

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων Σχολή Θετικών Επιστημών Τμήμα Χημείας

#### Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης με Τίτλο

### "Ενδείξεις διαμορφωτικών αλλαγών και αυτοσυσσωμάτωσης του 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene σε διαλύματα με αιθανόλη μέσω δονητικής και ακουστικής φασματοσκοπίας και θεωρητικών υπολογισμών"

Υποβληθείσα από

Βασιλική Λάμπρου

Φυσικός

## Μέλη Τριμελούς Επιτροπής:

Άγγελος Γ. Καλαμπούνιας, Αναπλ. Καθηγητής – Τμήμα Χημείας Π.Ι. (Επιβλέπων)

Σπυρίδων Καζιάννης, Επικ. Καθηγητής – Τμήμα Φυσικής Π.Ι.

Νεκτάριος Νασίκας, Επικ. Καθηγητής – Τομέας μαθηματικών και Επιστημών Μηχανικού, Στρατιωτική Σχολή Ευελπίδων

Ιωάννινα 2024



University of Ioannina Department of Chemistry

Master's Thesis

## "Evidence of conformational changes and selfaggregation of 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene in solutions with ethanol by means of vibrational spectroscopy, acoustic spectroscopy and theoretical calculations"

Submitted by

## Vasiliki Lamprou

## Physicist

## Περιεχόμενα

Περίληψη6
Abstract
Πρόλογος8
Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή9
Κεφάλαιο 2 Φασματοσκοπικές τεχνικές11
2.1 Δονητική Φασματοσκοπία Raman11
2.1.1 Αλληλεπίδραση Φωτός – Ύλης11
2.1.2 Κανόνες Επιλογής12
2.1.3 Κλασική Περιγραφή του Φαινομένου Raman15
2.1.4 Κβαντική Περιγραφή Φαινομένου Raman17
2.2 Δονητική Φασματοσκοπία Απορρόφησης στο Υπέρυθρο19
2.2.1 Υπέρυθρη περιοχή του Ηλεκτρομαγνητικού Φάσματος19
2.2.2 Θεωρητικό υπόβαθρο φασματοσκοπίας υπέρυθρου και διαδικασία ανάλυσης φασμάτων21
2.2.3 Τα φασματοφωτόμετρα υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier22
2.3 Φασματοσκοπία Απορρόφησης στο Ορατό Υπεριώδες
2.4 Φασματοσκοπία Αποκατάστασης Υπερήχων30
2.4.1 Ιδιότητες Υπερηχητικών Κυμάτων
2.4.2 Παραγωγή Υπερηχητικών Κυμάτων34
2.4.3 Διάδοση Υπερηχητικών Κυμάτων37
2.4.4 Διάδοση Υπερηχητικών Κυμάτων στη Διεπιφάνεια δύο Μέσων
2.4.5 Απόσβεση Υπερηχητικών Κυμάτων40
2.4.6 Περίθλαση Υπερηχητικών Κυμάτων41
2.4.7 Τεχνικές Ακουστικής Φασματοσκοπίας42
2.4.7.1 Μέθοδος Συντονισμού – Resonance Method42
2.4.7.2 Pulse echo
2.4.7.3 Transmission
2.5 Αντιδράσεις που μελετώνται με την Ακουστική Φασματοσκοπία
2.5.1 Αντιδράσεις Μεταφοράς Πρωτονίων49
2.5.2 Διαμορφωτικές Αλλαγές52
2.5.3 Σχηματισμός Υπερδομών56
2.5.4 Σχηματισμός Συμπλόκων57

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 260
Κεφάλαιο 3 Θεωρία Κβαντομηχανικών Υπολογισμών66
3.1 Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας (DFT)66
3.2 Σύνολα Βάσης68
3.2.1 Σύνολα Ελάχιστης Βάσης69
3.2.2 Εκτεταμένα Σύνολα Βάσης69
3.3 Αρχεία Εισόδου και Εξόδου στο Υπολογιστικό Πρόγραμμα Gaussian70
3.4 Θεωρητικό Υπόβαθρο Υπολογισμών Μοριακής Πρόσδεσης (Molecular Docking)71
3.5 Υπολογισμοί Μοριακής Πρόσδεσης με τη Βοήθεια του Προγράμματος Schrödinger75
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 377
Κεφάλαιο 4 Πειραματικές Διατάζεις79
4.1 Παρασκευή Διαλυμάτων79
4.2 Πειραματική Διάταξη Φασματοσκοπίας Υπερήχων
4.3 Διάταξη Φασματοσκοπίας Raman81
4.4 Διάταξη Μέτρησης Πυκνότητας83
4.5 Διάταξη Μέτρησης Ιξώδους83
4.6 Διάταξη Μέτρησης Υπεριώδους Ορατού84
4.7 Πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)86
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 4
Κεφάλαιο 5 Πειραματικά Αποτελέσματα89
5.1 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερήχων90
5.2 Αποτελέσματα Δονητικής Φασματοσκοπίας και Φασματοσκοπίας Υπεριώδους Ορατού97
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 5
Κεφάλαιο 6 Συμπεράσματα και Μελλοντικές Εργασίες
6.1 Συμπεράσματα106
6.2 Προτάσεις για Μελλοντικές Εργασίες107
Παράρτημα
Π1 Πρωτόκολλο Μετρήσεων με την Τεχνική του Transmission108
Π2 Πρωτόκολλο Μετρήσεων Υπεριώδους – Ορατού

Π4 Πρωτόκολλο Μετρήσεων Πυκνότητας11	8
Π5 Πρωτόκολλο Εκτέλεσης Θεωρητικών Υπολογισμών με το Πρόγραμμα	
Gaussian12	0
Βιογραφικό Σημείωμα12	9

## Περίληψη

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η μελέτη της χημικής ένωσης 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene, διαλυμένη σε αιθανόλη. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η δονητικές φασματοσκοπίες Raman και IR, η φασματοσκοπία αποκατάστασης υπερήχων και η φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους. Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί με σκοπό την σύγκριση τους με τα πειραματικά ευρήματα.

Με βάση τα αποτελέσματα της ακουστικής φασματοσκοπίας, έγινε αντιληπτό πως λαμβάνουν χώρα δύο μηχανισμοί στα διαλύματα 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene με αιθανόλη. Παρατηρήθηκε μια διαδικασία χαλάρωσης σε χαμηλές συχνότητες η οποία αποδόθηκε σε διαμορφωτική αλλαγή που συμβαίνει στο μόριο της BPE και μία σε υψηλότερες συχνότητες που αποδόθηκε σε αυτοσυσσωμάτωση, όπου σχηματίζονται διμερή του μορίου. Η ενθαλπία ενεργοποίησης για τη διαμορφωτική αλλαγή και για το μηχανισμό αυτοσυσσωμάτωσης υπολογίστηκαν ίσες με  $\Delta H_1^* = 4.17 \pm 0.15$  kcal/mol και  $\Delta H_2^* = 4.13 \pm 0.15$  kcal/mol, αντίστοιχα, ενώ η διαφορά ενθαλπίας για τους δύο μηχανισμούς βρέθηκε ίση με  $\Delta H_1^0 = 19.94 \pm 1.68$  kcal/mol και  $\Delta H_2^0 = 11.05 \pm 0.35$ kcal/mol, αντίστοιχα. Τέλος, υπολογίστηκαν θεωρητικά οι όγκοι για τα δύο ισομερή, με τιμές 166.575 cm<sup>3</sup>/mol και 179.579 cm<sup>3</sup>/mol για το trans και το gauce, αντίστοιχα, ενώ ο όγκος του διμερούς έχει τιμή 266.542 cm<sup>3</sup>/mol.

#### Abstract

In the present study, the chemical compound 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene dissolved in ethanol was investigated. The techniques employed included Raman and IR vibrational spectroscopies, ultrasonic relaxation spectroscopy, and UV-Vis spectroscopy. Additionally, theoretical calculations were conducted to compare with the experimental findings.

Based on the results of the acoustic spectroscopy, it was observed that two mechanisms occur in the solutions of 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene with ethanol. A relaxation process at low frequencies was attributed to a conformational change occurring in the BPE molecule, while another process at higher frequencies was associated with self-aggregation, leading to the formation of dimers of the molecule. The activation enthalpies for the conformational change and self-aggregation mechanism were determined to be  $\Delta H_1^* = 4.17 \pm 0.15$  kcal/mol and  $\Delta H_2^* = 4.13 \pm 0.15$  kcal/mol, respectively. Moreover, the enthalpy difference between the two mechanisms was found to be  $\Delta H_1^0 = 19.94 \pm 1.68$  kcal/mol and  $\Delta H_2^0 = 11.05 \pm 0.35$ kcal/mol, respectively. Furthermore, the volumes for the two isomers were theoretically calculated, with values of 166.575 cm<sup>3</sup>/mol and 179.579 cm<sup>3</sup>/mol for the trans and gauche isomers, respectively, while the dimer volume was determined to be 266.542 cm<sup>3</sup>/mol.

## Πρόλογος

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (ΠΜΣ) του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στην κατεύθυνση "Χημεία, Φυσικοχημεία και Τεχνολογία Υλικών – Επιστημολογία" υπό την επίβλεψη του αναπληρωτή καθηγητή κ. Άγγελου Καλαμπούνια.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή, κ. Άγγελο Καλαμπούνια, που μου έδωσε τη δυνατότητα να γίνω μέλος της ερευνητικής του ομάδας και να συνεργαστώ μαζί του. Για όλη τη βοήθεια, την υπομονή, τις συμβουλές και τις γνώσεις που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Σπυρίδων Καζιάννη, Επικ. Καθηγητή, και κ. Νεκτάριο Νασίκα, Επικ. Καθηγητή, οι οποίοι δέχθηκαν να είναι μέλη της τριμελούς επιτροπής του μεταπτυχιακού μου.

Κατά τη διάρκεια του μεταπτυχιακού μου είχα την τύχη να συνεργαστώ και με τους συναδέλφους του εργαστηρίου με τους οποίους ανταλλάξαμε ιδέες και γνώσεις, και αναπτύξαμε σχέσεις σεβασμού και φιλίας. Θα ήθελα, επομένως, να ευχαριστήσω τους Τσιγκόια Στέφανο, Κουδέρη Κωνσταντίνο, Σιαφαρίκα Παναγιώτα και Τρύφων Αφροδίτη για όλη τη ανταπόκριση και τη βοήθειά που μου πρόσφεραν.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου για την ηθική υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια, συμβάλλοντας στην πραγματοποίηση των στόχων μου.

#### Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή

Η μελέτη των χημικών ενώσεων αποτελεί θεμέλιο στοιχείο της σύγχρονης χημείας και έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη νέων μεθόδων ανάλυσης και χαρακτηρισμού. Οι φασματοσκοπικές τεχνικές έχουν κατακτήσει μια καίρια θέση στον κλάδο της χημείας αποτελώντας ισχυρά εργαλεία για την εξέταση δειγμάτων με ακρίβεια και με μεγάλη απόδοση.

Στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας, επικεντρωνόμαστε στη μελέτη της χημικής ένωσης 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene (BPE) με χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων και συμπληρωματικών θεωρητικών υπολογισμών. Πιο συγκεκριμένα, στις φασματοσκοπικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν περιλαμβάνονται δονητικές φασματοσκοπίες, φασματοσκοπία υπερήχων και φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους. Στη συνέχεια της εισαγωγής, παρουσιάζονται τα κυριότερα στοιχεία καθώς και η δομή της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Στο Κεφάλαιο 2 (Φασματοσκοπικές Τεχνικές) δίνεται το θεωρητικό υπόβαθρο πάνω στο οποίο βασίστηκαν οι φασματοσκοπικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της ένωσης. Οι δονητικές φασματοσκοπικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η δονητική φασματοσκοπία Raman και η δονητική φασματοσκοπία απορρόφησης στο υπέρυθρο. Αρχικά, παραθέτονται βασικές αρχές σκέδασης Raman καθώς και οι κανόνες επιλογής. Όσον αφορά στη φασματοσκοπία απορρόφησης στο υπέρυθρο, περιγράφονται οι βασικές αρχές που τη διέπουν και γίνεται αναφορά στις διατάξεις φασματοφωτόμετρων υπερύθρου. Στη συνέχεια, γίνεται περιληπτική αναφορά στο θεωρητικό υπόβαθρο της φασματοσκοπίας απορρόφησης στο ορατό-υπεριώδες και τέλος, παρουσιάζεται αναλυτικά η φασματοσκοπία αποκατάστασης υπερήχων. Όσον αφορά στην τελευταία, δίνονται οι βασικές αρχές της διάδοσης και απορρόφησης των υπερηχητικών κυμάτων, αναφέρεται λεπτομερώς η μαθηματική περιγραφή του κυριότερου μεγέθους των υπερηχητικών μετρήσεων, του συντελεστή απόσβεσης, καθώς και η πληροφορία που μπορεί να εξαχθεί από αυτού του είδους την πειραματική τεχνική.

Στο Κεφάλαιο 3 (Θεωρία Κβαντομηχανικών Υπολογισμών) παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο των κβαντομηχανικών υπολογισμών που χρησιμοποιήθηκαν για την υποστήριξη των ακουστικών μετρήσεων σε συνδυασμό με τις δονητικές φασματοσκοπίες. Γίνεται περιγραφή της χρήσης των υπολογισμών αυτών και τα αποτελέσματα που λαμβάνονται εκτελώντας τους. Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά σε θεωρητικά μοντέλα, τα σετ βάσεων, καθώς και για τον τύπο των υπολογισμών που μπορούμε να εκτελέσουμε και να λάβουμε χρήσιμες πληροφορίες.

Στο Κεφάλαιο 4 (Περιγραφή Πειραματικών Διατάξεων και Υπολογιστικών Συστημάτων) δίνεται περιγραφή της παρασκευής των διαλυμάτων της ένωσης που μελετάται καθώς και του εξοπλισμού των πειραματικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν. Στο Κεφάλαιο 5 (Αποτελέσματα) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δονητικών φασματοσκοπιών, σε συνδυασμό με τους θεωρητικούς υπολογισμούς. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η εξάρτηση του ανηγμένου συντελεστή απόσβεσης από τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση για τα διαλύματα 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene – Ethanol. Επιπλέον, οι ακουστικές μέθοδοι συνέβαλαν στον προσδιορισμό θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και άλλων θεμελιωδών δομικών παραμέτρων, όπως η μεταβολή του όγκου κατά την αντίδραση που λαμβάνει χώρα. Συμπληρωματικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις πυκνότητας και ιξώδους των διαλυμάτων.

Κλείνοντας, στο Κεφάλαιο 6 (Συμπεράσματα και Προτάσεις για Μελλοντικές Εργασίες) αναφέρονται συνοπτικά τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα εργασία και οι προτάσεις για μελλοντικές εργασίες.

#### 2.1 Δονητική Φασματοσκοπία Raman

Η πειραματική παρατήρηση του φαινομένου της ανελαστικής σκέδασης του φωτός, γνωστή ως σκέδαση Raman, διεξήχθη από τους Raman και Krishnam το 1928 [1]. Η φασματοσκοπία Raman είναι μία σημαντική τεχνική που προσφέρει ένα πλήθος πληροφοριών, συμπεριλαμβανομένης της μοριακής δομής, του ποσοτικού προσδιορισμού μίας ουσίας σε κάποιο δείγμα και της ταυτοποίησης των ουσιών με βάση το χαρακτηριστικό τους φασματικό αποτύπωμα [2].

#### 2.1.1 Αλληλεπίδραση Φωτός – Ύλης

Όταν το φως αλληλεπιδρά με την ύλη, τα φωτόνια μπορούν, είτε να απορροφηθούν, είτε να σκεδαστούν, είτε να μην αλληλεπιδράσουν καθόλου με την ύλη διαπερνώντας την [3]. Όταν η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου ισούται με την τιμή της ενέργειας του ενεργειακού χάσματος μεταξύ της θεμελιώδους και της διεγερμένης κατάστασης, τότε το φωτόνιο μπορεί να απορροφηθεί, διεγείροντας έτσι το μόριο. Στην περίπτωση όπου το φωτόνιο αλληλεπιδρά με το μόριο και σκεδάζεται, δεν υπάρχει περιορισμός της ενέργειάς του και τα σκεδαζόμενα φωτόνια μπορούν να παρατηρηθούν υπό γωνία σε σχέση με την προσπίπτουσα δέσμη.

Στη φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται μία μονοχρωματική δέσμη φωτός συγκεκριμένης συχνότητας για την αλληλεπίδραση με το δείγμα. Αυτή αλληλεπιδρά και παραμορφώνει (πολώνει) το νέφος ηλεκτρονίων που καλύπτει τον πυρήνα σχηματίζοντας, έτσι, μία κατάσταση, η οποία ονομάζεται εικονική. Η κατάσταση αυτή είναι ασταθής, με τυπικό χρόνο ζωής μικρότερο από 1 fs, με αποτέλεσμα το φωτόνιο να επανεκπέμπεται γρήγορα [4].

Όταν η σκέδαση των φωτονίων συμβαίνει αποκλειστικά από την παραμόρφωση του νέφους ηλεκτρονίων, η συχνότητά τους παραμένει σε μεγάλο βαθμό αμετάβλητη. Αυτός ο τύπος σκέδασης ονομάζεται ελαστική σκέδαση ή σκέδαση Rayleigh. Ωστόσο, εάν υπάρχει πυρηνική κίνηση κατά τη διάρκεια της σκέδασης, η ενέργεια μπορεί να μεταφερθεί μεταξύ του προσπίπτοντος φωτονίου και του μορίου. Καθώς η διαφορά ενέργειας μεταξύ των προσπιπτόντων και των σκεδαζόμενων φωτονίων είναι ίση με μία μονάδα δόνησης, η σκέδαση αυτή είναι ανελαστική και ονομάζεται σκέδαση Raman. Η σκέδαση Raman θεωρείται ένα ασθενές φαινόμενο, καθώς σκεδάζεται μόνο ένα φωτόνιο για κάθε  $10^6 - 10^8$  προσπίπτοντα στο δείγμα φωτόνια [5]. Χάρη στις εξελίξεις στην τεχνολογία των σύγχρονων laser και την υψηλή ευαισθησία των ψηφιακών αισθητήρων, είναι πλέον δυνατή η αποτελεσματική καταγραφή και μέτρηση αυτού του φαινομένου.



Εικόνα 2. 1 Ενεργειακό διάγραμμα της ελαστικής σκέδασης Rayleigh και της ανελαστικής σκέδασης Raman (Stokes, anti-Stokes). Παρουσιάζεται συγκριτικά και η ενέργεια απορρόφησης στο υπέρυθρο.

Στην Εικόνα 2. 1 παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα για μία δόνηση. Τα περισσότερα μόρια βρίσκονται στο χαμηλότερο ενεργειακά δονητικό επίπεδο σε θερμοκρασία δωματίου. Η ενέργεια των εικονικών καταστάσεων καθορίζεται από τη συχνότητα της πηγής laser που χρησιμοποιείται, καθώς οι καταστάσεις αυτές δεν είναι πραγματικές, αλλά δημιουργούνται από την αλληλεπίδραση της δέσμης με τα ηλεκτρόνια [6]. Επομένως, η σκέδαση Rayleigh είναι πιο συχνή και πιο έντονη. Αντίθετα, η σκέδαση Raman, η οποία περιλαμβάνει μεταφορά ενέργειας, ως μη ελαστική σκέδαση, έχει πολύ λιγότερες πιθανότητες να συμβεί και άρα χαρακτηρίζεται από μικρότερη ένταση. Η σκέδαση Raman αποτελείται από τη σκέδαση Stokes και τη σκέδαση Stokes. Σε θερμοκρασία δωματίου είναι πιθανότητες των σκεδάσεων Stokes και anti-Stokes πλησιάζουν. Αυτό συμβαίνει επειδή υπάρχει μεγαλύτερος πληθυσμός σε διεγερμένες δονητικές καταστάσεις από ότι στη θεμελιώδη. Συνήθως, πειραματικά προτιμάται η καταγραφή της σκέδασης Stokes λόγω της διαφοράς στην έντασή τους [7].

#### 2.1.2 Κανόνες Επιλογής

Για να «αποκρυπτογραφήσουμε» και να αναλύσουμε επιτυχώς τα φάσματα Raman, είναι ουσιώδους σημασίας να συνειδητοποιήσουμε ότι η έντονη σκέδαση Raman προέρχεται από δονήσεις, που προκαλούν μεταβολή στην πολωσιμότητα του νέφους ηλεκτρονίων που περικλείει το μόριο. Μεγαλύτερες μεταβολές προκαλούνται από συμμετρικές δονήσεις, οι οποίες οδηγούν σε ισχυρότερη σκέδαση και άρα σε μεγαλύτερη παρατηρούμενη ένταση [7].

Σε ένα τυπικό φάσμα Raman, όπως αυτό που παρουσιάζεται στην Εικόνα 2. 2, φαίνεται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της συχνότητας. Αναλυτικότερα, ο άξονας x αντιπροσωπεύει τη διαφορά της συχνότητας του laser από τη σκεδαζόμενη συχνότητα και δίνεται σε κυματάριθμους cm<sup>-1</sup>. Παρόλο που η χρήση των κυματάριθμων δεν είναι μονάδα μέτρησης στο S.I., η χρήση τους είναι ευρέως διαδεδομένη. Ο άξονας y εκφράζει την ένταση της κάθε σκέδασης. Η περιοχή ενδιαφέροντος, όπου παρουσιάζονται τα περισσότερα χαρακτηριστικά των μορίων, είναι περίπου στα 3600 – 200 cm<sup>-1</sup>. Ανάλογα με τις ζητούμενες πληροφορίες, η περιοχή αυτή μπορεί να αλλάξει, καθώς κάθε χημικό είδος δίνει το δικό του χαρακτηριστικό δονητικό φάσμα Raman, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ποιοτικό του προσδιορισμό.

Κάθε άτομο διαθέτει τρεις βαθμούς ελευθερίας κίνησης, που σχετίζονται με τις τρεις συντεταγμένες (x, y, z) που είναι απαραίτητες για τον πλήρη προσδιορισμό της θέσης του. Επομένως, ένα μόριο αποτελούμενο από Ν άτομα χαρακτηρίζεται από συνολικά 3Ν βαθμούς ελευθερίας κίνησης.

Στη περίπτωση των μη-γραμμικών μορίων τρεις από αυτούς αντιστοιχούν στη μεταφορική και ακόμη τρεις στην περιστροφική κίνηση. Επειδή οι βαθμοί ελευθερίας δόνησης υπολογίζονται από την αφαίρεση των βαθμών ελευθερίας που αντιστοιχούν στη μεταφορική και περιστροφική κίνηση από αυτούς όλων των κινήσεων, απομένουν 3N-6 δονητικοί βαθμοί ελευθερίας. Από την άλλη, στα γραμμικά μόρια η περιστροφή περιγράφεται μόνο με 2 βαθμούς ελευθερίας, άρα οι δονητικοί βαθμοί είναι ίσοι με 3N-5. Οι θεμελιώδεις δονήσεις αυτές μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τις αλλαγές που προκαλούν, τις δονήσεις τάσης και τις δονήσεις κάμψης.

Οι δονήσεις τάσης (stretching vibrations) πραγματοποιούνται κατά τον άξονα του δεσμού και προκαλούν μεταβολές στο μήκος του. Μπορεί να είναι συμμετρικές ή αντισυμμετρικές και μπορούν να προσεγγισθούν με τη βοήθεια του μοντέλου του αρμονικού ταλαντωτή και έτσι να βρεθεί η συχνότητά τους, η οποία υπολογίζεται από τον τύπο:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$
(2.1)

όπου v: η συχνότητα δόνησης σε s<sup>-1</sup>, k: η σταθερά δύναμης του δεσμού και μ: η ανηγμένη μάζα του μορίου [14][15].

Στις δονήσεις κάμψης (bending vibrations) μεταβάλλεται η γωνία των δεσμών. Οι δονήσεις αυτές μπορούν να διακριθούν και σε επιμέρους κατηγορίες, τις δονήσεις τύπου ψαλιδιού, αιώρησης, σείσης και συστροφής. Έχει παρατηρηθεί ότι τέτοιου τύπου δονήσεις συμβαίνουν σε μικρότερες συχνότητες απ' ότι οι δονήσεις τάσης και συχνό φαινόμενο είναι οι συχνότητές τους να αναμιγνύονται και να μην μπορούν να διακριθούν ως μεμονωμένες κορυφές [15].

Για ένα απλό διατομικό μόριο, όπως αυτό το O<sub>2</sub>, υπάρχουν 6 βαθμοί ελευθερίας, από τους οποίους ο ένας είναι δονητικός. Στο μόριο αυτό, παρατηρείται μία συμμετρική δόνηση τάσης (symmetric stretching), η οποία μεταβάλει την πολωσιμότητα του μορίου, παρουσιάζοντας έτσι κορυφή στο φάσμα Raman.



Εικόνα 2. 2 Τυπικό φάσμα Raman, στο οποίο φαίνονται η ζώνη ελαστικής σκέδασης (Rayleigh) και οι ζώνες μηελαστικής σκέδασης (Stokes και Anti-Stokes). [11]

Σε ένα τριατομικό μόριο, όπως το μόριο του διοξειδίου το άνθρακα CO<sub>2</sub> ή του νερού H<sub>2</sub>O, υπάρχουν διαφορές στους βαθμούς ελευθερίας από ότι σε ένα διατομικό. Στην περίπτωση αυτή, οι δονητικοί βαθμοί ελευθερίας είναι 3 (ή 4 για γραμμικά μόρια). Κάνοντας την υπόθεση πως τα άτομα είναι σφαίρες και οι μεταξύ τους δεσμοί ελατήρια, μπορούν να παρασταθούν οι τρόποι δόνησης των μορίων. Ο νόμος του Hooke συνδέει τη συχνότητα δόνησης με τα χαρακτηριστικά των μορίων. Ισχυρότεροι δεσμοί και ελαφρύτερα άτομα αποδίδουν υψηλότερη συχνότητα δόνησης [8].

Ενώ το μοντέλο των σφαιρών και των ελατηρίων, που αναφέρθηκε παραπάνω, είναι ευρέως διαδεδομένο, απέχει αρκετά από την τρισδιάστατη δομή των μορίων. Στην πραγματικότητα, τα μόρια περιβάλλονται από ένα νέφος ηλεκτρονίων που τα καλύπτει, το οποίο παραμορφώνεται με κάθε δόνηση του μορίου, οδηγώντας σε αλλοιώσεις στη διπολική ροπή του μορίου και στην πολωσιμότητα. Συγκεκριμένα, στα τριατομικά μόρια, οι συμμετρικές δονήσεις τάσης προκαλούν σημαντικές μεταβολές στην πολωσιμότητα του μορίου, με αποτέλεσμα την έντονη σκέδαση Raman. Από την άλλη πλευρά, οι δονήσεις κάμψης εμφανίζουν ασθενή σκέδαση Raman, καθώς δεν προκαλούν μεγάλη μεταβολή στην πολωσιμότητά του.



Εικόνα 2. 3 Σχηματική αναπαράσταση των τρόπων δόνησης των μορίων του νερού και του διοξειδίου του άνθρακα, αντίστοιχα. Στην περίπτωση του διοξειδίου του άνθρακα, η δόνηση κάμψης ν<sub>2</sub> είναι διπλά εκφυλισμένη (σύνολο 4 δονήσεις) [11].

Σε μεγαλύτερα και πολυπλοκότερα μόρια, αυτού του είδους η ανάλυση δεν είναι και τόσο εύχρηστη. Σε αυτή την περίπτωση, χρησιμοποιούνται θεωρητικοί υπολογισμοί όπως προκύπτουν από τη Θεωρία Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT). Αυτό που συμβαίνει σε αυτούς τους υπολογισμούς είναι η απλοποίηση του προβλήματος χωρίζοντας το μόριο σε έναν αριθμό «κομματιών» με κοινά χαρακτηριστικά, τα οποία μπορούν στη συνέχεια να συσχετισθούν με περισσότερα μόρια [9].

#### 2.1.3 Κλασική Περιγραφή του Φαινομένου Raman

Η κλασική περιγραφή του φαινομένου Raman βασίζεται στη θεμελιώδη έννοια της πολωσιμότητας των υλικών. Η περιγραφή αυτή παρουσιάζει σημαντικές αναλογίες με γνωστά φαινόμενα της κυματικής και του ηλεκτρομαγνητισμού. Επομένως, η περιγραφή αυτή, αν και δεν είναι η πλησιέστερη δυνατή, παρουσιάζει μεγάλο

ενδιαφέρον. Εάν προσπίπτει ακτινοβολία υψηλής συχνότητας ν<sub>0</sub> στο δείγμα, τότε το ηλεκτρικό πεδίο της διεγείρουσας ακτινοβολίας σε ένα μόριο ορίζεται ως:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi \mathbf{v}_0 \mathbf{t}) \tag{2.2}$$

όπου Ε<sub>0</sub> είναι το πλάτος του κύματος.

Τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια του μορίου δέχονται χρονικά εξαρτώμενες και αντίθετης διεύθυνσης δυνάμεις από το εξωτερικό ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, με αποτέλεσμα οι θετικά φορτισμένοι πυρήνες να έλκονται προς τον αρνητικό πόλο και τα αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια προς το θετικό πόλο, οδηγώντας σε μετατόπιση του "κέντρου βάρους" των αρνητικών φορτίων σε σχέση με αυτό των θετικών. Η μετατόπιση αυτή προκαλεί μία επαγωγική διπολική ροπή (induced electric dipole moment, μ<sub>ind</sub>). Το μόριο, τότε, χαρακτηρίζεται ως πολωμένο. Η παραγόμενη επαγόμενη διπολική ροπή δίνεται από τη σχέση:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \tag{2.3}$$

όπου ν<sub>0</sub> είναι η συχνότητα του laser και α είναι ένας τανυστής δεύτερης τάξης. Στην περίπτωση των ισότροπων υλικών, ο τανυστής α εκφυλίζεται σε ένα βαθμωτό μέγεθος.

Η μετατόπιση των πυρήνων  $Q_v$  ενός διατομικού μορίου, κατά τη δόνησή του με συχνότητα ν<sub>v</sub>, μεταβάλλεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$Q_{\nu} = r - r_{eq} = Q_0 \cos(2\pi\nu_{\nu} t)$$
 (2.4)

όπου  $Q_0$  είναι η μέγιστη διαπυρηνική απόσταση σε σχέση με τη θέση ισορροπίας.

Όταν η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου της διεγείρουσας ακτινοβολίας δεν είναι πολύ μεγάλη, η πολωσιμότητα δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_{\nu}}\right)_0 Q_{\nu} \tag{2.5}$$

όπου  $\alpha_0$  είναι η πολωσιμότητα στη θέση ισορροπίας, για μία μη-διαταραγμένη κατάσταση και  $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_v}\right)_0$  είναι ο ρυθμός μεταβολής της πολωσιμότητας α, καθώς μεταβάλλεται η κανονική συντεταγμένη  $Q_v$  επίσης στη θέση ισορροπίας.

Συνδυάζοντας τις σχέσεις (2.3), (2.4) και (2.5), προκύπτει για την επαγόμενη διπολική ροπή η εξίσωση:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_\nu}\right)_0 Q_0 E_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_\nu)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_\nu)t)]$$
(2.6)

Από τη σχέση (2.6) γίνεται αντιληπτό πως η επαγόμενη διπολική ροπή ενός μορίου, και κατά συνέπεια η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, αποτελείται από τρεις συνιστώσες. Ο πρώτος όρος αυτής της εξίσωσης αναφέρεται σε ένα ταλαντούμενο δίπολο, το οποίο εκπέμπει ακτινοβολία συχνότητας ν<sub>0</sub>, ίδια με τη συχνότητα του διεγείροντος φωτός (σκέδαση Rayleigh). Οι άλλοι δύο όροι αντιστοιχούν σε σκέδαση Raman με συχνότητες ν<sub>0</sub> + ν<sub>ν</sub> (συχνότητες Anti-Stokes) και ν<sub>0</sub> - ν<sub>ν</sub> (συχνότητες Stokes). Κατά συνέπεια, για να είναι μία δόνηση ενεργή στο Raman, θα πρέπει η μεταβολή της πολωσιμότητας στη θέση ισορροπίας να είναι διάφορη του μηδενός, δηλαδή  $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_{\nu}}\right)_0 \neq 0$ .

#### 2.1.4 Κβαντική Περιγραφή Φαινομένου Raman

Στην κβαντική περιγραφή του φαινομένου Raman, όταν ένα γραμμικά πολωμένο φως συχνότητας ν<sub>0</sub> και έντασης I<sub>0</sub>, το οποίο βρίσκεται αρχικά σε μία δονητική κατάσταση m, έρθει σε μία νέα δονητική ηλεκτρονιακή κατάσταση n, τότε συμβαίνει ταυτόχρονη σκέδαση φωτός συχνότητας ν<sub>0</sub> – ν<sub>mn</sub> (ν<sub>mn</sub> = ν<sub>n</sub> – ν<sub>m</sub>). Η ολική ένταση του σκεδαζόμενου φωτός προσδιορίζεται μετά τον υπολογισμό του μέσου όρου για όλους τους προσανατολισμούς του μορίου, υπό στερεά γωνία 4π. Επομένως, η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μπορεί να γραφεί ως:

$$I_{mn} = \frac{2^{7} \pi^{5}}{3^{2} c^{4}} I_{0} (\nu_{0} - \nu_{mn})^{4} \sum_{J,K} \left| \left( \alpha_{JK} \right)_{mn} \right|^{2}$$
(2.7)

όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό και  $(a_{JK})_{mn}$  είναι η JK συνιστώσα του τανυστή πολωσιμότητας (J, K = x, y, z) για τη μετάβαση του συστήματος από την κατάσταση m στην κατάσταση n (m  $\rightarrow$  n). Όπως φαίνεται από την εξίσωση (2.7), οι εντάσεις των γραμμών Raman καθορίζονται από την τέταρτη δύναμη της συχνότητας

της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και από το τετράγωνο της μεταβολής της πολωσιμότητας κατά τη διάρκεια της μετάπτωσης.

Ο Placzek απέδειξε ότι, το στοιχείο JK της μήτρας του τανυστή πολωσιμότητας για τη μετάπτωση m  $\rightarrow$  n έχει τη μορφή:

$$\left( \alpha_{JK} \right)_{mn} = \int \Psi_n^* \alpha_{JK} \Psi_m d\tau = \frac{1}{h} \sum_e \left[ \frac{M(K)_{em} M(J)_{ne}}{\nu_e - \nu_m - \nu_0} + \frac{M(J)_{em} M(K)_{ne}}{\nu_e - \nu_m + \nu_0} \right]$$
(2.8)

όπου  $\Psi_m$  και  $\Psi_n$  είναι οι δονητικές ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις των καταστάσεων m και n και e είναι μία ενδιάμεση κατάσταση του μορίου [[5], [6], [9]. Ως M ορίζεται η ηλεκτρική διπολική ροπή της μετάπτωσης e  $\rightarrow$  m κατά τη διεύθυνση K και δίνεται από τη σχέση:

$$M(K)_{em} = \langle m | \mu_K | e \rangle$$
(2.9)

όπου μκ είναι η συνιστώσα του τελεστή της διπολικής ροπής στη διεύθυνση Κ.

Η σχέση (2.8) δε διευκρινίζει τη φύση της αρχικής και τελικής κατάστασης του μορίου και δε δίνει πληροφορίες σχετικά με το ποιες δονήσεις αυξάνονται λόγω του φαινομένου του συντονισμού. Η πολωσιμότητα του μορίου εξαρτάται από τη συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας  $v_0$ , λόγω των παρονομαστών της εξίσωσης (2.8). Στο φαινόμενο Raman, όπου  $v_0 \ll v_e$ , το  $a_{JK}$  είναι ανεξάρτητο του  $v_e$ , και η σκεδαζόμενη ένταση εξαρτάται μόνο από τις αρχικές και τελικές καταστάσεις.

Ο παρονομαστής (ν $_{\epsilon}$  – ν $_{m}$  – ν $_{0}$ ) δεν απειρίζεται κατόπιν εισαγωγής του όρου απόσβεσης  $\Gamma_{e}$ :

$$(\alpha_{JK})_{mn} = \frac{1}{h} \sum_{e} \left[ \frac{M(K)_{em} M(J)_{ne}}{\nu_{e} - \nu_{m} - \nu_{0} + i\Gamma_{e}} + \frac{M(J)_{em} M(K)_{ne}}{\nu_{e} - \nu_{m} + \nu_{0} + i\Gamma_{e}} \right]$$
(2.10)

Η σταθερά απόσβεσης Γ<sub>e</sub> είναι ένα μέτρο του εύρους ζώνης της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης και αντιπροσωπεύει τον πεπερασμένο χρόνο ζωής και την «οξεία μορφή» της ενδιάμεσης κατάστασης [9].

Τέλος, η κβαντομηχανική ερμηνεία του φαινομένου Raman, σύμφωνα με τον Placzek, δίνει τη σχέση (2.11), σχετικά με το λόγο των εντάσεων των κορυφών Raman Stokes και Raman Anti-Stokes:

$$\frac{I_{aS}}{I_S} = \frac{(\widetilde{v_0} + \widetilde{v_K})^4}{(\widetilde{v_0} - \widetilde{v_K})^4} \exp\left(-\frac{hc\widetilde{v_K}}{k_BT}\right)$$
(2.11)

όπου οι συχνότητες εκφράζονται σε κυματάριθμους (cm<sup>-1</sup>). Ο λόγος των δύο εντάσεων είναι ανάλογος της απόλυτης θερμοκρασίας Τ, οπότε η αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος οδηγεί σε αύξηση της πιθανότητας παρατήρησης σκέδασης Raman Anti-Stokes.

