

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (ΧΗΜ-048)

ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

1. Εισαγωγικά στοιχεία φασματοσκοπίας

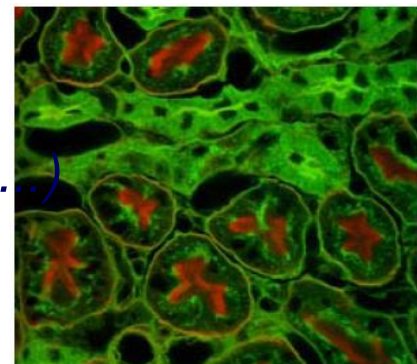
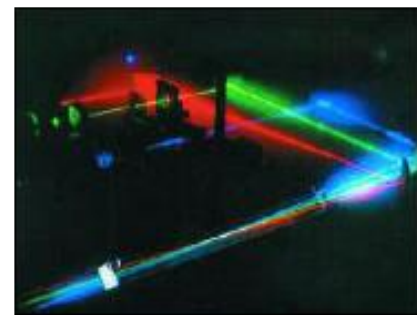
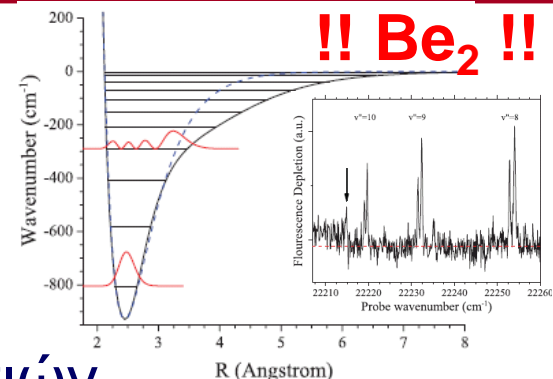


ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2021)

Φάσμα = Πληροφορία

- Ατομική και μοριακή δομή
(θεμελιώδεις φυσικοχημικές ιδιότητες)
- Παρακολούθηση φυσικοχημικών διεργασιών
(κινητική χημικών αντιδράσεων)
- Ανίχνευση και ανάλυση ουσιών
(Τι και πόσο?)
- Απεικονιστική φασματοσκοπία
Μικροσκοπία (π.χ. βιολογία, ατμοσφαιρικές μελέτες, ...)



Ανίχνευση SARS-CoV-2







nature
biomedical engineering

ARTICLES

<https://doi.org/10.1038/s41551-020-00617-5>

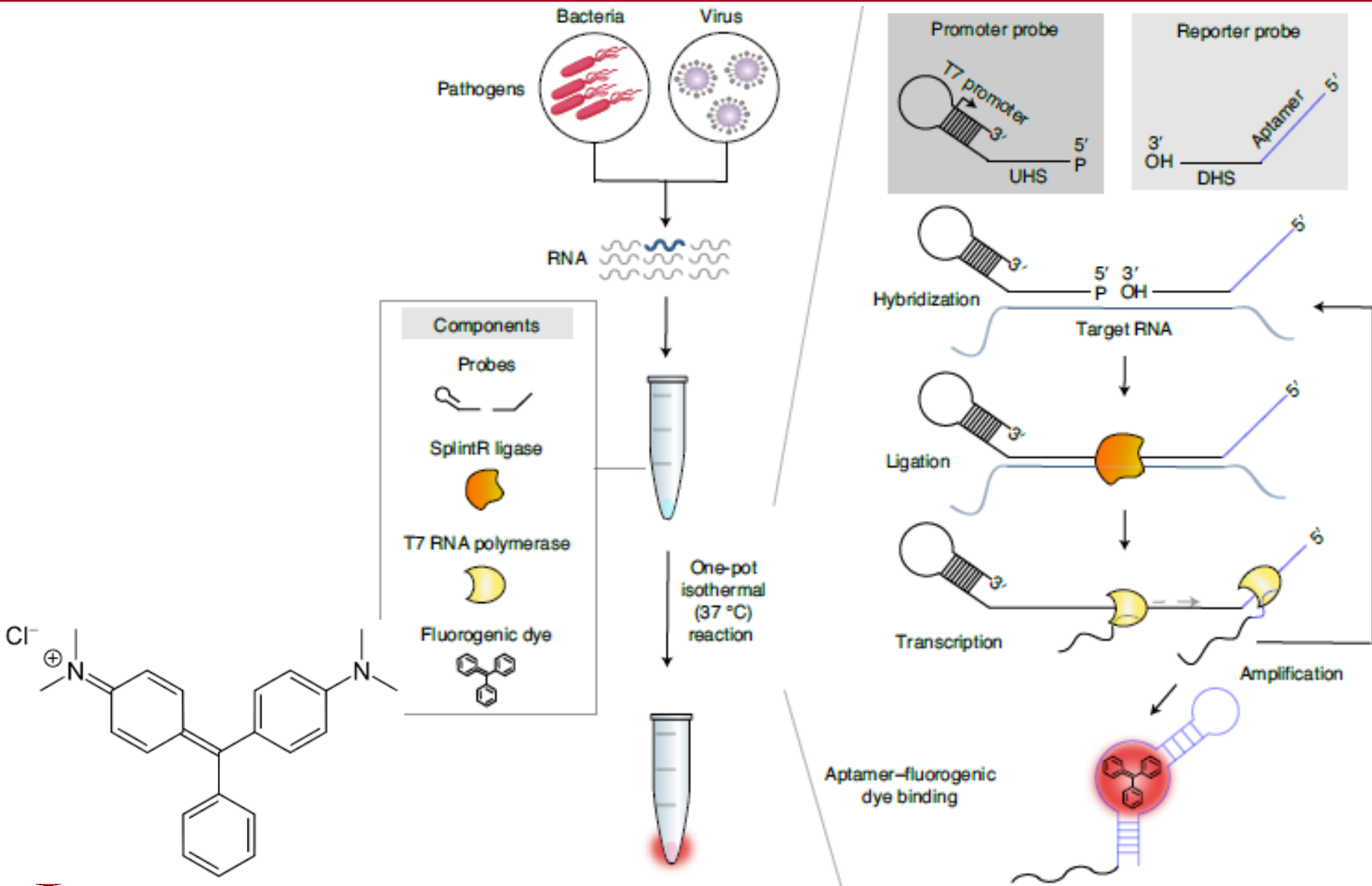


Sensitive fluorescence detection of SARS-CoV-2 RNA in clinical samples via one-pot isothermal ligation and transcription

Chang Ha Woo ^{1,5}, Sungho Jang ^{2,3,4,5}, Giyoung Shin¹, Gyoo Yeol Jung ^{1,2}  and Jeong Wook Lee ^{1,2} 

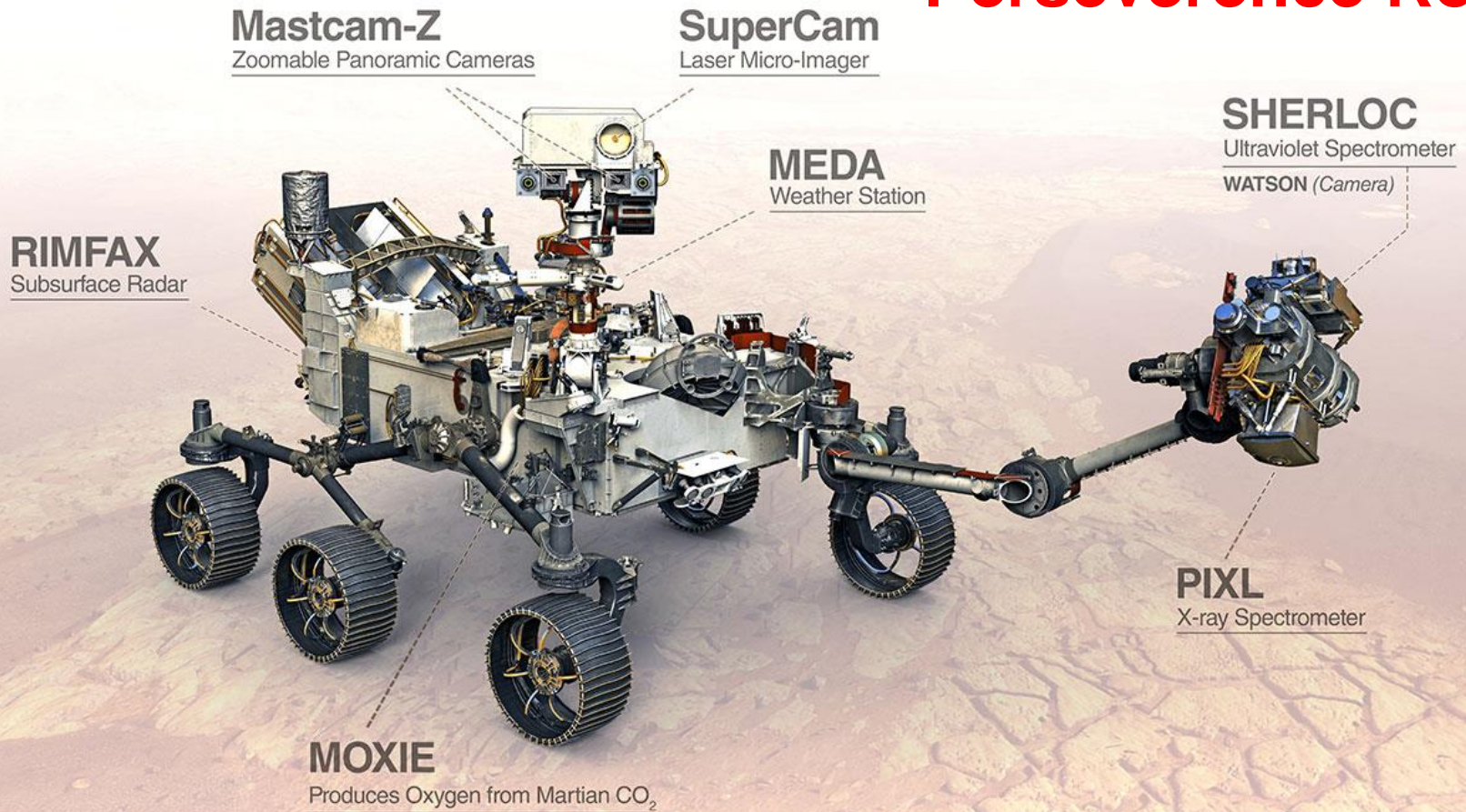


Ανίχνευση SARS-CoV-2



NASA's Mars Science Laboratory-2020

Perseverance Rover



NASA's Mars Science Laboratory-2020

SuperCam

Elemental composition

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

Mineralogy, Molecular Analysis

Raman spectroscopy

Time-Resolved Fluorescence (TRF) spectroscopy

Visible and InfraRed (VISIR) reflectance spectroscopy (400 – 900 nm, 1.3 – 2.6 μm)

