

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων Σχολή Θετικών Επιστημών Τμήμα Χημείας

Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης με τίτλο

«Ο ρόλος του διαλύτη στη δημιουργία ή καταστροφή δεσμών Υδρογόνου σε διαλύματα αλκοολών μέσω δονητικής φασματοσκοπίας και κβαντομηχανικών υπολογισμών»

Υποβληθείσα υπό Καρκαντέλος Βασίλειος

Μέλη Τριμελούς Επιτροπής:

Άγγελος Γ. Καλαμπούνιας, Αναπλ. Καθηγητής – Τμήμα Χημείας Π.Ι. (Επιβλέπων) Σπυρίδων Καζιάννης, Επικ. Καθηγητής – Τμήμα Φυσικής Π.Ι. (Μέλος) Νασίκας Νεκτάριος, Επικ. Καθηγητής – Τομέας μαθηματικών και Επιστημών Μηχανικού, Στρατιωτική Σχολή Ευελπίδων (Μέλος)

Ιωάννινα, 2022

Περιεχόμενα

Περίληψη	6
Abstract	8
Πρόλογος – Ευχαριστίες	10
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	11
1.1 Εισαγωγικά Στοιχεία	11
Κεφάλαιο 2: Δονητική Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπερύθρου	14
2.1 Εισαγωγή	14
2.2 Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και η υπέρυθρη περιοχή	15
2.3 Μοριακές δονήσεις	16
2.4 Θεωρητικό Υπόβαθρο Φασματοσκοπίας Υπερύθρου	17
2.5 Ανάλυση Φασμάτων	19
2.6 Αρχή Λειτουργίας Φασματοφωτόμετρων Υπερύθρου	22
2.7 Φασματοφωτόμετρα Υπερύθρου Με Μετασχηματισμό Fourier	24
2.8 Πλεονεκτήματα Φασματοφωτόμετρου FTIR	27
2.9 Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση ΑΤR	29
2.10 Βιβλιογραφία	31

Κεφάλαιο 3: Θεωρία Κβαντομηχανικών Υπολογισμών Και Προσομοιώσ	εις 32
3.1 Εισαγωγή	.32
3.2 Θεωρητικό Υπόβαθρο Κβαντομηχανικών Υπολογισμών	.32
3.3 Θεωρητικά Μοντέλα Κβαντομηχανικών Υπολογισμών	.35
3.3.1 Τι είναι το Θεωρητικό Μοντέλο	.35
3.3.2 Οι Μέθοδοι Στους Κβαντομηχανικούς Υπολογισμούς	.35
3.3.3 Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας (DFT)	.39

3.4 Σύνολα Βάσης (Basis Set)	42
3.5 Αρχεία Εισόδου στο Υπολογιστικό Πρόγραμμα Gaussian	46
3.6 Βιβλιογραφία	48

Κεφάλαιο 4: Φασματοσκοπία Συσχέτισης Δύο Διαστάσεων	49
4.1 Η Βασική Ιδέα της Φασματοσκοπίας Δύο Διαστάσεων	49
4.2 Τύποι Φασματοσκοπικών Διαταραχών	50
4.3 Θεωρητικό Υπόβαθρο Φασματοσκοπίας Δύο Διαστάσεων και το Φάσμα	Δυναμικό 51
4.4 Ιδιότητες Δυναμικών Φασμάτων	54
4.5 Εφαρμογές της Φασματοσκοπίας Δύο Διαστάσεων	58
4.6 Πλεονεκτήματα της Φασματοσκοπίας Δύο Διαστάσεων	58
4.7 Βιβλιογραφία	60

Κεφάλαιο 5: Παρασκευή Χημικών Ενώσεων και Πειραματικές Διατάξεις

5.1 Ισοαμυλική Αλκοόλη61
5.2 Παρασκευή Χημικών Ενώσεων/Διαλυμάτων61
5.3 Διάταξη Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας Ολικής Ανάκλασης (FTIR – ATR)62
5.4 Μετρήσεις Πυκνότητας63
5.5 Πειραματική Διάταξη για Μετρήσεις Ιξώδους64
5.6 Υπολογιστικά Συστήματα για Κβαντομηχανικούς Υπολογισμούς65
5.6.1 Όργανα και Υπολογιστές65
5.6.2 Βοηθητικά Προγράμματα66
5.7 Βιβλιογραφία

Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα	.68
6.1 Αποτελέσματα Δονητικής Φασματοσκοπίας Υπερύθρου	.68
6.2 Αποτελέσματα Κβαντομηχανικών Υπολογισμών	.80
6.3 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δύο Διαστάσεων	.83
6.4 Βιβλιογραφία	.85

Κεφάλαιο 7: Γενικά Συμπεράσματα και Προτάσεις για Μελλοντικές			
Εργασίες	.87		
7.1 Συμπεράσματα	.87		
7.2 Προτάσεις για Μελλοντικές Εργασίες	.89		

Παράρτημα

П.1 Gau	Οδηγός ssian	εκτέλεσης	Θεωρητικών	Υπολογισμών	μέσω	του	Προγράμματος 90
П.2	Διαδικασ	ία Μέτρησι	ι ς Πυκνότητας	;			
П.З	Διαδικασ	ία Μέτρησι	ις Ιξώδους				

Βιογραφικό Σημείωμα

Βιογραφικό Σημείωμα	
Εκπαίδευση	
Συμμετοχή σε Συνέδρια	

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε μελέτη του συστήματος ισοαμυλικής-αλκοόλης σε διαφορετικού τύπου διαλύτες. Ειδικότερα, μελετήθηκε η επίδραση του τύπου του διαλύτη στο δίκτυο που δημιουργείται μέσω των δεσμών υδρογόνων. Έγινε καταγραφή των φασμάτων απορρόφησης στο υπέρυθρο ως συνάρτηση της συγκέντρωσης. Παρασκευάστηκαν διαλύματα ισοαμυλικήςαλκοόλης/νερού και ισοαμυλικής-αλκοόλης/τετραγλωράνθρακα για ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Τα φάσματα που ελήφθησαν για αυτά τα δύο διαφορετικά συστήματα συγκρίθηκαν μεταξύ τους προκειμένου να αποσαφηνιστεί ο ρόλος του διαλύτη στη δομή. Με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης στους διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου που εμφανίζονται στο δομικό δίκτυο της ισοαμυλική αλκοόλης, πραγματοποιήθηκε απόδοση των κορυφών των φασμάτων σε δονήσεις συσχετισμένων και μη-συσχετισμένων ειδών. Ακολούθησε σύγκριση και λεπτομερής ανάλυση των φασμάτων υπό τη μορφή «difference» και «excess». Κατά τη σύγκριση των δύο συστημάτων, παρατηρήθηκε έντονη συσχέτιση των φασματικών τους χαρακτηριστικών. Προκειμένου να αποσαφηνισθεί περαιτέρω η δομή της αλκοόλης υπό την παρουσία διαλύτη, πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί για τα συστήματα ισοαμυλική-αλκοόλη/H20 και ισοαμυλικήαλκοόλη/2(H20) και υπολογίστηκαν και τα δονητικά φάσματα IR. Ανάλογοι υπολογισμοί έγιναν και για διάφορα δομικά είδη, όπως τα μονομερή, τα διμερή, τριμερή, κ.λπ. με γραμμικού ή κυκλικού τύπου διευθέτηση. Τα παραπάνω έδειξαν ότι στην περιοχή ενδιαφέροντος που εμφανίζονται οι δονήσεις των υδροξυλίων, ήτοι 3000-3800 cm⁻¹, τα φασματικά χαρακτηριστικά που εμφανίζονται δεν αποδίδονται μόνο σε ένα από τα παραπάνω δομικά είδη, οπότε το συνολικό πειραματικό φάσμα εμφανίζεται ως μια υπέρθεση των φασμάτων των επιμέρους δομικών ειδών που συνιστούν τη συνολική δομή. Παρατηρείται σημαντική μεταβολή των σχετικών απορροφήσεων των κορυφών στο φάσμα καθώς μεταβάλλεται η συγκέντρωση. Τα θεωρητικά φάσματα που υπολογίστηκαν μετά την προσθήκη περισσότερων μορίων νερού γύρω από το μόριο της αλκοόλης πλησίαζαν περισσότερο το πειραματικό φάσμα απορρόφησης στο υπέρυθρο. Τέλος, για τα δύο συστήματα με τους

Περίληψη

διαφορετικούς διαλύτες, πραγματοποιήθηκε ανάλυση με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας συσχέτισης δύο διαστάσεων (2D correlation spectroscopy). Συγκεκριμένα, υπολογίστηκαν τα σύγχρονα φάσματα αυτοσυσχέτισης για καθένα από τα δύο συστήματα, καθώς και το σύγχρονο φάσμα συσχέτισης των δύο συστημάτων μεταξύ τους. Σε όλα τα σύγχρονα φάσματα, παρατηρήθηκε μια συμμετρία ως προς την κύρια διαγώνιο, οδηγώντας μας στο συμπέρασμα ότι υπάρχει ξεκάθαρη συσχέτιση μεταξύ των δύο συστημάτων, το οποίο σημαίνει ότι παρόμοια δομικά είδη είναι υπεύθυνα για τα φασματικά χαρακτηριστικά που παρατηρούνται στις αντίστοιχες φασματικές περιοχές.

Abstract

In the present work, a study of the isoamyl-alcohol system was carried out in different types of solvents. In particular, the effect of the type of solvent on the network created through hydrogen bonds was studied. Infrared absorption spectra were recorded as a function of concentration. Isoamyl-alcohol/water and isoamylalcohol/carbon tetrachloride solutions were prepared for a wide range of concentrations. The spectra obtained for these two distinct systems were compared to each other in order to elucidate the role of the solvent in the structure. In order to investigate the effect of concentration on the intermolecular hydrogen bonds appearing in the structural network of isoamyl alcohol, an assignment of the peaks of the spectra to vibrations of correlated and non-correlated species was performed. This was followed by a comparison and detailed analysis of the spectra in the form of "difference" and "excess". When comparing the two systems, a strong correlation of their spectral characteristics was observed. In order to further elucidate the structure of the alcohol in the presence of solvent, theoretical calculations were performed for the isoamyl-alcohol/H₂O and isoamyl-alcohol/2(H₂O) systems and the IR vibrational spectra were also calculated. Similar calculations were made for various structural species, such as monomers, dimers, trimers, etc. with linear or circular type of arrangement. The above showed that in the region of interest, where the hydroxyl vibrations appear, i.e. 3000-3800 cm-1, the spectral characteristics that appear are not attributed to only one of the above structural species, so the overall experimental spectrum appears as a superposition of the spectra of individual structural species that constitute the overall structure. A significant change in the relative absorptions of the peaks in the experimental spectrum is observed as the concentration changes. The theoretical spectra calculated after adding more water molecules around the alcohol molecule were closer to the experimental infrared absorption spectrum. Finally, for the two systems with the different solvents, an analysis was carried out with the help of the two-dimensional correlation spectroscopy. Specifically, the synchronous autocorrelation spectra were calculated for each of the two systems, as well as the synchronous correlation spectrum among the two systems. In all synchronous spectra,

a symmetry with respect to the main diagonal line was observed, leading us to conclude that there is a clear correlation between the two systems, which means that similar structural species are responsible for the spectral features observed in the similar spectral region.

Πρόλογος - Ευχαριστίες

Φτάνοντας λοιπόν στο τέλος των σπουδών μου και συγκεκριμένα του μεταπτυχιακού μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους αυτούς οι οποίοι βοήθησαν στην πραγματοποίηση αυτού του στόχου. Αρχικά, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα καθηγητή κ. Άγγελο Καλαμπούνια για την ευκαιρία που μου έδωσε να ενταχθώ σε μια υπέροχη ερευνητική ομάδα καθώς και για τη συνεχή υποστήριξη και εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής και συγκεκριμένα τον Επίκουρο καθηγητή κ. Σπυρίδων Καζιάνη καθώς και τον Επίκουρο καθηγητή Νεκτάριο Νασίκα. Η δουλειά αυτή πραγματοποιήθηκε την χρονική περίοδο από τον Οκτώβριο του 2019 έως τον Νοέμβριο του 2022, στο εργαστήριο φυσικοχημείας, στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω και τους συναδέλφους μου, υποψήφιους διδάκτορες και μεταπτυχιακούς φοιτητές, οι οποίοι από την πρώτη μέρα ήταν εκεί σε οποιαδήποτε δυσκολία και έκαναν αυτή την προσπάθεια μία ευχάριστη εμπειρία, την οποία δεν θα ξεχάσω ποτέ. Συγκεκριμένα, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην μεταπτυχιακή φοιτήτρια Ροδίφτση Θεοδώρα και τους υποψήφιους διδάκτορες Τσιγκόια Στέφανο, Σιαφαρίκα Παναγιώτα, Κουδέρη Κωνσταντίνο και Ρίσβα Μαρία.

Δεν θα μπορούσα να μην δώσω επίσης, ένα τεράστιο ευχαριστώ στους γονείς μου και στον αδερφό μου, οι οποίοι ήταν εκεί από την αρχή αυτής της προσπάθειας, όπως και σε κάθε προσπάθεια και με υποστήριζαν ψυχολογικά, έως ότου επιτευχθεί ο στόχος μου. Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην κοπέλα μου, η οποία ήταν εκεί στα εύκολα και στα δύσκολα και η οποία μου έδινε, και μου δίνει, δύναμη και κουράγιο σε κάθε μου βήμα.

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγικά Στοιχεία

Η ικανότητα 'ενός ζεύγους ελεύθερων ηλεκτρονίων σε ένα μόριο νερού' να δημιουργήσει έναν ασθενή δεσμό με 'ένα υδρογόνο που βρίσκεται σε ένα ζεύγος ηλεκτρονίων ενός άλλου μορίου νερού' ή αλλιώς δεσμός υδρογόνου, αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά από τους Latimer και Rodebush. Από τότε, ο ρόλος του δεσμού υδρογόνου θεωρείται ζωτικής σημασίας για την κατανόηση των ιδιοτήτων των μοριακών δομών διάφορων χημικών και βιολογικών συστημάτων. Τέτοια συστήματα περιλαμβάνουν παραδείγματος χάριν το νερό, όπου οι δεσμοί υδρογόνου είναι υπεύθυνοι για διάφορες ιδιότητες του, όπως η συνοχή (η ικανότητα να προσκολλάται στον εαυτό του), η προσκόλληση (η ικανότητα να προσκολλάται σε άλλα μόρια), οι ιδιότητες διαλύτη, κ.α. Επιπλέον, στον τομέα της βιολογίας, οι δεσμοί υδρογόνου είναι εξαιρετικά σημαντικοί, καθώς είναι ο λόγος για τον οποίο το DNA έχει τη συγκεκριμένη δομή και τις ιδιότητές του.

Το σύστημα, το οποίο μελετήσαμε, αποτελείται από νερό και αλκοόλη και αυτό γιατί υπάρχει η πεποίθηση ότι τα σχετικά απλά μείγματα αλκοόλης-νερού μπορεί να χρησιμεύσουν ως μοντέλα βοηθητικά για την καλύτερη κατανόηση πιο περίπλοκων χημικών και βιολογικών συστημάτων στα οποία υπάρχουν φαινόμενα εξαρτόμενα από δεσμούς υδρογόνου. Το σύστημα αλκοόλης-νερού, συγκρίθηκε με το σύστημα αλκοόλης-τετραχλωράνθρακα που μελετήθηκε πρόσφατα στο εργαστήριο.

Η επιλογή των αλκοολών έγινε καθώς οι ιδιότητες αυτών έχουν μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον, όχι μόνο λόγω της ευρείας χρήσης τους σε τομείς, όπως οι φαρμακοβιομηχανίες, αλλά και λόγω των συναρπαστικών χαρακτηριστικών τους που οφείλονται κατά έναν μεγάλο βαθμό στους δεσμούς υδρογόνου. Οι αλκοόλες είναι ιδανικά συστήματα για τέτοιες μελέτες, επειδή εμφανίζουν μεγάλη εύρος στον αριθμό των δεσμών υδρογόνου και των ατόμων άνθρακα ανά μόριο. Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό των αλκοολών είναι η ικανότητά τους να σχηματίζουν, σε ευρεία κλίμακα συγκεντρώσεων και θερμοκρασίας, ομογενή μείγματα με το νερό. Για να αποκτηθεί μια σφαιρική εικόνα, αλλά και να κατανοηθεί σε βάθος το υπό μελέτη σύστημα, συνιστάται ο συνδυασμός των πειραματικών τεχνικών και των θεωρητικών υπολογισμών. Η πειραματική τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία είναι η δονητική φασματοσκοπία, η οποία έχει αποδειχθεί ως ένα πολύ σημαντικό εργαλείο μιας και μπορεί να ανιχνεύσει δομές, οι οποίες δημιουργούνται εξαιτίας των δεσμών υδρογόνου. Η δονητική φασματοσκοπία μπορεί να μας δείξει ποιοτικά πότε δημιουργείται δεσμός υδρογόνου σε ένα σύστημα. Συγκεκριμένα, στα δονητικά φάσματα υπέρυθρου, οι κορυφές αντιστοιχούν στις δονήσεις των δεσμών και από τις συχνότητες στις οποίες εμφανίζονται αυτές οι δονήσεις, μας δίνεται η δυνατότητα να τις αποδώσουμε σε συγκεκριμένες χαρακτηριστικές ομάδες του υπό μελέτη συστήματος.

Όμως, όπως τονίσαμε, σημαντικοί είναι και οι θεωρητικοί υπολογισμοί από τους οποίους μπορούμε να αντλήσουμε σημαντικές πληροφορίες για τη δομή της ένωσης καθώς και θεωρητικά δονητικά φάσματα μέσω κατάλληλων μοντέλων. Για αυτό το λόγο τα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία λήφθηκαν, αναλύθηκαν στα πλαίσια των κβαντομηχανικών υπολογισμών με τελικό σκοπό της αποσαφήνιση των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα.

Στο Κεφάλαιο 2 (Δονητική Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπερύθρου) παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο της φασματοσκοπίας υπέρυθρου (infrared spectroscopy, IR) το οποίο απαιτείται για την κατανόηση του φαινομένου. Παρατίθενται λεπτομέρειες για την απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα χημικό σύστημα, για τους τρόπους δόνησης και πότε αυτοί είναι ενεργοί κατά IR καθώς και για τις συχνότητες στις οποίες παρατηρούνται οι δονήσεις. Επιπλέον, δίνονται πληροφορίες για την αρχή λειτουργίας των φασματοφωτόμετρων υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier και της αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (ATR) καθώς και τα πλεονεκτήματά τους.

Στο Κεφάλαιο 3 (Θεωρία Κβαντομηχανικών Υπολογισμών και Προσομοιώσεις) παρατίθενται το θεωρητικό υπόβαθρο των κβαντομηχανικών υπολογισμών που χρησιμοποιήθηκαν για την υποστήριξη των αποτελεσμάτων της δονητικής φασματοσκοπίας. Δίνονται λεπτομέρειες για τα θεωρητικά μοντέλα και τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν με ιδιαίτερη έμφαση να δίνεται στη θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (DFT), η οποία και χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία. Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στα σύνολα βάσης καθώς και στις εντολές

12

που πρέπει να εισάγουμε στο υπολογιστικό πρόγραμμα Gaussian με σκοπό τον υπολογισμό διαφόρων ιδιοτήτων.

Στο Κεφάλαιο 4 (Φασματοσκοπία Συσχέτισης Δύο Διαστάσεων) δίνεται μια βασική ιδέα για τη φασματοσκοπία δύο διαστάσεων, και το πως αυτή μας βοηθάει στην ποιοτική ανάλυση φασμάτων υπερύθρου, καθώς και το θεωρητικό υπόβαθρο που στηρίζεται. Επιπλέον, δίνονται λεπτομέρειες, τόσο για τα δυναμικά φάσματα τα οποία εξάγουμε μέσω της φασματοσκοπίας δύο διαστάσεων, όσο και για τις πληροφορίες που μπορούμε να εξάγουμε από αυτά. Τέλος, παρατίθενται οι εφαρμογές και τα πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας συσχέτισης δύο διαστάσεων.

Στο Κεφάλαιο 5 (Πειραματικές Διατάξεις και Χημικές Ενώσεις) παρατίθενται πληροφορίες για την χημική ουσία (Ισοαμυλική Αλκοόλη) που χρησιμοποιήθηκε αλλά και για τον τρόπο παρασκευής των διαλυμάτων που μελετήθηκαν (Ισοαμυλική Αλκοόλη-Νερό). Επιπρόσθετα, δίνονται λεπτομέρειες για τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος και στο θεωρητικό μέρος της παρούσας εργασίας.

Στο Κεφάλαιο 6 (Αποτελέσματα) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που εξάγονται από την πειραματική διαδικασία, αλλά το και πως οι θεωρητικοί υπολογισμοί και η φασματοσκοπία δύο διαστάσεων βοήθησαν στην αποσαφήνιση και καλύτερη κατανόηση του υπό μελέτη συστήματος.

Τέλος, στο Κεφάλαιο 7 (Γενικά Συμπεράσματα και Προτάσεις για Μελλοντικές Εργασίες) αναφέρονται τα συμπεράσματα που εξάγονται από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας και δίνονται προτάσεις για μελλοντικές ερευνητικές εργασίες.

Κεφάλαιο 2: Δονητική Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπέρυθρου

2.1 Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι μία από τις πιο σημαντικές φυσικοχημικές τεχνικές διαθέσιμες στη σημερινή εποχή και ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της είναι ότι μπορεί να μελετηθεί σχεδόν οποιοδήποτε δείγμα σε σχεδόν οποιαδήποτε φυσική κατάσταση. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι μια τεχνική που βασίζεται στις δονήσεις των ατόμων ενός μορίου. Ένα υπέρυθρο φάσμα συνήθως λαμβάνεται καθώς υπέρυθρη ακτινοβολία αλληλεπιδρά με το δείγμα και προσδιορίζοντας ποιο κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας απορροφάται σε μια συγκεκριμένη ενέργεια. Η ενέργεια στην οποία εμφανίζεται οποιαδήποτε κορυφή σε ένα φάσμα απορρόφησης αντιστοιχεί στη συχνότητα μιας δόνησης ενός μέρους του μορίου. Το δονητικό φάσμα ενός μορίου θεωρείται ως μια μοναδική φυσική ιδιότητα και είναι χαρακτηριστικό του μορίου. Ως εκ τούτου, το υπέρυθρο φάσμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως «δακτυλικό αποτύπωμα» για την αναγνώριση του μορίου με τη σύγκριση του φάσματος του «αγνώστου» μορίου με προηγουμένως καταγεγραμμένα φάσματα αναφοράς.

Τα πρώτα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα φασματόμετρα υπέρυθρου. Ωστόσο, η πιο σημαντική πρόοδος στη φασματοσκοπία υπέρυθρου, προέκυψε ως αποτέλεσμα της εισαγωγής φασματόμετρων μετασχηματισμού Fourier. Αυτός ο τύπος οργάνου αντί για μονοχρωμάτορα χρησιμοποιεί ένα συμβολόμετρο καθώς και τη μαθηματική διαδικασία του μετασχηματισμού Fourier. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) έχει βελτιώσει δραματικά την ποιότητα των φασμάτων υπέρυθρου και ελαχιστοποίησε το χρόνο που απαιτείται για τη λήψη δεδομένων.

2.2 Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και η υπέρυθρη περιοχή

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα αποτελείται από όλες τις πιθανές συχνότητες. Έτσι δημιουργήθηκε η ανάγκη να χωριστεί σε επιμέρους ζώνες. Μία από αυτές που μας ενδιαφέρει είναι η υπέρυθρή περιοχή.

Η υπέρυθρη (από το Λατινικό infra, που σημαίνει «κάτω από» το κόκκινο) περιοχή του φάσματος, αντιπροσωπεύει συχνότητες ακριβώς κάτω από τις ορατές συχνότητες, μέχρι ακριβώς πάνω από τις υψηλότερες συχνότητες μικροκυμάτων και ραντάρ: μήκη κύματος περίπου από 8×10^{-5} cm έως 1×10^{-2} cm. Τα συνηθισμένα φασματόμετρα υπέρυθρου, λειτουργούν στο μέσο της περιοχής αυτής, σε μήκη κύματος μεταξύ 2,5 × 10^{-4} cm και 25×10^{-4} cm, που αντιστοιχούν σε ενέργειες από περίπου 4,6 έως 46 kJ/mol. Τα υπέρυθρα φωτόνια δε διαθέτουν αρκετή ενέργεια ώστε να προκαλέσουν μεταπτώσεις, μπορούν όμως να προκαλέσουν τη δόνηση ομάδων ατόμων, γύρω από τους δεσμούς που τις συνδέουν. Όπως και οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, έτσι και οι δονητικές, αντιπροσωπεύουν διακριτές ενέργειες, ενώ τα μόρια απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία μόνο σε συγκεκριμένα μήκη κύματος και συγκεκριμένες συχνότητες.

Η θέση μιας υπέρυθρης ζώνης μπορεί να καθοριστεί από το μήκος κύματός της (λ), μετρημένο σε μικρά (μm). Το μικρό (ή μικρόμετρο) αντιστοιχεί στο ένα εκατομμυριοστό 10^{-6} του μέτρου ή 10^{-4} cm. Ωστόσο, μία πιο συνηθισμένη μονάδα είναι ο κυματάριθμος (\tilde{v}), ο οποίος είναι ο αριθμός των κυμάτων φωτός (light waves) ανά μονάδα μήκους (συνήθως 1 cm) και αντιστοιχεί στο αντίστροφο του μήκους κύματος. Επειδή1 cm = 10.000 μm, ο κυματάριθμος μπορεί να υπολογιστεί διαιρώντας το 10.000 με τα μικρά του μήκους κύματος (σε εκατοστά). Οι μονάδες του μήκους κύματος είναι cm⁻¹ (αντίστροφα εκατοστά).[1]

Η περιοχή μηκών κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας δεν είναι αυστηρά καθορισμένη αλλά τα αποδεκτά μήκη κύματος για την ακτινοβολία του εγγύς υπέρυθρου (Near-Infrared), μέσου υπέρυθρου (Mid-infrared) και άπω υπέρυθρου (Far-infrared) είναι τα εξής: 700 nm έως 2.5 μm για το εγγύς υπέρυθρο, 2.5-25 μm για το μέσο υπέρυθρο και 25 μm έως 1 mm για το άπω υπέρυθρο. Είναι όμως σύνηθες

στη περιοχή του μέσου-υπέρυθρου να χρησιμοποιούνται κυματαριθμοί αντί για μήκη κύματος.

Η προαναφερόμενη περιοχή μηκών κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας αντιστοιχεί στην περιοχή κυματαριθμών: $14.000 - 4000 \ cm^{-1}$ για το εγγύς υπέρυθρο, $4000 - 400 \ cm^{-1}$ για το μέσο υπέρυθρο και $400 - 10 \ cm^{-1}$ για το άπω-υπέρυθρο. [2]



Εικόνα 2.1 Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Διακρίνονται οι τρεις επιμέρους περιοχές που αποτελούν την περιοχή του υπέρυθρου.

2.3 Μοριακές δονήσεις

Ένα μόριο μπορεί μόνο να απορροφήσει ακτινοβολία όταν η προσπίπτουσα υπέρυθρη ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με μια από τους θεμελιώδους τρόπους δόνησης του μορίου. Αυτό σημαίνει ότι η δονητική κίνηση ενός μικρού κομματιού ενός μορίου αυξάνεται, ενώ το υπόλοιπο μόριο παραμένει ανεπηρέαστο. Για να παρατηρηθεί σε ένα μόριο απορρόφηση στο υπέρυθρο, θα πρέπει να κατέχει ένα συγκεκριμένο χαρακτηριστικό, δηλαδή η διπολική ροπή του μορίου αυτού πρέπει να αλλάζει κατά τη διάρκεια της δόνησης. Αυτός είναι ο κανόνας επιλογής στην υπέρυθρη φασματοσκοπία. [3]

Οι δυνάμεις που κρατούν τα άτομα σε ένα μόριο είναι οι χημικοί δεσμοί. Σε ένα διατομικό μόριο, οι χημικές δυνάμεις που συγκρατούν αυτά τα δύο άτομα μαζί θεωρούνται παρόμοιες με αυτές που ασκούνται από ελατήρια χωρίς μάζα. Κάθε μάζα απαιτεί τρεις συντεταγμένες, προκειμένου να καθοριστεί η θέση του μορίου στο χώρο, με άξονες συντεταγμένων x, y, z σε καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Επομένως, το μόριο έχει τρεις ανεξάρτητους βαθμούς ελευθερίας κίνησης. Εάν υπάρχουν Ν άτομα σε ένα μόριο, θα υπάρχουν συνολικά 3Ν βαθμοί ελευθερίας κίνησης για όλα τα άτομα του μορίου. Αφού από τους 3Ν βαθμούς ελευθερίας αφαιρέσουμε 3 βαθμούς ελευθερίας οι οποίοι αφορούν την κίνηση του μορίου στο χώρο, καθώς και 3 περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας, μας μένουν 3Ν-6 δονητικοί βαθμοί ελευθερίας για ένα μη-γραμμικό μόριο και 3Ν-5 για ένα γραμμικό μόριο, αφού η περιστροφή σε ένα γραμμικό μόριο, δηλαδή η κίνηση γύρω από τον άξονα του δεσμού δεν αλλάζει την ενέργεια του μορίου. Αυτές οι εσωτερικές δονήσεις ονομάζονται κανονικοί τρόποι δόνησης. [4]

Όταν δύο άτομα συγκρατούνται με έναν χημικό δεσμό, συναντάμε μία δονητική κίνηση, δηλαδή μία εναλλάξ κίνηση έκτασης (stretching) και συμπίεσης (compression) κατά μήκος του δεσμού, η οποία περιγράφεται ως δόνηση τάσης. Εάν τρία άτομα συνδέονται μεταξύ τους γραμμικά και πραγματοποιείται μία κίνηση τάσης (stretching), αυτή μπορεί να είναι μια συμμετρική κίνηση, όπου τα δύο ακριανά άτομα κινούνται προς και μακριά από το κεντρικό άτομο ταυτόχρονα, ή μπορεί να είναι μια ασύμμετρη κίνηση, όπου το ένα άτομο κινείται προς και το άλλο μακριά από το κεντρικό άτομο εναλλάξ.

