

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟΤΡΙΤΟ

### ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΟΙΑ RAMAN

Εκτός από τις μεθόδους ανάλυσης της δομής των οργανικών ενώσεων που εξετάστηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια υπάρχουν και άλλες μέθοδοι που έχουν πιο εξειδικευμένες φασματοσκοπικές εφαρμογές στην Οργανική Χημεία και οι οποίες διερευνούν κβαντωμένες ενεργειακές αλληλεπιδράσεις στην εσωτερική δομή του χημικού μορίου.

Αναφέρουμε εδώ την Φλογοφωτομετρία, την Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης, την τεχνική της Στιγμαίας Φωτόλυσης, την Φασματοσκοπία Ακτίνων-Χ, την Φασματοσκοπία Mössbauer, την Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία κ.α., που είναι μερικές από τις εξειδικευμένες μεθόδους φασματοσκοπίας. Αντίθετα, η Φασματοσκοπία Raman είναι μία από τις σημαντικές φασματοσκοπικές τεχνικές, που μπορούν να δώσουν χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή χημικών μορίων, αν και η διδασκαλία της μεθόδου είναι περιορισμένη.

#### 13.1. Βασικές αρχές της Φασματοσκοπίας Raman

Η φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy) στηρίζεται στο φαινόμενο διάχυσης μιας ακτίνας φωτός καθώς περνάει μέσα από μια διαφανή ουσία. Εάν χρησιμοποιηθεί ακτίνα μονοχρωματικής ακτινοβολίας, τότε η ενέργεια που διαχέεται αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου (98%) από ακτινοβολία συχνότητας παρόμοιας με αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (διάχυση Rayleigh), αλλά ένα μέρος της αποτελείται από μερικές διακεκριμένες συχνότητες άνω και κάτω από τη συχνότητα της προσπίπτουσας. Η διάχυση αυτή ονομάζεται Raman (παρατηρήθηκε από τον Raman το 1928).

Σήμερα στη φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιούνται ακτίνες λείζερ με πολύ στενή περιοχή συχνότητων (σχεδόν μόνο μία διακεκριμένη συχνότητα). Η ακτίνα αυτή υπόκειται σε δύο είδη διάχυσης όταν περάσει μέσα από το δείγμα. Οι φασματικές γραμμές των οποίων η συχνότητα είναι μικρότερη της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας λείζερ καλούνται γραμμές Stokes (Stokes lines) και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση, ενώ οι φασματικές γραμμές με συχνότητα μεγαλύτερη καλούνται γραμμές anti-Stokes (anti-Stokes lines), και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται σε διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις. Στη δεύτερη αυτή περίπτωση η περίσσεια ενέργειας μεταφέρεται στα φωτόνια καθώς τα μόρια επανέρχονται στην αρχική θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση.

Η εξήγηση του φαινομένου Raman κατά την κβαντομηχανική είναι η παρακάτω. Όταν ακτινοβολία (φωτόνια) συχνότητας  $\nu$  και ενέργειας  $h$  ( $h$

είναι σταθερά Planck) προσπέσει πάνω σε μόρια μιας ένωσης τότε υπόκεινται ελαστικές διαθλάσεις (σχεδόν χωρίς απώλεια ενέργειας) και ένας ανιχνευτής, σε ορθή γωνία ως προς την κατεύθυνση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, μπορεί να δεχθεί διαθλώμενα φωτόνια ενέργειας  $h\nu$  και συχνότητας  $\nu$ . Εάν όμως υπάρξει ανταλλαγή ενέργειας κατά τη διάρκεια των “ανελαστικών” συγκρούσεων μεταξύ φωτονίων και μορίων, πράγμα που συμβαίνει στην πραγματικότητα, τότε τα μόρια κερδίζουν ή χάνουν ποσότητα ενέργειας, σύμφωνα με τους νόμους της κβαντομηχανικής. Η διαφορά ενέργειας,  $\Delta E$ , μεταξύ δύο επιτρεπόμενων καταστάσεων αντιπροσωπεύει αλλαγές στη δονητική και/ή περιστροφική ενέργεια του μορίου. Στην περίπτωση του φαινομένου Raman οι κβαντικές ενεργειακές μεταβολές οφείλονται στη δυνατότητα πόλωσης (polarizability) του χημικού μορίου, δηλαδή την ικανότητα ενός ατόμου ή μορίου να υποστεί διαχωρισμό των κέντρων θετικού και αρνητικού φορτίου μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο.

Κατά την κλασική θεωρία, ένα χημικό μόριο μέσα σε ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο υφίσταται ένα είδος ελαστικής στρέβλωσης του σχήματος της δομής του, με αποτέλεσμα οι θετικά φορτισμένοι πυρήνες να έλκονται προς τον αρνητικό πόλο του πεδίου και τα ηλεκτρόνια προς τον θετικό. Η μετατόπιση των κέντρων των φορτίων προκαλεί μια επαγωγική διπολική ροπή (induced electric dipole moment) και το μόριο λέγεται ότι είναι πολωμένο. Η τιμή του **επαγόμενου δίπολου,  $\mu$** , εξαρτάται από το μέγεθος του εφαρμοζόμενου πεδίου και από την ευκολία με την οποία το σχήμα του μορίου μπορεί να στρεβλωθεί:

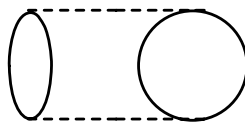
$$\mu = \alpha E \quad (13.1)$$

όπου  $\alpha$  είναι η **σταθερά επιδεκτικότητας πόλωσης** (polarizability) του μορίου (ή **πολωσιμότητα**).

Στην περίπτωση του διατομικού μορίου του υδρογόνου,  $H_2$ , η πολικότητα είναι ανισότροπη, δηλαδή τα ηλεκτρόνια του δεσμού μετατοπίζονται πιο εύκολα από ένα ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζεται κατά μήκος του δεσμού, παρά κάθετα προς αυτόν.



Μια πιο παραστατική περιγραφή της πολικότητας ενός μορίου στις διάφορες κατευθύνσεις γίνεται με το ελλειψοειδές πολικότητας, όπου το ελλειψοειδές φαίνεται από δύο μεριές που είναι κάθετες μεταξύ τους.



**Σχήμα 13.1.** Ελλειψοειδή ενός μορίου.

Όταν τέτοια μόρια υποβληθούν σε μια δέση ακτινοβολίας συχνότητας  $\nu$ , τότε το ηλεκτρικό πεδίο που υφίσταται κάθε μόριο (λόγω του δίπολου) ποικίλει σύμφωνα με την εξίσωση:

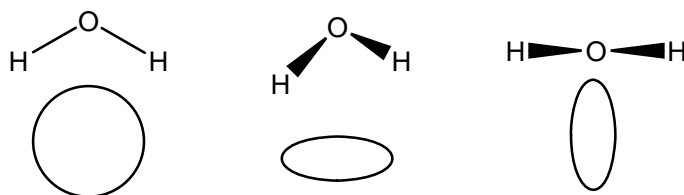
$$E = E_0 \eta \mu 2\pi \nu t \quad (13.2)$$

κα το επαγόμενο δίπολο υπόκειται σε δονήσεις συχνότητας  $\nu$ :

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \eta \mu^2 \pi \nu t \quad (13.3)$$

Ένα τέτοιο δονούμενο δίπολο εκπέμπει ακτινοβολία της δικιάς του συχνότητα δόνησης, πράγμα που δίνει την κλασική εξήγηση διάχυσης Rayleigh. Εάν, επιπλέον, το μόριο υπόκειται σε εσωτερική κίνηση, όπως δόνηση ή περιστροφή, που μεταβάλλει περιοδικά την πολικότητά του, τότε το δονούμενο δίπολο θα υπερθέσει πάνω στην κύρια δόνηση και τη δονητική ή περιστροφική του δόνηση. Σε γενικές γραμμές, το φάσμα Raman παράγεται όταν η μοριακή δόνηση ή περιστροφή ενός μορίου προκαλεί κάποια μεταβολή στην πολικότητά του. Οι μεταβολές πολικότητας είναι δύο ειδών: (α) ποσοτική και (β) μεταβολή της κατεύθυνσης του ελλειψοειδούς πολικότητας. Η διαφορά από τα φάσματα υπερύθρου και μικροκυμάτων είναι ότι σε αυτά η μοριακή δόνηση ή περιστροφή παράγει αλλαγές του ηλεκτρικού δίπολου και όχι της πολικότητας.

Παράδειγμα οι διάφορες μεταβολές του ελλειψοειδούς πολικότητας στο μόριο του νερού κατά μήκος των τριών συντεταγμένων:



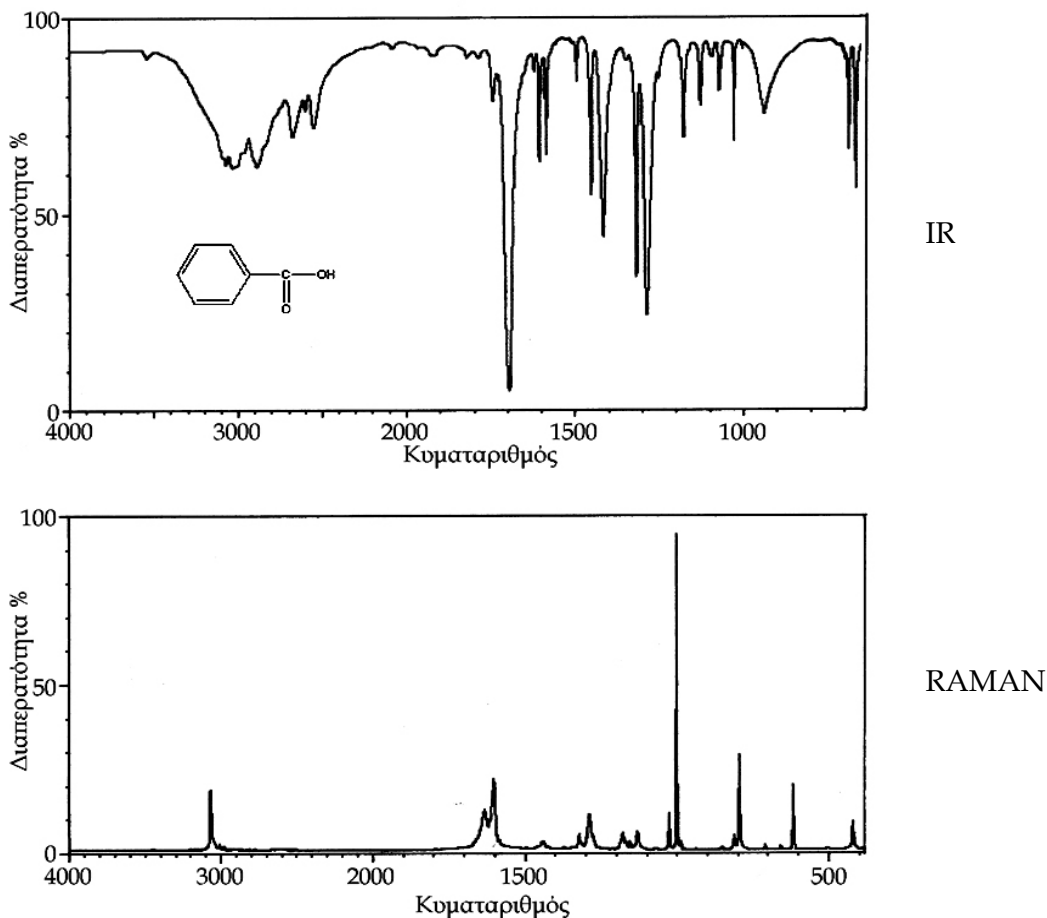
Σχήμα 13.2. Ελλειψοειδή πολικότητας του μορίου του  $H_2O$ .

Τα φάσματα Raman είναι συνδυασμός από αμιγή περιστροφικά φάσματα Raman και αμιγή δονητικά φάσματα Raman, που μπορούν να καταγραφούν με ευαίσθητα φασματογραφικά όργανα. Διατομικά και μικρό μοριακού βάρους τριατομικά μόρια παρουσιάζουν περιστροφικά φάσματα Raman και οι φασματικές γραμμές μπορούν να καταγραφούν με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Από τις αποστάσεις των γραμμών μπορεί κανείς να υπολογίσει το μήκος των δεσμών των μορίων. Έτσι, ομοπυρηνικά μόρια, όπως το  $O_2$ , το  $H_2$  κ.λπ, δεν προσφέρονται για φασματοσκοπία IR ή μικροκυμάτων, γιατί δεν παρουσιάζουν διπολική ροπή, ενώ παρουσιάζουν περιστροφική κίνηση Raman. Τα περιστροφικά φάσματα Raman αποκαλύπτουν δομικές λεπτομέρειες που θα ήταν αδύνατο να μελετηθούν με άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους.