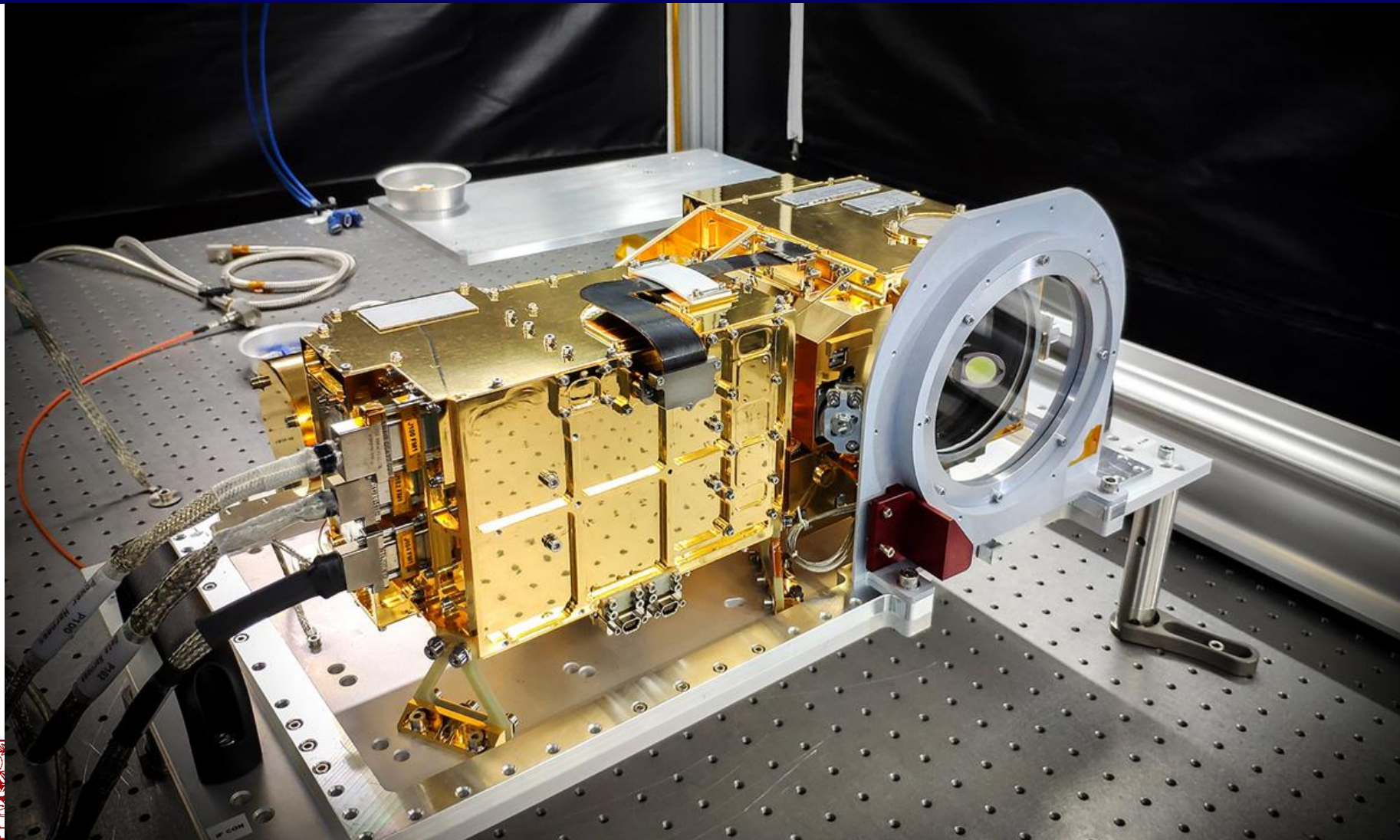
Imaging

High-resolution images of samples under study using a color remote micro-imager (RMI)

