si-O-Si	1090 - 1020	9,17 - 9,80	vs
Si-O-C	2300 - 2100	4,35 - 4,76	vs
B-N	1380 - 1330	7,25 - 7,52	s

Δεν υπάρχουν δύο ουσίες που να έχουν ακριβώς το ίδιο φάσμα υπέρυθρου. Σε πολύ γενικές γραμμές τα φάσματα υπέρυθρου δίνουν πληροφορίες:

- Για την παρουσία δεσμού υδρογόνου. Ενώ το ελεύθερο υδροξύλιο δίνει δόνηση τάσης στα $3650\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ (v), όταν υπάρχει γέφυρα υδρογόνου δίνει μια πλατιά ταινία στα $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$. Αντικατάσταση του υδρογόνου από δευτέριο δίνει μια πλατιά ταινία στην περιοχή $2800\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$, που αντιστοιχεί στη συχνότητα απορρόφησης της ομάδας O-D. Επίσης οι ενώσεις που περιέχουν το δεσμό N-H εμφανίζουν μια ταινία στην περιοχή 3400 cm^{-1} , ενώ οι αντίστοιχες δευτεριωμένες (N-D) απορροφούν στα 2600 cm^{-1} .
- Για τον τρόπο σύνδεσης μιας ομάδας. Η συχνότητα απορρόφησης της καρβονυλικής ομάδας, CO, στις αλειφατικές κετόνες είναι γύρω στα 1720 cm^{-1} , ενώ στις αρωματικές στα 1670 cm^{-1} .



- Για τη συμμετρία των μορίων. Όσο πιο συμμετρικό είναι το μόριο τόσο μικρότερος είναι ο αριθμός των ταινιών απορρόφησης. Για παράδειγμα, το τετραεδρικό $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ παρουσιάζει δύο ταινίες, ενώ το επίπεδο τετραγωνικό $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ τρεις ταινίες απορρόφησης.