Στην περίπτωση των δονήσεων Raman, υπάρχουν δύο γενικοί κανόνες: (α) οι συμμετρικές δονήσεις εμφανίζουν έντονες φασματικές γραμμές, ενώ οι μη συμμετρικές δίνουν συνήθως ασθενείς και ορισμένες φορές πολύ ασθενείς, και (β) τον **κανόνα του αμοιβαίου αποκλεισμού** (rule of mutual exclusion) που υπογραμμίζει ότι, εάν ένα μόριο έχει κέντρο συμμετρίας τότε οι δονήσεις του είναι ενεργές στο φάσμα Raman, ενώ είναι ανενεργές στο φάσμα IR, και εκείνες που είναι ενεργές στο IR είναι ανενεργές στο φάσμα Raman. Εάν το μόριο δεν έχει κέντρο συμμετρίας, τότε μερικές

(αλλά όχι απαραίτητα όλες) οι δονήσεις μπορεί να είναι ενεργές στα φάσματα Raman και IR.

Η σύγκριση φασμάτων IR και Raman μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τη συμμετρία ή μη ενός μορίου.



**Σχήμα 13.3.** Σύγκριση φασμάτων IR και Raman για το βενζοϊκό οξύ. Το φάσμα Raman έχει παραμέτρους 4880<sup>Å</sup>, 200 M, υπό μορφή σκόνης.

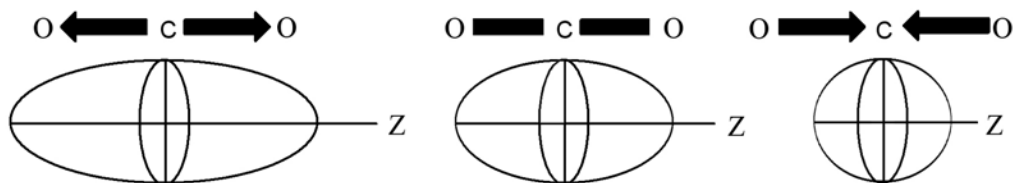
### 13.2. Πιστοποίηση δομής μορίων με Raman και Υπέρυθρη Φασματοσκοπία.

Ο συνδυασμός φασμάτων IR και Raman δίνει περισσότερες πληροφορίες για τη δομή των χημικών μορίων. Μερικά παραδείγματα, με μικρού μοριακού βάρους ανόργανα μόρια (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, ClO<sub>3</sub> και ClF<sub>3</sub>) βοηθήσουν στην εξακρίβωση των αρχών πάνω στις οποίες μπορούν να συνδυασθούν οι δύο μέθοδοι.

Πρώτα ένα τριατομικό μόριο AB<sub>2</sub>. Είναι το μόριο γραμμικό ή μη γραμμικό, και εάν είναι γραμμικό, είναι συμμετρικό, B—A—B ή ασύμμετρο, B—B—A. Στην περίπτωση του CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>O υπάρχουν ορισμένες φασματικές γραμμές στο φάσμα του IR, που σημαίνει ότι το μόριο τους είναι γραμμικό. Ο κανόνας αμοιβαίου αποκλεισμού υπογραμμίζει ότι, π.χ. το CO<sub>2</sub> έχει κέντρο

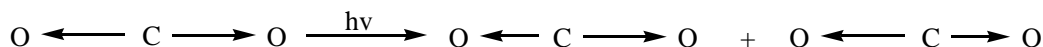
συμμετρίας (O—C—O), ενώ το N<sub>2</sub>O δεν έχει (N—N—O), γιατί μόνο το N<sub>2</sub>O παρουσιάζει φασματικές ταινίες απορρόφησης που είναι κοινές στα δύο είδη φασμάτων (IR και Raman).

Στην περίπτωση του CO<sub>2</sub> για συμμετρική τάση δεν υπάρχει μεταβολή της διπολικής ροπής, αλλά της πολικότητας, άρα η συμμετρική τάση του μορίου είναι ενεργή μόνο στο φάσμα Raman.

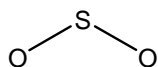


Σχήμα 13.4. Συμμετρικές τάσεις στο μόριο του CO<sub>2</sub>.

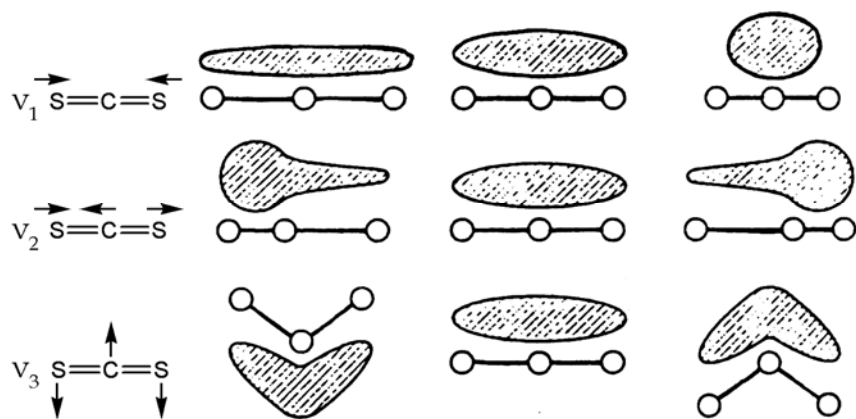
Αντίθετα, στην ασύμμετρη τάση του μορίου η διπολική ροπή μεταβάλλεται, αλλά δεν υπάρχει αλλαγή της πολικότητας, άρα η ασύμμετρη τάση είναι μόνο ενεργός στο φάσμα IR:



Για το μόριο του SO<sub>2</sub>, εμφανίζονται τρεις φασματικές στα 519, 1151 και 1361 cm<sup>-1</sup> και στα δύο φάσματα. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι το μόριο δεν έχει κέντρο συμμετρίας. Στο φάσμα του IR οι 3 φασματικές γραμμές παρουσιάζονται ως ένα σύμπλεγμα λεπτών γραμμών λόγω της περιστροφικής κίνησης. Οι ενδείξεις είναι ότι το μόριο δεν είναι γραμμικό:



Σε ένα άλλο τριατομικό μόριο, CS<sub>2</sub>, οι δονήσεις του είναι τεσσάρων ειδών, 3N-5 = 4. Η ένταση των γραμμών Raman εξαρτάται από την αλλαγή της πολικότητας καθώς τα άτομα διασχίζουν τις θέσεις ισορροπίας κατά τη δόνηση. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 13.5., η πολικότητα είναι ένα μέτρο του πόσο εύκολα ένα ηλεκτρονικό νέφος μετατοπίζεται λόγω της πυρηνικής κίνησης. Δηλαδή, η ένταση των απορροφήσεων Raman εξαρτάται από το πόσο διαφορετικά σχήματα έχουν τα ηλεκτρονικά νέφη πριν και μετά την ισορροπία. Στην περίπτωση CS<sub>2</sub> είναι ένα γραμμικό τριατομικό μόριο με δονήσεις συχνότητας ν<sub>1</sub>, ν<sub>2</sub> και ν<sub>3</sub> (ν<sub>4</sub>) διπλά εκφυλισμένη.



**Σχήμα 13.5.** Δονήσεις του  $CS_2$  και συνοδευόμενες αλλαγές της πολικότητας. Η δόνηση  $v_3$  είναι εκφυλισμένη, η δόνηση  $v_4$  είναι κάθετη στο επίπεδο του χαρτιού.

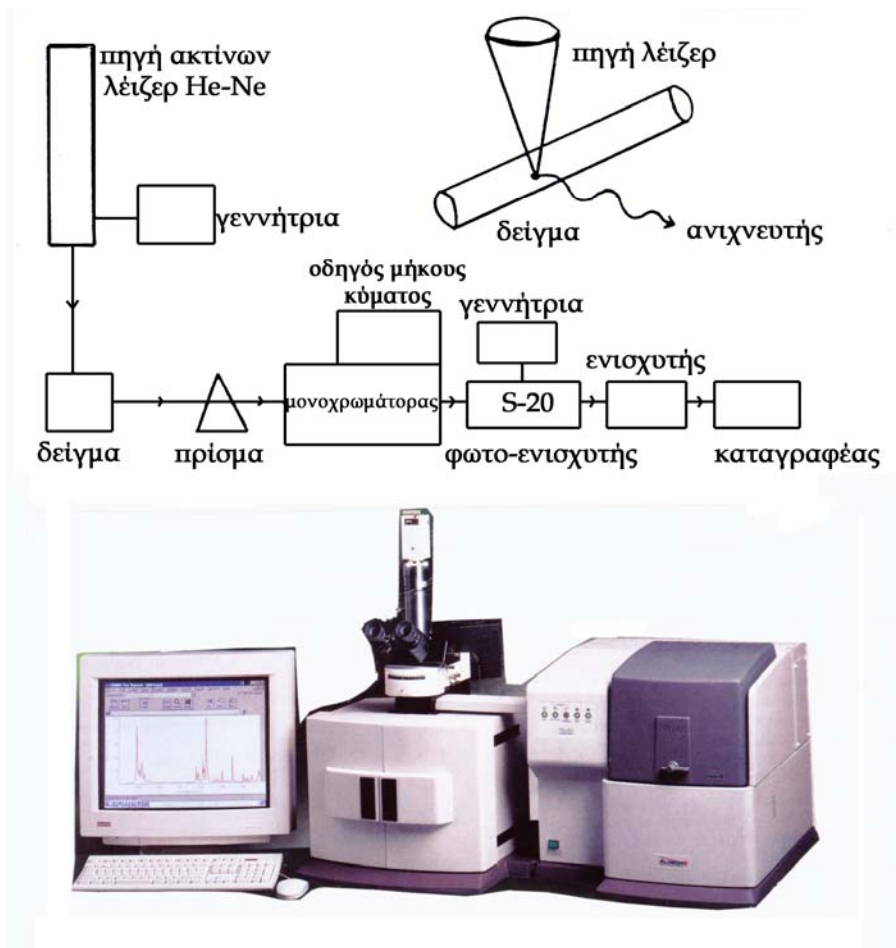
Στη δόνηση  $v_1$  (συμμετρική) δεν υπάρχει αλλαγή της διπολικής ροπής, άρα ανενεργός στο IR. Ωστόσο οι κατευθύνσεις των διπολικών ροπών μεταβάλλονται ανάλογα από την θέση του ηλεκτρονικού νέφους, αριστερά ή δεξιά του άνθρακα (ασύμμετρη τάση και κάμψη), στις  $v_2$ ,  $v_3$  και  $v_4$ , δηλαδή είναι ενεργές στο IR.

Η εικόνα είναι διαφορετική για το Raman. Στην  $v_1$  το σχήμα των ηλεκτρονικών νεφών είναι διαφορετικό και εξαρτάται από το κατά πόσο το μόριο έχει επεκταθεί ή συρρικνωθεί. Η  $v_1$  είναι ενεργός στο Raman. Στις δονήσεις  $v_2$ ,  $v_3$  και  $v_4$  τα σχήματα των ηλεκτρονικών νεφών είναι πανομοιότυπα πριν και μετά τις δονήσεις σε σχέση με το σημείο ισορροπίας. Οι δονήσεις αυτές είναι ανενεργές στο Raman.

Παρόμοιες καταστάσεις παρουσιάζουν και τα τετρατομικά μόρια, του τύπου  $AB_3$  με  $3N-6 = 6$  βασικές δονήσεις, αν και ο αριθμός των συχνοτήτων τους μειώνεται λόγω εκφυλισμού όταν υπάρχει κάποιο σημείο συμμετρίας.

### 13.3. Τεχνική Φασματοσκοπίας Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι κυρίως φασματοσκοπία εκπομπής και το φασματόμετρο που χρησιμοποιείται είναι σχεδόν παρόμοιο με αυτό της ορατής περιοχής του φωτός. Η βασική διαφορά βρίσκεται στην πηγή της ακτινοβολίας. Το διάγραμμα ενός τυπικού φασματομέτρου Raman και η εικόνα ενός μοντέρνου μηχανήματος στο Σχήμα 13.6.