Ένα σύστημα τριών ατόμων μπορεί να υποστεί και κινήσεις κάμψης (bending) στις οποίες μεταβάλλεται η γωνία των δεσμών. Σε ένα γραμμικό τριατομικό μόριο, τα δύο ακριανά μόρια μπορούν να μετακινηθούν (μεταβάλλοντας τη γωνία δεσμού) και να επιστρέψουν στον άξονα του μορίου. Παρόμοια είναι και η διαδικασία σε ένα μηγραμμικό μόριο. Μια κίνηση αυτής της φύσης ονομάζεται δόνηση κάμψης. Πέρα από δονήσεις κάμψης παρατηρούνται και δονήσεις τύπου ψαλιδιού, τύπου αιώρησης, τύπου σείσης και συστροφής. Τέλος, από πλευράς ποιοτικού χαρακτηρισμού, περιμένουμε οι δονήσεις τάσης να εμφανίζονται σε μεγαλύτερες συχνότητες από ότι οι δονήσεις κάμψεις.[5]

2.4 Θεωρητικό Υπόβαθρο Φασματοσκοπίας Υπέρυθρου

Το ορατό μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος είναι εξ ορισμού, ακτινοβολία ορατή στο ανθρώπινο μάτι. Εναλλακτικά συστήματα εντοπισμού ανιχνεύουν ακτινοβολία πέρα από την ορατή περιοχή του φάσματος και αυτή κατηγοριοποιείται σε ραδιοκύματα, μικροκύματα, υπέρυθρο, υπεριώδες, ακτίνες Χ και γ. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και οι ποικίλες αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών των ακτινοβολιών και πολλών μορφών της ύλης μπορούν να περιγραφούν με όρους κλασικών ή κβαντικών θεωριών. Κατά την κβαντική περιγραφή, η ενέργεια της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας δίνεται από την εξίσωση του Bohr και είναι

$$E = hv (2.1)$$

όπου *h* είναι η σταθερά του Planck και το $v = c/\lambda$ είναι ίσο με την «κλασική» συχνότητα. Ο αντίστοιχος κυματαριθμός ισούται με $\bar{v} = \frac{1}{\lambda} = \frac{v}{c}$.

Όταν αλληλεπιδρά η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με την ύλη μπορεί να έχουμε απορρόφηση, εκπομπή ή ακόμη και σκέδαση της ακτινοβολίας. Διαδικασίες αλλαγών στις οποίες περιλαμβάνονται οι δονητικές και περιστροφικές αλλαγές, οι οποίες σχετίζονται με τη φασματοσκοπία υπέρυθρου, μπορούν να αναπαρασταθούν ως κβαντισμένα διακριτά ενεργειακά επίπεδα E_0 , E_1 , E_2 κ.τ.λ. Κάθε άτομο ή μόριο σε ένα σύστημα θα πρέπει να υπάρχει σε κάποιο από αυτά τα επίπεδα. Εάν ένα μόριο αλληλεπιδράσει με ακτινοβολία, ένα φωτόνιο (κβάντο) εκπέμπεται ή απορροφάται και σε κάθε περίπτωση η ενέργεια του κβάντου της ακτινοβολίας πρέπει να ταιριάζει ακριβώς στο ενεργειακό κενό $E_1 - E_0$ ή $E_2 - E_1$ κ.τ.λ. Η ενέργεια του κβάντου σε σχέση με τη συχνότητα δίνεται από την εξίσωση:

$$\Delta E = h v (2.2)$$

Άρα, η συχνότητα της εκπομπής ή απορρόφησης της ακτινοβολίας για μια μετάβαση μεταξύ δύο ενεργειακών καταστάσεων E_0 και E_1 δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$v = (E_1 - E_0)/h$$
 (2.3)

Λόγω της απορρόφησης, η ένταση της ακτινοβολίας μεταβάλλεται σύμφωνα με το νόμο Beer-Lambert. Ο νόμος Beer -Lambert χρησιμοποιείται για να συσχετίσει το πόσο φως μεταδίδεται από ένα δείγμα σε σχέση με το πάχος του δείγματος. Η απορρόφηση ενός διαλύματος είναι ευθέως ανάλογη με το πάχος και τη συγκέντρωση του δείγματος, ως εξής:

$$A = \varepsilon c l \ (2.4)$$

όπου Α είναι η απορρόφηση του διαλύματος, c η συγκέντρωση, l το μήκος διαδρομής του δείγματος και ε ο γραμμομοριακός συντελεστής απορρόφησης. Η απορρόφηση είναι ίση με τη διαφορά μεταξύ των λογαρίθμων της έντασης του φωτός που εισέρχεται στο δείγμα (I_0) και της έντασης του φωτός που μεταδίδεται (I) από το δείγμα:

$$A = \log I_0 - \log I = \log(\frac{I_0}{I})$$
(2.5)

Η απορρόφηση είναι συνεπώς αδιάστατη. Η διαπερατότητα ορίζεται ως εξής:

$$T = I/I_0$$
 (2.6)

και η ποσοστιαία διαπερατότητα ως $\% T = 100 \times T$. [3]

2.5 Ανάλυση Φασμάτων

Αρχικά, είναι σημαντικό να σημειώσουμε ότι δεν απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία όλες οι μοριακές δονήσεις, άλλα πρέπει να είναι ενεργές κατά IR. Ένας τρόπος δόνησης (mode) είναι ενεργός κατά IR (δηλαδή απορροφά το προσπίπτον υπέρυθρο φως) όταν υπάρχει μεταβολή στη διπολική ροπή $\left(\frac{d\mu}{dx} \neq 0\right)$ του μορίου κατά τη διάρκεια της δόνησης. Έτσι, συμμετρικές δονήσεις είναι συνήθως μηανιχνεύσιμες στο υπέρυθρο. Γενικά, όταν ένα μόριο έχει κέντρο συμμετρίας, όλες οι δονήσεις που είναι συμμετρικές ως προς το κέντρο, είναι «ανενεργές» κατά IR. Παραδείγματα τέτοιων μορίων αποτελούν τα διατομικά μόρια, όπως το N₂, O₂, κ.α. Παρόμοια, η συμμετρική τάση (stretching) ενός γραμμικού X-Z-X μορίου, όπως το CO₂ είναι ανιχνεύσιμες με αποτέλεσμα να μπορούμε να εξετάζουμε τις ιδιότητες σχεδόν όλων των χημικών ομάδων του συστήματος που μελετάμε. Επιπλέον, «ισχυρές» απορροφήσεις υπερύθρου παρατηρούνται για ενώσεις όπου η διπολική ροπή μεταβάλεται περισσότερο, αλλά υπάρχει και η περίπτωση διάφορες δονήσεις να έχουν παραπλήσιες συχνότητες με αποτέλεσμα να επικαλύπτονται και επίσης διακρίνονται με δυσκολία στο φάσμα μιας και δεν εμφανίζονται ως διαφορετικές κορυφές, αλλά ως μία μεγαλύτερη ενιαία κορυφή. [6]

Όπως αναφέραμε, παρατηρούμε δύο βασικά ήδη δονήσεων: τις δονήσεις που συμβαίνουν κατά μήκος του χημικού δεσμού και περιλαμβάνουν αλλαγές στο μήκος δεσμού ή αλλιώς δονήσεις τάσης (stretching) και δονήσεις που περιλαμβάνουν αλλαγές στη γωνία των δεσμών ή αλλιώς δονήσεις κάμψης (bending). Για τις δονήσεις τάσης (stretching), μπορεί να γίνει προσέγγιση χρησιμοποιώντας το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή, όπου το k (σταθερά του ελατηρίου) αντιπροσωπεύει την ισχύ του δεσμού. Άρα, βγάζουμε το συμπέρασμα ότι οι συχνότητες δόνησης εξαρτώνται από την ισχύ του δεσμού και άρα διπλοί και τριπλοί δεσμοί έχουν υψηλότερες συχνότητες. Από τα παραπάνω βλέπουμε ότι το περιβάλλον, το είδος των δεσμών καθώς και το είδος των ίδιων των ατόμων επηρεάζουν τις συχνότητες δόνησης. [6]

Θεωρητικά, μια δόνηση περιλαμβάνει τις κινήσεις όλων των ατόμων σε ένα μόριο. Σε κάποιες περιπτώσεις, όμως, η συνεισφορά μιας δόνησης που εντοπίζεται μέσα σε μια συγκεκριμένη ομάδα ατόμων σε ένα μόριο, είναι κυρίαρχη. Μια τέτοια δόνηση ονομάζεται χαρακτηριστική δόνηση και είναι βασικά ανεξάρτητη από την επίδραση των γειτονικών ομάδων και παρατηρείται σε μια περιορισμένη περιοχή. Κάποιες αντιπροσωπευτικές χαρακτηριστικές συχνότητες και τα αντίστοιχα μήκη κύματος δίνονται στον παρακάτω πίνακα.[7][8]

Χαρακτηριστικές	Εύρος συχνοτήτων	Τύπος δόνησης
ομάδες ατόμων	δόνησης (cm-1)	
O – H	3600 - 3200	Δόνηση τάσης
= C – H	3082 - 3000	Δόνηση τάσης
$C \equiv C$	2250 - 2040	Δόνηση τάσης
C = O	1770 - 1600	Δόνηση τάσης
C = N	1670 - 1618	Δόνηση τάσης

Πίνακας 2.1 Συχνότητες και τύποι δόνησης βασικών λειτουργικών ομάδων. [8]

Τα φάσματα υπέρυθρου όμως, περιλαμβάνουν πολλές απορροφήσεις που σχετίζονται με τα περίπλοκα συστήματα δονήσεων σε ένα μόριο και αυτό το μοτίβο δονήσεων, μιας και είναι χαρακτηριστικό για κάθε μόριο, δημιουργεί ένα μοναδικό χαρακτηριστικό σετ κορυφών απορρόφησης στο φάσμα. Αυτό το μοτίβο κορυφών λειτουργεί ως «αποτύπωμα» του μορίου και η περιοχή από τα 900 έως 1400 cm⁻¹ η οποία περιλαμβάνει έναν ιδιαίτερα μεγάλο αριθμό μη-καθορισμένων δονήσεων ονομάζεται περιοχή «αποτυπώματος». [9]

Τέλος, εξίσου σημαντική είναι και η επεξεργασία των φασμάτων υπέρυθρου. Σε φάσματα υπέρυθρου πολλών δειγμάτων, ιδιαίτερα οργανικών ενώσεων, συνήθως υπάρχει μεγάλος αριθμός κορυφών. Πολλές φορές κορυφές επικαλύπτουν η μία την άλλη σε μεγάλο ποσοστό και άλλες σε μικρότερο και μερικές φορές οι «αδύναμες» κορυφές είναι θαμμένες κάτω από πιο «ισχυρές». Μελετώντας τέτοια φάσματα, είναι συχνά δύσκολο να προσδιοριστεί με ακρίβεια ο αριθμός των πραγματικών κορυφών καθώς και οι εντάσεις τους. Για αυτόν το λόγο έχουν αναπτυχθεί αρκετοί μέθοδοι που βοηθούν στην επεξεργασία των φασμάτων υπέρυθρου με σκοπό την άντληση των πλούσιων πληροφοριών που κρύβονται σε αυτά. Αρχικά, έχουμε τα φάσματα παραγώγων (Derivative Spectrum), όπου η πρώτη και δεύτερη παράγωγος ενός φάσματος απορρόφησης συναρτήσει του μήκους κύματος μπορεί να προσφέρει πολλές και χρήσιμες πληροφορίες όσον αφορά την ανάλυση των φασμάτων. Σε ένα φάσμα πρώτης παραγώγου, εντοπίζονται πιο εύκολα τα τοπικά ελάχιστα, τοπικά μέγιστα και τα σημεία καμπής του αρχικού φάσματος. Μιας και το φάσμα πρώτης παραγώγου επιδρά στην διόρθωση της βάσης (baseline), οι κορυφές μετά τη δράση της πρώτης παραγώγου παρατηρούνται ευκολότερα σε σύγκριση με το αργικό φάσμα, δηλαδή αλληλοεπικαλυπτόμενες κορυφές, «ώμοι» (Shoulders) και ασθενείς κορυφές γίνονται πολύ πιο διακριτές. Στο φάσμα της δεύτερης παραγώγου, οι κορυφές απορρόφησης στο αρχικό φάσμα γίνονται τοπικά ελάχιστα, τα οποία μπορούν να ανιγνευτούν πιο εύκολα και η ένταση της κορυφής ενός τοπικού ελάγιστου σε ένα φάσμα δεύτερης παραγώγου μπορεί να γρησιμοποιηθεί σε ποσοτικές αναλύσεις. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι ο θόρυβος ενισχύεται στα φάσματα παραγώγων, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται «ψεύτικες» κορυφές και έτσι είναι σκόπιμο να εφαρμόζεται η κατάλληλη εξομάλυνση (smoothing) σε ένα θορυβώδες φάσμα προτού εφαρμοστεί η παράγωγος αυτού [7]. Μία άλλη μέθοδος είναι αυτή της φασματοσκοπίας περίσσειας υπέρυθρης απορρόφησης (excess infrared absorption

spectroscopy), η οποία είναι μια πιθανή μέθοδος για τη μελέτη των δεσμών υδρογόνου. Μπορεί να εφαρμοστεί για να ενισχύσει τη φασματική ανάλυση πολύπλοκων υπέρυθρων κορυφών, να αξιολογήσει τη μη-ιδανικότητα υγρών μειγμάτων καθώς και να εκτιμήσει επιλεκτικές μοριακές αλληλεπιδράσεις. Το πρόσημο του συντελεστή της περίσσειας υπέρυθρης απορρόφησης είναι εξίσου σημαντικό καθώς μας δίνει πληροφορίες για τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Συγκεκριμένα ορίζουμε το συντελεστή περίσσειας απορρόφησης ως εξής:

$$\varepsilon^{E} = \varepsilon - (x_1 \varepsilon_1^* + x_2 \varepsilon_2^*) \ (2.7)$$

όπου ε είναι ο συντελεστής απορρόφησης για ένα διμερές μείγμα, τα $\varepsilon_1^*, \varepsilon_2^*$ είναι οι μοριακοί συντελεστές απορρόφησης των δύο ενώσεων και x_1, x_2 είναι τα γραμμομοριακά κλάσματα των δύο ενώσεων. [12]

Έτσι, μέσα από το φάσμα μπορούμε να προσδιορίσουμε τις λειτουργικές ομάδες και τη δομή μιας ένωσης και τέλος όπως αναφέραμε, η περιοχή «αποτυπώματος» θα βοηθήσει στη ταυτοποίηση της ένωσης αυτής.

2.6 Αρχή Λειτουργίας Φασματοφωτομέτρων Υπέρυθρου

Τα πρώτα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τη λήψη φασμάτων απορρόφησης υπέρυθρου ήταν τα φασματόμετρα υπέρυθρου, τα οποία πραγματοποιούν μετρήσεις του υπέρυθρου φωτός που απορροφάται από μία ουσία. Σε ένα απλό φασματόμετρο υπέρυθρου, η ακτινοβολία που παράγεται από μια πηγή διαχωρίζεται με τη βοήθεια κατόπτρων σε δύο δέσμες φωτός. Η μία δέσμη φωτός (δέσμη δείγματος) περνάει από το δείγμα, ενώ η άλλη (δέσμη αναφοράς) περνάει από το δείγμα αναφοράς όπου υπάρχει μόνο ο διαλύτης. Ένας περιστρεφόμενος καθρέφτης επιτρέπει εναλλάξ το φως από κάθε μία από τις δύο δέσμες να εισέλθει στο μονοχρωμάτορα. Επιπλέον, καθρέφτες οδηγούν τη δέσμη στον ανιχνευτή. Τέλος, το σήμα του ανιχνευτή είναι ανάλογο της διαφοράς της έντασης του φωτός στη δέσμη δείγματος και στη δέσμη αναφοράς. Η διαδικασία η οποία περιλαμβάνει την καταγραφή ενός φάσματος υπέρυθρου ενός δείγματος μπορεί να παρασταθεί μαθηματικά με την παρακάτω εξίσωση:

$$T(\bar{v}) = I(\bar{v})/I_0(\bar{v})$$
 (2.8)

Όπου T είναι η διαπερατότητα, I η ένταση της υπέρυθρης ακτινοβολίας που περνάει μέσα από το δείγμα και φθάνει στον ανιχνευτή, I_0 η ένταση τα δέσμης αναφοράς και \bar{v} ο κυματαριθμός της υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Άρα, εν συντομία, μπορούμε να πούμε ότι τα βασικά μέρη του φασματόμετρου υπέρυθρου είναι η πηγή υπέρυθρων, ο μονοχρωμάτορας και ο ανιχνευτής. [1][8]

Πιο συγκεκριμένα, μπορούμε να αναφέρουμε ότι κάποιες από τις πιο κοινές πηγές είναι: η «λάμπα του Nerst» (συντηγμένα μείγματα διαφόρων οξειδίων των Zr, Th, Ce κ.τ.λ.), λυχνία «Globar» (καρβίδιο του πυριτίου) και διάφορα άλλα κεραμικά υλικά. [9]

Όσον αφορά το μονοχρωμάτορα, γίνεται χρήση πρισμάτων ή φραγμάτων περίθλασης με σκοπό μόνο μία συχνότητα φωτός να εισέρχεται στον ανιχνευτή κάθε φορά. [1]. Ο μονοχρωμάτορας αποτελείται από μια σχισμή εισόδου, ακολουθούμενη από έναν καθρέφτη για να διασφαλιστεί ότι το φως είναι παράλληλο, ένα φράγμα περίθλασης, έναν καθρέφτη εστίασης, ο οποίος κατευθύνει τη διασκορπισμένη ακτινοβολία στη σχισμή εξόδου με αποτέλεσμα να φτάνει στον ανιχνευτή. Σε μονοχρωμάτορα τύπου σάρωσης, μια σχισμή απομονώνει το εύρος συχνοτήτων που φτάνει στον ανιχνευτή. [10]

Τέλος, οι ανιχνευτές χωρίζονται σε δύο είδη: τους θερμικούς και τους φωτονικούς (κβαντικούς). Οι θερμικοί ανιχνευτές λειτουργούν ανιχνεύοντας αλλαγές στη θερμοκρασία του απορροφητικού υλικού και μπορούν να την αποδόσουν ανάλογα με τον τύπο των ανιχνευτών, σε διάφορες μορφές, όπως ηλεκτρεγερτική δύναμη (π.χ. θερμοστοιχεία), μεταβολή στην ηλεκτρική αντίσταση του αγωγού ή ημιαγωγού (π.χ. θερμιστόρ) ή ως διαστολή ενός αερίου (π.χ. πνευματικοί ανιχνευτές). Δυστυχώς, παρόλο ότι παρουσιάζουν γραμμική απόκριση για μεγάλο εύρος συχνοτήτων, οι χρόνοι απόκρισής τους είναι των μερικών millisecond, οι οποίοι είναι πολύ μεγάλοι για τις υψηλές συχνότητες που παράγονται από σύγχρονα φασματοφωτόμετρα. Από την άλλη, έχουμε τους φωτονικούς ανιχνευτές οι οποίοι στηρίζονται στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με τα ηλεκτρόνια σε ένα στερεό, προκαλώντας διέγερση των ηλεκτρονίων σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες. Έτσι, δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού, η οποία μπορεί να μετρηθεί. Αυτού του είδους οι ανιχνευτές έχουν ταχύτερη απόκριση και μεγαλύτερη ευαισθησία. [11]

2.7 Φασματόμετρα Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier

Πολλοί περιορισμοί οι οποίοι εμφανίζονται στα φασματόμετρα διασποράς μπορούν να εξαλειφθούν με τη χρήση φασματόμετρων υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier, η μόνη διαφορά των οποίων αποτελεί η χρήση συμβολόμετρου. Η βασική ιδέα είναι ότι η συμβολή (interference) του φωτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εξαχθεί το φάσμα του φωτός. Η φασματομετρία FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) είναι μια μέθοδος για τη μέτρηση της έντασης της υπέρυθρης ακτινοβολίας σε μια ευρεία φασματική περιοχή με τη χρήση ενός συμβολόμετρου. Το συμβολόμετρο Michelson, είναι ένα αντιπροσωπευτικό συμβολόμετρο δύο ακτινών. [3]

Το συμβολόμετρο Michelson είναι μια συσκευή, η οποία μπορεί να διαχωρίσει μια δέσμη ακτινοβολίας σε δύο κατευθύνσεις και ύστερα να τις επανασυνδυάσει αφού πρώτα εισαγάγει μία διαφορά διαδρομής. Άρα, δημιουργείται μια συνθήκη κάτω από την οποία μπορούμε να έχουμε συμβολή των δεσμών. Η μεταβολή στην ένταση της δέσμης που βγαίνει από το συμβολόμετρο καταγράφεται από τον ανιχνευτή ως συναρτήσει της διαφοράς διαδρομής. Τα βασικά μέρη ενός συμβολομέτρου Michelson είναι ένας διαχωριστής δέσμης και δύο μεταξύ τους κάθετα κάτοπτρα, ένα εκ των οποίων μπορεί να κινηθεί σε άξονα που είναι κάθετος στο επίπεδο του κατόπτρου αυτού. Ένα τέτοιο συμβολόμετρο παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1 Συμβολόμετρο Michelson

Συγκεκριμένα, ο διαχωριστής δέσμης είναι αυτός που διχοτομεί τα επίπεδα του σταθερού και του κινούμενου κατόπτρου. Μία ευθυγραμμισμένη δέσμη ακτινοβολίας από μια εξωτερική πηγή μπορεί να ανακλαστεί μερικώς στο σταθερό κάτοπτρο και μερικώς να μεταδοθεί στο κινητό κάτοπτρο. Όταν οι δέσμες επιστρέψουν στο διαγωριστή δέσμης, συμβάλουν και στη συνέγεια, όμοια με την αρχική δέσμη, ανακλώνται και μεταδίδονται μερικώς. Λόγω του φαινομένου της συμβολής, η ένταση κάθε δέσμης που περνά στον ανιχνευτή και επιστρέφει στην πηγή εξαρτάται από τη διαφορά διαδρομής τους από το διαχωριστή δέσμης έως τα αντίστοιχα κάτοπτρα και πίσω. Η μεταβολή της έντασης των δεσμών που περνούν στον ανιχνευτή και αυτών που επιστρέφουν στην πηγή ως συνάρτηση της διαφοράς διαδρομής, είναι αυτή που μας δίνει τελικά τις φασματικές πληροφορίες σε ένα φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier. Το κινούμενο κάτοπτρο μπορεί και κινείται με σταθερή ταχύτητα (συμβολόμετρο συνεχούς σάρωσης) ή να διατηρείται σε σημεία που απέχουν ίση απόσταση για μικρά χρονικά διαστήματα και ύστερα να μετακινείται γρήγορα από το ένα σημείο στο επόμενο (συμβολόμετρο βηματικής σάρωσης). Στην διάταξη που περιγράψαμε, η δέσμη προτού φτάσει στον ανιχνευτή, διέρχεται του δείγματος.

Για να κατανοήσουμε καλύτερα τη διαδικασία που λαμβάνει χώρα στο συμβολόμετρο Michelson, θα πρέπει να θεωρήσουμε μια ιδανική κατάσταση, όπου μια μονοχρωματική πηγή παράγει μια λεπτή και απόλυτα ευθυγραμμισμένη δέσμη και επίσης θεωρούμε ότι ο διαχωριστής δέσμης είναι ιδανικός. Αρχικά, θα μελετήσουμε την περίπτωση όπου το κινούμενο κάτοπτρο κρατείται σταθερό σε διαφορετικά σημεία. Η διαφορά διαδρομής μεταξύ των δύο δεσμών που ταξιδεύουν προς το κινούμενο και το σταθερό κάτοπτρο και πίσω στο διαγωριστή δέσμης, ονομάζεται διαφορά οπτικής διαδρομής. Όταν τα δύο κάτοπτρα ισαπέχουν από το διαχωριστή δέσμης, οι δύο δέσμες είναι σε φάση κατά τον επανασυνδυασμό τους στο διαχωριστή. Σε αυτή τη περίπτωση, οι δέσμες συμβάλουν ενισχυτικά και η ένταση της δέσμης που οδηγείται στον ανιχνευτή είναι το άθροισμα των εντάσεων των δεσμών που περνούν από το σταθερό και το κινούμενο κάτοπτρο. Άρα, όλο το φως από την πηγή φτάνει στον ανιχνευτή και στην πηγή δεν επιστρέφει καθόλου. Αν, τώρα, το κινούμενο κάτοπτρο μετατοπιστεί κατά 1/4λ₀, θα έχουμε μια καθυστέρηση 1/2λ₀, δηλαδή η οπτική διαδρομή μεταβάλλεται κατά 2/4 λ₀ και δημιουργείται μια διαφορά φάσης 180°. Έτσι, όταν επανασυνδυαστούν στο διαχωριστή δέσμης, οι δέσμες είναι εκτός φάσης και έχουμε καταστρεπτική συμβολή. Σε αυτή τη περίπτωση, όλο το φως επιστρέφει στην πηγή. Επομένως, βηματική και συνεχής μετακίνηση του κινούμενου κατόπτρου μας οδηγεί σε καταγραφή έντασης από τον ανιχνευτή, η οποία ακολουθεί ημιτονοειδή συνάρτηση και απουσία δείγματος λαμβάνουμε το φάσμα αναφοράς. Τα μέγιστα εμφανίζονται ως σημεία με μηδενική διαφορά φάσης (ενισχυτική συμβολή), ενώ τα ελάχιστα ως σημεία με διαφορά φάσης 180° (καταστρεπτική συμβολή). [11]

Οσον αφορά τις πηγές, τα FTIR φασματόμετρα χρησιμοποιούν πηγές Globar ή Nerst για τη περιοχή του μέσου υπέρυθρου. Επιπλέον, δύο ανιχνευτές χρησιμοποιούνται ευρέως στην περιοχή του μέσου υπέρυθρου. Ο πρώτος είναι ο DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate), ο οποίος αποτελείται από δευτεριωμένη θειική τριγλυκίνη και μετρά διαφορά στη θερμοκρασία. Ο δεύτερος τύπος ανιχνευτών είναι οι MCT (Mercury Cadmium Telluride) και αποτελούν φωτονικούς ανιχνευτές. Οι MCT ανιχνευτές υπερτερούν των DTGS ανιχνευτών μιας και έχουν πιο γρήγορες αποκρίσεις και είναι πιο ευαίσθητοι, αλλά η μόνη προϋπόθεση είναι ότι απαιτούν ψύξη, με υγρό άζωτο, για να φτάσουν σε μια θερμοκρασία ικανή για να λειτουργήσουν. [13]

Στη φασματοσκοπία FTIR, αυτό που παίρνουμε συνήθως είναι ένα γράφημα της απορρόφησης/έντασης συναρτήσει της διαφοράς διαδρομής ανάμεσα στο στάσιμο και το κινούμενο κάτοπτρο, η οποία είναι ανάλογη του χρόνου, μιας και το κάτοπτρο κινείται με σταθερή ταχύτητα. Έτσι, ο μετασχηματισμός Fourier είναι

αυτός που μετατρέπει το παραπάνω γράφημα σε ένα το οποίο είναι συναρτήσει της συχνότητας με μονάδες κυματαριθμών. Για αυτή τη μετατροπή γίνεται χρήση της παρακάτω σχέσης:

$$I(\delta) = 0.5 \cdot H(\bar{v}) \cdot I(\bar{v}) \cdot \cos 2\pi \bar{v} \delta$$
(2.9)

όπου $H(\bar{v})$ είναι ο συντελεστής διόρθωσης και εξαρτάται από τον κυματαριθμό (συχνότητα) και από τα χαρακτηριστικά του οργάνου, $I(\bar{v})$ είναι η ένταση και \bar{v} είναι η συχνότητα σε κυματαριθμούς (cm^{-1}). Επιπλέον, δ είναι η καθυστέρηση, δηλαδή η διαφορά της οπτικής διαδρομής των δύο κατόπτρων και η εξίσωσή της είναι η εξής:

$$\delta = 2vt \ (2.10)$$

με υ η σταθερή ταχύτητα και t ο χρόνος. [8]

2.8 Πλεονεκτήματα Φασματοφωτομέτρου FTIR

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των FTIR φασματοφωτομέτρων έναντι άλλων φασματόμετρων υπέρυθρου είναι η ικανότητά τους να μετρούν φάσματα με υψηλούς λόγους σήματος προς θόρυβο ή εν συντομία SNR ratios. Ο λόγος αυτός είναι μέτρο της ποιότητας των φασμάτων, αλλά και της ευαισθησίας του οργάνου. Ένας λόγος για τον οποίο τα φάσματα FTIR έχουν υψηλό SNR είναι το πλεονέκτημα Jacquinot (throughput ή διεκπεραιωτικής ικανότητας) στο οποίο η ποσότητα του σήματος σε ένα φάσμα εξαρτάται από το πόσο φως θα προσπέσει στον ανιχνευτή και άρα, όσο περισσότερο φως, τόσο το καλύτερο. Η διαικπεραιωτική ικανότητα είναι ένα μέτρο της ποσότητας του προερχόμενου από τη πηγή φωτός που φτάνει στον ανιχνευτή. Η δέσμη υπέρυθρου στα φασματόμετρα, τα οποία δεν βασίζονται στο μετασχηματισμό Fourier (FTIR), μπορεί να περάσει από σχισμές, πρίσματα και φράγματα τα οποία μειώνουν την ένταση της δέσμης και έτσι μειώνουν τη διεκπεραιωτική ικανότητα. Έτσι, σε ένα FTIR μια υψηλής έντασης υπέρυθρη δέσμη προσκρούει στον ανιχνευτή αυξάνοντας τη ένταση του σήματος. Ένα δεύτερο πλεονέκτημα των FTIR φασματοφωτόμετρων είναι το πλεονέκτημα Fellgett (multiplex) και προέρχεται από την ικανότητα μήτρησης πληροφοριών από όλα τα μήκη κύματος, ταυτόχρονα. Συγκεκριμένα, ο λόγος του σήματος προς το θόρυβο (SNR) είναι ανάλογος της ρίζας των αριθμών των μετρήσεων (scans) που χρησιμοποιήθηκαν για να μετρηθεί ένα φάσμα, δηλαδή προσθέτοντας περισσότερες μετρήσεις βελτιώνουμε το SNR και κατά συνέπεια την ανάλυση ενός φάσματος σε μια μέτρηση με φασματοφωτόμετρο FTIR. Έτσι, έρχεται να προστεθεί και η ταχύτητα της λήψης φασμάτων μέσω FTIR μιας και σε αντίθεση με παλαιότερα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου, στα φασματοφωτόμετρα FTIR η λήψη πολλαπλών μετρήσεων πραγματοποιείται πάρα πολύ γρήγορα. Για παράδειγμα, αν ένα παλαιότερο φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου χρειαστεί 15 λεπτά για τη μέτρηση ενός φάσματος, για το ίδιο φάσμα σε ένα φασματοφωτόμετρο FTIR θα χρειαστεί περίπου ένα λεπτό.

