

Τμήμα Χημείας  
Τομέας ΙΙΙ

**ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ  
ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΓΙΑ ΤΟ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ ΤΜΗΜΑ**

### Εισαγωγή

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι προσδιορισμού της μοριακής δομής. Κάθε μόριο έχει τα δικά του χαρακτηριστικά και συνήθως εφαρμόζεται συνδυασμός διαφορετικών τεχνικών για τον καθορισμό της δομής του.

Στο Κεφάλαιο αυτό θα εξετασθούν οι βασικές αρχές μερικών από τις πιο συνηθισμένες μεθόδους και ιδίως οι φασματοσκοπικές. Θα συζητηθούν οι μετρήσεις που γίνονται, τα δεδομένα που λαμβάνονται, καθώς και τα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν απ' αυτά. Ο βασικός σκοπός του Κεφαλαίου είναι να εκτιμηθούν σε κάθε περίπτωση οι δυνατότητες και οι περιορισμοί.

### 5.1. Φασματοσκοπία γενικά

Η φασματοσκοπία γενικά στηρίζεται στην αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης. Οι συχνότητες της ακτινοβολίας που χρησιμοποιούνται σήμερα στη χημική φασματοσκοπία καλύπτουν πολλές «οκτάβες», από τις πολύ μικρές συχνότητες (μεγάλα μήκη κύματος) των κυμάτων ραδιοφωνίας, μέχρι τις μεγάλες συχνότητες των ακτίνων Χ και των ακτίνων γ (βλ. Πίνακα 5.1).

Η διαφορά μεταξύ δύο κβαντισμένων σταθμών ενεργείας ενός μορίου εκφράζεται σε όρους συχνότητας με τη σχέση:

$$|E_2 - E_1| = h\nu \quad (5.1)$$

όπου  $h$  η σταθερά του Planck και  $\nu$  η συχνότητα. Η σχέση αυτή εφαρμόζεται τόσο στη φασματοσκοπία εκπομπής όσο και στη φασματοσκοπία απορροφήσεως.

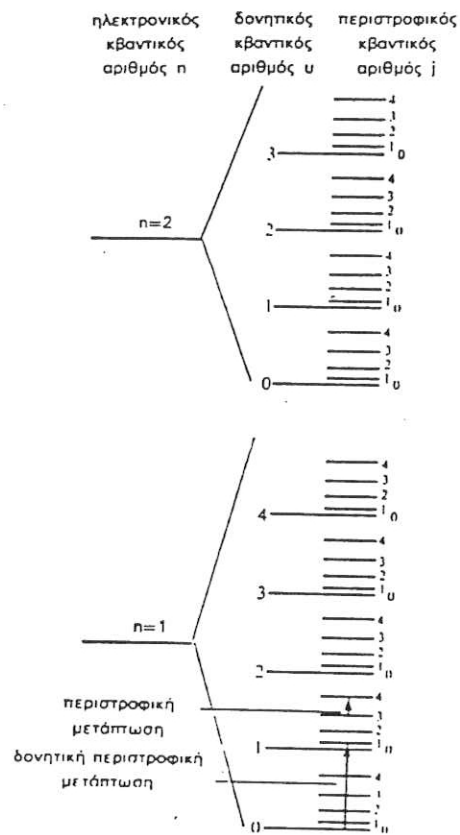
Στη φασματοσκοπία εκπομπής το μόριο διεγείρεται με κάποιο τρόπο και όταν επιστρέφει στη θεμελιώδη του κατάσταση, εκπέμπεται φως. Στη φασματοσκοπία απορροφήσεως τα μόρια, που αρχικά βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση, απορροφούν φως και μεταπίπτουν σε διεγερμένες καταστάσεις.

Ανάλογα με την περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται επιτυγχάνονται διάφορες διεγέρσεις (Πίνακας 5.1). Όταν ένα μόριο εκπέμπει ή απορροφά ένα φωτόνιο, η ενέργειά του ελαττώνεται ή αυξάνεται αντίστοιχα και παράλληλα μεταβάλλεται ένας από τους κβαντικούς αριθμούς που αναφέρονται στην ενέργεια, τη στροφορμή ή το spin. Οι ενέργειες που απαιτούνται για τις μεταβολές αυτές αντιστοιχούν για κάθε κβαντικό αριθμό σε διαφορετικές περιοχές της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και γι αυτό μπορούν να μελετηθούν χωριστά.