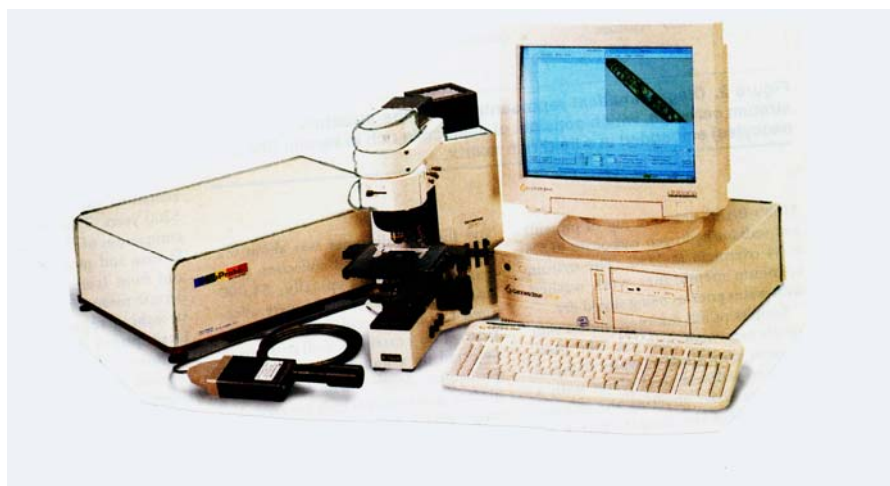
**Σχήμα 13.6.** Διαγραμματική παρουσίαση της διαμόρφωσης των συσκευών στο φασματοφωτόμετρο Raman. Φασματοφωτόμετρο Raman (Nicolet Almega dispersive Raman system) με ενσωματωμένο μικροσκόπιο και ισχυρές ακτίνες λέιζερ. Το σύστημα έχει και τράπεζα πληροφοριών για φάσματα Raman 15000 χημικών ενώσεων.

Σε παλαιότερες εποχές χρησιμοποιούνταν λάμπες υδραργύρου, αλλά σήμερα οι φθηνές πηγές ακτίνων λέιζερ προκάλεσαν ριζικές αλλαγές στη μέθοδο Raman. Οι πηγές ακτίνων λέιζερ δίνουν μια στενή, υψηλής ακρίβειας μονοχρωματική ακτίνα φωτός, που μπορεί να συγκεντρωθεί σε ένα μικρό δείγμα (~1 ml) και που περιέχει σχετικά μεγάλη ενέργεια, μέσα σε πολύ μικρή περιοχή συχνοτήτων. Παλαιότερα απαιτούνταν 10–20 ml δείγματος και η μέθοδος καταγραφής του φάσματος διαρκούσε αρκετό χρόνο. Η λάμπα υδραργύρου χρησιμοποιείται μόνο για αέρια δείγματα ουσιών. Το δείγμα της ουσίας διαλύεται σε κατάλληλο διαλύτη και τοποθετείται σε λεπτούς δειγματοληπτικούς σωλήνες που είναι σφραγισμένοι στο ένα άκρο. Η ακτινοβολία των ακτίνων λέιζερ προσπίπτει κατά μήκος του σωλήνα. Στερεές ουσίες υπό μορφή σκόνης ή σε διαφανή πλακίδια είναι επίσης κατάλληλες για μελέτη με ακτίνες λέιζερ.

Επίσης υπάρχουν και άλλα πλεονεκτήματα των ακτίνων λέιζερ, όπως ότι λειτουργούν σε χαμηλότερες συχνότητες και δεν προκαλούν φθορισμό του δείγματος. Με τον τρόπο αυτό η διάχυση Rayleigh περιορίζεται σημαντικά

και μπορεί κανείς να μελετήσει το φάσμα Raman μέχρι και την περιοχή των  $20\text{cm}^{-1}$  (περιοχή που είναι δύσκολο να μελετηθεί με τη φασματοσκοπία IR). Η ακτινοβολία που διαχέεται από το δείγμα κατευθύνεται με καθρέπτες σε ένα φασματόμετρο που λειτουργεί στην περιοχή του ορατού. Ο μονοχρωμάτορας αποτελείται από ένα πρίσμα χαλαζία ή φράγμα περίθλασης, όπως στο φασματόμετρο IR. Η ακτινοβολία, στην περίπτωση των λέιζερ ανιχνεύεται με ένα φωτοηλεκτρικό ανιχνευτή, του οποίου τα σήματα μετά από ενίσχυση καταγράφονται σε οθόνη Η/Υ όπου μπορούν να επεξεργασθούν, να ερμηνευθούν με σύγκριση (τράπεζα φασμάτων) και μετά να εκτυπωθούν

Με το φάσμα Raman λαμβάνονται σχεδόν οι ίδιες πληροφορίες για τη δομή των χημικών μορίων όπως και στις φασματοσκοπικές μεθόδους IR και μικροκυμάτων, με μόνο μειονέκτημα τη φτωχή διακριτική ικανότητα των φασματικών γραμμών. Τα φασματόμετρα Raman έχουν πολλές πρακτικές εφαρμογές σε τεχνολογικά εργαστήρια (πολυμερή, αρχαιολογία κ.λπ).



**Σχήμα 13.7.** Φασματόμετρο Raman. Holobrobe Research Raman Microscope (Kaiser Optical Systems, MI, USA). Φασματοφωτόμετρο με υψηλή διακριτική ικανότητα με ενσωματωμένο μικροσκόπιο και με πολλές πρακτικές εφαρμογές.



**Σχήμα 13.8.** Φασματόμετρο Raman και μικροσκόπιο. (Bruker, <http://www.brukeroptics.com/raman/images/ramanscopehead.jpg>).



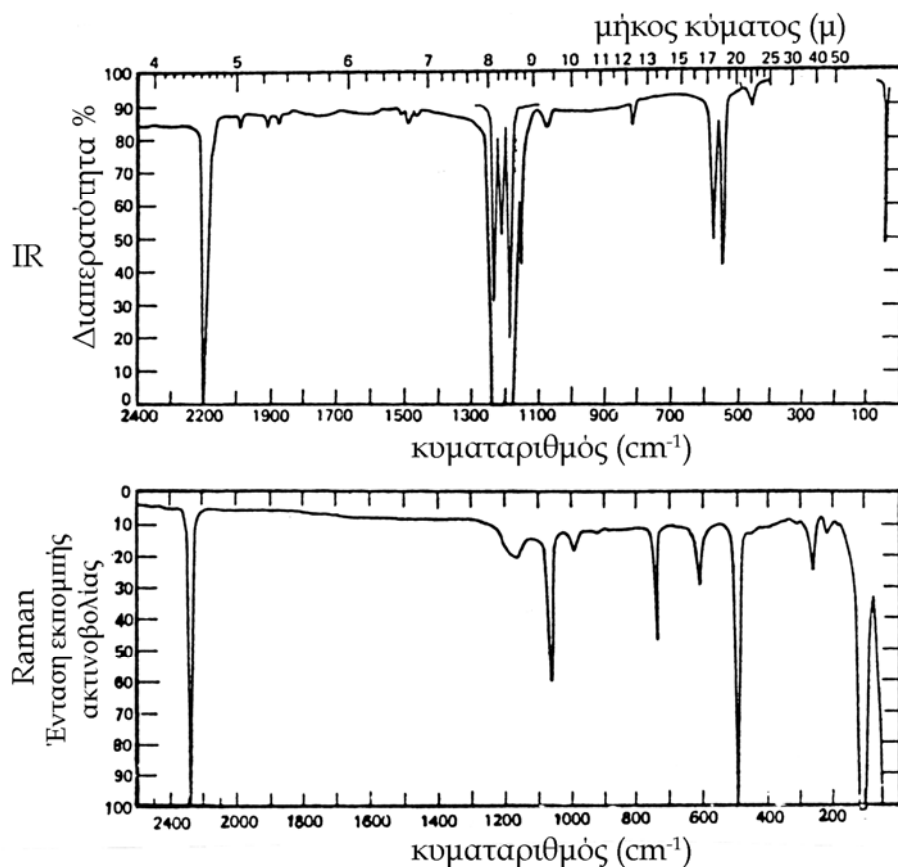


**Σχήμα 13.9.** Φασματόμετρο FT-Raman(RAMII, Bruker).  
([http://www.brukeroptics.com/raman/images/RAMII\\_VERTEX70\\_head2.jpg](http://www.brukeroptics.com/raman/images/RAMII_VERTEX70_head2.jpg)).



**Σχήμα 13.10.** Φασματόμετρο Raman.  
(<http://www.brukeroptics.com/raman/images/RFShead.jpg>).

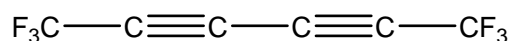
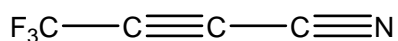
Με τα νεότερα φασματοφωτομετρα Raman η τεχνική βελτιώθηκε σημαντικά και η διακριτική ικανότητα είναι υψηλής στάθμης. Στα επόμενα σχήματα παρουσιάζονται παραδείγματα φασμάτων Raman ορισμένων οργανικών ενώσεων.



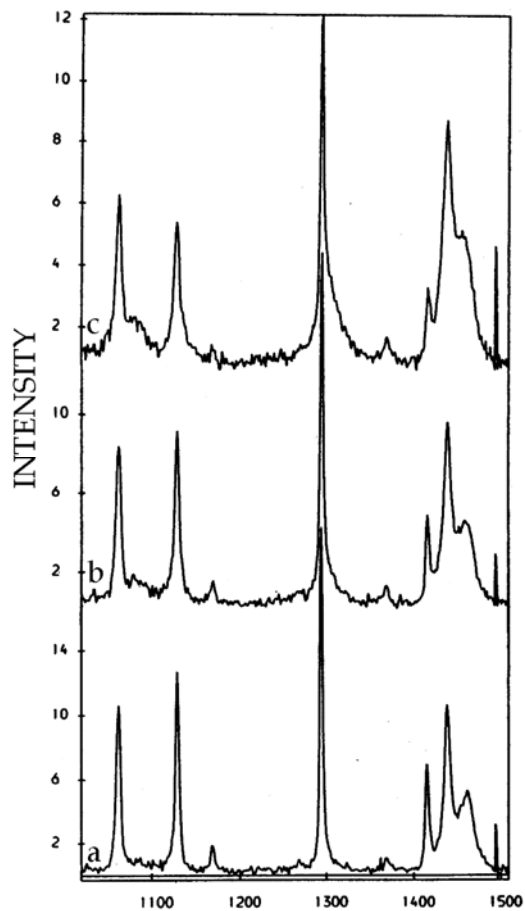
Σχήμα 13.11. Σύγκριση φασμάτων IR και Raman της ένωσης  $F_3C-C\equiv C-C\equiv C-CF_3$ .

Από τα φάσματα IR και Raman (σχήμα 13.11.), παρατηρείται ότι απουσιάζουν ισχυρές απορροφήσεις φασματικών γραμμών στην περιοχή 1300 μέχρι 2000  $cm^{-1}$ , καθώς και άνω των 2300  $cm^{-1}$ . Αυτό είναι μια ένδειξη ότι δεν υπάρχουν ομάδες CH, NH, C—O, —C—C—, κ.λπ. Με μόνη εξαίρεση την ταινία 1180  $cm^{-1}$ , το φάσμα Raman δεν παρουσιάζει κοινές φασματικές γραμμές με το φάσμα IR. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι το μόριο που μελετάται είναι απλό και συμμετρικό. Υπάρχει όμως η ισχυρή απορρόφηση IR στα 2200  $cm^{-1}$  και η ισχυρή Raman στα 2240  $cm^{-1}$ , ένδειξη για την ύπαρξη τριπλού δεσμού. Αφού όμως υπάρχουν δύο ταινίες απορρόφησης, σημαίνει ότι έχουν τουλάχιστον δύο συζυγικούς τριπλούς δεσμούς. Η ισχυρή απορρόφηση στα 1200  $cm^{-1}$  (IR) είναι ένδειξη για φθορο-υδρογονάνθρακα. Αιθέρες και εστέρες εμφανίζουν απορροφήσεις στην περιοχή αυτή, αλλά εάν δεν υπάρχει ισχυρή απορρόφηση Raman στα 940  $cm^{-1}$  (μαζί με την απουσία της απορρόφησης για CH) καθιστά την υπόθεση αδύνατη.

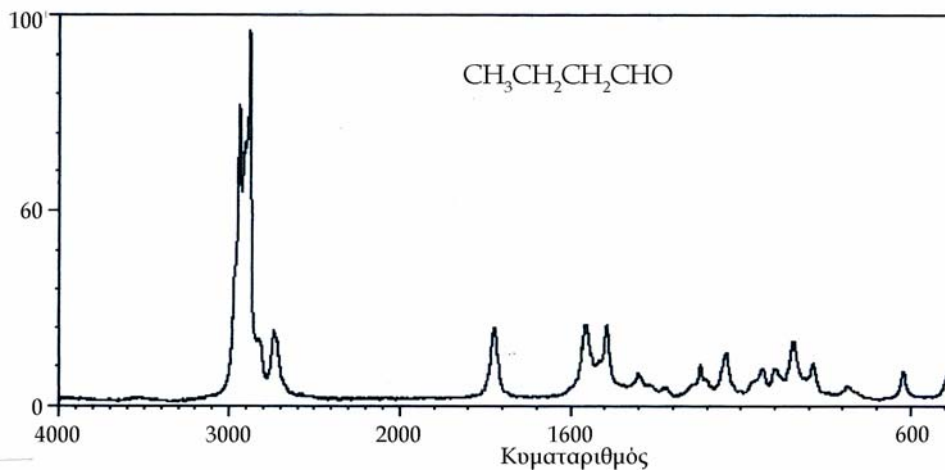
Η σύνθετη μορφή της ταινίας IR στα 1200  $cm^{-1}$  υποδεικνύει ότι το φθόριο είναι της μορφής  $CF_2$  ή  $CF_3$ . Οι πιθανές δομές είναι :



Η παρουσία αζώτου πιστοποιείται με στοιχειακή ποιοτική ανάλυση, σε περίπτωση απουσίας αζώτου η δεύτερη δομή είναι η ζητούμενη.