Ένα τρίτο πλεονέκτημα είναι ο ακριβής προσδιορισμός των κυματαριθμών, μιας και είναι ύψιστης σημασίας οι κυματαριθμοί, και κατά συνέπεια οι θέσεις των κορυφών σε ένα φάσμα υπέρυθρου να μπορούν να αναπαραχθούν σε μεταγενέστερες όμοιες μετρήσεις. Έτσι, τα φασματοφωτόμετρα FTIR διαθέτουν ένα laser (συνήθως He-Ne), το οποίο λειτουργεί ως εσωτερική αναφορά και χρησιμοποιείται για την αυτόματη προσαρμογή (calibration) με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται προσδιορισμός των κυματαριθμών με μια ακρίβεια του $\pm 0.01 cm^{-1}$. [14]

Τέλος, αξίζει να σημειώσουμε ότι το φάσμα που καταγράφουμε δεν έχει επηρεαστεί από εξωτερικούς παράγοντας (π.χ. εξωτερικός φωτισμός), καθώς και ούτε από φαινόμενα, όπως εκπομπές του δείγματος. Αυτό συμβαίνει μιας και όλες οι συχνότητες που παράγει διαμορφώνονται εντός του FTIR. Επιπλέον, σύγχρονα FTIR προγράμματα λογισμικού περιέχουν ισχυρούς αλγόριθμους που βοηθούν σε διεργασίες όπως διόρθωση βάσης (baseline correction), εξομάλυνση σήματος (smoothing) καθώς και στην ολοκλήρωση. Συνετή χρήση αυτών των εργαλείων μπορεί να προσφέρει, σημαντικές πληροφορίες για τα φάσματα, επιτάχυνση της ανάλυσης του χημικού συστήματος καθώς και ευκολότερη ερμηνεία του φάσματος.

28

2.9 Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση ATR

Η φασματοσκοπία Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflection) κάνει χρήση του φαινομένου της ολικής εσωτερικής ανάκλασης. Μια γραφική αναπαράσταση αυτού του φαινομένου παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2. Ένα φασματόμετρο με μετασχηματισμό Fourier, μετά την προσαρμογή ενός εξαρτήματος, μπορεί να λαμβάνει φάσματα ανάκλασης. Για να ληφθεί ένα φάσμα με τη μέθοδο αυτή, το δείγμα έρχεται σε άμεση επαφή με ένα βοηθητικό μέσο. Μία δέσμη ακτινοβολίας καθώς εισέρχεται στο βοηθητικό μέσο θα υποστεί ολική εσωτερική ανάκλαση, όταν η γωνία της προσπίπτουσας δέσμης στη διεπιφάνεια ανάμεσα στο δείγμα και το βοηθητικό μέσο, είναι μεγαλύτερη από μία κρίσιμη γωνία, η οποία είναι συνάρτηση των δεικτών διάθλασης των δύο επιφανειών. Το βοηθητικό δείγμα έχει τη μορφή ενός κρυστάλλου και πρέπει να είναι διαφανές στο υπέρυθρο, να έχει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό καθώς και υψηλό δείκτη διάθλασης. Γέτοια υλικά αποτελούν το γερμάνιο, ο σεληνιούχος ψευδάργυρος (ZnSe) και το ιωδιούχο θάλλιο (KRS-5).

Ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης είναι ότι σε αντίθεση με άλλες δειγματοληπτικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται στη φασματοσκοπία υπέρυθρου, η ακτινοβολία δεν μεταδίδεται μέσω του δείγματος με αποτέλεσμα να μην χρειάζεται το δείγμα να είναι πολύ λεπτό έτσι ώστε να περνάει από μέσα του η ακτινοβολία. Έτσι, μπορούν να ληφθούν φάσματα για δείγματα στην καθαρή τους μορφή και δεν χρειάζεται να αραιωθούν. Η φυσική μορφολογία του δείγματος στις περισσότερες περιπτώσεις δεν αποτελεί πρόβλημα, με μόνη προϋπόθεση να υπάρχει ικανοποιητική περιοχή επαφής μεταξύ του δείγματος και του βοηθητικού μέσου (κρύσταλλος). Ακόμα και δείγματα, όπως σκόνες, φιλμ και μάλλινα υφάσματα μπορούν να παράξουν φάσματα υψηλής ποιότητας. [11]

Στην πραγματικότητα, στο σημείο στο οποίο συμβαίνει η εσωτερική ανάκλαση και κάτω από τις σωστές συνθήκες, έχουμε ενισχυτική συμβολή για την προσπίπτουσα και την ανακλώμενη δέσμη. Οπότε, μιας και είμαστε ήδη στην επιφάνεια του κρυστάλλου, το ενισχυμένο πλάτος υπέρυθρου δεν έχει άλλη επιλογή από το να κινηθεί προς τα πάνω, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα υπέρυθρο φως να εμφανίζεται στην περιοχή ακριβώς πάνω από τον κρύσταλλο. Αυτό το ονομάζουμε φθίνον κύμα (evanescent wave). Το φθίνον κύμα διεισδύει ελάχιστα (4-20 μm) στο δείγμα, το οποίο βρίσκεται πάνω από τον κρύσταλλο, και αποσβένει στις περιοχές του υπέρυθρου, όπου το δείγμα απορροφά ενέργεια με αποτέλεσμα η ανακλώμενη δέσμη να έχει χαμηλότερη ένταση. Έτσι, για να πάρουμε το φάσμα ενός δείγματος, αυτό πρέπει να έρθει σε επαφή με τον κρύσταλλο και συγκεκριμένα με το φθίνον κύμα, ένα μέρος της δέσμης να απορροφηθεί από το δείγμα και τέλος η δέσμη εστιάζεται στον ανιχνευτή. [14]

Τέλος, είδαμε ότι η ATR είναι μια τεχνική με πολλά πλεονεκτήματα. Κάποιοι από τους λόγους που την καθιστούν ως μια από τις σημαντικότερες τεχνικές είναι ότι το δείγμα χρειάζεται λίγη ή και καθόλου προεπεξεργασία πριν τη μελέτη, είναι μια αρκετά γρήγορη τεχνική, μπορούν να μελετηθούν πάρα πολλά είδη δειγμάτων καθώς και ότι η ATR μπορεί να είναι μία μη-καταστρεπτική μέθοδος.



Σχήμα 2.2 Γραφική αναπαράσταση τεχνικής ATR. Δέσμη εισέρχεται στον κρύσταλλο ATR με τέτοιο τρόπο, ώστε να υφίσταται περισσότερες από μία ανακλάσεις. Η εξερχόμενη δέσμη μετράται και χρησιμοποιείται στον υπολογισμό της απορρόφησης του δείγματος.

2.10 Βιβλιογραφία

- [1] L.G Wade Organic Chemistry 8th edition
- [2] M. Tasumi Introduction to Experimental Infrared Spectroscopy_ Fundamentals and Practical Methods (2014, Wiley)
- [3] [Analytical Techniques in the Sciences AnTs] Barbara H. Stuart -Infrared Spectroscopy Fundamentals and Applications (2004, Wiley)
- [4] T. M. Theophanides Infrared spectroscopy materials science, engineering and technology (2012, InTech)
- [5] N. L. Alpert, W. E. Keiser, H. A. Szymanski (auth.) IR_ Theory and Practice of Infrared Spectroscopy-Springer US (1970)
- [6] C. Berthomieu, R. Hienerwadel, Photosynthesis Research, 101 (2009), 157
- [7] J. Coates Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach
- [8] A. A. Ismail, F. R. van de Voort, J. Sedman, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, 18 (1997), 93.
- [9] W. Kemp Organic Spectroscopy 1991
- [10] P. Larkin Infrared and Raman Spectroscopy_ Principles and Spectral Interpretation .
- [10] P. R. Griffiths, James A. de Haseth(auth.) Fourier Transform Infrared Spectrometry, Second Edition (2007)
- [12] Q. Li, N. Wang, Q. Zhou, S. Sun, and Z. Yu Excess Infrared Absorption Spectroscopy and Its Applications in the Studies of Hydrogen Bonds in Alcohol-Containing Binary Mixtures
- [13] T. Hasegawa, Quantitative Infrared Spectroscopy for Understanding of a Condensed Matter, Springer (2017).
- [14] B. C. Smith Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Second Edition-CRC (2011)

Κεφάλαιο 3: Θεωρία Κβαντομηχανικών Υπολογισμών και Προσομοιώσεις

3.1 Εισαγωγή

Η Χημεία είναι μια επιστήμη καθαρά πειραματική. Έτσι μέσα από ένα μεγάλο εύρος πειραματικών διαδικασιών γίνεται προσπάθεια να ληφθούν πληροφορίες που αφορούν στην συμπεριφορά της ύλης, στις ιδιότητες των μορίων καθώς και στην αλληλεπίδραση τους με το περιβάλλον. Πολλές φορές όμως, αρκετά πειραματικά αποτελέσματα είναι δύσκολο να ερμηνευθούν και για αυτό το λόγο χρειάζονται τη βοήθεια της υπολογιστικής χημείας, η οποία χρησιμεύει στην ερμηνεία αυτών καθώς και στην πρόβλεψη του αποτελέσματος μειώνοντας έτσι το χρόνο που θα απαιτούσε η μέθοδος δοκιμής-σφάλματος (trial and error method) κατά τη διάρκεια του πειράματος. Ο όρος υπολογιστική χημεία χρησιμοποιείται γενικώς όταν μια μαθηματική μέθοδος έχει αναπτυχθεί αρκετά, έτσι ώστε να μπορεί να αυτοματοποιηθεί και να εφαρμόζεται από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Κάποια από τα ερωτήματα που ερευνώνται υπολογιστικά είναι η μοριακή γεωμετρία (δομή μορίου, μήκη δεσμών, γωνίες και δίεδρες) και η ενέργεια μιας ένωσης, οι δονητικές συχνότητες, τα φάσματα IR, τα οποία βοηθούν στην ταυτοποίηση ενώσεων καθώς και οι φυσικές ιδιότητες ουσιών. Η υλοποίηση αυτών των υπολογισμών γίνεται συνήθως σε μικρό χρονικό διάστημα και παρόλο ότι ελάγιστα χημικά συστήματα μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια, οι πληροφορίες οι οποίες αντλούμε από αυτούς είναι πολύ χρήσιμες αλλά χρειάζεται προσοχή καθώς δεν μπορούμε να θεωρούμε τα αποτελέσματα πάντα ακριβή. Ένα από τα γνωστότερα προγράμματα που εκτελούν τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς είναι το πρόγραμμα Gaussian [1].

3.2 Θεωρητικό Υπόβαθρο Κβαντομηχανικών Υπολογισμών

Η κβαντομηχανική είναι η καλύτερη μαθηματική περιγραφή της συμπεριφοράς των ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια της χημείας. Θεωρητικά, η

κβαντομηχανική μπορεί να προβλέψει με ακρίβεια οποιαδήποτε από τις ιδιότητες ενός μεμονωμένου ατόμου ή μορίου. Στην πράξη όμως, οι εξισώσεις της κβαντομηχανικής έχουν λυθεί αναλυτικά για συστήματα με ένα ακριβώς ηλεκτρόνιο, ενώ τα πολυηλεκτρονιακά συστήματα προσεγγίζονται με μεθόδους που βασίζονται σε διάφορες προσεγγίσεις.

Η σημαντικότερη εξίσωση που επιλύεται στους υπολογισμούς είναι η εξίσωση Schrodinger. Η εξίσωση Schrodinger είναι η εξής:

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi \ (3.1)$$

Όπου \hat{H} είναι ο τελεστής Hamilton, Ψ η κυματοσυνάρτηση και E η ενέργεια. Η Ψ ονομάζεται αλλιώς και ιδιοσυνάρτηση και αντίστοιχα το E καλείται ιδιοτιμή της ενέργειας.

Η κυματοσυνάρτηση Ψ είναι συνάρτηση των ηλεκτρονιακών και πυρηνικών θέσεων. Επομένως, γίνεται κατανοητό ότι αυτή είναι μια περιγραφή του ηλεκτρονίου ως κύμα. Μπορεί να περιγράψει την πιθανότητα ηλεκτρόνια να βρίσκονται σε συγκεκριμένες θέσεις, αλλά δεν μπορεί να προβλέψει επακριβώς τη θέση αυτών των ηλεκτρονίων. Η κυματοσυνάρτηση ονομάζεται αλλιώς και πλάτος πιθανότητας διότι είναι το τετράγωνο αυτής το οποίο δίνει τις πιθανότητες. [2]

Η τυπική μορφή του τελεστή Hamilton, όσον αφορά την ολική ενέργεια ενός συστήματος (μορίου), λαμβάνει υπόψιν πέντε συνεισφορές: τις κινητικές ενέργειες των ηλεκτρονίων και των πυρήνων, την έλξη των ηλεκτρονίων προς τον πυρήνα και τις διαηλεκτρονιακές και διαπυρηνικές απώσεις. Οπότε, η μαθηματική έκφραση του τελεστή Hamilton είναι η εξής:

$$\widehat{H} = -\sum_{i} \frac{\hbar}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_{i} \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k < l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}}$$
(3.2)

όπου το *i* και το *j* αναφέρονται στα ηλεκτρόνια, *k* και *l* αναφέρονται στους πυρήνες, \hbar είναι η σταθερά του Planck διαιρεμένη με 2π, m_e είναι η μάζα του ηλεκτρονίου, m_k η μάζα του πυρήνα k, ∇^2 είναι ο Λαπλασιανός τελεστής, e το φορτίο του ηλεκτρονίου, Z ένας ατομικός αριθμός και r_{ab} η απόσταση ανάμεσα σε δυο σωματίδια *a* και *b*. Σε καρτεσιανές συντεταγμένες η Λαπλασιανή έχει την εξής μορφή:

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (3.3)$$

Ο Χαμιλτονιανός τελεστής της εξίσωσης (3.2), όπως είδαμε αποτελείται από όρους κινητικής ενέργειας καθώς και δυναμικής ενέργειας. Οι όροι της δυναμικής ενέργειας (οι τελευταίοι τρεις) εμφανίζονται ακριβώς όπως και στην κλασσική μηχανική. Αντιθέτως, ο όρος κινητικής ενέργειας για ένα κβαντομηχανικό σωματίδιο δεν δίνεται στην κλασική μορφή του ως $|p^2|/2m$, αλλά ως η ιδιοτιμή του τελεστή της κινητικής ενέργειας [3]:

$$T = -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2. \quad (3.4)$$

Στα σύγχρονα διαθέσιμα λογισμικά η παραπάνω μορφή της Χαμιλτονιανής δεν χρησιμοποιείται σχεδόν ποτέ. Το πρόβλημα μπορεί να απλοποιηθεί διαχωρίζοντας τις κινήσεις των πυρήνων από αυτές των ηλεκτρονίων. Αυτή η απλοποίηση ονομάζεται απλοποίηση Born-Oppenheimer και είναι μία από τις πολλές που χρησιμοποιούνται στην επίλυση της εξίσωσης του Schrodinger. Συγκεκριμένα, ο πυρήνας θεωρείται ότι κινείται πολύ αργά σε σχέση με τα ηλεκτρόνια ή αλλιώς ότι είναι ακίνητος και άρα η κίνηση των ηλεκτρονίων μπορεί να περιγραφεί σαν να λάμβανε χώρα σε ένα πεδίο με ακίνητους πυρήνες. Συγκεκριμένα, ο όρος της πυρηνικής κινητικής ενέργειας λαμβάνεται ως ανεξάρτητος των ηλεκτρονίων, η συσχέτιση στον όρο ελκτικής δυναμικής ενέργειας πυρήνα-πυρήνα γίνεται μια απλά υπολογίσιμη σταθερά για δεδομένη γεωμετρία. Έτσι, η ηλεκτρονιακή εξίσωση του Schrodinger γίνεται:

$$(H_{el} + V_N)\Psi_{el}(q_i:q_k) = E_{el}\Psi_{el}(q_i:q_k) \ (3.5)$$

όπου ο δείκτης 'el' δίνει έμφαση στην επίκληση της προσέγγισης Born-Oppenheimer, το H_{el} περιέχει μόνο τον πρώτο, τον τρίτο και τον τέταρτο όρο στο δεξί μέρος της εξίσωσης (3.2), το V_N είναι η ενέργεια άπωσης πυρήνα-πυρήνα και οι ηλεκτρονιακές συντεταγμένες q_i είναι ανεξάρτητες μεταβλητές, όμως οι πυρηνικές συντεταγμένες q_k είναι παράμετροι. Η ιδιοτιμή της ηλεκτρονιακής εξίσωσης Schrodinger ονομάζεται ηλεκτρονιακή ενέργεια [2][3].

3.3 Θεωρητικά Μοντέλα Κβαντομηχανικών Υπολογισμών 3.3.1 Τι είναι το Θεωρητικό Μοντέλο

Η διαφορά μεταξύ θεωρίας και ενός μοντέλου τείνει να είναι μικρή, αλλά διακριτή. Από τη μία, η θεωρία έχει ως στόχο να επιτύχει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη γενικότητα, ανεξάρτητα από τις πρακτικές συνέπειες που μπορεί να έχει αυτό. Από την άλλη, ένα μοντέλο περιλαμβάνει τη σκόπιμη εισαγωγή προσεγγίσεων που απλοποιούν μια γενική θεωρία ώστε να επεκταθεί η πρακτική της χρησιμότητα. Πράγματι, οι προσεγγίσεις μερικές φορές φτάνουν στο σημείο να καθιστούν το μοντέλο καθαρά ποιοτικό. Ένα άλλο χαρακτηριστικό ενός ποσοτικού μοντέλου είναι ότι ενσωματώνει ορισμένες σταθερές που προέρχονται εξ ολοκλήρου από πειραματικά δεδομένα, δηλ. προσδιορίζονται εμπειρικά.

Γενικά, ένα θεωρητικό μοντέλο θα πρέπει να έχει τη δυνατότητα να εφαρμόζεται «ομοιόμορφα» σε μοριακά συστήματα όλων των μεγεθών και τύπων, μέχρι ένα μέγιστο όριο που θα καθορίζεται μόνο από τη διαθεσιμότητα υπολογιστικών μέσων και δυνατοτήτων. Κάποιες από τις βασικές αρχές είναι ότι ένα θεωρητικό μοντέλο θα πρέπει να ορίζεται μοναδικά για κάθε δυνατή διαμόρφωση του πυρήνα και των ηλεκτρονίων. Άρα, το μόνο που χρειάζεται για να παράξουμε μια προσεγγιστική λύση μιας εξίσωσης (π.χ. Schrodinger), είναι να καθοριστεί μια μοριακή δομή. Τέλος, ένα θεωρητικό μοντέλο πρέπει να είναι «αμερόληπτο», δηλαδή δεν θα πρέπει να βασίζεται σε υποθέσεις για τη μοριακή δομή ή τη χημική διαδικασία. Έτσι, κάποια από τα θεωρητικά μοντέλα ή αλλιώς μέθοδοι είναι οι abinitio, ημι-εμπειρικές και αυτές που βασίζονται στη θεωρία της συναρτησιακής πυκνότητας. Η επιλογή της μεθοδου γίνεται με βάση το μέγεθος του υπό μελέτη συστήματος.

3.3.2 Οι Μέθοδοι στους Κβαντομηχανικούς Υπολογισμούς

Η πιο απλή μορφή ενός ab-initio υπολογισμού είναι αυτή του Hartree-Fock

(HF). Το πρόβλημα το οποίο πρόβαλε ο Hartree, προέρχεται από το γεγονός ότι για οποιοδήποτε άτομο (ή μόριο) με περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια, δεν είναι δυνατόν να έχουμε μια ακριβή και αναλυτική επίλυση της εξίσωσης Schrodinger (η οποία αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο). Και αυτό συμβαίνει εξαιτίας των όρων της άπωσης μεταξύ ηλεκτρονίων. Ο Hartree πρότεινε την ιδέα ότι η ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση μπορεί να χωριστεί σε ένα γινόμενο συναρτήσεων που εξαρτώνται μόνο από ένα ηλεκτρόνιο.

$$\psi(r_1, r_2 \dots r_n) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) \dots \varphi_n(r_n) \ (3.6)$$

Αυτή η κυματοσυνάρτηση θα μπορούσε να λύσει με ακρίβεια την εξίσωση Schrodinger, αν δεν υπήρχαν όροι που αφορούν την άπωση μεταξύ ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, η χαμιλτονιανή μετά τη προσέγγιση Born-Oppenheimer είναι η εξής:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i}\nabla_{i}^{2} - \sum_{i}\sum_{k}\frac{e^{2}Z_{k}}{r_{ik}} + \sum_{i < j}\frac{1}{r_{ij}} + V^{nuc}$$
(3.7)

όπου ο V^{nuc} αποτελεί τον όρο της άπωσης μεταξύ ηλεκτρονίων.

Ο Hartree επαναδιατύπωσε αυτόν τον όρο ως μια έκφραση η οποία περιγράφει την άπωση που νιώθει ένα ηλεκτρόνιο από τις μέσες θέσεις των υπόλοιπων ηλεκτρονίων. Με άλλα λόγια, η άπωση μεταξύ ηλεκτρονίων αντικαταστάθηκε από ένα ενεργό πεδίο V_i^{eff} , το οποίο παράγεται από τις μέσες θέσεις των υπόλοιπων ηλεκτρονίων. Άρα, η εξίσωση Schrodinger για κάθε ηλεκτρόνιο γράφεται ως εξής:

$$(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\kappa} \frac{Z_k}{r_{ik}} + V_i^{eff}) \varphi_i = E_i \varphi_i. (3.8)$$

Για την επίλυση αυτής της εξίσωσης θεωρούμε ένα σετ συναρτήσεων $(\varphi_1, \varphi_2 \dots \varphi_n)$, οι οποίες χρησιμοποιούνται για να παραχθεί ένα σετ συντελεστών των ενεργών δυναμικών V_i^{eff} και οι εξισώσεις Hartree επιλύονται για να παραχθεί ένα σετ βελτιστοποιημένων συναρτήσεων φ_i . Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι οι
συναρτήσεις φ_i να μην αλλάζουν πλέον, με αποτέλεσμα να έχουμε ένα αυτοσυνεπές πεδίο (self-consistent field).

Ο Fock αναγνώρισε ότι η διαχωρίσιμη κυματοσυνάρτηση που εισήγαγε ο Hartree δεν ικανοποιεί η απαγορευτική αρχή του Pauli. Έτσι, πρότεινε την ορίζουσα Slater, η οποία είναι:

$$\psi(r_1, r_2 \dots r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(e_1) & \varphi_2(e_1) & \dots & \varphi_n(e_1) \\ \varphi_1(e_2) & \varphi_2(e_2) & \dots & \varphi_n(e_2) \\ \varphi_1(e_n) & \varphi_2(e_n) & \dots & \varphi_n(e_n) \end{vmatrix} = |\varphi_1, \varphi_2 \dots \varphi_n| (3.9)$$

η οποία εξασφαλίζει ότι δύο ηλεκτρόνια σε ένα τροχιακό πρέπει να έχουν αντίθετα σπιν, ότι η κυματοσυνάρτηση είναι αντισυμμετρική και ικανοποιεί την αρχή του Pauli [4].

Η ενέργεια ενός συστήματος είναι:

$$E = \left\langle \Psi \middle| \widehat{H} \middle| \Psi \right\rangle (3.10)$$

Αντικαθιστώντας στην (3.10) την ορίζουσα Slater και τη Χαμιλτονιανή, καταλήγουμε στην παρακάτω εξίσωση

$$E = 2\sum_{i=1}^{n} H_{ii} + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} (2J_{ij} - K_{ij})$$
(3.11)

Με τον όρο H_{ii} να εκφράζει την κινητική και ελκτική δύναμη των ηλεκτρονίων. Ο J_{ij} ονομάζεται τελεστής Coulomb και αντιπροσωπεύει την ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ δύο ηλεκτρονίων και ο όρος K_{ij} ονομάζεται τελεστής ανταλλαγής ο οποίος δεν έχει κλασικό ανάλογο, αλλά αναφέρεται ως ενέργεια ανταλλαγής λόγω των αντισυμμετρικών κυματοσυναρτήσεων των σωματιδίων. [5]

Μια ακόμη σημαντική μέθοδος αναπτύχθηκε από τους Moller και Plesset και κάνει χρήση της θεωρίας διαταραχών, μια γενική προσέγγιση που χρησιμοποιείται στη φυσική για την περιγραφή πολύπλοκων συστημάτων. Η βασική ιδέα πίσω από τη θεωρία διαταραχών είναι ότι αν γνωρίζουμε πως να αντιμετωπίσουμε ένα απλό σύστημα, τότε μία πιο πολύπλοκη μορφή αυτού του συστήματος μπορεί να αντιμετωπιστεί μαθηματικά ως μια διαφορετική (διαταραγμένη) εκδοχή του απλού συστήματος, με την προϋπόθεση να μην υπάρχουν μεγάλες διαφορές μεταξύ του απλού και του πολύπλοκου συστήματος. Οι υπολογισμοί των Mollet και Plesset είναι γνωστοί ως MPn, δηλαδή υπάρχουν MP ενεργειακά επίπεδα, τα MP0,MP1,MP2 κ.τ.λ. από τα οποία τα δύο πρώτα δεν χρησιμοποιούνται. Η 'MP0' θα χρησιμοποιούσε την ηλεκτρονιακή ενέργεια που αποκτάται προσθέτοντας τις μονοηλεκτρονιακές Hartree-Fock ενέργειες και επιπλέον αγνοεί την άπωση μεταξύ ηλεκτρονίων και αποτρέπει να υπάρχουν περισσότερα από δύο ηλεκτρόνια στο ίδιο μοριακό τροχιακό. Η 'MP1' αντιστοιχεί στην 'MP0' η οποία διορθώνεται με τους τελεστές Coulomb και ανταλλαγής που αναφέρθηκαν προηγουμένως, δηλαδή η 'MP1' είναι απλά η ενέργεια Hartree-Fock. Η 'MP2' μέθοδος είναι η πρώτη η οποία επεκτείνεται περαιτέρω της HF. Η ενέργεια σε αυτή τη μέθοδο είναι η ενέργεια HF συν μια διόρθωση, η οποία αντιπροσωπεύει μια μείωση της ενέργειας που προκύπτει όταν επιτρέπουμε στα ηλεκτρόνια να αποφεύγουν το ένα το άλλο:

$$E_{MP2} = E_{HF}^{total} + E^{(2)} (3.12)$$

Ο όρος ΗF περιλαμβάνει διαπυρηνικές απώσεις και η διόρθωση διαταραχής $E^{(2)}$ είναι καθαρά ηλεκτρονιακός όρος. Το $E^{(2)}$ είναι ένα άθροισμα όρων που περιγράφουν τη διέγερση ζευγών ηλεκτρονίων (double excitation).