Έτσι, αν π.χ. το μόριο απορροφήσει φως στην περιοχή του ορατού-υπεριώδους, γίνονται ηλεκτρονικές μεταπτώσεις και αλλάζουν οι κβαντικοί αριθμοί των ηλεκτρονίων. Αν πάλι η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία βρίσκεται στο υπέρυθρο, επηρεάζει τις δονήσεις των ατόμων στο μόριο, που κι αυτές είναι κβαντισμένες, αντιστοιχούν δηλαδή σε διακεκριμένες στάθμες ενεργείας. Στην περίπτωση αυτή αλλάζει ο κβαντικός αριθμός ταλαντώσεως, που είναι βέβαια διαφορετικός από τους κβαντικούς αριθμούς των ηλεκτρονίων. Ανάλογα ισχύουν και για την περιστροφή καθώς και για το spin των πυρήνων κ.ο.κ.

Στο διάγραμμα του Σχ. 5.1 παριστάνονται σχηματικά οι ηλεκτρονικές, οι δονητικές και οι περιστροφικές στάθμες ενός μορίου.

Οι μεταπτώσεις μεταξύ των ηλεκτρονικών σταθμών απαιτούν το μεγαλύτερο ποσό ενέργειας. Οι μεταπτώσεις μεταξύ των δονητικών σταθμών είναι ενδιάμεσες σε ενέργεια και οι μεταπτώσεις μεταξύ των περιστροφικών σταθμών απαιτούν σχετικά χαμηλές ενέργειες.



Σχ. 5.1. Ηλεκτρονικές, δονητικές και περιστροφικές στάθμες ενέργειας ενός μορίου.

Πίνακας 5.1. Διάφοροι τύποι Φασματοσκοπίας

Τύπος Ακτινοβολίας	Συχνότητα <sup>(α)</sup> (s <sup>-1</sup> )	Μήκος κύματος (cm)	Ενέργεια (eV)	Τύπος μοριακής ή ατομικής μεταβολής	Τύπος φασματοσκοπίας
Ραδιοκύματα	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>9</sup>	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>7</sup>	10 <sup>-9</sup> - 10 <sup>-5</sup>	Προσανατολισμός πυρηνικού spin σε μαγνητικό πεδίο	πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) <sup>(γ)</sup> Πυρηνικού τετραπολικού συντονισμού (NQR) <sup>(η)</sup>
Μικροκύματα	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>11</sup>	10 <sup>1</sup> - 10 <sup>1</sup>	10 <sup>-5</sup> - 10 <sup>-3</sup>	Προσανατολισμός ηλεκτρονικού spin σε μαγνητικό πεδίο	Ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (ESR) <sup>(δ)</sup>
Άπω υπέρυθρο	10 <sup>11</sup> - 10 <sup>13</sup>	10 <sup>1</sup> - 2 × 10 <sup>3</sup>	10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-1</sup>	Περιστροφή βαρέων μορίων	Άπω υπέρυθρο, Μικροκυμάτων
Υπέρυθρο	10 <sup>13</sup> - 10 <sup>14</sup>	2 × 10 <sup>-3</sup> - 7 × 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-1</sup> - 10 <sup>0</sup>	Περιστροφή ελαφρών μορίων	Άπω υπέρυθρο
Υπεριώδες Ορατό και Εγγύς υπέρυθρο	10 <sup>14</sup> - 10 <sup>15</sup>	7 × 10 <sup>-5</sup> - 2 × 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>0</sup> - 10 <sup>1</sup>	Ταλαντώσεις βαρέων μορίων	Υπέρυθρο (IR) <sup>(ε)</sup>
Υπεριώδες	10 <sup>15</sup> - 10 <sup>17</sup>	2 × 10 <sup>-5</sup> - 2 × 10 <sup>-7</sup>	10 <sup>1</sup> - 10 <sup>3</sup>	Ιονιακές ατόμων και μορίων	Ηλεκτρονική - Φθορισμού
Ακτίνες X	10 <sup>17</sup> - 10 <sup>18</sup>	2 × 10 <sup>-7</sup> - 2 × 10 <sup>-9</sup>	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>5</sup>	Διάσπαση χημικών δεσμών	Ατομικής απορρόφησης, Raman <sup>(στ)</sup>
Ακτίνες γ	10 <sup>18</sup> - 10 <sup>23</sup>	10 <sup>-9</sup> - 10 <sup>-11</sup>	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>7</sup>	Διάσπαση πυρήνων	Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία ακτίνων X (XPS) <sup>(ζ)</sup> περίθλαση ακτίνων X Mössbauer