#### 2.2 Δονητική Φασματοσκοπία Απορρόφησης στο Υπέρυθρο

Η Δονητική Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR Spectroscopy) αποτελεί μία ιδιαίτερα διαδεδομένη τεχνική για το χαρακτηρισμό χημικών ενώσεων. Μέσω της ανίχνευσης των μοριακών δονήσεων και της καταγραφής των κορυφών της απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας που διέρχεται από ένα δείγμα, λαμβάνεται το φάσμα υπερύθρου. Το φάσμα αυτό περιέχει πληροφορίες για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών μοριακών ομάδων της ένωσης, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για ταυτοποίηση, ιδιαίτερα στις χαμηλές συχνότητες (περιοχή αποτυπώματος). Τέλος, παρέχει τη δυνατότητα προσδιορισμού της συγκέντρωσης, μέσω της παρατήρησης της έντασης των κορυφών στο φάσμα απορρόφησης ή διαπερατότητας. Η φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου χρησιμοποιείται συνήθως ως συμπληρωματική τεχνική, προκειμένου να αντιμετωπιστούν ενδεχόμενοι περιορισμοί και μειονεκτήματα της φασματοσκοπίας Raman.

Για τη λήψη των φασμάτων χρησιμοποιούνται τα φασματοφωτόμετρα υπερύθρου. Αυτά έχουν εξελιχθεί με το πέρασμα των χρόνων και υπάρχουν πλέον σήμερα όργανα με μεγαλύτερη ευαισθησία και ευκολότερο χειρισμό. Τέτοια είναι τα φασματοφωτόμετρα υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Η επιτυχία των συγκεκριμένων οργάνων οφείλεται στην αντικατάσταση του μονοχρωμάτορα από το συμβολόμετρο και στο μετασχηματισμό Fourier που γίνεται στα δεδομένα. [13].

#### 2.2.1 Υπέρυθρη περιοχή του Ηλεκτρομαγνητικού Φάσματος

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα φωτός αποτελεί ένα σύνολο συχνοτήτων, τις οποίες εμφανίζουν τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα. Το μεγάλο εύρος των συχνοτήτων που καλύπτει οδήγησε στην ανάγκη διαχωρισμού του σε εφτά επιμέρους ζώνες (Εικόνα 2. 4). Μία από αυτές αποτελεί η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, της οποίας οι συχνότητες αντιστοιχούν σε τιμές μικρότερες από την ερυθρή ορατή περιοχή και μεγαλύτερες από την περιοχή των μικροκυμάτων. Η υπέρυθρη περιοχή μπορεί να χωριστεί σε τρεις υπό περιοχές, το εγγύς υπέρυθρο (NIR), το μέσο υπέρυθρο

(MIR) και το άπω υπέρυθρο (FIR). Το εύρος των συχνοτήτων και των μηκών κύματος που η κάθε μία περιλαμβάνει φαίνεται στον Πίνακας 2. 1.



Εικόνα 2. 4 Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα φωτός. Η περιοχή του υπέρυθρου βρίσκεται μεταξύ της περιοχής του ορατού φωτός και των μικροκυμάτων και μπορεί να διακριθεί σε τρεις επιμέρους περιοχές [12]

Περιοχές υπέρυθρου φάσματος	Συχνότητες (cm <sup>-1</sup> )	Μήκη κύματος (μm)	
Εγγύς υπέρυθρο (NIR)	1300 - 4000	0.78 – 2.5	
Μέσο υπέρυθρο (MIR)	4000 - 200	2.5 - 50	
Άπω υπέρυθρο (FIR)	200 - 10	50 - 1000	

Πίνακας 2. 1 Οι τρεις περιοχές του υπέρυθρου φάσματος με τα εύρη συχνοτήτων και μηκών κύματος που αυτές περιλαμβάνουν [12].

Τα όργανα μέτρησης της απορρόφησης της υπέρυθρης φασματοσκοπίας που χρησιμοποιούνται ευρέως χρησιμοποιούν ακτινοβολία συχνότητας εντός της περιοχής του μέσου υπέρυθρου. Σε αυτή την περιοχή ανιχνεύονται θεμελιώδεις δονήσεις των μορίων της ένωσης και όχι περιστροφικές κινήσεις, οι οποίες θα μπορούσαν να γίνουν αντιληπτές μόνο σε μικρά μόρια σε αέρια φάση. Συγκεκριμένα, όταν προσπέσει φωτόνιο ορισμένης συχνότητας σε ένα μόριο, αυτό θα απορροφηθεί μόνο στην περίπτωση που η συχνότητα αυτή ταυτίζεται με τη συχνότητα δόνησης. Ο αριθμός των τρόπων δόνησης σχετίζεται με τους βαθμούς ελευθερίας δόνησης του μορίου. Οι βαθμοί ελευθερίας και οι τρόποι δόνησης περιγράφονται στο παραπάνω υπό κεφάλαιο (Φασματοσκοπία Raman).

# 2.2.2 Θεωρητικό υπόβαθρο φασματοσκοπίας υπέρυθρου και διαδικασία ανάλυσης φασμάτων

Όταν ακτινοβολία υπέρυθρου ορισμένης συχνότητας προσπέσει σε ένωση, τότε απορροφάται από τα μόριά της και οδηγεί σε δονητικές (ή περιστροφικές) μεταπτώσεις. Δεν προκαλούνται ηλεκτρονιακές μεταβάσεις, αλλά το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη κατάσταση. Η ενέργεια των δονητικών επιπέδων υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$E_{v} = \left(v + \frac{1}{2}\right)hv \tag{2.12}$$

όπου το v αποτελεί το δονητικό κβαντικό αριθμό, το ελληνικό v είναι η συχνότητα της δόνησης και h η σταθερά του Planck. Επομένως, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των επιπέδων αυτών δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta E_{v} = E_{v+1} - E_{v} = hv \qquad (2.13)$$

Στην περίπτωση που η συχνότητα αυτή ταυτιστεί με τη συχνότητα της υπέρυθρης ακτινοβολίας, συμβαίνει απορρόφηση και διέγερση των μορίων σε υψηλότερες καταστάσεις δόνησης.

Λόγω της απορρόφησης, η ένταση της ακτινοβολίας που δέχεται η ένωση μειώνεται σύμφωνα με το νόμο Lambert- Beer:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\varepsilon \cdot c \cdot l \tag{2.14}$$

όπου Ι η ένταση της διερχόμενης από το δείγμα ακτινοβολίας,  $I_0$  η ένταση της προσπίπτουσας, ε ο συντελεστής απορρόφησης, c η συγκέντρωση του δείγματος και l το πάχος του. Το γινόμενο ε · c · l είναι η απορρόφηση A, ενώ ο λόγος I/I<sub>0</sub> η διαπερατότητα T [12].

Ωστόσο, δεν ανιχνεύονται με τη φασματοσκοπία υπέρυθρου όλοι οι κανονικοί τρόποι δόνησης (modes), αλλά συγκεκριμένοι είναι «ενεργοί στο IR». Για να είναι ενεργός, θα πρέπει να υπάρχει μεταβολή της διπολικής ροπής, δηλαδή να ισχύει  $(\frac{d\mu}{dx} \neq 0)$ . Αυτή η μεταβολή μπορεί να είναι μόνιμη, όπως για παράδειγμα στις περιπτώσεις που υπάρχει ένα ηλεκτραρνητικό ετεροάτομο (O, N, Cl) στην ένωση, ή να προκύπτει στη διάρκεια της δόνησης [16]. Από τα παραπάνω συνειδιτοποιούμε πως μόρια με

κέντρο συμμετρίας, όπως διατομικά που αποτελούνται από όμοια άτομα, αποτελούν «ανενεργές στο IR» ενώσεις.

Επομένως, η συχνότητα δόνησης επηρεάζεται άμεσα από το είδος των ατόμων, το είδος του δεσμού που δονείται και το περιβάλλον. Στον Πίνακας 2. 2 παρουσιάζονται οι βασικότερες χαρακτηριστικές ομάδες ατόμων και τη συχνότητα δόνησής τους [15].

Πολλές δονήσεις, ιδιαίτερα στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων, έχουν παραπλήσια ενέργεια ή μπορεί να συνδυάζονται με περιστροφικές κινήσεις, οπότε είναι αρκετά δύσκολη η διάκρισή μεταξύ τους. Δεν εμφανίζονται στο φάσμα σαν μία ξεκάθαρη κορυφή, αλλά ως μία ευρεία καμπύλη. Επιπλέον, η ένταση των κορυφών σχετίζεται με τη μεταβολή της διπολικής ροπής και μάλιστα, μεγαλύτερη μεταβολή οδηγεί στην εμφάνιση κορυφής υψηλότερης έντασης [14].

Από το φάσμα μπορούν να προσδιορισθούν οι λειτουργικές ομάδες της και να βγουν συμπεράσματα για τη δομή, ενώ η περιοχή από 1200 – 700 cm<sup>-1</sup> χρησιμεύει στην ταυτοποίηση της ένωσης. Επιπλέον, ο ποσοτικός προσδιορισμός της μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της εξίσωσης (2.14), ύστερα από ελαχιστοποίηση ορισμένων σφαλμάτων, όπως για παράδειγμα σφαλμάτων λόγω σκέδασης, φθορισμού ή διάλυσης [12].

Χαρακτηριστικές ομάδες ατόμων	Εύρος συχνοτήτων δόνησης (cm <sup>-1</sup> )	Τύπος δόνησης	
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. 2 Ορισμένες βασικές λειτουργικές ομάδες ατόμων με τη συχνότητα και τον τύπο δόνησης τους [15] .

# 2.2.3 Τα φασματοφωτόμετρα υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier

Για τη λήψη των φασμάτων υπέρυθρου κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούνται τα φασματοφωτόμετρα διασποράς ή τα φασματοφωτόμετρα με μετασχηματισμό Fourier. Τα βασικά μέρη και στα δύο είναι μία πηγή συνεχούς ακτινοβολίας, ένα μέσο που συμβάλλει στη μετατροπή της ακτινοβολίας στα μήκη κύματος και ένας ανιχνευτής.

Τα φασματοφωτόμετρα διασποράς απαρτίζονται από τα βασικά μέρη που αναφέρθηκαν παραπάνω, ενώ το μέσο είναι ένας μονοχρωμάτορας. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης, η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή διαχωρίζεται με τη βοήθεια κατόπτρων σε δύο επιμέρους δέσμες με τη μία να διαπερνά το δείγμα και την άλλη ένα δείγμα αναφοράς.

Στη συνέχεια, περιστρεφόμενα κάτοπτρα αναγκάζουν την ανάκλασή αυτών και την περιοδική διέλευσή τους, ώστε να πέσουν στο μονοχρωμάτορα. Τέλος, και πάλι με χρήση κατόπτρων οι συχνότητες οδηγούνται στον ανιχνευτή και λαμβάνεται το ηλεκτρικό σήμα [17].

Αναλυτικότερα, ως πηγή χρησιμοποιείται αδρανές στερεό, του οποίου η θέρμανση οδηγεί σε εκπομπή ακτινοβολίας, και για την επιθυμητή υπέρυθρη περιοχή παραδείγματα πηγών είναι λάμπα με νήμα Ni-Cr ή Nerst, δηλαδή μίγμα ZrO και άλλων οξειδίων σπάνιων γαιών. Τέλος, μία ακόμη ευρέως χρησιμοποιούμενη είναι λυχνία Globar που αποτελείται από καρβίδιο του πυριτίου. Ο ρόλος του μονοχρωμάτορα είναι ύστερα από ανάλυση των περιοχών τις ακτινοβολίας να επιλέξει την επιθυμητή περιοχή μηκών κύματος. Αποτελείται από σχισμές εισόδου και εξόδου, κάτοπτρα, περιστρεφόμενο πρίσμα και συγκεντρωτικό φακό. [12][17]

Οι συνήθεις ανιχνευτές είναι οι θερμικοί και οι φωτονικοί. Με τους θερμικούς να μετρούν μεταβολές της θερμότητας λόγω υπέρυθρης ακτινοβολίας και να αποκρίνονται γραμμικά σε ευρεία περιοχή συχνοτήτων. Ενώ οι φωτονικοί ανιχνευτές με ταχύτερη απόκριση παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία. Ανιχνεύουν τη διαφορά δυναμικού που προκύπτει και αλληλεπιδρώντας με την ακτινοβολία προχωρούν διέγερση των ηλεκτρονίων του υλικού τους [12].

Όσον αφορά τα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier (Εικόνα 2. 5) αποτελούνται από τρία μέρη. Η μόνη διαφορά εντοπίζεται στο μέσο μετατροπής της ακτινοβολίας σε μήκη κύματος με το συμβολόμετρο με συνηθέστερο το συμβολόμετρο Michelson.

Αρχικά, οι πηγές των οργάνων είναι οι όμοιες με αυτές που χρησιμοποιούνται στα φασματοφωτόμετρα διασποράς. Η πηγή εκπέμπει υπέρυθρη ακτινοβολία, η οποία φτάνει στο συμβολόμετρο Michelson (Εικόνα 2. 6). Το συμβολόμετρο διαθέτει τρία βασικά μέρη: το διαχωριστή δέσμης, το κινούμενο κάτοπτρο και το σταθερό κάτοπτρο. Τα δύο κάτοπτρα σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 90°. Η δέσμη της ακτινοβολίας συναντά το διαχωριστή και χωρίζεται σε δύο επιμέρους δέσμες. Καθεμία από τις δύο δέσμες οδηγούνται σε ένα κάτοπτρο. Στη συνέχεια ανακλώνται προς το διαχωριστή, διαγράφοντας η καθεμιά μία συγκεκριμένη απόσταση δημιουργώντας συμβολή.

Η δύο δέσμες μπορούν να συμβάλλουν, είτε ενισχυτικά, είτε καταστρεπτικά. Το είδος της συμβολής εξαρτάται από την απόσταση που διανύει η δέσμη που επιστρέφει από το κινούμενο κάτοπτρο, καθώς μόνο η απόσταση αυτής μεταβάλλεται. Όταν οι δύο δέσμες διανύουν ίση απόσταση από το διαχωριστή στο κάτοπτρο και πίσω, τότε συμβάλλουν ενισχυτικά. Όταν το κινούμενο κάτοπτρο μετακινείται κατά λ/4, σημαίνει

ότι η διαδρομή της αντίστοιχης δέσμης μεταβάλλεται κατά λ/2 και στο διαχωριστή συμβάλλουν καταστρεπτικά, εμφανίζοντας διαφορά φάσης 180°. Κατά την ενισχυτική και καταστρεπτική συμβολή, ο ανιχνευτής λαμβάνει τη μέγιστη και την ελάχιστη απόκριση, αντίστοιχα. Επομένως, βηματική και συνεχής μετακίνηση του κινούμενου κατόπτρου οδηγεί σε μία καταγραφόμενη ένταση που ακολουθεί ημιτονοειδή συνάρτηση και απουσία δείγματος υπολογίζεται η ένταση αναφοράς. [13]



Εικόνα 2. 5 Το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier. Αποτελείται από την πηγή, το συμβολόμετρο και τον ανιχνευτή [12].



Εικόνα 2. 6 Σχηματική αναπαράσταση του συμβολόμετρου Michelson. Στο σημείο Β βρίσκεται ο διαχωριστής δέσμης, ενώ τα M1 και M2 είναι τα δύο κάτοπτρα. Στο σημείο Α υπάρχει το δείγμα που δέχεται την επανασυνδυαζόμενη δέσμη [12].

Η δέσμη που προκύπτει από τη συμβολή διέρχεται μέσα από το δείγμα και μέρος της απορροφάται επιλεκτικά, με αποτέλεσμα να προκύπτει μείωση στην έντασή της. Έτσι, ο ανιχνευτής καταγράφει τη μείωση αυτή και παράγει ένα γράφημα έντασης συναρτήσει του χρόνου. Η δύο κύριοι ανιχνευτές των οργάνων είναι ο DTGS και ο MCT. Ο πρώτος αποτελείται από δευτεριωμένη θειική τριγλυκίνη και καταγράφει θερμοκρασιακές μεταβολές, ενώ ο MCT αποτελείται από τελλουρίδιο καδμίου υδραργύρου και πρόκειται για έναν φωτονικό ανιχνευτή [18].

Το γράφημα που λαμβάνεται από τον ανιχνευτή μετατρέπεται συναρτήσει της συχνότητας με τη βοήθεια του μετασχηματισμού Fourier και λαμβάνεται προς περαιτέρω ανάλυση [15]. Συγκεκριμένα, για το μετασχηματισμό αυτό χρησιμοποιείται η σχέση:

$$I(\delta) = 0.5 \cdot H(\bar{v}) \cdot I(\bar{v}) \cdot \cos(2\pi\bar{v}\delta)$$
(2.15)

όπου

$$\delta = 2ut$$

με το δ να αποτελεί τη διαφορά της οπτικής διαδρομής των δύο κατόπτρων, u είναι η σταθερά ταχύτητας και t ο χρόνος. Με  $\overline{v}$  συμβολίζεται η συχνότητα σε κυματάριθμους. Επιπλέον, I είναι η ένταση, ενώ Η ένας συντελεστής διόρθωσης που εξαρτάται από τη συχνότητα και σχετίζεται με το εκάστοτε όργανο.

Τα φασματοφωτόμετρα με μετασχηματισμό Fourier πλεονεκτούν έναντι των συμβατικών φασματοφωτόμετρων και τα πλεονεκτήματά τους οφείλονται, τόσο στην ύπαρξη του συμβολόμετρου, όσο και στο μετασχηματισμό Fourier που πραγματοποιείται πριν την καταγραφή του σήματος [12],[15],[17]. Αρχικά, χαρακτηρίζονται από μεγάλη ευαισθησία, δηλαδή από υψηλότερο λόγο S/N και αυτό γιατί διαθέτουν κυκλικό άνοιγμα και όχι σχισμή που συμβάλλει στη διέλευση δέσμης μεγάλης έκτασης. Επιπροσθέτως, ο χρόνος σάρωσης είναι μικρός και συγκεκριμένα της τάξης του δευτερολέπτου, καθώς καταγράφονται όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα.

Τα όργανα αυτά χαρακτηρίζονται από μεγάλη διακριτική ικανότητα και ακρίβεια, η οποία οφείλεται στην ύπαρξη ενός laser αναφορά (συνήθως He-Ne) που χρησιμοποιείται για βαθμονόμηση. Επιπλέον, το καταγραφόμενο σήμα που παρέχουν είναι απαλλαγμένο από τον εξωτερικό φωτισμό και φαινόμενα που συμβαίνουν στο εσωτερικό, όπως η φωταύγεια, λόγω κατάλληλης διαμόρφωσης των συχνοτήτων. Σε συνδυασμό με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή, αποτελεί μία απλή διάταξη και μπορεί να γίνει ένα πολύ ισχυρό εργαλείο λήψης και επεξεργασίας δεδομένων.

Τα φασματοφωτόμετρα με μετασχηματισμό Fourier μέσω της προσαρμογής κατάλληλου εξαρτήματος παρέχουν δυνατότητα λήψης φασμάτων για υγρά και αδιαφανή υλικά χωρίς ιδιαίτερη επεξεργασία. Η μέθοδος ονομάζεται Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR) [12], λόγω της ολικής ανάκλασης που μπορεί να υποστεί μία δέσμη κατά τη διέλευση από μέσο υψηλότερου δείκτη διάθλασης σε ένα χαμηλότερου. Κατά τη λήψη του φάσματος, το δείγμα τοποθετείται πάνω σε κρύσταλλο, που μπορεί να αποτελείται από γερμάνιο, σεληνιούχο ψευδάργυρο ή να είναι διαμάντι. Η δέσμη υπέρυθρου προσπίπτει από τη μία πλευρά του κρυστάλλου και ανακλάται εντός αυτού. Η γωνία πρόσπτωσης επηρεάζει, τόσο τον αριθμό των ανακλάσεων στο εσωτερικό του κρυστάλλου, όσο και το βάθος διείσδυσης. Επομένως, όταν κατά την ανάκλαση συναντήσει το δείγμα στη διεπιφάνεια με τον κρύσταλλο, διεισδύει στο εσωτερικό του

και η έντασή της μειώνεται λόγω απορρόφησης από το δείγμα συγκεκριμένων συχνοτήτων. Η ένταση αυτή θα καταγραφεί και θα προκύψει το επιθυμητό φάσμα.

Τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier θεωρούνται ιδανικά, καθώς παρέχουν δυνατότητα μελέτης και χαρακτηρισμού ενώσεων σε διάφορες φυσικές καταστάσεις εύκολα και με ακρίβεια [13].

#### 2.3 Φασματοσκοπία Απορρόφησης στο Ορατό Υπεριώδες

Η φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού (UV – Vis) είναι μία από τις χρησιμότερες ενόργανες τεχνικές ανάλυσης ανήκει στις φασματοφωτομετρικές τεχνικές, οι οποίες βασίζονται στην αλληλεπίδραση μεταξύ της ύλης και της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή του υπεριώδους (Ultra Violet, UV) και του ορατού (Visible, Vis) τμήματος του φάσματος είναι αποτέλεσμα ενεργειακών μεταβολών στην ηλεκτρονιακή δομή των μορίων. Συγκεκριμένα, στη φασματοσκοπία UV – Vis, τα εξωτερικά ηλεκτρόνια είναι αυτά που, με τη μετάβασή τους από ένα τροχιακό σε κάποιο άλλο, προκαλούν απορρόφηση ενέργειας, η οποία είναι κβαντισμένη. Οι αλλαγές της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας του μορίου μιας χημικής ένωσης, προκαλούν μεταβολές της διπολικής του ροπής, η οποίες είναι υπεύθυνες για την αλληλεπίδρασή του με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία [19].

Η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι αντιστρόφως ανάλογη με το μήκος κύματός της, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{h} \cdot \mathbf{c}}{\lambda} = \mathbf{h} \cdot \mathbf{v} \tag{2.16}$$

όπου λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, ν η συχνότητά της, c η ταχύτητα του φωτός στο κενό και h η σταθερά του Planck. Συνεπώς γίνεται αντιληπτό πως, ακτινοβολίες με μικρό μήκος κύματος έχουν μεγαλύτερη ενέργεια σε σχέση με ακτινοβολίες με μεγαλύτερο μήκος κύματος, ενώ οι ακτινοβολίες με μεγαλύτερη συχνότητα, χαρακτηρίζονται και από μεγαλύτερη ενέργεια [20].

Στις φασματοσκοπικές τεχνικές UV – Vis, οι θέσεις των ταινιών απορρόφησης δίνονται ως μήκος κύματος στο σημείο της μέγιστης απορρόφησης,  $\lambda_{max}$ , είτε σε μονάδες Angstrom (1 Å = 10<sup>-10</sup> m), είτε σε νανόμετρα (1 nm = 10<sup>-9</sup> m). Αυτό το μήκος κύματος χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό μίας ουσίας.

Το φάσμα χωρίζεται, για πρακτικούς λόγους, σε τρεις περιοχές, στην ορατή περιοχή (Vis), με μήκος κύματος από 400 έως 750 nm, στην κυρίως υπεριώδη περιοχή (near UV), με μήκος κύματος μεταξύ 200 και 400 nm, και στην άπω υπεριώδη περιοχή, με μήκος κύματος κάτω των 200 nm. Η τελευταία είναι περιοχή απορρόφησης του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και τα φάσματα είναι δυνατόν να ληφθούν μόνο με τη χρήση αντλίας κενού και κατάλληλων οπτικών [19].



Εικόνα 2. 7 Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Φαίνεται, σε μεγέθυνση, η μικρή περιοχή του φάσματος που αντιστοιχεί στο ορατό φως.

Όταν μία ουσία απορροφά ακτινοβολία με μήκος κύματος μέσα στο ορατό φως, τότε αυτό που παρατηρείται ως χρώμα της ουσίας είναι το συμπληρωματικό χρώμα του ορατού φωτός, το οποίο δεν απορροφάται και ανακλάται. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας μίας ουσίας σε ένα διάλυμα είναι ανάλογη της συγκέντρωσής της και περιγράφεται από την εξίσωση του νόμου Lambert – Beer:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$
 (2.17)

όπου Α είναι η απορρόφηση της ακτινοβολίας, Τ είναι η διαπερατότητα,  $I_0$  και Ι είναι η ισχύς της προσπίπτουσας και εξερχόμενης ακτινοβολίας αντίστοιχα, ε είναι ο συντελεστής απόσβεσης, c η συγκέντρωση του διαλύματος και l είναι το μήκος διαδρομής της ακτινοβολίας εντός του διαλύματος [21].

Ο νόμος Lambert – Beer δεν ισχύει πάντα, αλλά μπορεί να εφαρμοστεί μόνο όταν ισχύουν κάποιες προϋποθέσεις. Αρχικά, θα πρέπει ο μόνος μηχανισμός αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τη διαλυμένη ουσία να είναι η απορρόφηση. Επιπλέον, η προσπίπτουσα ακτινοβολία πρέπει να είναι μονοχρωματική και η απορρόφηση να γίνεται σε έναν όγκο διαλύματος ομοιόμορφης διατομής.

Σε πολλές όμως περιπτώσεις, παρατηρείται απόκλιση από τη γραμμική σχέση μεταξύ απορρόφησης και συγκέντρωσης, οι οποίες περιορίζουν τη δυναμική περιοχή συγκεντρώσεων όπου μπορεί να εφαρμοστεί ο νόμος του Beer. Ο νόμος του Beer δεν

ισχύει για πυκνά διαλύματα, με συγκέντρωση μεγαλύτερη από 0.01 M, διότι σε αυτά οι αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων που απορροφούν γίνονται τόσο μικρές, ώστε καθένα από αυτά να επηρεάζει την κατανομή φορτίου στα γειτονικά σωματίδια. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, να επηρεάζεται η ικανότητά τους να απορροφούν ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος. Επίσης, σε πυκνά διαλύματα, δεν παραμένει σταθερή και η μοριακή απορροφητικότητα ε.

Ανάλογα με τα ηλεκτρόνια και τις μεταβάσεις του στα διάφορα ενεργειακά επίπεδα, υπάρχουν διαφορές στο φάσμα UV – Vis. Στα περισσότερα οργανικά μόρια, τα ηλεκτρόνια κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες, τα σ-ηλεκτρόνια, τα π-ηλεκτρόνια και τα n-ηλεκτρόνια ή αλλιώς μη-δεσμικά, τα οποία δε συμμετέχουν σε δεσμούς και συγκρατούνται ασθενέστερα, με αποτέλεσμα να μπορούν να υποστούν μεταβάσεις. Τα σ-ηλεκτρόνια είναι πιο σταθερά, προσκολλημένα στους πυρήνες και απαιτείται μεγάλο ποσό ενέργειας για την μετάβασή τους σε άλλα ενεργειακά επίπεδα. Σε αντίθεση με τα σ-ηλεκτρόνια, τα π- και n-ηλεκτρόνια απαιτούν μικρότερη ενέργεια για μία τέτοια μετάβαση και με τα δεύτερα να απαιτούν συνήθως τη μικρότερη ενέργεια.

Η ποσότητα της ενέργειας που απαιτείται για τη διέγερση των ηλεκτρονίων ανταποκρίνεται στην εμφάνιση απορροφήσεων στην περιοχή UV και Vis. Επομένως, οι γενικοί κανόνες για τις ηλεκτρονιακές μεταβάσεις είναι ότι η μετάβαση από ένα δεσμικό σ-ηλεκτρόνιο σε ένα μη δεσμικό σ-ηλεκτρόνιο, σ  $\rightarrow$  σ\*, απαιτεί ενέργεια της οποίας το μήκος κύματος ανήκει στην άπω υπεριώδη περιοχή, οι μεταβάσεις π  $\rightarrow$  π\* και n  $\rightarrow$  n\* εμφανίζονται στη διαχωριστική γραμμή της άπω UV και κυρίως UV και, τέλος, η μετάβαση n  $\rightarrow$  π\* στην υπεριώδη και ορατή περιοχή.



Εικόνα 2. 8 Ηλεκτρονιακές μεταβάσεις στη UV-Vis φασματοσκοπία

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 2. 8, οι πιο ενδιαφέρουσες απορροφήσεις είναι για μεταβάσεις  $n \to \sigma^*$ ,  $\pi \to \pi^*$  και  $n \to \pi^*$ . Επιπλέον, οι μεταβάσεις  $\sigma \to \sigma^*$  εμφανίζουν απορροφήσεις στην άπω UV περιοχή, οι οποίες είναι μικρής πρακτικής σημασίας από αναλυτικής πλευράς. Τέλος, η εισαγωγή ομάδας που περιέχει μη-δεσμικά ηλεκτρόνια

επιτρέπει επιπλέον τη μετάβαση n  $\rightarrow$  σ\*, με αποτέλεσμα να αυξηθεί το μήκος κύματος της μετάβασης σ  $\rightarrow$  σ\* [22].

Παρά το γεγονός πως οι απορροφήσεις της υπεριώδους ακτινοβολίας προκαλούνται από τη διέγερση των ηλεκτρονίων από τη θεμελιώδη σε διεγερμένες καταστάσεις, σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που απορροφάται διαδραματίζουν και οι πυρήνες, οι οποίοι συγκρατούν τα ηλεκτρόνια των δεσμών. Η ποσότητα της ενέργειας μίας μετάβασης καθώς και το μήκος κύματος της απορροφώμενης ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστικές ιδιότητες των ατόμων μιας ομάδας και όχι των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στους δεσμούς. Η ομάδα των ατόμων που συμβάλλει σε μία τέτοια απορρόφηση ονομάζεται χρωμοφόρος ομάδα. Αλλαγές στη δομή των ατόμων της χρωμοφόρου ομάδας προκαλούν μεταβολή της ενέργειας που απορροφάται και συνεπώς και της έντασης της απορρόφησης. Μπορούν να εφαρμοστούν κάποιοι απλοί κανόνες, χρησιμοποιώντας μία μεγάλη ποικιλία πειραματικών φασμάτων, έτσι ώστε να προβλεφθούν οι μεταβολές στην απορρόφηση από τις αλλαγές των ατόμων [23].

Στον Πίνακας 2. 3 φαίνονται οι απορροφήσεις των πιο συνηθισμένων χρωμοφόρων ομάδων.

Χρωμοφόρος	Μετάβαση	$\lambda_{max} \left( nm \right)$	Χρωμοφόρος	Μετάβαση	$\lambda_{max} \left( nm \right)$
Ομάδα			Ομάδα		
R – OH	$n \to \sigma^*$	180	$R - NO_2$	$n \to \pi^*$	271
R - O - R	$n \to \sigma^*$	180	R – CHO	$\pi \rightarrow \pi^*$	190
$R - NH_2$	$n \to \sigma^*$	190	R – CHO	$n \to \pi^*$	290
R – SH	$n \to \sigma^*$	210	$R_2C = O$	$\pi \to \pi^*$	180
$R_2C = CR_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	$R_2C = 0$	$n \to \pi^*$	280
$R - C \equiv C - R$	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	RCOOH	$n \to \pi^*$	205
$R - C \equiv N$	$n \to \pi^*$	160	RCOOR'	$n \to \pi^*$	205
$R-N \equiv N-R$	$n \to \pi^*$	340	RCONH <sub>2</sub>	$n \to \pi^*$	210

Πίνακας 2. 3 Απορροφήσεις απλών απομονωμένων χρωμοφόρων ομάδων [11].

Τέλος, επίδραση στο μήκος κύματος της απορρόφησης υπάρχει και από το διαλύτη. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος λήψης φασμάτων UV – Vis είναι η παρασκευή διαλύματος της μελετώμενης ουσίας σε κατάλληλο διαλύτη, ο οποίος δεν απορροφά στην ίδια θέση με την ουσία. Ωστόσο, η παρουσία του διαλύτη επηρεάζει ελαφρά τη θέση της μέγιστης απορρόφησης. Σύμφωνα με την αρχή Franck – Condon, μία ηλεκτρονιακή μετάβαση γίνεται τόσο γρήγορα, ώστε η ενδοατομική απόσταση σε ένα μόριο να παραμένει σχεδόν σταθερή κατά τη διάρκεια της μετάβασης. Μπορούν, όμως, τα ηλεκτρόνια της διαλυμένης ουσίας και του διαλύτη να αναδιοργανωθούν, με αποτέλεσμα να υπάρχουν περισσότερες μεταβάσεις, οι οποίες είναι δυνατόν να είναι πιο πολικές από τη θεμελιώδη. Συνεπώς, είναι δυνατόν να υπάρξει, είτε μετατόπιση του μήκους κύματος μέγιστης απορρόφησης σε μεγαλύτερές τιμές και είναι γνωστή ως ερυθρή μετατόπιση (red shift), είτε μετατόπιση του  $\lambda_{max}$  σε μικρότερα μήκη κύματος, η οποία ονομάζεται κυανή μετατόπιση (blue shift) [[24], [25].

Με τη φασματοσκοπία UV – Vis επιτυγχάνεται, τόσο ποιοτική ανάλυση του μελετώμενου συστήματος με βάση το φάσμα απορρόφησης, εφόσον τα φάσματα παρέχουν πληροφορίες για ορισμένες μόνο ομάδες και δεν χαρακτηρίζουν το μόριο ως σύνολο, όσο και ποσοτική ανάλυση σύμφωνα με την απορρόφηση του δείγματος, συνήθως στο  $\lambda_{max}$ , με βάση των νόμο Lambert – Beer και τη χρήση πρότυπων διαλυμάτων. [11]

#### 2.4 Φασματοσκοπία Αποκατάστασης Υπερήχων

Οι όροι χημική ή κινητική αποκατάσταση είναι στενά συνδεδεμένες με τη μελέτη ταχέων αντιδράσεων. Ο όρος χημική αποκατάσταση χρησιμοποιείται για να περιγράψει την επαναφορά ενός συστήματος στη θερμική του ισορροπία μετά την εφαρμογή μίας περιοδικής διαταραχής. Ο απαιτούμενος χρόνος για αυτή την επαναφορά ονομάζεται χρόνος αποκατάστασης. Η μέτρηση αυτού του χρόνου καθώς και η μέτρηση της διαδικασίας σε συνάρτηση με τον χρόνο αποκατάστασης παρέχουν μία πληθώρα πληροφοριών σχετικά με την κινητική του υπό μελέτη συστήματος [[12],[26]. Λόγω της δυνατότητάς τους να μελετούν, τόσο ταχείες αντιδράσεις, της τάξης των με ή και γρηγορότερες, όσο και βραδύτερων αντιδράσεων, οι τεχνικές αποκατάστασης παρουσιάζουν μεγάλη επιτυχία για τη μελέτη διάφορων χημικών συστημάτων.

Υπάρχουν δύο τύποι πειραματικών προσεγγίσεων για τη μελέτη της χημικής αποκατάστασης ενός συστήματος. Η πρώτη προσέγγιση αναφέρεται στην απλή διαταραχή ενός χημικού συστήματος, το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία με τη διαταραχή να επιτυγχάνεται με μεταβολή μίας εξωτερικής μεταβλητής του χημικού συστήματος, όπως η θερμοκρασία, η πίεση ή η συγκέντρωση. Σε αυτή την περίπτωση, ο χρόνος αποκατάστασης προσδιορίζεται με τη μέτρηση του ρυθμού μεταβολής της συγκέντρωσης ακριβώς μετά την εφαρμογή της διαταραχής. Αυτές οι προσεγγίσεις είναι γνωστές ως transient methods, jump methods.

Η δεύτερη προσέγγιση περιλαμβάνει την περιοδική διαταραχή ενός χημικού συστήματος, όπως για παράδειγμα την επιβολή ενός ηχητικού κύματος, η οποία προκαλεί διακυμάνσεις, τόσο στη θερμοκρασία, όσο και στην πίεση του διαλύματος. Η σχέση μεταξύ της διαταραχής αυτής και του χημικού συστήματος οδηγεί σε περιοδική μετατόπιση του σημείου της χημικής ισορροπίας με καθυστέρηση φάσης. Η καθυστέρηση φάσης είναι ανάλογη της σχέσης μεταξύ του χρόνου αποκατάστασης τ και της συχνότητας της περιοδικής διαταραχής f. Οι τεχνικές αυτές είναι γνωστές ως στατικές μέθοδοι (stationary methods) [[12], [26], [11].

Οι τεχνικές φασματοσκοπίας υπερήχων ανήκουν στη δεύτερη κατηγορία και είναι μία από της παλαιότερες τεχνικές μελέτης χημικών συστημάτων. Πρόκειται για μηκαταστροφικές μεθόδους που χρησιμοποιούν ως μέσο ανίχνευσης τα υπερηχητικά κύματα και στοχεύουν στον προσδιορισμό της ταχύτητας και της απόσβεσης του ηχητικού κύματος, που συμβάλλουν στον προσδιορισμό διάφορων παραμέτρων, με σημαντικότερη αυτή του χρόνου αποκατάστασης [[26], [13], [27].

Μια βασική διαφορά των τεχνικών υπερήχων το εύρος συχνοτήτων στο οποίο μπορεί να είναι ακριβής η κάθε τεχνική και μπορεί να αποδώσει πληροφορίες για το υπό μελέτη σύστημα. Το εύρος συχνοτήτων που καλύπτουν συνολικά οι τεχνικές υπερήχων κυμαίνεται από τα 10 kHz έως περίπου τα 10 GHz, παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα να μετρηθούν χρόνοι αποκατάστασης από τα 10 ms έως τα 10 ns [28]. Αυτό το μεγάλο εύρος συχνοτήτων και η δυνατότητα μέτρησης πολύ ταχέων χρόνων αποκατάστασης έχουν καταστήσει τις τεχνικές αυτές ως τη δεύτερη πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδο μέτρησης χρόνων αποκατάστασης [26], [27].

Οι διαδικασίες που μπορούν να μελετηθούν με αυτές τις τεχνικές είναι οι ενδομοριακές και διαμοριακές αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων, οι διαμορφωτικές αλλαγές και οι αντιδράσεις σχηματισμού συμπλόκων και υπερδομών [12], [26], [27].

#### 2.4.1 Ιδιότητες Υπερηχητικών Κυμάτων

Τα ηχητικά κύματα, που ανήκουν στην κατηγορία των μηχανικών κυμάτων, παράγονται από σώματα που ταλαντώνονται. Ως μηχανικά κύματα, δε μεταφέρουν μάζα, αλλά μηχανική ενέργεια. Τα ηχητικά κύματα είναι ένα είδος διαμηκών κυμάτων, δηλαδή όταν ένα σύστημα υποβάλλεται σε μία διαταραχή, τα μόρια μέσα στο σύστημα κινούνται προς την ίδια διεύθυνση με τη διάδοση του κύματος, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πυκνώματα και αραιώματα. Σε ένα ομογενές μέσο, η μεταφορά ενέργειας μέσω ελαστικών κυμάτων χαρακτηρίζεται από ταλαντώσεις σταθερού πλάτους που διαδίδονται με σταθερή ταχύτητα [29]. Επομένως, η ταχύτητα διάδοσης κάθε ελαστικού κύματος καθορίζεται από τη σχέση:

$$\mathbf{c} = \lambda \cdot \mathbf{f} \tag{2.18}$$

όπου λ είναι το μήκος κύματος, δηλαδή η απόσταση που διανύει το κύμα σε μία πλήρη ταλάντωση, και f είναι η συχνότητα, δηλαδή ο αριθμός των πλήρων ταλαντώσεων που εκτελούνται από ένα υλικό σημείο στη μονάδα του χρόνου.