Τέλος, μπορούμε να αναφέρουμε ότι οι ab initio μέθοδοι είναι αρκετά χρήσιμες για μικρά μόρια, αλλά σε πιο πολύπλοκα υστερούν σε σχέση με άλλες μεθόδους, που θα δούμε παρακάτω, μιας και απαιτούν μεγαλύτερο υπολογιστικό χρόνο

Ένα άλλο είδος θεωρητικών μοντέλων ή μεθόδων, είναι οι ημι-εμπειρικοί υπολογισμοί, οι οποίοι δημιουργούνται με την ίδια γενική δομή, όπως ένας υπολογισμός Hartree-Fock. Μέσα σε αυτό το πλαίσιο, ορισμένες πληροφορίες, όπως τα ολοκληρώματα δύο ηλεκτρονίων προσεγγίζονται ή παραλείπονται πλήρως. Προκειμένου να διορθωθούν τα σφάλματα που εισήχθησαν παραλείποντας μέρος του υπολογισμού, η μέθοδος παραμετροποιείται προκειμένου να υπάρξει η καλύτερη δυνατή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Μπορούμε να πούμε ότι οι ημι-εμπειρικές μέθοδοι στηρίζονται σε τρεις βασικές προσεγγίσεις:

Αρχικά είναι η εξάλειψη των ηλεκτρονίων του πυρήνα από τους υπολογισμούς, δηλαδή τα εσωτερικά ηλεκτρόνια δεν συμβάλλουν στη χημική

δραστικότητα, γεγονός που καθιστά δυνατή την εξάλειψη των συναρτήσεων των ηλεκτρονίων του πυρήνα από τον υπολογισμό της Χαμιλτονιανής.

2. Η επιλογή συνόλων ελάχιστης βάσης (θα εξηγηθούν παρακάτω), που έχει ως αποτέλεσμα τη ελαχιστοποίησης της πολυπλοκότητας των υπολογισμών.

3. Η προσέγγιση ή παράλειψη των ολοκληρωμάτων δύο ηλεκτρονίων. Όπως αναφέραμε, η πλειοψηφία των ab initio υπολογισμών στηρίζεται στον υπολογισμό αυτών των ολοκληρωμάτων (Coulomb και ανταλλαγής). Κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων μεθόδων είναι η μέθοδος AM1 (Austin Model 1), η μέθοδος Huckel και η ZDO (Zero Differential Overlap).

Το πλεονέκτημα των ήμι-εμπειρικών υπολογισμών είναι ότι είναι πολύ πιο γρήγοροι από τους υπολογισμούς ab initio. Το μειονέκτημα των ημι-εμπειρικών υπολογισμών είναι ότι τα αποτελέσματα μπορεί να είναι ελαττωματικά. Εάν το μόριο που υπολογίζεται είναι παρόμοιο με μόρια στη βάση δεδομένων που χρησιμοποιούνται για την παραμετροποίηση της μεθόδου, τότε τα αποτελέσματα μπορεί να είναι πολύ καλά. Εάν το μόριο που υπολογίζεται διαφέρει σημαντικά από οτιδήποτε στο σετ παραμετροποίησης, τα αποτελέσματα μπορεί να μην μας προσφέρουν σημαντικές πληροφορίες [6].

3.3.3 Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας (DFT)

Η ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση εξαρτάται από 3*n* μεταβλητές, τις συντεταγμένες *x*, *y* και *z* του κάθε ηλεκτρονίου. Άρα, είναι φανερό ότι η ερμηνεία της είναι αρκετά δύσκολη και πολύπλοκη. Από την άλλη όμως, η ολική ηλεκτρονιακή πυκνότητα $\rho(r)$ εξαρτάται μόνο από τρεις μεταβλητές, τις *x*, *y* και *z* θέσεις στο χώρο. Μιας και η $\rho(r)$ είναι πιο απλή από τη κυματοσυνάρτηση και ταυτόχρονα είναι παρατηρήσιμη, μας προσφέρει μια καλύτερη εναλλακτική, όσο αφορά στον υπολογισμό της μοριακής ενέργειας. Αυτό ακριβώς αποδεικνύει το θεώρημα ύπαρξης του Hohenberg και Kohn. Σύμφωνα με αυτό, υπάρχει μια συναρτησιακή σχέση, έτσι ώστε:

$$E[\rho(r)] = E_{elec} (3.13)$$

όπου ο όρος E_{elec} είναι η ακριβής ηλεκτρονιακή ενέργεια. Επιπλέον, οι Hohenberg-Kohn διατύπωσαν ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα υπακούει στο θεώρημα «εναλλαγών» (variational theorem), το οποίο μας λέει ότι για μια συγκεκριμένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα, η ενέργεια της θα είναι μεγαλύτερη ή ίση με την ακριβή ενέργεια. Αυτά τα δύο θεωρήματα αποτελούν τη βάση της θεωρίας συναρτησιακής πυκνότητας.

Με σκοπό να λύσουμε ως προς την ενέργεια μέσω της μεθόδου DFT , οι Kohn και Sham πρότειναν η συναρτησιακή σχέση να έχει τη μορφή:

$$E[\rho(r)] = T_{e'}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)]$$
(3.14)

όπου V_{ne} , ο όρος έλξης πυρήνα-ηλεκτρονίου, ο οποίος δίνεται από την εξίσωση:

$$V_{ne}[\rho(r)] = \sum_{j}^{nuclei} \int \frac{z_j}{|r-r_k|} \rho(r) dr \ (3.15)$$

και V_{ee} , ο κλασικός όρος άπωσης ηλεκτρονίων, που υπολογίζεται από την εξίσωση

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$$
(3.16)

Το πιο σημαντικό στην εξίσωση (3.14) είναι η ερμηνεία του πρώτου όρου. Οι Kohn και Sham τον όρισαν ως την κινητική ενέργεια των μη-αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, των οποίων η πυκνότητα είναι η ίδια με αυτήν των πραγματικών ηλεκτρονίων (των πραγματικά αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων). Ο τελευταίος όρος ονομάζεται συναρτησιακή σχέση της «ανταλλαγής-συσχέτισης» και περιλαμβάνει όλες τις υπολειπόμενες πτυχές ενός πραγματικού συστήματος. Στη συνέχεια, λύνεται για τροχιακά που ελαχιστοποιούν την ενέργεια και μας δίνουν ένα σετ εξισώσεων (ψευδοϊδιοτιμών):

$$\hat{h}_{i}^{KS}\chi_{i}=\varepsilon_{i}\chi_{i}\ (3.17)$$

οι οποίες είναι σχετικά ανάλογες με αυτές του Hartree. Άρα, για παρόμοιο υπολογιστικό κόστος με αυτό που απαιτείται για τη μέθοδο HF, η DFT μας δίνει την ενέργεια ενός μορίου που περιέχει την ηλεκτρονιακή συσχέτιση, γεγονός που αποτελεί πολύ μεγάλο πλεονέκτημα της Θεωρίας Συναρτησιακής Πυκνότητας σε σχέση με τις παραδοσιακές ab initio τεχνικές. Δεν λείπει, όμως, και η αρνητική πλευρά της DFT, αφού παρόλο που αποδεικνύει την ύπαρξη μιας συναρτησιακής η οποία συσχετίζει την ηλεκτρονιακή συκότητα με την ενέργεια, δεν προσφέρει καμία καθοδήγηση για τη μορφή της συναρτησιακής σχέσης. Σε περίπτωση, δηλαδή, που μια συναρτησιακή σχέση δεν δουλέψει, τότε πρέπει να γυρίσουμε στην αρχή και να διαλέξουμε μια νέα συναρτησιακή. Κάποια παραδείγματα μεθόδων DFT είναι η Xa μέθοδος, η οποία περιλαμβάνει ηλεκτρονιακή «ανταλλαγή» αλλά όχι συσχέτιση, η LDA ή αλλιώς προσέγγιση τοπική πυκνότητας καθώς και η VWN που βασίζεται στη Προσέγγιση Τοπικής Πυκνότητας.

Τέλος, πολύ σημαντικές είναι οι υβριδικές μέθοδοι, οι οποίες συνδυάζουν τις συναρτησιακές σχέσεις «ανταλλαγής-συσχέτισης» με κάποια προσθήκη από τον όρο «ανταλλαγής» της ab initio Hartree-Fock μεθόδου. Η πιο διαδεδομένη DFT μέθοδος είναι η υβριδική B3LYP, η οποία περιλαμβάνει τη συναρτησιακή σχέση «ανταλλαγής» του Becke μαζί με τη συναρτησιακή σχέση «συσχέτισης» LYP:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP}$$
(3.18)

όπου τα χ, c αναφέρονται στην ανταλλαγή και τη συσχέτιση αντίστοιχα, το LSDA στη προσέγγιση τοπικού σπιν-πυκνότητας, το ΔE_x^B είναι η διόρθωση της συνάρτησης ανταλλαγής του Becke, το VWN στη μέθοδο Vosko,Wilks και Nusair και τέλος οι a,b,c μεταβλητές αντιπροσωπεύουν το «3» στο ακρωνύμιο [4].

Συνοπτικά, μπορούμε να πούμε ότι μιας και η DFT περιλαμβάνει την ηλεκτρονιακή συσχέτιση στη θεωρητική της βάση, μπορεί να υπολογίσει γεωμετρίες και σχετικές ενέργειες με ακρίβεια η οποία συγκρίνεται με τους υπολογισμούς MP2, σε χρόνο παρόμοιο με αυτόν που χρειάζονται οι HF υπολογισμοί. Επιπλέον, τα επιθυμητά αποτελέσματα προσεγγίζονται με μικρότερα σύνολα βάσης σε σχέση με τις ab initio μεθόδους. Τέλος, η DFT κάνει χρήση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, η οποία είναι ένα μέγεθος που μπορούμε να το μετρήσουμε, αλλά και να το αντιληφθούμε πιο εύκολα σε σχέση με την κυματοσυνάρτηση που χρησιμοποιούν άλλες μέθοδοι.

3.4 Σύνολα βάσης (Basis Set)

Ένα σύνολο βάσης είναι μια μαθηματική περιγραφή των τροχιακών ενός συστήματος, η οποία χρησιμοποιείται για προσεγγιστικούς θεωρητικούς υπολογισμούς ή μοντελοποίηση. Είναι ένα σύνολο βασικών συναρτησιακά «δομικών στοιχείων», τα οποία μπορούν να «στοιβαχτούν» (stacking) ή να τα προστεθούν με σκοπό την απόκτηση των επιθυμητών χαρακτηριστικών. Με τον όρο 'stacking' στα μαθηματικά γίνεται αναφορά για στοιχεία που προστίθονται μεταξύ τους αφού τα πολλαπλασιαστούν το καθένα με μια σταθερά:

$$\psi = \alpha_1 \varphi_1 + \alpha_2 \varphi_2 + \dots + \alpha_k \varphi_k \ (3.19)$$

με τις $\varphi_1, \varphi_2, ..., \varphi_k$ να αποτελούν τις βασικές συναρτήσεις και τα $\alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_k$ τις σταθερές κανονικοποίησης. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκαν για τροχιακούς υπολογισμούς, σύνολα βάσης γνωστά ως Τροχιακά Τύπου Slater (STOs). Η λύση της εξίσωσης Schrödinger για το άτομο υδρογόνου και άλλα ιόντα ενός ηλεκτρονίου, δίνει ατομικά τροχιακά που είναι ένα γινόμενο μιας ακτινικής συνάρτησης που εξαρτάται από την απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα και μιας σφαιρικής αρμονικής. Ο Slater επισήμανε ότι εφικτή η χρήση συναρτήσεων οι οποίες αποτελούνται μόνο από τις σφαιρικές αρμονικές και τον εκθετικό όρο. Συγκεκριμένα, τα STOs έχουν τη μορφή:

$$\varphi_1(a, n, l, m; r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1}e^{-ar}Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$
(3.20)

όπου r, θ και φ είναι οι σφαιρικές συντεταγμένες και $Y_{l,m}$ είναι το μέρος της στροφορμής. Τα n, l, και m είναι οι κβαντικοί αριθμοί. Τα STOs αναπαριστούν την πραγματική κατάσταση για την ηλεκτρονιακή πυκνότητα στην περιοχή σθένους και παραπέρα, αλλά δεν είναι και τόσο χρήσιμα όσο πλησιάζουν τον πυρήνα. Να σημειωθεί επίσης ότι έχουν χρησιμοποιηθεί για υπολογισμούς κυρίως διατομικών μορίων. Οι υπολογισμοί των ολοκληρωμάτων στα STOs παραμένει αρκετά δύσκολη.

Μπορούν να εξαχθούν ακριβή αποτελέσματα, αλλά απαιτούν υψηλό υπολογιστικό χρόνο.

Από την άλλη υπάρχουν τα Τροχιακά Τύπου Gauss (GTOs). Συγκεκριμένα, προτάθηκε μια τροποποίηση στην κυματοσυνάρτηση με την εισαγωγή συναρτήσεων τύπου Gauss, οι οποίες περιέχουν το εκθετικό $e^{-\beta r^2}$, αντί για το e^{-ar} που έχουν τα STOs.

$$\varphi_1(\beta, n, l, m; r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1}e^{-\beta r^2}Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$
(3.21)

Τέτοιου είδους συναρτήσεις είναι εύκολο να εκτιμηθούν. Αυτές οι συναρτήσεις δεν αντιπροσωπεύουν ούτε την πυκνότητα ηλεκτρονίων της πραγματικής κατάστασης, ούτε τα STOs αλλά αυτή η δυσκολία αντιμετωπίζεται με τη χρήση περισσότερων τροχιακών τύπου Gauss (GTOs). Κάθε συνάρτηση βάσης σε αυτή τη προσέγγιση περιλαμβάνει μερικά GTOs, τα οποία συνδυάζονται γραμμικά με σταθερούς συντελεστές. Έτσι, ορίζεται μια GTO (3G) βασική συνάρτηση ως:

$$GTO(3G) = c_1 e^{-\beta_1 r^2} + c_2 e^{-\beta_2 r^2} + c_3 e^{-\beta_3 r^2}$$
(3.22)

όπου οι τιμές για τα β και c είναι σταθερές. Η καρτεσιανή μορφή των τροχιακών GTO δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$G_{i,j,k} = N x_a^i y_a^j z_a^k e^{-ar_a^2}$$
(3.23)

όπου *i*, *j*, *k* μη-αρνητικοί ακέραιοι αριθμοί, *a* είναι ένας θετικός τροχιακός εκθέτης, x_{α} , y_{α} και z_{α} είναι οι καρτεσιανές συντεταγμένες και *N* η σταθερά κανονικοποίησης. Το μεγάλο πλεονέκτημα των GTOs είναι ότι ο υπολογισμός τους είναι πολύ πιο εύκολος σε σχέση με τα STOs. Σε πολλές περιπτώσεις, είναι υπολογιστικά πιο αποδοτικό να υπολογιστούν μερικά GTOs και να συνδυαστούν παρά να υπολογιστεί ένα STO. Αυτό, σε συνδυασμό με τα ακριβή αποτελέσματα που μας δίνει, καθιστά τη μέθοδο GTO κυρίαρχη στην υπολογιστική χημεία.

Τα σύνολα βάσης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε κάποιες κατηγορίες. Αρχικά, έχουμε τα ελάχιστα σύνολα βάσης στα οποία επιλέγουμε μία συνάρτηση βάσης για κάθε ατομικό τροχιακό (AO) που απαιτείται για να περιγράψουμε ένα ελεύθερο άτομο. Ονομάζεται επίσης ως single-zeta (SZ) σύνολο βάσης. Έχουν προταθεί αρκετά ελάχιστα σύνολα βάσης αλλά το πιο κοινό είναι το σύνολο βάσης STO-nG, το οποίο επινοήθηκε από τον Jonh Pople και τους συνεργάτες του. Συγκεκριμένα περιλαμβάνει ένα γραμμικό συνδυασμό από 'n' GTOs για να περιγράψουν ένα STO. Τα ατομικά GTOs καλούνται «πρωταρχικά» τροχιακά (primitive orbital), ενώ οι συναρτήσεις που συνδυάζονται ονομάζονται «συσταλμένες» συναρτήσεις (contracted functions). Το σύνολο βάσης STO-3G είναι ένα παράδειγμα συνόλου ελάχιστης βάσης. Χρησιμοποιείται κατά κόρων για τη λήψη ποιοτικών αποτελεσμάτων σε πολύ μεγάλα μόρια και σε μερικές περιπτώσεις ποσοτικών αποτελεσμάτων σε μικρά μόρια [6].

Ένα άλλο είδος συνόλου βάσης είναι τα σύνολα βάσης διαχωρισμένης στιβάδας σθένους και προτάθηκαν από τον J.Pople και τους συνεργάτες του. Συγκεκριμένα, είναι μια επέκταση του συνόλου βάσης με σκοπό την απόκτηση μιας ολικής συνάρτησης, η οποία θα είναι πιο αξιόπιστη και με μεγαλύτερη ακρίβεια. Τα σύνολα βάσης διαχωρισμένης στιβάδας σθένους χρησιμοποιούν μία συνάρτηση για τροχιακά που δε βρίσκονται στη στοιβάδα σθένους και 2 συναρτήσεις για τα τροχιακά σθένους. Έχουν τη μορφή L-MKG, όπου το L περιγράφει τον αριθμό των Gaussian Type Orbitals (GTOs) που χρησιμοποιούνται για τα εσωτερικά τροχιακά, το Μ περιγράφει το σύνολο των GTOs για τα εσωτερικά τροχιακά σθένους και το K τα GTOs για τα εξωτερικά τροχιακά σθένους. Σε αυτά τα σύνολα βάσης περιλαμβάνονται και τα διπλού και τριπλού ζήτα. Τα διπλού-ζήτα ή τριπλού-ζήτα σύνολα βάσης κάνουν χρήση δύο ή τριών συναρτήσεων βάσης, αντίστοιχα, σε αντίθεση με το ελάχιστο σύνολο βάσης που χρησιμοποιούσε μόνο μία συνάρτηση [3][6].

Τα σύνολα βάσης διαχωρισμένης στιβάδας σθένους επιτρέπουν στα τροχιακά να αλλάξουν μέγεθος, αλλά όχι σχήμα. Για αυτό τον λόγο υπάρχουν τα πολωμένα σύνολα βάσης, τα οποία αίρουν αυτόν τον περιορισμό προσθέτοντας τροχιακά με περισσότερη στροφορμή από όση χρειάζεται για την θεμελιώδη κατάσταση, στη περιγραφή κάθε ατόμου. Οι πολωμένες συναρτήσεις είναι συναρτήσεις βάσης τύπου $p - \eta d - \pi$ ου προσθέτονται για την περιγραφή της παραμόρφωσης των s και p τροχιακών αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, η πόλωση μπορεί να προστεθεί ως * ή (d), όπου συναρτήσεις d –τύπου προστίθενται σε όλα τα άτομα εκτός των Υδρογόνων (δηλαδή στα βαρέα άτομα) και ** ή (d.p) όπου συναρτήσεις d –τύπου προστίθενται

σε όλα τα άτομα εκτός των Υδρογόνων και *p* –τύπου στα Υδρογόνα. Οι συναρτήσεις πόλωσης βελτιώνουν σημαντικά την περιγραφή της μοριακής γεωμετρίας, αλλά και της σχετικής μοριακής ενέργειας [6][7].

Άλλη μια προσθήκη στα σύνολα βάσης είναι οι συναρτήσεις διάχυσης (diffuse functions), οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη περιγραφή της κυματοσυνάρτησης αρκετά μακριά από τον πυρήνα. Οι συναρτήσεις διάχυσης χρησιμοποιούνται για τα ανιόντα, τα οποία έχουν μεγαλύτερη κατανομή ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Χρησιμοποιούνται επίσης για τη περιγραφή αλληλεπιδράσεων μεγάλων αποστάσεων. Σύνολα βάσης με συναρτήσεις διάχυσης ονομάζονται επίσης και εκτεταμένα σύνολα βάσης. Συγκεκριμένα, ένα + υποδεικνύει ότι συναρτήσεις διάχυσης έχουν προστεθεί σε όλα τα άτομα [7].

Ονομασία Συνόλου Βάσης	Περιγραφή
STO-3G	Ελάχιστο σύνολο βάσης με 3 GTO συνδυάζονται για να φτιάξουν ένα STO. Χρήση για την εξαγωγή ποιοτικών χαρακτηριστικών σε πολύ μεγάλα συστήματα.
6-31G	Σύνολο βάσης διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους. Έξι GTO χρησιμοποιούνται για τα εσωτερικά τροχιακά, ενώ για εσωτερικά και εξωτερικά τροχιακά της στοιβάδας σθένους χρησιμοποιούνται 3 και 1 αντίστοιχα.
6-31G(d)/6-31G*	Προσθέτει στο 6-31G συναρτήσεις πόλωσης d για τα βαρέα άτομα. Χρήση για συστήματα μετρίου μεγέθους.
6-31G(d,p)/6-31G**	Προσθέτει στο 6-31G συναρτήσεις πόλωσης και στα Υδρογόνα (συναρτήσεις p). Χρησιμοποιούνται όταν τα υδρογόνα είναι αυτά που μας ενδιαφέρουν (π.χ. ενέργειες δεσμών)
6-31++G(d,p)/6-31++G**	Προσθέτει στο 6-31G συναρτήσεις πόλωσης d για βαρέα άτομα, p για Υδρογόνα (ελαφριά) και επίσης συναρτήσεις διάχυσης σε όλα τα άτομα.

Πίνακας 3.1.	Περιγραφή	σημαντικών	συνόλων	βάσεων κο	α η γρήση	τους.[6]
	1100010000		00.0000	p 010 000 1 100	··· / //P·/ •·/	••• - [•]

6-311+G(d,p)/6-311+G**

3.5 Αρχείο Εισόδου στο Υπολογιστικό Πρόγραμμα Gaussian

Ένα πρόγραμμα διεξαγωγής κβαντομηχανικών υπολογισμών που χρησιμοποιείται ευρέως, όπως και στη συγκεκριμένη εργασία, είναι το Gaussian. Για να εκτελεστούν οι υπολογισμοί αυτοί το πρόγραμμα πρέπει να δεχθεί ένα αρχείο εισόδου (input file), το οποίο θα περιλαμβάνει τις απαραίτητες εντολές για κάθε υπολογισμό. Αναλυτικότερη περιγραφή αυτών των εντολών καθώς και της δημιουργίας του αρχείου εισόδου δίνονται στο Παράρτημα Π1.

Συνοπτικά, μπορεί να αναφερθεί ότι καθορίζεται αρχικά η υπολογιστική «δύναμη», δηλαδή ο αριθμός των επεξεργαστών που είναι δυνατόν να διατεθούν, καθώς και η μνήμη του υπολογιστή που θα δεσμευτεί μέχρι να ολοκληρωθεί ο υπολογισμός. Έπειτα, σε μια γραμμή περιγράφεται η θεωρητική διαδικασία, το σύνολο βάσης και ο επιθυμητός τύπος υπολογισμού. Μπορεί επίσης να περιλαμβάνει και διάφορες λέξεις «κλειδιά» (π.χ. 'Opt' για βελτιστοποίηση γεωμετρίας και 'Freq' για υπολογισμό δονητικών συχνοτήτων και λήψη φασμάτων ΙR). Στη συνέχεια, αφήνοντας μια κενή γραμμή, εισάγεται το όνομα του αρχείου, το οποίο περιγράφει τον υπολογισμό και θα εμφανίζεται και στο αρχείο εξόδου (output file). Αφήνοντας ξανά μια κενή γραμμή, συμπληρώνονται λεπτομέρειες για το μοριακό προσδιορισμό, όπως το φορτίο και η πολλαπλότητα της ένωσης καθώς και η γεωμετρία της.

Η γεωμετρία του μορίου προστίθεται με μια μορφή που ονομάζεται Z-Matrix. Ένα Z-Matrix καθορίζει τις θέσεις και τους δεσμού μεταξύ ατόμων χρησιμοποιώντας μήκη δεσμού, γωνίες δεσμών καθώς και δίεδρες γωνίες. Κάθε άτομο μέσα στο μόριο περιγράφεται σε διαφορετική γραμμή μέσα στο Z-Matrix. Στη πρώτη στήλη ενός Z-Matrix αναφέρεται το είδος του ατόμου, στη δεύτερη η απόσταση από προηγούμενο άτομο, στη τρίτη η γωνία που σχηματίζει με τα προηγούμενα άτομα και τέλος στη τέταρτη η δίεδρη γωνία του ατόμου με τα προηγούμενα.

Τέλος, όταν ο υπολογισμός ολοκληρωθεί γίνεται λήψη ενός αρχείου εξόδου (output file). Αυτό το αρχείο θα περιλαμβάνει τα αποτελέσματα των υπολογισμών που πραγματοποιήθηκαν και καθίσταται δυνατή η μελέτη αυτού του αρχείου με ένα

οποιοδήποτε πρόγραμμα επεξεργασίας κειμένου με σκοπό τη λήψη των επιθυμητών πληροφοριών. Μπορεί όμως, να ανοιχθεί αυτό το αρχείο με άλλα προγράμματα, που θα βοηθούν στη λήψη μιας εικόνας της βελτιστοποιημένης δομής του μορίου καθώς και των φασμάτων IR.

3.6 Βιβλιογραφία

- Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, [1] G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009
- [2] D. C. Young. Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems.
- [3] C. J. Cramer Essentials of Computational Chemistry_ Theories and Models (2004, Wiley)
- [4] S. M. Bachrach Computational Organic Chemistry (2007, Wiley-Interscience)
- [5] L. E. Computational Chemistry_ Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics-Kluwer (2004)
- [6] K. I. Ramachandran, Deepa Gopakumar, Krishnan Namboori (auth.) Computational Chemistry and Molecular Modeling_ Principles and Applications
- [7] J. B. Foresman, Eleen Frisch-Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods (Second Edition)

Κεφάλαιο 4: Φασματοσκοπία Συσχέτισης Δυο Διαστάσεων

4.1 Η Βασική Ιδέα της Φασματοσκοπίας Δύο Διαστάσεων

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, τα φάσματα υπερύθρου που λαμβάνουμε μέσω της δονητικής φασματοσκοπίας υπερύθρου χρησιμοποιούνταν ανέκαθεν από επιστήμονες για τη λήψη πληροφοριών για τα υπό μελέτη μόρια ή άτομα. Ο βασικός τρόπος για τη λήψη πληροφοριών από τα φάσματα IR, είναι η αντιστοίχιση παρατηρίσιμων φασματικών σημάτων σε μοριακές δομές και συνεπώς η εξαγωγή των μοριακών ιδιοτήτων τους. Κατά την ανάλυση μιας σειράς φασμάτων, είναι συχνό φαινόμενο η δυσκολία προσδιορισμού δύο επικαλυπτόμενων σημάτων, καθιστώντας αδύνατη την αντιστοίχιση αυτών των σημάτων σε συγκεκριμένα μοριακά είδη. Λύση σε αυτά τα προβλήματα ήρθε να δώσει η φασματοσκοπία συσχέτισης δύο διαστάσεων (2D). [1].

Η βασική ιδέα της ανάλυσης συσχέτισης είναι να διακρίνει πόσο όμοια (ή ανόμοια) αλλάζουν δύο σήματα που λαμβάνονται μέσω των φασματοσκοπικών τεχνικών και επίσης περιγράφει ποσοτικά την κοινή συμπεριφορά των δύο σημάτων. Η φασματοσκοπία δύο διαστάσεων είναι μια καθαρά μαθηματική επεξεργασία των σημάτων και είναι αυτή που συσχετίζει τα φασματοσκοπικά δεδομένα μετά το πέρας του πειράματος. Επιπλέον, η φασματοσκοπία δύο διαστάσεων χρησιμοποιείται κατά τη μελέτη των σημάτων που λαμβάνουμε, με σκοπό την ανάλυση των φασματικών χαρακτηριστικών με μεγαλύτερη σαφήνεια και για την εξαγωγή πρόσθετων πληροφοριών, οι οποίες μπορεί να είναι «κρυμμένες» σε κλασικά μονοδιάστατα (1D) διαγράμματα φασμάτων. Για να το καταφέρει αυτό, η φασματοσκοπία δύο διαστάσεων συσχετίζει μια σειρά από φάσματα τα οποία έχουν συλλεχθεί υπό την επίδραση μιας διαταραχής, όπως η συγκέντρωση, η θερμοκρασία, ο χρόνος κ.α. [2].