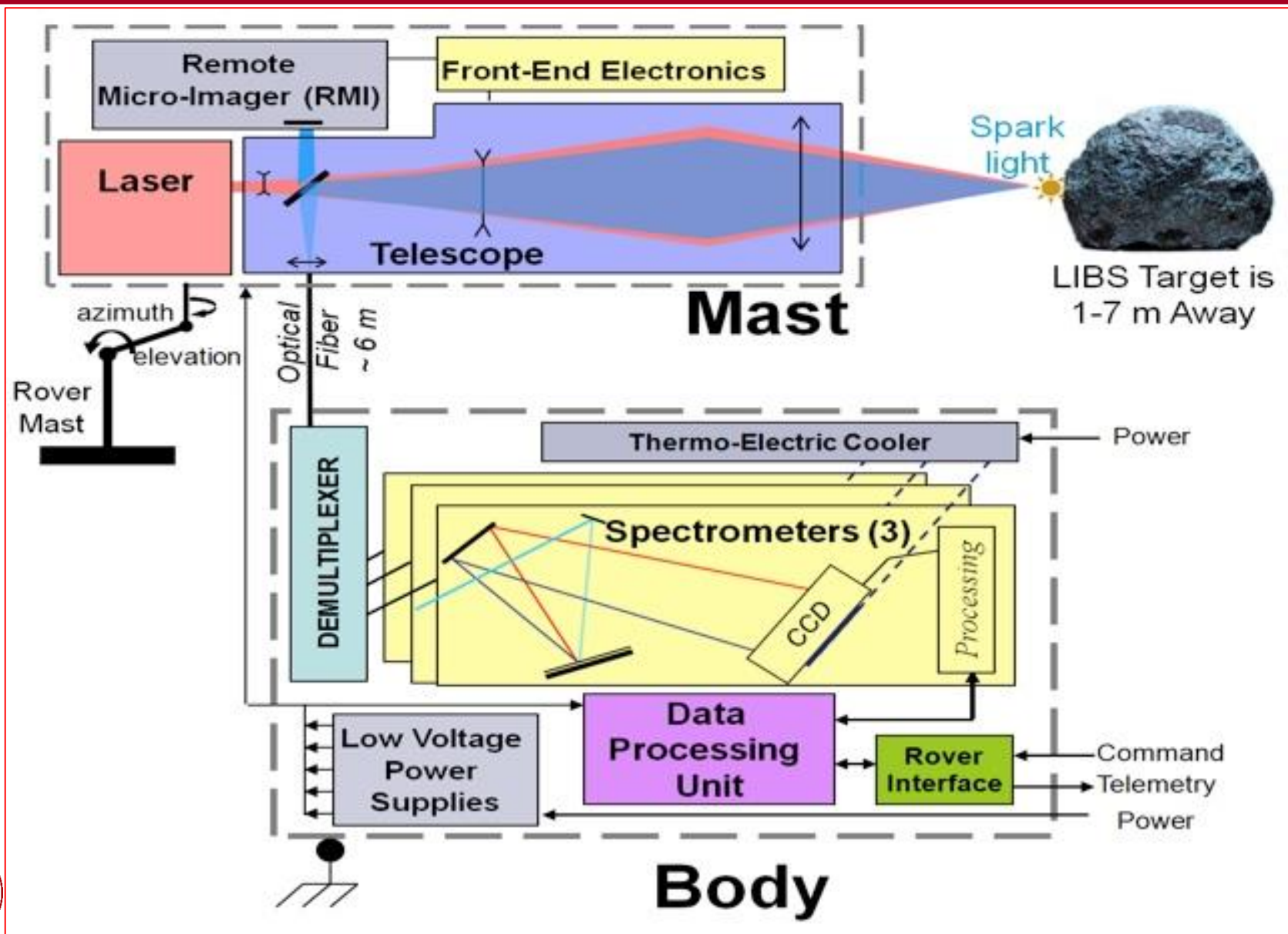


NASA's Mars Science Laboratory-2020

SuperCam



NASA's Mars Science Laboratory-2020



EUMETSAT - IASI

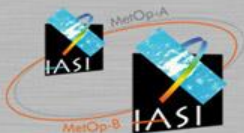
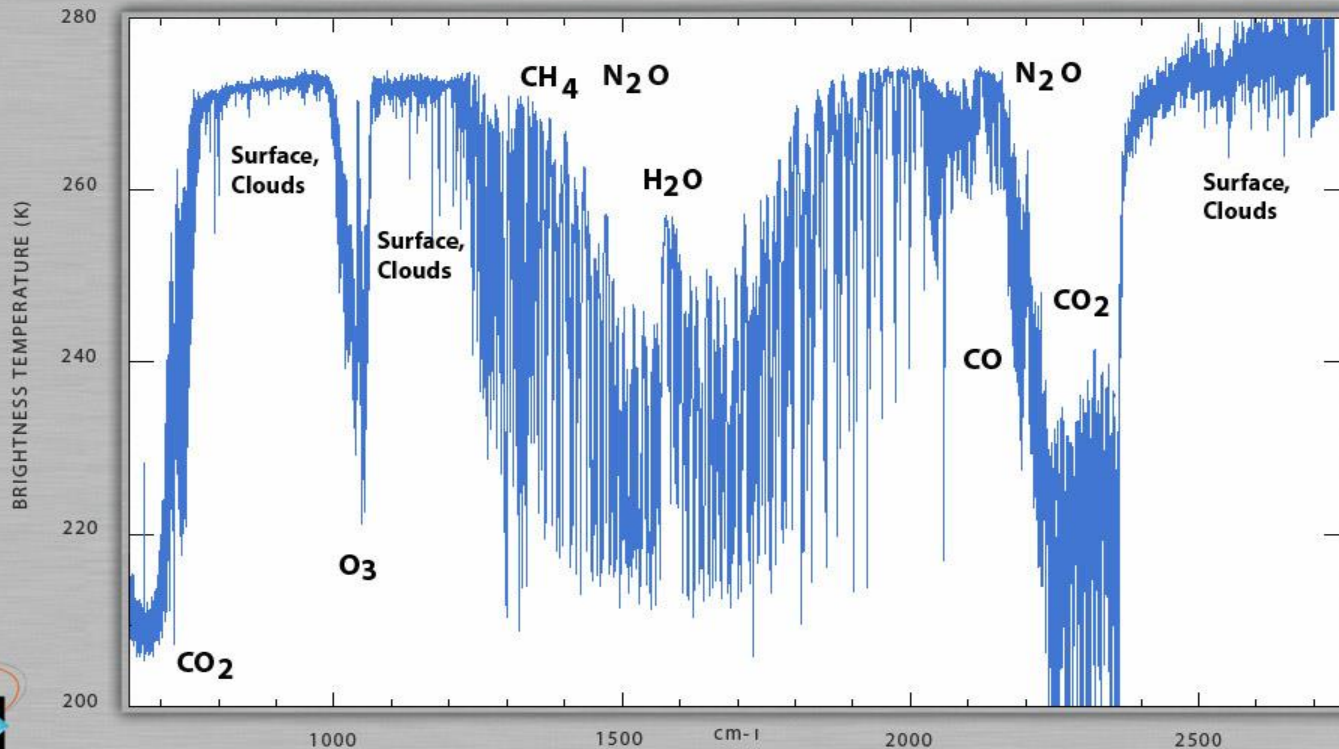
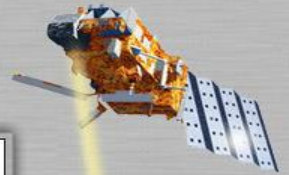
Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI)

Μέσω καταγραφής φασμάτων εκπομπή στο υπέρυθρο εξάγει προφίλ (1 km) θερμοκρασίας (1 K) και υγρασίας στην ατμόσφαιρα

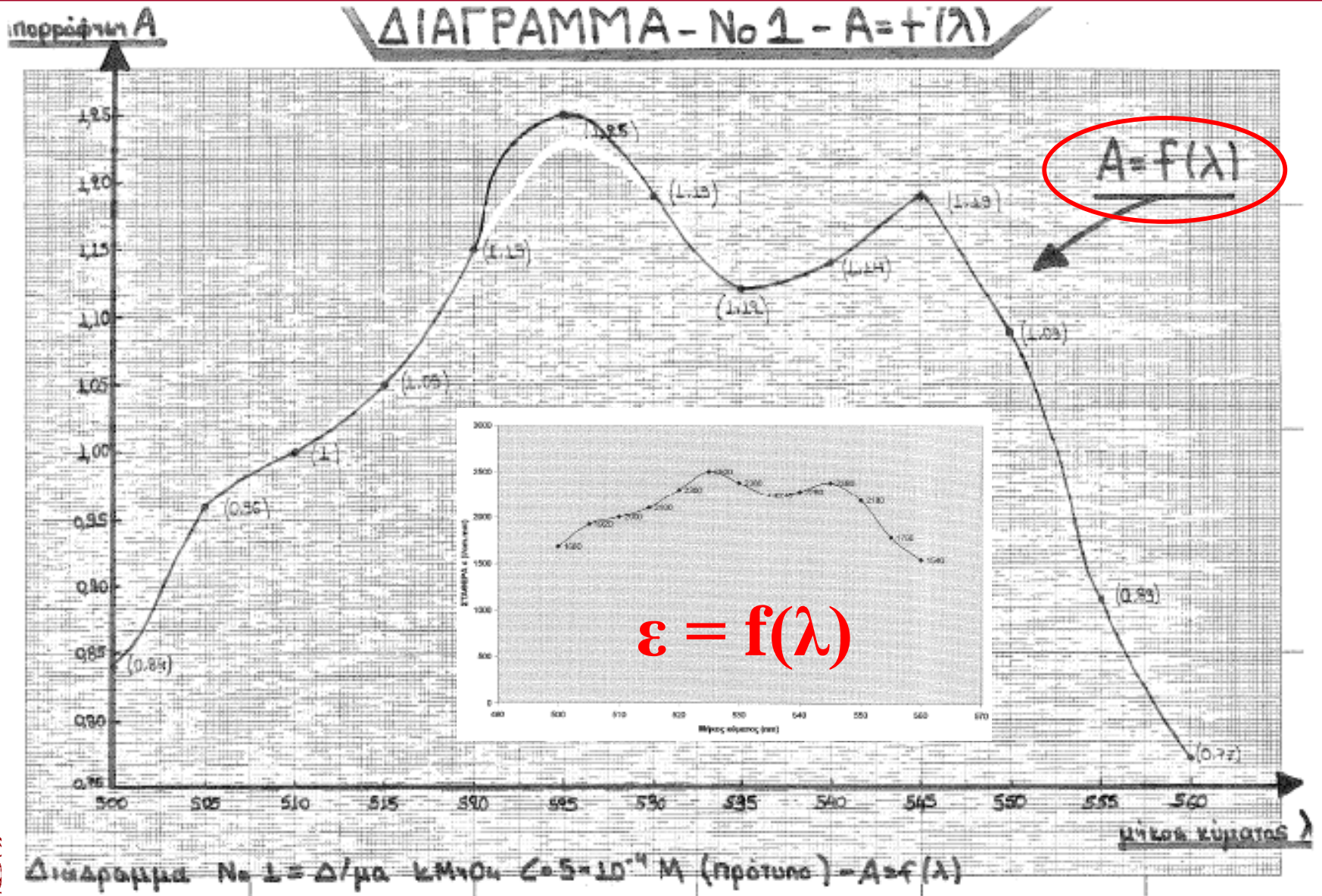
cnes

EUMETSAT

First IASI/METOP-B spectrum 24/10/2012 at 03:04 PM

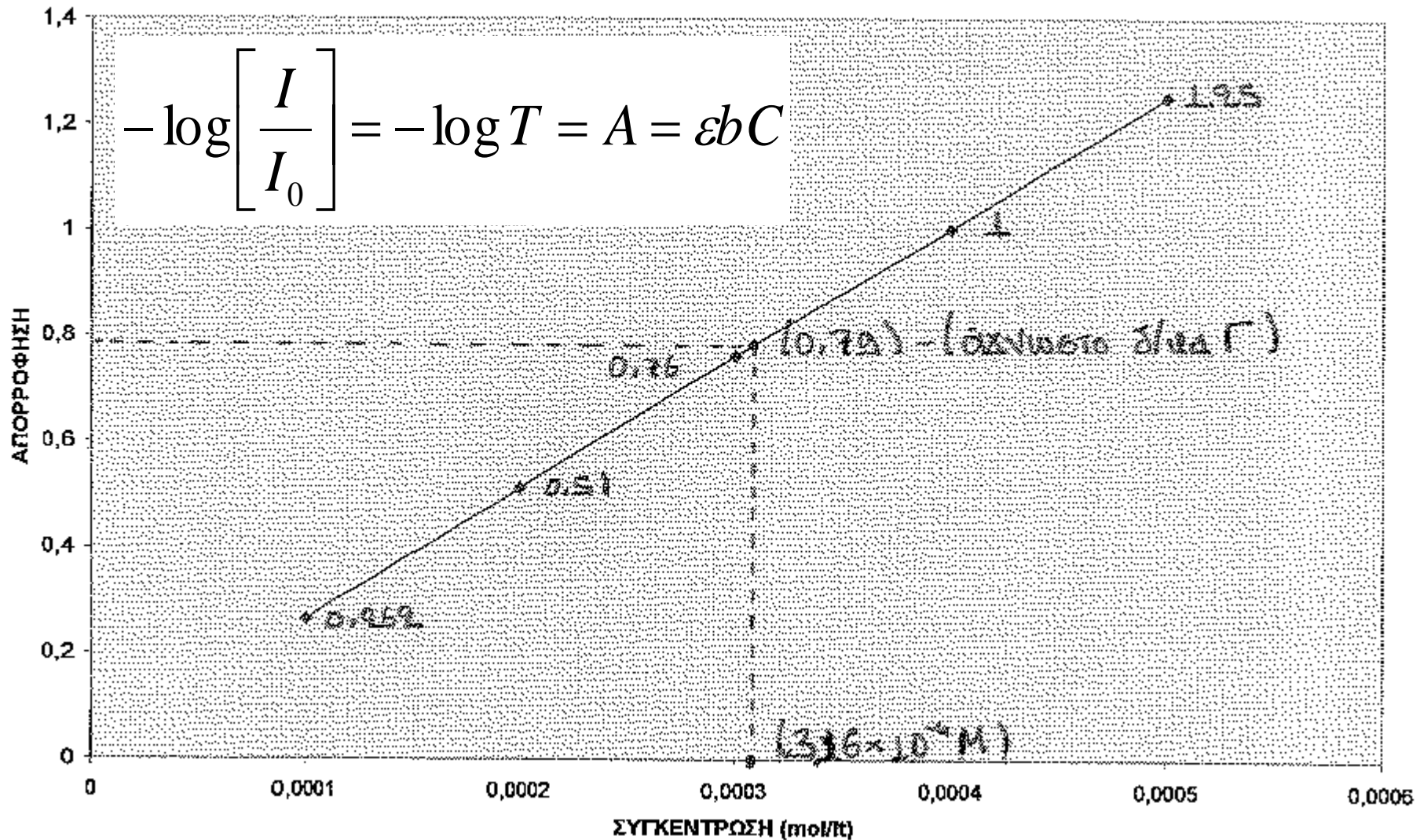


Απο το Εργαστήριο Γενικής Χημείας



Νόμος Beer-Lambert

ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ Δ/ΤΟΣ (για $\lambda=525\text{nm}$) ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ