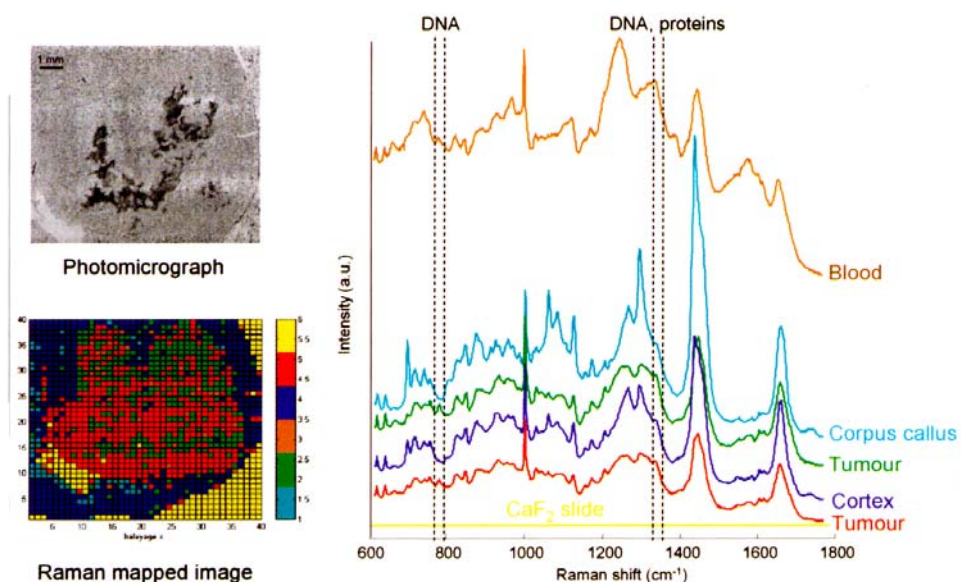


**Σχήμα 13.12.** Φάσματα FT-Raman για δείγματα πολυαιθυλενίου χρησιμοποιώντας τη συχνότητα 1064 nm για ενεργοποίηση. (a) υψηλής πυκνότητας πολυαιθλένιο, (b) χαμηλής πυκνότητας πολυαιθλένιο, (c) πολύ χαμηλής πυκνότητας πολυαιθλένιο.



**Σχήμα 13.13.** Φάσμα Raman της βουτυραλδεΐδης,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ .

Οι τεχνικές φασματοσκοπίας Raman έχουν σημαντικές εφαρμογές σε πολλούς κλάδους της επιστήμης. Βιοχημικές μεταβολές μπορούν να μελετηθούν με την μικροσκοπική εικονοποίηση φασμάτων. Με τη φασματοσκοπία Raman εξετάζονται οι αλληλεπιδράσεις των δονήσεων δεσμών με το φως (λείζερ) και παρέχονται χρήσιμες πληροφορίες για το ενδο-περιβάλλον σύνθετων συστημάτων. Οι πληροφορίες αυτές εικονοποιούνται και καθίσταται πιο εύκολη η μελέτη τους.



**Σχήμα 13.14.** Εξειδικευμένες τεχνικές φασματοσκοπίας Raman. Φωτομικρογραφία και εικόνα Raman ιστών του εγκεφάλου ποντικού (οι έγχρωμες περιοχές αντιπροσωπεύουν το φάσμα offset Raman που παρουσιάζεται στα δεξιά).

**Πίνακας 13.1.** Χαρακτηριστικές απορροφήσεις Raman για διάφορες ομάδες οργανικών ενώσεων.

Κυματριθμοί (cm <sup>-1</sup> )	Είδος δόνησης	Ομάδα οργανικών ενώσεων ή/και οργανικών μορίων
3380 – 3340	δεσμική OH δόνηση τάσης	αλειφατικές αλκοόλες
3335 – 3300	≡ CH δόνηση τάσης	αλκυλο ακετυλένια
3310 – 3290	δεσμική NH δόνηση τάσης	δευτεροταγή αμίδια
3175 – 3154	δεσμική NH δόνηση τάσης	πυραζόλες
3103	αντισυμμετρική =CH <sub>2</sub> δόνηση τάσης	αιθυλένιο (αέριο)
3100 – 3000	αρωματική CH δόνηση τάσης	παράγωγα βενζολίου
2990 – 2980	συμμετρική =CH <sub>2</sub> δόνηση τάσης	C=CH <sub>2</sub> παράγωγα
2884 – 2883	συμμετρική CH <sub>3</sub>	κανονικά αλκάνια
2251 – 2232	C≡N δόνηση τάσης	αλειφατικά νιτρίλια

1974	$C \equiv C$ δόνηση τάσης	ακετυλένιο (αέριο)
1870 - 1840	συμμετρική $C=O$ δόνηση τάσης	5-μελείς κυκλικοί ανυδρίτες
1740 - 1720	$C=O$ δόνηση τάσης	αλειφατικές αλδεΐδες
1689 - 1644	$C=C$ δόνηση τάσης	μονοφθοροαλκένια
1665 - 1650	$C=N$ δόνηση τάσης	σεμικαρβαζόνες (στερεά)
1654 - 1649	συμμετρική $C-O$ δόνηση τάσης (κυκλικό διμερές)	καρβοξυλικά οξέα
1614	$C=C$ δόνηση τάσης	κυκλοπεντένιο
1560 - 1550	αντισυμμετρική $NO_2$ δόνηση τάσης	πρωτοταγή νιτρο αλκάνια
1415 - 1385	δόνηση τάσης δακτυλίου	ανθρακένια
1385 - 1368	$CH_3$ συμμετρική δόνηση στρέβλωσης	κανονικά αλκάνια
1310 - 1175	$CH_2$ δόνηση στρέβλωσης και κλυδωνισμού	κανονικά αλκάνια
1230 - 1200	δόνηση δακτυλίου	p-υποκατεστημένα παράγωγα βενζολίου
1060 - 1020	δόνηση δακτυλίου	ο-διυποκατεστημένα παράγωγα βενζολίου
1030 - 1015	εντός επιπέδου $CH$ παραμόρφωση	μονοϋποκατεστημένα βενζόλια
933	δόνηση δακτυλίου	αλκυλο κυκλοβουτάνια
930 - 830	συμμετρική $C-O-C$ δόνηση τάσης	αλειφατικοί αιθέρες
905 - 837	$C-C$ δόνηση τάσης ανθρακικού σκελετού	κ-αλκάνια
877	$O-O$ δόνηση τάσης	υπεροξείδιο του υδρογόνου
830 - 720	δόνηση δακτυλίου	πάρα - υποκατεστημένα βενζόλια
760 - 730	$C_4O$ δόνηση τάσης σκελετού	τριτοταγείς αλκοόλες
709	$C-Cl$ δόνηση τάσης	$CH_3Cl$
655 - 640	$C-Br$ δόνηση τάσης	πρωτοταγή βρωμο αλκάνια
630 - 615	παραμόρφωση δακτυλίου	μονοϋποκατεστημένα βενζόλια
525 - 510	$SS$ δόνηση τάσης	διαλκυλο τρισουλφίδια
495 - 485	$C-I$ δόνηση τάσης	τριτοταγή ιωδο αλκάνια
355 - 335	παραμόρφωση σκελετού	μονο αλκυλο ακετυλένια
267	συμμετρική $CBr_4$ δόνηση τάσης	$CBr_4$ (σε διάλυμα)
200 - 160	παραμόρφωση σκελετού	αλειφατικά νιτρίλια

### 13.4. Βιβλιογραφία: Φασματοσκοπία Raman

1. Szymanski HA (ed). Raman Spectroscopy: Theory and Practice, Plenum Press, New York, vol I, 1967, vol II, 1970.
2. Gilson TR, Hendra PJ. Laser Spectroscopy. Wiley-Interscience, New York, 1970.
3. Loader A. Basic Laser Spectroscopy. Heyden, London, 1970.
4. Tobin MC. Laser Raman Spectroscopy. Wiley-Interscience, New York, 1971.
5. Konigstein JA. Introduction to the theory of Raman effect. Reidel D, Dodrecht-Holland, 1972.
6. Anderson A (ed). The Raman effect: Theory (vol I), Applications (vol 2). Marcel Dekker, New York, 1971, 1973.
7. Demtröder W. Laser Spectroscopy. Springer-Verlag, Berlin, 1973.
8. Freeman SK. Applications of Laser Raman Spectroscopy. John Wiley and Sons, New York, 1974.
9. Colthup NC, Daly LH, Wiberley SE. Introduction to IR and Raman Spectroscopies. Academic Press, New York, 1975 (2<sup>nd</sup> ed).
10. Dollish FR, et al. Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds. John Wiley and Sons, London, 1974.
11. Grasseli JG, et al. Chemical Applications of Raman Spectroscopy. John Wiley and Sons, New York, 1981.
12. Strommen DP, Nakamoto K. Laboratory Raman Spectroscopy. Wiley and Sons, Chichester, 1985.
13. Baranska H, Labudzinska A, Terpinski J. Laser Raman Spectroscopy: Analytical Applications. John Wiley and Sons, New York, 1987.
14. Spiro TG (ed). Biological Applications of Raman Spectroscopy. John Wiley and Sons, New York, 1987.
15. Clark RJH, Long DA (eds). International Conference on Raman Spectroscopy. John Wiley and Sons, Chichester, 1988.
16. Pelletier MJ. Analytical Applications of Raman Spectroscopy. Blackwell, Oxford, 1999.
17. McCreery RL. Raman] Spectroscopy for Chemical Analysis. Wiley-Interscience, New York, 2000.
18. Gremlich HU, Yan B. Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Materials. Marcel Dekker, New York, 2000.
19. Lewis IR, Edwards HGM (eds). Handbook of Raman Spectroscopy, Marcel Dekker, New York, 2001.
20. Mayo DW. Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra. Wiley-Interscience, New York, 2004.
21. Smith E. Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach. John Wiley and Sons, Sussex, 2005.
22. Edwards HGM, Chalmers JM (eds). Raman Spectroscopy in Archaeology & Art History. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟΤΕΤΑΡΤΟ

## ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ

### 14.1. Εισαγωγή στη Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού

Η φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) ή Συντονισμού Ηλεκτρονικού Spin (Electron Spin Resonance, ESR), είναι παρόμοια με τη φασματοσκοπία NMR, αλλά το φάσμα στην περίπτωση της ESR παράγεται από το συντονισμό του ηλεκτρονικού spin μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο με την επίδραση ακτινοβολίας μικροκυμάτων. Με τη βοήθεια της τεχνικής Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (ΗΠΣ) παρατηρούμε τις μεταβάσεις μεταξύ των διαφόρων κβαντικών ενεργειακών καταστάσεων της μαγνητικής ροπής ενός ασύζευκτου ηλεκτρονικού spin ( $\uparrow$ ) μέσα σε ένα εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