(α) Υπενθυμίζεται ότι συχνότητα 10<sup>9</sup>s<sup>-1</sup> αντιστοιχεί σε 1 MHz (μηνιαίο) ή σε 3.3 × 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup> και ότι 1 eV = 23.05 kcal mol<sup>-1</sup> = 36.44 kJ mol<sup>-1</sup> = 2.418 × 10<sup>8</sup> MHz. Υπενθυμίζεται ακόμη ότι η συχνότητα ν της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας συνδέεται με το μήκος κύματος λ με τη σχέση νλ = c, όπου c η ταχύτητα του φωτός.

(β) Για σύγκριση αναφέρεται ότι η θερμική ενέργεια των μορίων (το kT δηλαδή) θερμοκρασία δωματίου είναι περίπου 0.03 eV.

(γ) Nuclear Magnetic Resonance, Nuclear Quadrupole Resonance

(δ) Electron Spin Resonance

(ε) Infra Red

(στ) Στη φασματοσκοπία Raman η διεγέρουσα ακτινοβολία βρίσκεται στο ορατό ή στο υπεριώδες, αλλά οι απορροφούμενες αντιστοιχούν σε δονήσεις και περιστροφές, όπως στη φασματοσκοπία IR.

(ζ) X-ray Photoelectron Spectroscopy.



## 5.2. Φάσματα υπεριώδους-ορατού

Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού είναι φάσματα απορροφήσεως ή εκπομπής και λαμβάνονται κατά τη διέγερση ή αποδιέγερση ενός ατόμου ή ενός μορίου από τη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση σε μια από τις διεγερμένες ή αντιστρόφως, αντίστοιχα.

Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού παρέχονται ως μεταβολές της μοριακής απορροφητικότητας  $\epsilon$  ή της απορροφήσεως  $A$ , συναρτήσει του μήκους κύματος  $\lambda$ . Το  $\epsilon$  ορίζεται από την εξίσωση Beer-Lambert, η οποία ισχύει κατά προσέγγιση και στην υπέρυθρο περιοχή:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cd \quad (5.2)$$

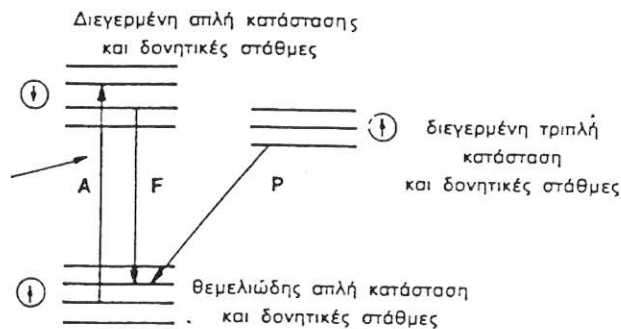
όπου  $A$  η απορρόφηση,  $I_0$  και  $I$  οι εντάσεις της προσπίπτουσας και της διερχόμενης ακτινοβολίας, αντίστοιχα,  $d$  το πάχος της στιβάδας διά της οποίας διέρχεται η ακτινοβολία σε cm και  $c$  η συγκέντρωση του διαλύματος σε mol.l<sup>-1</sup>.

Επειδή οι ηλεκτρονικές διεγέρσεις συνοδεύονται και από δονητικές και περιστροφικές διεγέρσεις (Σχ. 5.1) κι επειδή λαμβάνουν χώρα και διάφορες αλληλεπιδράσεις με το διαλύτη, τα φάσματα απορροφήσεως είναι φάσματα ταινιών.