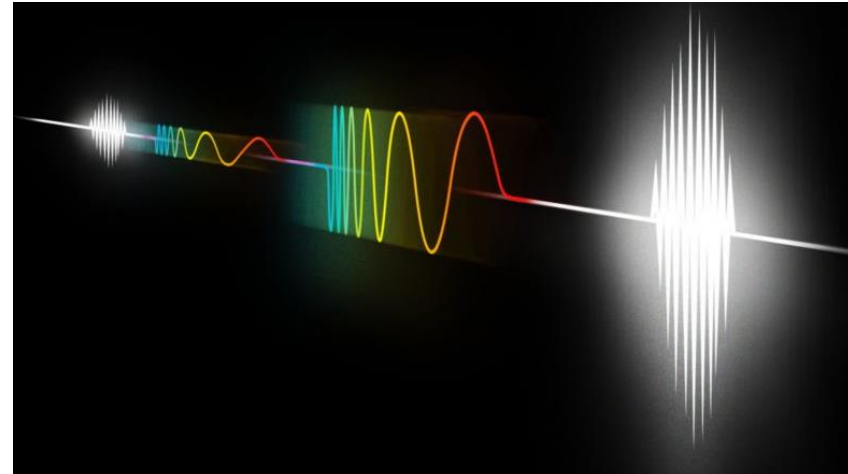


Βραβείο Nobel στη Φυσική, 2018

Tools made of light



Όταν τα λέιζερ εξερευνούν αντικείμενα νανοδιαστάσεων και υπερταχείες διεργασίες



The Nobel Prize in Physics 2018 was awarded “for groundbreaking inventions in the field of laser physics” with one half to **Arthur Ashkin** “for the **optical tweezers** and their application to biological systems” and the other half jointly to **Gérard Mourou** and **Donna Strickland** “for their method of generating high-intensity, **ultra-short optical pulses**”.

Their inventions have revolutionised laser physics. **Extremely small objects and incredibly rapid processes are now being seen in a new light.** Advanced precision instruments are opening up unexplored areas of research and a multitude of industrial and medical applications.

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (ΧΗΜ-048)

Περιγραφή μαθήματος

Το μάθημα εισάγει τον/την φοιτητή/φοιτήτρια στη **μικροσκοπική θεώρηση της ύλης** παρουσιάζοντας τις βασικές έννοιες της **κβαντομηχανικής περιγραφής ατόμων και μορίων** και την εφαρμογή αυτών στη μελέτη και κατανόηση της **ατομικής και μοριακής δομής** με κύριο εργαλείο τις μεθόδους **φασματοσκοπίας**.

Στο πλαίσιο του μαθήματος:

- Συστηματοποιείται η περιγραφή της δομής και του ενεργειακού περιεχομένου ατόμων και μορίων μέσω των αντιστοιχών **κυματοσυναρτήσεων (ατομικών και μοριακών τροχιακών)** και των **σχετικών κβαντικών καταστάσεων**.
- Εξετάζονται οι μεταβάσεις μεταξύ ενεργειακών καταστάσεων που λαμβάνουν χώρα λόγω **αλληλεπιδράσεων ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φωτός) με την ύλη** και περιγράφονται οι βασικές αρχές ηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας πολυηλεκτρονιακών ατόμων και περιστροφικής, δονητικής και ηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας μορίων.
- Επίσης παρουσιάζεται ένα νέο εργαλείο, η μαθηματική μέθοδος της **θεωρίας ομάδων συμμετρίας σημείου**, και η χρήση αυτού στην περιγραφή των μοριακών τροχιακών και των ταλαντώσεων σε μόρια.



ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (ΧΗΜ-048)

Προσδοκώμενα αποτελέσματα

Οι φοιτητές/φοιτήτριες, μετά την επιτυχή ολοκλήρωση του μαθήματος αναμένεται να:

- έχουν γνώση των βασικών εφαρμογών της κβαντικής θεωρίας στην περιγραφή της δομής και των ενεργειακών καταστάσεων ατόμων και μορίων.
- γνωρίζουν τις βασικές αρχές που διέπουν την αλληλεπίδραση φωτός-ύλης και τις κύριες μεθόδους φασματοσκοπίας που χρησιμοποιούνται στη μελέτη της δομής της ύλης.
- έχουν τη δυνατότητα χρήσης των γνώσεων τους και των μεθόδων που διδάχθηκαν για την κατανόηση βασικών προβλημάτων που σχετίζονται με τη δομή της ύλης και την αλληλεπίδραση φωτός-ύλης ώστε να παρακολουθήσουν με επιτυχία τα μαθήματα στο υπόλοιπο των σπουδών τους.

Ανάπτυξη ικανοτήτων

- Έκθεση σε νέες επιστημονικές έννοιες και εργαλεία
- Αυτόνομη εργασία, Προαγωγή της ελεύθερης, δημιουργικής και επαγωγικής σκέψης
- Προσαρμογή σε νέες καταστάσεις
- Αναζήτηση, ανάλυση και σύνθεση δεδομένων και πληροφοριών, με τη χρήση και των απαραίτητων τεχνολογιών



ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Διδάσκοντες: Δημήτριος Άγγλος

Θεοφ. Κιτσόπουλος

τηλ.: 2810-545072, 391154

2810-545049

e-mail: anglos@uoc.gr, anglos@iesl.forth.gr

kitsopot@uoc.gr

Διαλέξεις : Τρίτη, 11:00-13:00, Πέμπτη 13:00-15:00

Φροντιστήρια Τρίτη 17:00-19:00

Ώρες γραφείου : κατόπιν επικοινωνίας μέσω e-mail (Γ 214-ΔΑ, Γ 204-ΘΚ)

Open e-class : <http://www.chemistry.uoc.gr/eclass/courses/CHEM-UNDER123/>

Βιβλιογραφία

(ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ-I (ΧΗΜ-048))

[AtΦΧ] P.W. Atkins 'Φυσικοχημεία' (Πανεπ. Εκδόσεις Κρήτης 2020)

[AtΦΧ-2014] P.W. Atkins 'Φυσικοχημεία' (Πανεπ. Εκδόσεις Κρήτης 2014)

[AtΦΧ2] P.W. Atkins 'Φυσικοχημεία II' (Πανεπ. Εκδόσεις Κρήτης 2009)

[MKΤ] J.N. Murrel, S.F.A. Kettle, J.N. Tedder, 'Ο Χημικός Δεσμός' (Πανεπ. Εκδ. Κρήτης, Ηράκλειο 1999)

[TR] Σ. Τραχανάς, 'Κβαντομηχανική I' (Πανεπ. Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2005)

[ER] T. Engel, P. Reid, 'Physical Chemistry' (Pearson Education Inc. San Francisco 2010)

[HB] D.C. Harris, M.D. Bertolucci, 'Symmetry and Spectroscopy' (Dover, NY 1978)

[HO] J.M. Hollas, 'Modern Spectroscopy' (John-Wiley&Sons, NY 1996)

[AdP] P.W. Atkins, J. de Paula, 'Physical Chemistry' (Oxford Univ. Press, Oxford 2006)

[BMC] C. N. Banwell, E.M. McCash, 'Fundamentals of Molecular Spectroscopy' (McGraw Hill, London 1999)

[NT] Φ. Νταής, 'Φασματοσκοπία' (Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα 2001)



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

- Τι είναι φάσμα ;
- Γιατί παρατηρούμε φάσματα ;
- Θεωρητικό υπόβαθρο (κβαντομηχανική)
- Ατομική και μοριακή φασματοσκοπία
Ηλεκτρονική, δονητική, περιστροφική, πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού,
- Μερικές βασικές έννοιες
- Στοιχεία οργανολογίας

Βιβλιογραφία για μελέτη

AtΦΧ_Κεφ. 11A

AtΦΧ-2014_Κεφ. 9,12,13

AtΦΧ2_Κεφ.15,18

Ebbing-Gammon_Κεφ.7,8

ΗΒ_Κεφ.2

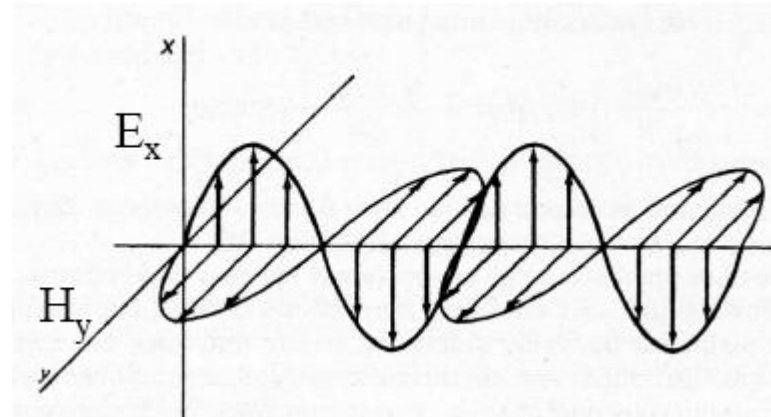
Εργ. ΦΧ-I (Διαφάνειες)



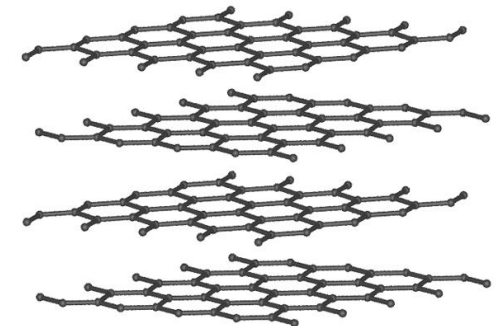
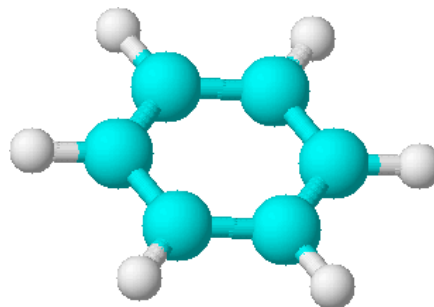
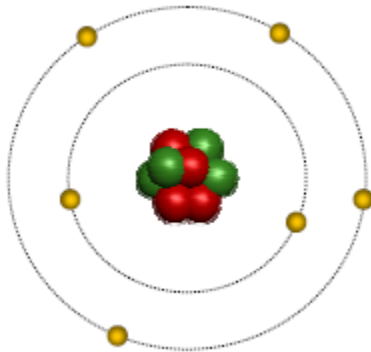
Τι είναι φάσμα ?