Υπάρχουν και πρόσθετα χαρακτηριστικά που περιγράφουν ένα ελαστικό κύμα, όπως το πλάτος ή εύρος κύματος (Α), που περιγράφει τη μέγιστη και την ελάχιστη τιμή της διαταραχής, και η περίοδος (Τ), που αντιστοιχεί με το αντίστροφο της συχνότητας. Τα χαρακτηριστικά αυτά παρουσιάζονται παρακάτω στην Εικόνα 2.9 Τα ηχητικά κύματα ταξινομούνται σε τρεις διακριτές κατηγορίες με βάση τη συχνότητά τους: την υποηχητική περιοχή, για εύρος συχνοτήτων κάτω από τα 16 Hz, την ακουστική περιοχή, που καλύπτει συχνότητες από 16 Hz έως 20 kHz, οι οποίες ανιχνεύονται από το ανθρώπινο αυτί, και την υπερηχητική περιοχή, το οποίο περιλαμβάνει συχνότητες άνω των 20 kHz.

Για τη διάδοση των ηχητικών κυμάτων απαραίτητη είναι η ύπαρξη κάποιου υλικού μέσου, καθώς ο ήχος δε διαδίδεται στο κενό. Αυτό το μέσο είναι δυνατό να βρίσκεται σε οποιαδήποτε κατάσταση της ύλης, στερεό, υγρό, αέριο ή πλάσμα. Όταν προκαλείται διαταραχή στο μέσο, τότε τα μόρια του μέσου ασκούν δυνάμεις στα γειτονικά τους μόρια, εκτρέποντάς τα έτσι από τη θέση ισορροπίας τους. Με αυτό τον τρόπο, η διαταραχή διαδίδεται στο υλικό μέσο. Ανάλογα με τη διεύθυνση διάδοσης, τον τρόπο με τον οποίο διαταράσσουν το μέσο, καθώς και τα υλικά μέσα στα οποία είναι δυνατόν να διαδοθούν, τα ηχητικά κύματα διακρίνονται σε εγκάρσια και διαμήκη.



Εικόνα 2.9 Γραφική απεικόνιση των χαρακτηριστικών μεγεθών που περιγράφουν ένα αρμονικό κύμα.

Τα εγκάρσια ή διατμητικά (shear) κύματα δημιουργούνται όταν η διεύθυνση ταλάντωσης των μορίων του μέσου είναι κάθετη στη διεύθυνση διάδοσης του κύματος. Ένα παράδειγμα, για την κατανόηση του τρόπου διάδοσης των εγκάρσιων κυμάτων, μπορεί να θεωρηθεί ένα σκοινί με το ένα άκρο του στερεωμένο σε μια επιφάνεια και το άλλο άκρο του ελαφρώς τεντωμένο. Κατά τη διαταραχή του ελεύθερου άκρου του από μία ταλαντευόμενη πηγή, σχηματίζονται κατά μήκος του μέγιστα, τα οποία ονομάζονται «όρη», και ελάχιστα, τα οποία ονομάζονται «κοιλάδες», που διαδίδονται με ταχύτητα εξαρτώμενη από τις ιδιότητες του υλικού.



Εικόνα 2. 10 Περιγραφή διάδοσης της κίνησης ενός σκοινιού με την εφαρμογή δύναμης κάθετης στον άζονά του.

Για τη διάδοση αυτών των κυμάτων, είναι απαραίτητη η ύπαρξη ισχυρών ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων του μέσου. Αυτό επιτρέπει σε ένα σωματίδιο να έλκεται και να συμπαρασύρει τα γειτονικά του μόρια κατά τη διάρκεια μίας ταλάντωσης. Κατά συνέπεια, η διάδοση των εγκάρσιων κυμάτων είναι δυνατή σε στερεά μέσα ή σε υγρά με πολύ μεγάλο ιξώδες. Αυτός ο περιορισμός προκύπτει λόγω της παρουσίας ασθενέστερων δεσμών σε αέρια και υγρά σώματα χαμηλού ιξώδους [30].

Η δεύτερη κατηγορία των ηχητικών κυμάτων, τα διαμήκη (longitudinal) κύματα, δημιουργούνται όταν η διεύθυνση ταλάντωσης των μορίων του υλικού μέσου είναι η ίδια με τη διεύθυνση διάδοσης του κύματος. Κατά τη διάδοση ενός διαμήκους κύματος, παρατηρούνται στο μέσο διαδοχικά πυκνώματα και αραιώματα, τα οποία είναι αποτέλεσμα της περιοδικής μεταβολής του όγκου του ελαστικού μέσου. Για την καλύτερη κατανόηση της διάδοσης αυτών των κυμάτων, μπορεί να θεωρηθεί ως παράδειγμα ένα ελατήριο με στερεωμένο το ένα άκρο του. Όταν ασκείται δύναμη στο ελεύθερο άκρο του ελατηρίου στην ίδια διεύθυνση με τον άξονά του, προκαλείται μία αρμονική ταλάντωση, η οποία διαδίδεται σε όλο το μήκος του ελατηρίου. Κατά συνέπεια, τα διαδοχικά πυκνώματα και αραιώματα, που δημιουργούνται, να κινούνται παράλληλα στον άξονα του ελατηρίου. Σε αντίθεση με τα εγκάρσια, τα διαμήκη δεν παρουσιάζουν περιορισμό στη φυσική κατάσταση του μέσου διάδοσης.



Εικόνα 2. 11 Περιγραφή ταλάντωσης ελατηρίου μετά την εφαρμογή μιας δύναμης παράλληλης στον άξονά του

Τα δύο αυτά είδη κυμάτων, τα εγκάρσια και τα διαμήκη, αποτελούν τις πιο διαδεδομένες μορφές κυμάτων που χρησιμοποιούνται στις μελέτες με υπερήχους. Ωστόσο, κατά την πρόσπτωση ενός ηχητικού κύματος στη διεπιφάνεια δύο υλικών μέσων, παρατηρείται μετάδοση κυμάτων διαφορετικής μορφής. Τέτοια κύματα είναι τα επιφανειακά κύματα (surface waves), τα κύματα Rayleigh, τα κύματα πλακών (plate waves) και κύματα Lamb, τα οποία χρησιμοποιούνται εξίσου στους υπερήχους [31], [32].

Τα επιφανειακά κύματα διαδίδονται κυρίως στην επιφάνεια των στερεών και μέχρι ένα πεπερασμένο βάθος μέσα στο υπό εξέταση υλικό, λόγω τόσο της διαμήκους, όσο και της εγκάρσιας ταλάντωσης. Αυτά τα κύματα ανήκουν στις μη-καταστροφικές μεθόδους και χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση επιφανειακών φθορών, οι οποίες δεν μπορούν να ανιχνευθούν με άλλες τεχνικές [31].

Τα κύματα πλακών είναι παρόμοια με τα επιφανειακά κύματα, με κύρια διαφορά τη διάδοσή τους σε όλο το βάθος των στερεών μέσων, ως αποτέλεσμα των διαφορετικών δονήσεων των μορίων του μέσου. Οι κύριες δονήσεις που παρατηρούνται κατά τη διάδοση αυτών των κυμάτων, είναι οι συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις. Ακόμα μία ιδιότητα των κυμάτων πλακών είναι η διάδοσή τους και σε ελαστικά στερεά μικρού βάθους, όπως για παράδειγμα σε ελάσματα και σε λεπτές σωληνώσεις [[33].

#### 2.4.2 Παραγωγή Υπερηχητικών Κυμάτων

Η φασματοσκοπία υπερήχων χρησιμοποιεί διαφορετικές διατάξεις μετατροπέων για την παραγωγή υπερηχητικών κυμάτων. Αυτές οι διατάξεις περιλαμβάνουν μηχανικές μεθόδους, το φαινόμενο της μαγνητοσυστολής και το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο. Αρχικά, οι μηχανικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υπερηχητικών κυμάτων χαμηλών συχνοτήτων, χαμηλής διακριτικής

ικανότητας και ευαισθησίας. Για αυτό το λόγο, η χρήση αυτών των μεθόδων είναι περιορισμένη.

Υπάρχουν ορισμένα υλικά στα οποία εμφανίζεται το φαινόμενο της μαγνητοσυστολής. Τα υλικά αυτά έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν τη μηχανική ενέργεια σε μαγνητική και το αντίστροφο. Συγκεκριμένα, όταν ένα τέτοιο υλικό μαγνητιστεί, αλλάζει τις διαστάσεις του, με αποτέλεσμα να δημιουργείται πίεση στο σημείο επαφής του μετατροπέα και του υπό εξέταση υλικού. Με αντίστροφο τρόπο, όταν δημιουργείται πίεση στην επιφάνεια ενός μετατροπέα, αλλάζει η μαγνητική του κατάσταση. Οι μετατροπείς που λειτουργούν με το φαινόμενο της μαγνητοσυστολής μπορούν να παράγουν ηχητικά κύματα υψηλής ενέργειας, τα οποία δεν ξεπερνούν τα 100 kHz, και χρησιμοποιούνται, κυρίως, σε δείγματα που παρουσιάζουν μεγάλο βαθμό απορρόφησης και εξασθένησης του σήματος [[34]].

Η τελευταία και πιο διαδεδομένη κατηγορία μετατροπέων για την παραγωγή ακουστικών κυμάτων είναι οι μετατροπείς που βασίζονται στο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο. Οι μετατροπείς αυτοί είναι υλικά τα οποία, όταν δεχθούν πίεση, έχουν την ιδιότητα να εμφανίζουν στην επιφάνειά τους ηλεκτρικά φορτία. Η διαδικασία αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί και αντίστροφα. Δηλαδή, όταν εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο σε έναν τέτοιο μετατροπέα, τα πολωμένα ιόντα ευθυγραμμίζονται στη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου παραμορφώνοντας, έτσι, το υλικό. Συνεπώς, το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο οδηγεί, αρχικά, στη μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε μηχανική (πομπός) και, στη συνέχεια στη μετατροπή της μηχανικής ενέργειας σε ηλεκτρική (δέκτης).

Για την κατασκευή τέτοιων υλικών, χρησιμοποιούνται, είτε φυσικοί κρύσταλλοι, είτε τεχνητά πολωμένα κεραμικά. Στα φυσικά υλικά ανήκουν ο κρύσταλλος χαλαζία και ο τουρμαλίνης, και τα δύο γνωστά για την εξαιρετική τους χημική, ηλεκτρική και θερμική σταθερότητα καθώς και υψηλή τους ανθεκτικότητα [35]. Από την άλλη πλευρά, στα τεχνητά υλικά περιλαμβάνται τα σιδηροηλεκτρικά υλικά, τα οποία αποκτούν πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες μέσω κατάλληλης επεξεργασίας πόλωσης, με πιο συνήθη το τιτανικό βάριο και το ζιρκονικοτιτανικό μόλυβδο. Αυτά τα υλικά, λόγω της καλύτερης απόδοσής τους στη μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε μηχανική και αντίστροφα, αντικαθιστούν όλο και περισσότερο τους φυσικούς κρυστάλλους χαλαζία [35].

Γενικά, οι πιεζοηλεκτρικοί μετατροπείς, ανεξάρτητα από τον τρόπο κατασκευής τους, παρουσιάζουν τεράστια πλεονεκτήματα έναντι των άλλων μεθόδων παραγωγής υπερήχων. Στα πλεονεκτήματα αυτά ανήκουν η μεγάλη ευαισθησία, η υψηλή απόδοση ηλεκτρομηχανικής μετατροπής ενέργειας και η αντοχή τους σε περιπτώσεις που τα υπό εξέταση υλικά μελετώνται σε υψηλές θερμοκρασίας [35]. Σχετικά με την κατασκευή τους, εκτός από τον πιεζοηλεκτρικό κρύσταλλο, σημαντικό ρόλο έχουν και τα υπόλοιπα μέρη που τον απαρτίζουν. Για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης του κρυστάλλου, πρωταρχικής σημασίας είναι η σωστή επιλογή των υλικών κατασκευής, τόσο του εσωτερικού και εξωτερικού προστατευτικού, όσο και των στρωμάτων υποστήριξης και

προσαρμογής. Μια συνήθης διάταξη ενός πιεζοηλεκτρικού μετατροπέα φαίνεται στην Εικόνα 2. 12.



Εικόνα 2. 12 Τυπική διάταξη πιεζοηλεκτρικού μετατροπέα.

Το ενεργό στοιχείο είναι μία πλάκα ενός πιεζοηλεκτρικού υλικού, η οποία είναι συνδεδεμένη με τα ηλεκτρόδια, μέσω των οποίων εφαρμόζεται κάποιο ηλεκτρικό πεδίο. Αυτό έχει ως συνέπεια, τη μηχανική παραμόρφωση της πλάκας, αλλάζοντας τις διαστάσεις του κρυστάλλου, με αποτέλεσμα την παραγωγή ηχητικού κύματος. Το βασικό χαρακτηριστικό του ενεργού στοιχείου είναι ότι η συχνότητα εκπομπής των υπερηχητικών κυμάτων είναι αντιστρόφως ανάλογη του πάχους του, σύμφωνα με τη σχέση:

$$z = \frac{c}{2f}$$
(2.19)

όπου z είναι το πάχος του κρυστάλλου, c η ταχύτητα διάδοσης του κύματος και f η συχνότητά του.

Εκτός από το ενεργό στοιχείο, σημαντικό ρόλο έχει και το προστατευτικό υλικό (wear material) ή στρώμα προσαρμογής (matching layer), με βασική λειτουργία τη προστασία του ευαίσθητου ενεργού στοιχείου από τυχόν φθορές. Επιπλέον, επιτυγχάνει τη μείωση των ανεπιθύμητων ανακλάσεων που θα μπορούσαν να δημιουργηθούν από την απευθείας επαφή του κρυστάλλου με το υπό εξέταση υλικό.

Τέλος, για τη μέγιστη απόδοση του πιεζοηλεκτρικού μετατροπέα επιλέγεται κατάλληλο το στρώμα υποστήριξης (backing material), το οποίο επιτυγχάνει τη μείωση, τόσο των ταλαντώσεων από την πάνω πλευρά του ενεργού στοιχείου, όσο και
της οπίσθιας διάδοσης του κύματος. Βασικό κριτήριο για τη σωστή επιλογή του υλικού υποστήριξης είναι η ακουστική εμπέδηση, μέγεθος το οποίο αναφέρεται παρακάτω.

#### 2.4.3 Διάδοση Υπερηχητικών Κυμάτων

Τα υπερηχητικά κύματα αποτελούν περιοδικά φαινόμενα, οπότε για την περιγραφή τους χρησιμοποιούνται η συχνότητα f, η περίοδος T, το μήκος κύματος λ, το πλάτος του κύματος A και η ταχύτητα διάδοσης του κύματος c. Από τα χαρακτηριστικά αυτά, η συχνότητα, η περίοδος και το πλάτος του κύματος επηρεάζονται από την πηγή των υπερήχων, ενώ η ταχύτητα καθορίζεται από τις ελαστικές ιδιότητες του μέσου. Τέλος, το μήκος κύματος εξαρτάται από τις ελαστικές ιδιότητες του μέσου, την ταχύτητα διάδοσης καθώς και από τη συχνότητα εκπομπής του υπερηχητικού κύματος. Συνεπώς, η ταχύτητα διάδοσης του κύματος και η συχνότητά του έχουν μεγάλη επίδραση στη λήψη αποτελεσμάτων.

Πιο αναλυτικά, όταν η συγνότητα μεταβάλλεται με σταθερή ταγύτητα διάδοσης, οδηγεί σε αλλαγή του μήκους κύματος. Επομένως, τα ηχητικά κύματα με υψηλότερες συχνότητες έχουν μικρότερα μήκη κύματος και μικρή διεισδυτικότητα, αλλά παρέχουν αποτελέσματα υψηλής ευαισθησίας και διακριτικής ικανότητας. Από την άλλη, τα κύματα μικρότερης συχνότητας χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερα μήκη κύματος και μεγαλύτερη διεισδυτική ικανότητα παρέχουν όμως μικρότερη ευαισθησία και διακριτική ικανότητα. Επομένως, είναι προφανές ότι κατά την επιλογή της βέλτιστης συγνότητας, πρέπει λαμβάνονται υπόψη διάφοροι παράγοντες, να συμπεριλαμβανομένου του επιθυμητού βάθους διερεύνησης, της σύνθεσης του υλικού και των ειδικών χαρακτηριστικών της μελετώμενης περιοχής [36].

Επιπλέον, η ταχύτητα διάδοσης είναι διαφορετική σε κάθε υλικό μέσο εξαιτίας της διαφοράς των πυκνοτήτων που χαρακτηρίζουν τα δύο μέσα καθώς και στη διαφορά των ελαστικών τους δυνάμεων. Ο ήχος διαδίδεται σε ένα υλικό μέσο χάρη στους ελαστικούς δεσμούς μεταξύ των μορίων του, με αποτέλεσμα η διάδοση του κύματος να εξαρτάται από την ισχύ της ένωσης των σωματιδίων του μέσου. Η σχέση που περιγράφει την ταχύτητα διάδοσης του κύματος σε συνάρτηση με τις ιδιότητες του μέσου είναι:

$$c = \sqrt{\frac{\kappa}{\rho}}$$
(2.20)

όπου c είναι η ταχύτητα του ηχητικού κύματος, K είναι η ελαστική σταθερά και ρ είναι η πυκνότητα του υλικού μέσου. Η σχέση (2.20) μπορεί να τροποποιηθεί ανάλογα με το είδος του κύματος στο οποίο αναφέρεται, δηλαδή εάν εφαρμόζεται για εγκάρσιο ή διαμήκες κύμα. Η διάδοση μίας ελαστικής διαταραχής καθορίζεται από ορισμένες σταθερές. Αυτές περιλαμβάνουν το μέτρο ελαστικότητας Young (E), το οποίο εκφράζει

την αντίσταση του υλικού όταν αυτό υποβάλλεται σε μία γραμμική παραμόρφωση, το μέτρο διάτμησης (G), το οποίο εκφράζει την αντίσταση του υλικού σε παραμόρφωση που προκαλείται από διατμητική τάση, και το λόγο Poisson (v), ο οποίος εκφράζει την αναλογία των εγκάρσιων παραμορφώσεων ως προς την αξονική παραμόρφωση. Κατά συνέπεια, για τον υπολογισμό της ταχύτητας διάδοσης ενός διαμήκους κύματος χρησιμοποιείται το μέτρο ελαστικότητας Ε, για τον υπολογισμό της ταχύτητας διάδοσης ενός εγκάρσιου κύματος χρησιμοποιείται το μέτρο ξιαχύτητας (2.20) μετασχηματίζεται ανάλογα με το είδος των κυμάτων στις ακόλουθες σχέσεις:

για διαμήκη κύματα:

$$c_{l} = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$
(2.21)

για εγκάρσια κύματα:

$$c_{t} = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$
(2.22)

Στην περίπτωση των επιφανειακών κυμάτων, όπου η ταχύτητα διάδοσής τους σε ένα μέσο ισοδυναμεί με το 90% της ταχύτητας διάδοσης ενός εγκάρσιου κύματος στο ίδιο μέσο, ο τύπος της ταχύτητας μετατρέπεται σε:

$$c_s = 0.9c_t = 0.9\sqrt{\frac{G}{\rho}}$$
 (2.23)

Τέλος, η ταχύτητα διάδοσης των κυμάτων πλακών εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένου του υλικού διάδοσης, της γωνίας πρόσπτωσης του κύματος στο μέσο, της συχνότητας του κύματος και του τρόπου δόνησης των σωματιδίων.

# 2.4.4 Διάδοση Υπερηχητικών Κυμάτων στη Διεπιφάνεια δύο Μέσων

Όταν ένα ηχητικό κύμα, το οποίο διαδίδεται σε ένα μέσο, προσπίπτει σε ένα δεύτερο μέσο, με διαφορετικές ακουστικές ιδιότητες, τότε ένα μέρος της ηχητικής ενέργειας διαδίδεται μέσα στο υλικό και το υπόλοιπο ανακλάται πίσω στο πρώτο. Ο

όρος που περιγράφει την αντίσταση που παρουσιάζει το υλικό μέσο στη διάδοση ενός ηχητικού κύματος, ονομάζεται ακουστική εμπέδηση (Ζ) ή διαπερατότητα και ορίζεται ως:

$$\mathbf{Z} = \boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{c} \tag{2.24}$$

όπου ρ είναι η πυκνότητα του μέσου και c είναι η ταχύτητα διάδοσης του ηχητικού κύματος [34].

Συνεπώς, όταν ένα ηχητικό κύμα που διαδίδεται σε ένα υλικό μέσο με ακουστική εμπέδηση  $Z_1$ , προσπίπτει κάθετα σε ένα διαφορετικό μέσο με ακουστική εμπέδηση  $Z_2$ , το ποσοστό που ανακλάται δίνεται από το συντελεστή ανάκλασης R, σύμφωνα με τη σχέση [34]:

$$R = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1}$$
(2.25)

Το ποσοστό του κύματος που δεν ανακλάται πίσω στο πρώτο μέσο, αλλά διέρχεται στο δεύτερο, δίνεται από το συντελεστή διάδοσης Τ, ο οποίος δίνεται από τη σχέση:

$$\mathbf{T} = \mathbf{1} + \mathbf{R} \tag{2.26}$$

Από τα παραπάνω, είναι προφανές πως, όταν δύο υλικά μέσα έχουν τα ίδια ακουστικά χαρακτηριστικά, ο συντελεστής ανάκλασης γίνεται ίσος με το μηδέν, ενώ ο συντελεστής διάδοσης ισοδυναμεί με τη μονάδα. Κατά συνέπεια, υπάρχει πλήρης μεταφορά της ηχητικής ενέργειας μεταξύ των δύο μέσων. Επομένως, η περιγραφή της διάδοσης ενός ηχητικού κύματος μέσω της ακουστικής εμπέδησης, παρέχει πολύτιμες πληροφορίες, τόσο για την ανάπτυξη αισθητήρων υπερηχητικών κυμάτων, όσο και για την ευκολία διάδοσης ενός κύματος μέσα σε ένα υλικό μέσο.

Φυσικά, η κάθετη πρόσπτωση αποτελεί μία ιδανική περίπτωση και, για αυτό, θα πρέπει να οριστεί μία γενική περίπτωση πρόσπτωσης ενός υπερηχητικού κύματος στη διεπιφάνεια δύο υλικών μέσων υπό γωνία. Όταν ένα κύμα προσπίπτει στη διεπιφάνεια των δύο μέσων υπό κάποια γωνία, τότε ένα μέρος της δέσμης ανακλάται και το υπόλοιπο διαπερνά το δεύτερο μέσο, με διαφορετική κατεύθυνση από την αρχική δέσμη, όπως φαίνεται στη Εικόνα 2. 13. Δηλαδή, παρουσιάζεται το φαινόμενο της διάθλασης. Η γωνία της διαθλώμενης δέσμης προσδιορίζεται από το νόμο του Snell [37]:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} = \frac{c_1}{c_2}$$
(2.27)

όπου  $n_1$  και  $n_2$  ο δείκτης διάθλασης, ο οποίος εξαρτάται από το μέσο διάδοσης του κύματος,  $\theta_1$  είναι η γωνία πρόσπτωσης της υπερηχητικής δέσμης στη διεπιφάνεια των μέσων,  $\theta_2$  είναι η γωνία διάθλασης στο εσωτερικό του υλικού 2 και  $c_1$ ,  $c_2$  είναι οι ταχύτητες διάδοσης του ήχου στα μέσα 1 και 2, αντίστοιχα.



Εικόνα 2. 13 Ανάκλαση και διάθλαση ενός προσπίπτοντος κύματος διερχόμενου από το Μέσο 1 (n<sub>1</sub>), με ακουστική εμπέδηση  $Z_1$  και ταχύτητα c<sub>1</sub>, προς το Μέσο 2 (n<sub>2</sub>), με ακουστική εμπέδηση  $Z_2$  και ταχύτητα c<sub>2</sub>.

## 2.4.5 Απόσβεση Υπερηχητικών Κυμάτων

Ως απόσβεση ή εξασθένηση ενός ηχητικού κύματος (attenuation) ορίζεται η απώλεια της έντασης της υπερηχητικής δέσμης, καθώς αυτή ταξιδεύει σε ένα μέσο. Σε υλικά που διαθέτουν ιδανικές ακουστικές ιδιότητες, η εξασθένηση του ήχου είναι ανάλογη της απόστασης που διανύει. Ωστόσο, για τα περισσότερα μέσα, καθώς υπάρχουν πρόσθετοι παράγοντες που συμβάλλουν στη μείωση της έντασης της δέσμης, δύο εκ των οποίων είναι η σκέδαση και η απορρόφηση.

Σκέδαση είναι η ανάκλαση του κύματος σε διαφορετική κατεύθυνση από την αρχική, ενώ απορρόφηση είναι η μετατροπή της μηχανικής ενέργειας σε θερμότητα. Όταν ένα κύμα διέρχεται από ετερογενή μέσα, η σκέδαση εμφανίζεται ως η κύρια αιτία της απόσβεση του κύματος. Αντίθετα, η απορρόφηση προκαλείται όταν η μηχανική

ενέργεια του κύματος καταναλώνεται από τη μοριακή δόνηση και στη συνέχεια μετατρέπεται σε θερμότητα λόγω της τριβής. Το αποτέλεσμα της συνεισφοράς αυτών των δύο παραγόντων, αποτελεί το φαινόμενο της απόσβεσης των ηχητικών κυμάτων και περιγράφεται από τη σχέση:

$$A = A_0 e^{-\alpha z} \tag{2.28}$$

όπου A<sub>0</sub> είναι η ένταση της αρχικής ηχητικής δέσμης, A είναι η ένταση της εξασθενημένης, z είναι η απόσταση που διανύει η δέσμη και α είναι ο συντελεστής απόσβεσης του κύματος. Ο συντελεστής α αντιπροσωπεύει την απόσβεση της ηχητικής δέσμης ανά μονάδα απόστασης, εξαρτάται από τη συχνότητα διάδοσης του κύματος και μετριέται σε μονάδες (dB/cm) ή (Np/cm) [38],[39].

Ένας επιπλέον παράγοντας που επηρεάζει την απόσβεση του ηχητικού κύματος είναι η απορρόφηση λόγω χημικών ή φυσικών διαδικασιών αποκατάστασης, που οφείλεται στην επίδραση που ασκεί η μεταβολή της πίεσης ή της θερμοκρασίας στη θέση ισορροπίας. Ο παράγοντας αυτός ονομάζεται απορρόφηση αποκατάστασης και χρησιμοποιείται στις μελέτες υλικών με υπερήχους [[33],[40].

### 2.4.6 Περίθλαση Υπερηχητικών Κυμάτων

Περίθλαση ονομάζεται η ιδιότητα ενός κύματος να περνά μέσα από ένα εμπόδιο ή να το διαπερνά μέσω κάποιου ανοίγματος. Το φαινόμενο της περίθλασης ποικίλει ανάλογα με τη συχνότητα του κύματος. Τα κύματα χαμηλότερης συχνότητας εμφανίζουν πιο έντονα το φαινόμενο αυτό από ότι τα κύματα υψηλότερων συχνοτήτων. Οπότε, μπορεί να γίνει λόγος για διπλή φύση του κύματος, όπου εκτός από την ικανότητά του να κάμπτεται γύρω από τα διάφορα εμπόδια, έχει επίσης την ικανότητα να εξαπλώνεται μέσα από μικρές οπές. Είναι σημαντικό αυτή η ικανότητα να ληφθεί υπόψη στις μελέτες με υπερήχους, ειδάλλως θα εμφανιστούν σφάλματα στις μετρήσεις λόγω του φαινομένου της περίθλασης.

Τέλος, τα υλικά μέσα με μικρή υπερηχητική απόσβεση, εμφανίζουν εντονότερα το φαινόμενο της περίθλασης συγκριτικά με τα υλικά υψηλότερης απόσβεσης. Οι πληροφορίες που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια της μέτρησης της απόσβεσης ενός υλικού, αφορούν κυρίως την πραγματική απόσβεση του υλικού και σε μικρότερο βαθμό την απόσβεση λόγω του φαινομένου περίθλασης [27],[41].

# 2.4.7 Τεχνικές Ακουστικής Φασματοσκοπίας

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ακουστική φασματοσκοπία, με κύρια διαφορά της οργανολογίας τους να είναι οι συσκευές και τα όργανα παραγωγής και ανίχνευσης των ηχητικών κυμάτων. Οι μετατροπείς που χρησιμοποιούνται θα πρέπει να έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν την ηλεκτρική ενέργεια σε μηχανική και το αντίστροφο. Αυτός είναι ο λόγος που χρησιμοποιούνται μετατροπείς, οι οποίοι βασίζονται στο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο.

Συγκεκριμένα, οι ακουστικές τεχνικές διαφοροποιούνται ανάλογα με την ακουστική απόσβεση του κύματος και, επομένως, με το εύρος των συχνοτήτων που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν. Οι τεχνικές που προκύπτουν, σύμφωνα με τα παραπάνω, είναι η μέθοδος συντονισμού (resonance method), η μέθοδος διέλευσης (transmission method) και η μέθοδος παλμού-ηχούς (pulse-echo method).

Στον Πίνακας 2. 4 συνοψίζονται οι πιο διαδεδομένες τεχνικές της ακουστικής φασματοσκοπίας.

Εύρος Συχνοτήτων	Μέθοδος	Παρατηρήσεις
10 – 100 kHz	Μέθοδος αντήχησης	Πολύ μεγάλοι όγκοι
100 kHz – 1 MHz	Μέθοδος αντήχησης Μέθοδος διέλευσης	Μεγάλοι όγκοι
1 – 10 MHz	Μέθοδος αντήχησης	Μικροί όγκοι (<40 ml)
	Μέθοδος διέλευσης	Υψηλή ακρίβεια
10 – 100 MHz	Μέθοδος αντήχησης	Ευκολία και υψηλή
	Μέθοδος διέλευσης	ακρίβεια
100 MHz – 1 GHz	Μέθοδος αντήχησης	Δυσκολία στην
	Μέθοδος διέλευσης	οργανολογία
1 – 10 GHz	Φασματοσκοπία Brillouin	Πολύπλοκη και ακριβή
		οργανολογία

Πίνακας 2. 4 Τεχνικές ακουστικής φασματοσκοπίας και το εύρος λειτουργίας τους [11].

### 2.4.7.1 Μέθοδος Συντονισμού – Resonance Method

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται συνήθως σε ιδιαίτερα χαμηλές συχνότητες είναι η μέθοδος συντονισμού (resonance method). Η μέθοδος αυτή επιτρέπει τη μελέτη, τόσο μεγάλων όγκων υγρών, έως και 40 ml, σε εύρος συχνοτήτων από 0.2 έως 10 MHz, όσο και μικρών όγκων υγρών σε εύρος συχνοτήτων από 1 MHz έως και 20 MHz. Η διάταξη της τεχνικής αυτής αποτελείται από μία κυλινδρική κυψελίδα με δύο πιεζοηλεκτρικά στοιχεία αντιδιαμετρικά τοποθετημένα στις δύο επίπεδες άκρες του κυλίνδρου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2. 14 [[42]–[44]]. Το κάθε πιεζοηλεκτρικό στοιχείο διαθέτει τη δική του μοναδική λειτουργία. Ένα στοιχείο χρησιμεύει ως πομπός, δημιουργώντας συνεχή ημιτονοειδή κύματα, τα οποία διαδίδονται μέσα στο υλικό. Τα κύματα αυτά, στη συνέχεια, λαμβάνονται από το δεύτερο πιεζοηλεκτρικό στοιχείο, το οποίο λειτουργεί σαν δέκτης. Για να υπάρχει σήμα συντονισμού, το υπό μελέτη υλικό πρέπει να πληροί συνθήκες συμβολής του κύματος [45].



Εικόνα 2. 14 Πειραματική διάταξη της τεχνικής συντονισμού. Μία γεννήτρια παράγει ημιτονοειδή κύματα τα οποία διαδίδονται στο υλικό μέσω του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου-πομπού. Μόλις το σήμα ληφθεί από το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο-δέκτη, εφαρμόζεται ανάλυση Fast Fourier

Με τη χρήση της μεθόδου συντονισμού, καθίσταται δυνατός ο προσδιορισμός της ταχύτητας με την οποία διαδίδεται ο ήχος μέσα στο υλικό καθώς και της απορρόφησης του ακουστικού κύματος σε σχέση με τη συχνότητά του. Για τον υπολογισμό του συντελεστή απόσβεσης α, μετριέται το εύρος συχνοτήτων (Δf) που αντιστοιχεί στην ημίσεια ισχύ των κορυφών συντονισμού.



Εικόνα 2. 15 Γραφική παράσταση συχνοτήτων συντονισμού σε διάταξη resonance. Οι συχνότητες στις οποίες αντιστοιχούν οι κορυφές είναι οι συχνότητες συντονισμού του συστήματος και από αυτές εξάγεται το εύρος Δf.

#### 2.4.7.2 Pulse echo

Για μεγαλύτερες συχνότητες, στο εύρος από 10 MHz έως 100 MHz, ο συντελεστής απορρόφησης α δεν είναι πολύ μικρός, ώστε να απαιτούνται μεγάλοι όγκοι υγρού, αλλά ούτε και πολύ μεγάλος, όπως συμβαίνει σε υψηλότερες συχνότητες [46]. Οι μετρήσεις σε αυτό το εύρος συχνοτήτων είναι σχετικά απλές καθώς απαιτούν μη περίπλοκο εξοπλισμό. Η τεχνική παλμού-ηχούς (pulse-echo method) είναι η πιο ευρέως διαδεδομένη τεχνική σε αυτό το εύρος [44], [47], [48]]. Η οργανολογία της τεχνικής αυτής αποτελείται από ένα πιεζοηλεκτρικό στοιχείο, το οποίο χρησιμεύει ως πομπός και ως δέκτης. Σε αντίθεση με τη μέθοδο συντονισμού, η τεχνική παλμού-ηχούς χρησιμοποιεί σύντομους παλμούς (burst), συνήθως της τάξης των μs, αντί για συνεχή κύματα [49].

Όπως φαίνεται στο Εικόνα 2. 16, το ηχητικό κύμα ταξιδεύει μέσα στο υγρό, ανακλάται στην κυψελίδα και λαμβάνεται από το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο. Ο υπολογισμός της απόσβεση του κύματος πραγματοποιείται από τη σύγκριση των εντάσεων μεταξύ δύο διαδοχικών σημάτων για κάποιο συγκεκριμένο μήκος διαδρομής. Επιπλέον, είναι δυνατός και ο υπολογισμός της ταχύτητας του ήχου στο μελετώμενο υγρό μετρώντας τη χρονική διαφορά μεταξύ της στιγμής που παράγεται ο παλμός και της στιγμής που λαμβάνεται από το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο για μία δεδομένη απόσταση [47].



Εικόνα 2. 16 Πειραματική διάταξη της τεχνικής παλμού-ηχούς. Φαίνεται η χρήση του ίδιου πιεζοηλεκτρικού στοιχείου ως πομπός και ως δέκτης για τη μέτρηση της απορρόφησης και της ταχύτητας του ήχου σε ένα υγρό.

Είναι δυνατή η λήψη περισσότερων ανακλάσεων, εκτός της πρώτης, οι οποίες παρουσιάζουν μία εκθετική μείωση. Συνήθως, για τον υπολογισμό του συντελεστή απορρόφησης, αλλά και της ταχύτητας διάδοσης του ήχου, λαμβάνονται υπόψη μόνο η πρώτη και η δεύτερη ανάκλαση. Για ακριβή αποτελέσματα, πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη σημασία στην παραλληλότητα της επιφάνειας του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου, κατά την επαφή του με την κυψελίδα, και στην περίοδο επανάληψης μεταξύ των παλμών, ώστε να μην υπάρχει επικάλυψη των εκπεμπόμενων και ανακλώμενων παλμών. Τέλος, σημαντική είναι και η κατάλληλη επιλογή του πάχους της κυψελίδας, καθώς συμβάλλει στην απόσβεση του ηχητικού κύματος.



Εικόνα 2. 17 Τυπικό σήμα τεχνικής παλμού-ηχούς. Διακρίνεται το αρχικό σήμα και οι μετέπειτα ανακλάσεις αυτού μέσα στο υλικό.

Ένα πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι ο εύκολος υπολογισμός της ταχύτητας του υπερηχητικού κύματος με τη μέτρηση της χρονικής διαφοράς μεταξύ δύο διαδοχικών σημάτων. Για τον υπολογισμό την ταχύτητας του κύματος, μέσα στο μελετώμενο υλικό, εφαρμόζεται η σχέση:

$$c = \frac{d}{\Delta t} \tag{2.29}$$

όπου d είναι το μήκος της διαδρομής του κύματος και Δt η χρονική διαφορά μεταξύ της πρώτης και της δεύτερης ανάκλασης [47],[50].

Ο συντελεστής απόσβεσης α του ηχητικού κύματος, όπως έχει ήδη αναφερθεί, προκύπτει συγκρίνοντας τις εντάσεις μεταξύ δύο διαδοχικών σημάτων, και συγκεκριμένα των δύο πρώτων ανακλάσεων, για ένα συγκεκριμένο μήκος διαδρομής. Είναι σαφές πως, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των ανακλάσεων, μειώνεται η έντασή τους λόγω της απόσβεσης του ηχητικού κύματος μέσα στην κυψελίδα.

Ο υπολογισμός του συντελεστή απόσβεσης α πραγματοποιείται με τη χρήση τη σχέσης (2.30) και των εντάσεων δύο διαδοχικών ανακλάσεων για ένα δεδομένο μήκος διαδρομής.

$$\alpha = \frac{\ln \frac{V_1(x_1)}{V_2(x_2)}}{d}$$
(2.30)

όπου  $V_1$  και  $V_2$  είναι οι εντάσεις των λαμβανόμενων παλμών και d το μήκος διαδρομής.