Συγκεκριμένα, σε μια συνηθισμένη φασματοσκοπική μέτρηση για παράδειγμα, μια δέσμη υπερύθρου, εφαρμόζεται στο σύστημα το οποίο προορίζεται για μελέτη. Η χαρακτηριστική αλληλεπίδραση μεταξύ της δέσμης και των «συστατικών» του συστήματος, όπως διάφορες χημικές ομάδες, αναπαρίσταται με τη μορφή φάσματος, το οποίο στη συνέχεια αναλύεται για να εξαχθούν με λεπτομέρεια οι πληροφορίες που σχετίζονται με το σύστημα. Στη φασματοσκοπία δύο διαστάσεων, μια επιπλέον διαταραχή εφαρμόζεται στο σύστημα κατά τη διάρκεια των μετρήσεων και «διεγείρει» το σύστημα προκαλώντας αλλαγές. Η απόκριση αυτή του διεγερμένου συστήματος συναρτήσει της διαταραχής που του εφαρμόσαμε οδηγεί σε διακριτές διαφοροποιήσεις στα μετρούμενα φάσματα.

4.2 Τύποι Φασματικών Διαταραχών

Η έννοια της γενικευμένης συσχέτισης δύο διαστάσεων είναι μια τυπική αλλά πολύ ευέλικτη προσέγγιση για την ανάλυση ενός συνόλου φασματοσκοπικών δεδομένων που συλλέγονται για ένα σύστημα, το οποίο υπόκειται σε κάποιο είδος εξωτερικής διαταραχής. Αναγνωρίστηκε αμέσως ότι αποτελεί μια τεχνική με μεγάλη δυνατότητα εφαρμογής στη διερεύνηση ενός συνόλου απλών φασμάτων που λαμβάνονται, όχι μόνο για φαινόμενα εξαρτώμενα από το χρόνο, αλλά και από μια στατική μέτρηση. Η τεράστια ποικιλία όσον αφορά την επιλογή διαφορετικών φασματοσκοπικών διεγερτών, μεθόδων και μορφών διαταραχής και ο συνδυασμός πολλαπλών αναλυτικών μεθόδων ήταν οι λόγοι που έκαναν την τεχνική αυτή να είναι τόσο χρήσιμη καθώς και ένα άκρως χρήσιμο εργαλείο στην ανάλυση φασμάτων.

Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι η μέθοδος της γενικευμένης συσχέτισης δύο διαστάσεων επιτρέπει σε κάποιον να χρησιμοποιήσει πολλούς τύπους εξωτερικών διαταραχών και φυσικών ερεθισμάτων που προκαλούν διακυμάνσεις στα φάσματα. Οι διαταραχές αυτές μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο κύριους τύπους. Η πρώτη κατηγορία αποδίδει το σύνολο των φασματικών δεδομένων ως άμεση συνάρτηση της ίδιας της μεταβλητής διαταραχής. Αυτού του είδους οι διαταραχές, ονομάζονται στατικές και οι πιο κοινές που χρησιμοποιούνται στη φασματοσκοπία δύο διαστάσεων είναι η θερμοκρασία, η πίεση, το pH, αλλά και η συγκέντρωση, η οποία χρησιμοποιείται στη παρούσα εργασία. Μεταβολές στη συγκέντρωση συνήθως προκαλούν μη-γραμμικές δομικές διαταραχές σε ένα πλήθος μορίων. Η φασματοσκοπία δύο διαστάσεων είναι ιδανική για την ανίχνευση τέτοιων αλλαγών και αυτό επειδή, εάν τα συστήματα δώσουν μη-γραμμικές αποκρίσεις καθώς αλλάζει η συγκέντρωση, τότε νέα χαρακτηριστικά που δεν μπορούσαν εύκολα να αναλυθούν με συμβατικές τεχνικές, μπορούν να εξαχθούν από τη (2D) φασματοσκοπία. Τέλος, η δεύτερη κατηγορία διαταραχών είναι τα «ερεθίσματα» τα οποία δίνουν φασματικές μεταβολές, οι οποίες με τη σειρά τους παράγουν δευτερογενή φαινόμενα ως συνέπεια της διαταραχής. Παραδείγματα τέτοιων «ερεθισμάτων» είναι η μηχανική παραμόρφωση, το ηλεκτρικό πεδίο και οι χημικές αντιδράσεις. [1]

4.3 Θεωρητικό Υπόβαθρο Φασματοσκοπίας Δύο Διαστάσεων και το Δυναμικό Φάσμα

Η απόκριση του συστήματος σε μια εφαρμοζόμενη διαταραχή συχνά εκδηλώνεται ως χαρακτηριστικές παραλλαγές στο οπτικό φάσμα, το οποίο είναι γνωστό και ως δυναμικό φάσμα. Στη γενικευμένη φασματοσκοπία συσχέτισης δύο διαστάσεων, μια σειρά από δυναμικά φάσματα, στα οποία έχουν εφαρμοστεί διαταραχές, συλλέγονται πρώτα με κάποιον συστηματικό τρόπο. Ένα τέτοιο σύνολο φασμάτων, μπορούμε εύκολα να το επεξεργαστούμε μαθηματικά, με τη βοήθεια της ανάλυσης συσχέτισης, για να ληφθούν τα επιθυμητά φάσματα συσχέτισης δύο διαστάσεων. [3] Στο Σχήμα 4.1 δίνεται συνοπτικά η διαδικασία για τη λήψη των φασμάτων συσχέτισης δύο διαστάσεων.



Σχήμα 4.1: Γενική διαδικασία λήψης φασμάτων συσχέτισης δύο διαστάσεων.[4]

Τώρα, ας θεωρήσουμε μια μεταβολή της φασματικής έντασης y(v, t), η οποία έχει προκληθεί από μια διαταραχή και παρατηρείται κατά τη διάρκεια ενός σταθερού μεσοδιαστήματος κάποιας εξωτερικής μεταβλητής t, μεταξύ T_{min} και T_{max} . Αυτή η

εξωτερική μεταβλητή μπορεί να είναι ο χρόνος αλλά και οποιαδήποτε άλλο μέτρο μιας φυσικής ποσότητας όπως, θερμοκρασία, πίεση ή συγκέντρωση, ανάλογα το είδος του πειράματος. Η μεταβλητή ν μπορεί να είναι οποιοσδήποτε κατάλληλος φασματικός δείκτης που χρησιμοποιείται στον τομέα της φασματοσκοπίας, όπως μετατοπίσεις Raman, κυματαριθμός, μήκος κύματος IR κ.α.

Οπότε, το δυναμικό φάσμα $\tilde{y}(v,t)$ ενός συστήματος που προκαλείται από την εφαρμογή μιας διαταραχής γράφεται μαθηματικά ως:

$$\tilde{y}(\nu,t) = \begin{cases} y(\nu,t) - \bar{y}(\nu) & \gamma \iota \alpha \ T_{min} \le t \le T_{max} \\ 0 & \delta \iota \alpha \varphi o \rho \varepsilon \tau \iota \kappa \dot{\alpha} \end{cases}$$
(4.1)

όπου $\overline{y}(v)$ είναι το φάσμα αναφοράς του συστήματος. Παρόλο που η επιλογή του φάσματος αναφοράς δεν προσδιορίζεται αυστηρά, στις περισσότερες περιπτώσεις συνηθίζεται να επιλέγεται ως $\overline{y}(v)$ το σταθερό (stationary) ή το μέσο (averaged) φάσμα, το οποίο δίνεται από τη παρακάτω εξίσωση:

$$\bar{y}(\nu) = \frac{1}{T_{max} - T_{min}} \int_{T_{min}}^{T_{max}} y(\nu, t) \, dt \; (4.2)$$

Σε μερικές εφαρμογές, όμως, μπορεί να επιλεχθεί ένα διαφορετικό είδος φάσματος αναφοράς διαλέγοντας ένα φάσμα που παρατηρείται σε κάποιο συγκεκριμένο και σταθερό σημείο αναφοράς $t = T_{ref}$, δηλαδή $\bar{y}(v) = y(v, T_{ref})$. Για παράδειγμα, το σημείο αναφοράς μπορεί να επιλεχθεί ως η θεμελιώδης κατάσταση ενός συστήματος πριν την εφαρμογή της διαταραχής ($T_{ref} \rightarrow -\infty$). Μπορεί επίσης, να είναι ένα σημείο αναφοράς στην αρχή ($T_{ref} = T_{min}$) ή στο τέλος ($T_{ref} = T_{max}$) της διάρκειας των φασματικών μετρήσεων ή ακόμα και μετά την επίδραση της διαταραχής ($T_{ref} \rightarrow +\infty$). Τέλος, μπορεί απλά να οριστεί ίσο με το μηδέν, όπου στη περίπτωση αυτή το δυναμικό φάσμα είναι πανομοιότυπο με τη παρατηρήσιμη μεταβολή της φασματικής έντασης. Κάθε επιλογή φάσματος αναφοράς έχει την δική του αξία, ανάλογα το είδος της ανάλυσης.

Η θεμελιώδης ιδέα στην οποία βασίζεται η φασματοσκοπία συσχέτισης δύο διαστάσεων, είναι μια ποσοτική σύγκριση των «μοτίβων» των διακυμάνσεων των

φασματικών εντάσεων σε σχέση με την εξωτερική μεταβλητή t, που παρατηρούνται για δύο διαφορετικές φασματικές μεταβλητές, v_1 και v_2 , σε κάποιο πεπερασμένο παρατηρήσιμο μεσοδιάστημα μεταξύ T_{min} και T_{max} . Το φάσμα συσχέτισης δύο διαστάσεων μπορεί να εκφραστεί με την παρακάτω σχέση:

$$X(\nu_1, \nu_2) = \langle \tilde{y}(\nu_1, t) \cdot \tilde{y}(\nu_2, t') \rangle (4.3)$$

όπου η ένταση του φάσματος δύο διαστάσεων $X(v_1, v_2)$ αντιπροσωπεύει την ποσοτική σύγκριση, δηλαδή πόσο όμοιες ή ανόμοιες είναι οι εκάστοτε μεταβολές της φασματικής έντασης μετρούμενες για δύο διαφορετικές μεταβλητές v_1 και v_2 . Ο συμβολισμός $\langle ... \rangle$ υποδηλώνει μια συνάρτηση διασταυρούμενης συσχέτισης (crosscorrelation) και έχει σχεδιαστεί για να συγκρίνει τα «μοτίβα» εξάρτησης δύο επιλεγμένων μεγεθών στο t. Η συνάρτηση συσχέτισης (4.3) υπολογίζεται μεταξύ των μεταβολών φασματικής έντασης που μετριούνται για δύο ανεξάρτητα επιλεγμένες φασματικές μεταβλητές v_1 και v_2 και το γεγονός αυτό είναι που δίνει τη δισδιάστατη φύση στη συγκεκριμένη ανάλυση.

Στη συνέχεια, το $X(v_1, v_2)$ αντιμετωπίζεται ως μια συνάρτηση μιγαδικών αριθμών με σκοπό τη διευκόλυνση της ανάλυσης και έχει την παρακάτω μορφή:

$$X(\nu_1, \nu_2) = \Phi(\nu_1, \nu_2) + i\Psi(\nu_1, \nu_2)$$
(4.4)

Η εξίσωση (4.4) αποτελείται από το πραγματικό και το φανταστικό μέρος (ορθογώνια στοιχεία), τα οποία είναι γνωστά και ως σύγχρονες και ασύγχρονες εντάσεις συσχέτισης δύο διαστάσεων. Συγκεκριμένα, η σύγχρονη 2D ένταση συσχέτισης $\Phi(v_1, v_2)$ αντιπροσωπεύει την ομοιότητα μεταξύ δύο διαφορετικών μεταβολών έντασης μετρούμενες για διαφορετικές φασματικές μεταβλητές, καθώς το t παίρνει τιμές από το T_{min} έως το T_{max} . Από την άλλη πλευρά, η ασύγχρονη 2D ένταση συσχέτισης $\Psi(v_1, v_2)$ θεωρείται ως ένα μέτρο ανομοιότητας των μεταβολών της έντασης.

Τέλος, η γενικευμένη συνάρτηση συσχέτισης δύο διαστάσεων ορίζει και επίσημα τη σύγχρονη και ασύγχρονη ένταση συσχέτισης και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\Phi(\nu_1,\nu_2) + i\Psi(\nu_1,\nu_2) = \frac{1}{\pi(T_{max} - T_{min})} \int_0^\infty \widetilde{Y}_1(\omega) \cdot \widetilde{Y}_2^*(\omega) \, d\omega \, (4.5)$$

όπου ο όρος $\widetilde{Y}_1(\omega)$ είναι ο ευθύς μετασχηματισμός Fourier της μεταβολής της φασματικής έντασης $\widetilde{y}(v_1, t)$, που παρατηρείται για μια συγκεκριμένη μεταβλητή v_1 ως προς μια εξωτερική μεταβλητή t και δίνεται από την:

$$\widetilde{Y}_{1}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \widetilde{y}(\nu_{1}, t) e^{-i\omega t} dt = \widetilde{Y}_{1}^{Re}(\omega) + i\widetilde{Y}_{1}^{Im}(\omega)$$
(4.6)

Οι όροι $\tilde{Y}_1^{Re}(\omega)$ και $\tilde{Y}_1^{Im}(\omega)$ είναι το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του μετασχηματισμού Fourier αντίστοιχα και επίσης το παραπάνω ολοκλήρωμα οριοθετείτε μεταξύ T_{min} και T_{max} , σύμφωνα με τη σχέση (4.1). Η συχνότητα Fourier ω αντιπροσωπεύει τη μεμονωμένη συνιστώσα συχνότητας της μεταβολής της $\tilde{y}(v_1, t)$, που ανιχνεύεται συναρτήσει της εξωτερικής μεταβλητής t. Τέλος, ο συζυγής μετασχηματισμός Fourier $\tilde{Y}_2^*(\omega)$ της μεταβολής της φασματικής έντασης $\tilde{y}(v_2, t)$, που παρατηρείται για διαφορετική φασματική μεταβλητή v_2 , δίνεται από την:

$$\tilde{Y}_{2}^{*}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{y}(\nu_{2}, t) e^{+i\omega t} dt = \tilde{Y}_{2}^{Re}(\omega) - i\tilde{Y}_{2}^{Im}(\omega)$$
(4.7)

και άρα όταν πραγματοποιηθεί ο κατάλληλος μετασχηματισμός Fourier του δυναμικού φάσματος $\tilde{y}(v,t)$ της εξίσωσης (4.1), συναρτήσει της μεταβλητής t, τότε η εξίσωση (4.5) θα μας δώσει απευθείας τα σύγχρονα και ασύγχρονα φάσματα συσχέτισης, $\Phi(v_1, v_2)$ και $\Psi(v_1, v_2)$, που θα μελετηθούν παρακάτω.[1][3]

4.4 Ιδιότητες Δυναμικών Φασμάτων

Όπως είδαμε λοιπόν, ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά της φασματοσκοπίας δύο διαστάσεων είναι το γεγονός ότι τα φάσματα συσχέτισης δύο διαστάσεων αποτελούνται από δύο ορθογώνια «συστατικά», το σύγχρονο και το ασύγχρονο φάσμα συσχέτισης και τα οποία εμπεριέχουν πολύ χαρακτηριστικές και χρήσιμες πληροφορίες.

Αρχικά για τα σύγχρονα φάσματα συσχέτισης δύο διαστάσεων, η ένταση $\Phi(v_1, v_2)$ αντιπροσωπεύει τις ταυτόχρονες ή συμπτωματικές αλλαγές που συμβαίνουν για δύο ξεχωριστές μεταβολές φασματικής έντασης, μετρούμενες για v_1 και v_2 και κατά το διάστημα μεταξύ T_{min} και T_{max} της εξωτερικής μεταβλητής t. Ένα σύγχρονο 2D φάσμα φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 4.2 Σχηματικός ισοϋψής χάρτης ενός σύγχρονου φάσματος δύο διαστάσεων.

Ένα σύγχρονο 2D φάσμα είναι ένα συμμετρικό φάσμα σε σχέση με μια διαγώνια γραμμή που αντιστοιχεί στις συντεταγμένες $v_1 = v_2$. Οι κορυφές συσχέτισης εμφανίζονται, τόσο σε θέσεις στη διαγώνιο, όσο και σε θέσεις εκτός αυτής. Από μαθηματικής πλευράς, η ένταση των κορυφών που εντοπίζονται σε θέσεις πάνω στη διαγώνιο αντιστοιχούν στη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης των μεταβολών φασματικών εντάσεων που παρατηρούνται στο διάστημα μεταξύ T_{min} και T_{max} . Άρα, οι κορυφές που εντοπίζονται στη διαγώνιο θα ονομάζονται αυτοκορυφές (autopeaks). Το μέγεθος της έντασης μιας αυτοκορυφής, το οποίο είναι πάντα θετικό, αντιπροσωπεύει τη συνολική προδιάθεση μιας φασματικής περιοχής στην αλλαγή φασματικής έντασης καθώς εφαρμόζεται στο σύστημα μια διαταραχή. Ως εκ τούτου, μια περιοχή του φάσματος η οποία παρουσιάζει μεγάλες αλλαγές στη φασματική ένταση υπό την επίδραση μιας διαταραχής, θα έχει αντίστοιχα και ισχυρές αυτοκορυφές, ενώ από την άλλη για πολύ μικρές αλλαγές στην ένταση θα έχουμε μικρές ή και καθόλου αυτοκορυφές. Ακόμα, έχουμε τις κορυφές που εντοπίζονται σε σημεία εκτός της διαγωνίου ενός σύγχρονου φάσματος δύο διαστάσεων και ονομάζονται διασταυρούμενες κορυφές (cross peaks). Αυτές οι κορυφές αντιπροσωπεύουν τις ταυτόχρονες ή διαδοχικές αλλαγές των φασματικών εντάσεων που παρατηρούνται για δύο διαφορετικές μεταβλητές v_1 και v_2 . Μια τέτοια συγχρονισμένη αλλαγή, υποδηλώνει την πιθανή ύπαρξη κοινής προέλευσης των μεταβολών της έντασης. Επίσης, είναι χρήσιμος ο σχεδιασμός ενός τετραγώνου συσχέτισης που θα ενώνει το ζεύγος των διασταυρούμενων κορυφών (cross peaks) που βρίσκονται στις απέναντι πλευρές μιας διαγώνιας γραμμής που θα περνάει από τις αντίστοιχες αυτοκορυφές (autopeaks), με σκοπό να επισημάνουμε την ύπαρξη μια κοινής μεταβολής των φασματικών εντάσεων για αυτές τις φασματικές μεταβλητές.

Τέλος, πρέπει να επισημάνουμε ότι παρόλο που το πρόσημο των αυτοκορυφών είναι πάντα θετικό, δεν συμβαίνει το ίδιο και για τις διασταυρούμενες κορυφές, οι οποίες μπορεί να έχουν είτε αρνητικό, είτε θετικό πρόσημο. Συγκεκριμένα, το πρόσημο είναι θετικό αν οι εντάσεις στις δύο φασματικές μεταβλητές αυξάνονται ή μειώνονται μαζί ως συνάρτηση της εξωτερικής μεταβλητής t για ένα συγκεκριμένο διάστημα. Αν όμως, η μία από τις φασματικές εντάσεις αυξάνεται ενώ η άλλη μειώνεται, τότε η ένταση των διασταυρούμενων κορυφών έχει αρνητικό πρόσημο.

Μια δεύτερη πιθανή επιλογή, είναι η παραγωγή ενός διαφορετικού είδους φάσματος, το ασύγχρονο δισδιάστατο φάσμα και ο οποίο αναπαρίσταται σχηματικά στο Σχήμα 4.3





Η ένταση ενός ασύγχρονου φάσματος αντιπροσωπεύει διαδοχικές και όχι ταυτόχρονες αλλαγές των φασματικών εντάσεων που μετρούνται ξεχωριστά για ν₁ και ν₂. Σε αντίθεση με το σύγχρονο φάσμα, το ασύγχρονο είναι αντισυμμετρικό ως προς τη διαγώνιο και επίσης δεν περιλαμβάνει αυτοκορυφές (autopeaks), αλλά μόνο διασταυρούμενες κορυφές (cross peaks) σε σημεία εκτός της διαγωνίου. Είναι και σε αυτή τη περίπτωση χρήσιμος ο σχηματισμός ενός ασύγχρονου τετραγώνου συσχέτισης και αυτό επιτυγχάνεται επεκτείνοντας γραμμές από τις φασματικές συντεταγμένες των διασταυρούμενων κορυφών στις αντίστοιχες διαγώνιες θέσεις. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι μία ασύγχρονη διασταυρούμενη κορυφή εμφανίζεται μόνο εάν οι εντάσεις δύο φασματικών χαρακτηριστικών αλλάξουν εκτός φάσης. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι πολύ χρήσιμο στη διαφοροποίηση αλληλοεπικαλυπτόμενων κορυφών που προέρχονται από φασματικά σήματα διαφορετικής προέλευσης.

Όσον αφορά το πρόσημο των ασύγχρονων διασταυρούμενων κορυφών, αυτό μπορεί να είναι είτε θετικό, είτε αρνητικό, εξάγοντας έτσι χρήσιμες πληροφορίες για τη διαδοχική σειρά των γεγονότων που παρατηρούνται με την εκάστοτε φασματοσκοπική τεχνική συναρτήσει της εξωτερικής μεταβλητής. Συγκεκριμένα, το πρόσημο είναι θετικό όταν η μεταβολή της έντασης στο v_1 συμβαίνει αρκετά πριν από ότι στο v_2 , ενώ γίνεται αρνητικό εάν η αλλαγή στο v_1 γίνεται αρκετά πιο μετά από ότι στο v_2 . Αυτός ο κανόνας των προσήμων αντιστρέφεται αν η ένταση σύγχρονης συσχέτισης στο ίδιο σημείο γίνεται αρνητική, π.χ. $Φ(v_1, v_2) < 0$. [1]

Συνοψίζοντας, μπορούμε να πούμε ότι η ανάλυση συσχέτισης δύο διαστάσεων γίνεται ένα πραγματικά σημαντικό εργαλείο μόνο εάν το δυναμικό φάσμα συμπεριφέρεται μη-γραμμικά σε σχέση με την εξωτερική μεταβλητή.

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι η έως τώρα συζήτηση επικεντρώθηκε στην ανάλυση αλλαγών φασματικών χαρακτηριστικών, τα οποία προκαλούνται από μια εξωτερική διαταραχή. Η πιο κοινή αιτία για την πρόκληση αυτών των αλλαγών είναι μια απλή αύξηση ή μείωση στην ένταση μιας κορυφής. Τέτοιου είδους μεταβολές, μπορούν συνήθως να ερμηνευτούν εύκολα. Ωστόσο, υπάρχουν πολλές περιπτώσεις όπου πιο περίπλοκες μεταβολές στα φασματικά χαρακτηριστικά, οφείλονται και σε άλλα φαινόμενα πέρα της μεταβολής της έντασης. Δύο πολύ σημαντικά παραδείγματα αποτελούν τα φαινόμενα της μεταβολής της θέσης μιας κορυφής καθώς και της διεύρυνσης του πλάτους της. Άρα, η εξαγωγή βιαστικών

57

συμπερασμάτων, μη λαμβάνοντας υπόψιν όλες τις πιθανές αιτίες πρόκλησης μεταβολών στα φάσματα, μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένα αποτελέσματα.

4.5 Εφαρμογές της Φασματοσκοπίας Δύο Διαστάσεων

Η φασματοσκοπία συσχέτισης δύο διαστάσεων έχει εφαρμοστεί εκτενώς με σκοπό τη μελέτη ενός μεγάλου εύρους βασικών μορίων. Πολλές εργασίες που βασίζονται στη φασματοσκοπία δύο διαστάσεων μελετούν αυτοσυσχετιζόμενα (selfassociated) μόρια όπως το νερό, οι αλκοόλες και άλλα. Μιας και οι αλλαγές στους δεσμούς υδρογόνων, στις χημικές αλληλεπιδράσεις αλλά και οι διαμορφωτικές αλλαγές, αντικατοπτρίζονται ικανά στα σύγχρονα και ασύγχρονα φάσματα, γίνεται ξεκάθαρο ότι η φασματοσκοπία δύο διαστάσεων είναι ένα πολύ ισχυρό εργαλείο για τη μελέτη τέτοιων συστημάτων. Επίσης, σημαντικό είναι ότι η μελέτη βασικών μορίων με τη φασματοσκοπία δύο διαστάσεων μας παρέχει μια στερεή βάση για την περεταίρω μελέτη πολυπλοκότερων μορίων, όπως πολυμερή και πρωτεΐνες. Πολλές μελέτες έχουν δημοσιευτεί, όπου η ανάλυση δύο διαστάσεων έχει χρησιμοποιηθεί σε υπέρυθρες (IR), Near IR καθώς και Raman μετρήσεις. Παραδείγματος γάριν, εξαιτίας της παρουσίας του σε όλη τη φύση, το νερό έχει αποτελέσει βάση για πολλές μελέτες, μιας και η κατανόηση του νερού ως διαλύτη θα μπορούσε να δώσει σημαντικές πληροφορίες για ένα μεγάλο πλήθος φαινομένων σε πολλούς επιστημονικούς τομείς. Συγκεκριμένα, η υπέρυθρη φασματοσκοπία δύο διαστάσεων έχει εφαρμοστεί εκτενώς με σκοπό την κατανόηση του νερού και κυρίως των δεσμών υδρογόνου. [1][5]

4.6 Πλεονεκτήματα της Φασματοσκοπίας Δύο Διαστάσεων

Τα πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας δύο διαστάσεων είναι πολλά και σημαντικά και αυτός είναι ο λόγος της εκτενούς χρήσης της συγκεκριμένης τεχνικής σε πολλές και ποικίλες μελέτες. Τα βασικά πλεονεκτήματα είναι αρχικά, η απλοποίηση σύνθετων φασμάτων τα οποία αποτελούνται από αλληλοεπικαλυπτόμενες κορυφές καθώς και η βελτίωση και ενίσχυση της φασματικής ανάλυσης επεκτείνοντας τις κορυφές στις δύο διαστάσεις. Δεύτερον, πολύ σημαντική είναι και η ξεκάθαρη απόδοση των κορυφών μέσω της συσχέτισης αυτών. Ένα ακόμα πλεονέκτημα, είναι η ανίχνευση της σειράς με την οποία πραγματοποιούνται οι μεταβολές των φασματικών εντάσεων κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Τέλος, και μάλλον το σημαντικότερο προτέρημα της τεχνικής της φασματοσκοπίας δύο διαστάσεων είναι η πραγματικά καθολική εφαρμογή της τεχνικής, η οποία δεν περιορίζεται σε κανένα είδος φασματοσκοπίας ή ακόμη και σε οποιαδήποτε μορφή αναλυτικής τεχνικής. [1]

4.7 Βιβλιογραφία

- [1] I. Noda and Y. Ozaki Two-dimensional correlation spectroscopy: applications in vibrational and optical spectroscopy.
- [2] R. Geitner, R. Fritzsch, J. Popp and T. W. Bocklitz corr2D: Implementation of Two-Dimensional Correlation Analysis in R
- [3] I. Noda, A. E. Dowery, C. Marcott, G. M. Story and Y. Ozaki -Generalized Two-Dimensional Correlation Spectroscopy
- [4] G. Paladini, V. Venuti, V. Crupi, D. Majolino, A. Fiorati, C. Punta. 2D Correlation Spectroscopy (2DCoS) Analysis of Temperature Dependent FTIR-ATR Spectra in Branched
 Polyethyleneimine/TEMPO-Oxidized Cellulose Nano-Fiber Xerogels
 Polymers 2021
- [5] A. L. Le Sueur, R.E. Horness and M. Thielges Applications of Two-Dimensional Infrared Spectroscopy

Κεφάλαιο 5: Παρασκευή Χημικών Ενώσεων και Πειραματικές Διατάξεις

5.1 Ισοαμυλική αλκοόλη

Η ισοαμυλική αλκοόλη είναι ένα άχρωμο υγρό, με μοριακό τύπο C₅H₁₂O και συντακτικό (H₃C–)₂CH–CH₂–CH₂–OH. Ένα ακόμα σημαντικό χαρακτηριστικό είναι ότι διαλύεται ελαφρώς στο νερό και εύκολα σε οργανικούς διαλύτες. Επιπλέον, έχει μια έντονη γαρακτηριστική μυρωδιά. Από επιστημονικής πλευράς, η ισοαμυλική αλκοόλη έχει κάποια βιολογική σημασία. Για παράδειγμα, έχουν παρατηρηθεί μορφολογικές αλλαγές στο σακχαρομύκητα cerevisiae, που οφείλονται στην ισοαμυλική αλκοόλη, και επίσης ότι υπάρχουν διαφορές στο μεταβολισμό και τη μεθυλίωση του DNA μεταξύ της ισοαμυλικής και της αιθανόλης, καθώς και ότι ένας μεταλλαγμένος ζυμομύκητας του ιαπωνικού ποτού sake, παρήγαγε ισοαμυλική αλκοόλη. Τέλος, έχει πραγματοποιηθεί μια τοξικολογική και δερματολογική μελέτη της χρήσης της ισοαμυλικής αλκοόλης ως συστατικό αρώματος. Από χημικής πλευράς, έχει μελετηθεί η αφυδρογόνωση της ισοαμυλικής αλκοόλης καθώς επίσης, έχει πραγματοποιηθεί μια κινητική μελέτη της εστεροποίησης του οξικού οξέως με ισοαμυλική αλκοόλη. Αξίζει να σημειωθεί ότι ένας από τους λόγους επιλογής της ισοαμυλικής αλκοόλης, είναι και ο περιορισμένος αριθμός μελετών αυτής με τη μέθοδο της δονητικής φασματοσκοπίας.