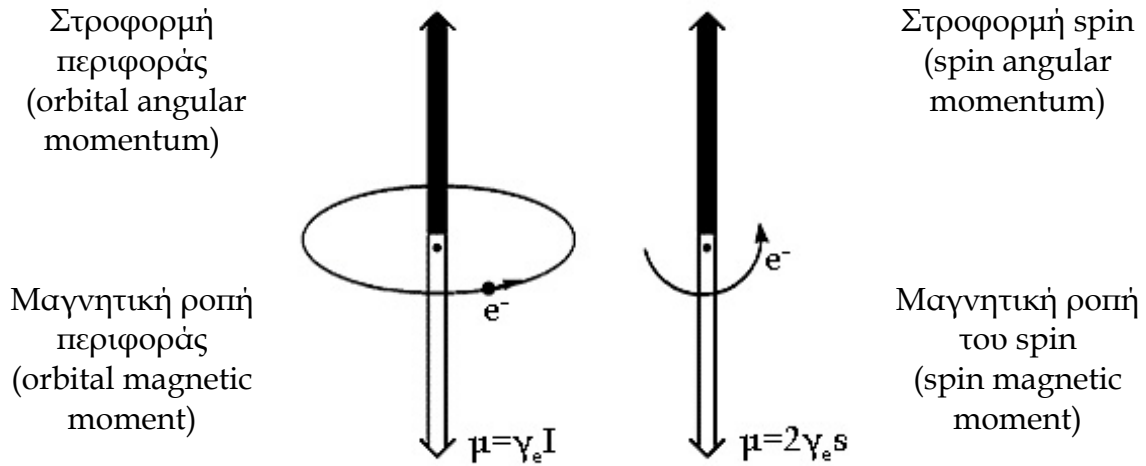
**Παραμαγνητισμός:** κάθε φορτισμένο σωματίδιο που περιφέρεται γύρω από τον εαυτό του ή περιστρέφεται γύρω από ένα κεντρικό σημείο συμπεριφέρεται ως ένας μικροσκοπικός μαγνήτης με τους πόλους του κατά μήκος του άξονα περιστροφής του. Το ίδιο συμβαίνει και με τα ηλεκτρόνια, στα άτομα ή τα μόρια, που δρουν ως μαγνητικά δίπολα. Γενικά, τα σταθερά μόρια δεν είναι παραμαγνητικά γιατί τα ηλεκτρόνια τους συνδυάζονται σε ομάδες ή ζευγαρώνουν (paired) ( $\downarrow\uparrow$ ) με αντίθετα spin και τα μαγνητικά τους δίπολα αλληλοαναιρούνται. Μόνο όταν το μόριο περιέχει περιττό αριθμό ηλεκτρονίων, π.χ. NO και NO<sub>2</sub>, ή όταν στην θεμελιώδη κατάσταση το μόριο περιλαμβάνει δύο ηλεκτρόνια με παράλληλα spin ( $\uparrow\uparrow$ ), π.χ. το O<sub>2</sub>, τότε εμφανίζεται μαγνητική ροπή, το μόριο καλείται **παραμαγνητικό** και τις ιδιότητες των παραμαγνητικών μορίων μπορεί κανείς να τις μελετήσει με τη φασματοσκοπία ΗΠΣ.

Ασύζευκτα ηλεκτρόνια παρουσιάζουν διάφορες χημικές ενώσεις σε φυσική κατάσταση ή όταν παρασκευάζονται τεχνητά υπό ορισμένες συνθήκες. Εκτός από τα NO, NO<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>, παραμαγνητικές ιδιότητες παρουσιάζουν τα ιόντα (μετάλλων) στοιχείων μετάπτωσης και τα σύμπλοκά τους, Fe<sup>3+</sup>, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, καθώς και οι **ελεύθερες ρίζες** (free radicals) που σχηματίζονται ως ενδιάμεσες ενώσεις (ασταθείς) χημικών αντιδράσεων ή κατά την ακτινοβολία μορίων με UV, ακτίνες-X και υποατομικά σωματίδια.

Η ΗΠΣ χρησιμοποιεί σχετικά μικρούς μαγνήτες, από ό,τι η φασματοσκοπία NMR όπου οι πυρήνες είναι βαρύτεροι, συνήθως ισχύος 0,3 Tesla και ακτινοβολία της περιοχής των μικροκυμάτων, περιοχή όπου επιτυγχάνεται ο συντονισμός του ηλεκτρονικού spin.

## 14.2. Συντονισμός Ηλεκτρονικής Αυτοστροφορμής (Spin)

Το ηλεκτρόνιο περιστρέφεται γύρω από το κέντρο της μάζας του, δηλαδή παρουσιάζει στροφορμή του spin (spin angular momentum) μέσω δε αυτής της ορμής, μαγνητική ροπή του spin.



Σχήμα 14.1. Στροφορμή και μαγνητική ροπή ηλεκτρονίου από αυτοπεριφορά και spin.

Σύμφωνα με τη θεωρία της κβαντομηχανικής, το spin του ηλεκτρονίου μπορεί να πάρει δύο προσανατολισμούς,  $\alpha$  και  $\beta$ , σε σχέση με μια επιλεγμένη κατεύθυνση. Οι δύο αυτοί προσανατολισμοί αφορούν τα ανύσματα στροφορμής του  $m_s \hbar$  ( $\hbar = h/2\pi$ ), όπου  $m_s = \pm 1/2$ . Αυτό σημαίνει ότι η μαγνητική ροπή του spin (αυτοστροφορμή) μπορεί να πάρει μόνο δύο προσανατολισμούς σε σχέση με ένα εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

**Φαινόμενο Zeeman:** Σύμφωνα με το φαινόμενο αυτό η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο περιορίζεται σε δύο μόνο τιμές, που αναλογούν στους δύο προσανατολισμούς. Οι ενέργειες αυτές είναι:

$$E_{m_s} = 2\mu_B m_s B$$

όπου  $m_s = \pm 1/2$  είναι ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός ηλεκτρονικού spin (magnetic quantum number of electron spin) και  $B$  είναι το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο (σε προηγούμενα κεφάλαια το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο συμβολίζονταν με  $H$ ) και  $\mu_B$  είναι η σταθερά Bohr magneton  $e\hbar/2m_e$  ( $m_e$  είναι η μάζα ηλεκτρονίου).

Το φαινόμενο Zeeman είναι ανάγκη να μελετηθεί πιο διεξοδικά. Από τη στιγμή που οι στροφορμές του ηλεκτρονίου, λόγω περιφοράς και spin, συνοδεύονται από αντίστοιχες μαγνητικές ροπές, αναμένεται ότι η εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου θα μεταβάλλει το φάσμα του ατόμου. Η στροφορμή λόγω περιφοράς ενός ηλεκτρονίου (κατά τον άξονα-z) έχει τιμές  $m\hbar$ .



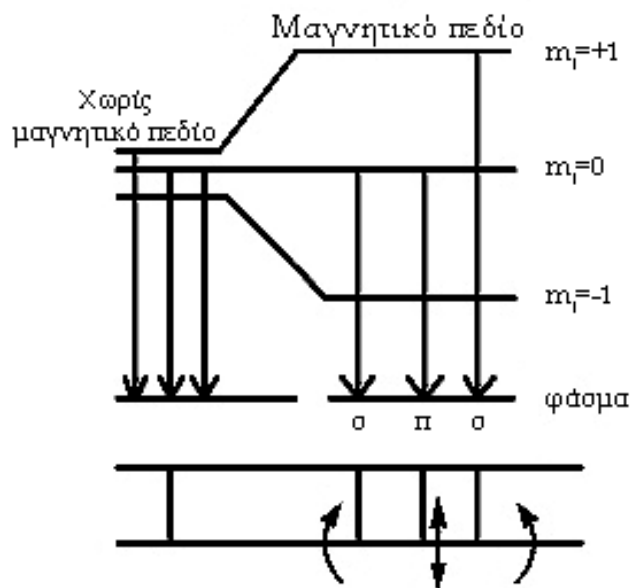
Η μαγνητική ροπή μπορεί να γραφεί ως  $\mu_z = \gamma_e m_e \hbar$ , όπου  $\gamma_e$  είναι το **γυρομαγνητικό πηλίκο του ηλεκτρονίου**  $\left(\gamma_e = -\frac{e}{2m_e}\right)$ . Το αρνητικό πρόσημο είναι το αρνητικό φορτίο του ηλεκτρονίου, ενώ συγχρόνως υπογραμμίζει ότι η μαγνητική ροπή είναι αντίθετης κατεύθυνσης (αντιπαράλληλης) του ανύσματος της στροφορμής. Επίσης, ο συνδυασμός  $e/2m_e$  και  $\hbar/2\pi$  δίνει  $\mu_B = e\hbar/2m_e$  με θετικό πρόσημο, που είναι όπως φαίνεται το Bohr magneton. Το τμήμα της μαγνητικής ροπής, κατά τον άξονα-z, γράφεται:

$$\mu_z = \gamma_e m_e \hbar = -(e\hbar/2m_e)m_l = -\mu_B m_l \quad (14.1)$$

Εάν εφαρμοσθεί μαγνητικό πεδίο  $B$  ( $B = H_z$ ) κατά τον άξονα-z, τότε η ενέργεια της στροφορμής γίνεται  $-\mu_z B$  (αυτό είναι αποτέλεσμα της βασικής θεωρίας του μαγνητισμού). Έτσι ένα ηλεκτρόνιο με κβαντικό αριθμό  $m_l$  (τροχιακός κβαντικός αριθμός) έχει ενέργεια:

$$E = -\mu_z B = \mu_B m_l B \quad (14.2)$$

Για την περίπτωση ενός p-ηλεκτρονίου με  $l=1$ , ο  $m_l$  μπορεί να πάρει τις τιμές +1, 0, -1. Ηλεκτρόνια σε αυτές τις τροχιές έχουν την ίδια ενέργεια, απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, όταν όμως εφαρμοσθεί μαγνητικό πεδίο, ο “εκφυλισμός” καταργείται και ένα ηλεκτρόνιο με  $m_l = 1$  ανέρχεται ενεργειακά κατά το μέγεθός  $\mu_B B$ , αυτό με τιμή  $m_l = 0$  παραμένει στο ίδιο επίπεδο και ένα τρίτο με  $m_l = -1$  κατέρχεται ενεργειακά κατά  $-\mu_B B$ . Το φαινόμενο Zeeman είναι ότι ο παρατηρητής βλέπει τρεις γραμμές αντί για μία. Το φαινόμενο αυτό καλείται **κανονικό φαινόμενο Zeeman** (normal) και ο διαχωρισμός των φασματικών γραμμών είναι πολύ μικρός (της τάξης  $\sim 1\text{cm}^{-1}$ ). Ωστόσο, πιο συχνό είναι το **ανώμαλο φαινόμενο Zeeman** (anomalous) όπου αντί τριών γραμμών εμφανίζονται περισσότερες, λόγω της επίδρασης του ηλεκτρονικού spin. Η μαγνητική ροπή του ηλεκτρονίου δεν είναι  $\gamma_e m_e \hbar$ , αλλά  $2\gamma_e m_e \hbar$  λόγω του ηλεκτρονικού spin, που προστίθεται στη μαγνητική ροπή λόγω περιφοράς. Η τιμή με το 2 είναι αποτέλεσμα της σωστής επίλυσης του μαθηματικού προβλήματος, λαμβάνοντας υπόψη τη θεωρία της σχετικότητας. Η ακριβής τιμή είναι 2.002319 και καλείται  $g_e$  (g-factor,  $g = \text{spectroscopic splitting factor}$ , **φασματοσκοπικός συντελεστής διάσπασης**) συντελεστής διάσπασης Landé (Landé splitting factor).



**Σχήμα 14.2.** Ενεργειακά επίπεδα ενός  $p$ -ηλεκτρονίου με  $l=1$  και τιμές  $m_l=+1$ ,  $m_l=0$  και  $m_l=-1$ .

Εάν αντικατασταθούν οι δύο ενεργειακές καταστάσεις του ηλεκτρονίου  $E_{1/2}$  και  $E_{-1/2}$  οι εξισώσεις θα γίνουν:

$$E_{1/2} = 2\mu_B B \quad \text{και} \quad E_{-1/2} = 2\mu_B (-1/2)B$$

δηλαδή  $E_{1/2} = \mu_B B$  και  $E_{-1/2} = -\mu_B B$ . Η διαφορά ενέργειας για τις δύο καταστάσεις του spin είναι:

$$\Delta E = E_{1/2} - E_{-1/2} = 2\mu_B B \quad (14.3)$$

Εάν το δείγμα βαπτισθεί σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας  $\nu$ , τότε τα ασύζευκτα ηλεκτρονικά spin του δείγματος έχουν ενεργειακά επίπεδα που μπορούν να συντονισθούν με την ακτινοβολία (όταν το μαγνητικό πεδίο είναι  $B$ ), με την εξίσωση:

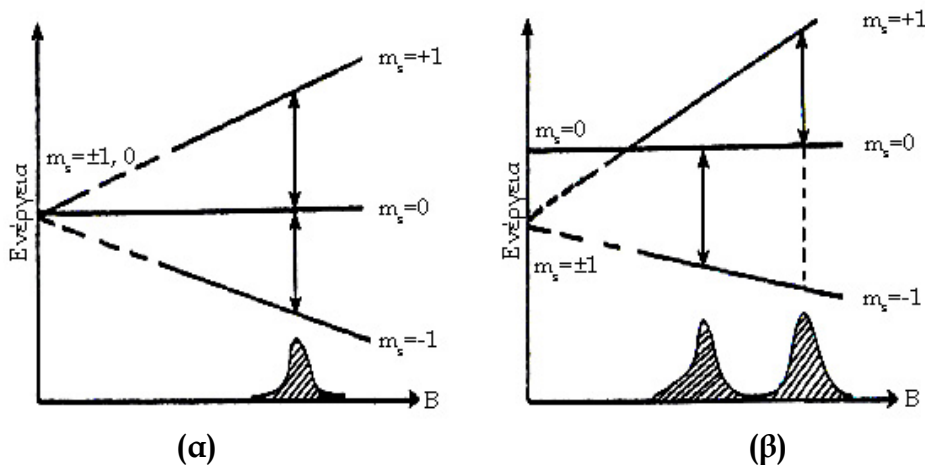
$$\Delta E = h\nu = 2\mu_B B \quad (14.4)$$

Στην ιδανική αυτή περίπτωση, τα ενεργειακά επίπεδα του ηλεκτρονικού spin βρίσκονται σε συντονισμό με την ακτινοβολία και τα ηλεκτρόνια απορροφούν ενέργεια από το περιβάλλον. Στην περίπτωση του συντονισμού, παρατηρείται ισχυρή απορρόφηση και τα spin των ηλεκτρονίων προτρέπονται να μεταβούν από τις ενεργειακές καταστάσεις ( $\beta$ ) στις ( $\alpha$ ). Η τεχνική λοιπόν του ΗΠΣ είναι η μελέτη του συντονισμού μορίων με ασύζευκτα ηλεκτρονικά spin σε σταθερή τιμή συχνότητας ακτινοβολίας, μεταβάλλοντας το μαγνητικό πεδίο.