Αλληλεπίδραση φωτός - ύλης : $f(\nu)$ ή $f(\lambda)$

- Φως (Η/Μ κύμα)

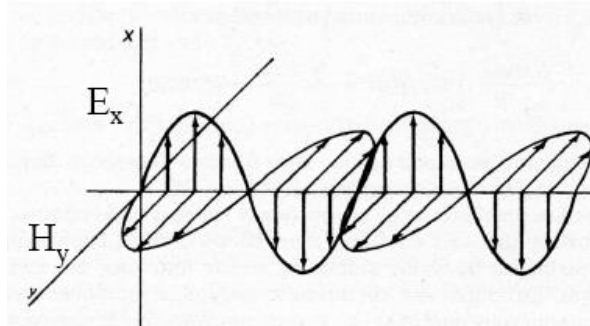


- Ύλη (Άτομα, μόρια, υλικά)



Φως = Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία / φωτόνια

Κύρια χαρακτηριστικά (Κύμα ή σωματίο?)



Συχνότητα :

$$\nu = c/\lambda$$

s⁻¹ (Hz)

$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda$$

rad·s⁻¹ (Avis)

Μήκος κύματος :

$$\lambda = c/\nu$$

m (nm, μm)

Κυματαριθμός :

$$1/\lambda$$

m⁻¹ (cm⁻¹)

Ενέργεια **φωτονίου**: $E = h\nu = hc/\lambda = \hbar\omega$

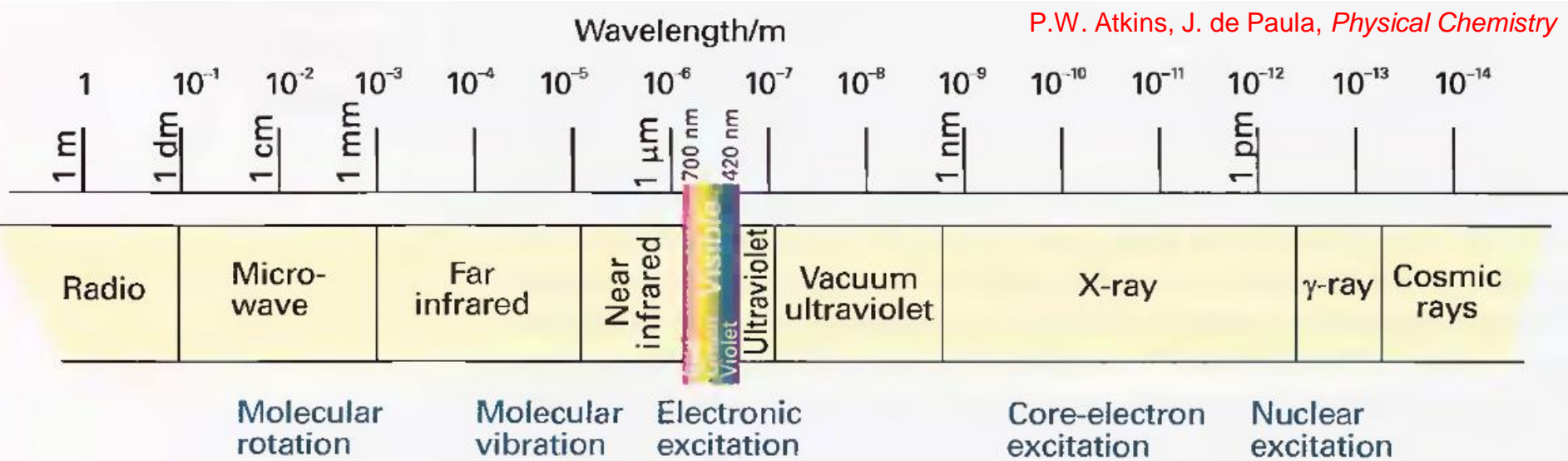
J (eV)

Σχέση Planck



Φως = Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία / φωτόνια

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα



ΑΣΚΗΣΗ

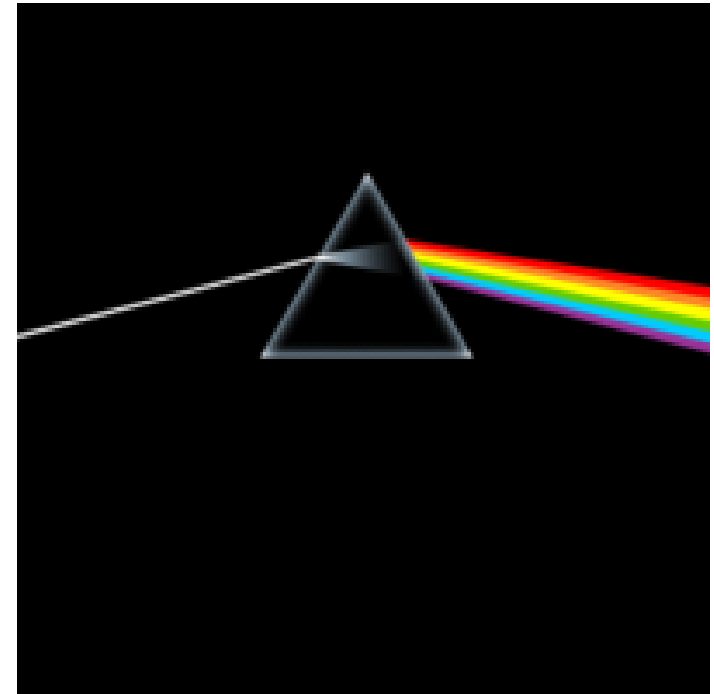
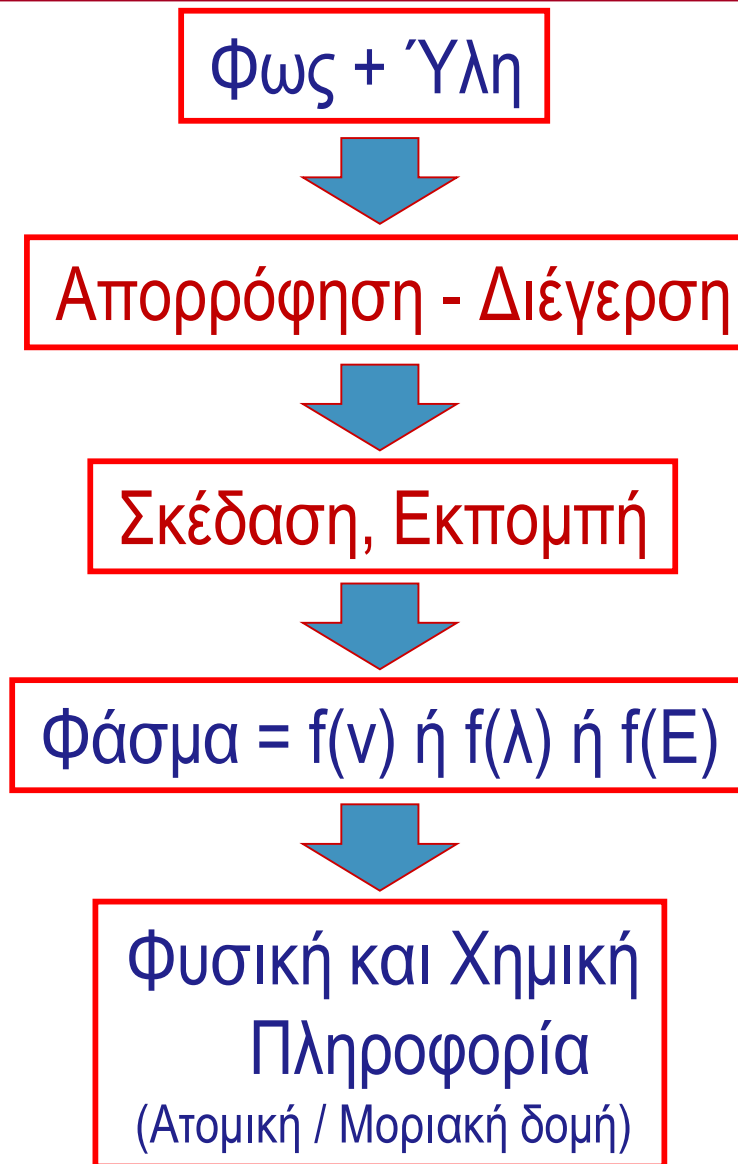
Για τα φάσματα που εικονίζονται στην επόμενη διαφάνεια να συμπληρώσετε τον πίνακα.

Να μετατρέψετε τα δεδομένα του πίνακα «Μέσες τιμές ενθαλπίας χημικών δεσμών» στο τέλος των διαφανειών σε eV και cm^{-1} .