Εάν το ολικό spin είναι μηδέν (αντιπαράλληλα spin), τότε η ηλεκτρονική κατάσταση ονομάζεται απλή (Singlet, S), ενώ εάν το spin είναι 1 (παράλληλα spin) ονομάζεται τριπλή (Triplet, T).

Κβαντομηχανικά επιτρέπονται οι μεταπτώσεις  $S \rightarrow S$  ή  $T \rightarrow T$ . Οι μεταπτώσεις  $S \rightarrow T$  ή  $T \rightarrow S$  είναι απαγορευμένες και έχουν μικρή ένταση.

Η διέγερση A (Σχ. 5.2) είναι επιτρεπτή ( $S \rightarrow S$ ) και μπορεί να γίνει με απορρόφηση φωτονίου που αντιστοιχεί στη διαφορά ενεργείας μεταξύ των δύο καταστάσεων. Η αντίθετη διεργασία F αποτελεί αποδιέγερση εκπομπής υπό μορφή φθορισμού. Η αποδιέγερση P από την τριπλή κατάσταση είναι απαγορευμένη, αλλά υπό ορισμένες συνθήκες γίνεται και καλείται φωσφορισμός. Πρέπει να σημειωθεί ότι η στάθμη ενεργείας της τριπλής καταστάσεως είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη της απλής —όπως προβλέπεται από τον κανόνα Hund.

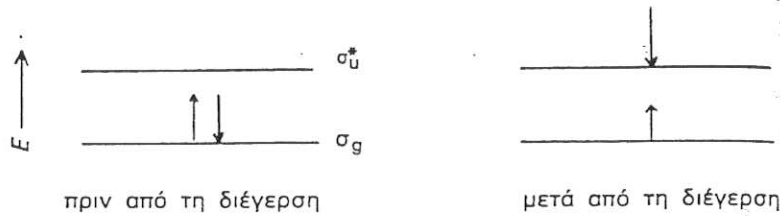


Σχ. 5.2. Τύποι ηλεκτρονικών διεγέρσεων - αποδιεγέρσεων.

Χαρακτηριστικά στοιχεία στο φάσμα απορροφήσεως μιας ενώσεως είναι τα  $\lambda_{max}$  τα μήκη δηλαδή κύματος στα οποία έχουμε σχετικά μέγιστα στην απορρόφηση και τα αντίστοιχα  $\epsilon_{max}$ .

Η διέγερση απορροφήσεως αντιστοιχεί συχνά σε ανύψωση ενός ηλεκτρονίου από δεσμικό ή μη δεσμικό σε αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό.

Στους κεκορεσμένους υδρογονάνθρακες, π.χ., η διέγερση ενός σ ηλεκτρονίου ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) μπορεί να παρασταθεί ως εξής:

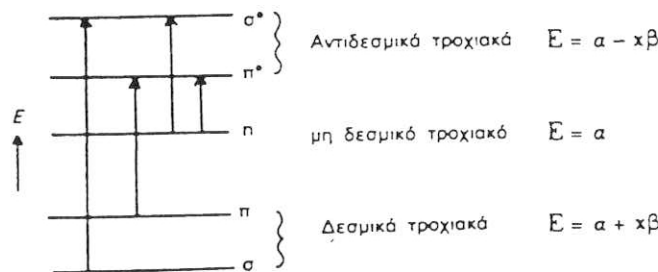


Στους ακόρεστους υδρογονάνθρακες η διέγερση ενός π ηλεκτρονίου (διέγερση  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) απαιτεί μικρότερο ποσό ενεργείας, επειδή η ισχύς του π δεσμού είναι μικρότερη από εκείνη του σ δεσμού. Γιαυτό το αιθυλένιο απορροφά σε μεγαλύτερα μήκη κύματος από το αιθάνιο ( $\sim 160$  nm, έναντι  $\sim 140$  nm του αιθανίου).

Στις ενώσεις που περιέχουν και μη δεσμικά ηλεκτρόνια (n ηλεκτρόνια), εκτός από τις παραπάνω διεγέρσεις, εμφανίζεται και η διέγερση  $n \rightarrow \pi^*$ , που οφείλεται σε ανύψωση ενός n ηλεκτρονίου από μη δεσμικό σε αντιδεσμικό  $\pi^*$  τροχιακό. Η διέγερση αυτή εμφανίζεται γύρω στα 280 nm και έχει ασθενή ένταση (απαγορευμένη).