#### 2.4.7.3 Transmission

Εκτός από τις προαναφερθείσες μεθόδους, υπάρχει και μία πρόσθετη τεχνική, γνωστή ως μέθοδος διέλευσης (transmission method). Η διάταξη αυτής της μεθόδου, σε αντίθεση με την τεχνική παλμού-ηχούς, περιλαμβάνει δύο πιεζοηλεκτρικά στοιχεία. Το ένα πιεζοηλεκτρικό στοιχείο είναι υπεύθυνο για την παραγωγή των υπερηχητικών παλμών, ενώ το δεύτερο για την καταγραφή των λαμβανόμενων σημάτων. Αυτοί οι δύο μετατροπείς τοποθετούνται αντιδιαμετρικά, με το υπό εξέταση υλικό να βρίσκεται ανάμεσά τους, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2. 18.



Εικόνα 2. 18 Πειραματική διάταξη της τεχνικής διέλευσης. Στη διάταξη χρησιμοποιούνται δύο πιεζοηλεκτρικά στοιχεία, με το ένα να αποτελεί τον πομπό του παλμού του υπερήχου και το άλλο το δέκτη.

Εφόσον η οργανολογία της είναι παρόμοια με αυτή της τεχνικής παλμού-ηχούς, θα εμφανίζει όλα τα πλεονεκτήματα της τελευταίας. Επιπλέον, προσφέρει το πρόσθετο πλεονέκτημα της παροχής αξιόπιστων πληροφοριών ακόμα και αν το εξεταζόμενο υλικό έχει υψηλό συντελεστή απορρόφησης, καθώς ο υπέρηχος ταξιδεύει μέσω του δείγματος μόνο προς μία κατεύθυνση [51]. Επίσης, η μέθοδος διέλευσης διαθέτει ένα ευρύτερο εύρος συχνοτήτων, επιτρέποντας έτσι μετρήσεις από μερικά kHz έως και GHz, γεγονός που προσδίδει μεγαλύτερη πειραματική ευελιξία. Ωστόσο, ένα σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου, είναι η ανάγκη για απόλυτη ευθυγράμμιση των πιεζοηλεκτρικών στοιχείων στις δύο πλευρές της κυψελίδας, έτσι ώστε να διασφαλιστεί η εγκυρότητα των εξαγόμενων πληροφοριών. Στην τεχνική αυτή, ο συντελεστής απόσβεσης α του ηχητικού κύματος υπολογίζεται εύκολα από τη διαφορά της έντασης του σήματος του διαλύτη και του διαλύματος. Ειδικότερα, μετά τη μέτρηση της έντασης, σε μία συγκεκριμένη συχνότητα και για κάποιο συγκεκριμένο μήκος διαδρομής για το διαλύτη και για το διάλυμα υπολογίζεται ο συντελεστής απόσβεσης α αφαιρώντας τις δύο αυτές τιμές, σύμφωνα με τη σχέση [52], [53]:

$$\alpha(f) = \ln \frac{A_{\rm r}}{A_{\rm s}} \tag{2.31}$$

όπου  $A_r$  και  $A_s$  είναι η ολοκληρωμένη ένταση του σήματος, μετά από μετασχηματισμό Fourier, του διαλύματος και του διαλύτη, αντίστοιχα.



Εικόνα 2. 19 Τυπικό σήμα που λαμβάνεται με τη χρήση της τεχνικής διέλευσης. Με διακεκομμένη γραμμή (2) εμφανίζεται ο διαλύτης (σε αυτή την περίπτωση το νερό) και με συνεχόμενη γραμμή (1) εμφανίζεται το διάλυμα.

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2. 19 ο διαλύτης παρουσιάζει μία μικρή καθυστέρηση. Αυτή η καθυστέρηση αποδίδεται στη διαφορετική ακουστική εμπέδηση των δύο υλικών και εκδηλώνεται με αυτή τη διαφορά στο χρόνο που χρειάζεται για να ταξιδέψει το κύμα από τη μία άκρη της κυψελίδας στην άλλη.

Σχετικά με την ταχύτητα διάδοσης του υπερηχητικού κύματος, ο υπολογισμός της βασίζεται στις ανακλάσεις του κύματος, με την προϋπόθεση ότι είναι γνωστό το μήκος της κυψελίδας [53].



Εικόνα 2. 20 Οι εντάσεις των σημάτων μετά την εφαρμογή FFT. Παρατηρείται διαφορετική ένταση ανάμεσα στα δύο σήματα, που οφείλεται στον διαφορετικό συντελεστή απόσβεσης του κάθε υλικού.

#### 2.5 Αντιδράσεις που μελετώνται με την Ακουστική Φασματοσκοπία

Η φασματοσκοπία αποκατάστασης υπερήχων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη διαφόρων διαδικασιών αποκατάστασης, όπως χημικές αντιδράσεις και διαμορφωτικές αλλαγές, λόγω του μεγάλου εύρους συχνοτήτων, που μπορούν να χρησιμοποιηθεί, και της ικανότητάς τους να μελετούν πολύ ταχείες αντιδράσεις.

#### 2.5.1 Αντιδράσεις Μεταφοράς Πρωτονίων

Η ακουστική φασματοσκοπία διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στην εξέταση των αντιδράσεων μεταφοράς πρωτονίων λόγω της ταχείας φύσης τους. Συνήθως, για να διευκολυνθεί η μελέτη, επιλέγονται οργανικές ενώσεις, εξαιτίας της ικανότητάς τους να δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου, γεγονός που επιβραδύνει αποτελεσματικά την αντίδραση και επιτρέπει τη μελέτη χρησιμοποιώντας τεχνικές υπερήχων. Σε αντίθεση με τις οργανικές ενώσεις, οι αντιδράσεις πρωτονίωσης ανόργανων μορίων παραμένουν πολύ γρήγορες ακόμα για τους υπερήχους [54].

Ένα επεξηγηματικό παράδειγμα είναι οι αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων που πραγματοποιούνται σε υδατικά διαλύματα αλειφατικών αμινών. Οι καμπύλες απορρόφησης των διαλυμάτων αιθυλαμίνης σε σχέση με τη συγκέντρωση του κάθε διαλύματος απεικονίζονται στην Εικόνα 2. 21. Η μορφή αυτών των καμπυλών βρίσκεται σε συμφωνία με τη μορφή των θεωρητικών τιμών για μία μόνο διαδικασία αποκατάστασης. Τέλος, η εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης από τη συγκέντρωση είναι αναμενόμενη για τη συγκεκριμένη αντίδραση.



Εικόνα 2. 21 Εξάρτηση της ακουστικής απορρόφησης από τη συγκέντρωση σε υδατικά διαλύματα αιθυλαμίνης στους 20°C.

$$R_3 N H^+ + O H^- \xleftarrow{k_1}{k_2} R_3 N + H_2 O$$
 (2.32)

$$\tau_2^{-1} = k_1 (C_{OH} + C_{R_3 NH}) + k_2$$
(2.33)

Η αντίδραση (2.32) συνιστά το μηχανισμό της αντίδρασης, σε μία απλούστερη μορφή, χωρίς να υπάρχει, ωστόσο, κάποια μεγάλη διαφορά ως προς την τελική τιμή. Αυτού του είδους οι αντιδράσεις εμφανίζουν δύο χρόνους αποκατάστασης. Ωστόσο, στη συγκεκριμένη περίπτωση, μόνο ο δεύτερος έχει μετρήσιμο πλάτος. Οι έρευνες σχετικά με την υπερηχητική μελέτη αντιδράσεων μεταφοράς πρωτονίων αυξάνονται ολοένα και περισσότερο. Οι έρευνες αυτές αποδεικνύουν την ισχύ της θεωρίας του Eigen και επιτρέπουν, επίσης, τη μελέτη περιπλοκότερων αντιδράσεων με ανάλογη μεθοδολογία [43], [44], [47], [53], [55] – [57].

Μία τέτοια αντίδραση, η οποία παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, είναι η μετατροπή της κυστεΐνης από την αμφιτερονική μορφή (Zwitterionic – Z) στην ουδέτερη μορφή (Neutral – N), η οποία μπορεί να συμβεί, είτε με ενδομοριακή, είτε με

διαμοριακή μεταφορά πρωτονίων. Παρακάτω, φαίνεται ο μηχανισμός των αντιδράσεων. Η αντίδραση (2.34) παρουσιάζει τον ενδομοριακό μηχανισμό, ενώ η αντίδραση (2.35) το διαμοριακό μηχανισμό της αντίδρασης [58], [59].



Οι χρόνοι αποκατάστασης για τις παραπάνω αντιδράσεις δίνονται από τις σχέσεις:

$$\frac{1}{\tau} = k_1 + k_{-1} \tag{2.36}$$

$$\frac{1}{\tau} = 2k_2c_z + 2k_{-2}c_N \tag{2.37}$$

Παρατηρήθηκε, για την περίπτωση της κυστεΐνης, ότι σε pH ίσο με 9.5 εμφανίζονται δύο διαδικασίες αποκατάστασης. Η πρώτη παρατηρείται σε εύρος συχνοτήτων από 10<sup>5</sup> έως 10<sup>6</sup> Hz και η δεύτερη περίπου στα 10<sup>8</sup> Hz. Η πρώτη διαδικασία, η οποία παρουσίαζε εξάρτηση από τη συγκέντρωση, αποδόθηκε στην παρακάτω αντίδραση [[60], [61]]:

$$R \underbrace{\stackrel{\mathsf{NH}_3^+}{\overset{\mathsf{S}^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^+}{\overset{\mathsf{H}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}{\overset{\mathsf{NH}_2^-}}}}}}} + H_2O$$

Η δεύτερη διαδικασία, η οποία ήταν ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση, αποδόθηκε στον ενδομοριακό μηχανισμό της αντίδρασης (2.34), με χρόνο αποκατάστασης  $\tau^{-1} = 3.6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ .

Συμπεραίνεται πως ο χρόνος αποκατάστασης τ εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της συγκέντρωσης του διαλύματος, του pH και του διαλύτη. Επιπλέον, μέσω των υπερήχων παρέχεται η δυνατότητα να μετρηθεί και να εξακριβωθεί η επίδραση των παραπάνω παραγόντων στους μηχανισμούς των αντιδράσεων [62].

# 2.5.2 Διαμορφωτικές Αλλαγές

Ανάλογα με το μέγεθος των μορίων, οι διαμορφωτικές αλλαγές μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία αφορά στα μικρά μόρια και η δεύτερη στα μεγάλα. Αυτή η ταξινόμηση βασίζεται σε μία διαφορετική θεωρία και προσέγγιση που έχει αναπτυχθεί γύρω από το αντικείμενο και δεν είναι τυχαία [63].

Οι διαμορφωτικές αλλαγές που αφορούν στα μικρά μόρια είναι αποτέλεσμα της περιστροφής κάποιου απλού δεσμού. Οι αλλαγές αυτές έχουν μελετηθεί για αρκετά συστήματα και πολλά από αυτά αφορούν στις αλδεΰδες.





Γενικά, οι διαμορφωτικές αλλαγές μπορούν να περιγραφούν με την απλή μορφή μίας αντίδρασης, όπου το A δίνει B, με σταθερά ταχύτητας k<sub>1</sub>, και αντίστροφα, με σταθερά ταχύτητας k<sub>-1</sub>, (A  $\leftrightarrow$  B). Επομένως, για τον προσδιορισμό των δύο αυτών σταθερών ταχύτητας, θα πρέπει οι μετρήσεις του χρόνου αποκατάστασης να συμπληρωθούν από μία προσδιορισμένη σταθερά ταχύτητας (τ<sup>-1</sup> = k<sub>1</sub> + k<sub>-1</sub>) [64] – [66].

Μία άλλη διαδικασία, η οποία παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, είναι αυτή του περιστροφικού ισομερισμού των αλκανίων, η οποία παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.23



Εικόνα 2. 23 Περιστροφικοί ισομερισμοί η-αλκανίων.

Τα αλκάνια εμφανίζουν δύο διαφορετικούς χρόνους αποκατάστασης, με αποτέλεσμα η αντίδραση να μπορεί να περιγραφεί με την Εικόνα 2. 24 [[66] – [69]]:



Εικόνα 2. 24 Μορφές ισομερισμού και οι σταθερές τους.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, τα g και g' είναι εναντιομερή, γεγονός που συνεπάγεται, από άποψη δραστικότητας, ότι:  $k_2 = k_1$ ,  $k_{-1} = k_{-1}$  και  $k_{12} = k_{21}$ . Αντίστοιχα, για τους χρόνους αποκατάστασης ισχύει:  $1/\tau_1 = 2k_1 + k_{-1}$  και  $1/\tau_2 = k_{-1} + 2k_{12}$ .

Οπότε, οι δύο αντιδράσεις θα είναι:

t 
$$(g,g')$$
 (2.39)

$$g \xrightarrow{\vec{k} + k_{12}} g' \qquad (2.40)$$

 $\mu\epsilon\,\vec{k}=\overleftarrow{k}=0.5k_{-1}.$ 

Εφόσον οι καταστάσεις g και g' είναι ίσες μεταξύ τους, τόσο η ενθαλπία, όσο και ο όγκος της αντίδρασης δε θα παρουσιάζουν κάποια μεταβολή, με αποτέλεσμα το πλάτος της αποκατάστασης να είναι μηδενικό.

Στα μεγάλα μόρια εφαρμόζεται η θεωρία του Schwarz για να ερμηνευτούν οι διαμορφωτικές αλλαγές που πραγματοποιούνται. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, ο μέσος χρόνος αποκατάστασης σε ένα πολυπεπτίδιο δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\frac{1}{\tau^*} = k_F[(s-1^2) + 4\sigma]$$
 (2.41)

Ο όρος k<sub>F</sub> αντιστοιχεί στο ρυθμό μετατροπής ή δημιουργίας ελικοειδών μονάδων, το s αντιστοιχεί στο στατιστικό βάρος για κάθε μία ελικοειδή μονάδα ακολουθούμενη από άλλη ελικοειδή μονάδα και τέλος, το σ είναι το αντίστοιχο στατιστικό βάρος για κάθε σπειροειδή μονάδα ακολουθούμενη από ελικοειδή μονάδα. Από τη σχέση (2.41) συμπεραίνεται πως ο χρόνος αποκατάστασης παίρνει τη μέγιστη τιμή, τ<sup>\*</sup> =  $(4\sigma k_F)^{-1}$ , στο μέσο της μετάβασης, δηλαδή για s = 1.

Πειραματικά, ο χρόνος αποκατάστασης μπορεί να προσδιοριστεί με την τεχνική transient. Με άλλα λόγια, ο προσδιορισμός του βασίζεται στη μέτρηση της εφαπτομένης της κλίσης της ευθείας πάνω στην καμπύλη αποκατάστασης για χρόνο ίσο με το μηδέν και διαθέτει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να γίνει, τόσο σε ένα ευρύ, όσο και σε ένα περιορισμένο φάσμα αποκατάστασης. Ωστόσο, σε ένα ευρύ φάσμα αποκατάστασης, η καμπύλη γίνεται αρκετά περίπλοκη, με αποτέλεσμα να καθίσταται δύσκολος ο υπολογισμός του χρόνου τ\*. Από την άλλη πλευρά, ο υπολογισμός του χρόνου τ\* σε ένα περιορισμένο φάσμα αποκατάστασης είναι μία απλή διαδικασία.

Στην περίπτωση μορίων με ελικοειδείς ομάδες, η συνεισφορά λόγω αποκατάστασης στην απορρόφηση δίνεται από τη σχέση:

$$\mu = \alpha \cdot \lambda \tag{2.42}$$

και για τη διαδικασία μετάβασης ισχύει:

$$\mu^{ch} = \pi \frac{\rho \cdot \upsilon^2 (\Delta V)^2}{RT} s \frac{\partial \theta}{\partial s} c_0 \frac{2\omega \tau^*}{1 + \omega^2 \tau^{*2}}$$
(2.43)

όπου ρ είναι η πυκνότητα, υ είναι η ταχύτητα του ηχητικού κύματος μέσα στο δείγμα, ΔV είναι η μεταβολή του όγκου, R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T είναι η απόλυτη θερμοκρασία, θ είναι η γωνία στροφής της έλικας και ω είναι η γωνιακή συχνότητα [[69],[70]].

Στην Εικόνα 2. 25 παρουσιάζεται η καμπύλη αποκατάστασης του πολυ-Lγλουταμινικού οξέος, η οποία φαίνεται να είναι σχετικά κοντά με την αντίστοιχη καμπύλη μίας διαδικασίας αποκατάστασης [[71]]:



Εικόνα 2. 25 Η καμπύλη αποκατάστασης του πολυ-L-γλουταμινικού οξέος, όπως αυτή προκύπτει από το διάγραμμα α $d^2 = f(f)$ .

Η ελικοειδής μορφή ενός πολυπεπτιδίου οφείλεται κυρίως στην ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των πρωτονιωμένων καρβοξυλικών ομάδων και των ομάδων αζώτου. Ένας εύκολος έλεγχος της μορφής, είναι η μεταβολή του pH. Με αύξηση του pH, μειώνεται η ελικοειδής μορφή του πεπτιδίου, ενώ, σύμφωνα με μελέτες, ο χρόνος αποκατάστασης εμφανίζει μέγιστο όταν το pH πάρει την τιμή που αντιστοιχεί στο μέγιστο της μετάβασης.

Από τη σχέση τ<sup>\*</sup> =  $(4\sigma k_F)^{-1}$  και γνωρίζοντας τον παράγοντα σ από τις μελέτες ισορροπίας, μπορεί να υπολογιστεί η σταθερά  $k_F$ . Διάφορες δημοσιεύσεις δείχνουν τις

τιμές της σταθεράς στα  $10^9$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> ή και ακόμα υψηλότερα, ωστόσο μετρήσεις με διαφορετικές τεχνικές δίνουν διαφορετικά αποτελέσματα [72].

#### 2.5.3 Σχηματισμός Υπερδομών

Ο ταχύς σχηματισμός μοριακών δεσμών, μέσω της δημιουργίας δεσμών οξυγόνου, χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένες σταθερές αντίδρασης, οι οποίες οδηγούνται προς στις θερμοδυναμικά ευνοούμενες κατευθύνσεις. Η μελέτη αυτών των δομών διευκολύνεται από τη χρήση των υπερήχων, οι οποίοι επιτρέπουν τη μελέτη τους, καθώς επηρεάζονται από το μέγεθος του μορίου, διμερές, τριμερές, κ.α. Ένα ενδεικτικό παράδειγμα είναι ο διμερισμός των καρβοξυλικών οξέων, τα οποία εμφανίζουν την παρακάτω δομή [[73], [74]]:



Εικόνα 2. 26 Διμερές καρβοξυλικών οξέων

Ωστόσο, πειραματικές μελέτες με υπερήχους φανέρωσαν την ύπαρξη μίας σύζευξης ανάμεσα σε ένα κυκλικό διμερές και σε ένα ανοιχτό [[75], [76]].



Εικόνα 2. 27 Μηχανισμός που παρατηρήθηκε μετά τον έλεγχο με υπερήχους.

Επιπλέον μελέτες διμερισμού περιλαμβάνουν την α-πυριδόνη διαλυμένη σε διαλύτη, ο οποίος μπορεί να αναπτύξει δεσμούς υδρογόνου, και την καπρολακτάμη σε

κυκλοεξάνιο. Στην Εικόνα 2. 28 δίνεται ένα παράδειγμα ενδομοριακής αντίδρασης σχηματισμού δεσμού υδρογόνου [77], [78]:



Εικόνα 2. 28 Αντίδραση σχηματισμού ενδομοριακού δεσμού υδρογόνου όπου  $R = CH_3$ ,  $k_1 = 9.5 \cdot 105$  s<sup>-1</sup> και  $k_{-1} = 2.6 \cdot 107$  s<sup>-1</sup> στους 25°C.

Έχουν διεξαχθεί, επίσης, έρευνες σχετικά με την ένωση των πουρινών μεταξύ τους (base stacking). Η συγκεκριμένη ένωση φαίνεται να έχει σημαντικό αντίκτυπο στο σχηματισμό καθώς και στη σταθερότητα των αλυσίδων, αν και η έκταση της επιρροής της παραμένει αβέβαιη. Η αρχική υπόθεση ανέφερε ότι η συγκράτηση της δομής διπλής έλικας οφείλεται στις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις. Ωστόσο, η υπόθεση αυτή απορρίφθηκε γρήγορα λόγω των θερμοδυναμικών και κινητικών δεδομένων για την αυτό-ένωση  $N^6$ ,  $N^9$ -διμεθυλαδενίνη [[79] – [82]].

Γενικά, η δημιουργία υπερδομών δημιουργεί μία διαφορά στην πυκνότητα του υλικού, ως αποτέλεσμα της διαφορετικής πυκνότητας του μονομερούς σε σύγκριση με αυτή του πολυμερούς. Οι αλλαγές στους πληθυσμούς μεταξύ των μονομερών και των πολυμερών πραγματοποιούνται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της μελετώμενης ένωσης, οδηγώντας σε αλλαγές στη συχνότητα αποκατάστασης. [11]

### 2.5.4 Σχηματισμός Συμπλόκων

Ένας τομέας όπου η ακουστική φασματοσκοπία αποκατάστασης βρίσκει την πιο εκτεταμένη εφαρμογή της είναι η μελέτη σχηματισμού συμπλόκων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως τα δύο αρχικά στάδια της αντίδρασης συμπλοκοποίησης συμβαίνουν πολύ γρήγορα, καθιστώντας αναγκαία τη χρήση υπερήχων για τη μελέτη τους. Ακόμη και για αντιδράσεις, οι οποίες πραγματοποιούνται στην εσωτερική σφαίρα του συμπλόκου, όπως η μετάβαση από το τρίτο στο τέταρτο στάδιο, υπάρχουν περιπτώσεις όπου οι ρυθμοί αποκατάστασης είναι τόσο γρήγοροι που δεν είναι δυνατό να εξεταστούν με οποιαδήποτε άλλη μέθοδο [[81]].

Σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση, στις αντιδράσεις μεταξύ δισθενών κατιόντων και δισθενών ανιόντων, θα έπρεπε να εμφανίζονται τρεις διαδικασίες αποκατάστασης. Ωστόσο, μελέτες έδειξαν ότι παρατηρούνται μόνο δύο μηχανισμοί αποκατάστασης [82]. Ο πρώτος χρόνος βρίσκεται σε χαμηλές συχνότητες και έχει ισχυρή σύνδεση με τη φύση του κατιόντος και ο δεύτερος χρόνος βρίσκεται γύρω στα 200 MHz και είναι ανεξάρτητος από το κατιόν.

$$M^{m+}(sol) + L^{l-}(sol) \xrightarrow{k_{12}} M^{m+}(sol, sol) L^{l-} \xrightarrow{k_{23}} M^{m+}(sol) L^{l-} \xrightarrow{k_{34}} ML^{(m-l)+}$$
(1)
(2)
(3)
(4)
(2.44)

Σύμφωνα με τα δεδομένα που απεικονίζονται στην Εικόνα 2. 29, η απορρόφηση στην υψηλή περιοχή συχνοτήτων μπορεί να αποδοθεί σε μία τροποποίηση που πραγματοποιείται στην εξωτερική σφαίρα του συμπλόκου 1  $\leftrightarrow$  3. Αυτή η αλλαγή οδηγεί στο σχηματισμό του προϊόντος 2, αν και σε μικρές συγκεντρώσεις κατά την ισορροπία. Επομένως, η απορρόφηση χαμηλής συχνότητας είναι άμεση συνέπεια της δημιουργίας του συμπλόκου 3  $\leftrightarrow$  4 στην εσωτερική σφαίρα. Είναι επίσης εύλογο ότι ο σύντομος χρόνος αποκατάστασης αναφέρεται στην αντίδραση 2  $\leftrightarrow$  3, ενώ η αντίδραση 1  $\leftrightarrow$  2 δεν είναι ευδιάκριτη λόγω της αμελητέας μεταβολής του όγκου. Ως αποτέλεσμα, το πλάτος του σήματος παραμένει σταθερό [83].



Εικόνα 2. 29 Διαδικασίες αποκατάστασης που μελετώνται με υπερήχους σε κάποια δισθενή σουλφιδικά σύμπλοκα.

Σε μεταγενέστερες μελέτες, βρέθηκε και η ύπαρξη μίας τρίτης διαδικασίας αποκατάστασης, η οποία εμφάνιζε ένα μικρό πλάτος σε συχνότητα κοντά στα 35 MHz. Αυτή η συγκεκριμένη διαδικασία αποδόθηκε στην ταχύτερη διαδικασία 1 ↔ 2. Ωστόσο, θεωρήθηκε πως αυτή η απόδοση της κορυφής στα 35 MHz μπορεί να προέρχεται, είτε από προσμίξεις, είτε από πιθανά πειραματικά σφάλματα [84]. Ωστόσο, αυτά τα φαινόμενα ερμηνεύτηκαν ως τρεις διαδικασίες αποκατάστασης, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2. 30.



Εικόνα 2. 30 Ανάλυση της ακουστικής απορρόφησης του MnSO<sub>4</sub> σε διάλυμα στους 5°C υποθέτοντας τρεις διαδικασίες αποκατάστασης.

Τα πειράματα αυτά διεξάχθηκαν σε υψηλές συγκεντρώσεις, 0.5 έως 3 Μ. Κατά συνέπεια, η απορρόφηση του διαλύτη γίνεται σημαντική, καθώς σημαντική είναι και η απορρόφηση από ορισμένα ιόντα λόγω των δομικών αλληλεπιδράσεών του με το διαλύτη [85] και για αυτό δέχθηκαν κάποια κριτική. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές, μπορεί επίσης να εξηγήσουν τη μετατόπιση της χαρακτηριστικής απορρόφησης στα 200 MHz

#### Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 2

- Raman, C. V. (1928). A new radiation. Indian Journal of Physics, Vol. 2, pp. 387-398.
- [2] Harris, D. C. & Bertolucci, M. D. (1989). Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy. New York: Dover Publications
- [3] Skoog, D. A., Crouch, S. R. & Holler, F. J. (2006). Principles of Instrumental Analysis. Belmont: Thomson Brooks Cole.
- [4] Larkin, P. (2011). Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation. Elsevier.
- [5] Long, D. A. (1977). Raman Spectroscopy. New York: McGraw-Hill.
- [6] Smith, E. & Dent, G. (2005). Modern Raman Spectroscopy A Practical Approach. United States: John Wiley & Sons.
- [7] Banwell, C. N. (1983). Fundamentals of Molecular Spectroscopy. New York: McGraw-Hill.
- [8] Ferraro, J. R., Nakamoto, K. & Brown, C. W. (2003). Introductory Raman Spectroscopy (Second Edition). Amsterdam: Elsevier.
- [9] Parr, R. G. & Weitao, Y. (1989). Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Great Britain: Oxford University Press.
- [10] Atkins, P. & Paula, J. (2009). Elements of Physical Chemistry (Fifth Edition). Great Britain: Oxford University Press.
- [11] Τρύφων Α. (2023). Μελέτη του μηχανισμού αυτο-συσσωμάτωσης και διαμορφωτικών αλλαγών σε διαλύματα πολυπεπτιδίων με αντιμικροβιακή δράση χρησιμοποιώντας τεχνικές αποκατάστασης υπερήχων, φασματοσκοπία Raman και θεωρητικούς υπολογισμούς (Μεταπτυχιακή Διατριβή). Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (Ιωάννινα).
- [12] Στογιαννίδης, Γ. (2019). Δονητική και Δυναμική Σύζευξη Μορίων σε Διαλύματα Οξικού Μεθυλεστέρα-Αιθανόλης Μέσω Δονητικών και Ακουστικών Φασματοσκοπιών και Προσομοιώσεων (Μεταπτυχιακή Διατριβή). Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (Ιωάννινα).
- [13] Σιαφαρίκα, Π. (2021). Μελέτη της δυναμικής ισορροπίας μεταξύ μονοπυρηνικών και δι-πυρηνικών οργανομεταλλικών συμπλόκων του Νικελίου (ΙΙ) σε διαλύματα με χλωροφόρμιο χρησιμοποιώντας τεχνικές ακουστικής φασματοσκοπίας, δονητική φασματοσκοπία και κβαντομηχανικούς υπολογισμούς (Μεταπτυχιακή Διατριβή). Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (Ιωάννινα).
- [14] C. Berthomieu, R. Hienerwadel, Photosynthesis Research, 101 (2009), 157.
- [15] A. A. Ismail, F. R. van de Voort, J. Sedman, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, 18 (1997), 93.
- [16] B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. ATTS-Analytical Techniques in the Sciences Series, Wiley (2004).
- [17] T. Hasegawa, Quantitative Infrared Spectroscopy for Understanding of a Condensed Matter, Springer (2017).

- [18] Γ. Ε. Κουτσουπίδης, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Αθήνα (2018).
- [19] Gillam, A. E. & Stern, E. S. (1958). An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry. London: E. Arnold.
- [20] Picollo, M., Aceto, M. & Vitorino, T. (2018). UV-Vis spectroscopy. Physical Sciences Reviews, Vol. 4 (4), pp. 20180008.
- [21] Perkampus, H. H. (2013). UV-VIS Spectroscopy and Its Applications. Berlin: Springer Science & Business Media.
- [22] Drago, R. S. (1997). Physical Methods for Chemists (Second Edition). W. B. Saunders.
- [23] Harris, D. C. & Bertolucci, M. D (1978). Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy. New York: Oxford University Press.
- [24] Metha, A. (2011) . Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy Principle. Analytical Chemistry.
- [25] Douglas, B. E., & Hollingsworth, C. A. (1985). Symmetry in Bonding and Spectra: An Introduction. New York: Academic Press.
- [26] Τσιγκόιας, Σ. (2020). Μελέτη του μηχανισμού μεταφοράς πρωτονίων της 1,1,3,3-Tetramethyl guanidine σε υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας τεχνικές αποκατάστασης υπερήχων, φασματοσκοπία Raman και προσομοιώσεις (Μεταπτυχιακή Διατριβή). Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (Ιωάννινα).
- [27] Ρίσβα, Μ. (2022). Επίδραση της προσθήκης ουρίας στο μηχανισμό μεταφοράς πρωτονίων σε υδατικά διαλύματα αμινών χρησιμοποιώντας τεχνικές αποκατάστασης υπερήχων, δονητική φασματοσκοπία και κβαντομηχανικούς υπολογισμούς (Μεταπτυχιακή Διατριβή). Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (Ιωάννινα).
- [28] David, J. & Cheeke, N. (2002). Fundamentals and Applications of Ultrasonic Waves, New York: CRC Press.
- [29] French, A. P. (1971). Vibrations and Waves (MIT Introductory Physics Series). New York: W. W. Norton & Company Inc.
- [30] Greenwood, M. S. & Bumberger, J. A. (2002). Measurement of viscosity and shear wave velocity of a liquid or slurry for on-line process control. Ultrasonics, Vol. 39 (9), pp. 623-630. doi: 10.1016/S0041-624X(02)00372-4.
- [31] Kenderian, S., Djordjevic, B. B. & Green Jr., R. E. (2001). Point and Line Source Laser Generation of Ultrasound for Inspection of Internal and Surface Flaws in Rail and Structural Materials. Research in Nondestructive Evaluation, Vol. 13 (4), pp. 189-200. doi: 10.1080/09349840109409697.
- [32] Alleyne, D. N. & Cawley, P. (1992). Optimization of lamb wave inspection techniques. NDT & E International, Vol. 25 (1), pp. 11-22. doi: 10.1016/0963-8695(92)90003-Y.

- [33] Kundu, T., Maji, A., Ghosh, T. & Maslov, K. (1998). Detection of kissing bonds by Lamb waves. Ultrasonics, Vol. 35 (8), pp. 573-580. doi; 10.1016/S0041-624X(97)00095-4.
- [34] Shull, P. J. & Tittmann, B. R. (2002). Ultrasound. In P. J. Shull (Ed.), Nondestructive Evaluation: Theory, Techniques, and Applications. New York: CRC Press.
- [35] Έλεγχος με υπερήχους. Τεχνικές σημειώσεις, Acucert NDT Training & Certification, Αθήνα, 2010.
- [36] Carino, N. (2001), The Impact-Echo Method: An Overview. Proceedings 2001 World Structural Engineering Congress, ASCE, Washington, DC, pp. 1-18.
- [37] NDT Education Resource Center. Introduction to Ultrasonic Testing.
- [38] Ensminger, D. (1998). Ultrasonics, Fundamentals, Technology, Applications. 2<sup>nd</sup> ed., New York: Marcel Dekker Inc.
- [39] Kutze, G. & Tamm, K. (1953). Measurements of sound absorption in water and in aqueuous solutions of electrolytes. Acustica, Vol. 3 (1), pp. 33-48.
- [40] Kuttruff, H. (1991). Ultrasonics: Fundamentals and Applications. Elsevier Applied Science.
- [41] Κουδέρης, Κ. (2020). Μελέτη των Μηχανισμών Υπερηχητικής Αποκατάστασης και Επαγόμενης Διπλοθλαστικότητας σε Υδατικά Διαλύματα Πολυβινυλικής Αλκοόλης (PVA) (Μεταπτυχιακή Διατριβή). Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (Ιωάννινα).
- [42] Eggers, F. & Funk, T. (1973). Ultrasonic Measurements with Milliliter Liquid Samples in the 0.5 – 100 MHz Range. Review of Scientific Instruments, Vol. 44 (8), pp. 969-977.
- [43] Kato, S., Nomura, H. & Miyahara, Y. (1979). Cylindrical Resonator Technique for Ultrasonic Absorption Measurement and Its Application to Cellulose Acetate-Cyclohexanone System. Polymer Journal, Vol. 11 (6), pp. 455-461.
- [44] McClements, D. J. & Fairley, P. (1991). Ultrasonic pulse echo reflectometer. Ultrasonics, Vol. 29 (1), pp. 58-62.
- [45] Wyn-Jones, E. (1974). Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry. D. Reidel Publishing Company.
- [46] Bae, J. R., Choi, P. K. & Takagi, K. (1988). Ultrasonic relaxation study in methylcyclohexane and methyl acetate by plano-concave resonator method. The Journal of the Acoustical Society of Japan, Vol. 9 (5), pp. 241-245.
- [47] Afaneh, A., Alzebda, S., Ivchenko, V. & Kalshnikov, A. N. (2011). Ultrasonic Measurements of Temperature in Aqueous Solutions: Why and How. Hindawi, Vol. 2011, pp. 1-10.
- [48] Webster, J. G. (1999). Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering.
- [49] Herzfeld, K. F. & Litovitz, T. A. (1959). Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves, Academic Press.
- [50] Stogiannidis, G., Tsigoias, S. & Kalampounias, A. G. (2020). Conformational energy barriers in methyl acetate Ethanol solutions: A temperature-dependent

ultrasonic relaxation study and molecular orbital calculations. Journal of Molecular Liquids, Vol. 302, 112519.

- [51] Ploix, M. A., Guy, P., Chassignole, B., Moysan, J., Corneloup, G. & Guerjouma, R. (2014). Measurement of ultrasonic scattering attenuation in austenitic stainless steel welds: Realistic input data for NDT numerical modeling. Ultrasonics, Vol. 54 (7), pp. 1729-1736.
- [52] Hoche, S., Hussein, M. A. & Becker, T. (2013). Ultrasound-based density determination via buffer rod. A review.
- [53] Yasuda, K., Matsuoka, T., Koda, S. & Nomura, H. (1996). Frequency Dependence of Ultrasonically Induced Birefringence of Rodlike Particles. The Journal of Physical Chemistry, Vol. 100 (14), pp. 5892-5897.
- [54] Eigen, M., Maass, G. & Schwarz, G. (1971). Schallabsorptionsmessungen zum Studium des Einflusses sterischer Faktoren und hydrophober Wechselwirkungen auf die Geschwindigkeit protolytischer Reaktionen. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol. 74 (3-6), 319-330.
- [55] Yasunaga, T., Tanoura, M. & Mioura, J. (1965). Ultrasonic Absorption in Sodium Metaborate Solution. The Journal of Chemical Physics, Vol. 43 (8), pp. 2735-2738.
- [56] Sano, T., Miyazaki, M., Tatsumoto, N. &Yasunaga, T. (1973). Kinetic Studies of the Dissociation and the Recombination Reaction in Aqueous Solutions of Monocarboxylic Acids by Means of Ultrasonic Absorption Measurements. Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 46 (1), pp. 43-47.
- [57] Jackopin, L. & Yeager, E. B. (1972). Ultrasonic Relaxation in Aqueous Acetic Acid Solution. The Journal of the Acoustical Society of America, Vol. 52 (3B), pp. 831-836.
- [58] Emara, M. M., Atkinson, G. & Baumgartner, E. (1972). Ultrasonic Absorption in Aqueous Solutions of Low-Molecular-Weight Polyamines. The Journal of Physical Chemistry, Vol. 76 (3), pp. 334-338.
- [59] Blandamer, M. J., Clarke, D. E., Hidden, N. J. & Symons, M. C. (1967). Ultrasonic absorption properties of solutions. Part 1.-Dilute solutions of diethymanine in water. Transactions of the Faraday Society, Vol. 63, pp. 66-71.
- [60] Applegate, K. R., Slutsky, L. J. & Parker, R. C. (1968). Kinetics of protontransfer reactions of amino acids and simple polypeptides. Journal of the American Chemical Society, Vol. 90 (25), pp. 6909-6913.
- [61] Maass, G. & Peters, F. (1972). Studies of Intramolecular Proton Transfer to Cysteine and Related Compounds by Relaxation Kinetics. Angewandte Chemie International Edition, Vol. 11 (5), pp. 428-429.
- [62] White, R. D. & Slutsky, L. J. (1972). Proton-transfer kinetics in the aminobenzoic acids. The Journal of Physical Chemistry, Vol. 76 (9), pp. 1327-1333.
- [63] De Groot, M. S. & Lamb, J. (1957). Ultrasonic relaxation in the study of rotational isomers. Proceedings of the Royal Society A, 242, pp. 36-56.