	Αριστερό άκρο άξονα x	Δεξιό άκρο άξονα x	Φασματική περιοχή	Είδος μεταβάσεων
nm				
Hz				
cm^{-1}				
eV				

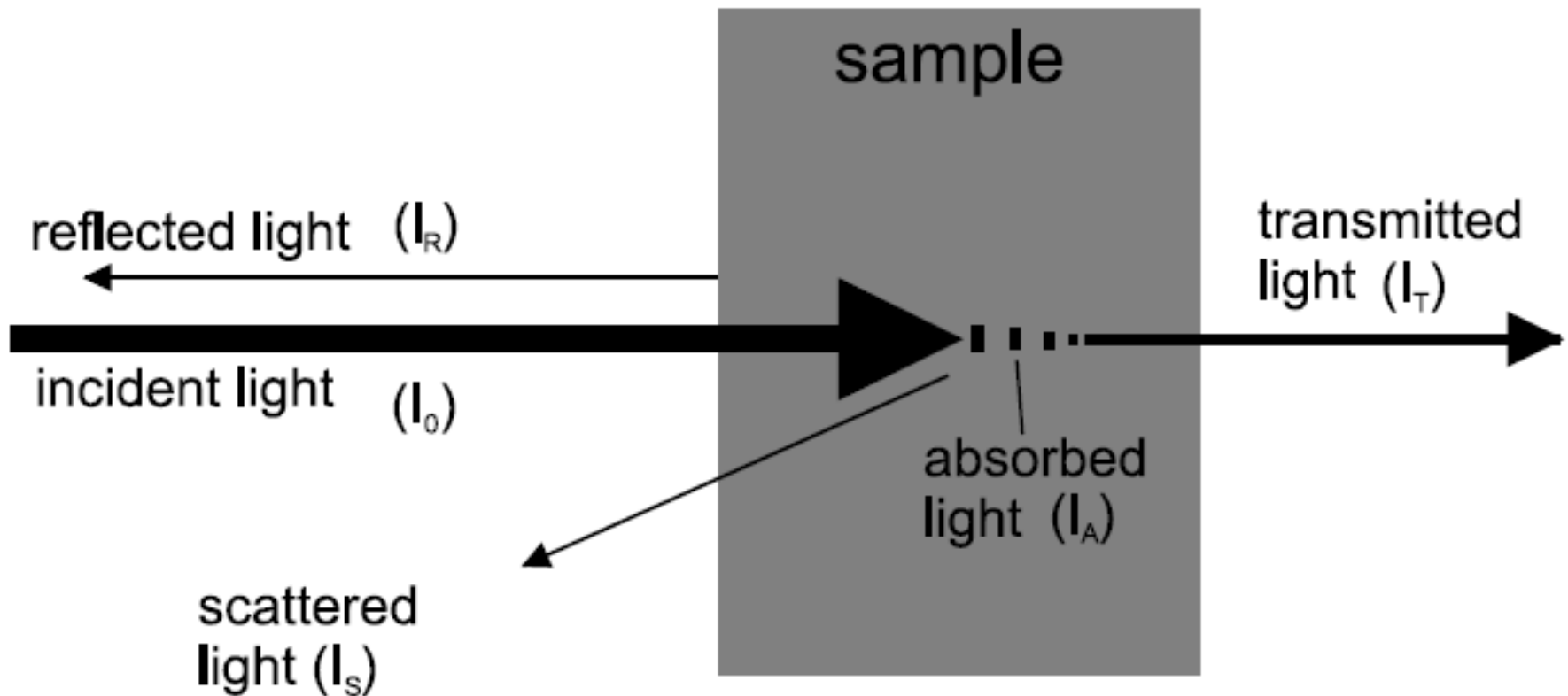


Τι είναι φάσμα ?



Τι είναι φάσμα ?

Αλληλεπίδραση φωτός - ύλης : $f(\nu)$ ή $f(\lambda)$



Τι είναι φάσμα ?

Αλληλεπίδραση φωτός - ύλης : $f(\nu)$ ή $f(\lambda)$
=> Ενεργειακές μεταβάσεις

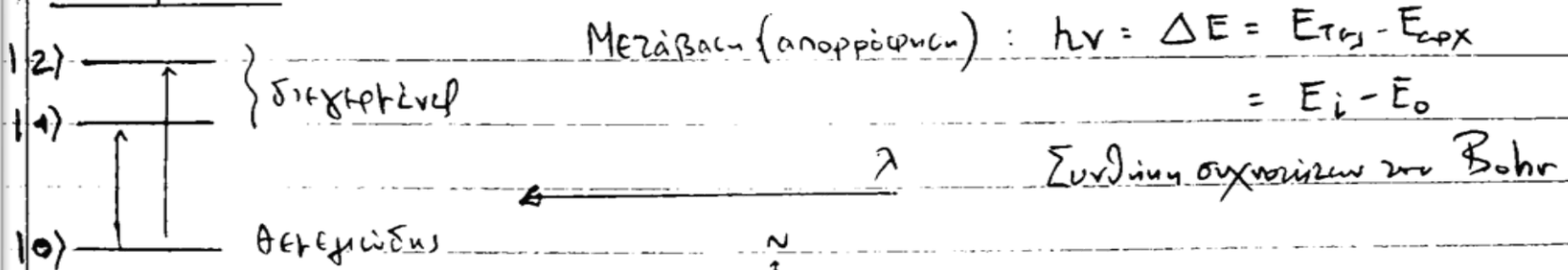


Τι είναι φάσμα?

Γενικά περί φασμάτων - φασματοσκοπίας

- Υλη (= Άτομα, Μόρια... $\rightarrow \sum e, p, n (r_i(t))$)
- Μικρόσκοπος \rightarrow Κβαντική Μηχανική \rightarrow Διακριτά ενεργ. επίπεδα (Κβάνωση Ενέργειας)
- De Broglie: $e \rightarrow$ κύμα
- Einstein, Planck: Φως \rightarrow σωματίδιο ($E = h\nu$)

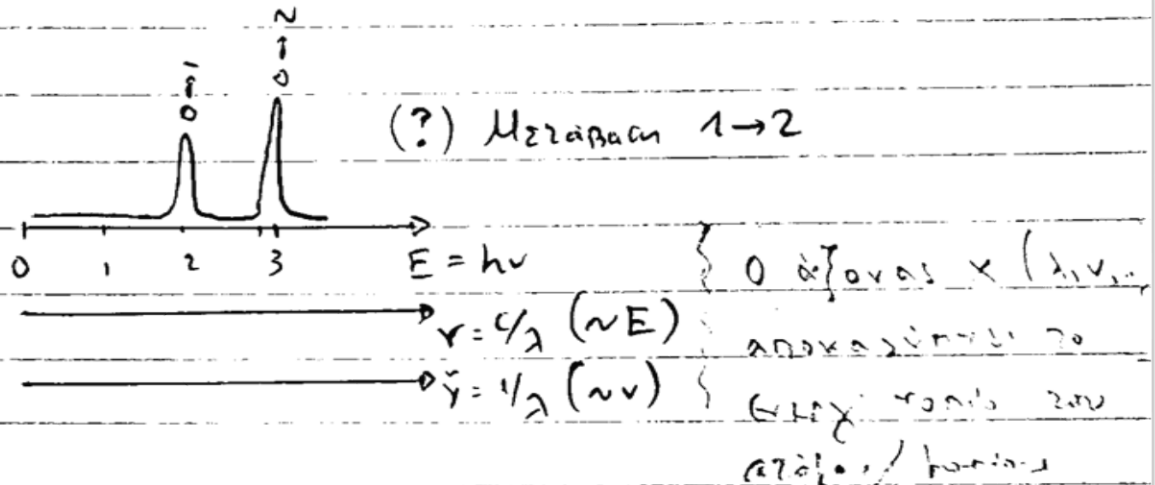
9) Μεταβάσεις



Φάσμα

↑ "ένταση" μεταβάσεων

→ $E, \nu, \tilde{\nu}$ ή λ



Τι είναι φάσμα ?

Αριθμητικό παράδειγμα ($E, \nu, \bar{\nu}, \lambda$)

Έστω $E = 2 \text{ eV}$

Ισχύει: $E = h\nu = hc/\lambda \Rightarrow E\lambda = hc = 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ ms}^{-1} = 1.987824 \cdot 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{m}$

Αλλά: $E (\text{eV}), \lambda (\text{nm}) \Rightarrow hc = 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot \frac{1}{1.602176 \cdot 10^{-19} \text{ CbV}} \cdot 3 \cdot 10^{17} \text{ nm s}^{-1} = 1240, \text{ eV nm}$
(1239,85)

Άρα: $\lambda = \frac{1240, \text{ eV nm}}{2 \text{ eV}} = \underline{620,35 \text{ nm}}$

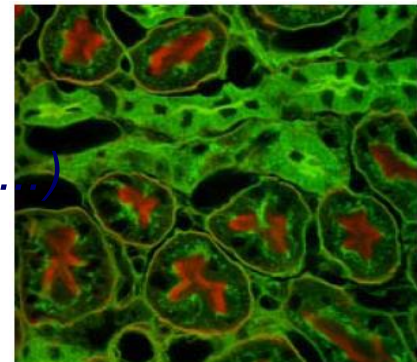
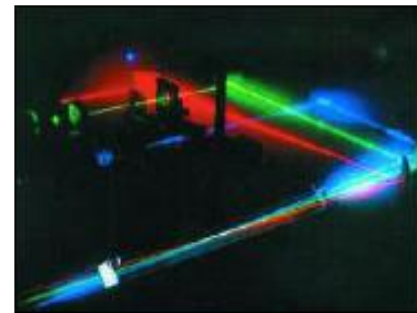
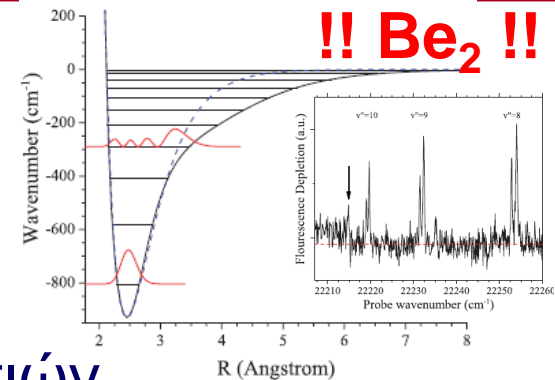
Οπότε: $\frac{1}{\lambda} (\text{cm}^{-1}) = \frac{10^7 \text{ cm}^{-1}}{620,35} = 16129 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow 1 \text{ eV} \longleftrightarrow 8065 \text{ cm}^{-1}$
(8065,45)

$\nu = \frac{c}{\lambda} = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 16129 \text{ cm}^{-1} = 4,8 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \longleftrightarrow 620 \text{ nm}$



Φάσμα = Πληροφορία

- Ατομική και μοριακή δομή
(θεμελιώδεις φυσικοχημικές ιδιότητες)
- Παρακολούθηση φυσικοχημικών διεργασιών
(κινητική χημικών αντιδράσεων)
- Ανίχνευση και ανάλυση ουσιών
(Τι και πόσο?)
- Απεικονιστική φασματοσκοπία
Μικροσκοπία (π.χ. βιολογία, ατμοσφαιρικές μελέτες, ...)