Παρόμοια με την παραπάνω είναι και η διέγερση  $n \rightarrow \sigma^*$ , η οποία οφείλεται σε ανύψωση ενός n ηλεκτρονίου σε  $\sigma^*$  τροχιακό. Η διέγερση αυτή εμφανίζεται περίπου στο ίδιο μήκος κύματος με τη διέγερση  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $< 200$  nm).

Στο Σχ. 5.3 εικονίζονται διάφοροι τρόποι διεγέρσεως:



Σχ. 5.3. Συνηθισμένοι τύποι ηλεκτρονικών διεγέρσεων.

Άλλους τύπους ηλεκτρονικών διεγέρσεων θα εξετάσουμε στο Κεφάλαιο των συμπλόκων.

Η ένταση απορροφήσεως εξαρτάται από την εμφανιζόμενη πολικότητα κατά τη διάρκεια της διεγέρσεως και αυξάνεται μ' αυτή. Αν θεωρήσουμε ότι  $\psi_m$  και  $\psi_n$  είναι οι πλήρεις κυματικές συναρτήσεις της θεμελιώδους και διεγερμένης καταστάσεως αντίστοιχα και P το άνωσμα της διπολικής ροπής, το ολοκλήρωμα  $P_{mn}$ :

$$P_{mn} = \int \psi_m P \psi_n dV$$

ονομάζεται ολοκλήρωμα μεταβατικής ροπής και παριστάνει, κατά προσέγγιση, τη μεταβολή της διπολικής ροπής κατά τη διέγερση.

Από την εξέταση του ολοκληρώματος  $P_{mn}$  προκύπτουν οι κανόνες επιλογής, που καθορίζουν ποιες διεγέρσεις είναι επιτρεπτές. Έτσι, αν  $P_{mn} = 0$ , η διέγερση είναι απαγορευμένη. Στην πράξη μια διέγερση είναι απαγορευμένη όταν το  $\epsilon$  είναι μικρότερο από  $10^2$  περίπου. Αν  $P_{mn} \neq 0$  η διέγερση θεωρείται επιτρεπτή.

Μεταξύ  $P_{mn}$  και της εντάσεως απορροφήσεως, που εκφράζεται με την ισχύ ταλαντώτου F, ισχύει η σχέση:

$$F = k P_{mn}^2 \quad \text{ή} \quad F = 4,32 \cdot 10^{-9} \epsilon \Delta \bar{\nu}$$

όπου k = σταθερά,  $\epsilon$  = μοριακός συντελεστής απορροφήσεως και  $\Delta \bar{\nu}$  = η διαφορά συχνότητας ( $\text{cm}^{-1}$ ) στο μισό του ύψους της καμπύλης απορροφήσεως.

Οι διεγέρσεις του τύπου  $g \rightarrow g$  και  $u \rightarrow u$  είναι απαγορευμένες, επειδή η θεμελιώδης και η διεγερμένη κατάσταση έχουν την ίδια συμμετρία και το ολοκλήρωμα  $P_{mn}$  είναι μηδέν. Επίσης το ολοκλήρωμα  $P_{mn}$  είναι μηδέν για τις διεγέρσεις  $S \rightarrow T$ ,  $T \rightarrow S$  και  $n \rightarrow n^*$ .

### 5.3. Φάσματα ταλαντώσεως

Τα άτομα σ' ένα μόριο δονούνται διαρκώς. Οι κινήσεις δονήσεως περιλαμβάνουν επιμήκυνση (έκταση) και επιβράχυνση (συστολή) των δεσμών, αλλαγή στις γωνίες των δεσμών με κάμψη ή συστροφή, λίκνισμα ενός μέρους του μορίου σε σχέση με ένα άλλο, συστροφή γύρω από ορισμένο δεσμό κ.λπ. Μια γνήσια ταλάντωση δεν προκαλεί μεταφορά (κίνηση του κέντρου βάρους) ή περιστροφή ολοκλήρου του μορίου.