5.2 Παρασκευή Χημικών Ενώσεων/Διαλυμάτων

Η ισοαμυλική αλκοόλη ((CH₃)₂CHCH₂CH₂OH) χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Συγκεκριμένα λήφθηκε από την Merck και βρίσκεται σε καθαρότητα 99.7%. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: όλα τα διαλύματα παρασκευάστηκαν με αραίωση του κατάλληλου όγκου της αλκοόλης σε απιονισμένο νερό (H₂0) με σκοπό να προετοιμαστούν διαλύματα ισοαμυλικής αλκοόλης/νερού σε συγκεντρώσεις 294, 200, 100, 50, 20, 10, 5, 1 και 0.5 mM. Επίσης, προετοιμάστηκε ένα δείγμα καθαρής ισοαμυλικής αλκοόλης καθώς και ένα δείγμα νερού για τις μετρήσεις αναφοράς. Για τα διαλύματα ισοαμυλικής αλκοόλης/τετραχλωράνθρακα αναφέρουμε ότι έχουν παρασκευαστεί με την ίδια διαδικασία σε προηγούμενη μελέτη. Συγκεκριμένα έγινε χρήση ισοαμυλικής αλκοόλης (Merck, 99.7%) και τετραχλωράνθρακα (Aldrich, 99.8%), χωρίς περεταίρω καθαρισμό. Τα διαλύματα ισοαμυλικής αλκοόλης/τετραχλωράνθρακα ετοιμάστηκαν με συγκεντρώσεις 1, 0.5, 0.3, 0.2, 0.1, 0.05, 0.02, 0.01, 0.005, 0.001, 0.0005 M σε αλκοόλη [1].

5.3 Διάταξη Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας Ολικής Ανάκλασης (FTIR - ATR)

Για τη μελέτη των χημικών ενώσεων που αναφέραμε λήφθηκαν φάσματα υπερύθρου. Η λήψη αυτών των φασμάτων πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του φασματόμετρου Alpha της εταιρείας Brucker και σε περιοχή από 500 έως 4000 cm^{-1} . Για την λήψη φασμάτων υγρών δειγμάτων, όπως στην παρούσα εργασία, προσαρμόζεται στη συσκευή ένα εξάρτημα ATR με κρύσταλλο ZnSe (Εικόνα 5.1).



Εικόνα 5.1 Ο φασματογράφος υπερύθρου (FTIR). Μοντέλο Alpha της εταιρίας Bruker, με προσαρμοσμένο το εξάρτημα ολικής ανάκλασης (ATR) που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη φασμάτων υπερύθρου των δειγμάτων.

Ο κρύσταλλος αυτός είναι μια παράλληλη πλάκα με την μία επιφάνειας της εκτεθειμένη στο περιβάλλον και σε αυτή την επιφάνεια εναποθέτουμε το δείγμα μας (χρήση μερικών σταγόνων), με σκοπό τη λήψη των φασμάτων. Ο αριθμός των ανακλάσεων της δέσμης στην επιφάνεια του κρυστάλλου εξαρτάται από το μήκος και το πάχος του αλλά και από τη γωνία πρόσπτωσης της δέσμης αυτής. Επίσης, όπως αναφέραμε η δέσμη υπερύθρου λόγω των κυματικών της ιδιοτήτων, διαπερνάει ελάχιστα τον κρύσταλλο και αλληλεπιδρά με το δείγμα. Αυτό το βάθος διείσδυσης στο δείγμα εξαρτάται από τον δείκτη διάθλασης, καθώς και από την γωνία πρόσπτωσης της δάσμης και από την γωνία πρόσπτωσης της δάσμης διαπερνάει ελάχιστα τον κρύσταλλο και αλληλεπιδρά με το δείγμα. Αυτό το βάθος διείσδυσης στο δείγμα εξαρτάται από τον δείκτη διάθλασης, καθώς και από την γωνία πρόσπτωσης και συνήθως κυμαίνεται στα 5 – 20 μm. Η φασματική ανάλυση έχει οριστεί στα 2 cm⁻¹ και επιπλέον αξίζει να σημειωθεί ότι για κάθε φάσμα γίνονται πολλές σαρώσεις και η μέση τιμή αυτών αποτελεί το τελικό και βέλτιστο φάσμα υπερύθρου. Στην αρχή των μετρήσεων γίνεται λήψη και φασμάτων αναφοράς με σκοπό την αφαίρεση εξωτερικών συνεισφορών π.χ. CO₂. Τέλος, για την σωστή διεξαγωγή των πειραμάτων είναι σημαντικός ο καθαρισμός του κρυστάλλου με ισοπροπανόλη, μετά από κάθε μέτρηση.

5.4 Μετρήσεις Πυκνότητας

Ένα ακόμη μέγεθος το οποίο ήταν χρήσιμο στην παρούσα εργασία είναι η πυκνότητα. Για την μέτρηση της πυκνότητας των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε το πυκνόμετρο *Mettler/Paar DMA 40* (Εικόνα 5.2).



Εικόνα 5.2 Πυκνόμετρο. Διακρίνονται οι διαθέσιμοι διακόπτες (Power, Pump, Light), η ένδειξη του βάρους καθώς και ο φωτιζόμενος σωλήνας.

Το πυκνόμετρο δεν καταγράφει απευθείας την πυκνότητα αλλά το βάρος κάθε δείγματος που έχει στον εσωτερικό του σωλήνα και ύστερα με τους κατάλληλους τύπους γίνεται η μετατροπή στην πυκνότητα. Για τον υπολογισμό της πυκνότητας είναι εξίσου σημαντική και η μέτρηση των βαρών τόσο του αέρα όσο και του νερού. Το πυκνόμετρο που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει στο εσωτερικό του σωλήνα τύπου U, εντός του οποίου τοποθετείται το εκάστοτε δείγμα. Υπάρχει επίσης και η δυνατότητα σύνδεσης αυτού με υδατόλουτρο, με σκοπό την υδροστάτηση του δείγματος υπό μελέτη. Περαιτέρω πληροφορίες για το πυκνόμετρο, καθώς και για τους τύπους υπολογισμού της πυκνότητας δίνονται στο παράρτημα **Π1**.

5.5 Πειραματική Διάταξη για Μετρήσεις Ιξώδους

Με σκοπό την μέτρηση του ιξώδους των διαλυμάτων (κινητικό και δυναμικό), έγινε χρήση του αυτόματου ιξωδόμετρου της Schott Gerate (AVS 310). Το σύστημα αποτελείται καταρχάς από το λουτρό χωρητικότητας 20L, το σύστημα θέρμανσηςκυκλοφορίας καθώς και το εξωτερικό σύστημα ψύξης που αποτελούν το σύστημα θερμοστάτησης (Εικόνα 5.3). Το ιξωδόμετρο διαθέτει επιπλέον τον αυτόματο καταγραφέα χρόνου ροής, ο οποίος καταγράφει αυτόματα το χρόνο τον οποίο χρειάζεται το υγρό να διανύσει την απόσταση μεταξύ δύο σταθερών σημείων ανίχνευσης, την εμβαπτιζόμενη βάση και τον σωλήνα Micro Ubelhode χωρητικότητας 3ml και σταθεράς K=0.01, στον οποίο φέρεται το προς μελέτη υγρό. Με το σύστημα που περιγράφηκε παραπάνω, επιτυγχάνεται θερμοστάτηση με ακρίβεια που αγγίζει το ± 0.1 °C. Ο χρόνος που καταγράφεται από τον αυτόματο καταγραφέα χρόνου ροής, σχετίζεται με το κινηματικό ιξώδες ν μέσω της σχέσης:

$$\nu = k(t-\theta)\,(5.1)$$

Όπου k = 0,003 και θ είναι η διόρθωση του σωλήνα, για τον συγκεκριμένο χρόνο t. Η αβεβαιότητα του συστήματος ως προς τον προσδιορισμό του ιξώδους είναι μικρότερη του 1%. Στη συνέχεια, μέσω του κινηματικού ιξώδους το οποίο υπολογίστηκε προηγουμένως και της πυκνόητας ρ, καταλήγουμε στο δυναμικό ιξώδες μέσω της σχέσης:

$$\eta = \rho \cdot \nu (5.2)$$



Εικόνα 5.3 Το σύστημα μέτρησης ιξώδους. Διακρίνονται η δεξαμενή υγρού θερμοστάτισης, ο θερμοστάτης ο οποίος είναι υπεύθυνος για τη θέρμανση και ψύξη (με σύνδεση σε εξωτερικό σύστημα ψύξης) του λουτρού και η βάση μέτρησης του ιξώδους. Η βάση συνδέεται με το τερματικό μέτρησης για την καταγραφή του χρόνου ροής.

5.6 Υπολογιστικά Συστήματα για Κβαντομηχανικούς Υπολογισμούς

5.6.1 Όργανα και Υπολογιστές

Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί οι οποίοι λάβαν χώρα στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια δύο συστημάτων, έναν σταθερό ηλεκτρονικό υπολογιστή και ένα σύστημα server. Σκοπός των συστημάτων αυτών

είναι να ανταπεξέρχονται στις συχνά μεγάλες απαιτήσεις των κβαντομηχανικών υπολογισμών. Λαμβάνοντας αυτό τον σκοπό υπόψιν, τα χαρακτηριστικά του ηλεκτρονικού υπολογιστή ήταν τα εξής: μνήμη RAM με χωρητικότα στα 8 GB, έναν τετραπύρηνο επεξεργαστή της εταιρίας Intel με συχνότητα στα 3GHz, μονάδα SSD για το λειτουργικό σύστημα και τα προγράμματα που χρησιμοποιούνται και ανεξάρτητη κάρτα γραφικών. Όσον αφορά το σύστημα server, αυτός αποτελείται από τέσσερις επεξεργαστές της εταιρίας Intel, με τον κάθε έναν από αυτούς να έχει 4 πυρήνες, με το σύνολο να ανέρχεται στους 16 πυρήνες διαθέσιμους για χρήση. Είναι επίσης εφοδιασμένος με μνήμη RAM της οποίας η χωρητικότητα φτάνει τα 64 GB και παρέχει επίσης τεχνολογία ECC (Error Checking and Correcting), καθώς και με ένα σύνολο δίσκων SSD που λειτουργούν με αρχιτεκτονική RAID. Και τα δύο συστήματα διέθεταν τα δικά τους περιφερειακά συστήματα όπως οθόνη, ποντίκι και πληκτρολόγιο καθώς και πρόσβαση στο διαδίκτυο. Να σημειωθεί ότι και στα δύο συστήματα χρησιμοποιήθηκε το λειτουργικό λογισμικό Linux.

5.6.2 Βοηθητικά Προγράμματα

Το πρόγραμμα το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των δομών των μορίων καθώς και για την ανάπτυξη των απαραίτητων εντολών για την εκκίνηση των υπολογισμών, ήταν το GaussView. Οι υπολογισμοί αυτοί εκτελέστηκαν μέσω του προγράμματος Gaussian και τα αρχεία που προέκυψαν από αυτούς τους υπολογισμούς μελετήθηκαν μέσω προγραμμάτων επεξεργασίας κειμένου, καθώς και με το πρόγραμμα GaussView. Τέλος, χρήσιμο εργαλείο αποτέλεσε και το πρόγραμμα TeamViewer το οποίο παρείχε δυνατότητα απομακρυσμένης παρακολούθησης και επέμβασης στα δύο συστήματα καθ' όλη τη διάρκεια των υπολογισμών [2].

5.7 Βιβλιογραφία

- [1] Σ. Τσιγκόιας, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο
 Ιωαννίνων, Ιωάννινα (2020).
- [2] Π. Σιαφαρίκα, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο
 Ιωαννίνων, Ιωάννινα (2021).

Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα

6.1 Αποτελέσματα Δονητικής Φασματοσκοπίας Υπερύθρου

Λαμβάνοντας υπόψιν όσα αναφέρθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, γίνεται αντιληπτό ότι η δονητική φασματοσκοπία είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο, ικανό να ανιχνεύσει και να ταυτοποιήσει τις διάφορες δομές που σχηματίζονται με τη βοήθεια των δεσμών υδρογόνου σε ένα διάλυμα. Μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση ενός διαλύματος, παρατηρούνται τροποποιήσεις στα δονητικά φάσματα, οι οποίες αποτελούν με τη σειρά τους μια ποιοτική αναπαράσταση των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη δημιουργία και καταστροφή των δεσμών υδρογόνου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί, ο διμερισμός και ο πολυμερισμός, φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στις αλκοόλες και ανιχνεύονται ως μεταβολές μιας συγκεκριμένης φασματικής περιοχής ενός πειραματικού δονητικού φάσματος υπερύθρου.

Συγκεκριμένα, σε ένα σύστημα αποτελούμενο από μια αλκοόλη, την ισοαμυλική αλκοόλη, και ένα διαλύτη, δεν θα υπάρχει μόνο μια διαμόρφωση των συστατικών μέσα στο διάλυμα, τόσο στην περίπτωση όπου ο διαλύτης είναι νερό $(H_2 0)$, όσο και σε αυτή που ο διαλύτης είναι ο τετραχλωράνθρακας (CCl₄). Με εναλλαγή του διαλύτη επιτυγγάνεται η μελέτη του συστήματος της αλκοόλης υπό ένα διαφορετικό πρίσμα. Στην περίπτωση του νερού, έχουμε ένα πολικό διαλύτη, ο οποίος αυξάνει τους δεσμούς υδρογόνου που εμφανίζονται στο αλκοολικό σύστημα, ενώ στην περίπτωση του τετραχλωράνθρακα, ο διαλύτης είναι μη-πολικός και δεν προσθέτει νέους δεσμούς υδρογόνου. Άρα, γίνεται κατανοητό ότι πέρα από τις διαφορές και τις ομοιότητες που θα παρουσιάζουν τα υπό μελέτη συστήματα, θα υπάρχει επίσης μια πληθώρα διαμορφώσεων και ειδών, η ανίχνευση των οποίων είναι εφικτή μέσω της δονητικής φασματοσκοπίας και των κορυφών που εμφανίζονται στα φάσματα απορρόφησης υπερύθρου. Οι δομές αυτές υπάρχουν στο σύστημα ανεξάρτητα από το είδος του διαλύτη. Η ποσότητα όμως του διαλύτη, δηλαδή η συγκέντρωση του διαλύματος, είναι αυτή που επηρεάζει τους πληθυσμούς αυτών των δομικών ειδών, οι οποίοι με τη σειρά τους επηρεάζουν τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του συστήματος της αλκοόλης.

Στη συνέχεια, όσον αφορά στη γενική δομή των διαλυμάτων ισοαμυλικής αλκοόλης-νερού καθώς και ισοαμυλικής αλκοόλης-τετραχλωράνθρακα, αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως ένα αυτοσυσχετιζόμενο αλκοολικό σύστημα, το οποίο αποτελείται από μονομερεί ομάδες και μονομερή τα οποία σχηματίζουν, τόσο γραμμικά διμερή, όσο και ολιγομερή ανώτερης τάξης, όπως τριμερή και τετραμερή σε γραμμική και κυκλική διαμόρφωση [1-6]. Αυτά τα ολιγομερή ανώτερης τάξης, παρουσιάζουν πιο συχνά πρόβλημα σταθεροποίησης μέσα σε μια δομή. Τα είδη που αναφέρθηκαν συμμετέχουν σε χημικές ισορροπίες, οι οποίες επηρεάζονται από τις μεταβολές της συγκέντρωσης στα διαλύματα.

Επιπλέον, εστιάζοντας περισσότερο στα μονομερή, είναι δυνατή η παρατήρηση χαρακτηριστικών περιστροφικών διαμορφώσεων trans-trans, gauchegauche, gauche-trans και trans-cis ισομερών, εξαιτίας της περιστροφής του OH δεσμού γύρω από τον άξονα του C-O. Όλα τα παραπάνω είδη αναπαριστώνται στα σχήματα 6.1 και 6.2.







Σχήμα 6.2 Ισομερή Trans-Trans και Trans-Cis

Σε μια αλκοόλη όμως, δεν παρατηρείται μόνο ένα είδος αυτών των μονομερών διότι σε ένα σύστημα τα μόρια συνεργάζονται μεταξύ τους με αποτέλεσμα τη δημιουργία πιο πολύπλοκων δομών, όπως διμερή, τριμερή (γραμμικά και κυκλικά) αλλά και τετραμερή (γραμμικά και κυκλικά) (Σχήματα 6.3, 6.4 και 6.5). Το πλήθος όλων των δομών αυτών εντοπίζεται μέσα στο σύστημα της αλκοόλης ανεξάρτητα το είδος διαλύτη. Αυτό που επιτυγχάνεται με την επιλογή συγκεκριμένου διαλύτη είναι η δημιουργία ή η καταστροφή δεσμών υδρογόνου και ανάλογα την ποσότητα αυτού που εισάγεται στο σύστημα, επηρεάζεται ο πληθυσμός των δομών που αναφέρθηκαν προηγουμένως.



Σχήμα 6.3 Διμερές Γραμμικής Διαμόρφωσης



Σχήμα 6.4 Τριμερή γραμμικής και κυκλικής διαμόρφωσης



Σχήμα 6.5 Τετραμερή γραμμικής και κυκλικής διαμόρφωσης

Σε περίπτωση όπου στο υπό μελέτη σύστημα υπάρχει μια τέτοια δομική οργάνωση, τότε αναμένεται να παρατηρηθούν σημαντικές φασματικές αλλαγές. Αυτές είναι που μαρτυρούν την έκταση των δεσμών υδρογόνου στο σύστημα αυτό. Συγκεκριμένα, η μη-συσχετισμένη χαρακτηριστική ομάδα OH, είναι παρούσα σε μια ακριανή θέση κάθε είδους ολιγομερών, ανεξάρτητα από τον αριθμό των μονομερών μονάδων που χρειάζονται για τη δημιουργία των πολυμερικών αυτών ειδών. Η αντίστοιχη κορυφή στο φάσμα υπερύθρου θα περιλαμβάνει συνεισφορές από όλα τα όμοια ολιγομερή, τα οποία κατέχουν αυτές τις μη-συσχετισμένες ομάδες OH. Από την άλλη, η συσχετισμένη ομάδα OH συνδέεται μέσω δεσμού υδρογόνου με την πλευρά που υπάρχει υδρογόνο, στην άλλη άκρη των συσχετισμένων ειδών. Μπορεί επίσης να ανιχνευθεί, τόσο στη θέση του οξυγόνου όσο και σε αυτή του υδρογόνου, αλλά αυτή τη φορά στο εσωτερικό των συσχετισμένων ειδών, τα οποία αποτελούνται από τρία ή περισσότερα μονομερή είδη. Από τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτό ότι, αναμένονται στα φάσματα δύο χαρακτηριστικές κορυφές που σχετίζονται με τις συσχετισμένες ομάδες του υδροζυλίου, εξαιτίας του OH τρόπου δόνησης.

Στην παρούσα εργασία, επιλέχθηκε το σύστημα της ισοαμυλικής αλκοόλης με το νερό ως διαλύτη. Πρόσφατα, είχε μελετηθεί στο εργαστήριο το σύστημα ισοαμυλικής αλκοόλης με διαλύτη τετραχλωράνθρακα. Η εναλλαγή αυτή του διαλύτη δίνει τη δυνατότητα να αντληθούν νέες σημαντικές πληροφορίες για την αλκοόλη και τους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται. Ανεξάρτητα από το γεγονός ότι, τόσο οι αλκοόλες, όσο και το νερό είναι συστήματα αποτελούμενα από δεσμούς υδρογόνου, παρατηρούνται κάποιες σημαντικές διαφορές μεταξύ αυτών. Η πρώτη βασική διαφορά των δύο, σχετίζεται με τη δομή τους. Συγκεκριμένα, η αλκοόλη αποτελείται από έναν δυνητικά προσφερόμενο δεσμό υδρογόνου ανά μόριο, καθώς και δύο πιθανούς αποδέκτες δεσμών υδρογόνου. Από την άλλη, το νερό αποτελείται από μια τρισδιάστατη δομή, στην οποία εμπεριέχονται δεσμοί υδρογόνου, γεγονός που τονίζει τη πολυδιάστατη φύση του νερού καθώς και το ενδιαφέρον που παρουσιάζει ως διαλύτης. Μια άλλη διαφορά και σημαντικό χαρακτηριστικό των αλκοολών, είναι ότι αποτελούνται από ένα πολικό υδροζυλικό κομμάτι, το οποίο είναι υδρόφιλο και ένα μη-πολικό αλκυλικό κομμάτι, το οποία είναι υδρόφοβο. Αυτός ο αμφίφιλος χαρακτήρας των αλκοολών, οδηγεί στην εμφάνιση κάποιων ιδιαίτερων περιπτώσεων, όσο αφορά στη δημιουργία δεσμών υδρογόνου και αυτός ο χαρακτήρας μπορεί να διαμορφωθεί αλλάζοντας το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας. Τέλος, οι αλκοόλες έχουν την ικανότητα να διαλύονται τόσο σε πολικούς (H_2O), όσο και σε μη-πολικούς διαλύτες (CCl_4) [7-9].

Συγκεκριμένα, για το σύστημα ισοαμυλικής αλκοόλης-τετραχλωράνθρακα, έχει πραγματοποιηθεί μελέτη στο πλαίσιο του μοντέλου αυτοσυσχέτισης, με σκοπό την κατανόηση της επίδραση που έχει η συγκέντρωση στη δημιουργία και καταστροφή δεσμών υδρογόνου Τα αποτελέσματα αυτά συγκρίνονται με τα αντίστοιχα που έχουν ληφθεί από το σύστημα ισοαμυλικής αλκοόλης-νερού.

Στα Σχήματα 6.6 και 6.7 παρουσιάζονται τα πειραματικά φάσματα απορρόφησης υπερύθρου στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων για όλες τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν και σε θερμοκρασία δωματίου, τόσο για το διάλυμα ισοαμυλικής αλκοόλης-νερού, όσο και για το διάλυμα ισοαμυλικής αλκοόληςτετραχλωράνθρακα. Για λόγους σύγκρισης, παρουσιάζονται και τα φάσματα του καθαρού νερού. Το νερό ως διαλύτης είναι δεδομένο ότι θα υπάγει νέους δεσμούς υδρογόνου στο σύστημα, γεγονός το οποίο με τη σειρά του θα προκαλέσει διαφορές στα δύο φάσματα. Η ανάλυση περιορίζεται στο σύστημα ισοαμυλικής αλκοόληςτετραχλωράνθρακα, μιας και δεν επάγει νέους δεσμούς υδρογόνου. Αρχικά, οι κορυφές που αντιστοιχούν στις λειτουργικές ομάδες CH₂ και CH₃, εντοπίζονται στην περιοχή από 2800 έως 3000 cm⁻¹. Έπειτα, σε μεγαλύτερα μήκη κύματος αναπτύσσονται ευρείες και ασύμμετρες κορυφές αποτελούμενες από διακριτές κορυφές. Συγκεκριμένα, αναγνωρίζονται οι μεγάλου εύρους κορυφές στις συχνότητες
\sim 3200 και 3380 cm⁻¹, οι οποίες συμβολίζονται με e και d στο σχήμα αντίστοιχα. Αυτές οι κορυφές προσδίδονται στις ομάδες υδροξυλίου που βρίσκονται εσωτερικά των ολιγομερών που ενώνονται με δεσμούς υδρογόνου. Η κορυφή στα ~3500 cm⁻¹, η οποία συμβολίζεται με c, αποδίδεται σε δότες δεσμών υδρογόνου που βρίσκονται σε «ακριανές» ομάδες ολιγομερών ανοιγτής αλυσίδας. Η επόμενη κορυφή, η οποία παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, είναι αυτή στην περιογή των 3600 cm⁻¹. Συγκεκριμένα, ενδιαφέρον παρουσιάζει η ασυμμετρία που παρατηρείται στην κορυφή αυτή, γεγονός το οποίο οδηγεί στη σκέψη ότι περισσότερες από μία συνεισφορές είναι δυνατό να συμμετέχουν σε αυτό το εύρος συχνοτήτων. Αυτές οι συνεισφορές είναι δύο και συγκεκριμένα, η κορυφή χαμηλής συχνότητας με το συμβολισμό b που εμφανίζεται στα 3622 cm⁻¹ και η αντίστοιχη κορυφή υψηλής συχνότητας με το συμβολισμό a στα 3638 cm⁻¹. Η κορυφή υψηλής συχνότητας (a) αποδίδεται σε αποδέκτες δεσμών υδρογόνου που βρίσκονται σε «ακριανές» θέσεις, σε ολιγομερή ανοιχτής αλυσίδας, ενώ η κορυφή χαμηλής συχνότητας (b) αποδίδεται σε υδροξυλικές ομάδες μορίων που δεν έχουν δεσμούς υδρογόνου [10] [11]. Τέλος, σε ακόμα πιο υψηλές συγνότητες, παρατηρείται μία κορυφή κοντά στα 3800 cm⁻¹, η οποία αποδίδεται σε ίχνη μοριακού νερού [12-16].



Σχήμα 6.6 Φάσματα απορρόφησης υπερύθρου για το σύστημα ισοαμυλικής αλκοόληςτετραχλωράνθρακα στην περιοχή δονήσεων τάσης των -CH₂, -CH₃ και -OH χαρακτηριστικών ομάδων για όλες τις συγκεντρώσεις σε θερμοκρασία δωματίου. Δίνεται και το φάσμα καθαρού νερού διαλύτη για σύγκριση.



Σχήμα 6.7 Τα φάσματα απορρόφησης υπερύθρου για το σύστημα ισοαμυλικής αλκοόληςνερού στην περιοχή δονήσεων τάσης των -CH₂, -CH₃ και -OH χαρακτηριστικών ομάδων για όλες τις συγκεντρώσεις σε θερμοκρασία δωματίου. Δίνεται και το φάσμα καθαρού νερού για σύγκριση.

Με σκοπό την εύρεση των συνεισφορών στα φάσματα απορρόφησης πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της προσαρμογής, «fitting», των φασμάτων. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός αθροίσματος πέντε κατανομών Voight, εφαρμόζοντας τη μη-γραμμική μέθοδο ελάχιστων τετραγώνων των Levenberg και Marquardt. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν πέντε προφίλ Voight, με σκοπό την επίτευξη του καλύτερου «fitting» των πειραματικών φασμάτων απορρόφησης. Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα για το φάσμα του συστήματος ισοαμυλικής αλκοόλης-τετραχλωράνθρακα σε συγκέντρωση 0.05 Μ αναπαρίσταται στο Σχήμα 6.8. Αναλύοντας περεταίρω το παρακάτω σχήμα και λαμβάνοντας υπόψιν τη συγκέντρωση για την οποία πραγματοποιήθηκε το «fitting», γίνεται απόδοση των κορυφών σε αντίστοιχα είδη. Στο αριστερό μέρος του υπέρυθρου φάσματος, δηλαδή για τις κορυφές c, d, e, υπάρχουν τόσο συνεισφορές γραμμικών διμερών, όσο και γραμμικών και κυκλικών τριμερών και τετραμερών ειδών. Η κορφή b έχει συνεισφορές μονομερών Gauche-Gauche και γραμμικών διμερών, ενώ για την κορυφή a, τα είδη στα οποία αποδίδεται η κορυφή είναι μονομερή Gauche-Gauche, Gauche-Trans, Trans-Trans και Trans-Cis, καθώς και γραμμικά διμερή, τριμερή και τετραμερή. Η απόδοση των κορυφών σε συγκεκριμένα είδη πραγματοποιήθηκε με βάση τα θεωρητικά υπολογισμένα φάσματα υπερύθρου για κάθε είδος ξεγωριστά,

74

όπως θα αναφερθεί και στη συνέχεια. Το συμπέρασμα που εξάγεται από αυτή την ανάλυση που προηγήθηκε είναι ότι, η απόδοση των κορυφών σε ένα μόνο είδος (π.χ. μονομερή) είναι λανθασμένη και αυτό γιατί οι κορυφές ενός υπέρυθρου φάσματος είναι τελικά αποτέλεσμα όλων αυτών των συνεισφορών που αναφέρθηκαν. Μπορεί να θεωρηθεί ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις παρατηρούνται κατά βάση μονομερή είδη, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις κατά βάση πολυμερή, αλλά όχι αποκλειστικά ένα είδος. Αλλάζοντας το διαλύτης, συμβαίνει αλλαγή των πληθυσμών αυτών των ειδών, με αποτέλεσμα να έχουμε διαφοροποίηση στα φάσματα υπερύθρου και τελικά και στις φυσικοχημικές ιδιότητες του συστήματος.



