

Πίνακας 5.3. Χαρακτηριστικές συχνότητες απορροφήσεως από διάφορες ομάδες

Δεσμός	Ομάδα	Δόνηση	Συχνότητα (cm <sup>-1</sup> )
C-H	CH <sub>3</sub> , αλκάνια	έκταση	2960, 2870
C-H	CH, αλκάνια	έκταση	2920, 2850
C-H	-CH=CH-	έκταση	3095-3010
C-H	≡C-H	έκταση	3300
C-H	-C-H, αρωματικό	έκταση	3100-3030
C-H	-CH <sub>2</sub> -	κάμψη	1470-1400
C-H	-CH=CH-, <i>trans</i>	κάμψη	1300, 970
C-H	-CH=CH-, <i>cis</i>	κάμψη	690
C-C	-C=C-	έκταση	1680-1620
C-C	-C≡C-	έκταση	2230
O-C	>C=O	έκταση	1760-1690
O-C	>C-O-	έκταση	1250-1000
C-N	>C=N-	έκταση	1690-1630
O-H	-O-H, ελεύθερο	έκταση	3620
O-H	-O-H, με δεσμό υδρογόνου	έκταση	3600-3300
N-H	N-H <sub>n</sub> (n = 1, 2, 3)	έκταση	3500-3300
S-H	-S-H	έκταση	2600
Cl-C	>C-Cl	έκταση	800-700

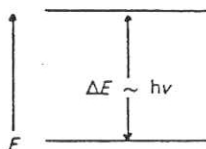
Τέτοιοι πίνακες είναι χρήσιμοι για την πιστοποίηση των ομάδων αυτών σε μόρια. Επιπλέον οι μετατοπίσεις στις συχνότητες απορροφήσεως των διαφόρων ομάδων χρησιμοποιούνται συχνά για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τους δεσμούς των γειτονικών ομάδων στο μόριο.

Κάθε χημική ουσία έχει χαρακτηριστικό υπέρυθρο φάσμα. Υπάρχουν όμως και ομοιότητες για ουσίες που ανήκουν στην ίδια κατηγορία. Γι' αυτό και μπορεί να γίνει πιστοποίηση μιας «άγνωστης» ουσίας, αν δειχθεί ότι το υπέρυθρο φάσμα της είναι όμοιο με εκείνο μιας γνωστής.

### 5.6. Μαγνητικός πυρηνικός συντονισμός

Όπως τα ηλεκτρόνια, έτσι και πολλοί πυρήνες έχουν spin. Ενώ όμως το spin των ηλεκτρονίων, *s*, μπορεί να πάρει μόνο τις τιμές  $\frac{1}{2}$  και  $-\frac{1}{2}$ , το πυρηνικό spin, *I*, παίρνει και άλλες τιμές. Συγκεκριμένα υπάρχουν διάφοροι πυρήνες με κβαντικό αριθμό πυρηνικού spin, *I*, ίσο με 0,  $\frac{1}{2}$ , 1,  $\frac{3}{2}$ , 2, ... κ.ο.κ. Πυρήνες με άρτιους ατομικούς και μαζικούς αριθμούς π.χ. <sup>12</sup>C και <sup>32</sup>S έχουν πυρηνικό spin μηδέν. Οι πυρήνες αυτοί δεν δείχνουν πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό. Μερικοί κοινοί πυρήνες με spin  $\frac{1}{2}$  είναι: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>19</sup>F και <sup>31</sup>P.

Για πυρήνα με spin *I*, υπάρχουν 2*I* + 1 δυνατοί προσανατολισμοί μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Έτσι για  $I = \frac{1}{2}$  υπάρχουν δύο προσανατολισμοί, που παριστάνονται με τα σύμβολα ↑ και ↓. Στην περίπτωση αυτή ο προσανατολισμός ο παράλληλος προς το μαγνητικό πεδίο αντιστοιχεί σε μικρότερη ενέργεια από τον προσανατολισμό τον αντιπαράλληλο στο πεδίο αυτό (Σχ. 5.9).