- [64] Wyn-Jones, E. & Orville-Thomas, W. J. (1968). Molecular acoustic and spectroscopy studies. Part 1.-Rotational isomerism in some halogenated hydrocarbons. Transactions of the Faraday Society, 64, pp. 2907-2918.
- [65] Piercy, J. E & Seshagiri Rao, M. G. (1967). Ultrasonic Relaxation Due to transgauche Rotational Isomerism in the Liquid Normal Paraffins. The Journal of Chemical Physics, 46 (10), pp. 3951-3959.
- [66] Pethrick, R. A. & Wyn-Jones, E. (1968). Molecular Acoustic and Spectroscopy Studies on the Internal Rotation in 1-Fluoro-1,1,2,2-tetrachloroethane. The Journal of Chemical Physics, 49 (12), pp. 5349-5353.
- [67] Heasell, E. L. & Lamb, J. (1956). Ultrasonic relaxation processes in liquid triethylamine. Proceedings of the Royal Society A, 237, pp. 233-244.
- [68] Lamb, J. & Sherwood, J. (1955). Ultrasonic absorption and relaxation in some cyclohexane derivatives in the liquid state. Transactions of the Faraday Society, 51, pp. 1674-1676.
- [69] Schwarz, G. (1965). On the kinetics of the helix-coil transition of polypeptides in solution. Journal of Molecular Biology, 11 (1), pp. 64-77.
- [70] Barksdale, A. D. & Stuehr, J. E. (1972). Kinetics of the helix-coil transition in aqueous poly(L-glutamic acid). Journal of the American Chemical Society, Vol. 94 (10), pp. 3334-3338.
- [71] Hammes, G. G. & Roberts, P. B. (1969). Dynamics of the helix-coil transition in poly-L-ornithine. Journal of the American Chemical Society, Vol. 91 (7), pp. 1812-1816.
- [72] Piercy, J. E. & Lamb, L. (1956). Ultrasonic absorption in solutions containing acetic acid. Transactions of the Faraday Society, Vol. 52, pp. 930-940.
- [73] Rassing, J., Osterberg, O. & Bak, T. A. (1967). Rates of Dimerisation of Substituted Benzoic Acids. Acta Chemica Scandinavica, Vol. 21 (6), pp. 1443-1448.
- [74] Rassing, J. (1972). Hydrogen bond kinetics and relaxation spectrometry. Advances in Molecular Relaxation Processes, Vol. 4 (1), pp. 55-86.
- [75] Sano, T., Tatsumoto, N., Niwa, T. & Yasunaga, T. (1972). Kinetic Studies of Intermolecular Hydrogen Bonding in Carboxylic Acids by Means of Ultrasonic Absorption Measurement. I. Fatty Acids. Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 45 (9), pp. 2669-2673.
- [76] Tatsumoto, N., Sano, T. & Yasunaga, T. (1972). A Kinetic Study of the Monomer-dimer Reaction in Propionic Acid by Means of Ultrasonic Absorption Measurements. Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 45 (10), pp. 3096-3100.
- [77] Nishikawa, S., Yasunaga, T. &Takahashi, K. (1973). Kinetic Studies of Fast Reactions in Aqueous Solutions of Amylamine by Means of Ultrasonic Absorption. Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 46 (10), pp. 2992-2997.

- [78] Eigen, M. & Tamm, K. (1962). Schallabsorption in Elektrolytlösungen als Folge chemischer Relaxation I. Relaxationstheorie der mehrstufigen Dissoziation. Zeitschrift für Elektrochemie, Vol. 66 (2), pp. 93-107.
- [79] Attkinson, G. & Kor, S. K. (1965). The Kinetics of Ion Association in Manganese Sulfate Solutions. I. Results in Water, Dioxane-Water Mixtures, and Methanol-Water Mixtures at 25°. The Journal of Physical Chemistry, Vol. 69 (1), pp. 128-133.
- [80] Attkinson, G. & Kor, S. K. (1967). The Kinetics of Ion Association in Manganese Sulfate Solutions. II. Thermodynamics of Stepwise Association in Water. The Journal of Physical Chemistry, Vol. 71 (3), pp. 673-677.
- [81] Smithson, J. R. & Litovitz, T. A. (1956). Absorption of Sound in Manganous Sulfate Solutions. The Journal of the Acoustical Society of America, Vol. 28 (3), pp. 462-468.
- [82] Jackopin, L. G. & Yeager, E. (1966). Ultrasonic Absorption on Manganese Sulfate Solutions. The Journal of Physical Chemistry, Vol. 70 (1), pp. 313.
- [83] Petrucci, S. (1971). Ionic Interactions, Voll. II, p. 95. Academic Press: New York.
- [84] Fritsch, K., Hunter, J. L., Dill, J. F., Montrose, G. J. & Litovitz, T. A. (1968). Meeting Acoustical Society of America, 76<sup>th</sup>, Cleveland, Ohio.
- [85] Fritsch, K., Montrose, C. J., Hunter, J. L. & Dill, J. F. (1969). Relaxation Phenomena in Electrolytic Solutions. The Journal of Physical Chemistry, Vol. 52 (5), pp. 2242-2252.

# Κεφάλαιο 3 Θεωρία Κβαντομηχανικών Υπολογισμών

Η Υπολογιστική Χημεία είναι ένας κλάδος της χημείας που χρησιμοποιεί προσομοίωση υπολογιστή για να βοηθήσει στην επίλυση πολύπλοκων χημικών προβλημάτων. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιούνται μέθοδοι θεωρητικής χημείας, ενσωματωμένες σε αποτελεσματικά προγράμματα υπολογιστών, για να υπολογιστούν οι δομές, οι αλληλεπιδράσεις και οι ιδιότητες των μορίων [1].

Στον τομέα της υπολογιστικής χημείας, οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη χημικών ιδιοτήτων και αντιδράσεων βασισμένες στις θεμελιώδεις αρχές της φυσικής. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην υπολογιστική χημεία δεν περιορίζονται μόνο στη μοντελοποίηση σταθερών μορίων, αλλά επεκτείνονται και στη μελέτη βραχύβιων μορίων, ασταθών ενδιάμεσων προϊόντων και μεταβατικών καταστάσεων. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί παρέχουν πληροφορίες για μια σειρά ιδιοτήτων, συμπεριλαμβανομένων των διαμορφώσεων ισορροπίας, των απόλυτων και σχετικών ενεργειών, των δονητικών συχνοτήτων, της αντιδραστικότητας και άλλων φασματοσκοπικών μεγεθών.

Δύο σύγχρονα υπολογιστικά εργαλεία, που χρησιμοποιούνται κατά κόρον από την επιστημονική κοινότητα, στον τομέα των κβαντικών υπολογισμών είναι η σειρά προγραμμάτων Gaussian και το πρόγραμμα μοριακής πρόσδεσης Schrödinger. Τα προγράμματα αυτά επιτρέπουν τη βελτιστοποίηση της γεωμετρικής δομής του υπό μελέτη συστήματος. Επιπλέον, μπορεί να υπολογιστεί ένα μεγάλο εύρος ιδιοτήτων, το οποίο περιλαμβάνει τις ενέργειες μηδενικού σημείου, τις δονητικές συχνότητες, τη θερμοχημεία, τα μοριακά τροχιακά, την ανάλυση πληθυσμών και την αξιολόγηση της σταθερότητας του συστήματος. Μπορούν επίσης, να διερευνηθούν φασματοσκοπικές παράμετροι, ηλεκτρονικές μεταβάσεις. Τέλος, τόσο το πρόγραμμα Gaussian, όσο και το πρόγραμμα Schrödinger είναι ικανά να προσδιορίσουν και άλλες μοριακές ιδιότητες, όπως η πόλωση, ο μοριακός όγκος, η πυκνότητα του συστήματος, κλπ.

# 3.1 Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας (DFT)

Οι μέθοδοι, οι οποίες βασίζονται στη Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT), αντιπροσωπεύουν μία εξέλιξη των υπολογιστικών μεθόδων και χρησιμοποιούνται στη μελέτη διαφόρων ενώσεων. Επιπλέον, αυτές οι μέθοδοι απαιτούν συνήθως λιγότερο χρόνο για να ολοκληρωθούν σε σύγκριση με εναλλακτικές μεθόδους. Η DFT χαρακτηρίζει τις ηλεκτρονιακές καταστάσεις των ατόμων και των μορίων με αναφορά στην τρισδιάστατη ηλεκτρονιακή πυκνότητα του συστήματος [2]. Αν και η DFT είναι μία σχετικά πρόσφατη θεωρία, η σύγχρονη εκδοχή της χρησιμοποιείται για αρκετά χρόνια και τα πρώιμα στάδια της χρονολογούνται [4], [5] παλιά, όσο και η εξίσωση Schrödinger. Η διατύπωση DFT των Kohn και Sham [6], η οποία περιλαμβάνει την επέκταση πόλωσης spin, είναι η κυρίαρχη προσέγγιση που

χρησιμοποιείται [7], [8]. Η διατύπωση αυτή περιέχει έναν παράγοντα που προκύπτει από ένα σύνολο N τροχιακών, που αντιπροσωπεύει ένα μη-δραστικό σύστημα ηλεκτρονίων με τις ίδιες πυκνότητες spin, ρ<sub>α</sub> και ρ<sub>β</sub>, με το πραγματικό σύστημα. Οι πυκνότητες spin ρ<sub>α</sub> και ρ<sub>β</sub> είναι η τρισδιάστατη ηλεκτρονιακή πυκνότητα όλων των ηλεκτρονίων με αριστερόστροφο και δεξιόστροφο spin, αντίστοιχα, και το άθροισμά τους αποτελεί την πολυηλεκτρονιακή πυκνότητα spin ρ κύρια μεταβλητή στην DFT.

Η DFT αποτελεί μια από τις πλέον χρησιμοποιούμενες μεθόδους της Θεωρίας Ηλεκτρονιακής Δομής, καθώς είναι αρκετά εύχρηστη και ξεχωρίζει για την ακρίβεια των αποτελεσμάτων που παρέχει, με εξαίρεση τα πολύ μικρά συστήματα μελέτης.

Για μεγάλη ακρίβεια στους υπολογισμούς της ηλεκτρονιακής δομής, είναι σημαντικό να συμπεριληφθεί σε αυτούς και η συσχέτιση ηλεκτρονίων. Υπάρχουν δύο τύποι συσχέτισης ηλεκτρονίων. Ο πρώτος ονομάζεται δυναμική συσχέτιση και είναι ένα φαινόμενο μικρού εύρους, όπου τα ηλεκτρόνια αποφεύγουν το ένα το άλλο, με σκοπό τη μείωση των ηλεκτρονιακών απώσεων. Η συσχέτιση αυτή σε μία κυματοσυνάρτηση αλληλεπίδρασης διαμόρφωσης απαιτεί έναν μεγάλο αριθμό διαμορφώσεων ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα η σύγκλιση να καθίσταται αρκετά αργή. Ο δεύτερος τύπος ονομάζεται μη-δυναμική συσχέτιση, η οποία είναι ένα μεσαίου ή μεγάλου εύρους φαινόμενο και χρησιμοποιεί έναν μικρό αριθμό ηλεκτρονιακών διαμορφώσεων, που σχεδόν εκφυλίζονται [9][10]. Η προσθήκη φαινομένων συσχέτισης σε υπολογισμούς DFT, με ισορροπημένο τρόπο, είναι απλή και προσφέρει αποτελέσματα μεγάλης ακρίβειας, με αποτέλεσμα την αύξηση της υπολογιστικής απόδοσης της DFT.

Η πιο δημοφιλής προσεγγιστική μέθοδος που χρησιμοποιεί η DFT είναι η Becke 3-term with Lee, Yang, Parr exchange (B3LYP), η οποία είναι ένα υβριδικό μοντέλο, καθώς χρησιμοποιεί διορθώσεις για συσχετίσεις κλίσης και ανταλλαγής με αποτέλεσμα να παρέχει ικανοποιητικά αποτελέσματα για διαφορετικά μοριακά συστήματα. Ωστόσο, η B3LYP εμφανίζει και ορισμένα μειονεκτήματα. Δύο από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα είναι η λανθασμένη περιγραφή των δεσμών van der Waals και των δεσμών υδρογόνου καθώς και η αδυναμία πρόβλεψης του δεσμού σε διμερή μόρια μερικών ευγενών αερίων. Ένα νέο υβριδικό μοντέλο, το X3LYP, δημιουργήθηκε με σκοπό να δώσει λύση σε αυτά τα μειονεκτήματα. Τέλος, αρκετά χρησιμοποιούμενες μέθοδοί της είναι αυτή της VWN (Vosko-Wilks-Nusair, local density approximation), η οποία βασίζεται στην Προσέγγιση Τοπικής Πυκνότητας (LDA), και αυτή της διορθωμένης κλίσης PW91 (Perdew-Wang 1991, gradient corrected method). Στον Πίνακας 3.1 αναφέρονται συνοπτικά οι κύριες μέθοδοι DFT με μία σύντομη περιγραφή του τύπου τους, καθώς και των προσεγγίσεων που χρησιμοποιούν.

Όνομα Μεθόδου	Τύπος
X alpha (Xa)	Περιλαμβάνει την ανταλλαγή ηλεκτρονίων
Hartree - Fock Slater (HFS)	ΗF με προσέγγιση τοπικής πυκνότητας για την ανταλλαγή
Vosko, Wilks, and Nusair (VWN)	Μέθοδος LDA
Becke correlation functional with Lee, Yang, Parr exchange (BLYP)	Μέθοδος διορθωμένης κλίσης πυκνότητας
Becke 3 term with Lee, Yang, Parr exchange (B3LYP)	Υβριδική μέθοδος
Becke exchange, Perdew and Wang correlation (B3PW91)	Υβριδική μέθοδος

Πίνακας 3.1 Μέθοδοι DFT με σύντομη περιγραφή του τύπου και των προσεγγίσεων που χρησιμοποιούν.

# 3.2 Σύνολα Βάσης

Κατά τη διάρκεια ενός κβαντομηχανικού υπολογισμού, εκτός από την μέθοδο, πρέπει να επιλεγεί και το κατάλληλο σύνολο βάσης (basis set). Σύμφωνα με τους Hall και Roothaan, μία κυματοσυνάρτηση ενός συστήματος μπορεί να γραφεί ως γραμμικός συνδυασμός ενός συνόλου μονοηλεκτρονιακών συναρτήσεων, με άλλα λόγια το σύνολο βάσης.

Οι συναρτήσεις βάσης που χρησιμοποιούνται στους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς είναι αποτέλεσμα γραμμικού συνδυασμού γκαουσιανών συναρτήσεων, οι οποίες ονομάζονται πρωταρχικές. Οι συναρτήσεις αυτές μπορούν να διακριθούν σε τροχιακά τύπου Slater (STO) και τύπου Gauss (GTO). Τα τροχιακά τύπου Slater είναι εκθετικές συναρτήσεις και περιγράφουν σωστά τη συμπεριφορά των κυματοσυναρτήσεων. Χρησιμοποιούνται για κβαντομηχανικούς υπολογισμούς σε ατομικό επίπεδο, αλλά δε είναι εύχρηστες για υπολογισμούς σε μοριακό επίπεδο λόγω μεγάλου υπολογιστικού χρόνου.

Τα τροχιακά τύπου Gauss αποτελούν εκθετικές συναρτήσεις, οι οποίες αντικαθιστούν τα τροχιακά τύπου Slater, λόγω των υπολογιστικών πλεονεκτημάτων που διαθέτουν. Όσο περισσότερα τροχιακά τύπου Gauss αντικαθιστούν ένα τροχιακό τύπου Slater, τόσο καλύτερο το τελικό αποτέλεσμα.



Εικόνα 3.1 Γραφική αναπαράσταση των συναρτήσεων Slater (αριστερά) και Gaussian (δεξιά) για το τροχιακό 1 s [11].

#### 3.2.1 Σύνολα Ελάχιστης Βάσης

Τα πιο απλά σύνολα βάσης είναι τα σύνολα ελάχιστης βάσης (minimal basis sets) ή αλλιώς σύνολα απλού ζήτα. Στα σύνολα αυτά, μία συνάρτηση βάσης χρησιμοποιείται για να περιγράψει κάθε τροχιακό κατειλημμένο από ηλεκτρόνια που βρίσκεται σε κάθε άτομο. Τα σύνολα ελάχιστης βάσης μπορεί να είναι, είτε STO, όταν η συνάρτηση αποτελείται από ένα τροχιακό Slater, είτε GTO, όταν αποτελείται από ένα γραμμικό άθροισμα ενός αριθμού τροχιακών Gauss. Η δεύτερη ονομασία, σύνολα απλού ζήτα, έχει καθιερωθεί επειδή κάθε μία από τις συναρτήσεις βάσης που χρησιμοποιούνται, βελτιστοποιείται με τη χρήση μόνο μίας παραμέτρου ζ. Η χρήση αυτών των συνόλων είναι αρκετά διαδεδομένη για ποιοτικούς κβαντομηχανικούς υπολογισμούς σε μεγάλα συστήματα.

#### 3.2.2 Εκτεταμένα Σύνολα Βάσης

Πέρα από τα σύνολα ελάχιστης βάσης, υπάρχουν και εκτεταμένα. Στα σύνολα αυτά ανήκουν όλα τα σύνολα βάσης στα οποία το κάθε κατειλημμένο ατομικό τροχιακό (AO) εκφράζεται με περισσότερες από δύο συναρτήσεις βάσης. Ένα σύνολο βάσης μπορεί να χαρακτηρισθεί από μεγάλη ευκαμψία, εάν επιτραπεί στα εσωτερικά και εξωτερικά ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας να μεταβάλλονται ανεξάρτητα. Τα σύνολα αυτά ονομάζονται σύνολα βάσης "διαχωρισμένης" στιβάδας σθένους (Split Valence Basis Sets, SV).

Τα σύνολα βάσης διαχωρισμένης στιβάδας σθένους περιγράφονται με τη μορφή l-mnG, όπου τα l, m, και n αναφέρονται στο σύνολο των GTO τροχιακών που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των τροχιακών. Για παράδειγμα το σύνολο βάσης 6-21G σημαίνει πως όλα τα AO των εσωτερικών στιβάδων προκύπτουν ως γραμμικός συνδυασμός έξι πρωτογενών συναρτήσεων Gauss. Το σύνολο αυτό είναι διπλού ζ, διότι περιέχει δύο ακέραιους δείκτες (τον ακέραιο 2 και τον ακέραιο 1). Το κάθε ένα από τροχιακά σθένους αποτελείται από δύο συναρτήσεις με την πρώτη να αποτελείται από γραμμικό συνδυασμό δύο πρωτογενών AO Gauss και η δεύτερη από ένα πρωτογενές AO Gauss. Τα πρωτογενή τροχιακά αυτά έχουν διαφορετικό ζ. Τέλος, το γράμμα G συμβολίζει τη χρήση συναρτήσεων τύπου Gaussian για την κατάστρωση των AO.

Στα σύνολα βάσης διαχωρισμένης στιβάδας σθένους παρέχεται η δυνατότητα να αποκτήσουν μία καλύτερη προσέγγιση του μελετώμενου συστήματος, αφήνοντας τα ΑΟ να πολωθούν υπό την επίδραση του περιβάλλοντα χώρου. Εάν πρόκειται για dτύπου συναρτήσεις, όπου εφαρμόζονται σε όλα τα άτομα εκτός του υδρογόνου και του ηλίου, η πόλωση μπορεί να γραφεί ως \* ή (d). Εάν πρόκειται για p-τύπου συναρτήσεις, οι οποίες προστίθενται και στο υδρογόνο και στο ήλιο, η πόλωση μπορεί να γραφεί ως \* ή (d,p).

Τέλος, σε περιπτώσεις μορίων, όπου η ηλεκτρονιακή τους πυκνότητα δεν είναι εντοπισμένη αλλά διαχέεται σε μεγάλη έκταση, όπως είναι τα ιόντα, είναι απαραίτητες οι συναρτήσεις διάχυσης. Οι συναρτήσεις διάχυσης συμβολίζονται με + για όλα τα άτομα εκτός του υδρογόνου και με ++ για το άτομο του υδρογόνου.

# 3.3 Αρχεία Εισόδου και Εξόδου στο Υπολογιστικό Πρόγραμμα Gaussian

Ένα από τα προγράμματα που χρησιμοποιούνται για τη πραγματοποίηση κβαντομηχανικών υπολογισμών είναι το Gaussian. Απαραίτητη προϋπόθεση για να ξεκινήσει η εκτέλεση των υπολογισμών, είναι η δημιουργία ενός αρχείου εισόδου (input file), το περιλαμβάνει απαραίτητες πληροφορίες και εντολές. Στο Παράρτημα Π5 δίνονται αναλυτικές πληροφορίες για τη δημιουργία του αρχείου αυτού μέσω του προγράμματος Gaussian.

Αρχικά, στο αρχείο εισόδου καθορίζεται η μνήμη καθώς και το σύνολο των επεξεργαστών που θα δεσμευτούν από το πρόγραμμα κατά τη διάρκεια του υπολογισμού. Οι επιλογές αυτές επηρεάζουν σημαντικά την ταχύτητα με την οποία θα ολοκληρωθεί ο υπολογισμός. Επιπλέον, θα πρέπει να υπάρχουν σε μία κοινή σειρά γραμμένες οι εντολές που αφορούν τα δεδομένα που πρόκειται να υπολογιστούν, η μέθοδος και το σύνολο βάσης καθώς και άλλα στοιχεία που χρειάζονται για την σωστή διεξαγωγή του υπολογισμού, όπως για παράδειγμα η επίδραση κάποιου διαλύτη. Ένα ακόμα βασικό σημείο είναι ο προσδιορισμός του ονόματος του αρχείου εισόδου. Τέλος, συμπληρώνεται το φορτίο, η πολλαπλότητα της ένωσης και η μοριακή γεωμετρία. Στον Πίνακας 3. 2 αναφέρονται οι βασικότερες λέξεις που χρησιμοποιούνται στον προσδιορισμό των παραμέτρων που αναφέρθηκαν.

Σχετικά με τη μοριακή γεωμετρία, παρουσιάζεται γραμμένη σε τέσσερεις στήλες και αυτή η μορφή ονομάζεται Z-matrix. Στην πρώτη στήλη αναφέρεται το είδος του ατόμου, στη δεύτερη η απόστασή του από το προηγούμενο γραμμένο άτομο, στην τρίτη η γωνία που σχηματίζει με τα προηγούμενα δύο άτομα και στην τέταρτη η δίεδρη γωνία αυτού με τα προηγούμενα τρία άτομα.

Αφού διεξαχθεί ο υπολογισμός λαμβάνεται το αρχείο εξόδου (output file). Το αρχείο αυτό περιλαμβάνει τις πληροφορίες που δόθηκαν πριν τον υπολογισμό καθώς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτόν. Το αρχείο εξόδου μπορεί να διαβασθεί με ένα απλό πρόγραμμα επεξεργασίας κειμένου. Μπορεί επίσης, να ανοιχθεί και με βοηθητικά προγράμματα και να ληφθούν πληροφορίες, όπως η εικόνα της δομής μετά τη βελτιστοποίηση και τα φάσματα ΙR και Raman. Για τα φάσματα αυτά, εκτός από τη μορφή τους, μπορεί να ληφθούν και επιπλέον πληροφορίες, κινούμενη εικόνα στην οποία παρουσιάζεται ο τύπος δόνησης που αντιστοιχεί κάθε κορυφή.

Λέξεις – κλειδιά/ Εντολές	Υπολογισμός που εκτελείται	
Opt	Βελτιστοποίηση της γεωμετρίας	
Freq	Υπολογισμός δονητικών συχνοτήτων και εξαγωγή φάσματος IR	
Freq=raman	Υπολογισμός δονητικών συχνοτήτων και εξαγωγή φάσματος IR και Raman	
Volume	Υπολογισμός μοριακού όγκου	
Polar	Υπολογισμός πολωσιμοτήτων	
NMR=giao	Εξαγωγή φάσματος NMR	

Πίνακας 3. 2 Οι βασικότερες λέξεις-κλειδιά που δίνονται στο πρόγραμμα Gaussian και οι υπολογισμοί που εκτελούν κατά την προσθήκη τους.

# 3.4 Θεωρητικό Υπόβαθρο Υπολογισμών Μοριακής Πρόσδεσης (Molecular Docking)

Ο υπολογισμός μοριακής πρόσδεσης μπορεί να παρομοιαστεί ως ένα πρόβλημα παζλ στο οποίο χρειάζεται να βρεθεί η σωστή τοποθέτηση δύο κομματιών στο χώρο έτσι ώστε να καταφέρουν να ενωθούν. Η Μοριακή Πρόσδεση (Molecular Docking) είναι μία υπολογιστική μέθοδος που χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη της

αλληλεπίδρασης δύο μοντέλων δημιουργώντας ένα μοντέλο πρόσδεσης. Σε πολλές εφαρμογές μελέτης νέων φαρμάκων, η πρόσδεση γίνεται μεταξύ ενός μικρού μορίου/συνδέτη (ligand) και ενός μακρομορίου. Η μοριακή πρόσδεση μικρών μορίων σε ένα βιολογικό στόχο περιλαμβάνει τη δειγματοληψία πιθανών θέσεων του συνδέτη στην καθορισμένη θέση του υποδοχέα – στόχου, με σκοπό την εύρεση της βέλτιστης γεωμετρίας πρόσδεσης. Η γνώση του προτιμώμενου προσανατολισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της ισχύος του συσχετισμού (association) ή της συγγένειας σύνδεσης (binding affinity) μεταξύ δύο μορίων χρησιμοποιώντας συναρτήσεις βαθμολόγησης (scoring functions). Στόχος της μοριακής πρόσδεσης είναι βελτιστοποίηση της διαμόρφωσης, τόσο για τον υποδοχέα και του συνδέτη, έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η ελεύθερη ενέργεια του συνολικού συστήματος [12] - [14]

Ιδιαίτερα δημοφιλείς στη μοριακή πρόσδεση είναι δύο προσεγγίσεις με την πρώτη προσέγγιση να χρησιμοποιεί μία τεχνική αντιστοίχισης που περιγράφει την πρωτεΐνη και το συνδέτη ως συμπληρωματικές επιφάνειες [15]. Στην περίπτωση αυτή, η μοριακή επιφάνεια του υποδοχέα περιγράφεται ως προς το εμβαδόν της επιφάνειάς του που είναι προσβάσιμο από διαλύτες και η μοριακή επιφάνεια του συνδέτη περιγράφεται ως προς το χαρακτηρισμό της αντίστοιχης επιφάνειάς του [16]. Παρόλο που αυτές οι προσεγγίσεις είναι συνήθως γρήγορες και ισχυρές, συχνά δεν μπορούν να μοντελοποιήσουν με ακρίβεια τις κινήσεις ή τις δυναμικές αλλαγές στις διαμορφώσεις του υποδοχέα.

Η δεύτερη προσέγγιση προσομοιώνει την πραγματική διαδικασία πρόσδεσης κατά την οποία υπολογίζονται οι ενέργειες αλληλεπίδρασης κατά ζεύγη συνδέτηυποδοχέα, κατά συνέπεια είναι πιο σύνθετη [17]. Στην περίπτωση αυτή, ο υποδοχέας και ο συνδέτης χωρίζονται με κάποια φυσική απόσταση και ο συνδέτης βρίσκει την ενεργό θέση της πρωτεΐνης μετά από έναν ορισμένο αριθμό «κινήσεων» στο διαμορφωτικό του χώρο. Κάθε μία από αυτές τις κινήσεις στο χώρο διαμόρφωσης του συνδέτη, προκαλεί ένα συνολικό ενεργειακό κόστος στο σύστημα, με αποτέλεσμα μετά από κάθε κίνηση να υπολογίζεται η συνολική ενέργεια του συστήματος. Η προσέγγιση αυτή θα μπορούσαμε να πούμε ότι πλεονεκτεί της πρώτης λόγω της εύκολης ενσωμάτωσης λόγω ευελιξίας που έχει δοθεί στον συνδέτη. Ωστόσο, η προσομοίωση χαρακτηρίζεται από αρκετά μεγάλο υπολογιστικό κόστος.

Υπάρχουν δύο κύριες διαδικασίες προσομοιώσεων μοριακής πρόσδεσης. Η πρώτη αναφέρεται στην άκαμπτη πρόσδεση (rigid docking), η οποία αντιμετωπίζει, τόσο το συνδέτη, όσο και τον υποδοχέα ως άκαμπτα και διερευνά μόνο έξι βαθμούς μεταφορικής και περιστροφικής ελευθερίας. Η δεύτερη αναφέρεται στην ευέλικτη πρόσδεση (flexible docking) και είναι μία πιο κοινή προσέγγιση. Σε αυτή την περίπτωση, μοντελοποιείται η ευελιξία του συνδέτη, ενώ διατηρείται άκαμπτος ο υποδοχέας, λαμβάνοντας υπόψη μόνο το διαμορφωτικό χώρο του συνδέτη [[19]8 -[20]].
Για την εκτέλεση μίας διαδικασίας μοριακής πρόσδεσης, απαιτούνται αρχικά οι δομές του υποδοχέα και του συνδέτη. Συνήθως, οι δομές αυτές έχουν προσδιοριστεί με τη χρήση της κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ ή της φασματοσκοπίας NMR και αποτελούν τα δεδομένα εισόδου για ένα πρόγραμμα μοριακής πρόσδεσης. Η επιτυχία ενός τέτοιου προγράμματος εξαρτάται από δύο στοιχεία, από τον αλγόριθμο αναζήτησης (search algorithm) και τη συνάρτηση βαθμολόγησης (scoring function) [21].

Ο χώρος αναζήτησης, στη θεωρία, αποτελείται από όλους τους πιθανούς προσανατολισμούς και διαμορφώσεις του υποδοχέα που συνδέεται με το συνδέτη. Ωστόσο, στην πράξη, είναι αδύνατο να διερευνηθεί εξαντλητικά ο χώρος αναζήτησης καθώς αυτό συνεπάγεται την απαρίθμηση όλων των πιθανών παραμορφώσεων κάθε μορίου και όλων των πιθανών περιστροφικών και μεταφορικών προσανατολισμών του συνδέτη σε σχέση με τον υποδοχέα. Τα περισσότερα προγράμματα που χρησιμοποιούνται για μοριακή πρόσδεση βασίζονται σε έναν ευλύγιστο συνδέτη και προσπαθούν να μοντελοποιήσουν έναν ευλύγιστο υποδοχέα. Κάθε «στιγμιότυπο» που δημιουργείται αναφέρεται ως πόζα [22]. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι για την εύρεση του χώρου διαμορφώσεων. Αυτές περιλαμβάνουν τις συστηματικές αναζητήσεις (systematic searches), τις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (molecular dynamics simulations) και τους γενετικούς αλγορίθμους (genetic algorithms). Οι αλγόριθμοι συστηματικής αναζήτησης χρησιμοποιούνται κανονικά για σύνδεση ευέλικτων συνδετών, οι οποίοι παράγουν όλες τις πιθανές διαμορφώσεις δέσμευσης του συνδέτη ερευνώντας όλους τους βαθμούς ελευθερίας του [23].

Η μοριακή δυναμική είναι μία τεχνική προσομοίωσης που παρουσιάζει την κίνηση των ατόμων και των μορίων σε ένα φυσικό σύστημα. Σε αυτή την περίπτωση, ο υποδοχέας παραμένει σταθερός και ο συνδέτης είναι ελεύθερος να εξερευνήσει τη διαμόρφωσή του. Οι θέσεις και οι προσανατολισμοί του συνδέτη που παράγονται, τοποθετούνται διαδοχικά στον υποδοχέα και εκτελείται μία προσομοίωση μοριακής δυναμικής αποτελούμενη από ένα πρωτόκολλο προσομοιωμένης ανόπτησης (simulated annealing). Με επόμενο βήμα την ελαχιστοποίηση ενέργειας και οι ενέργειες που καθορίζονται από τις επαναλήψεις των προσομοιώσεων χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της συνολικής απόδοσης.

Τέλος, ο γενετικός αλγόριθμος (GA) είναι μία προσαρμοστική τεχνική αναζήτησης που βασίζεται στις εξελικτικές ιδέες της φυσικής επιλογής και της γενετικής. Σε έναν γενετικό αλγόριθμο, υπάρχει ένας πληθυσμός λύσεων που υποβάλλονται σε μετασχηματισμούς μεταλλάξεων και διασταυρώσεων. Οι προκύπτουσες νέες λύσεις υποβάλλονται σε επιλογή, με βάση τη μεταξύ τους συμβατότητα. Ο αλγόριθμος διατηρεί μία εκλεκτική πίεση προς μία βέλτιστη λύση, με τυχαία ανταλλαγή πληροφοριών που επιτρέπει την εξερεύνηση του χώρου αναζήτησης.



Εικόνα 3. 1 Διαγραμματική απεικόνιση των στοιχείων που αποτελούν τη μοριακή πρόσδεση. [11]

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ( $\Delta G$ ), που χαρακτηρίζει την αλληλεπίδραση ενός συνδέτη με έναν υποδοχέα, είναι το άθροισμα των ηλεκτροστατικών (Electrostatic Interactions, EI), των επαγωγικών (Inductive Interactions, II), των μη-πολικών (Non Polar Interactions, NPI) και των υδροφοβικών (Hydrophobic Interactions, HI) αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δύο μορίων, ελαττωμένο κατά τον όρο που εκφράζει την απώλεια της ενέργειας ή της εντροπίας κατά τη σύνδεση των μορίων ( $\Delta G^*$ ) [24] – [26].

$$\Delta G_{\text{total}} = \Delta G_{\text{EI}} + \Delta G_{\text{II}} + \Delta G_{\text{NPI}} + \Delta G_{\text{HI}} - \Delta G^*$$
(3.1)

Οι δυνάμεις που ελέγχουν τη συμπεριφορά των υποδοχέων υπολογίζονται με διάφορα μοριακά μοντέλα. Οι υπολογισμένες ενέργειες χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του ρόλου των φυσικών και χημικών αλληλεπιδράσεων στη λειτουργία και τη συμπεριφορά των υποδοχέων. Τα προγράμματα μοριακής πρόσδεσης δημιουργούν έναν μεγάλο αριθμό πιθανών θέσεων του συνδέτη, από τις οποίες ορισμένες μπορούν να απορριφθούν αμέσως λόγω συγκρούσεων με τον υποδοχέα. Οι υπόλοιπες αξιολογούνται χρησιμοποιώντας κάποια συνάρτηση βαθμολόγησης, η οποία χρησιμοποιεί μία πόζα ως είσοδο και επιστρέφει έναν αριθμό που υποδεικνύει την πιθανότητα αυτή η θέση να αντιπροσωπεύει μία ευνοϊκή αλληλεπίδραση δέσμευσης και κατατάσσει έναν συνδέτη σε σχέση με έναν άλλον. Υπάρχει σημαντικός αριθμός διαθέσιμων αλγόριθμων για την αξιολόγηση και τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του υποδοχέα και του συνδέτη. Η ταχύτητα και η ακρίβεια είναι δύο βασικά χαρακτηριστικά για την επίτευξη ορθών αποτελεσμάτων στις μελέτες πρόσδεσης. Αρκετοί αλγόριθμοι μοιράζονται κοινές μεθοδολογίες με νέες επεκτάσεις που επικεντρώνονται στην απόκτηση μίας γρήγορης μεθόδου με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια. Τα πιο κοινά προγράμματα μοριακής πρόσδεσης περιλαμβάνουν το AutoDock, DOCK, FlexX, GOLD, GLIDE, ADAM, DARWIN, DIVALI [27].

# 3.5 Υπολογισμοί Μοριακής Πρόσδεσης με τη Βοήθεια του Προγράμματος Schrödinger

Το Schrödinger είναι ένα πρόγραμμα προσομοίωσης μοριακής πρόσδεσης, το οποίο είναι ευρέως χρησιμοποιούμενο στον τομέα σχεδιασμού νέων φαρμάκων. Σκοπός είναι η χρήση νέων μορίων, που σχεδιάζονται σε υπολογιστή, για τη βελτίωση της ανθρώπινης υγείας, είτε δημιουργώντας νέα φάρμακα, είτε δημιουργώντας νέα υλικά, τα οποία διευκολύνουν την καθημερινότητα.

Προκειμένου να σχεδιαστούν τα μόρια σε έναν υπολογιστή, χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις του Schrödinger για να αποκτήσουν αυτά τα μόρια τις ιδιότητες που θα είχαν εάν βρισκόταν σε έναν δοκιμαστικό σωλήνα. Με τη χρήση της χρονικά εξαρτώμενης εξίσωσης του Schrödinger (3.2), περιγράφονται κινήσεις, όπως η δόνηση και η περιστροφή, κινήσεις δηλαδή που θα μπορούσαν να έχουν τα ηλεκτρόνια γύρω από ένα άτομο. Εάν αναλογιστεί κανείς όλα αυτά τα άτομα μαζί, τότε είναι δυνατόν να περιγράψει τις κινήσεις, τις αλληλεπιδράσεις και τις ιδιότητες των μορίων.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t)$$
(3.2)

Αφού εισαχθούν οι δομές του υπό μελέτη υποδοχέα και του συνδέτη στο πρόγραμμα θα πρέπει να υποστούν κάποια επεξεργασία προκειμένου να εκτελεστεί ένας κβαντομηχανικός υπολογισμός με τη βοήθεια του προγράμματος Schrödinger.

Το πρώτο βήμα είναι η προετοιμασία της δομής της πρωτεΐνης χρησιμοποιώντας το Protein Preparation Wizard. Η καρτέλα αυτή αποτελείται από μία σειρά εργαλείων που βοηθά στην προετοιμασία της πρωτεΐνης σε μία μορφή κατάλληλη για υπολογισμούς μοντελοποίησης, με τα προϊόντα του Schrödinger, όπως το glide, το desmond κ.α. Εκτός από τις βασικές εργασίες για την επιδιόρθωση της δομής της πρωτεΐνης, μπορούν επίσης να διαγραφούν κάποιες ανεπιθύμητες αλυσίδες και τα μόρια του νερού και να διορθωθούν οι ετερομάδες (het groups).

Επόμενο βήμα είναι η επεξεργασία της δομής του συνδέτη με τη βοήθεια του LigPrep, η οποία περιλαμβάνει τη λήψη δισδιάστατων ή τρισδιάστατων δομών και την παραγωγή αντίστοιχων τρισδιάστατων δομών χαμηλής ενέργειας και την επιλογή επέκτασης κάθε δομής εισόδου (input structure) δημιουργώντας, έτσι, παραλλαγές στην κατάσταση ιονισμού, στα ταυτομερή, στη στερεοχημεία και στις διαμορφώσεις δακτυλίου.