Σχήμα 6.8 Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα προσαρμογής «fitting» του φάσματος απορρόφησης υπερύθρου στην περιοχή τάσης του ΟΗ. Οι ανοιχτοί κύκλοι, οι έντονες γραμμές και οι λεπτές γραμμές αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα, την ολική καμπύλη της προσαρμογής και τις επιμέρους δονήσεις, αντίστοιχα.

Στο πλαίσιο ενός μοντέλου αυτοσυσχέτισης, για να περιγραφεί ο διμερισμός και ο πολυμερισμός που λαμβάνουν χώρα στις αλκοόλες, πρέπει σε πρώτο επίπεδο να θεωρηθούν δύο σταθερές ισορροπίας. Οι δύο παραπάνω μηχανισμοί περιγράφονται από τις εξισώσεις (6.1) και (6.2), αντίστοιχα:

$$Mo + Mo \leftrightarrow Di$$
 (6.1)

$$Mo + (Mo)_n \leftrightarrow (Mo)_{n+1}$$
(6.2)

Όπου τα n και n+1 αντιστοιχούν σε σύμπλοκα n και n+1 βαθμού. Οι δύο σταθερές ισορροπίας για το διμερισμό και τον πολυμερισμό είναι οι [17]:

$$K_1 = \frac{[Di]}{[Mo]^2} \, (6.3)$$

και

$$K_c = \frac{[(Mo)_{n+1}]}{[Mo][(Mo)_n]} \cdot \frac{n}{n+1}$$
(6.4)

Οι μονάδες πολυμερών μπορούν να θεωρηθούν ως κυκλικά είδη ή/και γραμμικές αλυσίδες. Να σημειωθεί επίσης ότι, στο πλαίσιο αυτού του μοντέλου, όλες οι σταθερές δεν είναι ίσες μεταξύ τους και επιπλέον, μια σταθερά χρησιμοποιείται για το διμερισμό και μια γενική σταθερά για τα υπόλοιπα βήματα.

Άρα, στο πλαίσιο αυτού του μοντέλου συσχέτισης που συζητήθηκε, είναι δυνατή η εκτίμηση, απευθείας μέσω των φασματικών δεδομένων, του συνόλου των διαφορετικών γαρακτηριστικών ειδών που συμμετέγουν στη δομή, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης της αλκοόλης σε θερμοκρασία δωματίου. Μεταξύ των ειδών υπάρχουν ισορροπίες. Με σκοπό όμως, την ποσοτικοποίηση αυτών των ειδών, παρακάτω παρατίθενται κάποιες αναπαραστάσεις που αφορούν τα διάφορα είδη. Στο Σχήμα 6.9 οι μπλε κύκλοι αντιστοιγούν σε μη συσγετισμένα είδη (a, b), οι κόκκινοι κύκλοι σε συσχετισμένα είδη (c) και τα μαύρα τρίγωνα σε συσχετισμένα είδη (d, e). Παρατηρείται ότι, σε διαλύματα χαμηλών συγκεντρώσεων, το σύστημα αποτελείται κατά βάση από μονομερή. Στη συνέγεια και καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση, το ποσοστό των μονομερών μειώνεται και οι πολυμερικές ομάδες αυξάνονται. Σε ενδιάμεσες συγκεντρώσεις παρατηρείται δημιουργία διμερών. Με περεταίρω αύξηση της συγκέντρωσης, ο πληθυσμός των διμερών αρχίζει να καταναλώνεται και έτσι έχουμε δημιουργία μεγαλύτερων μονάδων. Σε αλκοολικά διαλύματα υψηλών συγκεντρώσεων, τα ολιγομερή κυριαρχούν στη δομή. Στο Σχήμα 6.10 αναπαριστάται η σχετική απορρόφηση των μη-συσχετισμένων ειδών a, b συναρτήσει της συγκέντρωσης. Παρατηρείται ότι, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση, έχουμε ταυτόχρονη μείωση της απορρόφησης των μη-συσχετισμένων ειδών. Τα είδη αυτά μπορούν να θεωρηθούν ανάλογα μιας και ο λόγος των δύο ειδών παραμένει σχεδόν σταθερός. Δηλαδή, τα a και b μειώνονται με τον ίδιο ρυθμό καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση. Επιπλέον, στο Σχήμα 6.11 φαίνεται ο λόγος των υδροξυλίων με δεσμούς υδρογόνου ως προς τα υδροξύλια χωρίς δεσμούς υδρογόνου συναρτήσει της συγκέντρωσης. Σε αυτό το σχήμα παρατηρείται αύξηση του λόγου αυτού καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση, κάνοντας φανερή την αύξηση των υδροξυλίων με δεσμούς υδρογόνου και άρα τη συνεχόμενη αύξηση της συσχέτισης των ειδών στο υπό μελέτη διάλυμα.



Σχήμα 6.9 Σχετικές συγκεντρώσεις των συσχετισμένων και μη-συσχετισμένων ειδών που εμφανίζονται στη δομή του διαλύματος ισοαμυλικής αλκοόλης-τετραχλωράνθρακα ως συνάρτηση της συγκέντρωσης. Ο υπολογισμός βασίζεται στη διαδικασία του «fitting» που περιγράφεται στο κείμενο.



Σχήμα 6.10 Σχετική απορρόφηση των μη-συσχετισμένων ειδών a, b, τα οποία παρουσιάζονται στη δομή του διαλύματος ισοαμυλικής αλκοόλης-τετραχλωράνθρακα, συναρτήσει της συγκέντρωσης.



Σχήμα 6.11 Αναπαράσταση του λόγου των υδροξυλίων με δεσμούς υδρογόνου ως προς τα υδροξύλια χωρίς δεσμούς υδρογόνου, συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος.

Στην συνέχεια, για να υποστηριχθεί το γεγονός ότι στην περιοχή υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των δύο συστημάτων, παρατίθενται τα φάσματα «difference» (διαφοράς) και «excess» [18]. Οι μέθοδοι αυτοί δίνουν τη δυνατότητα να μελετηθούν οι δεσμοί υδρογόνου σε βάθος. Επιτρέπουν δηλαδή, την ενίσχυση της ευκρίνειας των φασμάτων, με σκοπό την ανάλυση πολύπλοκων φασμάτων υπερύθρου και τα αποτελέσματα τα οποία εξάγονται μπορούν να φανερώσουν νέες πληροφορίες σχετικά με τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύστημα. Συγκεκριμένα, ένα excess φάσμα υπερύθρου ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ του φάσματος ενός διαλύματος και του αντίστοιχου ιδανικού διαλύματος κάτω από πανομοιότυπες συνθήκες. Ο συντελεστής της excess απορρόφησης είναι:

$$\varepsilon^{E} = \varepsilon - (\chi_{1}\varepsilon_{1}^{*} + \chi_{2}\varepsilon_{2}^{*}) (6.5)$$

όπου ε συντελεστής απορρόφησης, χ_1 και χ_2 τα γραμμομοριακά κλάσματα (mole fraction) των δύο συστατικών και ε^{*} ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης, δίνοντας ένα φάσμα συναρτήσει του μήκους κύματος. Για ένα φάσμα διαφοράς [18], αυτό λαμβάνεται αφαιρώντας ένα φάσμα αναφοράς από ένα πειραματικό φάσμα και συγκεκριμένα μέσω του τύπου:

$$\varepsilon^{D} = \varepsilon_{\mu\varepsilon\iota\gamma\mu\alpha\tauо\varsigma} - \chi\varepsilon_{H_{2}0}. \ (6.6)$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι, φάσματα διαφοράς έχουν συγκριθεί με φάσματα μιας καθαρής ουσίας για την εξαγωγή πληροφοριών σχετικά με τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Στο σύστημα ισοπετυλικής αλκοόλης-νερού, τα φάσματα διαφοράς και excess φανερώνουν αλλαγές για τις διάφορες συγκεντρώσεις, στην περιοχή ενδιαφέροντος. Στα Σχήματα 6.12 και 6.13 λοιπόν, παρατηρείται μια συστηματική μεταβολή των απορροφήσεων συναρτήσει της συγκέντρωσης, καθώς και μια σχετική



Σχήμα 6.12 Φάσμα «difference» για το διάλυμα ισοαμυλικής αλκοόλης-νερό για όλες τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν.



Σχήμα 6.13 Φάσμα «excess» για το διάλυμα ισοαμυλικής αλκοόλης-νερό, για όλες τις συγκεντρώσεις στις οποίες μελετήθηκε το σύστημα.

6.2 Αποτελέσματα Κβαντομηχανικών Υπολογισμών

Στη συνέχεια, παραθέτουμε δύο σχήματα στα οποία συγκρίνονται ενδεικτικά τα πειραματικά φάσματα απορρόφησης υπερύθρου για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις 1mM, 20mM και 200mM, μαζί με τα θεωρητικά φάσματα που λήθφηκαν μέσω του προγράμματος Gaussian. Το πρώτο σχήμα περιλαμβάνει ένα θεωρητικό φάσμα, που αντιστοιχεί σε ένα σύστημα ενός μορίου ισοαμυλικής αλκοόλης και ενός μορίου νερού. Παρατηρείται ότι υπάρχει αρκετά ικανοποιητική συμφωνία μέσω του θεωρητικού και του πειραματικού φάσματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι, παρόλο που μελετώνται αραιά διαλύματα, τα πειραματικά φάσματα δεν μοιάζουν με αυτά του νερού, παρόλο που η συνεισφορά του είναι μεγάλη στο φάσμα των διαλυμάτων. Στο δεύτερο σχήμα, παρουσιάζονται τα πειραματικά φάσματα απορρόφησης υπερύθρου για τις ίδιες συγκεντρώσεις και ένα φάσμα που έχει παραχθεί μέσω θεωρητικών υπολογισμών με τη διαφορά ότι τώρα αντιστοιχεί σε δύο μόρια νερού και ένα μόριο αλκοόλης. Εδώ, η συμφωνία είναι ακόμα καλύτερη, λαμβάνοντας ένα ακόμα πιο πλούσιο φάσμα σε δονήσεις. Αυτό συμβαίνει διότι όσο αυξάνονται τα μόρια του νερού που χρησιμοποιούνται στο σύστημα με σκοπό τον υπολογισμό και εξαγωγή του θεωρητικού φάσματος, τόσο πιο κοντά πλησιάζει ο θεωρητικός υπολογισμός στην πραγματική φύση του διαλύματος και άρα προσεγγίζεται ολοένα και περισσότερο το πείραμα. Στην συνέχεια, παρατίθεται το Σχήμα 6.16, το οποίο αναφέρεται στο σύστημα ισοαμυλικής αλκοόληςτετραχλωράνθρακα. Αυτό το φάσμα περιλαμβάνει τα πειραματικά φάσματα υπερύθρου, με κόκκινο και μαύρο χρώμα, ενώ τα υπόλοιπα φάσματα, υπολογίστηκαν θεωρητικά μέσω του προγράμματος Gaussian και αντιπροσωπεύουν τις συνεισφορές όλων των ειδών που εμφανίζονται μέσα στο σύστημα. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι, δεν υπάρχει μόνο ένα είδος το οποίο συνεισφέρει στη δομή του συστήματος. Αντίθετα, υπάρχει μια ποικιλία ειδών και οι πληθυσμοί αυτών μέσα στο διάλυμα εξαρτώνται από διάφορες παραμέτρους, όπως η συγκέντρωση. Συγκεκριμένα, τα πειραματικά φάσματα έχουν μεγάλο εύρος γιατί το φάσμα αυτό είναι μια υπέρθεση των φασμάτων που αντιστοιχούν στις εκάστοτε συνεισφορές των επιμέρους δομικών ειδών. Έτσι κάθε είδος προσφέρει με διαφορετικό τρόπο, με αποτέλεσμα αυτό που λαμβάνεται ως φάσμα να είναι ένα μικτό φάσμα και πιο συγκεκριμένα μια υπέρθεση όλων αυτών των συνεισφορών που εμφανίζονται στο σύστημα που μελετάται.



Σχήμα 6.14 Σύγκριση θεωρητικού φάσματος απορρόφησης για το σύστημα ισοαμυλικής αλκοόλης/(H₂O) (μαύρο) με τα πειραματικά φάσματα απορρόφησης σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις, 1mM (πράσινο), 20mM (μπλε) και 200mM (κόκκινο).



Σχήμα 6.15 Σύγκριση θεωρητικού φάσματος απορρόφησης για το σύστημα ισοαμυλικής αλκοόλης/2(H₂O) (μαύρο) με τα πειραματικά φάσματα απορρόφησης για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις, 1mM (πράσινο), 20mM (μπλε) και 200mM (κόκκινο).



Σχήμα 6.16 Πειραματικά (Κόκκινο και μαύρο) και θεωρητικά φάσματα (λοιπά) υπερύθρου για το σύστημα της ισοαμυλικής αλκοόλης-τετραχλωράνθρακα. Οι αντίστοιχες δομές φαίνονται στα Σχήματα 6.1 έως 6.5.

6.3 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δύο Διαστάσεων

Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέμσατα που λήφθησαν από τη φασματοσκοπία συσχέτισης δύο διαστάσεων. Συγκεκριμένα, δίνονται τα σύγχρονα συστήματα φάσματα αυτοσυσχέτισης για τα ισοαμυλικής αλκοόληςτετραχλωράνθρακα, ισοαμυλικής αλκοόλης-νερού, και ισοαμυλικής αλκοόληςνερό/ισοαμυλικής αλκοόλης-τετραγλωράνθρακα. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα φάσματα αυτά αποτελούνται από αυτοκορυφές (autopeaks), οι οποίες αντιστοιχούν σε κορυφές των φασμάτων υπερύθρου και βρίσκονται στην κεντρική διαγώνιο του φάσματος δύο διαστάσεων. Επίσης, εκατέρωθεν των κορυφών αυτών, εντοπίζονται οι διασταυρώμενες κορυφές (crosspeaks). Λαμβάνοντας υπόψιν την περιοχή ενδιαφέροντος, εντοπίζουμε τις κορυφές αυτές στην περιοχή από ~2750 έως ~3750. Η ανάλυση μέσω της φασματοσκοπίας δύο διαστάσεων χρησιμοποιείται για την απόδειξη της συσχέτισης των ειδών στα δύο συστήματα. Πράγματι, όπως έδειξαν και οι προηγούμενες αναλύσεις, τα συστήματα ισοαμυλικής αλκοόλης-νερού και ισοαμυλικής αλκοόληςτετραχλωράνθρακα συσχετίζονται. Η συσχέτιση αυτή βασίζεται στην ύπαρξη κοινών δομικών ειδών στα δύο συστήματα. Είναι συνήθως χρήσιμο, στο δισδιάστατο φάσμα υπερύθρου να κατασκευαστεί ένα τετράγωνο συσχέτισης ενώνοντας ένα ζευγάρι διασταυρούμενων κορυφών που βρίσκονται στις αντίθετες πλευρές της κύριας διαγωνίου και περνώντας από τις αντίστοιχες αυτοκορυφές. Έτσι, αποδεικνύεται η συσχέτιση μεταξύ των κορυφών του τετραγώνου συσχέτισης. Πραγματοποιώντας την διαδικασία αυτή στη περιοχή ~2750 έως ~3750, όπου όπως είδαμε εντοπίζεται η πληθώρα των διάφορων δομικών ειδών (μονομερή, διμερή, τριμερή και τετραμερή), παρατηρείται η δυνατότητα σχεδιασμού αρκετών τετραγώνων συσχετισμού. Τα τετράγωνα συσγέτισης που κατασκευάζονται, σε συνδυασμό με τη συμμετρία που παρουσιάζουν τα φάσματα ως προς την κύρια διαγώνιο οδηγούν στο συμπέρασμα ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των διαφόρων δομικών ειδών. Συγκεκριμένα, φαίνεται ότι ανεξάρτητα αν ο διαλύτης είναι νερό ή τετραχλωράνθρακας, τα είδη είναι συσχετισμένα. και φαίνεται να επιβιώνουν ανεξαρτήτως του είδους του διαλύτη. Σε περίπτωση όπου δεν θα ήταν δυνατή η δημιουργία τετραγώνου συσχέτισης, δεν θα υπήρχε συσχέτιση μεταξύ των δύο συστημάτων και κατά συνέπεια ούτε μεταξύ των δομικών ειδών.



Σχήμα 6.17 Σύγχρονο φάσμα φασματοσκοπίας δύο διαστάσεων ισοαμυλικής αλκοόληςτετραχλωράνθρακα.



Σχήμα 6.18 Σύγχρονο φάσμα φασματοσκοπίας δύο διαστάσεων ισοαμυλικής αλκοόληςνερού.



Σχήμα 6.19 Σύγχρονο φάσμα αυτοσυσχέτισης, φασματοσκοπίας δύο διαστάσεων ισοαμυλικής αλκοόλης-τετραχλωράνθρακα/ισοαμυλικής αλκοόλης-νερού.

Όλα τα παραπάνω, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα δύο συστήματα, παρά τη διαφορά που παρατηρείται στα φάσματα απορρόφησης τους, παρουσιάζουν συνεισφορές από τα ίδια δομικά είδη, όπως συνεπάγεται από τα φάσματα συσχέτισης δύο διαστάσεων.

6.4 Βιβλιογραφία

- [1] N. Asprion, H. Hasse, G. Mauer, Fluid Phase Equilibria, 186 (2001) 1.
- [2] M. Paolantoni, P. Sassi, A. Morresi, R. S. Cataliotti, Chem. Phys., 310 (2005) 169.
- [3] P. Sassi, F. Palombo, R. S. Cataliotti, M. Paolantoni, A. Morresi, J. Phys. Chem., 111 (2007) 6020.
- [4] F. Palombo, M. Paolantoni, P. Sassi, A. Morresi, R. S. Cataliotti, J.Molec. Liq., 125 (2006) 139.

- [5] M. Kiselev, D. Ivlev, J. Molec. Liq. 110 (2004) 193.
- [6] G. Onori, A. Santucci, J. Molec. Liq. 69 (1996) 161.
- [7] A. A. Bakulin, M. S. Pschenichnikov, H. J. Bakker, C. Petersen, J. Phys. Chem. A, 115 (2011) 1821.
- [8] Y. Rezus, H. Bakker, Phys. Rev. Lett., 99 (2007) 148301.
- [9] K. Shinokita, A. V. Cuhna, T. L. C. Jansen, M. A. Pschenichnikov, J. Chem. Phys., 142 (2015) 212450.
- [10] S. Woutersen, U. Emmerichs, H. J. Bakker, J., Chem. Phys., 107 (1997) 1483.
- [11] J. T. Reilly, A. Thomas, A. R. Gibson, C. Y. Luebehusen, M. D. Donohue, Ind, Eng. Chem. Res., 52 (2013) 14456.
- [12] P. Sassi, A. Morresi, M. Paolantoni, R. S. Cataliotti, J. Molec. Liquids 96-97 (2002) 363.
- [13] M. A. Czarnecki, Y. Ozaki, PCCP 1 (1999) 797.
- [14] J. C. Caballero, J. H. Van der Mass, J. Molec. Structure 127 (1985) 57.
- [15] N. D. Coggeshall, E. L. Saier, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 5414.
- [16] Σ. Τσιγκόιας, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα (2020).
- [17] H. G. M. Edwards, D. W. Farwell, A. Jones, Spectrochim. Acta 45A (1989) 1165.
- [18] Q. Li, N. Wang, Q. Zhou, S. Sun, and Z. Yu Excess Infrared Absorption Spectroscopy and Its Applications in the Studies of Hydrogen Bonds in Alcohol-Containing Binary Mixtures

Κεφάλαιο 7: Γενικά Συμπεράσματα και Προτάσεις για Μελλοντικές Εργασίες

7.1 Συμπεράσματα

Σε αυτή την εργασία μελετήθηκε το σύστημα ισοαμυλικής αλκοόλης διαλυμένης σε δύο διαλύτες με εντελώς διαφορετικά χαρακτηριστικά. Σκοπός ήταν η μελέτη των δεσμών υδρογόνου στα δύο συστήματα, μιας και παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο, τόσο σε βιολογικές και χημικές εφαρμογές, όσο και στην ύπαρξη της ζωής. Πολλές φυσικές χαρακτηριστικές ιδιότητες επηρεάζονται από τη παρουσία ή μη των δεσμών υδρογόνου, αλλά και από την έκταση αυτών. Οπότε, η αύξηση ή η μείωση των δεσμών υδρογόνου σε ένα αλκοολικό σύστημα, οδηγεί στην εμφάνιση διαφορετικών φυσικών ιδιοτήτων. Λαμβάνοντας αυτό υπόψιν, χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί διαλύτες, το νερό και ο τετραχλωράνθρακας. Από τη μία, το νερό είναι ένας πολικός διαλύτης, ο οποίος αυξάνει τους δεσμούς υδρογόνου στο αλκοολικό σύστημα και από την άλλη ο τετραχλωράνθρακας είναι ένας μη-πολικός διαλύτης ο οποίος δεν προσθέτει νέους δεσμούς υδρογόνου. Για τη μελέτη αυτή, προετοιμάστηκαν διαλύματα ισοαμυλικής-αλκοόλης/ H_2O και ισοαμυλικήςαλκοόλης/CCl₄ σε διάφορετικές συγκεντρώσεις, με σκοπό να ληφθούν τα υπέρυθρα φάσματα απορρόφησης σε θερμοκρασία δωματίου. Ανεξαρτήτως διαλύτη, στην υπό μελέτη αλκοόλη υπάρχει μια πληθώρα δομικών ειδών (μονομερή, διμερή, τριμερή και τετραμερή πολυμερή), ο πληθυσμός των οποίον εξαρτάται από το είδος και την ποσότητα του διαλύτη που τοποθετείται στο σύστημα. Δηλαδή, σκοπός ήταν να απαντηθεί το ερώτημα, πως τα είδη αυτά που συγκροτούν τη δομή της αλκοόλης, επηρεάζονται από τη συγκέντρωση. Παρατηρείται λοιπόν ότι, υπάρχει ισορροπία μεταξύ των ειδών αυτών και πως ο λόγος ΗΒ/ΝΗΒ μεγαλώνει όσο αυξάνεται η συγκέντρωση. Επιπλέον, για διαλύματα χαμηλών συγκεντρώσεων τα μονομερή είδη επικρατούν, ενώ όσο αυξάνεται η συγκέντρωση τα μονομερή μειώνονται και οι πολυμερικές ομάδες κυριαρχούν.

Στην συνέχεια, για να υποστηριχθεί το γεγονός ότι υπάρχει συσχέτιση των δύο συστημάτων, παρατέθηκαν τα φάσματα «difference» (διαφοράς) και «excess», μέσω

των οποίων είναι δυνατή η μελέτη των φασμάτων με μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα στη φασματική περιοχή ενδιαφέροντος. Έτσι, για διαφορετικές συγκεντρώσεις, παρατηρούνται μεταβολές στα φάσματα απορρόφησης.

Έπειτα, υπολογίστηκαν τα θεωρητικά φάσματα μέσω του προγράμματος Gaussian, για το σύστημα ισοαμυλικής-αλκοόλης/H₂O και ισοαμυλικήςαλκοόλης/2(H₂O) και συγκρίθηκαν με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις πειραματικών φασμάτων απορρόφησης. Από αυτά τα φάσματα, γίνεται αντιληπτό ότι αυξάνοντας τα μόρια του νερού στο θεωρητικό υπολογισμό, τόσο καλύτερα προσομοιώνεται το πειραματικό φάσμα απορρόφησης του διαλύματος. Επίσης, έγινε λήψη και των θεωρητικών φασμάτων για όλα τα διαμορφωτικά είδη που βρίσκονται στο αλκοολικό σύστημα. Μέσα από αυτά, γίνεται κατανοητό ότι το μεγάλο εύρος των κορυφών στα πειραματικά φάσματα είναι στην πραγματικότητα μια υπέρθεση των συνεισφορών όλων των δομικών ειδών που αναφέρθηκαν.

Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία συσχέτισης δύο διαστάσεων, εξάγονται τρία διαφορετικά σύγχρονα φάσματα για τα συστήματα ισοαμυλικής-αλκοόλης/ H_2O και ισοαμυλικής-αλκοόλης/ CCl_4 . Μέσα από αυτά τα φάσματα δύο διαστάσεων παρατηρείται ότι υπάρχει συμμετρία ως προς την κύρια διαγώνιο και ορίζονται τετράγωνα συσχέτισης, γεγονός το οποίο οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα δομικά είδη επιβιώνουν, είτε ο διαλύτης είναι νερό, είτε είναι τετραχλωράνθρακας και πως υπάρχουν συσχετισμένες κορυφές μεταξύ των δύο συστημάτων, δηλαδή ότι κορυφές αποδίδονται στα ίδια είδη.

Τέλος, είναι φανερό ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης προκαλεί αλλαγές στους πληθυσμούς των δομικών ειδών που βρίσκονται στο αλκοολικό σύστημα και πως ανεξάρτητα από το είδος του διαλύτη που επιλέγεται, τα δομικά είδη συνεχίζουν να υπάρχουν και είναι συσχετισμένα. Μια τέτοια αλλαγή στην κατανομή των ειδών, οδηγεί στη δημιουργία συστημάτων με διαφορετικές ιδιότητες. Οπότε, μέσω της επιλογής του είδους του διαλύτη καθώς και της συγκέντρωσης, επιτυγχάνεται ο έλεγχος των εσωτερικών ειδών (δημιουργία ή κατανάλωση δομικών ειδών) και άρα ο έλεγχος των φυσικών ιδιοτήτων του συστήματος.

7.2 Προτάσεις για Μελλοντικές Εργασίες

Η τεχνική της δονητικής φασματοσκοπίας υπερύθρου σε συνδυασμό με την τεχνική της φασματοσκοπίας συσχέτισης δύο διαστάσεων και την εκτέλεση κβαντομηχανικών υπολογισμών συνέβαλλαν στην επαρκή κατανόηση της συμπεριφοράς του συστήματος της ισοαμυλικής αλκοόλης σε διαφορετικούς διαλύτες. Στην ίδια μελέτη θα ήταν χρήσιμη και η ποσοτική εκτίμηση των διαφόρων δομικών ειδών που εμφανίζονται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Θα μπορούσε επίσης να πραγματοποιηθεί και μελέτη του συστήματος, η οποία θα στηρίζονταν στην επίδραση που θα είχε στο σύστημα η μεταβολή της θερμοκρασίας και της πίεσης, καθώς και ο συνδυασμός των δύο. Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η εναλλαγή των διαλυτών με διαλύτες διαφορετικού τύπου, όπως, πολικοί/μη-πολικοί και πρωτικοί(μεθανόλη, αιθανόλη)/μη-πρωτικοί (ακετόνη).

Στη συνέχεια, με σκοπό τη βαθύτερη ανάλυση του συστήματος, θα μπορούσε να εφαρμοστεί μια προέκταση της θεωρητικής επεξεργασίας, που χρησιμοποιήθηκε για τη προσομοίωση του συστήματος, μέσω ανωτέρων συνόλων βάσεων αλλά και επιπρόσθετων υπολογισμών που θα βοηθούσαν στην καλύτερη κατανόηση του συστήματος, όπως ο υπολογισμός διαφόρων θερμοδυναμικών ιδιοτιμών.

Τέλος, θα μπορούσε να μελετηθεί και η επίδραση που έχουν διάφορα πρόσθετα (π.χ. ανόργανα άλατα), στις υπερδομές που δημιουργούνται στο αλκοολικό σύστημα εξαιτίας των αυξανόμενων δεσμών υδρογόνου που δημιουργούνται και πως αυτή η επίδραση των προσθέτων είναι ικανή να επηρεάσει τις φυσικοχηικές ιδιότητες του συστήματος.

Παράρτημα

Π1. Οδηγός εκτέλεσης Θεωρητικών Υπολογισμών μέσω του Προγράμματος Gaussian

Παρακάτω δίνεται η περιγραφή της εκτέλεσης των κβαντομηχανικών υπολογισμών με τη χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Gaussian και για επίδειξη γίνεται χρήση του μορίου του νερού.

1. Σχεδιασμός του μορίου στο πρόγραμμα GaussView

Το υπό μελέτη μόριο, μπορεί να σχεδιασθεί από την αρχή ή εναλλακτικά να βρεθεί σε μια βιβλιοθήκη μορίων μέσω του προγράμματος GaussView, με τη βοήθεια των τεσσάρων εικονιδίων που έχουν επισημανθεί στο κόκκινο πλαίσιο στην εικόνα Π1.1. Ένας άλλος τρόπος εύρεσης του μορίου είναι η αναζήτηση του σε διαδικτυακές βιβλιοθήκες, όπου ενδεχομένως μπορεί να βρεθεί έτοιμη η δομή του. Σε αυτές τις περιπτώσεις η δομή αποθηκεύεται ως ένα αρχείο με την επέκταση .sdf ή .mol, με σκοπό να μπορεί να ανοιχθεί αυτό το αρχείο, όταν χρειαστεί, με το πρόγραμμα GaussView.