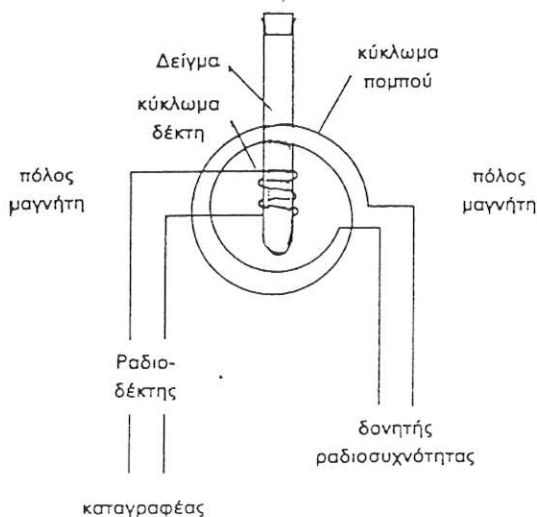
Σχ. 5.9. Στάθμες ενέργειας πρωτονίου ( $I = \pm \frac{1}{2}$ ) λόγω προσανατολισμού μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Η κάτω στάθμη αντιστοιχεί σε προσανατολισμό παράλληλο και η πάνω σε αντιπαράλληλο ως προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

Στην τάση για προσανατολισμό αντιτίθεται η θερμική κίνηση. Τελικά όταν αποκατασταθεί ισορροπία, στη χαμηλότερη στάθμη υπάρχουν λίγο περισσότεροι πυρήνες. Για πεδίο 10.000 gauss π.χ. σε θερμοκρασία δωματίου αν στην υψηλότερη στάθμη (αντιπαράλληλα) υπάρχουν 10.000.000 πυρήνες  $^1\text{H}$ , στη χαμηλότερη (παράλληλα) υπάρχουν 10.000.066.

Μετάπτωση από ένα προσανατολισμό στον άλλο γίνεται όπως ξέρουμε με απορρόφηση ορισμένης ποσότητας ενέργειας ( $\Delta E = h\nu$ , Σχ. 5.9). Για τα μαγνητικά πεδία που χρησιμοποιούνται σήμερα, η περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που αντιστοιχεί στις ενέργειες αυτές είναι η περιοχή των ραδιοκυμάτων. Γι' αυτό ως πηγή χρησιμοποιείται ταλαντωτής που εκπέμπει κύματα στην περιοχή αυτή. Όταν η συχνότητα του ταλαντωτή συντονισθεί ακριβώς στην ενέργεια που απαιτείται για τη μετάπτωση του πυρήνα από ένα προσανατολισμό του spin σε σχέση με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, σε άλλο προσανατολισμό, τότε παρατηρείται απορρόφηση ή όπως λέμε αλλιώς, τότε έχουμε πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό (nuclear magnetic resonance, nmr).

Η πιθανότητα, ανά πυρήνα, μεταπτώσεως από τη χαμηλότερη στάθμη στην υψηλότερη (απορρόφηση) είναι ίση με την πιθανότητα μεταπτώσεως (πάλι ανά πυρήνα) από την υψηλότερη στη χαμηλότερη (εκπομπή). Είναι λοιπόν δυνατό να ανιχνευθεί απορρόφηση μόνο αν υπάρχουν περισσότεροι πυρήνες στη χαμηλότερη στάθμη. Εξ αιτίας όμως ακριβώς της απορρόφησης αυτής, ο αριθμός των πυρήνων στη χαμηλότερη στάθμη θα ελαττωθεί και όταν οι «πληθυσμοί» στις δύο στάθμες εξισωθούν, θα εξισωθεί επίσης η απορρόφηση με την εκπομπή, και ούτε απορρόφηση ούτε εκπομπή θα παρατηρείται. Υπάρχουν όμως και άλλοι μηχανισμοί με τους οποίους οι πυρήνες μπορούν να μεταπέσουν από την υψηλότερη στη χαμηλότερη στάθμη, χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας, έτσι που η διαφορά των πληθυσμών να διατηρείται και να έχουμε συνεχώς απορρόφηση.