Φάσμα = Πληροφορία

Μετρήσεις
ατμοσφαιρικών ρύπων

LIDAR

Laser Induced Detection and Ranging

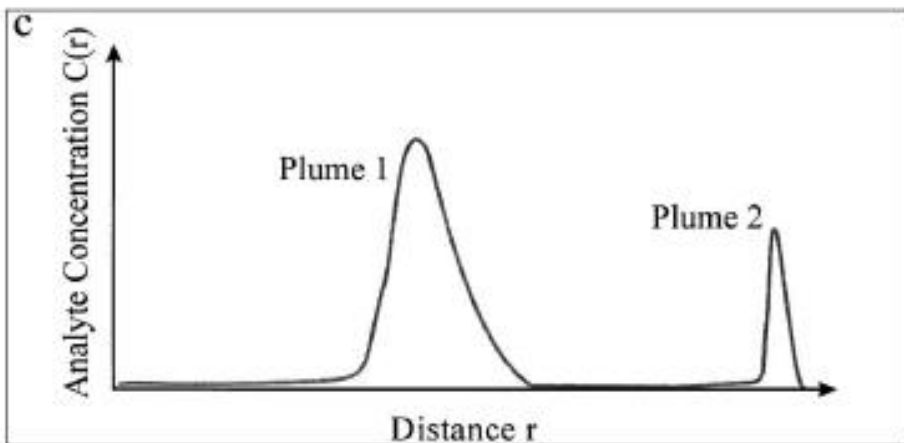
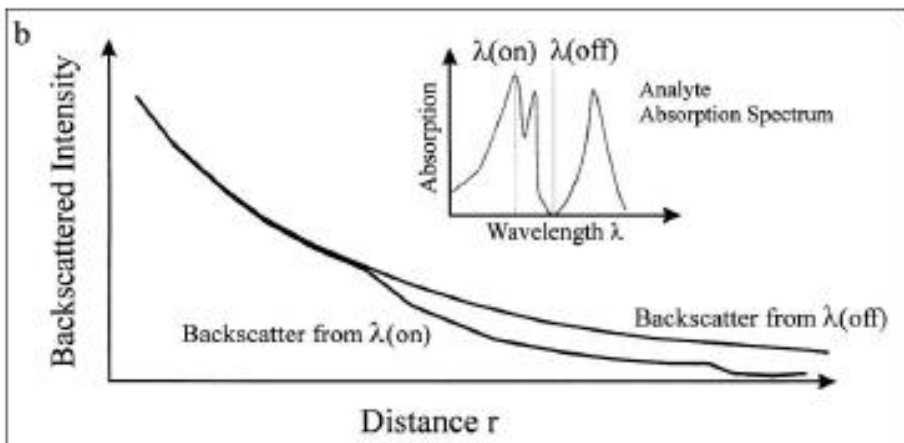
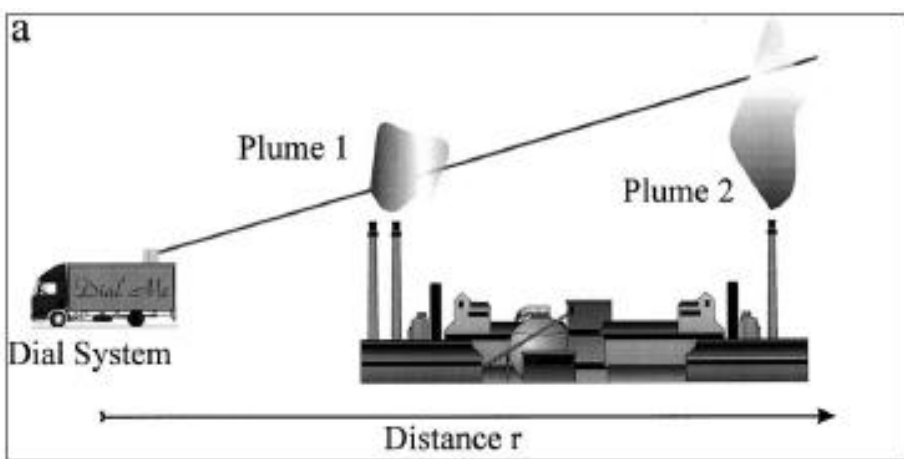
Differential Absorption (DIAL)

Laser-induced fluorescence (LIF)

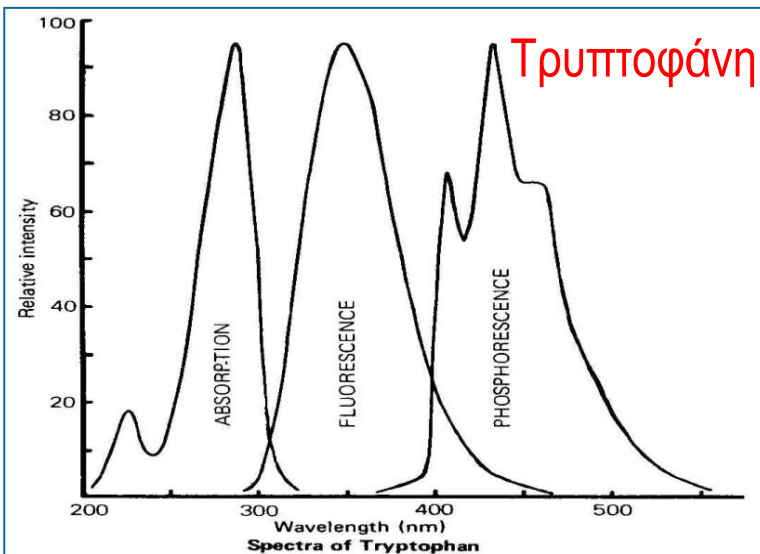
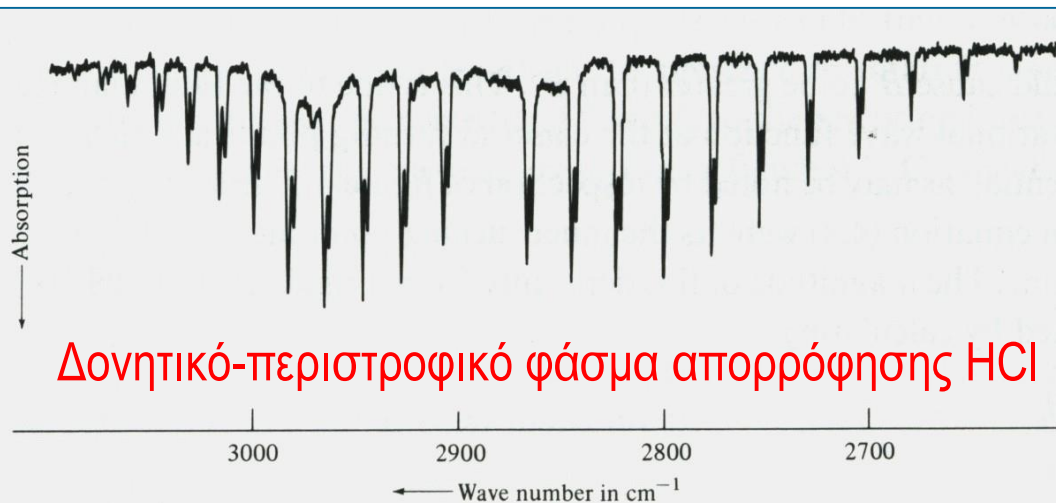
Rayleigh and Raman scattering