Όλες οι δονήσεις ενός μορίου μπορούν να περιγραφούν ως συνδυασμός ορισμένου αριθμού βασικών τρόπων δονήσεως. Ένα γραμμικό μόριο, που αποτελείται από  $n$  άτομα έχει  $3n-5$  βασικούς τρόπους δονήσεως. Ένα μη γραμμικό μόριο έχει  $3n-6$  τέτοιους τρόπους.

Η ενέργεια των βασικών αυτών τρόπων δονήσεως είναι κβαντισμένη. Όταν από ένα μόριο απορροφάται ένα φωτόνιο υπέρυθρου ακτινοβολίας, γίνεται μετάπτωση από μια δονητική στάθμη σε άλλη. Το Σχ. 5.1 δείχνει, ότι σε κάθε δονητική στάθμη αντιστοιχούν πολλές περιστροφικές στάθμες. Επομένως, μεταπτώσεις μεταξύ δονητικών καταστάσεων μπορεί να συνοδεύονται από αλλαγές και στην περιστροφική στάθμη. Έτσι έχουμε απορρόφηση όχι σε μια μόνο συχνότητα, αλλά σε μια στενή περιοχή συχνοτήτων που αντιστοιχούν σε μια ταινία απορροφήσεως. Οι  $3n-6$  δονήσεις μπορεί να απορροφούν φωτόνια με  $3n-6$  διαφορετικές συχνότητες, οπότε το υπέρυθρο φάσμα του μορίου συνίσταται από ένα αριθμό ταινιών σε διάφορες συχνότητες (μήκη κύματος). Από τις διάφορες όμως βασικές δονήσεις ενός μορίου, μόνο εκείνες που συνοδεύονται από μεταβολή στη διπολική ροπή απορροφούν ακτινοβολία (είναι ενεργοί) στο υπέρυθρο. Επιπλέον, μερικές δονητικές μεταπτώσεις είναι εκφυλισμένες, δηλαδή γίνονται με την ίδια ενέργεια. Στην περίπτωση των εκφυλισμένων μεταπτώσεων εμφανίζεται μόνο μια ταινία απορροφήσεως. Στις παραπάνω περιπτώσεις το φάσμα θα περιέχει λιγότερες ταινίες από τις  $3n-6$  (ή  $3n-5$ ) βασικές δονήσεις.

Εξ άλλου μπορεί να γίνουν ορισμένοι συνδυασμοί βασικών δονήσεων που απορροφούν ακτινοβολία σε άλλο μήκος κύματος, οπότε το φάσμα μπορεί να περιέχει περισσότερες από  $3n-6$  ταινίες. Η ένταση πάντως των ταινιών των βασικών δονήσεων είναι μεγαλύτερη από την ένταση των ταινιών που οφείλονται σε συνδυασμούς.

Στα όργανα με τα οποία λαμβάνονται φάσματα υπέρυθρου, ως πηγές ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται πυρακτωμένα σύρματα και τα οπτικά (πρίσματα, φακοί κ.λπ.) κατασκευάζονται όχι από γυαλί ή χαλαζία όπως για την περιοχή ορατού, υπεριώδους, αντίστοιχα, αλλά από υλικά όπως το χλωρίδιο του νατρίου ( $\text{NaCl}$ ), το χλωρίδιο του λιθίου ( $\text{LiCl}$ ), το βρωμίδιο του καλίου ( $\text{KBr}$ ) κ.λπ., που δεν απορροφούν στην περιοχή ακτινοβολίας που μας ενδιαφέρει.

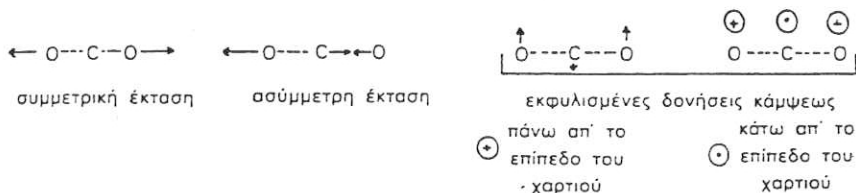
Τα παραδείγματα που ακολουθούν βοηθούν στην κατανόηση των όσων εκτέθηκαν παραπάνω.