Απλοποιημένο διάγραμμα φασματομέτρου πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού δίδεται στο Σχ. 5.10.



Σχ. 5.10. Σχηματική παράσταση φασματομέτρου πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.

Η συχνότητα συντονισμού ενός πυρήνα,  $\nu_0$ , εξαρτάται από την ισχύ του πεδίου,  $H_0$ , τη μαγνητική ροπή του πυρήνα,  $\mu$ , και το spin,  $I$ :

$$h\nu_0 = \frac{\mu H_0}{I} \quad (5.8)$$

Στα περισσότερα όργανα nmr, το πεδίο του κυρίως μαγνήτη τηρείται σταθερό όπως και η ραδιοσυχνότητα. Η συνθήκη συντονισμού επιτυγχάνεται με επίθεση ενός μεταβλητού μικρού μαγνητικού πεδίου στο πεδίο του μεγάλου μαγνήτη. Το μικρό μεταβλητό πεδίο μεταβάλλεται, μέχρις ότου επιτευχθεί η συνθήκη συντονισμού (εξίσωση 5.8).

**Χημική μετατόπιση.** Ο πυρήνας που υφίσταται το συντονισμό είναι πυρήνας ενός ατόμου που αποτελεί μέρος ενός μορίου και περιβάλλεται από ηλεκτρόνια. Υφίσταται επομένως την επίδραση όχι μόνο του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, αλλά και την επίδραση του τοπικού μαγνητικού πεδίου, που δημιουργείται από την κίνηση των ηλεκτρονίων αυτών. Τα τοπικά μαγνητικά πεδία είναι της τάξεως των  $10^{-2}$  gauss, ενώ το εφαρμοζόμενο εξωτερικό πεδίο είναι της τάξεως των 10.000 gauss, είναι δηλαδή μόνο μερικά μέρη στο εκατομύριο του εξωτερικού πεδίου.

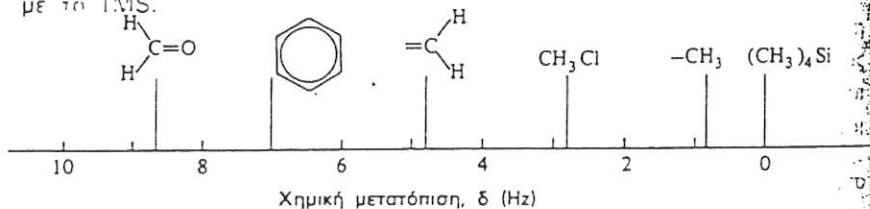
Η ύπαρξη των τοπικών αυτών πεδίων κάνει τον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό χρήσιμο στον προσδιορισμό της μοριακής δομής. Διαφορές

στην κατανομή των ηλεκτρονίων συνεπάγονται μεταβολές των τοπικών αυτών πεδίων. Έτσι π.χ. αν ένα άτομο αντικατασταθεί από τη θέση του κοντά στον nmr ενεργό πυρήνα από ένα άτομο άλλου στοιχείου, αν αλλάξει δηλαδή το χημικό περιβάλλον, τότε η συχνότητα συντονισμού θα αλλάξει κι αυτή. Η διαφορά στη συχνότητα συντονισμού ενός ατόμου σε δύο διαφορετικά χημικά περιβάλλοντα είναι γνωστή ως χημική μετατόπιση. Η χημική μετατόπιση,  $\delta$ , εκφράζεται σε μέρη ανά εκατομύριο (ppm)\* και μετράται σε σχέση με κάποια πρότυπη ουσία. Στην περίπτωση συντονισμού πρωτονίων μερικά από τα χρησιμοποιούμενα πρότυπα είναι  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  και τετραμεθυλοσιλάνιο,  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  (που συγκόπτεται σε TMS). Η χημική μετατόπιση σε μέρη στο εκατομύριο δίδεται από τη σχέση:

$$\delta = \frac{H \text{ προτύπου} - H \text{ δείγματος}}{H \text{ προτύπου}} \times 10^6 \quad (5.9)$$