Έπειτα δημιουργείται ένα "κουτί" (grid), που μπορεί να θεωρηθεί ως το πρώτο στάδιο της προετοιμασίας της πρόσδεσης του συνδέτη (Ligand Docking). Τα αρχεία grid αναπαριστούν φυσικές ιδιότητες ενός όγκου του υποδοχέα, και συγκεκριμένα της ενεργούς θέσης που ερευνάται κατά την πρόσδεση του συνδέτη.

Εφόσον ολοκληρωθούν όλα τα προηγούμενα στάδια, οι δομές είναι έτοιμες για πρόσδεση του συνδέτη. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με τη χρήση του Ligand Docking του προγράμματος Schrödinger μέσου του οποίου δίνεται η δυνατότητα επιλογής της ακρίβειας (precision) του docking. Το HTVS (High Throughput Virtual Screening) είναι μία μέθοδος που προορίζεται για τον ταχύ έλεγχο ενός μεγάλου αριθμού συνδετών. Το SP (Standard Precision) είναι μία μέθοδος κατάλληλη για τον έλεγχο συνδετών άγνωστης ποιότητας σε μεγάλους αριθμούς. Το XP (Extra Precision) έχει σχεδιαστεί για μία πιο ισχυρή και διακριτική διαδικασία στην οποία ξεκινά με SP, αλλά καταλήγει σε μία προσέγγιση σύνδεσης και ανάπτυξης πιο εκτεταμένης δειγματοληψίας. Τέλος, το SP-Peptide (Standard Precision docking for Peptide ligands) χρησιμοποιεί τις ίδιες ρυθμίσεις με το SP, αλλά με αλλαγές σε ορισμένες από αυτές για τη βελτίωση της διατήρησης της πόζας, προκειμένου να είναι βελτιστοποιημένη για πρόσδεση πεπτιδίων.

Επιπλέον, στην καρτέλα αυτή, δίνεται η δυνατότητα επιλογής της ευελιξίας των συνδετών. Μπορεί να είναι συνδεδεμένοι με ευελιξία (flexibly), να είναι άκαμπτοι (rigidly), να είναι απλά βελτιστοποιημένοι (refine only) ή να βαθμολογούνται μόνο στη θέση τους (score in place only). Εκτός από τα παραπάνω, ανάλογα με το μελετώμενο σύστημα, μπορούν να δοθούν κάποιες ποινές (penalties) ή κάποιες ανταμοιβές (rewards), κατά τη διάρκεια του docking, σχετικά με τη βαθμολογία, τη δομή και τους διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου που σχηματίζονται. Υπάρχει, επίσης η δυνατότητα να εφαρμοστούν και κάποιοι περιορισμοί, είτε στον πυρήνα, είτε οπουδήποτε αλλού στο σύστημα. Τέλος, καθορίζεται ο τύπος του αρχείου που θα δημιουργηθεί για τις θέσεις πρόσδεσης εξόδου (output ligand poses) [11].

### Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 3

- [1] Ciofani G. & Mattoli V. (2016) Boron Nitride Nanotubes in Nanomedicine. Micro and Nano Technologies, pp. 59-77
- [2] Kohn, W., Becke, D. & Parr, R. G. (1996). Density Functional Theory of Electronic Structure. Journal of Physical Chemistry, Vol. 100 (31), pp. 12974-12980.
- [3] Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review Journals Archive, 136, B864.
- [4] Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Vol. 23 (5), pp. 542-548.
- [5] Fermi, E. (1928). Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. Zeitschrift für Physik, Vol. 48, pp. 73-79.
- [6] Kohn, W. & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review Journals Archive, 140, A1133.
- [7] von Barth, U. & Hedin, L. (1972). A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. Journal of Physics C: Solid State Physics, Vol. 5 (13), pp. 1629-1642.
- [8] Rajagopal, A. K. & Callaway, J. (1973). Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review B, Vol. 7 (5), pp. 1912-1919.
- [9] Hartree, D. R., Hartree, W. & Swirles, B. (1939). Self-consistent field, including exchange and superposition of configurations, with some results for oxygen. Philosophical Transactions of the Royal Society A, Vol. 238, pp. 229-247.
- [10] Sinanoglu, O. & Tuan, D. F. (1963). Many-Electron Theory of Atoms and Molecules. III. Effect of Correlation on Orbitals. The Journal of ChemicalPhysics, Vol. 38, pp. 1740-1748.
- [11] Li, H., Gao, P., Zhang, J., Liu, Z., Wei, H., Wei, K., Wei, S. & Long, G. L. (2022). BQ-Chem: A Quantum Software Program for Chemistry Simulation Based on the Full Quantum Eigensolver Algorithm. Quantum Engineering, Vol. 2022, pages 5872283-5872296.
- [12] Prieto-Martinez, F. D., Arciniega, M. & Medina-Franco, J. L. (2018). Molecular docking: current advances and challenges. TIP. Revista especializada en ciencias ruimico-biologicas, Vol. 21 (1), pp. 65-87.
- [13] Afroukh, S. & Kherachi, R. (2020). Contribution à la modélisation des biomolécules et leurs interactions: Cas des inhibiteurs de la monoamine oxydase B dans la maladie de Parkinson.
- [14] Djihene, Y. Master's Thesis, Department of Material Sciences, University of Biskra, Algeria (2022).
- [15] Goldman, B. B. & Wipke, W. T. (2000). QSD quadratic shape descriptors. 2. Molecular docking using quadratic shape descriptors (QSDock). Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics, Vol. 38 (1), pp. 79-94.

- [16] Kahraman, A., Morris, R. J., Laskowski, R. A. & Thornton, J. M. (2007). Shape Variation in Protein Binding Pockets and their Ligands. Journal of Molecular Biology, Vol. 368 (1), pp. 283-301.
- [17] Feig, M., Onufriev, A., Lee, M. S., Im, W., Case, D. A. & Brooks III, C. L. (2003). Performance comparison of generalized born and Poisson methods in the calculation of electrostatic solvation energies for protein structures. Journal of Computational Chemistry, Vol. 25 (2), pp. 265-284.
- [18] Τρύφων Α. (2023). Μελέτη του μηχανισμού αυτο-συσσωμάτωσης και διαμορφωτικών αλλαγών σε διαλύματα πολυπεπτιδίων με αντιμικροβιακή δράση χρησιμοποιώντας τεχνικές αποκατάστασης υπερήχων, φασματοσκοπία Raman και θεωρητικούς υπολογισμούς (Μεταπτυχιακή Διατριβή). Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (Ιωάννινα).
- [19] Kuntz, I. D., Blaney, J. M., Oatley, S. J., Langridge, R. & Ferrin, T. E. (1982). A geometric approach to macromolecule-ligand interactions. Journal of molecular biology, Vol. 161 (2), pp. 269-288.
- [20] Sousa, S. F., Fernandes, P. A. & Ramos, M. J. (2006). Protein-ligand docking: current status and future challenges. Proteins, Vol. 65 (1), pp. 15-26.
- [21] Halperin, I., Ma, B., Wolfson, H. & Nussinov, R. (2002). Principles of docking: An overview of search algorithms and a guide to scoring functions. Proteins, Vol. 47 (4), pp. 409-443.
- [22] Torres, P. H. M., Sodero, A. C. R., Jofily, P. & Silva-Jr, F. P. (2019). Key Topics in Molecular Docking for Drug Design. International Journal of Molecular Sciences, Vol. 20 (18), pp. 4574.
- [23] Huang, S. Y. & Zou, X. (2010). Advances and challenges in protein-ligand docking. International Journal of Molecular Sciences, Vol. 11 (8), pp. 3016-3034.
- [24] Ajay & Murcko, M. A. (1995). Computational methods to predict binding free energy in ligand-receptor complexes. Journal of Medical Chemistry, Vol. 38 (26), pp. 4953-4967.
- [25] Arcon, J. P., Turjanski, A. G., Martí, M. A. & Forli, S. (2021). Biased Docking for Protein-Ligand Pose Prediction. Methods in Molecular Biology, Vol. 2266, pp. 39-72.
- [26] Gohlke, H., Hendlich, M. & Klebe, G. (2000). Knowledge-based scoring function to predict protein-ligand interactions. Journal of Molecular Biology, Vol. 295 (2), pp. 337-356.
- [27] Hernandes-Santoyo, A., Tenorio-Barajas, A. Y., Altuzar, V., Vivanco-Cid, H. & Mendoza-Barrera, C. (2013). Protein-Protein and Protein-Ligand Docking. Protein Engineering Technology and Application.

#### 4.1 Παρασκευή Διαλυμάτων

H 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene (BPE) που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των διαλυμάτων είναι η στερεή 1,2-Bis-(4-pyridyl)-ethylene, 97%, με χημικό τύπο  $C_{12}H_{10}N_2$  και μοριακό βάρος 182.22g/mol της εταιρίας «SIGMA ALDRICH-CHEMISTRY».

Για την διεξαγωγή των πειραματικών τεχνικών παρασκευάστηκαν συνολικά 11 διαλύματα με συγκεντρώσεις 1mM έως 1M, με διαλύτη Αιθανόλη (EtOH) (Πίνακας 4. 1). Για τη ζύγιση της ποσότητας της στερεής BPE, χρησιμοποιήθηκε ζυγός με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Μετά την πλήρη διάλυσή της σε αιθανόλη, δεν παρατηρούνται στα διαλύματα αιωρούμενα σωματίδια και η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος οδηγεί σε μεταβολή του χρώματος, από άχρωμο σε ανοιχτό κίτρινο.

Διάλυμα	Συγκέντρωση διαλύματος (mM)				
1	1				
2	5				
3	10				
4	25				
5	50				
6	75				
7	100				
8	125				
9	150				
10	175				
11	1000				

Πίνακας 4. 1 Διαλύματα που παρασκευάστηκαν για την μελέτη της ένωσης 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene με διαλύτη αιθανόλη (EtOH)

#### 4.2 Πειραματική Διάταξη Φασματοσκοπίας Υπερήχων

Για τη μελέτη του χρόνου αποκατάστασης με υπερήχους σε υδατικά διαλύματα απαιτείται ο σχηματισμός μιας όχι περίπλοκης διάταξης η οποία έχει το πλεονέκτημα σχετικά χαμηλού κόστους. Αυτό καθιστά τις τεχνικές αυτές από τις πιο δημοφιλείς για μελέτες αποκατάστασης. Μία τέτοια τεχνική είναι η τεχνική διέλευσης (transmission technique), η οποία αποτελείται από μία γεννήτρια παλμών, ένα πιεζοηλεκτρικό στοιχείο για τη μετατροπή του ηλεκτρικού σήματος σε μηχανικό, μία κυψελίδα ή το δείγμα, ένα δεύτερο πιεζοηλεκτρικό για την αντίστροφη διαδικασία και έναν παλμογράφο για την ανάγνωση του αποσβένοντος σήματος.

Η γεννήτρια παλμών αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο για τις μετρήσεις και για αυτόν τον λόγο είναι απαραίτητο να έχει υψηλή ακρίβεια στη συχνότητα που εκπέμπει καθώς και να έχει τη δυνατότητα παραγωγής διαφορετικών κυματομορφών, όπως ημιτονοειδών, τριγωνικών, τετραγωνικών και gaussian – τύπου. Χρήσιμες ιδιότητες για μία ψηφιακή γεννήτρια παλμών είναι, επίσης, η ικανότητα μετατροπής των παραπάνω μορφών σε παλμούς, η ακριβής ρύθμιση της περιόδου επανάληψης των παλμών και η εύκολη ρύθμιση της διάρκειας του παλμού, ανάλογα με το υπό μελέτη σύστημα. Μικρότερα σε διαστάσεις και σφαιρικά μόρια απαιτούν παλμούς μικρής διάρκειας, σε αντίθεση με τα μόρια "αλυσίδες" μεγαλύτερων διαστάσεων που χρειάζονται μεγαλύτερη διάρκεια παλμών για να υπάρχει αξιοπιστία στη μελέτη τους. Η γεννήτρια που χρησιμοποιήθηκε ήταν από την εταιρία TTi, μοντέλο TGP3151 με κανάλι εξόδου και συχνότητας έως 50 MHz.

Το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο, ή αλλιώς υπερηχητικός μετατροπέας (ultrasonic transducer), χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του ηλεκτρικού σήματος σε ηχητικό κύμα. Η λειτουργία ενός πιεζοηλεκτρικού μετατροπέα είναι αμφίδρομη, δηλαδή έχει τη δυνατότητα, χωρίς κάποια μετατροπή, το ίδιο πιεζοηλεκτρικό στοιχείο να μετατρέπει κάθε ηχητικό κύμα που λαμβάνει στο αντίστοιχο ηλεκτρικό σήμα και το αντίστροφο. Στην τεχνική pulse-echo, απαιτείται μόνο ένα πιεζοηλεκτρικό στοιχείο το οποίο λειτουργεί, τόσο ως πομπός, όσο και ως δέκτης. Στις τεχνικές διέλευσης, γρησιμοποιούνται δύο πιεζοηλεκτρικά στοιγεία, το ένα πιεζοηλεκτρικό γρησιμοποιείται αποκλειστικά για την εκπομπή του ακουστικού κύματος ενώ το άλλο χρησιμοποιείται αποκλειστικά για τη λήψη του. Ανάλογα με την εφαρμογή και το προς μελέτη σύστημα, το πιεζοηλεκτρικό στοιγείο θα πρέπει να είναι ικανό να ανταποκριθεί σε ένα διαφορετικό εύρος συγνοτήτων με ικανοποιητική απόκριση. Σε περίπτωση μεγάλου εύρους συχνοτήτων μελέτης, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν περισσότερα από ένα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία, όπου το καθένα από αυτά θα λειτουργεί σε ένα διαφορετικό εύρος συχνοτήτων. Αξίζει να σημειωθεί πως τα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία, τόσο της εκπομπής, όσο και της λήψης, θα πρέπει να βρίσκονται στο ίδιο εύρος συχνοτήτων αναφορικά με τη μέγιστη ικανότητα λειτουργίας τους για ακριβή αποτελέσματα. Στα πλαίσια των πειραματικών μετρήσεων της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν πιεζοηλεκτρικά στοιχεία Olympus, μοντέλο V111-RB κεντρικής συγνότητας 10 MHz.

Για τις πειραματικές μετρήσεις η τοποθέτηση του δείγματος έγινε μέσα σε κυψελίδα και επαφή του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου με αυτή. Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι η απαίτηση μικρού όγκου δείγματος (μερικά ml), ο περιορισμός του κινδύνου κατά τη χρήση τοξικών δειγμάτων (όπως οξέα, βάσεις ή οργανικοί διαλύτες), η όσο το δυνατόν μικρότερη επίδραση στις μετρήσεις (λεπτά τοιχώματα) καθώς και ότι τα πιεζοηλεκτρικά δεν έρχονται σε άμεση επαφή με το δείγμα. Επιπλέον, δίνεται η δυνατότητα θερμοστάτισης στο επιθυμητό θερμοκρασιακό εύρος. Για τους παραπάνω λόγους επιλέχθηκε κυψελίδα χαλαζία (quartz) όγκου 1.5ml. Η θερμοστάτιση

πραγματοποιείται με τη χρήση εξωτερικού συστήματος κυκλοφορίας με ακρίβεια στη ρύθμιση της θερμοκρασία ±0.1°C.

Ο παλμογράφος αποτελεί ίσως και το πιο σημαντικό όργανο της πειραματικής διάταξης. Μέσω αυτού γίνονται οι απαραίτητες ενέργειες για τη ρύθμιση και την ακριβή μέτρηση των επιθυμητών ιδιοτήτων του παραγόμενου ηλεκτρικού παλμού αλλά και για την ανάγνωση και μετατροπή των σημάτων που διέρχονται από το δείγμα σε ψηφιακά αρχεία για την μετέπειτα επεξεργασία τους σε Η/Υ. Η τελευταία λειτουργία του παλμογράφου είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς επιτρέπει την αύξηση των δυνατοτήτων του χειρισμού των δεδομένων σε σχέση με έναν αναλογικό παλμογράφο. Τέλος, πολύ σημαντική είναι, επίσης, η δυνατότητα υψηλής δειγματοληψίας (128 sampling) και ο μετασχηματισμός Fourier (Fast Fourier Transform, F.F.T.), χωρίς να είναι απαραίτητη η χρήση εξωτερικών συστημάτων. Ο ψηφιακός παλμογράφος που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας Tektronix, μοντέλο TBS 1201B-EDU με δυνατότητα υποστήριξης 2 καναλιών και μέγιστης συχνότητας 200 MHz.

Τέλος, προκειμένου η διάδοση του κύματος να πραγματοποιηθεί σωστά από τον πομπό στο δέκτη χωρίς κάποιο εμπόδιο όπως για παράδειγμα μια φυσαλίδα στην επιφάνεια επαφής της κυψελίδας και του πιεζοηλεκτρικού χρησιμοποιήθηκε κοινή ιατρική υπερηχογραφική γέλη.

### 4.3 Διάταξη Φασματοσκοπίας Raman

Σχετικά με την πειραματική διάταξη της φασματοσκοπίας Raman, είναι απαραίτητη η επιλογή κατάλληλου laser με στενό φασματικό εύρος για τη διέγερση του δείγματος, καθώς απαιτείται μονοχρωματική δέσμη ακτινοβολίας. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία σκεδάζεται πάνω στο δείγμα και η σκεδαζόμενη ακτινοβολία συλλέγεται, είτε σε γωνία 90°, είτε σε γωνία 180° σε σχέση με την προσπίπτουσα. Έτσι, προκύπτουν δύο διαφορετικές διατάξεις εξίσου αποτελεσματικές. Ανάλογα με την εφαρμογή, χρησιμοποιούνται διαφορετικοί φακοί, οι οποίοι συλλέγουν το σκεδαζόμενο φως και το εισάγουν στο μονοχρωμάτορα για ανάλυση. Καθώς το σκεδαζόμενο φως σκεδάζεται προς όλες τις κατευθύνσεις, συλλέγεται περισσότερο φως όταν χρησιμοποιείται μεγαλύτερη επιφάνεια και, για το λόγο αυτό, είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται μεγαλύτεροι φακοί.

Περισσότερο από το 99% της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας αντιστοιχεί στην ελαστική σκέδαση, ή αλλιώς σκέδαση Rayleigh. Επομένως, η σωστή μελέτη της ανελαστικής σκέδασης, ή σκέδαση Raman, απαιτεί τον αποκλεισμό της. Η πολύ ισχυρή ένταση της σκέδασης Rayleigh μπορεί να επιφέρει κορεσμό στον ψηφιακό αισθητήρα CCD (Charge-Coupled Device), έχοντας ως αποτέλεσμα την αδυναμία ανίχνευσης της ασθενέστερης σκέδασης Raman. Οι συσκευές που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό αυτών των συχνοτήτων ονομάζονται μονοχρωμάτορες και χρησιμεύουν στην απομόνωση του εύρους της σκέδασης Raman από τις υπόλοιπες ελαστικές συνεισφορές που λαμβάνονται. Πειραματικά, χρησιμοποιούνται ένας, δύο ή και τρεις

μονοχρωμάτορες για τον επιτυχή διαχωρισμό του φάσματος. Ο πρώτος μονοχρωμάτορας χρησιμοποιείται κυρίως για το διαχωρισμό του εύρους της σκέδασης Raman από την ελαστική συνεισφορά, ενώ ο δεύτερος για την ανάλυση και το διαχωρισμό των επιμέρους κορυφών. Εκτός από τον μονοχρωμάτορα, χρησιμοποιούνται, επίσης, και ειδικά φίλτρα, τα φίλτρα notch, με σκοπό την αποκοπή ενός τμήματος του φάσματος σε πολύ χαμηλές συχνότητες, τα οποία φίλτρα προσφέρουν μεγάλη ευελιξία, διότι είναι δυνατή η προσθήκη ή η αφαίρεσή τους από την πειραματική διάταξη οποιαδήποτε στιγμή. Ένα τέτοιο φίλτρο θεωρείται ικανοποιητικό όταν κόβει συχνότητες κάτω από 30 cm<sup>-1</sup>.

Το σκεδαζόμενο φως που εστιάζεται και αναλύεται με βάση την ενέργεια στο μονοχρωμάτορα, ανιχνεύεται τελικά από τον έναν αισθητήρα CCD, ώστε να καταγραφεί. Οι αισθητήρες CCD αποτελούνται από ένα φωτοευαίσθητο σημείο, το οποίο έχει παράλληλες και κάθετες όψεις, είναι δηλαδή διαχωρισμένοι σε pixels. Οι αισθητήρες αυτοί διαθέτουν υψηλή ευαισθησία, ταχύ χρόνο ανίχνευσης και λειτουργία σε μια ευρεία περιοχή συχνοτήτων. Τέλος, έχουν τη δυνατότητα σωρευτικής καταγραφής για μεγάλο χρονικό διάστημα, γεγονός που επιτρέπει την ικανοποιητική ανίχνευση των ασθενών εντάσεων σκέδασης που μελετώνται με βελτιωμένο λόγο σήματος προς θόρυβο (signal-to-noise ratio).



Εικόνα 4. 1 Σχηματική αναπαράσταση μίας τυπικής διάταξης σκέδασης Raman.

Τα φάσματα Raman λήφθηκαν με τη χρήση γραμμικά πολωμένου συνεχούς laser διόδου (Excelsior series, Spectra Physics) στα 532 nm. Πριν τη λήψη, το laser έχει περάσει από ένα φίλτρο notch, έτσι ώστε να αποκοπεί η ισχυρή σκέδαση Rayleigh. Το φίλτρο αυτό επιλέχθηκε για να μπορούν να επιτραπούν οι μετρήσεις κοντά στη γραμμή διέγερσης. Για την αποφυγή της θέρμανσης των δειγμάτων κατά τη διάρκεια της μέτρησης, ρυθμίστηκε η ισχύς του laser κάτω από τα 50 mW. Η καταγραφή των φασμάτων πραγματοποιήθηκε σε γωνία σκέδασης 90° με τη χρήση φακών 90 nm και 150 nm και μονοχρωμάτορα (1HR-320 JY, ISA-Horiba group). Ο αισθητήρας CCD ψύχθηκε στους -70°C και η ανάλυση διατηρήθηκε σε όλη τη διάρκεια των μετρήσεων σταθερή στα 1.5 cm<sup>-1</sup>. Καταγράφηκαν, τόσο οι πολωμένες, όσο και οι αποπολωμένες γεωμετρίες και οι πολώσεις επιτεύγθηκαν με γρησιμοποιώντας πολωτές Glan και Glan-Thompson με συντελεστές αποκοπής καλύτερους από 10<sup>-6</sup> και 10<sup>-7</sup>, αντίστοιχα. Η θερμοκρασία του δείγματος διατηρήθηκε σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος με ακρίβεια μεγαλύτερη από ±1°C. Επαναλήφθηκε πολλές φορές η διαδικασία βαθμονόμησης, με τη χρήση δείγματος CCl4, για να ελεγγθούν οι πολώσεις και να διορθωθούν τυχόν αποκλίσεις του μονοχρωμάτορα. Για την επίτευξη υψηλού λόγου σήματος-θορύβου χρησιμοποιήθηκε ένας μεγάλος αριθμός δειγματοληψίας σε χρόνο μερικών λεπτών, ανάλογα με το δείγμα. Τέλος, οι μετρήσεις των εντάσεων του φάσματος Raman χαρακτηρίζονται από σφάλματα μικρότερα του 2%.

# 4.4 Διάταξη Μέτρησης Πυκνότητας

Η μέτρηση για τον υπολογισμό των πυκνοτήτων πραγματοποιείται με τη χρήση ενός πυκνόμετρου. Το πυκνόμετρο δε διαθέτει τη δυνατότητα της απ' ευθείας μέτρησης του ζητούμενου μεγέθους, αλλά καταγράφει το βάρος του δείγματος όταν αυτό βρίσκεται μέσα στο σωλήνα μέτρησης. Για τον υπολογισμό της πυκνότητας του δείγματος, θα πρέπει αρχικά να καταγραφούν τα βάρη του αέρα και του νερού. Για τις ανάγκες των μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκε το πυκνόμετρο Mettler/Paar DMA 40. Το σύστημα αυτό διαθέτει έναν εσωτερικό σωλήνα τύπου U, στον οποίο τοποθετείται το δείγμα, και γύρω από αυτόν υπάρχει η δυνατότητα ροής υγρού με στόχο τη θερμοστάτηση του μελετώμενου δείγματος. Η θερμοστάτηση πραγματοποιείται με τη σύνδεσή του με εξωτερικό υδατόλουτρο.

### 4.5 Διάταξη Μέτρησης Ιξώδους

Για την μέτρηση του κινηματικού ιξώδους των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε το αυτόματο ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde της Schott Geräte (AVS 310). Το ιξωδόμετρο αποτελείται από ένα σύστημα θερμοστάτησης (λουτρό χωρητικότητας 20L με εξωτερικό σύστημα ψύξης), τον αυτόματο καταγραφέα χρόνου ροής, τη βάση στήριξης και τον ιξωδομετρικό σωλήνα, ο οποίος εμβαπτίζεται μέσα στο λουτρό. Η θερμοστάτηση που επιτυγχάνεται χαρακτηρίζεται από ακρίβεια ±0.1°C. Ανάλογα με το

υγρό που χρησιμοποιείται στο σύστημα θέρμανσης ή ψύξης, το εύρος των θερμοκρασιών κυμαίνεται από περίπου -25°C έως +50°C.

Σύμφωνα με τον κατασκευαστή, για να επιτευχθούν ακριβείς μετρήσεις του κινηματικού ιξώδους με αβεβαιότητα μικρότερη του 1%, απαραίτητη είναι η ακρίβεια στη θερμοστάτηση, στη μέτρηση της θερμοκρασίας, στην απόκλιση του συστήματος από την κάθετη θέση, πρέπει να πραγματοποιηθούν πολλαπλές μετρήσεις και να υπάρχει επαρκής χρόνος αναμονής ώστε το σύστημα να επέλθει σε θερμική ισορροπία. Το δυναμικό ιξώδες (n) των μελετώμενων δειγμάτων προσδιορίζεται από το γινόμενο του μετρούμενου κινηματικού ιξώδους (ν) με την πυκνότητα του διαλύματος (ρ):

$$\mathbf{n} = \boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\nu} \tag{4.1}$$

#### 4.6 Διάταξη Μέτρησης Υπεριώδους Ορατού

Οι βασικές δομικές μονάδες ενός φασματοφωρομέτρου UV – Vis είναι μία πηγή ακτινοβολίας σταθερής ισχύος, ένας μονοχρωμάτορας για την απομόνωση της επιθυμητής ακτινοβολίας, μία κυψελίδα για την τοποθέτηση του δείγματος, ένας ανιχνευτής ακτινοβολίας που μετατρέπει το οπτικό σήμα σε ηλεκτρικό και ένα σύστημα μέτρησης που περιλαμβάνει έναν ενισχυτή του σήματος και ένα όργανο ανάγνωσης.

Ως πηγή ακτινοβολίας στην υπεριώδη περιοχή χρησιμοποιούνται συνήθως λυχνίες εκκένωσης υδρογόνου ή δευτερίου με περίβλημα χαλαζία ή γυάλινο παράθυρο χαλαζία που εκπέμπει συνεχή και γραμμική ακτινοβολία, ενώ στην περιοχή του ορατού συνήθως χρησιμοποιούνται λυχνίες πυράκτωσης με νήμα βολφραμίου σε γυάλινο υπό κενό περίβλημα με μικρή ποσότητα ιωδίου.

Η απομόνωση της επιθυμητής στενής περιοχής μηκών κύματος από τη συνεχή πολυχρωματική ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή, επιτυγχάνεται είτε με φίλτρα, τα οποία απομονώνουν περιοχές από 20 έως 50 nm, είτε, ακριβέστερα, με μονοχρωμάτορες πρίσματος ή φράγματος. Τα φίλτρα είναι γυάλινα πλακίδια τα οποία περιέχουν έγχρωμες ουσίες, συνήθως οξείδια μετάλλων. Οι μονοχρωμάτορες επιλέγουν τη δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας σε μία ευρεία περιοχή μηκών κύματος, με τη δυνατότητα συνεχούς μεταβολής του μήκους κύματος, δηλαδή έχουν τη δυνατότητα σύματος.

Οι μονοχρωμάτορες αποτελούνται από μία σχισμή εισόδου, η οποία καθορίζει την ισχύ της ακτινοβολίας που εισέρχεται σε αυτόν καθώς και από έναν κατευθυντήρα, με τον οποίο η εισερχόμενη δέσμη γίνεται παράλληλη και είναι είτε ένας φακός είτε ένα κάτοπτρο. Επιπλέον, υπάρχει ένα στοιχείο διασποράς, πρίσμα ή φράγμα περίθλασης, με την περιστροφή του οποίου επιλέγεται το επιθυμητό μήκος κύματος. Τέλος, έχουν έναν συγκεντρωτικό φακό, ή κάτοπτρο, και μία σχισμή εξόδου, που επιτρέπει την έξοδο στενής ταινίας δέσμης.

Στη συνέχεια, η δέσμη διχάζεται διέρχεται από μία κυψελίδα, η οποία περιέχει το δείγμα, και λαμβάνει χώρα η απορρόφηση. Οι κυψελίδες έχουν συνήθως ορθογώνιο σχήμα και είναι κατασκευασμένες από χαλαζία, για μετρήσεις στην περιοχή του υπεριώδους, ή από γυαλί, για μετρήσεις στο ορατό.

Μετά τη διέλευσή του από την κυψελίδα, η δέσμη κατευθύνεται προς τον ανιχνευτή για τη μετατροπή του οπτικού σήματος σε ηλεκτρικό και την ενίσχυσή του. Ως ανιχνευτές χρησιμοποιούνται φωτολυχνίες, φωτοπολλαπλασιαστές και φωτοδίοδοι. Οι ανιχνευτές θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από υψηλή ευαισθησία, δηλαδή μεγάλη μεταβολή στην έξοδο για μία ορισμένη μεταβολή στην είσοδο και ισχυρή ανίχνευση των ασθενών ακτινοβολιών, και από μικρό χρόνο απόκρισης, ειδικά όταν η ισχύς της ακτινοβολίας μεταβάλλεται γρήγορα. Επιπλέον, πρέπει να παρέχουν μικρό και σταθερό σήμα θορύβου καθώς και μία μεγάλη περιοχή γραμμικότητας μεταξύ του παραγόμενου σήματος και της ισχύος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Τέλος, το ηλεκτρικό σήμα στην έξοδο του ενισχυτή, ο καταγραφέας λαμβάνει το σήμα και εμφανίζει το αποτέλεσμα της μέτρησης. Το όργανο μπορεί να είναι συνδεδεμένο με Η/Υ στον οποίο να εμφανίζονται και να καταγράφονται οι ενδείξεις των μετρήσεων. Ωστόσο, πολλά φασματοφωτόμετρα φέρουν ενσωματωμένα ηλεκτρονικά ταμπλό στα οποία εμφανίζεται η ένδειξη.



Εικόνα 4. 2 Τυπική διάταξη φασματοφωτομέτρου UV – Vis μονής δέσμης.

Στην παρούσα εργασία, το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το φασματοφωτόμετρο UV-1600PC της εταιρίας VWR με εύρος μήκους κύματος από 190 έως 1100 nm και ακρίβεια ±0.5 nm.

# 4.7 Πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η φασματοσκοπία με υπέρυθρες ακτίνες (FTIR) είναι μια δυνατή τεχνική ανάλυσης που χρησιμοποιείται ευρέως στον χημικό και βιοχημικό τομέα για τον προσδιορισμό χημικών συνθέσεων και δομών διαφόρων δειγμάτων. Η μέθοδος του ατράκτου ανακλαστήρα (ATR) είναι μια από τις πιο δημοφιλείς τεχνικές FTIR, επιτρέποντας την ανάλυση μη διαφανών δειγμάτων με μικρή προετοιμασία.

Η διαδικασία FTIR-ATR χρησιμοποιείται για την ανάλυση υγρών και μη διαφανών υλικών και περιλαμβάνει τα εξής βασικά στάδια. Αρχικά, το δείγμα τοποθετείται επάνω στην επιφάνεια ενός ατράκτου, συνήθως κατασκευασμένου από διαμάντι. Η επαφή μεταξύ του δείγματος και του ατράκτου επιτρέπει την ανάλυση του υπέρυθρου φάσματος.

Στη συνέχεια, εφαρμόζεται μια μικρή πίεση ή επίπεδη επαφή για να διασφαλιστεί η καλή επαφή μεταξύ του δείγματος και του διαμαντιού. Αυτό είναι ουσιώδες για την ακριβή μέτρηση του φάσματος. Βασιίζεται στο φαινόμενο Φαινόμενο ολικής ανάκλασης κατά τη διέλευση της δέσμης από πυκνό σε αραιό μέσο. Ανάλογα με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του κρυστάλλου που χρισιμοποιείται καθώς και την γωνία πρόσπτωσης της δέσμης γίνονται πολλαπλές ανακλάσεις και γίνεται απορρόφηση συγκεκριμένων συχνοτήτων από το δείγμα.

Κατόπιν, ο ανιχνευτής FTIR καταγράφει το υπερύθρο φάσμα που παράγεται κατά τη διέλευση των ακτίνων από το δείγμα. Τα δεδομένα που λαμβάνονται αναλύονται υπολογιστικά για να παραχθούν τα αποτελέσματα της ανάλυσης.

Στην παρούσα εργασία, το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το φασματοφωτόμετρο FTIR 4700 της εταιρίας JASCO. Η χρήση της μεθόδου FTIR-ATR παρέχει πλεονεκτήματα όπως την απαιτούμενη ευαισθησία και ακρίβεια στην ανάλυση, καθώς και τη δυνατότητα ανάλυσης μη διαφανών δειγμάτων με ελάχιστη προετοιμασία. Συνολικά, η μέθοδος FTIR-ATR αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο για τη χημική ανάλυση δειγμάτων και βοηθά στην κατανόηση των χημικών ιδιοτήτων και δομών τους.



Εικόνα 4. 3 Η υπέρυθρη δέσμη περνά μέσα από τον κρύσταλλο ATR που καλύπτεται στην κορυφή από το δείγμα. Το παρερχόμενο κύμα διεισδύει στο δείγμα και απορροφάται από το δείγμα. Ο πολωτής παράγει παράλληλη και κάθετη πολωμένη προσπίπτουσα δέσμη.[6]

# Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 4

- [1]Τσιγκόιας, Σ. (2020). Μελέτη του μηχανισμού μεταφοράς πρωτονίων της 1,1,3,3-Tetramethyl guanidine σε υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας τεχνικές αποκατάστασης υπερήχων, φασματοσκοπία Raman και προσομοιώσεις (Μεταπτυχιακή Διατριβή). Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (Ιωάννινα).
- [2] Κουδέρης, Κ. (2020). Μελέτη των Μηχανισμών Υπερηχητικής Αποκατάστασης και Επαγόμενης Διπλοθλαστικότητας σε Υδατικά Διαλύματα Πολυβινυλικής Αλκοόλης (PVA) (Μεταπτυχιακή Διατριβή). Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (Ιωάννινα).
- [3]Σιαφαρίκα, Π. (2021). Μελέτη της δυναμικής ισορροπίας μεταξύ μονο-πυρηνικών και δι-πυρηνικών οργανομεταλλικών συμπλόκων του Νικελίου (ΙΙ) σε διαλύματα με χλωροφόρμιο χρησιμοποιώντας τεχνικές ακουστικής φασματοσκοπίας, δονητική φασματοσκοπία και κβαντομηχανικούς υπολογισμούς (Μεταπτυχιακή Διατριβή). Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (Ιωάννινα).
- [4]Ρίσβα, Μ. (2022). Επίδραση της προσθήκης ουρίας στο μηχανισμό μεταφοράς πρωτονίων σε υδατικά διαλύματα αμινών χρησιμοποιώντας τεχνικές αποκατάστασης υπερήχων, δονητική φασματοσκοπία και κβαντομηχανικούς υπολογισμούς (Μεταπτυχιακή Διατριβή). Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (Ιωάννινα).
- [5]Τρύφων Α. (2023). Μελέτη του μηχανισμού αυτο-συσσωμάτωσης και διαμορφωτικών αλλαγών σε διαλύματα πολυπεπτιδίων με αντιμικροβιακή δράση χρησιμοποιώντας τεχνικές αποκατάστασης υπερήχων, φασματοσκοπία Raman και θεωρητικούς υπολογισμούς (Μεταπτυχιακή Διατριβή). Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (Ιωάννινα).
- [6]Ausili, A., Sánchez, M., & Gómez-Fernández, J. C. (2015). Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: A powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins. Biomedical Spectroscopy and Imaging, 4(2), 159–170. doi:10.3233/bsi-150104

# Κεφάλαιο 5 Πειραματικά Αποτελέσματα

Η 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene (BPE) αποτελείται από δύο μονάδες πυριδίνης (pyridine), οι οποίες είναι διασυνδεδεμένες με ένα μόριο έθεν. Είναι ευδιάλυτη σε αλκοόλες όχι όμως και στο νερό. Παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον εξαιτίας δύο χαρακτηριστικών της δομής της. Πρώτον, την παρουσία μιας ακόρεστης ομάδας C=C, η οποία επιτρέπει την ισομερική μετατροπή και δεύτερον την παρουσία των ατόμων αζώτου στα άκρα του μορίου που αποτελεί πλεονέκτημα για την χρήση της BPE ως συνδέτη μεταξύ μεταλλικών συμπλόκων ή άλλων δομικών ομάδων [4]. Έτσι, η 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene χρησιμοποιείται κυρίως ως συνδέτης στη σύνθεση ποικίλων μεταλλικών οργανικών πλεγμάτων (Metal Organic Frameworks MOFs) και πολυμερή συντονισμού (Coordination Polymers CPs), ενώ εξαιτίας του συζευγμένου αρωματικού συστήματός της θα μπορούσε να προσφέρει ένα μεγάλο εύρος υλικών για ηλεκτρονικές συσκευές [1], [2], [3].

Η δομή της BPE που προέκυψε μετά την διαδικασία βελτιστοποίησης φαίνεται στην Εικόνα 5.1



Εικόνα 5.1 Η δομή 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene όπως προέκυψε από τη διαδικασία βελτιστοποίησης.