Εικόνα Π1.1 Περιβάλλον προγράμματος GaussView. Στο κόκκινο πλαίσιο επισημαίνονται τα εικονίδια που συμβάλουν στην κατασκευή της δομής του μορίου και στον μπλε κύκλο τα

εικονίδια με τα οποία μπορεί να αλλαχθεί το μήκος ενός δεσμού ή να μεταβληθεί η γωνία μεταξύ συγκεκριμένων δεσμών.

Στην περίπτωση του νερού, επιλέγουμε αρχικά το πρώτο εικονίδιο και συγκεκριμένα το άτομο του Ο από τον περιοδικό πίνακα που μας εμφανίζεται και στη συνέχεια επιλέγεται η περίπτωση του οξυγόνου με τους δύο απλούς δεσμούς. Τα εικονίδια στον μπλε κύκλο μας δίνουν τη δυνατότητα αλλαγής του μήκους δεσμού καθώς και αλλαγή της γωνίας.



Εικόνα Π1.2 Η δημιουργία ενός μορίου νερού. Τα εικονίδια που επιλέγονται φαίνονται φωτισμένα με γαλάζιο στον περιοδικό πίνακα αριστερά στην εικόνα.

2. Ορισμός χαρακτηριστικών υπολογισμού

Για τη δημιουργία του αρχείου εισόδου ακολουθείται η παρακάτω πορεία:
 Δεξί κλικ στο περιβάλλον του προγράμματος στο οποίο έχει δημιουργηθεί το μόριο
 Calculate → Gaussian Calculation Setup (Εικόνα Π1.3). Με αυτές τις ενέργειες θα εμφανιστεί ένα νέο παράθυρο με κάποια επιμέρους παράθυρα/φύλλα.

Στο πρώτο φύλλο με ονομασία "Job Type", ορίζεται ο τύπος του υπολογισμού (Εικόνα Π1.4). Δίνονται διάφορες διαθέσιμες επιλογές, όπως παραδείγματος χάριν η επιλογή Optimization, η οποία έχει ως σκοπό τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας του μορίου καθώς και η επιλογή Frequency, μέσω της οποίας λαμβάνουμε φάσματα υπερύθρου ή Raman. Αν επιλεγεί μόνο η Frequency επιλογή, τότε πραγματοποιείται μόνο υπολογισμός των συχνοτήτων του φάσματος υπερύθρου, ενώ με την επιλογή της Frequency εμφανίζεται αντίστοιχο πεδίο και για το φάσμα Raman, όπως φαίνεται και στην Εικόνα Π1.5. Αν χρειάζεται άλλου είδους υπολογισμός, προστίθεται στο πεδίο "Additional Keywords" η αντίστοιχη λέξη-κλειδί. Παραδείγματα τέτοιων λέξεων-κλειδιών παρέχονται και στην επίσημη ιστοσελίδα του προγράμματος Gaussian καθώς και στο θεωρητικό μέρος της παρούσας εργασίας.



Εικόνα Π1.3 Παρουσίαση βημάτων για το άνοιγμα του παραθύρου μέσω του οποίου ρυθμίζουμε τις πληροφορίες που είναι απαραίτητες για τον υπολογισμό.

Caussynew 2.0.6	1. G1:M1:V	1 - Gaussia	n Calcula	ition Set	up						×
ile Edit View Calculate Results Windows Help	Title:										
🎦 🛞 🌬 💈 🍓 Oxygen Tetravalent (S-SLP 💟 🖙 🏈 🖗 🎾 🦛 🎯 😤 🖓 🖓	Keywords:	#H/3-2	21g geon	-conne	ctivity						
🞯 🏡 • (Default Scheme) 🔍 🐏 🧔 🖓 🔠 🔅 🔅	Charge/Mult	01									
Builder Fragment: Oxygen Tet	Job Type	Method	Ttle	Link 0	General	Guess	NBO	PBC	Solvation	Add. Inp.	
	Energy Energy Requercy Opt+Freq IRC Scan Stabilty NMR	×									
	Additional Key	words:									Update
	Scheme: (D	efault Schen	ne)								
🔁 G1:M1:V1 - New											
	Submit	Quick	Launch	Car	ncel	Edit		Retain	Def	eda	Help
	, ● .,										

Εικόνα Π1.4 Επιλογή του τύπου του υπολογισμού. Το "Optimization" οδηγεί σε βελτιστοποίηση της γεωμετρίας. Στο πεδίο "Additional Keywords" γράφονται λέξεις-κλειδιά ανάλογα με τον επιθυμητό υπολογισμό.



Εικόνα Π1.5 Επιλογή εξαγωγής φάσματος Raman στην περίπτωση που είναι επιθυμητό.

Στο διπλανό φύλλο (Method) επιλέγεται η μέθοδος και το σύνολο βάσης που χρησιμοποιήθηκαν στον υπολογισμό και η επιλογή αυτή γίνεται με κριτήριο το μόριο που πρόκειται να μελετηθεί. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα, δηλαδή στο μόριο του νερού, θα επιλεχθεί η ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος B3LYP και το σύνολο βάσης 6-31G(d). Στις εικόνες που παρατίθενται παρακάτω φαίνεται η ακριβής διαδικασία. Η ένδειξη + αναφέρεται στις συναρτήσεις διάχυσης που μπορούν να προστεθούν στο σύνολο βάσης, κάτι το οποίο δεν συμβαίνει στο συγκεκριμένο παράδειγμα (Εικόνα Π1.8). Οι συναρτήσεις πόλωσης τύπου d επιλέγονται δίπλα από το πεδίο για τις συναρτήσεις διάχυσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα Π1.9.



Εικόνα Π1.6 Επιλογή μεθόδου. Με την επιλογή της μεθόδου "DFT" εμφανίζεται το αντίστοιχο πεδίο για την επιλογή της B3LYP.



Πίνακας Π1.7 Επιλογή του συνόλου βάσης. Στο πεδίο "Basis Set" φαίνονται οι πιθανές επιλογές. Στην περίπτωση που επιλεχθεί άλλη μέθοδος τα σύνολα βάσης δεν είναι τα ίδια.

K. OROPAIKA 2010	G1:M1:V1 - Gaussian Calculation Setup
le Edit View Calculate Results Windows Help	Trin
😉 🕘 🎾 💈 🧏 Oxygen Tetravalert (S-S-LP 🗸 😅 🎝 🤌 🎾 🧩 🎲 🛠 🧣 🗼 😵 🔡 🍰 🖬 🗧	toe: Kewanis: # and hithor/6-31a assom-connectivity
Gr 🛠 - (Unnamed Scheme) 🔍 🜒 🖓 🗗 🖶 🗇 ⇒	Charge/Mut.: 01
Builder Fragment: Oxygen Te	Job Type Method Title Link 0 General Guess NBO PBC Solvation Add. Inp.
	Mubilayer ONIOM Model
	Method: Ground State 🗸 DFT 🗸 Default Spin 🗸 B3LYP 🗸
	Basis Set: 6-31G 🗸 🗸 (🗸 , 🗸)
	Charge: 0 Spin: Sin
5	Use sparse matrices
	Additional Keywords: Lipolate
	Scheme: (Unnamed Scheme)
P CLARKER B	
CEMENT - New	
27 angular - Jean	Submt Quick Launch Cancel Est Pletain Defaults Help
2Ω απατιατ - Here	Submt_ Quick Launch Cancel Edt. Petan Defaults Help

Εικόνα Π1.8 Εισαγωγή συναρτήσεων διάχυσης. Ανάλογα με τον επιθυμητό τύπο επιλέγεται το + (τύπου p) ή ++ (τύπου p και s).

_
🗓 G1:M1:V1 - Gaussian Calculation Setup 🛛 🗙
Tite:
Keywords: # opt b3lyp/6-31g(d) geom=connectivity
Charge/Mult.: 01
Job Type Method Title Link 0 General Guess NBO PBC Solvation Add. Inp.
Multilayer ONIOM Model
Method: Ground State 🗸 DFT 🗸 Default Spin 🗸 B3LYP 🗸
Basis Set: 6-31G 🗸 🗸 (d 🗸 , 🗸)
Charge: 0 Spin: Singlet v
24
Use sparse matrices 3d
28
3df
Additional Kensender
apres apres
Scheme: (Unnamed Scheme)
Submit Quick Launch Cannel Frit. Betain Defaults Heln
Source Los of Carlos Los of Television Prop
, ● ,,

Εικόνα Π1.9 Εισαγωγή συναρτήσεων πόλωσης.

Στο επόμενο φύλλο "Title" καθορίζεται ο τίτλος του υπολογισμού (Εικόνα Π1.10) ενώ στο Link 0 επιλέγεται η μνήμη που θα δεσμευτεί από το σύστημα καθώς

και πόσοι πυρήνες διατίθενται για τον υπολογισμό, από τους διαθέσιμους συνολικά από το σύστημα. (Εικόνα Π1.11).

Course View 2.428	G1:M1:V1 - Gaussian Calculation Setup	×
le Edit View Calculate Results Windows Help 월 @ 为R 美 🍓 Ongan Tetravalert (S-SLP 💭 IIII < ア 🎝 / 과 / 거 ೫ ♥ 🏹 😤 🖏 ↓ 😵 🖓 🔮 ● ↔ 중 🏡 (Linnaned Scheme) 🔍 🕲 🚳 🚭 🕾 ● ↔	ie: watertest words: # optb.3hpp/6-31g(d) geom-connectivity arge/Muit: 0 1	
Builder Fragment: Oxygen 1	tob Type Method Title Link 0 General Guess NBO PBC Sol	Ivation Add. Inp.
	ob Title: under test	×
	ditional Keywords: [heme: [(Unnamed Scheme)	Update
3 G1M1N1 - New	Submt Quick Launch Cancel Edt Retain	Defaults Help
	•	

Εικόνα Π1.10 Καθορισμός τίτλοι του υπολογισμού.

Image: Math	×
It Edit View Calculate Results Windows Help It It <	
Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Section 2000 Image: Sectio	
Image: Mail: Ourge: Mail: 01 Image: Mail: Ourge: Mail: 01 Image: Mail: Ourge: Mail: 0 Image: Mail: Status Status Image: M	
Bulder Fragment: Organ T Job Type Method Tille Link 0 General Guess NBD PEC Solvation Add. Irp. Options Ext Memory Link: Specify	
Options Edt Memory Lint: Specify 1000 MB Orkgoint File: Specify 1000 MB Image: Specify Orkgoint File: Specify 1000 MB Image: Specify Undo Workers: Don't take Image: Specify Image: Specify	
Stared Processon: Boerdy	

Εικόνα Π1.11 Στο πεδίο "Memory Limit" και μέσω της επιλογής "Specify" ορίζεται η μνήμη η οποία θα δεσμευτεί, ενώ ο αριθμός των πυρήνων στο πεδίο "Shared Processors". Από τον καθορισμό αυτό εξαρτάται τελικά και η ταχύτητα του υπολογισμού.

Τέλος, επιλέγεται το μοντέλο διάλυσης από το φύλλο "Solvation" (Εικόνα Π1.12) και στη συνέχεια το αρχείο αποθηκεύεται ως .com για υπολογισμούς σε υπολογιστή με λειτουργικό σύστημα Linux ή .gif για λειτουργικό σύστημα Windows.



Εικόνα Π1.12 Επιλογή διαλύτη με τις επιλογές να αποτελούνται από του πιο κοινούς διαλύτες.

3. α) Εκτέλεση υπολογισμού στο πρόγραμμα Gaussian σε λογισμικό Windows.

Αρχικά ανοίγουμε το πρόγραμμα Gaussian και έπειτα ανοίγουμε το αρχείο που αποθηκεύτηκε από το GaussView. Στο παράθυρο που ανοίγει παρουσιάζονται όλα όσα ορίστηκαν στο δεύτερο βήμα (Εικόνα Π1.13).

File Edit Check-Re	oute Set-Start			
C:\Users\user\De	sktop\water test.gjf		Additional Steps	0
% Section	%nprocshared=1		^	
	<		>	С
Route Section	# opt b3lyp/6-31g(d) ge	om=connectivity	0	1
Title Section	water test			\mathbf{X}
	<		>	
Charge , Multipl.	U 1 Molecule S	pecification		
0 0.4 H 1.3 H 0.1	3343654 0.60371516 9343654 0.60371516 1298195 1.50865099	0.00000000 0.00000000 0.00000000	^	
1 2 1.0 3 1.0 2 3				
<			>	

Εικόνα Π1.13 Περιβάλλον προγράμματος Gaussian μετά το άνοιγμα του αρχείου εισόδου.

Με την επιλογή του εικονιδίου "Run", ξεκινάει ο υπολογισμός και στη συνέχεια αποθηκεύεται ένα αρχείο με επέκταση .out. Το αρχείο αυτό που αποθηκεύτηκε ονομάζεται αρχείο εξόδου και μπορεί να ανοιχθεί με προγράμματα επεξεργασίας κειμένου (π.χ. Word, Text Editor κ.α.), καθώς και με το GaussView για να ληφθούν περαιτέρω πληροφορίες που προέκυψαν από τον υπολογισμό.

β) Εκτέλεση υπολογισμού στο πρόγραμμα Gaussian σε λογισμικό Linux

Το αρχείο που αποθηκεύτηκε μπορεί να ανοιχθεί με προγράμματα επεξεργασίας κειμένου, σε υπολογιστή με λειτουργικό Linux και θα έχει την ακόλουθη μορφή.

% mem = (μνήμη RAM) % chk = (όνομα.chk) % nproc = (αριθμός πυρήνων υπολογιστή) # πληροφορίες υπολογισμού (# opt b3lyp/6-31g(d) geom=connectivity) Τίτλος

Φορτίο, Πολλαπλότητα

Συντεταγμένες μορίου

Λοιπές πληροφορίες

```
%mem=1000MB
%chk=watertest.chk
%nprocshared=1
# opt b3lyp/6-31g(d) geom=connectivity
water test
0 1
0 0.92879258 0.26315789 0.00000000
H 1.88879258 0.26315789 0.00000000
H 0.60833800 1.16809372 0.00000000
1 2 1.0 3 1.0
2
3
```

Εικόνα Π1.14 Αρχείο εισόδου που δημιουργείται από εκτέλεση υπολογισμών σε λειτουργικό σύστημα Linux.

Συνήθως, το αρχείο εξόδου αποθηκεύεται με επέκταση .log.linux ή .out και ανοίγει με προγράμματα επεξεργασίας κειμένου, αλλά και με προγράμματα όπως το GaussView.

• Δομή αρχείου εξόδου (output file)

Όπως αναφέραμε, ένα αρχείο εξόδου αφού ληφθεί μπορεί να ανοιχθεί με ένα πρόγραμμα επεξεργασίας κειμένου. Στην αρχή του αρχείου παρουσιάζονται πληροφορίες που αφορούν το ίδιο το πρόγραμμα, όπως οι δημιουργοί του, η έκδοση που χρησιμοποιείται καθώς και η ημερομηνία εκτέλεσης του υπολογισμού. Έπειτα, αναφέρονται λεπτομέρειες όσον αφορά τον υπολογισμό, όπως η μέθοδος, το σύνολο βάσης και ο τύπος του υπολογισμού. Παρακάτω, εμφανίζεται η γεωμετρία του μορίου με μορφή Z-matrix και στη συνέχεια ξεκινάει η βελτιστοποίηση. Οι βελτιστοποιημένες παράμετροι παρουσιάζονται στη συνέχεια με τίτλο "Optimized Parameters". Στη συνέχεια του υπόλοιπου αρχείου εμφανίζονται αποτελέσματα, ανάλογα με τον τύπο του υπολογισμού.

Σε πολλές περιπτώσεις. το αρχείο εξόδου είναι αρκετά μεγάλο και λαμβάνοντας υπόψιν αυτό κάποιες συντομεύσεις μπορούν να διευκολύνουν την αναζήτηση πληροφοριών σε τέτοια μεγάλα αρχεία. Αυτή η διευκόλυνση γίνεται μέσω της συντόμευσης Ctrl + F = find, η οποία ανοίγει ένα παράθυρο αναζήτησης στο οποίο αναζητούνται λέξεις κλειδιά. Κλείνοντας, στο τέλος του αρχείου υπάρχει ένα μήνυμα που ενημερώνει σχετικά με το αν ο υπολογισμός ολοκληρώθηκε χωρίς κανένα εμπόδιο/πρόβλημα ("Normal termination of Gaussian 09") καθώς και για τη διάρκεια του. Αν εμφανιστεί κάποιο πρόβλημα και τερματιστεί βίαια ο υπολογισμός, εμφανίζεται ένα μήνυμα λάθους, όπου αναφέρεται ένας κωδικός, ο οποίος επεξηγεί το πιθανό πρόβλημα.

Π2 Διαδικασία Μέτρηση πυκνότητας

Για τη λήψη των μετρήσεων της πυκνότητας, μικρός όγκος του διαλύματος του δείγματος είναι επαρκής. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το πυκνόμετρο Mettler/Paar DMA 40 και το οποίο φαίνεται στην Εικόνα Π2.1. Στο συγκεκριμένο όργανο δίνεται η δυνατότητα σύνδεσης αυτού με σύστημα θερμοστάτησης στο πίσω μέρος.

1. Εισαγωγή Δείγματος

Η συσκευή διαθέτει στο δεξί της μέρος δύο οπές (Εικόνα Π2.2), από τις οποίες γίνεται η εισαγωγή και εξαγωγή του υγρού δείγματος και οι οποίες αποτελούν τις άκρες του εσωτερικού σωλήνα τύπου U. Το υγρό εισέρχεται με τη βοήθεια πιπέτας στην είσοδο (άνω οπή) έως ότου ο σωλήνας τύπου U έχει γεμίσει και δεν υπάρχουν φυσαλίδες, ενώ ταυτόχρονα η έξοδος (κάτω οπή) διατηρείται κλειστή με τη χρήση πώματος. Κατά τη διαδικασία αυτή προτείνεται η χρήση της εσωτερικής λυχνίας του οργάνου (διακόπτης Light), ώστε να ελέγχεται ορθότερα η διαδικασία. Μετά την πλήρωση του σωλήνα τύπου U, η λυχνία θα πρέπει να απενεργοποιηθεί με σκοπό την αποφυγή σφαλμάτων στη μέτρηση λόγω άσκοπης θέρμανσης του δείγματος

2. Καταγραφή Ένδειξη

Αφού περάσουν λίγα λεπτά και το δείγμα αποκτήσει την επιθυμητή θερμότητα, καταγράφεται η ένδειξη από την οθόνη του οργάνου. Η ένδειξη αυτή δεν αποτελεί την πυκνότητα αλλά το «βάρος» W_l του δείγματος, με βάση το οποίο πραγματοποιούνται οι υπολογισμοί για την εύρεση της πυκνότητας. Επιπλέον, μπορούν να ληφθούν πειραματικά και οι αντίστοιχες μετρήσεις καθαρού νερού W_w και αέρα W_a , οι οποίες είναι απαραίτητες για τον υπολογισμό της πυκνότητας.

3. Καθαρισμός

Μετά το πέρας των μετρήσεων και αφού έχουν μετρηθεί όλα τα επιθυμητά βάρη, ακολουθεί ο καθαρισμός του οργάνου. Αρχικά, τοποθετώντας την αντλία αέρα στην είσοδο (άνω οπή), αφαιρούμε το δείγμα από τη συσκευή και συγκεκριμένα από την έξοδο (κάτω οπή). Η αντλία αέρα ξεκινά τη λειτουργία της με το διακόπτη Pump και αφαιρεί το δείγμα με τη χρήση αέρα. Τέλος, ο σωλήνας καθαρίζεται με νερό τριπλής απόσταξης και ακετόνη, ακολουθώντας ακριβώς πανομοιότυπη διαδικασία με αυτή της εισαγωγής του δείγματος.



Εικόνα Π2.1 Πυκνόμετρο. Διακρίνονται οι διαθέσιμοι διακόπτες (Power, Pump, Light), η ένδειξη του βάρους καθώς και ο φωτιζόμενος σωλήνας.



Εικόνα Π2.2 Δεξιά όψη οργάνου. Στο κέντρο φαίνεται η άνω και κάτω οπή. Πάνω δεξιά διακρίνεται η έξοδος της αντλίας αέρα.

4. Υπολογισμός Πυκνότητας

Ο υπολογισμός της πυκνότητας πραγματοποιείται με την παρακάτω σχέση:

$$\rho_l = \frac{W_l^2 - W_a^2}{W_w^2 - W_a^2} (\rho_w - \rho_a) + \rho_a$$
(1)

Όπου W_l είναι το βάρος του δείγματος, W_w το βάρος του νερού και W_α το βάρος του αέρα. Όπως αναφέραμε τα W_w και W_α μπορούν να ληφθούν πειραματικά με τη χρήση του πυκνομέτρου ή θεωρητικά μέσω των μαθηματικών σχέσεων, τα αποτελέσματα των οποίων είναι αρκετά κοντά στις αντίστοιχες πειραματικές. Έτσι έχουμε:

$$Wa = -1.94283 * T + 3.26449 * 10^{4}$$
(2)
$$W_{w} = -4.65068 * 10^{-2} * T^{2} - 2.69663 * T + 4.30630 * 10^{4}$$
(3)

Τέλος και με βάση τα βάρη αέρα και καθαρού νερού, υπολογίζονται οι αντίστοιχες πυκνότητες θεωρητικά σε *gr/ml* για δεδομένη θερμοκρασία ^oC χρησιμοποιώντας τις παρακάτω σχέσεις:

$$\rho_{a} = 0.001293/(1+0.00367 T)$$

$$(4)$$

$$\rho_{w} = 1.30753 \ 10^{-8}T^{3} - 5.44149 \ 10^{-6}T^{2} - 6.00025 \ 10^{-6}T + 1.00039$$

$$(5)$$

Έτσι, αντικαθιστώντας στην εξίσωση (1) τις πυκνότητες και τα βάρη που υπολογίστηκαν λαμβάνεται η πυκνότητα του δείγματος.

Π3 Διαδικασία Μέτρησης Ιξώδους

Αρχικά, πραγματοποιούνται οι συνδέσεις του συστήματος μέτρησης ιξώδους. Συγκεκριμένα, το λουτρό θερμοστάτησης τίθεται σε λειτουργία και ρυθμίζεται σε κατάλληλη θερμοκρασία, η εξωτερική μονάδα ψύξης τίθεται επίσης σε λειτουργία, το εξωτερικό θερμόμετρο τοποθετείται εντός του υγρού με σκοπό την ακριβέστερη μέτρηση θερμοκρασίας και τέλος συνδέεται η συσκευή αυτόματης μέτρησης του ιξώδους.

Στη συνέχεια, για τη συσκευή αυτόματης μέτρησης ιξώδους, γίνεται εισαγωγή κατάλληλου σωλήνα σταθεράς Κ και η συσκευή εφαρμόζει πίεση στο ένα άκρο του σωλήνα, με σκοπό να γεμίσει έως έναν συγκεκριμένο όγκο, με το προς μελέτη υγρό. Ύστερα, η πίεση αυτή σταματάει να εφαρμόζεται και το υγρό αρχίζει να κατεβαίνει. Με τη χρήση δύο φωτοανιχνευτών, εντοπίζεται η στάθμη του υγρού και υπολογίζεται ο χρόνος ροής του ανάμεσα σε δύο σημεία, δηλαδή ο χρόνος ροής καθορισμένου όγκου υγρού. Γνωρίζοντας τη διάμετρο του σωλήνα στον οποίο ρέει το υγρό (εκφράζεται μέσω της σταθεράς Κ του σωλήνα), υπολογίζεται το κινητικό ιξώδες. Η συσκευή συνδέεται στην άκρη του σωλήνα σε δύο σημεία (1 και 2). Επίσης, συνδέεται καλώδιο μεταφοράς δεδομένων από τη βάση μέτρησης της συσκευής στη συσκευή, όπου παρουσιάζεται ο χρόνος. Η συσκευή ενεργοποιείται με διακόπτη στο πίσω μέρος της (Εικόνα Π3.1).

Όσον αφορά την επιλογή του κατάλληλου σωλήνα, αυτή πρέπει να γίνει με βάση το χρόνο ροής του καθενός. Μεγαλύτερη σταθερά Κ σημαίνει μεγαλύτερη διάμετρος και άρα μεγαλύτερη ροή.

Η θερμοκρασία του υγρού του λουτρού θερμοστάτησης παίζει σημαντικό ρόλο στο σωστό υπολογισμό του ιξώδους. Ο σωλήνας ο οποίος γεμίζει με το προς μελέτη υγρό, έρχεται σε θερμική επαφή με το λουτρό και αφήνεται για κάποιο χρονικό διάστημα στην κατάσταση αυτή χωρίς να πραγματοποιηθούν περαιτέρω διαδικασίες, με σκοπό να επέλθουν σε θερμοκρασιακή ισορροπία. Ο χρόνος αυτός ορίζεται από τη συσκευή με την επιλογή Temp Time.

Αφού γίνουν οι απαραίτητες συνδέσεις, ξεκινάει η μέτρηση με τη βοήθεια του πλήκτρου Start. Η συσκευή θα εφαρμόσει πίεση στο υγρό έως ότου γεμίσει η πάνω δεξαμενή και έπειτα το υγρό θα αφεθεί και θα μετρηθεί ο χρόνος που θα χρειαστεί για την ολοκλήρωση της πτώσης αυτής. Μέσω της επιλογής n Meas, μπορούν να πραγματοποιηθούν πολλαπλές μετρήσεις (Εικόνα Π3.2).



Εικόνα Π3.1 Σύνδεση του σωλήνα Ubbelohde με το αυτόματο σύστημα μέτρησης ιξώδους, η πλήρωση του δείγματος γίνεται από την οπή με τον αριθμό 4.



Εικόνα Π3.2 Η όψη της συσκευής αυτόματης μέτρησης ιξώδους. Διακρίνονται τα πλήκτρα Start, Stop, Temp. Cond. και n Meas..



Εικόνα Π3.3 Το σύστημα μέτρησης ιξώδους. Διακρίνονται η δεξαμενή υγρού θερμοστάτισης, ο θερμοστάτης ο οποίος είναι υπεύθυνος για τη θέρμανση και ψύξη (με σύνδεση σε εξωτερικό σύστημα ψύξης) του λουτρού και η βάση μέτρησης του ιξώδους. Η βάση συνδέεται με τη συσκευή μέτρησης για την καταγραφή του χρόνου ροής.



Εικόνα Π3.4 Ο σωλήνας μέτρησης ιξώδους. Στα κίτρινα βέλη φαίνονται οι δύο φωτοανιχνευτές.

Βιογραφικό Σημείωμα

Βασίλειος Καρκαντέλος Τηλέφωνο: 6940899993 • e-mail: karkantelos.vasileios@gmail.com, Δ/νση: Μελετίου Γεωγράφου 17, Ιωάννινα Έτος Γέννησης: 01/04/1995

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

<u>Από 10/2019 έως σήμερα</u>	Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών Τμήματος Χημείας
	«Χημεία, Φυσικοχημεία και Τεχνολογία Υλικών- Επιστημολογία»
19/7/2018	Πτυχίο Τμήματος Φυσικής Σχολή Θετικών Επιστημών Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων Βαθμός Πτυχίου: 6.21 / 10.00 (Καλώς)
Διπλωματική Εργασία:	''Πειραματική διάταζη z-scan με fs παλμούς laser μεταβλητού μήκους κύματος''
<u>Επιβλέποντες Καθηγητές:</u>	Σαμουήλ Κοέν και Σπυρίδων Καζιάνης
2013	Απολυτήριο Γενικού Λυκείου, Ζωσιμαία Σχολή Ιωαννίνων Βαθμός: 18.1 / 20.0

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

2020-2021	Γραμματειακή Υποστήριξη Διδασκαλείο Φυσικής, Ιωάννινα
<u>2018-2021</u>	Παράδοση ιδιαίτερων μαθημάτων
<u>2017 - 2018</u>	Προπονητής Καλαθοσφαίρισης Πας Γιάννενα Β.C., Ιωάννινα

ΕΠΙΜΟΡΦΩΣΗ/ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

<u>Μάρτιος 2021</u>	Σεμινάριο: Athens Conference on Advances in Chemistry
<u>Αύγουστος 2019</u>	 Διημερίδα με αντικείμενο : «Αλληλεπίδραση δεσμών laser με την ύλη: επιτεύγματα και προοπτικές» Στα πλαίσια του προγράμματος Εθνικές Υποδομές του έργου HELLAS-CH της πράξης «Συνέργεια ELI-LASERLAB Europe, HIPER & IPERION-CH.gr»

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

<u>Αγγλικά</u>	Άριστη Γνώση (επίπεδο C2)
	Certificate of Proficiency in English, University of Michigan

ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

- Λειτουργικό σύστημα: MS Windows, Linux
- Εφαρμογές γραφείου: Word, Excel, Power Point, Origin, LabVIEW
- Γλώσσες προγραμματισμού: C

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ

- Γνώση χειρισμού εργαστηριακού εξοπλισμού (Εργαστήριο Ατομικής και Μοριακής Φυσικής)
- Ανάλυση δεδομένων

ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ

- Άριστες οργανωτικές δεξιότητες
- Κριτική σκέψη
- Επικοινωνιακές Ικανότητες
- Πνεύμα συνεργασίας και ομαδικότητας

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ

Συστατικές επιστολές διαθέσιμες εφόσον ζητηθούν