όπου  $H$  προτύπου και  $H$  δείγματος είναι οι εντάσεις του πεδίου στις οποίες η πρότυπη ουσία και το δείγμα, αντίστοιχα, συντονίζονται με μια ορισμένη συχνότητα,  $\nu_0$ .

Οι περισσότερες μελέτες πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού αναφέρονται στο πρωτόνιο ( $^1\text{H}$ ). Στο Σχ. 5.11 δίδονται οι κατά προσέγγιση χημικές μετατοπίσεις για μερικά αντιπροσωπευτικά οργανικά μόρια σε σχέση με το TMS.



Σχ. 5.11. Χημικές μετατοπίσεις πρωτονίων σε τυπικά οργανικά μόρια.

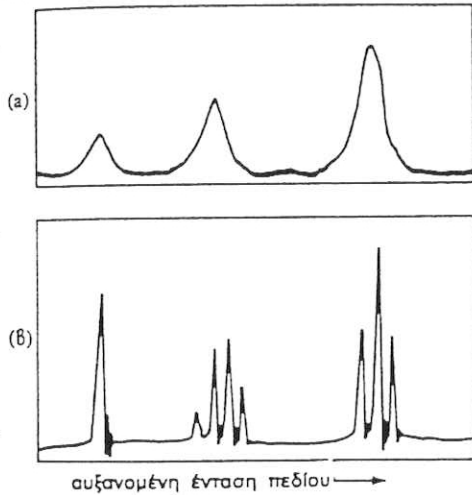
Οι πληροφορίες για τη δομή που λαμβάνονται από τον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό πρωτονίων,  $^1\text{Hnmr}$ , περιλαμβάνουν:

1. Τον αριθμό των διαφορετικών ειδών (από άποψη χημικού περιβάλλοντος) πρωτονίων στο μόριο.
2. Τον αριθμό των πρωτονίων κάθε είδους.
3. Τη σχετική κατανομή του ηλεκτρονικού νέφους.
4. Την επίδραση των γειτονικών nmr ενεργών πυρήνων.

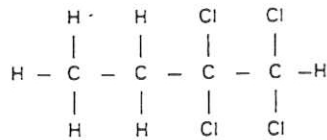
\* parts per million.

**Παραοείγμα**

Στο φάσμα  $^1\text{Hnmr}$  του  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CHCl}_2$  που δίδεται στο Σχ. 5.12 μπορεί να δειχθεί ο τρόπος που παίρνονται οι παραπάνω πληροφορίες. Στο φάσμα μικρής αναλύσεως (Σχ. 5.12(a)) παρατηρούνται τρία σήματα. Αυτό δείχνει ότι υπάρχουν τρία διαφορετικά είδη πρωτονίων στο μόριο. Το σήμα στο χαμηλότερο πεδίο αποδίδεται στο άτομο του υδρογόνου της ακραίας ομάδας  $\text{CHCl}_2$ . Τα ηλεκτρόνια στην ομάδα  $\text{CHCl}_2$  μετατοπίζονται προς τα πιο ηλεκτραρνητικά άτομα του χλωρίου και το πρωτόνιο της ομάδας αυτής προσπαθεί έναντι του εξωτερικού πεδίου λιγότερο από τα υπόλοιπα πρωτόνια του μορίου. Τα πρωτόνια της ομάδας  $\text{CH}_2$  προσπαθούν λίγο περισσότερο και αυτά που προσπαθούν περισσότερο από όλα τα άλλα είναι της ομάδας  $\text{CH}_3$  που βρίσκεται πιο μακριά από τα άτομα του χλωρίου. Οι συχνότητες συντονισμού τους βρίσκονται σε υψηλότερα πεδία. Οι επιφάνειες κάτω από τις τρεις κορυφές του φάσματος έχουν σχέση 1:2:3 και αντιστοιχούν στους σχετικούς αριθμούς των πρωτονίων των τριών ειδών.