### 14.3. Λεπτή και Υπέρλεπτη Υφή των Φασματικών Γραμμών στα Φάσματα ΗΠΣ

Η φασματοσκοπία ΗΠΣ παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον λόγω της λεπτής και υπέρλεπτης υφής των φασματικών γραμμών. Η λεπτή υφή είναι η κατάτμηση του φάσματος σε μεγάλο αριθμό γραμμών με κέντρο τη θέση της μοναδικής συχνότητας που αναφέρθηκε προηγούμενα. Η λεπτή υφή είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του spin ενός ηλεκτρονίου με το spin άλλου ηλεκτρονίου στο ίδιο μόριο ή ιόν με δύο παράλληλα ( $\uparrow\uparrow$ ) ασύζευκτα ηλεκτρόνια (κυρίως κρυσταλλικές ενώσεις), ενώ η υπέρλεπτη υφή είναι αποτέλεσμα της σύζευξης (coupling) του ασύζευκτου ηλεκτρονικού spin με γειτονικά spin πυρήνων, με τον ίδιο τρόπο που παρατηρείται και στον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό (NMR).

Σε περιπτώσεις όπου δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια συνυπάρχουν σε ένα άτομο, έχουν δηλαδή παράλληλα spin ( $\uparrow\uparrow$ ), τότε υπάρχουν αλληλεπιδράσεις των δύο spin και ο αριθμός των φασματικών γραμμών αυξάνεται. Το ολικό spin  $S$ , για δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια σε ένα μοριακό τροχιακό είναι:  $1/2+1/2 = 1$  (δηλαδή, τα δύο ηλεκτρόνια φαίνονται να έχουν στροφορμή spin μόνο όταν οι δύο ροπές μπορούν να προστεθούν). Οι τρεις πιθανοί προσανατολισμοί αντιστοιχούν στις τρεις κβαντικές καταστάσεις (ή κβαντικοί αριθμοί του spin),  $m_s = +1, 0, -1$ . Όταν εφαρμοσθεί μαγνητικό πεδίο  $B$ , τότε τα ενεργειακά επίπεδα διαχωρίζονται με αυξανόμενο το  $B$ , ενώ το  $m_s=0$  επίπεδο παραμένει αμετάβλητο. Κανονικές μεταβάσεις συμβαίνουν σε συχνότητες μεταξύ  $+1$  και  $0$  ή  $0$  και  $-1$  επίπεδα, δηλαδή  $\Delta m_s = 1$ , αλλά επειδή οι μεταβάσεις συμβαίνουν για την ίδια τιμή  $B$ , παρατηρείται μόνο μία απορρόφηση. Στο Σχήμα 14.3 φαίνονται οι ενεργειακές μεταβάσεις μεταξύ των επιπέδων.

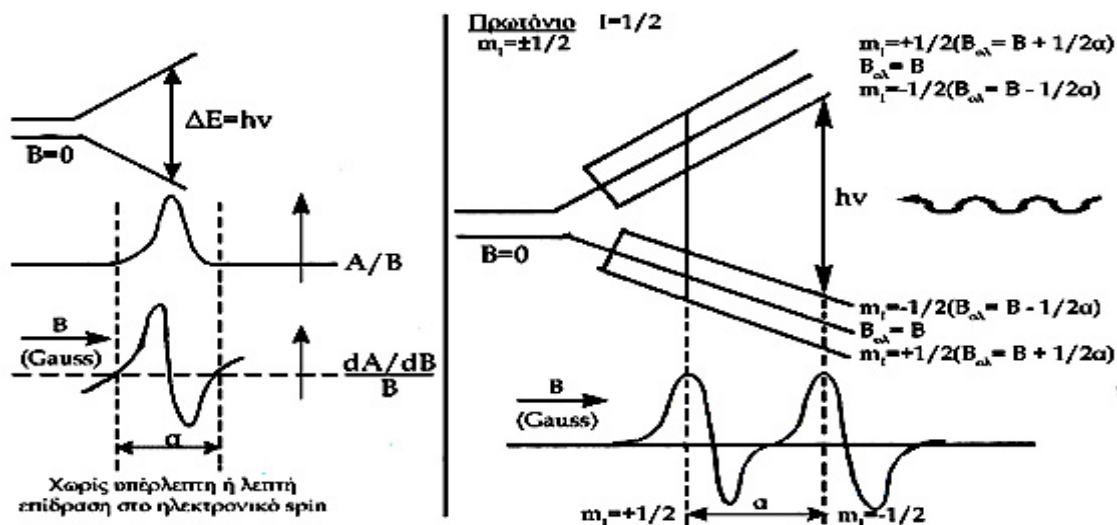


**Σχήμα 14.3.** (α) Ηλεκτρονική κατανομή μαγνητικών ενεργειακών επιπέδων με αυξανόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο  $B$ , (β) Ηλεκτρονική κατανομή και με την ύπαρξη εσωτερικού (κρυσταλλικού) ηλεκτρικού πεδίου.

Ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις υπάρχει ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο (ιδιαίτερα σε κρυστάλλους) που επηρεάζει τη μετατόπιση του επιπέδου  $m_s = 0$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 14.3 (β). Ο κανόνας  $\Delta m_s = \pm 1$  εφαρμόζεται, οι μεταβάσεις όμως  $+1$  και  $-1$  γίνονται σε διαφορετικές τιμές του  $B$  και λαμβάνονται δύο, αντί μίας, απορροφήσεις. Το φαινόμενο αυτό της κατάτμησης των φασματικών γραμμών καλείται **φαινόμενο μηδενικού-πεδίου ή κρυσταλλικού-πεδίου** (zero-field ή crystal-field effect) και είναι αρκετά σημαντικό σε πολλές οργανικές ενώσεις στα φάσμα ΗΠΣ.

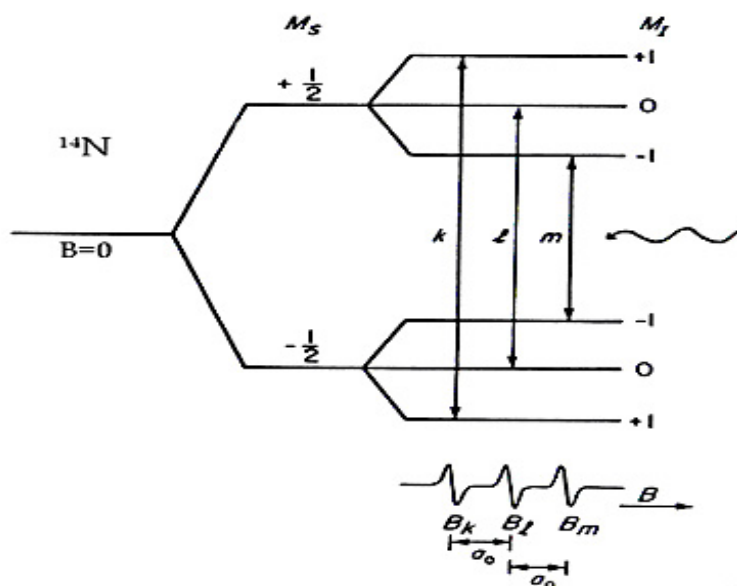
Επίσης το φαινόμενο παράγει ανισοτροπία, που μετράται ως η διαφορά γωνίας μεταξύ της κατεύθυνσης του  $B$  σε σχέση με τον άξονα του κρυστάλλου του δείγματος. Ανάλογα με την γωνία υπάρχουν διαφορετικές επιδράσεις του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και των ηλεκτρονικών spin. Η λεπτή υφή του φάσματος ΗΠΣ εξαρτάται από το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και την γωνία  $B$  ως προς τον κρυσταλλικό άξονα.

Στην περίπτωση ενός **πρωτονίου** ( $m_I = \pm 1/2$ ), σε μια ελεύθερη ρίζα, η μικρή μαγνητική ροπή του πρωτονίου έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα ασθενές μαγνητικό πεδίο στο άμεσο περιβάλλον του. Όταν πλησιάσει ένα ηλεκτρόνιο, το ηλεκτρονικό του spin υπόκειται την επίδραση του μαγνητικού πεδίου του πρωτονίου, εκτός από το εξωτερικό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Το ολικό μαγνητικό πεδίο θα είναι:  $B_{oI} = B + a_{m_I}$ , όπου  $a$  είναι μια **σταθερά υπέρλεπτης σύζευξης** (hyperfine coupling constant). Εάν αντικατασταθεί ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin με τις δύο τιμές του  $m_I = \pm 1/2$  στην εξίσωση, τότε θα γίνει:  $B_{oI} = B + 1/2a$  και  $B_{oI} = B - 1/2a$ . Τα μισά μόρια του δείγματος έχουν πρωτόνια με  $m_I = +1/2$  και τα άλλα μισά με  $m_I = -1/2$ . Άρα τα μισά θα συντονίζονται, μετά την εφαρμογή του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, για  $h\nu = 2\mu_B(B + 1/2a)$  και τα άλλα μισά για  $h\nu = 2\mu_B(B - 1/2a)$ . Έτσι, αντί μιας φασματικής γραμμής, το φάσμα θα παρουσιάζει δύο γραμμές που θα διαχωρίζονται από μαγνητικό πεδίο μεγέθους  $a$  (σε Gauss) σε ίσες αποστάσεις και από τις δύο πλευρές, με κέντρο την αρχική συχνότητα συντονισμού του ηλεκτρονικού spin, και κάθε μία στο μισό της ολικής έντασης.



Σχήμα 14.4. Κατάτμηση του σήματος ΗΠΣ από την υπέρλεπτη επίδραση μεταξύ ασύζευκτου ηλεκτρονικού spin και πρωτονίου [A: ένταση απορρόφησης, B: μαγνητικό πεδίο, a: σταθερά υπέρλεπτης διάσπασης (hyperfine splitting constant)].

Ένα άλλο παράδειγμα είναι η σύζευξη με τον πυρήνα  $^{14}\text{N}$  που έχει spin  $I = 1$ , μαγνητικούς κβαντικούς αριθμούς spin  $+1, 0, -1$ . τότε στην περίπτωση αυτή η υπέρλεπτη υφή του φάσματος θα είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του πυρήνα  $^{14}\text{N}$  με το spin του ηλεκτρονίου. Στο Σχήμα 14.5 φαίνονται οι τρεις φασματικές γραμμές σε ίσες αποστάσεις μεταξύ τους και της αυτής έντασης, που είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα των ελευθέρων ριζών με το μονήρες ασύζευκτο ηλεκτρόνιο πάνω στο άζωτο.



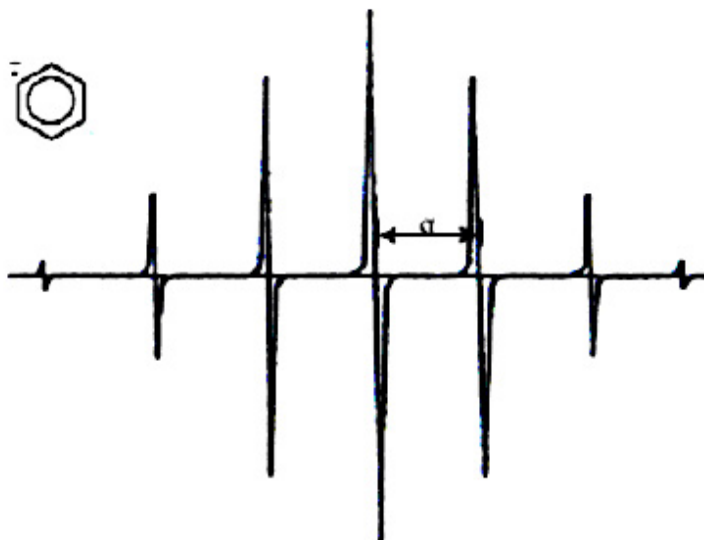
Σχήμα 14.5. Υπέρλεπτη υφή φάσματος από τη σύζευξη  $^{14}\text{N}$  ( $I=1$ ) και ασύζευκτου ηλεκτρονίου.