Παρατηρώντας την δομή της BPE στην παραπάνω εικόνα γίνεται αντιληπτό πως στο μόριο της μπορούν να λάβουν χώρα δομικοί μηχανισμοί στους οποίους περιλαμβάνονται οι διαμορφωτικές αλλαγές και οι αντιδράσεων μοριακής συσσωμάτωσης.

Η διαμορφωτικές αλλαγές μεταξύ των πιθανών διαμορφομερών περιγράφονται ως εξής

$$BPE \rightleftharpoons (BPE)^* \tag{5.1}$$

όπου το (BPE)\* αντιπροσωπεύει το πιθανό διαμορφωμερές. Αν ο μηχανισμός της σταδιακής αυτοσυσσωμάτωσης θεωρηθεί ως μία μέση αντίδραση, τότε αυτός μπορεί να γραφεί ως

$$n BPE \rightleftharpoons (BPE)_n$$
 (5.2)

όπου το n αντιπροσωπεύει το χαμηλό αριθμό συσσωμάτωσης και το  $(BPE)_n$  είναι το συσσωμάτωμα.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η κατανόηση της συμπεριφοράς της 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene σε διαλύματα αιθανόλης με τη χρήση δονητικών και ακουστικών φασματοσκοπιών. Τα αποτελέσματα αναλύονται και συγκρίνονται με τους θεωρητικούς υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν παράλληλα.

#### 5.1 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερήχων

Η ακουστική τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των διαλυμάτων της 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene σε αιθανόλη είναι η τεχνική Transmission. Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα εύρος συχνοτήτων από 400 kHz έως 50 MHz, με βήμα αρχικά 100 kHz έως το 1 MHz και έπειτα με βήμα 1 MHz έως τα 50 MHz. Τα δύο βασικά μεγέθη που υπολογίζονται με τη χρήση της τεχνικής transmission είναι η ταχύτητα του υπερήχου καθώς και ο ανηγμένος συντελεστής απόσβεσης ( $\alpha/f^2$ ). Ο τελευταίος χρησιμοποιείται για την κατασκευή των διαγραμμάτων του συντελεστή απόσβεσης συναρτήσει της συχνότητας του υπερήχου. Τα φάσματα αποκατάστασης υπερήχων λήφθηκαν για ένα εύρος συγκέντρωσης της BPE από 1mM έως 1M (Εικόνα 5. 2).

Η απορρόφηση της διαδικασίας χαλάρωσης ακολουθεί την εξαρτημένη από τη συχνότητα απλή Debye μορφή:

$$\frac{a}{f^2} = \sum \frac{A_i}{1 + \left(\frac{f}{f_{r_i}}\right)^2} + B$$
(5.3)

όπου  $A_i$ είναι τα πλάτη της αποκατάστασης και B η απορρόφηση υποβάθρου.



Εικόνα 5. 2 Γράφημα του ανηγμένου συντελεστή απόσβεσης συναρτήσει της συχνότητας για τα διαλύματα της BPE στους 20°C. Οι συμπαγείς γραμμές αντιπροσωπεύουν τις καμπύλες προσαρμογής, όπως λαμβάνονται από τη διαδικασία fitting.

Ένα παράδειγμα της διαδικασίας fitting που χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή των δεδομένων απορρόφησης των υπερήχων ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των διαλυμάτων της BPE σε συγκέντρωση 0.001 M στους 20°C παρουσιάζεται στο επόμενο σχήμα. Γίνεται αντιληπτό πως πειραματικά παρατηρούνται δύο μηχανισμοί στα φάσματα της BPE Εικόνα 5. 3(a). Η πρώτη διαδικασία, η οποία παρατηρείται σε χαμηλότερες συχνότητες, πιθανότερα αποδίδεται σε διαμορφωτική αλλαγή, ενώ η δεύτερη, που παρατηρείται σε υψηλότερες συχνότητες, αποδίδεται σε φαινόμενα αυτοσυσσωμάτωσης της BPE.

Με την διαδικασία fitting επιτεύχθηκε επίσης ο προσδιορισμός της χαρακτηριστικής συχνότητας (fr) (Εικόνα 5. 3 (b)) και του πλάτους αποκατάστασης (A) (Εικόνα 5. 3(c)) και για τις δύο διαδικασίες χαλάρωσης. Σημειώνεται πως ο δείκτης 1 αναφέρεται στην διαδικασία της διαμορφωτικής αλλαγής ενώ ο δείκτης 2 στην διαδικασία αυτοσσυσωμάτωσης της BPE. Η χαρακτηριστική συχνότητα fr1 παραμένει σταθερή με την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος επιβεβαιώνοντας την υπόθεση ότι η πρώτη διαδικασία χαλάρωσης απόδίδεται σε διαμορφωτική αλλαγή. Το πλάτος αποκατάστασης A<sub>1</sub> παρουσιάζει μία μονότονη μείωση που οφείλεται στην ύπαρξη και δεύτερης διαδικασίας χαλάρωσης.

Σε αντίθεση, στην περίπτωση της δεύτερης διαδικασίας η χαρακτηριστική συχνότητα  $f_{r2}$  παρατηρείται γραμμική μείωση με την αύξηση της συγκέντρωσης το οποίο αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα της διαδικασίας της αυτοσσυσωμάτωσης ενώ το πλάτος αποκατάστασης  $A_2$  αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης και ιδιαίτερα στα διαλύματα μεγαλύτερων συγκεντρώσεων, το οποίο αποτελεί ένδειξη ότι επικρατεί η διαδικασία της αυτοσυσσωμάτωσης σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Τέλος, στην Εικόνα 5. 3(d) παρουσιάζεται η πειραματική ταχύτητα των υπερήχων σε συγκέντρωση του διαλύματος και ιδιαίτερα στις συγκεντρώσεις άνω των 0.1M, με την επικράτηση δηλαδή της διαδικασίας αυτοσσυσωμάτωσης.



Εικόνα 5.3 (a) Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα της διαδικασίας fitting για την απορρόφηση υπερήχων σε διάλυμα BPE με διαλύτη αιθανόλη με συγκέντρωσης 0.001M στους 20°C.Η κόκκινη γραμμή αναπαριστά την συνολική καμπύλη αποκατάστασης, ενώ οι διακεκομμένες αντιστοιχούν στις δύο διαδικασίες χαλάρωσης. (b) Διάγραμμα της συχνότητας αποκατάστασης f<sub>r</sub> συναρτήσει της συγκέντρωσης. (c) Διάγραμμα του πλάτους αποκατάστασης των υπερήχων Α για τις δύο διαδικασίες χαλάρωσης. (d) Διάγραμμα ταχύτητας υπερήχων συναρτήσει της συγκέντρωσης.

Σε συμφωνία, με αυτά που αναφέρθηκαν παραπάνω, ήταν και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα φάσματα της ακουστικής απορρόφησης συναρτήσει της συχνότητας για θερμοκρασίες από 10°C έως 35°C για το διάλυμα συγκέντρωσης 0.5M (Εικόνα 5. 4).

Η εξίσωση Debye χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία και στις πειραματικές τιμές του  $a/f^2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας με αποτέλεσμα και σε αυτήν την περίπτωση να παρουσιάζονται οι δύο διαδικασίες αποκατάστασης που έχουν ήδη αναφερθεί

παραπάνω. (Εικόνα 5. 5). Παρατηρείται αύξηση και στα δύο πλάτη αποκατάστασης  $A_1$  και  $A_2$  με την αύξηση της θερμοκρασίας (Εικόνα 5. 5(b)).



Εικόνα 5. 4 Γράφημα του ανηγμένου συντελεστή απόσβεσης συναρτήσει της συχνότητας για διάλυμα της BPE συγκέντρωσης C = 0.5M. Οι συμπαγείς γραμμές αντιπροσωπεύουν τις καμπύλες αποκατάστασης για κάθε θερμοκρασία.

Για τον υπολογισμό των ενθαλπιών ενεργοποίησης που σχετίζονται με τις δύο διαδικασίες αποκατάστασης μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας την εξάρτηση της χαρακτηριστικής συχνότητας από την θερμοκρασία. Από την κλίση του διαγράμματος τύπου Arrhenius του ln(fr/T) προς το 1/T, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5. 5(c), για τις δύο διαδικασίες αποκατάστασης μπορεί να υπολογιστεί η ενθαλπία ενεργοποίησης.

Σύμφωνα με τη θεωρία του Eyring, η χαρακτηριστική συχνότητα αποκατάστασης,  $f_r$ , σχετίζεται με τις θερμοδυναμικές παραμέτρους με βάση την εξίσωση:

$$\frac{1}{2\pi f_{\rm r}} = \frac{h}{k_{\rm B}T} \exp\left(\frac{\Delta H^* - T\Delta S^*}{R}\right)$$
(5.4)

ή

$$\ln\left(\frac{f_{\rm r}}{T}\right) = -\frac{\Delta H^*}{1000R} \left(\frac{1000}{T}\right) + \left[\frac{\Delta S^*}{R} + \ln\left(\frac{k_{\rm B}}{2\pi h}\right)\right]$$
(5.5)

όπου το  $\Delta H^*$  είναι η ενθαλπία ενεργοποίησης, το  $\Delta S^*$  είναι η εντροπία ενεργοποίησης, το  $k_B$  είναι η σταθερά Boltzmann, το h η σταθερά Plank και το R η παγκόσμια σταθερά των αερίων. Η διαφορά ενθαλπίας  $\Delta H^0$  μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$\frac{T\mu_{max}}{u^2} = \frac{\pi\rho V\Theta^2 (\Delta H^0)^2}{2JC_p^2} \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right)$$
(5.6)

όπου το  $\mu_{max}$  υπολογίζεται άμεσα με τη χρήση των παραμέτρων αποκατάστασης  $f_r$  και A, το V δηλώνει το μοριακό όγκο, το Θ το συντελεστή θερμικής διαστολής και το C<sub>p</sub> την ειδική θερμότητα σε σταθερή πίεση. Τέλος, με ρ συμβολίζεται η πυκνότητα του διαλύματος.

Η ταχύτητα του ήχου υπολογίζεται με τη βοήθεια της σχέσης:

$$\mu_{\text{max}} = \frac{1}{2} \text{Auf}_{\text{r}} \tag{5.7}$$



Εικόνα 5. 5 (a) Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα της διαδικασίας fitting για την απορρόφηση υπερήχων σε διάλυμα BPE με διαλύτη αιθανόλη με συγκέντρωσης 0.5M και θερμοκρασία 10°C. Η κόκκινη γραμμή αναπαριστά την συνολική καμπύλη αποκατάστασης, ενώ οι διακεκομμένες αντιστοιχούν στις δύο διαδικασίες χαλάρωσης. (b) Διάγραμμα του πλάτους αποκατάστασης των υπερήχων Α συναρτήσει της θερμοκρασίας για τις δύο διαδικασίες χαλάρωσης. (d) Διάγραμμα του Τμ<sub>max</sub>/u<sup>2</sup> ως προς το αντίστροφο της θεμροκρασίας για τις διαμορφωτικές αλλαγές και για το μηχανισμό συσσωμάτωσης.

Επειδή το θερμοκρασιακό εύρος της πειραματικής διαδικασίας είναι σχετικά περιορισμένο, είναι δυνατόν η διαφορά ενθαλπίας να αντιμετωπιστεί ως ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να μπορεί να βρεθεί από την κλίση του διαγράμματος του ln(T μ<sub>max</sub>/u<sup>2</sup>) ως προς το 1/T, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5. 5(d).

Συμπληρωματικά, πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις του κινηματικού ιξώδους η συναρτήσει της συγκέντρωσης και της θερμοκρασίας (Εικόνα 5. 6) καθώς και της πυκνότητας ρ συναρτήσει της συγκέντρωσης (Εικόνα 5. 7) των διαλυμάτων της BPE. Το κινηματικό ιξώδες σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των διαλυμάτων αυξάνεται ενώ παρουσιάζει μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως αναμενόταν.



Εικόνα 5. 6 Διαγράμματα του κινηματικού ιξώδους συναρτήσει της συγκέντρωσης (a) και συναρτήσει της θερμοκρασίας (b).



Εικόνα 5. 7 Διάγραμμα της πυκνότητας των μελετώμενων διαλυμάτων συναρτήσει της συγκέντρωσης.

Συμπληρωματικά, πραγματοποιήθηκαν κβαντομηχανικοί υπολογισμοί για την 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene. Οι υπολογισμοί εκτελέστηκαν με το υπολογιστικό πρόγραμμα Gaussian και έπειτα από δοκιμές, επιλέχθηκε η μέθοδος B3LYP και το σύνολο βάσης 6-311++G(d,p) και πραγματοποίηθηκαν υπολογισμοί βελτιστοποίησησης, φασμάτων Raman και IR καθώς και υπολογισμοί όγκων. Οι βελτιστοποιημένες δομές φαίνονται στην Εικόνα 5. 8. Από τα θεωρητικά αποτελέσματα της ενέργειας προέκυψε πως η ένωση είναι θερμοδυναμικά σταθερότερη στην trans μορφή της, η οποία είχε την χαμηλότερη ενέργεια.



Εικόνα 5. 8 Βελτιστοποιημένες δομές της BPE που προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς (a)Trans-BPE (b)Gauche-BPE

Στην Εικόνα 5. 9(a) φαίνεται ένα θεωρητικό ενεργειακό διάγραμμα στο οποίο παριστάνεται η αντίδραση της διαμορφωτικής αλλαγής ενώ στην Εικόνα 5. 9(b) παρουσιάζεται η διαδικασία του διμερισμού.



Εικόνα 5.9 (a) Θεωρητικό ενεργειακό διάγραμμα για την διαμορφωτική αλλαγή (b) Αντίδραση αυτοσσυσωμάτωσης κατά την οποία δημιουργείται το διμερές της BPE.

# 5.2 Αποτελέσματα Δονητικής Φασματοσκοπίας και Φασματοσκοπίας Υπεριώδους Ορατού

Για τον προσδιορισμό των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα στο μόριο της BPE, καταγράφηκαν φάσματα Raman, IR και UV-Vis. Πιο αναλυτικά, λήφθηκαν τα φάσματα Raman και IR για τα διαλύματα της 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene διαλυμένης σε αιθανόλη με συγκεντρώσεις 1mM έως 1M, όπως επίσης και φάσμα για σκέτο διαλύτη Εικόνα 5. 10. Όπως φαίνεται, υπάρχει έντονη επίδραση της συγκέντρωσης στα φάσματα. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι φασματικές αλλαγές είναι σταδιακές, ενώ με την αύξηση της συγκέντρωσης, τα φάσματα του διαλύτη μειώνονται με παράλληλη αύξηση των ζωνών που αποδίδονται στο BPE.

Στα φάσματα IR παρουσιάζονται ισχυρές δονήσεις υδροξυλίων του διαλύτη (αιθανόλη), οι οποίες είναι πολύ πιο ασθενείς στα φάσματα Raman καθιστώντας τα πιο εύχρηστα. Γι' αυτό το λόγο οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν κυρίως στα φάσματα Raman.

Συγκρίνοντας, τα φάσματα Raman της BPE με αυτό του διαλύτη (αιθανόλη) βλέπουμε την εμφάνιση τριών νέων κορυφών στα 1008 cm<sup>-1</sup>, 1610 cm<sup>-1</sup> και 1647 cm<sup>-1</sup>. Το μήκος κύματος περίπου 1008 cm<sup>-1</sup> μπορεί να αντιστοιχεί σε δονήσεις C-C ή C-N σε διάφορες αρωματικές δομές, ενώ 1610 cm<sup>-1</sup> σχετίζεται με τις δονήσεις του δακτυλίου πυριδίνης. Επιπλέον, το μήκος κύματος περίπου 1647 cm<sup>-1</sup> μπορεί να αντιστοιχεί σε δονήσεις C=C αρωματικών δακτυλίων [5].

Οι τρεις αυτές κορυφές είναι περισσότερο εμφανής στην Εικόνα 5. 11 παρουσιάζονται τα πειραματικά φάσματα Raman σε μικρή (0.01M), μεσαία (0.1M) και υψηλή συγκέντρωση (1M) σε σύγκριση με τα φάσματα που προέκυψαν έπειτα από θεωρητικούς υπολογισμούς για τα δύο ισομερή gauche-BPE και trans-BPE. Παρατηρώντας τα φάσματα είναι φανερό πως, σε υψηλές συγκεντρώσεις το πειραματικό φάσμα μοιάζει περισσότερο με τη gauche μορφή, χωρίς να αποκλείεται η παρουσία και του άλλου ισομερούς που υπερισχύει σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις.



Εικόνα 5. 10 (a) Φάσμα IR για διαλύματα 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene σε αιθανόλη για συγκεντρώσεις 1mM έως 1M και (b) Φάσμα Raman για διαλύματα 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene σε αιθανόλη για συγκεντρώσεις 1mM έως 1M.



Εικόνα 5. 11 Σύγκριση πειραματικών φασμάτων Raman για τις συγκεντρώσεις 0.01M, 0.1M και 1M με τα φάσματα που προέκυψαν από θεωρητικούς υπολογισμούς για τα δύο ισομερή Gauce-BPE και Trans-BPE

Στην Εικόνα 5. 12 παρουσιάζονται τα θεωρητικά φάσματα του gauche και trans ισομερούς που υπολογίστηκαν στο κενό ή παρουσία διαλύτη. Δεν έδειξαν σημαντικές μεταβολές, μοιάζουν σε μεγάλο βαθμό, όπως αναμένεται.



Εικόνα 5. 12 Θεωρητικά φάσματα Raman για τα δύο ισομερή gauche (a) και trans (b) σε κενό και σε περιβάλλον αιθανόλης

Παράλληλα, μαζί για τα παραπάνω φάσματα μέσω θεωρητικών υπολογισμών λήφθηκαν τα αντίστοιχα θεωρητικά φάσματα παρουσία διαλύτη (αιθανόλη) στα οποία εμφανίζεται σημαντική ταύτιση με τα πειραματικά φάσματα. Ενδεικτικά παρουσιάζονται στη Εικόνα 5. 13 τα φάσματα Raman και απορρόφησης IR που λήφθηκαν πειραματικά για διαλύματα συγκέντρωσης 1M με τα αντίστοιχα φάσματα που προέκυψαν έπειτα από την πραγματοποίηση θεωρητικών υπολογισμών.



Εικόνα 5. 13 (a) Σύγκριση φασμάτων Raman που προέκυψαν από θεωρητικούς υπολογισμούς και των αντίστοιχων πειραματικών φασμάτων συγκέντρωσης 1Μ και (b) Σύγκριση φασμάτων απορρόφησης IR που προέκυψαν από θεωρητικούς υπολογισμούς και των αντίστοιχων πειραματικών συγκέντρωσης 1Μ.

Με ανάλογο τρόπο, έγινε και σύγκριση των πειραματικών φασμάτων Raman και IR του διαλύματος για τα διαλύματα με συγκέντρωση 1M με τα αντίστοιχα θεωρητικά φάσματα που υπολογίστηκαν θεωρητικά για το διμερές (Εικόνα 5. 14). Το πειραματικό φάσμα Raman και το IR του πιο πυκνού διαλύματος (C=1M) εμφανίζει ομοιότητα με το αντίστοιχο θεωρητικό φάσμα του διμερούς, ιδιαίτερα στην περιοχή αποτυπώματος (<1500 cm<sup>-1</sup>), το οποίο επιβεβαιώνει την υπόθεση (με βάση την

ακουστική φασματοσκοπία) ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις υπερισχύει ο μηχανισμός της συμπλοκοποίησης (διμερισμού). Η επιλογή της συγκέντρωσης έγινε καθώς στο πυκνότερο διάλυμα αναμένεται να έχουμε περισσότερα φαινόμενα αυτοσυσσωμάτωσης.



Εικόνα 5. 14 (a) Σύγκριση φασμάτων απορρόφησης ΙR που προέκυψαν από θεωρητικούς υπολογισμούς για το διμερές και των αντίστοιχων πειραματικών συγκέντρωσης 1M και (b) Σύγκριση φασμάτων Raman που προέκυψαν από θεωρητικούς υπολογισμούς για το διμερές και των αντίστοιχων πειραματικών φασμάτων συγκέντρωσης 1M

#### Στον παρακάτω πίνακα (

Πίνακας 5.1) παρουσιάζονται οι πληροφορίες που συλλέχτηκαν για τις κορυφές που εμφανίζουν τα φάσματα Raman και IR από τους θεωρητικούς υπολογισμούς και συγκρίνονται με τα φάσματα των αντίστοιχων πειραματικών φασμάτων. Επίσης έχει γίνει απόδοση των κορυφών σε εσωτερικές κινήσεις του μορίου της BPE (bend ή

Computational Data				Experimental Data				
Frequency	Infrared	Raman	Bending	Stretching	Frequency	Infrared	Frequency	Raman
(cm <sup>-1</sup> )		Activity		Ū	(cm <sup>-1</sup> )		(cm <sup>-1</sup> )	Activity
472.12	2.9584	0.0000		✓	421.37	0.127201		
494.68	0.0000	2.0243	✓		431.0124	0.141848	435.83828	40925.0658
755.03	1.6570	0.0000	✓		803.2065	0.0656241		
877.88	3.9567	0.0000	✓		879.3809	0.201453		
891.15	0.0000	83.0550		✓			885.70123	47616.6392
1008.93	0.0002	928.3540		~			1007.74326	41011.5356
1009.92	35.4901	0.0009		✓	1045.2291	0.476113	1053.17497	41564.5928
1087.26	0.0001	9.6793		✓			1097.71585	42128.3652
1087.84	12.8331	0.0001		✓	1086.6912	0.196457		
1214.81	0.0000	3406.9445		✓			1204.61398	41455.563
1232.09	22.9278	0.0000	✓				1234.90178	41668.4398
1244.03	0.0000	206.2567	✓				1241.13751	41138.6167
1247.63	13.0990	0.0000	✓		1273.7524	0.0305922		
1327.48	12.7171	0.0000	✓		1328.7137	0.0399139		
1368.89	0.0000	1359.6039		✓			1458.49703	42404.855
1576.51	0.0000	788.7988		✓			1607.26359	41657.4656
1585.59	64.5705	0.0001		✓	1601.5918	6.04668E-6		
1628.05	0.0000	7273.0011		✓			1647.35039	43204.918
1630.39	504.8049	0.0004		✓	2359.4792	0.00193685		
1685.31	0.0000	9624.2449		✓			2888.25948	50459.6416
3152.62	0.0000	220.5993		✓	2885.9507	0.048969	2937.25445	59070.4297
3155.24	88.2448	0.1121		✓	2928.377	0.032288		
3155.35	0.0197	553.0919		✓	2972.7317	0.108765	2981.79534	46728.3877
3196.83	24.6168	0.0132		✓	3333.355	0.0911699		
3197.10	0.0008	426.9555		~			3632.09228	40791.2446

stretch).

Πίνακας 5. 1 Παρουσιάζονται τα δεδομένα που προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς για τα φάσματα Raman και IR (αριστερά) και τα δεδομένα που προέκυψαν από τα αντίστοιχα πειραματικά φάσματα (δεξιά). Στους θεωρητικούς υπολογισμούς γίνεται και απόδοση των κορυφών σε εσωτερικές κινήσεις του μορίου της BPE.

Τέλος, καταγράφηκαν και τα φάσματα απορρόφησης Υπεριώδους – Ορατού σε διαλύματα 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene σε αιθανόλη. Χρησιμοποιήθηκαν συγκεντρώσεις πολύ μικρότερες από αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στις υπόλοιπες τεχνικές καθώς λόγω ευαισθησίας δεν ήταν δυνατόν να ληφθούν φάσματα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Οı συγκεντρώσεις των διαλυμάτων που γρησιμοποιήθηκαν είναι της τάξης των μΜ. Τα φάσματα παρουσιάζουν μια ευρεία μπάντα με μέγιστα στα 286, 298 και 313 nm. Στα φάσματα αυτά κυριαρχούν κυρίως π  $\rightarrow \pi^*$  μεταπτώσεις [4]. Τα φάσματα UV-Vis παρουσιάζονται στην Εικόνα 5. 15.



Εικόνα 5. 15 Φάσματα απορρόφησης Υπεριώδους – Ορατού των διαλυμάτων 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene σε αιθανόλη συναρτήσει της συγκέντρωσης στους 20°C.

# Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 5

- [1] Chen, B., Ma, S., Zapata, F., Lobkovsky, E. B., & Yang, J. (2006). Hydrogen Adsorption in an Interpenetrated Dynamic Metal–Organic Framework. Inorganic Chemistry, 45(15), 5718–5720. doi:10.1021/ic060437t
- [2] Dybtsev, D. N., Yutkin, M. P., Peresypkina, E. V., Virovets, A. V., Serre, C., Férey, G., & Fedin, V. P. (2007). Isoreticular Homochiral Porous Metal–Organic Structures with Tunable Pore Sizes. Inorganic Chemistry, 46(17), 6843–6845. doi:10.1021/ic7009226
- [3] Anton A. Ulantikov, Konstantin A. Brylev, Taisiya S. Sukhikh, Yuri V. Mironov, Viktoria K. Muravievaand Yakov M. Gayfulin (2022). Octahedral Rhenium Cluster Complexes with 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene and 1,3-Bis(4pyridyl)propane as Apical Ligands. Molecules, 27(22), 7874
- [4] Amina F. Shaidullina, Alsu R. Sharipova, Michael Yu. Volkov, Liudmila I. Savostina, Linar G. Gafiyatullin, Olga A. Turanova and Alexander N. Turanov (2023). Photoisomerization of 1,2-Di(4-pyridyl)ethylene According to NMR and UV Spectroscopy Data and Density Functional Modeling. Photochemistry and Photobiology, 99:1378-1383. doi: 10.1111/php.13785
- [5] Movasaghi, Z., Rehman, S., & Rehman, I. U. (2007). Raman Spectroscopy of Biological Tissues. Applied Spectroscopy Reviews, 42(5), 493–541. doi:10.1080/05704920701551530

### 6.1 Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας, επικεντρωνόμαστε στη μελέτη της χημικής ένωσης 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene (BPE) με χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων και συμπληρωματικών θεωρητικών υπολογισμών. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν είναι η φασματοσκοπία αποκατάστασης υπερήχων, η δονητική φασματοσκοπία Raman, η δονητική φασματοσκοπία υπέρυθρου και η φασματοσκοπία απορρόφησης Ορατού Υπέρυθρου. Τα αποτελέσματα των τεχνικών αυτών συμπληρώθηκαν με θεωρητικούς υπολογισμούς.

Από την ανάλυση των φασμάτων της ακουστικής φασματοσκοπίας βγήκε το συμπέρασμα ότι πραγματοποιούνται δύο διακριτές διαδικασίες αποκατάστασης στο σύστημα BPE - αιθανόλη, οι οποίες αποδίδονται σε μια διαμορφωτική αλλαγή και στην αυτοσυσσωμάτωση της BPE. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώθηκε με την χρήση των τεχνικών Raman και UV Vis, ενώ βοήθημα αποτέλεσαν και οι θεωρητικοί υπολογισμοί.

Τα αποτελέσματα των ακουστικών φασμάτων ακολουθούν μια κατανομή τύπου Debye, όπως είδαμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, στα γραφήματα ln(fr<sub>i</sub>/T) ως προς το 1000/T, υπάρχει μια γραμμική εξάρτηση από την θερμοκρασία και για τους δύο μηχανισμούς. Όσον αφορά την διαμορφωτική αλλαγή, υπολογίστηκε πειραματικά πως η ενθαλπία ενεργοποίησης είναι ίση με  $\Delta H_1^* = 4.17 \pm 0.15$  kcal/mol και η διαφορά ενθαλπίας  $\Delta H_1^0 = 19.94 \pm 1.68$  kcal/mol. Για τον μηχανισμό αυτοσσυσωμάτωσης, οι αντίστοιχες παράμετροι υπολογιστηκαν ίσες με  $\Delta H_2^* = 4.13 \pm 0.15$  kcal/mol και  $\Delta H_2^0 = 11.05 \pm 0.35$  kcal/mol.

Τέλος, έπειτα από την πραγματοποίηση θεωρητικών υπολογισμών βρέθηκαν θεωρητικές τιμές των όγκων των δύο ισομερών με τιμές 166.575 cm<sup>3</sup>/mol και 179.579 cm<sup>3</sup>/mol για το trans και το gauche, αντίστοιχα, με αποτέλεσμα η μεταβολή του όγκου κατά την διαδικασία της διαμορφωτικής αλλαγής να είναι ίση με 13.004 cm<sup>3</sup>/mol, ενώ ο όγκος για την μεταβατική κατάσταση υπολογίστηκε ίσος με 128.879 cm<sup>3</sup>/mol. Για το διμερές η τιμή του όγκου που υπολογίστηκε είναι 266.542 cm<sup>3</sup>/mol, οπότε η μεταβολή του όγκου εξαιτίας την αυτοσσυσωμάτωσης της BPE είναι ίση με -66.608 cm<sup>3</sup>/mol, με το αρνητικό πρόσημο να αποδίδεται στο γεγονός ότι ο όγκος του διμερούς είναι μικρότερος από το διπλάσιο του όγκου του σταθερότερου μονομερούς (Trans-BPE).

# 6.2 Προτάσεις για Μελλοντικές Εργασίες

Οι τεχνικές αποκατάστασης υπερήχων σε συνδυασμό με τη δονητική φασματοσκοπία Raman, τη φασματοσκοπία απορρόφησης Υπερύθρου – Ορατού καθώς και τους θεωρητικούς κβαντομηχανικούς υπολογισμούς, συνέβαλλαν στην επαρκή κατανόηση και στον προσδιορισμό των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα στο εξεταζόμενο σύστημα. Θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν και συμπληρωματικές τεχνικές, όπως αυτή της ακουστικά επαγόμενης διπλοθλαστικότητας με σκοπό την καλύτερη κατανόηση του συστήματος. Επιπλέον, μια ενδιαφέρουσα προσσέγγιση θα ήταν η μελέτη του εγκλεισμού της BPE σε κυκλοδεξτρίνη.

Μεγάλο ενδιαφέρον έχει η ανάπτυξη των προσομοιώσεων πειραμάτων, η οποία έχει γίνει ένα σημαντικό εργαλείο στον επιστημονικό και μηχανικό κλάδο. Με την χρήση λογισμικών προσομοίωσης, όπως το COMSOL Multiphysics, μπορεί να επιτευχθεί η δημιουργία εικονικών πειραμάτων, τα οποία θα προσφέρουν εξοικονόμηση χρόνου και χρημάτων αλλά και ευελιξία περιορίζοντας την ανάγκη για φυσικό εξοπλισμό για την διεξαγωγή πειραμάτων. Όποτε μια πρόταση για μελλοντική εργασία είναι η διεξαγωγή προσομοίωσης των πειραμάτων ακουστικής φασματοσκοπίας.

# Π1 Πρωτόκολλο Μετρήσεων με την Τεχνική του Transmission

Όσον αφορά τη σύνδεση της διάταξης, η γεννήτρια των παλμών συνδέεται με ένα καλώδιο με το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο, που λειτουργεί ως πομπός, και με ένα δεύτερο καλώδιο με το ένα κανάλι του παλμογράφου, με τη βοήθεια ενός διακλαδωτή τύπου Τ. Στο κανάλι αυτό τοποθετείται αντίσταση 50Ω. Στη συνέχεια, το δεύτερο πιεζοηλεκτρικό, που λειτουργεί ως δέκτης, συνδέεται με τον ενισχυτή με τη χρήση ενός καλωδίου. Τέλος, με ένα ακόμα καλώδιο, συνδέεται ο ενισχυτής με τον παλμογράφο. Επομένως, η πορεία του ηλεκτρικού σήματος είναι η εξής: γεννήτρια παλμών  $\rightarrow$  πιεζοηλεκτρικό στοιχείο  $\rightarrow$  κυψελίδα + δείγμα  $\rightarrow$  πιεζοηλεκτρικό στοιχείο  $\rightarrow$ 

Τα δύο πιεζοηλεκτρικά στοιχεία έρχονται σε επαφή με τη κυψελίδα, η οποία έχει πάχος d = 1 cm. Στο σημείο επαφής των πιεζοηλεκτρικών στοιχείων με την κυψελίδα, είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός μέσου μετάδοσης του υπερηχητικού κύματος, χρησιμοποιήθηκε η κοινή ιατρική γέλη υπερήχων. Ωστόσο, θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή, καθώς το gel στεγνώνει μετά από κάποια ώρα εφαρμογής και η διαδικασία αυτή επιταχύνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σε αυτή την περίπτωση, θα προκύψει κακή μετάδοση του υπερηχητικού κύματος. Για να αποτραπεί αυτό, θα πρέπει να ελέγχεται, σε τακτά χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια του πειράματος, η κατάσταση του gel. Τέλος, για την αποφυγή της ύπαρξης αέρα μεταξύ των πιεζοηλεκτρικών στοιχείων και της κυψελίδας και την εξασφάλιση της ορθής διάδοσης του κύματος, τα δύο πιεζοηλεκτρικά και η κυψελίδα κρατούνται σε επαφή με τη χρήση ενός σφιγκτήρα, ο οποίος τους ασκεί μία ελαφριά πίεση.

Η τοποθέτηση του δείγματος στο εσωτερικό της κυψελίδας πραγματοποιείται με τη χρήση πιπέτας Pasteur. Κατά την πλήρωση της κυψελίδας, θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στο εσωτερικό της κυψελίδας, ώστε να αποφευχθεί η ύπαρξη φυσαλίδων, καθώς αυτές προκαλούν σκέδαση των υπερηχητικών κυμάτων. Έπειτα, το δείγμα αφήνεται να θερμοστατηθεί για περίπου 15 min. Επιλέγεται αυτό το χρονικό περιθώριο καθώς έχει βρεθεί πειραματικά πως αυτή είναι η ιδανική χρονική διάρκεια για να επιτευχθεί θερμική ισορροπία του δείγματος με τη θερμοκρασία του λουτρού.

Σχετικά με τη γεννήτρια παλμών, δεν υπάρχουν ακριβείς ρυθμίσεις. Αυτές μεταβάλλονται ανάλογα με το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο και το μελετώμενο δείγμα. Για αυτό το λόγο, θα αναφερθούν οι ρυθμίσεις των πειραμάτων για την παρούσα εργασία.
Αρχικά, ρυθμίζεται η αντίσταση της γεννήτριας στα 50 Ω, σύμφωνα με τα παρακάτω βήματα: Πλήκτρο Output  $\rightarrow$  Load  $\rightarrow$  Επιλογή των 50 Ω, όπως φαίνεται στην Εικόνα Π1. 1.



Εικόνα Π1. 1 Ρύθμιση αντίστασης εξόδου της γεννήτριας στα 50 Ω.

Ακολουθεί η ρύθμιση της μέγιστης δυνατής τάσης της γεννήτριας, η οποία για τη συγκεκριμένη γεννήτρια αντιστοιχεί σε 11 Vpp (Volt peak-peak). Η ρύθμιση αυτή πραγματοποιείται ως εξής: Πλήκτρο Output → Ampl → πληκτρολόγηση "11 Vpp". Τα παραπάνω βήματα φαίνονται στην Εικόνα Π1. 2.



Εικόνα Π1. 2 Ρύθμιση της τάσης εξόδου της γεννήτριας.

Μετά την ολοκλήρωση των παραπάνω ρυθμίσεων εξόδου της γεννήτριας, ρυθμίζονται οι παράμετροι του ηχητικού κύματος, δηλαδή η συχνότητα των παλμών

και ο τύπος του κύματος. Ο τύπος του κύματος πραγματοποιείται μέσω της διαδρομής: Πλήκτρο Arb/Function  $\rightarrow$  Wave  $\rightarrow$  Sine  $\rightarrow$  Done. Η συχνότητα του κύματος ρυθμίζεται από το ίδιο menu με την επιλογή του Freq και την πληκτρολόγηση της επιθυμητής τιμής, όπως φαίνεται στην Εικόνα Π1. 3



Εικόνα Π1. 3 Ρύθμιση της συχνότητας του κύματος.

Επιπλέον, πρέπει να ρυθμιστούν οι παράμετροι του ηχητικού παλμού. Αυτό συμβαίνει ως εξής: Πλήκτρο Burst — On. Η αλλαγή του χρώματος του πλήκτρου Burst σε πορτοκαλί, σηματοδοτεί τη μετατροπή του συνεχούς ηχητικού κύματος σε παλμό. Ακόμη, σύμφωνα με τη διαδρομή: Πλήκτρο Burst — Count, ρυθμίζεται το πλήθος των επαναλήψεων του παλμού. Για την τεχνική transmission ρυθμίζεται 1 κύκλος.



Εικόνα Π1. 4 Ρύθμιση του αριθμού των επαναλήψεων του πακέτου παλμών.

Τέλος, ρυθμίζεται η περίοδος επανάληψης, από τη διαδρομή: Πλήκτρο Burst → Set Trg → Period. Για την τεχνική transmission επιλέγεται χρόνος 5 ms.



Εικόνα Π1. 5 Ρύθμιση της περιόδου επανάληψης του πακέτου παλμού.

Οι ρυθμίσεις του παλμογράφου είναι απαραίτητες, έτσι ώστε να βρεθεί το ζητούμενο σήμα, σε κατάλληλη κλίμακα, χρόνο και τάση, καθώς και το κατάλληλο triggering του σήματος. Καθώς το ηχητικό κύμα διαδίδεται μέσα στο υλικό, υφίσταται απόσβεση. Επομένως, το τελικό λαμβανόμενο σήμα θα είναι εξασθενημένο σε σχέση με το αρχικό σήμα, το οποίο δημιουργείται από τη γεννήτρια. Σε αυτή την περίπτωση, η κλίμακα της τάσης ρυθμίζεται σε μερικά mV/div, ώστε να απεικονίζονται επαρκώς τα σήματος αντιστοιχεί στη χρονική στιγμή t = 0. Μόλις εντοπιστεί αυτή η στιγμή, είναι εύκολο να εντοπιστούν και οι ανακλάσεις που σήματος μέσα στο υλικό, λαμβάνοντας πάντα υπόψη πως οι ανακλάσεις θα έπονται του αρχικού σήματος. Στην περίπτωση όπου είναι δύσκολο να εντοπιστεί το σήμα της πηγής, η λειτουργία Autoset μπορεί να το εντοπίσει ικανοποιητικά.