Σχ. 5.12.  $^1\text{Hnmr}$  φάσμα του



(a) φάσμα χαμηλής αναλύσεως  
(β) φάσμα υψηλής αναλύσεως

Το φάσμα υψηλής αναλύσεως (Σχ. 5.12(β)) απαιτεί παραπέρα επεξήγηση. Οι μαγνητικοί πυρήνες γειτονικών ή σχετικά κοντινών ατόμων αλληλεπιδρούν με σύζευξη των spin τους. Το αποτέλεσμα είναι, ότι ακόμη και στο ίδιο χημικό περιβάλλον, οι πυρήνες μπορεί να υφίστανται την επίδραση διαφορετικού μαγνητικού πεδίου ανάλογα με τις καταστάσεις spin των γειτονικών πυρήνων. Στην περίπτωση του μορίου  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CHCl}_2$  τα πρωτόνια των ομάδων  $\text{CH}_2$  και  $\text{CH}_3$  μπορεί να έχουν τις διευθετήσεις spin που δείχνονται στον Πίνακα 5.6. Υπάρχουν τέσσερις δυνατοί τρόποι με τους οποίους το spin κάθε πρωτονίου της ομάδας  $\text{CH}_2$  μπορεί να αλληλεπιδρά-

Πίνακας 5.6. Διευθετήσεις spin των πρωτονίων του  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CHCl}_2$

Πρωτόνια $\text{CH}_2$	Συνολικό Spin	Πρωτόνια $\text{CH}_3$	Συνολικό Spin
↑ ↑	1	↑ ↑ ↑	3/2
↑ ↓	0	↓ ↑ ↑	1/2
↓ ↑	-1	↑ ↓ ↓	1/2
↓ ↓		↓ ↓ ↓	3/2

πρώτα μια «προηγμένη πρόγνωση» της δομής του κρυστάλλου. Με βάση τη δομή αυτή γίνονται υπολογισμοί για τον προσδιορισμό των γωνιών και των εντάσεων των περιθλωμένων ακτίνων X και σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα. Στη συνέχεια το πρότυπο διορθώνεται, γίνονται νέοι υπολογισμοί κ.ο.κ. μέχρις ότου επιτευχθεί λογική συμφωνία μεταξύ των υπολογιζομένων, σύμφωνα με το επιλεγέν πρότυπο, γωνιών και αποστάσεων και των αντιστοίχων πειραματικών τιμών.

Η αρχική επιλογή του προτύπου δεν είναι τυχαία. Συνήθως χρησιμοποιούνται πληροφορίες από τις δομές για παραπλήσιες ενώσεις και οποιαδήποτε άλλη σχετική πληροφορία, που έχει αποκτηθεί με άλλες τεχνικές όπως π.χ. με υπέρυθρο φασματοσκοπία, με npr κ.λπ.

Η τεχνική της περιθλάσεως των ακτίνων X για τον προσδιορισμό της δομής βασίζεται σε τελευταία ανάλυση σε σκέδαση λόγω αλληλεπιδράσεως με τα ηλεκτρόνια των ατόμων. Γι αυτό τα ελαφρά άτομα που έχουν λίγα ηλεκτρόνια δεν ανιχνεύονται εύκολα με τη μέθοδο αυτή. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για το άτομο του υδρογόνου.