Όταν υπάρχουν αρκετοί μαγνητικοί πυρήνες στο μόριο (π.χ. ελεύθερη ρίζα), τότε κάθε ένας θα συνεισφέρει στην υπέρλεπτη υφή του φάσματος. Εάν για παράδειγμα, υπάρχουν δύο πρωτόνια τότε το φάσμα κατατέμενεται σε 4 γραμμές. Επίσης η σταθερά υπέρλεπτης σύζευξης,  $a$ , μπορεί να διαφέρει για ισότιμα πρωτόνια ή πυρήνες άλλων στοιχείων. Στην περίπτωση της ελεύθερης ρίζας  $\bullet\text{CH}_2\text{CH}_3$ , τα δύο πρωτόνια ( $-\text{CH}_2$ ) είναι ισότιμα και  $a_1 = a_2$ , έτσι και οι φασματικές γραμμές από 4 γίνονται 3 με εντάσεις  $1:2:1$ .

Ο γενικός κανόνας είναι: ελεύθερη ρίζα που περιέχει  $N$  ισότιμα πρωτόνια, τότε το φάσμα κατατέμενεται σε  $N+1$  γραμμές, με ένταση γραμμών που δίνεται από το τρίγωνο Pascal:

$N$	ένταση και κατανομή						
			1				
0			1	1			
1			1	2	1		
2			1	3	3	1	
3			1	4	6	4	1
4		1	5	10	10	5	1
5	1	6	15	20	15	6	1
6							

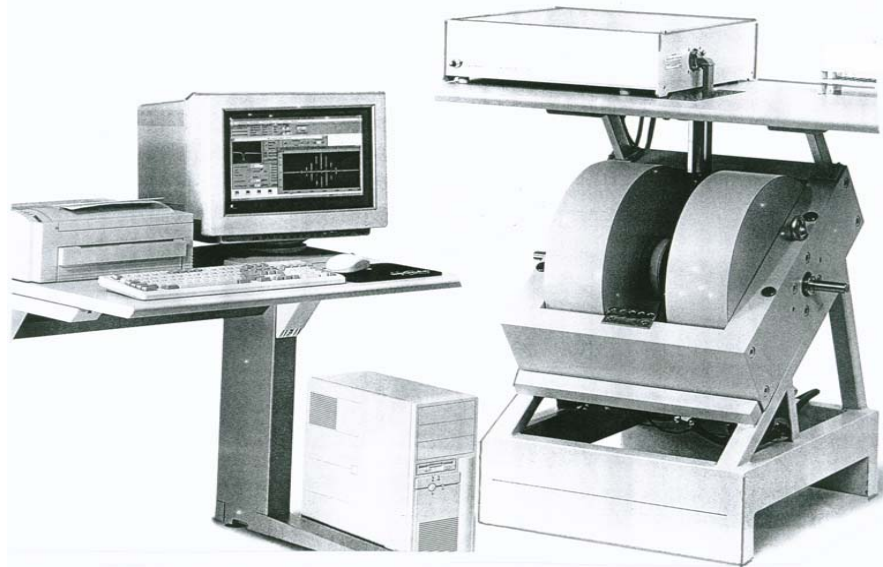
Η ρίζα του βενζολίου  $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet}$  παρουσιάζει 7 γραμμές με κατανομή εντάσεων  $1:6:15:20:15:6:1$ , που σημαίνει ότι και τα 6 πρωτόνια είναι ισότιμα.



Σχήμα 14.6. Το EPR φάσμα της ρίζας βενζολίου.

#### 14.4. Τεχνική Φασματοσκοπίας Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR).

Τα μαγνητικά πεδία που χρησιμοποιούνται στη φασματοσκοπία ESR είναι της τάξης 0,1–1 Tesla (1–10 KGauss). Συνήθως χρησιμοποιείται μαγνητικό πεδίο 0,3 Tesla με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας 10 GHz ( $10^{10}$  c/s) ή μήκος κύματος  $3 \text{ cm}^{-1}$ . Το μαγνητικό πεδίο 0,3 T χρησιμοποιείται στα περισσότερα εμπορικά ΗΠΣ φασματόμετρα και ενισχύεται με σωληνοειδές πηνίο για την παράγωγη εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου ισχύος μερικών  $\mu\text{T}$  (microtesla) και μια γεννήτρια σάρωσης για να σαρώνει το ευρύ πεδίο, απαραίτητο στη φασματοσκοπία ΗΠΣ. Η πηγή ακτινοβολίας, που βρίσκεται στην περιοχή των μικροκυμάτων, παράγεται μέσω της βαλβίδας Klystron. Το φάσμα ΗΠΣ λαμβάνεται με την καταγραφή της απορρόφησης της ακτινοβολίας καθώς το μαγνητικό πεδίο σαρώνεται (scanning).



*Σχήμα 13.14. Φασματόμετρο ΗΠΣ με τον ηλεκτρομαγνήτη στα δεξιά και στο επάνω τμήμα τον μετρητή της ακτινοβολίας μικροκυμάτων. Το δείγμα εισάγεται ανάμεσα στους μαγνήτες σε ειδικό υποδοχέα και ρυθμίζονται διάφοροι παράγοντες (Field set, Scan range, Microwave frequency, Microwave power, Modulation amplitude, Scan time, Time constant και Receiver Gain) με το Η/Υ. Το φάσμα εμφανίζεται τμηματικά στην οθόνη, επξεργάζεται, συγκρίνεται και προσομοιώνεται.*

Η καταγραφή του φάσματος είναι η γραφική παράσταση της πρώτης παραγώγου συνάρτησης της καμπύλης της απορρόφησης ως προς το μαγνητικό πεδίο (dA/dB), και αυτό γιατί υπάρχει καλύτερη σχέση σήματος/θορύβου από ό,τι με την απλή γραφική παράσταση της απορρόφησης ως προς το μαγνητικό πεδίο. Τα μικροκύματα μεταφέρονται από το κλύστρον στο δείγμα και μετά στον ανιχνευτή με κυματο-οδηγούς. Τα νεότερα φασματόμετρα ΗΠΣ έχουν πλήρη αυτοματισμό και ισχυρούς μαγνήτες.

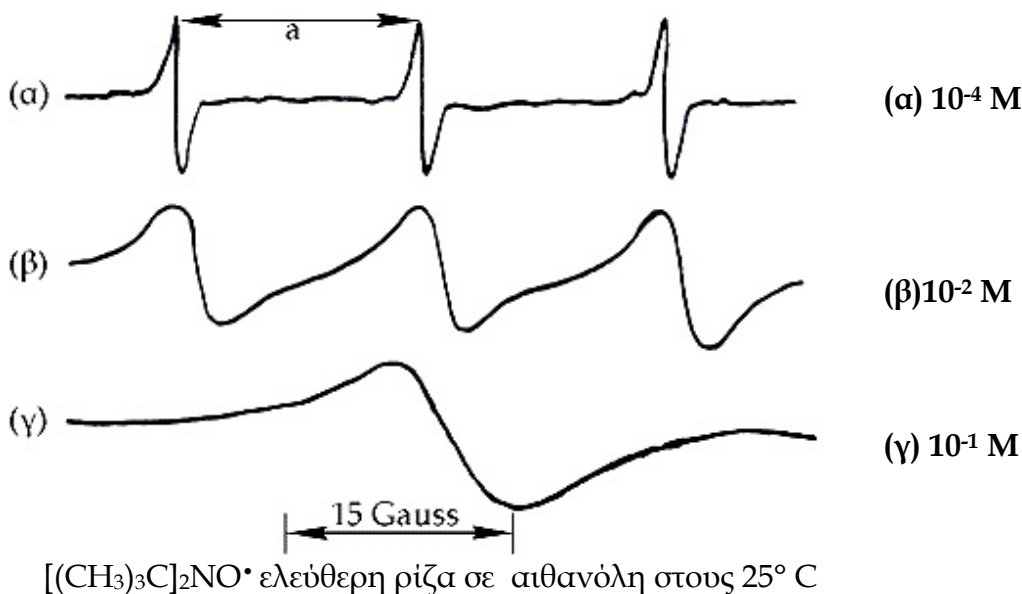
### 13.5. Διεύρυνση των Φασματικών Γραμμών στη Φασματοσκοπία ΗΠΣ

Όπως και στο NMR, το εύρος των φασματικών γραμμών είναι αποτέλεσμα της spin-πλέγματος αποκατάστασης, από επίδραση των παραμαγνητικών ιόντων με τη θερμική δόνηση του πλέγματος. Ο spin-πλέγμα χρόνος αποκατάστασης διαφέρει σημαντικά από μόριο σε μόριο και ανάλογα με τη θερμοκρασία.

Η spin-spin αποκατάσταση είναι αποτέλεσμα του μικρού μαγνητικού πεδίου που υπάρχει στα γειτονικά παραμαγνητικά ιόντα. Ως αποτέλεσμα των πεδίων αυτών, το ολικό πεδίο ιόντων μεταβάλλεται ελαφρά και τα ενεργειακά επίπεδα μετατοπίζονται. Ακριβώς, η μετατόπιση αυτή και η κατανομή των ενεργειακών επιπέδων προκαλεί διεύρυνση του σήματος απορρόφησης στον ΗΠΣ σε αντιστοιχία με τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συστονισμού.

Όπως στο NMR, έτσι και στη φασματοσκοπία ΗΠΣ η ταχύτερη χημική ανταλλαγή επηρεάζει το εύρος των φασματικών γραμμών. Απορροφήσεις σε διαφορετικές συχνότητες, για μηδενική ταχύτητα ανταλλαγής, αρχίζουν να διευρύνονται καθώς η κινητικότητα επιταχύνεται και συγκλίνουν για να δώσουν μία ευρεία φασματική ταινία στο μέσο όρο των δύο συχνοτήτων.

Διεργασίες ανταλλαγής ηλεκτρονικού spin είναι συνηθισμένες μεταξύ συστημάτων ελευθέρων ριζών και επηρεάζει τη διεύρυνση των φασματικών γραμμών και την εμφάνιση του φάσματος. Παράδειγμα, τα παρακάτω φάσματα ΗΠΣ του δις-τετραβουτυλο νιτροξειδίου (ρίζας)  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{NO}^\bullet$  σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Καθώς η συγκέντρωση αυξάνεται από (α)→(β)→(γ), η ταχύτητα της διμοριακής ανταλλαγής αυξάνεται και οι φασματικές απορροφήσεις υπόκεινται σε διαπλάτυνση, με απώλεια της λεπτής υφής του φάσματος.



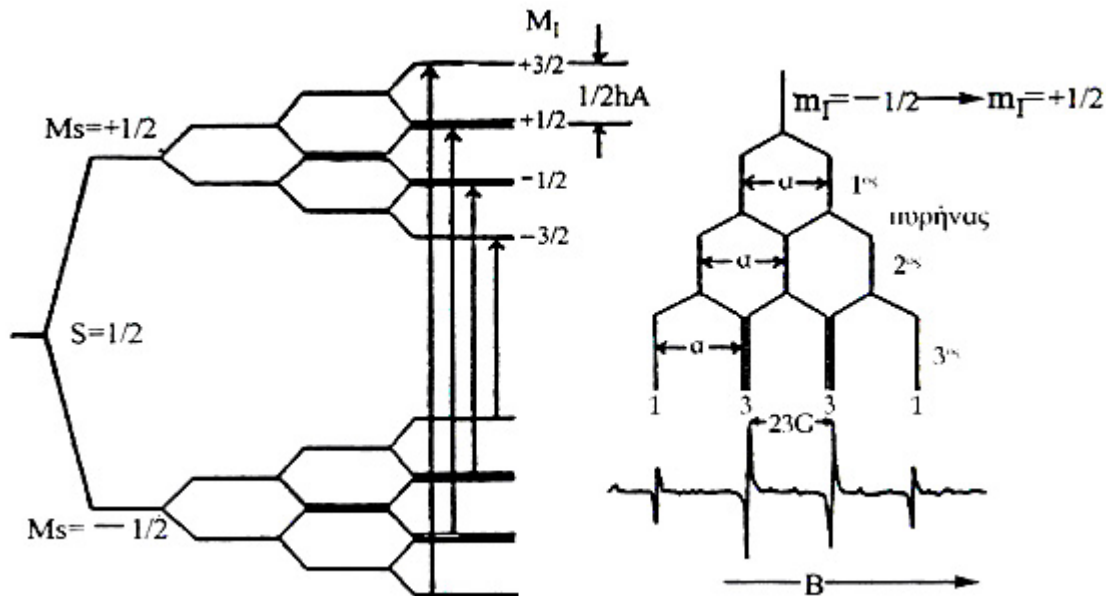
Σχήμα 14.8. Διαπλάτυνση φασματικών γραμμών σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.