### Παραδείγματα

Να προβλεφθεί ο αριθμός των βασικών δονήσεων και ο αριθμός των ταινιών απορροφήσεως του φάσματος στο υπέρυθρο στα μόρια: (1)  $H_2$ , (2)  $CO_2$ , (3)  $SO_2$ .

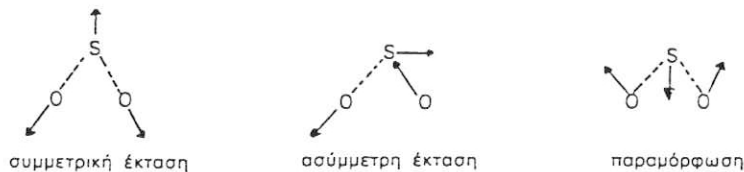
(1) Το  $H_2$  είναι διατομικό ( $n=2$ ) και επομένως γραμμικό. Αναμένεται λοιπόν  $3 \times 2 - 5 = 1$  δόνηση και συγκεκριμένα η έκταση  $\leftarrow H - H \rightarrow$ . Κατά τη δόνηση όμως αυτή δεν μεταβάλλεται η διπολική ροπή (που παραμένει μηδέν, ανεξάρτητα από το μήκος δεσμού) και επομένως δεν αναμένεται ταινία απορροφήσεως στο υπέρυθρο.

(2) Το  $CO_2$  είναι γραμμικό τριατομικό ( $n=3$ ) μόριο και αναμένονται  $3 \times 3 - 5 = 4$  βασικές δονήσεις, οι παρακάτω:



Στο υπέρυθρο φάσμα του  $CO_2$  εμφανίζονται μόνο δύο ταινίες. Η συμμετρική έκταση δεν προκαλεί μεταβολή στη διπολική ροπή και είναι μη ενεργός. Η μία από τις δύο ταινίες οφείλεται στην ασύμμετρη έκταση και η άλλη στις δύο εκφυλισμένες δονήσεις κάμψεως.

(3) Το  $SO_2$  ( $n=3$ ) είναι μη γραμμικό και αναμένονται  $3 \times 3 - 6 = 3$  δονήσεις:



Όλες οι δονήσεις αυτές προκαλούν μεταβολή στη διπολική ροπή και είναι ενεργές, δηλαδή αναμένονται τρεις ταινίες απορροφήσεως.

**Χαρακτηριστικές συχνότητες.** Η ενέργεια δονήσεως δύο ατόμων A και

B, που συνδέονται με δεσμό, είναι όπως ήδη αναφέρθηκε κβαντισμένη (Σχ 5.1) και δίδεται από τη σχέση:

$$E_{\nu} = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (5.3)$$

όπου  $\nu$  είναι ο κβαντικός αριθμός δονήσεως που παίρνει τις τιμές  $\nu = 0, 1, 2, \dots$  και  $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$  είναι η ανηγμένη μάζα. Το  $k$  ονομάζεται σταθερά δυνάμεως του χημικού δεσμού και είναι γενικά τόσο μεγαλύτερο, όσο ισχυρότερος είναι ο χημικός δεσμός. Μεταπτώσεις γίνονται μόνο μεταξύ γειτονικών σταθμών ( $\Delta\nu = \pm 1$ ) και επομένως η συχνότητα ταλαντώσεως δίδεται από τη σχέση:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (5.4)$$

Η ενέργεια δεσμού μεταξύ δύο ατόμων στα διάφορα μόρια είναι περίπου σταθερή. Έτσι χαρακτηριστικές ομάδες ατόμων έχουν και χαρακτηριστικές συχνότητες απορροφήσεως, ανεξάρτητα του σε ποιο μόριο ανήκουν.

Η έκταση π.χ. της καρβονυλομάδας  $\begin{matrix} R^1 \\ | \\ R^2 \end{matrix} C=O$  αντιστοιχεί σε απορρόφηση γύρω στα  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , ανεξάρτητα του ποια είναι τα  $R^1$  και  $R^2$  και η έκταση των δεσμών C-H σε απορρόφηση στην περιοχή από  $2800$  έως  $3300 \text{ cm}^{-1}$ . Μερικές από τις πιο συχνά απαντώμενες ομάδες μαζί με τις αντίστοιχες συχνότητες απορροφήσεως αναγράφονται στον Πίνακα 5.3.