Ο προσδιορισμός της δομής των ουσιών που περιέχουν ελαφρά άτομα γίνεται καλύτερα **με την περιθλάση νετρονίων**, διότι τα νετρόνια σκεδάζονται από τους ατομικούς πυρήνες μάλλον παρά από τα ηλεκτρόνια. Οι δέσμες νετρονίων έχουν χαρακτηριστικά κύματος, όπως και οι δέσμες ηλεκτρονίων και οι ακτίνες X. Το μήκος κύματος που σχετίζεται με μια δέσμη νετρονίων δίδεται από την εξίσωση de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mu} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

όπου  $E$  είναι η ενέργεια των νετρονίων. Τα θερμικά νετρόνια από πυρηνικούς αντιδραστήρες έχουν μήκη κύματος της περιοχής 1 έως 2 Å, που είναι της ίδιας τάξεως μεγέθους με τις ενδοπυρηνικές αποστάσεις στα μόρια.

Επειδή είναι απαραίτητος ο πυρηνικός αντιδραστήρας και η μέθοδος ανιχνεύσεως των νετρονίων αρκετά πολύπλοκη, η μέθοδος αυτή περιορίζεται σε εκείνες τις περιπτώσεις όπου δεν εφαρμόζονται οι άλλες μέθοδοι, όπως π.χ. στον προσδιορισμό της δομής συμπλόκων μεταλλικών υδριδίων.

Αντίθετα με τις μεθόδους περιθλάσεως ακτίνων X και νετρονίων όπου τα δείγματα είναι κρυσταλλικά στερεά, η μέθοδος **περιθλάσεως ηλεκτρονίων** εφαρμόζεται κυρίως σε αέρια δείγματα. Οι δέσμες ηλεκτρονίων έχουν μικρή διεισδυτική ικανότητα σε στερεά και η χρησιμοποίησή τους σε στερεά περιορίζεται στη μελέτη της δομής επιφανειών. Οι δέσμες ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται σε πειράματα περιθλάσεως έχουν ενέργεια της τάξεως των 40.000 eV, που αντιστοιχεί σε μήκη κύματος της τάξεως των 0,1 Å. Η τεχνική της περιθλάσεως ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται πολύ για τον προσδιορισμό των μηκών δεσμού και των γωνιών απλών μορίων. Όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων σε ένα μόριο τόσο αυξάνεται η πολυπλοκότητα των φασμάτων περιθλάσεως ηλεκτρονίων, σε σημείο που η ερμηνεία τους να γίνεται πια πρακτικά αδύνατη.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

— ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ ΧΗΜΙΑ Α'

Δ. ΚΑΤΑΚΗ, Γ ΠΝΕΥΜΑΤΙΚΑΚΗ, ΟΕΔΒ, ΑΘΗΝΑ, 1983

$$2g = n\lambda$$

Εάν η γωνία προσπτώσεως είναι  $\theta$ , τότε

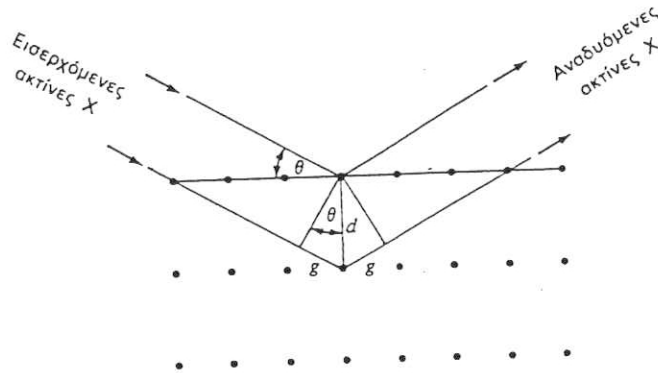
$$n\mu\theta = g/d$$

και

$$2g = 2d \eta\mu\theta$$

Έτσι λαμβάνεται η περίφημη εξίσωση περιθλάσεως του Bragg:

$$n\lambda = 2d \eta\mu\theta \quad (5.12)$$

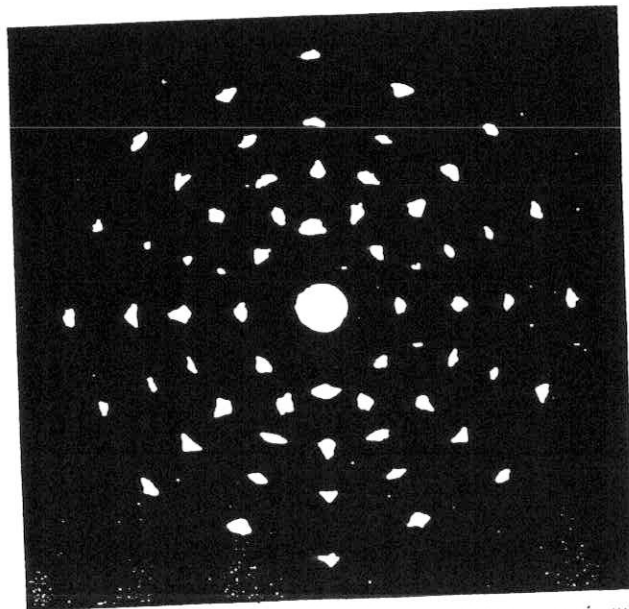


Σχ. 5.23. Σχηματική παράσταση περιθλάσεως ακτίνων X.

Μετά την ανάδυση, οι περιθλώμενες ακτίνες X μπορούν να ανιχνευθούν με φωτογραφικό φιλμ. Μια αναπαράσταση ενός τέτοιου εμφανισμένου φιλμ δίδεται στο Σχ. 5.24. Στο σχήμα αυτό φαίνεται μια κεντρική κηλίδα που αντιστοιχεί στις μη περιθλώμενες ακτίνες X. Φαίνεται επίσης μια σειρά από κηλίδες σε ομοκεντρικούς δακτυλίους που προκύπτουν από τις ακτίνες X που περιθλώνται κατά διάφορες γωνίες από τα αντίστοιχα επίπεδα των ατόμων στον κρύσταλλο.

Όταν ο κρύσταλλος αποτελείται από μόρια, αυτά διατάσσονται κατά τρόπο που εξαρτάται από τη μοριακή γεωμετρία. Επομένως τα διάφορα επίπεδα του κρυστάλλου έχουν σχέση με τη διευθέτηση των ατόμων στα μόρια. Σε ορισμένες περιπτώσεις οι αποστάσεις μεταξύ των επιπέδων αντιστοιχούν στα μήκη δεσμών στο μόριο.

Η πορεία του υπολογισμού των μηκών και των γωνιών των διαφόρων δεσμών σ' ένα κρύσταλλο δεν είναι απλή. Σύμφωνα με μια μέθοδο γίνεται



Σχ. 5.24. Αναπαράσταση διαγράμματος περιθλάσεως ακτίνων X.