Εάν το λαμβανόμενο σήμα, είτε δεν είναι σταθερό, είτε είναι ασθενές, είτε οι ανακλάσεις εμφανίζονται σε λάθος χρόνο, τότε είναι απαραίτητη η ρύθμιση του trigger, όπου η πηγή συγχρονίζεται με τον παλμογράφο με τη χρήση ενός καλωδίου. Ως πηγή του trigger ορίζεται το κανάλι που λαμβάνει το σήμα ή εναλλακτικά η εξωτερική σύνδεση trigger (Ext) συνδέοντας με ένα καλώδιο την έξοδο trigger της γεννήτριας με την είσοδο external trigger του παλμογράφου. Αφού ολοκληρωθεί η σύνδεση, θα πρέπει να επιλεχθεί η πηγή του trigger. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της διαδρομής: Πλήκτρο Menu  $\rightarrow$  Trigger  $\rightarrow$  Source  $\rightarrow$  Ext, όπως φαίνεται στην Εικόνα Π1. 6. Ακολουθεί η ρύθμιση του επιπέδου του trigger με τη χρήση του περιστρεφόμενου διακόπτη "Level" της ενότητας Trigger.



Εικόνα Π1. 6 Ρύθμιση της πηγής του trigger στον παλμογράφο.

Τέλος, θα πρέπει να οριστεί και ο αριθμός δειγματοληψίας, έτσι ώστε να αποθηκευτεί ο μέσος όρος των καταγραφών ως σήμα. Για να παραμείνει σταθερό το σήμα και να μειωθεί ο θόρυβος, επιλέγεται ο μέγιστος αριθμός δειγματοληψίας (128) ως εξής: Πλήκτρο Acquire ενότητας Horizontal  $\rightarrow$  Average  $\rightarrow$  128.



Εικόνα Π1. 7 Ρύθμιση του αριθμού δειγματοληψίας

Μετά το πέρας ενός μικρού χρονικού διαστήματος από τη ρύθμιση του παλμογράφου και τη σταθεροποίηση του σήματος, πατώντας του κουμπί της αποθήκευσης, ο παλμογράφος αποθηκεύει την καταγραφή της οθόνης σε ένα USB Flash Drive.

# Π2 Πρωτόκολλο Μετρήσεων Υπεριώδους – Ορατού

Αρχικά, προτού ξεκινήσει η λήψη των φασμάτων, θα πρέπει να μπει σε λειτουργία το φασματοφωτόμετρο και να πραγματοποιηθεί ένας αυτόματος έλεγχος. Μόλις ολοκληρωθεί αυτή η διαδικασία, μια αναμονή περίπου είκοσι λεπτών, έτσι ώστε να θερμανθούν οι λάμπες στο εσωτερικό του, για τη λήψη μετρήσεων μεγαλύτερης ακρίβειας. Μετά το πέρας των 20 λεπτών εμφανίζεται η αρχική οθόνη του οργάνου. Στο σημείο αυτό, ανοίγει και το πρόγραμμα στον υπολογιστή και πλέον δεν εμφανίζεται τίποτα στην οθόνη του φασματοφωτομέτρου.

Για να είναι εφικτή η λήψη των φασμάτων, το δείγμα τοποθετείται σε μία κυψελίδα και έπειτα στην ειδική υποδοχή του φασματοφωτομέτρου. Στη συγκεκριμένη πειραματική διάταξη, χρησιμοποιήθηκε κυψελίδα Quartz 10 mm.

Για τη μέτρηση της απορρόφησης συναρτήσει του μήκους κύματος και την εξαγωγή του φάσματος, θα πρέπει αρχικά να προετοιμαστεί το κατάλληλο πρόγραμμα στον Η/Υ, ως εξής: Άνοιγμα του Προγράμματος  $\rightarrow$  File  $\rightarrow$  New  $\rightarrow$  Spectrum Scan. Ορίζεται το επιθυμητό εύρος μήκους κύματος, από το μεγαλύτερο προς το μικρότερο. Για το συγκεκριμένο φασματοφωτόμετρο, επιλέχθηκε το εύρος από 700 – 190 nm. Επιπλέον, ως Internal, το οποίο δείχνει κάθε πόσα μήκη κύματος λ λαμβάνεται σήμα, επιλέχθηκε το 0.5, για τη λήψη του καλύτερου δυνατού φάσματος. Αφού ολοκληρωθούν οι παραπάνω ρυθμίσεις, μπορεί να ξεκινήσει η λήψη του ζητούμενου φάσματος.

Τέλος, μετά την ολοκλήρωση των επιθυμητών μετρήσεων, τα λαμβανόμενα φάσματα εξάγονται σε ένα USB Flash Drive ως εξής: File  $\rightarrow$  Save  $\rightarrow$  \*.ssf, ή προτιμότερα: File  $\rightarrow$  Export το αρχείο excel  $\rightarrow$  Αποθήκευση ως \*.csv.

# Π3 Πρωτόκολλο Μετρήσεων Ιξώδους

Για τη μέτρηση του κινηματικού ιξώδους χρησιμοποιήθηκε ένα αυτόματο ιξωδόμετρο της εταιρίας Schott Geräte (AVS 310). Το ιξωδόμετρο τοποθετείται μέσα σε ένα υδατόλουτρο θερμοστάτισης, το οποίο έχει τη δυνατότητα σύνδεσης με σύστημα ψύξης, όπως φαίνεται στην Εικόνα Π3. 1.



Εικόνα Π3. 1 Το σύστημα μέτρησης ιξώδους. Φαίνονται το υδατόλουτρο, ο θερμοστάτης καθώς και η βάση μέτρησης του ιξώδους, η οποία συνδέεται με το τερματικό μέτρησης για την καταγραφή του χρόνου ροής.

Αρχικά, το λουτρό θερμοστάτησης εισέρχεται σε λειτουργία και ρυθμίζεται η επιθυμητή θερμοκρασία. Επίσης, θα πρέπει να τεθεί σε λειτουργία και η εξωτερική μονάδα ψύξης για τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Για τον έλεγχο και την καταγραφή της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται ένα θερμόμετρο. Η βάση του ιξωδόμετρου, η οποία περιέχει δύο αισθητήρες οι οποίοι συμβάλλουν στη μέτρηση του χρόνου ροής, μαζί με τον κατάλληλο σωλήνα εισέρχεται στο εσωτερικό του υδατόλουτρου. Το τερματικό, το οποίο συνδέεται με τη βάση, με τη χρήση καλωδίων μεταφοράς δεδομένων, καταγράφει την ένδειξη του χρόνου (Εικόνα Π3. 2). Το τερματικό διαθέτει ένα κουμπί στο πίσω μέρος του για την ενεργοποίησή του.



Εικόνα Π3. 2 Το τερματικό της αυτόματης μέτρησης του ιξώδους. Διακρίνονται τα τέσσερα πλήκτρα, Stop/Reset, Start, n Meas. και Temp. cond. Στην οθόνη του εμφανίζεται ο καταγραφόμενος χρόνος ροής.

Για τον προσδιορισμό του ιξώδους με μεγάλη ακρίβεια, είναι καίριας σημασίας η επιλογή του κατάλληλου σωλήνα. Ο κάθε σωλήνας χαρακτηρίζεται από μία σταθερά k και από μία συγκεκριμένη διάμετρο. Όσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά k, τόσο μεγαλύτερη είναι και η διάμετρος του σωλήνα. Η κατάλληλη διάμετρος του σωλήνα επιλέγεται σύμφωνα με το είδος του μελετώμενου υγρού. Με άλλα λόγια, όσο πιο παχύρευστο είναι ένα υγρό, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η ιδανική διάμετρος, και, άρα, τόσο μεγαλύτερη η σταθερά k. Η καταλληλότητα ενός σωλήνα ελέγχεται πειραματικά με την παρατήρηση του χρόνου ροής. Όσο μεγαλύτερη είναι η διάμετρος ενός σωλήνα, τόσο ευκολότερη θα είναι η ροή, και, επομένως, θα παρατηρηθούν μικρότεροι χρόνοι. Από τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτό πως ένας σωλήνας θεωρείται κατάλληλος όταν δίνει τιμές στο χρονικό εύρος 120 – 180 sec. Κρίνεται απαραίτητη η αλλαγή του σωλήνα με έναν με μικρότερη σταθερά k, όταν ο καταγραφόμενος χρόνος δεν ξεπερνά τα 20 sec.

Το μελετώμενο δείγμα εισέρχεται στη δεξαμενή πλήρωσης με τη βοήθεια πιπέτας Pasteur. Ανάλογα με τον τύπο του σωλήνα που επιλέχθηκε, εισάγεται και η κατάλληλη ποσότητα υγρού. Για τον κάθε σωλήνα, υπάρχει μία σχετική ένδειξη πλήρωσης, η οποία παριστάνεται με μία άσπρη γραμμή. Ένας τυπικός σωλήνας μέτρησης του ιξώδους παρουσιάζεται στην Εικόνα Π3. 3.



Εικόνα Π3. 3 Σωλήνας μέτρησης ιξώδους. Στην εικόνα διακρίνονται η δεξαμενή πλήρωσης του υγρού, ο τριχοειδής σωλήνας που χαρακτηρίζεται από μία συγκεκριμένη σταθερά k καθώς και η δεξαμενή συγκεκριμένου όγκου.

Πριν την καταγραφή των μετρήσεων, είναι απαραίτητο το δείγμα να παραμείνει στο σωλήνα για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, ώστε να θερμοστατηθεί. Ο χρόνος αυτός διαφέρει ανάλογα με τον όγκο του υγρού. Για συνολικό όγκο 15 ml απαιτείται χρονικό διάστημα περίπου 15 min, ενώ για όγκο υγρού 3 ml απαιτούνται συνήθως 3 min για θερμοστάτηση. Ο χρόνος που απαιτείται για τη θερμοστάτηση του υγρού μπορεί να μετρηθεί, είτε με τη χρήση εξωτερικού χρονομέτρου, είτε να ορισθεί στο τερματικό με το πλήκτρο Temp. cond.



Εικόνα Π3. 4 Σύνδεση του σωλήνα Ubbelohde με το τερματικό αυτόματης μέτρησης ιξώδους. Τα δύο σωληνάκια που διακρίνονται ασκούν πίεση στο υγρό. Το κόκκινο σωληνάκι συνδέεται με το άκρο του σωλήνα που καταλήγει στη δεξαμενή πλήρωσης. Το μαύρο σωληνάκι συνδέεται με το άκρο που δεν οδηγεί στη δεξαμενή μέτρησης του όγκου του υγρού. Τέλος, το άκρο του σωλήνα που περιέχει τη δεξαμενή συγκεκριμένου όγκου, αφήνεται χωρίς κάποια σύνδεση.

Αφού σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία του υγρού, ξεκινάει η καταγραφή του χρόνου ροής. Αρχικά, πατώντας το πλήκτρο Start ξεκινάει η εφαρμογή πίεσης, έτσι ώστε να γεμίσει η δεξαμενή συγκεκριμένου όγκου. Όταν το υγρό φτάσει λίγο πριν το ελεύθερο άκρο του σωλήνα, η πίεση διακόπτεται αυτόματα. Αφού το υγρό φτάσει στο μέγιστο ύψος και διακοπεί η πίεση, ξεκινά η μη-εξαναγκασμένη ροή προς τη δεξαμενή πλήρωσης, επομένως το υγρό περνά μέσω των δύο φωτοανιχνευτών που βρίσκονται στη βάση. Έτσι, καταγράφεται ο απαιτούμενος χρόνος ροής που χρειάζεται το υγρό για να διασχίσει την απόσταση μεταξύ των ανιχνευτών. Μπορούν να πραγματοποιηθούν περισσότερες από μία μετρήσεις με τη χρήση του πλήκτρου n Meas. Από το λαμβανόμενο χρόνο ροής, υπολογίζεται το κινηματικό ιξώδες.

Τέλος, χρειάζονται να διεξαχθούν οι απαραίτητοι υπολογισμοί με την χρήση των μετρήσεων. Για τον υπολογισμό του κινηματικού ιξώδους v, με μονάδες μέτρησης cm<sup>2</sup>/s, χρησιμοποιείται η παρακάτω σχέση:

$$\mathbf{v} = \mathbf{k}(\mathbf{t} - \mathbf{\theta}) \cdot \mathbf{10^{-2}} \tag{II3.1}$$

όπου k είναι η σταθερά του εκάστοτε σωλήνα, t είναι ο χρόνος ροής που καταγράφεται από το αυτόματο όργανο μέτρησης του ιξώδους και θ είναι μία διόρθωση ανάλογα με το σωλήνα καθώς και με το λαμβανόμενο χρόνο ροής.

Αφού προσδιοριστεί το κινηματικό ιξώδες, είναι δυνατόν πλέον να προσδιοριστεί και το δυναμικό ιξώδες η, σε Poise, από τη σχέση:

$$\eta = \rho \cdot v \tag{II3.2}$$

όπου ρ είναι η πυκνότητα του διαλύματος.

## Π4 Πρωτόκολλο Μετρήσεων Πυκνότητας

Για τη μέτρηση της πυκνότητας, είναι απαραίτητη η παρασκευή ενός μικρού όγκου του μελετώμενου δείγματος, περίπου 2 – 3 ml. Το πυκνόμετρο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα πειραματική μελέτη, έχει τη δυνατότητα σύνδεσης με ένα σύστημα θερμοστάτισης από το πίσω μέρος του.



Εικόνα Π4. 1 Η μπροστινή όψη του πυκνόμετρου. Διακρίνεται ο φωτιζόμενος θάλαμος μέτρησης του δείγματος, η οθόνη μέτρησης καθώς και οι τρεις διαθέσιμοι διακόπτες για το άνοιγμα του οργάνου, της λυχνίας και της αντλίας αέρα.

Το πυκνόμετρο διαθέτει στο εσωτερικό του έναν σωλήνα τύπου U και στο δεξί του μέρος υπάρχουν δύο οπές από τις οποίες γίνεται η εισαγωγή και η εξαγωγή του δείγματος, όπως φαίνεται στην Εικόνα Π4. 2. Η εισαγωγή του δείγματος στον σωλήνα U πραγματοποιείται με τη χρήση πιπέτας από την πάνω οπή και με κλειστή την κάτω

οπή. Μετά την εισαγωγή του δείγματος θα πρέπει ο σωλήνας είναι γεμάτος με το δείγμα και να μην εμφανίζονται φυσαλίδες αέρα στο εσωτερικό του. Κατά την πλήρωση του σωλήνα είναι απαραίτητο το άνοιγμα της λυχνίας, ώστε να είναι δυνατός ο έλεγχος της διαδικασίας. Ωστόσο, μόλις εισαχθεί το δείγμα, η λυχνία θα πρέπει να απενεργοποιηθεί αμέσως, ώστε να αποφευχθούν τυχόν σφάλματα λόγω της θέρμανσης του υγρού.



Εικόνα Π4. 2 Δεξιά όψη του πυκνόμετρου. Η πάνω οπή χρησιμεύει για την εισαγωγή του δείγματος στο σωλήνα, ενώ η κάτω οπή, η οποία διαθέτει κλειστό καπάκι, για την απομάκρυνσή του. Δεξιά του διακρίνεται η έξοδος της αντλίας του αέρα.

Αφού αφεθεί το δείγμα για μερικά λεπτά στο σωλήνα, ώστε να θερμομετρηθεί, καταγράφεται η ένδειξη της οθόνης. Πρέπει να σημειωθεί πως η ένδειξη αυτή δεν αποτελεί την πυκνότητα του δείγματος. Το πυκνόμετρο μετρά το "βάρος" W<sub>1</sub> του υγρού, το οποίο χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ζητούμενης πυκνότητας.

Μετά την διεξαγωγή των μετρήσεων η πυκνότητα των δειγμάτων μπορεί να υπολογιστεί μέσω της σχέσης:

$$\rho_{l} = \frac{W_{l}^{2} - W_{a}^{2}}{W_{w}^{2} - W_{a}^{2}} (\rho_{w} - \rho_{a}) + \rho_{a}$$
(II4.1)

όπου  $W_1$ είναι το βάρος του δείγματος,  $W_w$ είναι το βάρος του νερού και  $W_a$ είναι το βάρος του αέρα.

## Π5 Πρωτόκολλο Εκτέλεσης Θεωρητικών Υπολογισμών με το Πρόγραμμα Gaussian

Στο παράρτημα αυτό περιγράφεται αναλυτικά η εκτέλεση των κβαντομηχανικών υπολογισμών με τη χρήση του προγράμματος Gaussian, για το απλό μόριο του νερού.

Το μελετώμενο μόριο μπορεί, είτε να σχεδιαστεί από την αρχή βήμα-βήμα, είτε να βρεθεί σε μία βιβλιοθήκη μορίων, με τη βοήθεια των τεσσάρων εικονιδίων που επισημαίνονται με κόκκινο πλαίσιο στην Εικόνα Π5. 1. Υπάρχουν, όμως, και διάφορες διαδικτυακές βιβλιοθήκες από όπου μπορεί να ληφθεί έτοιμη η δομή του μορίου. Σε αυτή την περίπτωση, η δομή αποθηκεύεται συνήθως ως αρχείο \*.sdf ή \*.mol, έτσι ώστε να μπορεί να ανοιχθεί με το πρόγραμμα GaussView.



Εικόνα Π5. 1 Περιβάλλον προγράμματος GaussView. Στο κόκκινο πλαίσιο σημειώνονται τα εικονίδια που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της δομής του μορίου, ενώ με μπλε κύκλο επισημαίνονται τα εικονίδια για την αλλαγή του μήκους ενός δεσμού ή για τη μεταβολή της γωνίας.

Για την περίπτωση του νερού, αρχικά επιλέγεται το πρώτο εικονίδιο και, στη συνέχεια, επιλέγεται το άτομο του Ο από τα άτομα του περιοδικού πίνακα που

εμφανίζεται. Από τις επιλογές που εμφανίζονται για το άτομο του Ο, επιλέγεται η περίπτωση του οξυγόνου με τους δύο απλούς δεσμούς. Μέσω των επιλογών που υπάρχουν μέσα στο μπλε κύκλο, δίνεται η δυνατότητα αλλαγής του μήκους του δεσμού ή της γωνίας. Για να αλλάξει το μήκος του δεσμού, θα πρέπει, αφού πατηθεί το εικονίδιο, να επιλεγεί ο επιθυμητός δεσμός.



Εικόνα Π5. 2 Σχηματισμός του μορίου του νερού. Τα εικονίδια που επιλέγονταιεμφανίζονατι με γαλάζιο φόντο.

Επόμενο βήμα είναι η δημιουργία του αρχείου εισόδου, η οποία πραγματοποιείται ως εξής: Δεξί κλικ στο φύλλο του προγράμματος στο οποίο έχει δημιουργηθεί το μόριο → Calculate → Gaussian Calculation Setup, όπως φαίνεται στην Εικόνα Π5. 3. Σε αυτό το σημείο ανοίγει ένα νέο παράθυρο με διάφορα φύλλα.



Εικόνα Π5. 3 Τα βήματα για το άνοιγμα του παραθύρου από όπου μπορεί να γίνει η ρύθμιση των απαραίτητων για τον υπολογισμό πληροφοριών

Στο πρώτο φύλλο Job type, ορίζεται ο τύπος του υπολογισμού, όπως φαίνεται στην Εικόνα Π5.4. Δίνονται πολλές επιλογές, συμπεριλαμβανομένων της βελτιστοποίησης της γεωμετρίας, που επιλέγεται το Optimization, και των φασμάτων υπερύθρου ή Raman, όπου επιλέγεται το Frequency. Στην τελευταία περίπτωση, εάν επιλεγεί το Frequency πραγματοποιείται υπολογισμός μόνο των συχνοτήτων του φάσματος υπερύθρου. Για τον υπολογισμό και των συχνοτήτων Raman, εμφανίζεται ένα αντίστοιχο πεδίο κατά την επιλογή του Frequency, όπως φαίνεται στην Εικόνα Π5. 5 Παρέχεται επίσης και η δυνατότητα προσθήκης άλλου τύπου υπολογισμού από το πεδίο Additional Keywords, όπου πληκτρολογείται η αντίστοιχη λέξη-κλειδί. Κάποια παραδείγματα τέτοιων λέξεων αναφέρονται στο θεωρητικό μέρος της παρούσας εργασίας καθώς επίσης και στην επίσημη ιστοσελίδα του προγράμματος Gaussian.

in Edit Verw Calculate Results Windows Help The Solution Schwart SSUSS == < p <sup>2</sup> → p4 p+ p4 p+ y = 1 + s =	Tite: Keywords: Drarge/Mult: Job Type Energy Drengy Opt-Freq IRC Scan Stability NMR	# N/3-21 0 1 Method	Tite U	connect ink 0 1	ti <b>vity</b> General	Guess	NBO	PBC Se	luation A	Add Inp.	
No 3 i go Organ Tetradori 5550 == < pre 4 4 jul 2+ y i i i i i i i i i i i i i i i i i i	Reywords: Darge Mult. Job Type Energy Energy Cost-Freq Prequency Opt-Freq IRC Scan Stability NMR	# N/3-21 0 1 Method	Tite U	nk 0 1	livity General	Guess	N80	PBC Se	luation A	Add Inp.	
So the function of the second	Diarge Mult. Job Type Energy Energy Opt-Fing IRC Scan Stability NMR	0 1 Nethod	Tele U	ank 0 1	General	Guess	NBO	PBC Se	luation A	Add Inp.	
<ul> <li>Bulder Fragment:</li> <li>Organ Ter</li> <li>All</li> <li>Fragment:</li> <li>Fragment</li></ul>	Job Type Energy Energy Prequency Opt+Freq IRC Scan Scability NMR	Method	Tele U	nk 0 0	General	Guess	NBO	PBC Se	Nation A	Add Inp.	
	Energy Drengy Prequency Opt+Freq IRC Scan Scability NMR	×									
Aca Salar Salar	Additional Keyr Scheme: (De	words:	e)								Update
월 615M1591 - New											
	Submit	Quick L	Launch	Cance	el	Edt	1	Retain	Default	ta i	Help
ي.	•.,										

Εικόνα Π5. 4 Επιλογή του τύπου του υπολογισμού. Το Optimization οδηγεί στη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας της δομής του μορίου. Στο πεδίο Additional Keywords πληκτρολογούνται λέξεις-κλειδιά ανάλογα με τον επιθυμητό υπολογισμό.

C. Permanan and	1 61-M1-V1 - Gaussian Calculation Setup
e Edit View Calculate Results Windows Help	76
🖬 副 🛪 🧃 🖄 Oxyan Teravaters (月5日) 🗐 💷 🏈 舟 (日本 ) 日本 🖓 🕸 👘	역 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
🖗 🗞 + (Unvaried Scheme) 🔤 🔮 🥔 🥔 🖓 🔛 🗇 🗇	DisperBut: 01
Bulder Fragment	Oxygen Ter Job Typer Method Title Link 8 General Guess NBO FIC Solvation Add Hp.
	Pearco U
	Control From Mark Control VC
	Compter Forder United Toriant I Free Toriant I Toriant Andre Atheneter
	The second secon
	Additional Revision Section 1
	Scheme (Unrared Scheme)
COMUST - How	Scheme (Unrained Scheme)
CONTACT-These	Schere: [Unraned Schere]
GUMUNT-Ilme	Schere: [Unamed Schere]
(COMULT - 18mm	Schere (Unared Schere)
(COMVAT - Time	Scheme (Unrained Scheme)
GUATINI - Heye	Schere (Umaned Scherte)
GUMVNT-time	Scherre (Unrained Scherle)
GUMUNT - Have	Scherre (Unraired Scherre)
(COMVAT - New	Schere (Urraned Schere)
GUMUNT - Here	Schere (Unraned Schere)
GUMUNT-time	Scherre (Unraired Scherre)
GUMVAT- Itaw	Schere (Umaned Schere)
(SUMUNT-New	Schere (Unraned Schere)
GUMUNT-Taw	Scherre (Unrained Scherre)

Εικόνα Π5. 5 Επιλογή της εξαγωγής του φάσματος Raman. Μετά την επιλογή της λέξης-κλειδί Frequency εμφανίζεται το πεδίο Compute Raman, από όπου επιλέγεται το Yes, έτσι ώστε να υπολογιστούν και οι συχνότητες του φάσματος Raman μαζί με αυτό του υπερύθρου.

Στο διπλανό φύλλο Method, επιλέγεται η μέθοδος καθώς και το σύνολο βάσης του υπολογισμού. Κριτήριο για την επιλογή της μεθόδου είναι το μόριο που πρόκειται να προσομοιωθεί. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα, θα χρησιμοποιηθεί η ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος B3LYP και το σύνολο βάσης 6-31G(d). Στις παρακάτω εικόνες φαίνεται αναλυτικά η περιγραφόμενη διαδικασία. Με την ένδειξη + παριστάνονται οι συναρτήσεις διάχυσης που μπορούν να προστεθούν στο σύνολο βάσης. Ωστόσο, στο συγκεκριμένο παράδειγμα, δεν προστίθεται κάποια τέτοια συνάρτηση. Οι συναρτήσεις πόλωσης τύπου d επιλέγονται δίπλα από το πεδίο για τις συναρτήσεις διάχυσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα Π5. 9.



Εικόνα Π5. 6 Επιλογή της μεθόδου του υπολογισμού. Με την επιλογή της μεθόδου DFT εμφανίζεται το αντίστοιχο πεδίο για την επιλογή της B3LYP.

ኛ toduštivnem 2.0.8	🛐 G1:M1:V1 - Gaussian Calculation Setup
le Edit View Calculate Results Windows Help Se (a) 24 (§ 26) Organ Tenendert (55:12) → →            Se (§ 27) A (§ 26) Organ Tenendert (55:12) → →            Se (§ 27) A (§ 28) →	Téle: Keywords: # opt b3typ/3-21g geom-connectivity Charge/Mut: 0 1
Bulder Fragment:     Caygen Te	Job Type Method Title Link 0 General Guess NBO FBC Solvation Add Inp.
	Method:         Ground State:         DFT
a GLMENT - New	Addium Key Softene: (H Catern
	Submt., Quick Launch Canoel Edt., Retain Defaults Heb
	,● <sub>3</sub>

Εικόνα Π5. 7 Επιλογή του συνόλου βάσης. Στο πεδίο Basis Set αναφέρονται οι πιθανές επιλογές. Στην περίπτωση που επιλεγεί διαφορετική μέθοδος, θα υπάρχουν και διαφορετικά σύνολα βάσης.

P LANSTARY LLA	
h 60 Ker Calaba Berth Washing Mate	🔛 G1:M1:V1 - Gaussian Calculation Setup X
the first new calculate results introduce resp	Tite:
■ (i) Mi 1 M (pitter restored (> 0.0) == <   h =   M = M = A = A = A = A = A = A = A = A =	Keywords: # opt b3typ/6-31g geom-connectivity
🕒 XC - (numer schene) 🖉 🖓 🖓 🖓 🖓	Charge/Mut.: 01
Builder Fragment: Oxygen Tet	Job Type Method Title Link 0 General Guess NBO PBC Solvation Add. Inp.
	Muthayer ONOM Model
	Method: Ground State u DFT u Default Spin u B3LYP u
	Basis Set: 6-31G v v ( v , v )
	Charge: 0 Spin: Sin
<i>S</i>	Use game matrices
	Additional Keywords: Update
	Schaner [Limaned Schane]
P course and	
Colomitati - New	
	Submit Quick Launch Cancel Edit Retain Defaults Help
steve Waleteve nacial sold	P.
strong 18 alarterus nasted sicolat	B.M. Caluet Disnormat

Εικόνα Π5. 8 Εισαγωγή συναρτήσεων διάχυσης. Ανάλογα με τον επιθυμητό τύπο, η εισαγωγή των συναρτήσεων διάχυσης, όπου απαιτείται, πραγματοποιείται με την επιλογή του + (τύπου p) ή του ++ (τύπου p και s).

t <sup>e</sup> totuenten 24.5 le fakt Veer Celculate Results Windows Help tag 30 M 2 30 Organ Tetrandert SS-12 → → 2 <sup>A</sup> A <sup>2</sup> → 3 <sup>A</sup> 3 <sup>A</sup> → 3 <sup>A</sup> 3 <sup>A</sup> → 3 <sup>A</sup>	CEMTAT - Geussian Calculation Setup X      Tel:     Knywota: # opt b3/py/F-31gi(t) geose-connectivity     OrgenMat: 01
Bulder Fragment: Oxygen 1	Job Type Method Title Link 0 General Guess NBO PEC Solvation Add. Inp.
	Mathing         Diff.         U         Default Spin         U         BitLinger ONDM Model           Base Set:         6310         U         ( d U U )         U U )         U </th
	Additional Keywords: Update
	Scheree: (Unnaned Scherne)
2 GLM147 - New	Salme. Qurck Launch Cancel Edt. Retain Defaults Help ,

Εικόνα Π5. 9 Εισαγωγή των συναρτήσεων πόλωσης.

Στο επόμενο φύλλο Title, καθορίζεται ο τύπος του υπολογισμού, όπως είναι εμφανές στην Εικόνα Π5. 10. Στο φύλλο Link 0 υπάρχει η δυνατότητα να επιλεχθεί η μνήμη που θα δεσμευτεί κατά τη διάρκεια του υπολογισμού καθώς και οι διαθέσιμοι πυρήνες.



Εικόνα Π5. 10 Καθορισμός του τίτλου του υπολογισμού

<pre>t Eft Vec Culculate Reads Wellow Hell The value of the Notice Scheme I I I I I I I I I I I I I I I I I I</pre>		G1M1V1 - Gaussian Calculation Setup
Image:	le Edit View Calculate Results Windows Help	Tite: water test
Chaper Harred Scheme V Course Harred Scheme V V V V V V V V V V V V V V V V V V	🎦 🛞 처음 🚦 🍓 Oxygen Tetravalent G-5-U 🔍 🛤 🖉 🦓 🦓 🦂 🖓 🖓 👘 🖓 👘 🖓 👘	Marcia and Seymorts: # opt b3/yp/6-31g(d) geom-connectivity
b Badder fragser:  Dygers 1 de Type Merked Tite UA 8 Genes Gase MBD PIC Solution Add Pu  Others Ede  Nerroy Lini: gendy	🚰 🏡 🕻 (Invaried Scheme) 🔤 🔮 🎜 🖓 🎛 🔅 🔅	Charge/Mult: 01
Corre tie Newey Line: Swort/- 1000 148 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	Bulder fragment:	Oxygen Ti Job Type Method Title Link 0 General Guess NBO FBC Solvation Add Inp.
Globard Farme		
Maximum All         Maximum All         Ordpacet File:         Ordpacet Fil		Options Edit
Object File:		Memory Limit: Specify v 1000 MB v
Origin to Randow (source from )     Image: Source in the sou		Olasia De Dial anna Chanai De anna dà
Red with are:     Inde Wither:     Inde Wither:       Server Rossen:     Server Rossen:     Inde Wither:       Statust - Here     Statust     Edit.		
Unde Workers: [Don't Lie ] Stande Processon: [Specify.] 1 Additional Keywede:		Readwrite Rie: Don't seve
Steve Processon: Sprody. v 1 Additoral Kaywords: Scheme (Dramed Scheme) v 3 SchaftsY1 - New Scheme Cancel Edt. Relain Defaults Help		Unda Wokers: Don't use 🗸
Additional Keywerds.		Shared Processon: Specify1
Additional Keynendic Scheme (Unramed Scheme) V Scheme (Unramed Scheme (Unramed Scheme) V Scheme (Unramed Scheme (Unramed Scheme) V Scheme (Unramed Sch		
Schene Sc		Additional Keywords: Update
GitAttiri - New Sabet Quick Laurch Cancel Edt - Retain Defaults Help		Schene: (Unraned Schene)
GLMLVI-Nov Subet. Guids Lanch Canol Edt. Retan Defaults Heb Subet.		
Substant Anno	D change in the	
,●,	A GENTERT - New	Submit Quick Launch Cancel Edit Retain Defaults Help
., <b>●</b> .,		
ు●ు		
3 <b>~</b> 3		
		•
		ر●ر
		ى●ى
		. <b>●</b> .
		J <b>●</b> J
		ى€ى
		J <b>●</b> J
		J <b>●</b> J

Εικόνα Π5. 11 Ορισμός της δεσμευμένης μνήμης μέσω της επιλογής Specify και του αριθμού των πυρήνων μέσω του πεδίου Shared Processors.

Τέλος, στο φύλλο Solvation επιλέγεται το μοντέλο διάχυσης και το αρχείο αποθηκεύεται ως \*.com για υπολογισμούς σε Η/Υ με λειτουργικό Linux ή ως \*.gjf για την εκτέλεση σε Η/Υ με λειτουργικό Windows.

₽ Seattine 5137	🖞 G1:M1:V1 - Gaussian Celculation Setup X
he Eath Werr Calculate Routs Wolfsens Help Star (1) 24 (1) 24 (2) 25 (20 m m laterated SSU <sup>2</sup> ) = ⊂ (2) 24 (1) 24 (2) (2) (2) (2) (2) (2) (2) (2) (2) (2)	The water had Reports: If opt b3ps/6-31gid) and geom-connectivity Ower-Nat: 0.1
> Buller Regnent Dorgen T	Jath Type Method Title Link 8 General Guess NBO FIC Solvation Add Inp.
<i>.</i>	Node Cofficient Configuration
	Scheme (Umaned Scheme)
S Statist Res.	Salent Queb Laurech Cancel Edit Retain Defaults Help
	<b>,●</b> ,

Εικόνα Π5. 12 Επιλογή του διαλύτη. Διατίθεται ένα σύνολο με τους πιο κοινούς διαλύτες, ώστε να επιλεγεί και να ληφθεί υπόψη η επίδραση του επιθυμητού.

Για την εκτέλεση του υπολογισμού πραγματοποιείται άνοιγμα του αρχείου που αποθηκεύτηκε από το GaussView, σύμφωνα με τις παραπάνω οδηγίες, με το πρόγραμμα Gaussian. Στο παράθυρο που εμφανίζεται υπάρχουν όσα έχουν οριστεί προηγουμένως, όπως φαίνεται στην Εικόνα Π5. 13

File Edit Check-Route Set-Start	
C:\Users\user\Desktop\water test.gjf Add	itional Steps 0
% Section %nprocshared=1 %mem=1000MB	÷
Route Section # opt b3lyp/6-31 g(d) geom=connectivity	> <b>For</b>
<	>
Title Section water test	<u></u>
Charge Multipl 0.1	>
Molecule Specification	
O         0.43343654         0.60371516         0.00000000           H         1.39343654         0.60371516         0.00000000           H         0.11298195         1.50865099         0.00000000	^
1 2 1.0 3 1.0 2 3	
<	>

Εικόνα Π5. 13 Το περιβάλλον του προγράμματος Gaussian μετά το άνοιγμα του αρχείου εισόδου.

Ο υπολογισμός ξεκινά με την επιλογή του εικονιδίου Run και το αρχείο αποθηκεύεται με την επέκταση \*.out. Το αρχείο εξόδου μπορεί να ανοιχθεί είτε με προγράμματα επεξεργασίας κειμένου, συμπεριλαμβανομένων του Word, του Text και του Editor, είτε με το πρόγραμμα GaussView, ώστε να ληφθούν πληροφορίες μετά το πέρας του υπολογισμού.

# Βιογραφικό Σημείωμα

#### ΒΑΣΙΛΙΚΗ ΛΑΜΠΡΟΥ

Τόπος Κατοικίας: *Ιωάννινα* Ημερομηνία Γέννησης: *13/06/1996* Τηλέφωνο Επικοινωνίας: *6948228929* Email: <u>vassolamp@hotmail.gr</u>

### <u>ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ</u>

ΜΑΡΤΙΟΣ 2021- ΣΗΜΕΡΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΕΣ ΣΠΟΥΔΕΣ ΜΕ ΤΙΤΛΟ ΧΗΜΕΙΑ, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

**ΙΟΥΝΙΟΣ 2020 ΠΤΥΧΙΟ ΦΥΣΙΚΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ, ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ,** ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

**ΙΟΥΝΙΟΣ 2014** ΑΠΟΛΥΤΗΡΙΟ ΛΥΚΕΙΟΥ, 5<sup>°</sup> ΓΕΝΙΚΟ ΛΥΚΕΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

#### ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2022 – ΜΑΙΟΣ 2024 ΔΙΔΑΚΤΙΚΟ ΠΡΟΣΩΠΙΚΟ, ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟ ΜΕΣΗΣ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗΣ ΤΙΤΛΟΣ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ: ΦΥΣΙΚΗ

ΜΑΡΤΙΟΣ 2023 - ΙΟΥΝΙΟΣ 2023

**ΕΠΙΚΟΥΡΙΚΟ ΔΙΔΑΚΤΙΚΟ ΕΡΓΟ,** ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΓΝΩΣΤΙΚΟ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ: ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ – ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΙΤΛΟΣ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ: ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΙΙΙ

ΜΑΡΤΙΟΣ 2022 – ΙΟΥΝΙΟΣ 2022 ΕΠΙΚΟΥΡΙΚΟ ΔΙΔΑΚΤΙΚΟ ΕΡΓΟ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΓΝΩΣΤΙΚΟ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ: ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ – ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΙΤΛΟΣ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ: ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΙΙΙ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2019 – ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ 2019 ΠΡΑΚΤΙΚΗ ΑΣΚΗΣΗ, ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟ ΜΕΣΗΣ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗΣ (πλαίσιο Προγράμματος «Πρακτική Άσκηση Φοιτητών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων» ΕΣΠΑ 2014- 2020) ΚΑΘΗΚΟΝΤΑ: ΒΟΗΘΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗ, ΒΟΗΘΟΣ ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑΣ.

#### ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

AFFAIKA Certificate of Proficiency in English, University of Cambridge (Level: C2)

### ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ

Microsoft Office (Microsoft Word, Excel, PowerPoint και Outlook)

OriginLab

Gaussian 09

Προγραμματιστική Γλώσσα C

### ΕΠΙΜΟΡΦΩΣΕΙΣ-ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2021 13° ΔΙΕΘΝΕΣ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΕΤΑΙΡΕΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2021- ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2021 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΣΤΗΝ ΦΑΡΜΑΚΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ – ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ ΣΤΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΤΟΥ ΚΥΚΛΟΥ ΣΕΜΙΝΑΡΙΩΝ «ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ», ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ 2019 POWERLAPS "INNOVATIVE EDUCATION & TRAINING IN HIGH POWER LASER PLASMAS", ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