### 13.6. Ανάλυση Φασματικών Κορυφών στη Φασματοσκοπία ΗΠΣ

Τα φάσματα ΗΠΣ μπορούν να υπολογισθούν από τη λεπτή και υπέρλεπτη υφή των μεμονωμένων ηλεκτρονίων με την επίδραση των πυρήνων στην ελεύθερη ρίζα. Τα παρακάτω παραδείγματα βοηθούν στην κατανόηση αυτής της διεργασίας εκτίμησης των φασμάτων ΗΠΣ.

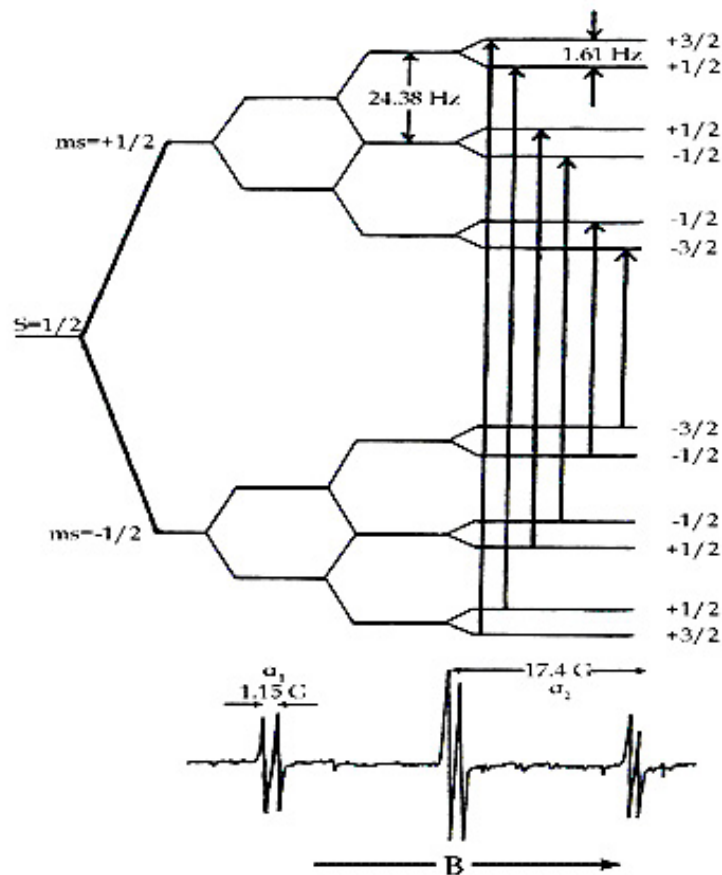
❖ **Φάσμα ΗΠΣ:  $\cdot\text{CH}_3$  (ελεύθερης ρίζας μεθυλίου).**



**Σχήμα 14.9.** (α) Κατάτμηση ενεργειακών επιπέδων και μεταβάσεις στο σύστημα όπου ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο συζευγνύται με τρία ισότιμα πρωτόνια ( $\cdot\text{CH}_3$ ) και υπόκειται στην επίδραση μαγνητικού πεδίου, (β) Μεταβάσεις και σχετικές εντάσεις φασματικών γραμμών  $dA/dB$ . Φάσμα ( $\cdot\text{CH}_3$ ) ελεύθερης ρίζας μεθυλίου: ένταση των φασματικών γραμμών  $1\div 3\div 3\div 1$ .

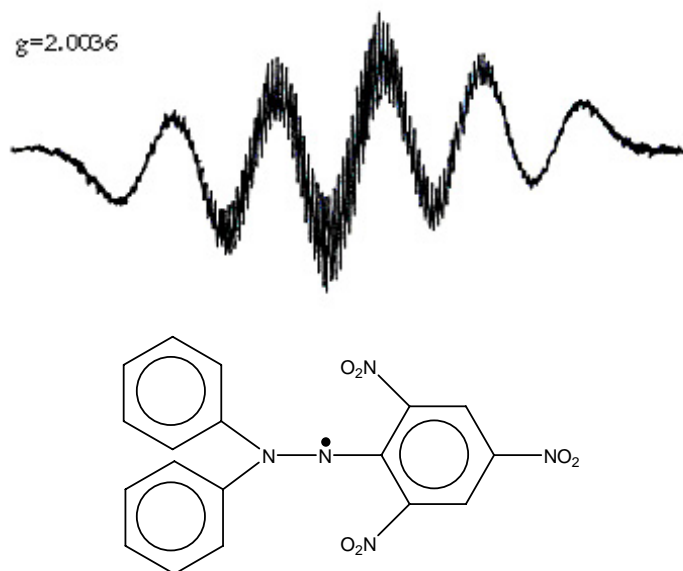
❖ **Φάσμα ΗΠΣ:  $\cdot\text{CH}_2\text{—OH}$ .**

Υπέρλεπτη υφή φάσματος λόγω της επίδρασης δύο διαφορετικών μαγνητικών ομάδων πρωτονίων ( $\alpha_1$  ( $\text{CH}_2$ )=17.4 G,  $\alpha_2$  ( $\text{OH}$ )=1.15 G). Η ομάδα που έχει τη μεγαλύτερη σταθερά υπέρλεπτης σύζευξης λαμβάνεται υπόψη πρώτη και μετά τμηματικά όλοι οι άλλοι πυρήνες. Κάθε ένα από τα επίπεδα ενέργειας κατατέμνονται επίσης και από κάθε ένα πυρήνα της άλλης ομάδας. Η ελεύθερη ρίζα  $\cdot\text{CH}_2\text{—OH}$  έχει τρία πρωτόνια που ανήκουν σε δύο διαφορετικές (μαγνητικά) ομάδες. Το φάσμα ΗΠΣ έχει  $2 \times 3 = 6$  φασματικές γραμμές.



Σχήμα 14.10. Φάσμα Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού της ελεύθερης ρίζας που έχει δύο είδη πρωτονίων, τα δύο  $H_2$  και το υδρογόνο του υδροξυλίου  $\cdot CH_2-OH$ .

❖ Φάσμα EPR της ελεύθερης σταθερής ρίζας α,α-διφαινυλο-β-πικρυλο-υδραζόλιο, DPPH (διάλυμα σε βενζόλιο).



Η φασματοσκοπία ΗΠΣ έχει επεκταθεί τα τελευταία χρόνια και με πιο σύνθετες τεχνικές λήψης φασμάτων ελευθέρων ριζών. Η χρήση των ηλεκτρονικών υπολογιστών βοηθάει στην προσομοίωση δύσκολων φασμάτων και οι ισχυροί μαγνήτες ευνοούν τη χρήση μικρών δειγμάτων. Επίσης η φασματοσκοπία ΗΠΣ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με το NMR και έχει σημαντικές εφαρμογές στη βιοχημεία, τη βιολογία και την ιατρική, καθώς και στις περιβαλλοντικές επιστήμες. Για περισσότερες λεπτομέρειες της τεχνικής του ΗΠΣ και των εφαρμογών του στο βιβλίο Α. Βαλαβανίδης. «Ελεύθερες Ρίζες στην Οργανική Χημεία. Χημικές ιδιότητες, φασματοσκοπία, εφαρμογές και μηχανισμοί στη σύνθεση οργανικών ενώσεων» (εκδ. Τμ. Χημείας, Παν/μιο Αθηνών, 2005)

## 14.7. Βιβλιογραφία: Ηλεκτρονικός Μαγνητικός Συντονισμός (EPR)

1. Ingram DJ. Free Radicals as studied by ESR. Butterworths, London, 1958.
2. Assenheim HM. Introduction to Electron Spin Resonance. Hilger and Watts, London, 1966.
3. Ayscough PB. Electron Spin Resonance in Chemistry. Methuen, London, 1967.
4. Alger RS. Electron Paramagnetic Resonance. Wiley-Interscience, New York.
5. Fu Yen T (ed). ESR of Metal Complexes. Hilger A, London, 1969.
6. Gerson F. High Resolution ESR Spectroscopy. Wiley-Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
7. Poole CP, Farach HA. The Theory of Magnetic Resonance. Wiley-Interscience, New York, 1972.
8. Wertz JE, Bolton JR. Elementary Theory and Practical Applications in ESR. McGraw-Hill, New York, 1972 and Chapman and Hall, London, 1986 (2<sup>nd</sup> ed).
9. Blumenfeld LA, Vooevodski VV, Semenov AG. ESR in Chemistry. John Wiley and Sons, New York, 1973.
10. Atherton NM. Electron Spin Resonance. Ellis Horwood, Chichester, 1977.
11. Ranby B, Rabek JF. ESR Spectroscopy in Polymer Research. Springer-Verlag, Berlin, 1977.
12. Harriman JE. Theoretical Foundation of ESR. Academic Press, New York, 1978.
13. Symons M. Chemical and Biochemical Aspects of ESR Spectroscopy. Van Nostrand Reinhold, New York, 1978.
14. Pryor WA (ed). Organic Free Radicals. Am Chem Society Symposium Series, Washington DC, 1978.
15. Forester AR, Neugebauer FA (eds). Magnetic Properties of Free Radicals. Landolt-Bornstein. New Series Group II, vol 9. Springer-Verlag, Berlin, 1979.
16. Swarts HM, Bolton JR, Borg DC. Biological Applications of Electron Spin Resonance. Wiley-Interscience, New York, 1972.
17. Pryor WA (ed). Free Radicals in Biology. Academic Press, New York, vol 1-6, 1976-1984.
18. Knowles PF, Marsh D, Battle HWE. Magnetic Resonance of Biomolecules: An Introduction to the Theory and Practice of NMR and ESR in Biological Systems. John Wiley and Sons, London, 1976.
19. Sealy RC, Hyde JS, Antholine WE. Electron Spin Resonance: In Neuberger A, Van Deenen LLM (eds): Modern Physical Methods in Biochemistry. Elsevier, Amsterdam, 1985.
20. Halliwell B, Gutteridge JMC. Free Radicals in Biology and Medicine. Clarendon Press, Oxford, 1985, 1986, 3<sup>rd</sup> ed. 2001.
21. Niquel J (ed). The Handbook of Biomedicine of Free Radicals and Antioxidants. vols 1-3, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1989.

22. Hayaishi O, Niki E, Kondo M, Yashikawa M (eds). *Medical, Biochemical and Chemical Aspects of Free Radicals*. Proceedings of the 4<sup>th</sup> Biennial Meeting of the Society for Free Radical Research, Kyoto, Japan, 9-13 April, 1988. Elsevier, Amsterdam, 1989.
23. Jansen EG, Blackburn BJ. Detection and Identification of short-lived free radicals by electron spin resonance trapping technique. *J Am Chem Soc*, 90: 5909-5910, 1968.
24. Rice-Evans CA, Diplock AT, Symons MCR. *Techniques in Free Radical Research*. Elsevier, Amsterdam, 1991.
25. Motherwell WB, Crich D. *Free Radical Chain Reactions in Organic Synthesis*. Academic Press, New York, 1992.
26. Weil JA, Bolton JR, Wertz JE. *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*. Wiley, New, York, 1994.
27. Fossey J, Lefort D, Sorba J. *Free Radicals in Organic Chemistry*. Wiley & Sons, Chichester, England, 1995.
28. Alfassi ZB. *N-Centered Radicals*. Wiley, Chichester, 1998.
29. Alfassi ZB. *General Aspects of the Chemistry of Radicals*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
30. Rosen GM, Britigan BE, Halpern HJ, Pon S. *Free Radicals in Biology and Detection by Spin Trapping*. Oxford University Press, New York, 1999.
31. Parsons AF. *An Introduction to Free Radical Chemistry*. Blackwell Science, Oxford, 2000.
32. Perkins MJ. *Radical Chemistry-The Fundamentals*. Oxford University Press, New York, 2000.
33. Sajfutdinor RG, Ivanova L. *Electron Paramagnetic Resonance in Biochemistry and Biology*. Klumer Academi, Dordrecht, 2001.
34. Schweiger A, Jesch Ke. *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*. Oxford University Press, Oxford, 2001.
35. Denisov ET, Denisova TG, Polidova TG. *Handbook of Free Radical Initiators*, Wiley, Chichester, 2003.
36. Gerson F. *Electron Spin Resonance Spectroscopy for Organic Chemists*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
37. Bender C, Berliner LJ, eds. *EPR: Instrumental Methods*. Klumer Academic/Plenum, Dordrecht, 2004.