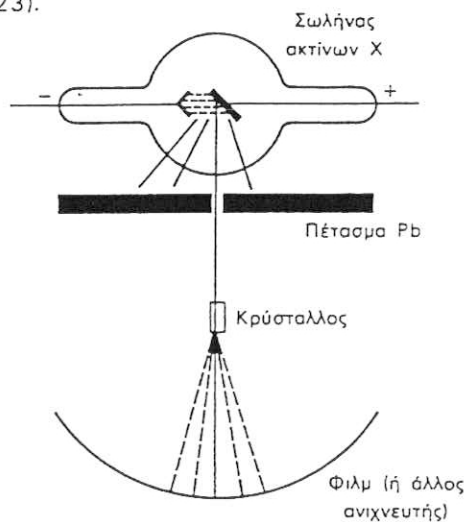
σει με το συνολικό spin των πρωτονίων της ομάδας  $\text{CH}_3$ . Αυτό έχει τρεις ως αποτέλεσμα την εμφάνιση τεσσάρων κορυφών. Υπάρχουν εξάλλοι τρεις τρόποι με τους οποίους το συνολικό spin  $+\frac{1}{2}$  (ή  $-\frac{1}{2}$ ) της ομάδας  $\text{CH}_2$  μπορεί να επιτευχθεί, ενώ το συνολικό spin  $+\frac{3}{2}$  (ή  $-\frac{3}{2}$ ) επιτυγχάνεται μόνο με ένα τρόπο. Επομένως, οι πιθανότητες ενός πρωτονίου της ομάδας  $\text{CH}_2$  να γειτονεύει με την ομάδα  $\text{CH}_3$  στην κατάσταση spin  $\frac{1}{2}$  ή  $-\frac{1}{2}$  είναι τριπλάσιες από εκείνες στην κατάσταση spin  $\frac{3}{2}$  ή  $-\frac{3}{2}$ . Κατά συνέπεια η κορυφή που αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση με την ομάδα  $\text{CH}_3$  στην κατάσταση  $\frac{1}{2}$  ή  $-\frac{1}{2}$  έχει τριπλάσια ένταση από εκείνη στην κατάσταση  $\frac{3}{2}$  ή  $-\frac{3}{2}$ . Έτσι προκύπτει μια τετραπλή απορρόφηση με επιφάνεια κάτω από τις δύο μεσαίες κορυφές τριπλάσια, από την επιφάνεια κάτω από τις δύο ακραίες. Στο φάσμα υψηλής αναλύσεως δηλαδή η κορυφή που αποδίδεται στην ομάδα  $\text{CH}_2$  εμφανίζεται ως τετραπλή με αναλογία εντάσεων 1:3:3:1. Όμοια, ένα πρωτόνιο της ομάδας  $\text{CH}_3$  αλληλεπιδρά κατά τρεις τρόπους με το συνολικό spin της ομάδας  $\text{CH}_2$ . Από τους τρεις αυτούς τρόπους η αλληλεπίδραση με την κατάσταση που αντιστοιχεί σε συνολικό spin μηδέν έχει διπλάσιες πιθανότητες από τους άλλους δύο. Γι αυτό η κορυφή που αποδίδεται στα πρωτόνια της ομάδας  $\text{CH}_3$  είναι τριπλή, με αναλογία εντάσεων 1:2:1.

### 5.9. Μέθοδοι περιθλάσεως

Οι πιο αποτελεσματικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό της δομής των χημικών ουσιών είναι η περίθλαση ακτίνων X, η περίθλαση νετρονίων και η περίθλαση ηλεκτρονίων. Οι τεχνικές αυτές δίδουν αριθμητικές τιμές για μήκη και γωνίες δεσμών. Οι υπολογισμοί όμως είναι αρκετά πολύπλοκοι και σήμερα γίνονται με τη βοήθεια εξειλιγμένων ηλεκτρονικών υπολογιστών.

Η περίθλαση ακτίνων X είναι η πιο διαδεδομένη από τις τεχνικές περιθλάσεως. Τα κρυσταλλικά στερεά δρουν ως τρισδιάστατα φράγματα περιθλάσεως. Σε κάθε κρύσταλλο τα συστατικά άτομα διατάσσονται κατά κανονικό τρόπο και υπάρχουν πολλές σειρές από ισοδύναμα επίπεδα ατόμων.

Μια απλοποιημένη σχηματική παράσταση της πειραματικής διατάξεως που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της δομής ενός κρυσταλλικού δείγματος, δίδεται στο Σχ. 5.22. Μια στενή δέσμη από ακτίνες X, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , προσπίπτει στον κρύσταλλο και περιθλάται. Οι περιθλωμένες ακτίνες X πρέπει να είναι στην ίδια φάση κατά την έξοδο από τον κρύσταλλο όπως και κατά την είσοδο. Αυτό σημαίνει ότι η επιπλέον απόσταση που διανύεται για τη δεύτερη σειρά των ατόμων,  $2g$ , πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος των ακτίνων που χρησιμοποιούνται (Σχ. 5.23).



Σχ. 5.22. Γραφική παράσταση ενός πειράματος περιθλάσεως ακτίνων X.