Βασική αρχή LIDAR

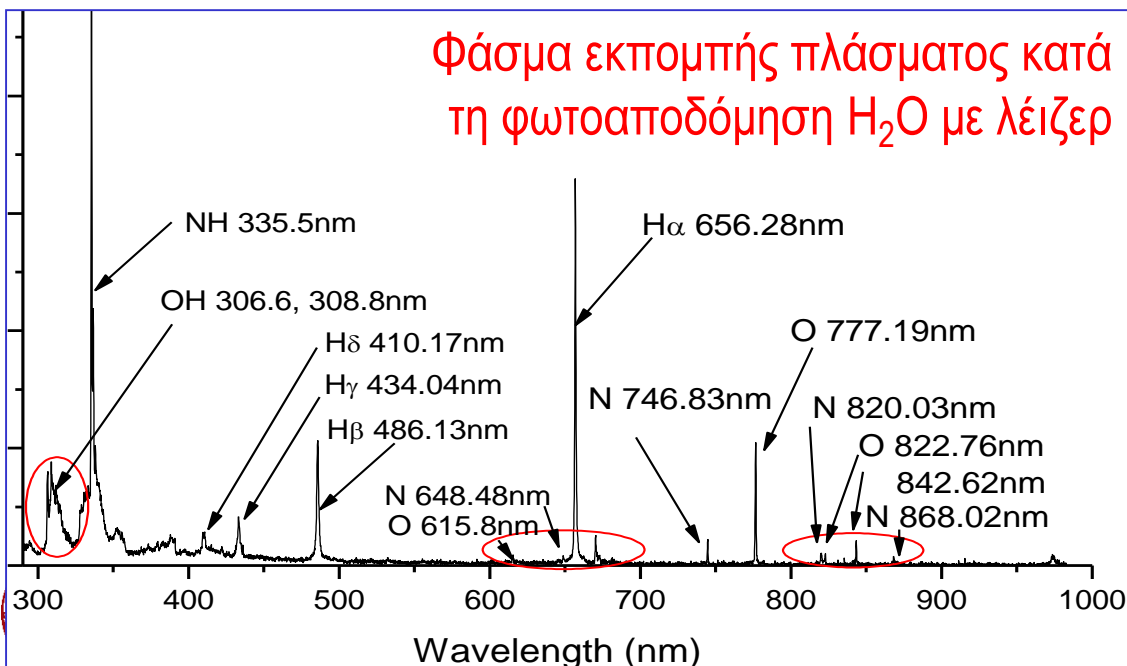
- Δέσμη παλμικού λέιζερ (διάρκεια παλμού : 10 ns) κατευθύνεται στην ατμόσφαιρα.
- Το ανιχνευτικό σύστημα καταγράφει το οπισθοσκεδαζόμενο σήμα για κάθε παλμό ως συνάρτηση του χρόνου άφιξης.
- Έτσι μέσω του χρόνου $t=2r/c$ προσδιορίζεται η απόσταση r από την οποία προέρχεται το σήμα κάθε χρονική στιγμή.



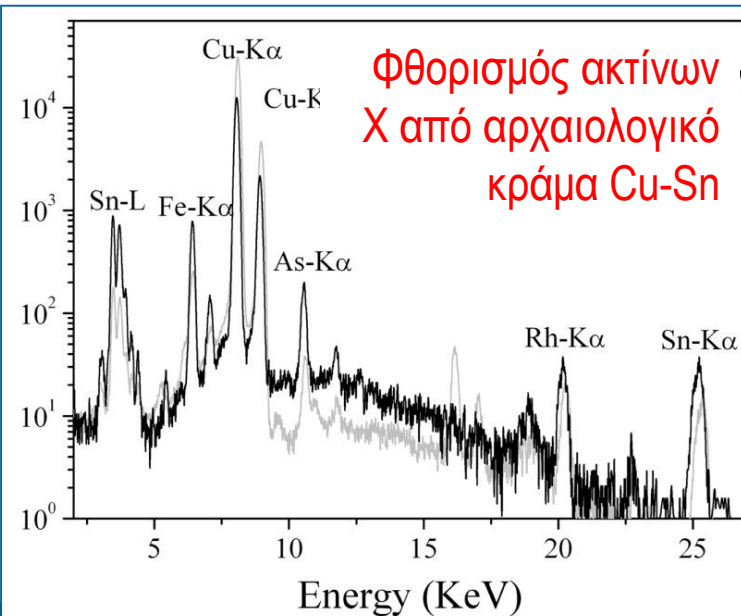
Φάσματα – μερικά παραδείγματα



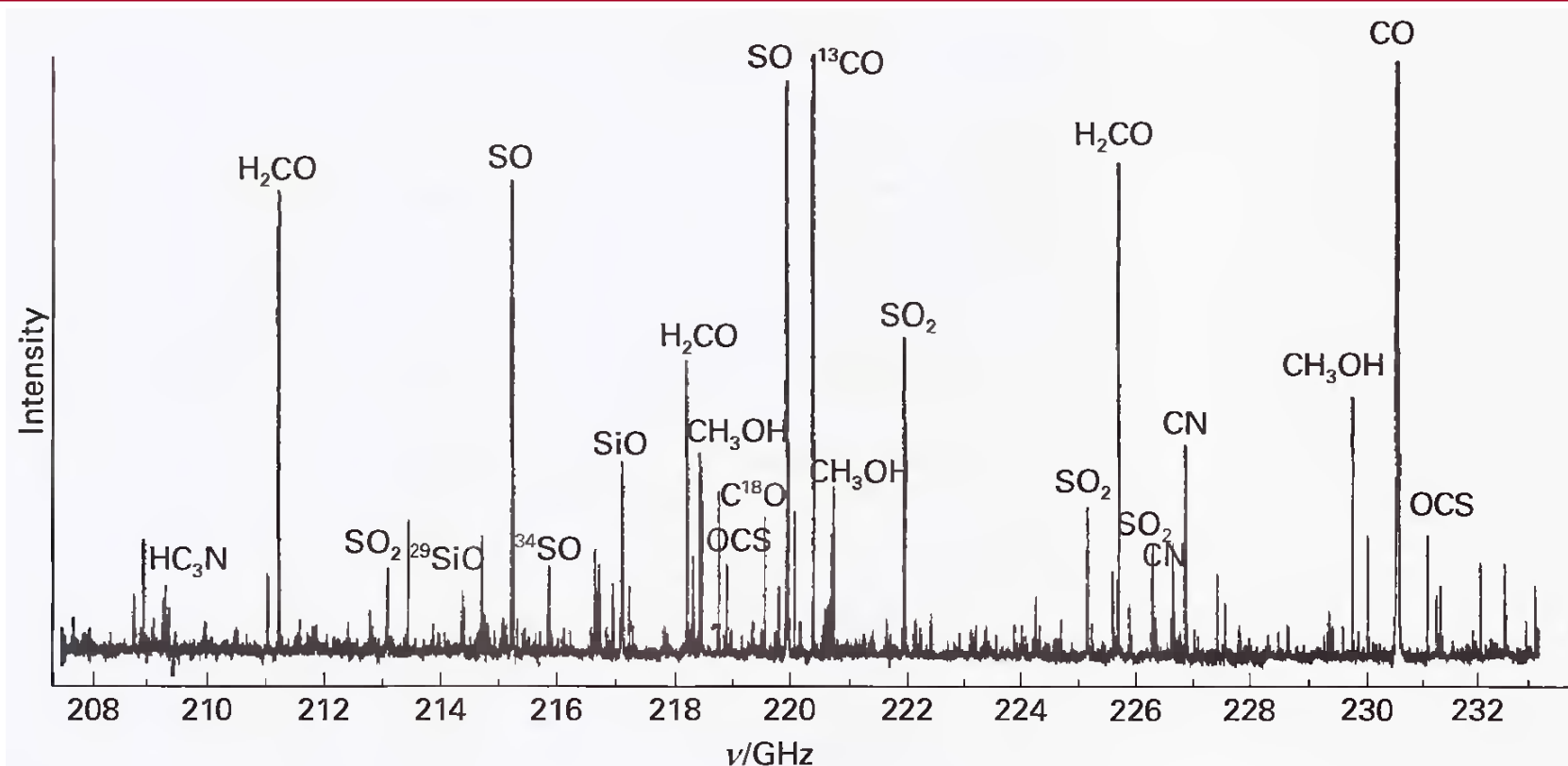
Φάσμα εκπομπής πλάσματος κατά τη φωτοαποδόμηση H_2O με λέιζερ



Φθορισμός ακτίνων X από αρχαιολογικό κράμα Cu-Sn



Φάσματα – μερικά παραδείγματα



Το εικονιζόμενο φάσμα καταγράφει την εκπομπή ακτινοβολίας στην περιοχή συχνοτήτων, 208-233 GHz, που προέρχεται από πληθώρα μικρών μορίων στο μεσοαστρικό χώρο του νεφελώματος Ωρίων.

Σημειώνεται ότι τέτοιου είδους φάσματα αποτελούν την κατ'έξοχήν αναλυτική μέθοδο προσδιορισμού της σύστασης της ύλης στο σύμπαν και λαμβάνονται με παρατηρήσεις είτε από τη γή είτε από δορυφόρους.

Με βάση τη συχνότητα εκπομπής να προσδιορίσετε το είδος των μεταβάσεων που είναι υπεύθυνες για τις παρατηρούμενες κορυφές (ηλεκτρονιακές, δονητικές, περιστροφικές ?).



Γιατί παρατηρούμε ατομικά-μοριακά φάσματα ?

Κβαντομηχανική

E. Schrödinger (1926)

ΚΥΜΑΤΟ-ΜΗΧΑΝΙΚΗ

Σύστημα σωματιδίων περιγράφεται ως κύμα (κυματοσωματιδιακός δυισμός)

Εξίσωση Schrödinger : $H\Psi = E\Psi$

$\Psi(x,y,z;t)$: κυματοσυνάρτηση

W. Heisenberg (1926)

ΚΒΑΝΤΟ-ΜΗΧΑΝΙΚΗ

Κβαντομηχανική

– Περιγράφει τις ενεργειακές καταστάσεις ατόμων / μορίων

☀ ☀ ☀ Κβάντωση ενέργειας ☀ ☀ ☀ $\Rightarrow \Delta E = h\nu$

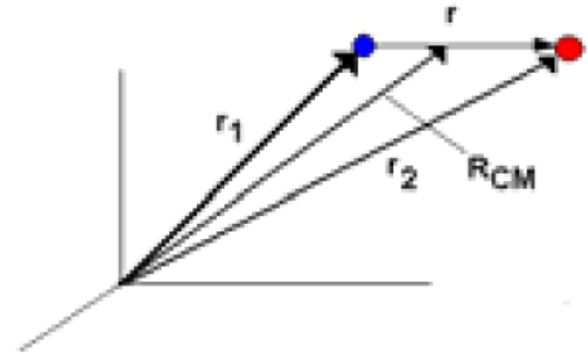
– Προσδιορίζει τις μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων (κανόνες επιλογής)



Το άτομο του Υδρογόνου

Σύστημα 2 σωματιδίων

- Πυρήνας : 1 πρωτόνιο (φορτίο $+1|e|$)
- Ηλεκτρόνιο (φορτίο $-1|e|$)



Εξίσωση Schrödinger : $H\Psi = E\Psi$

Χαμιλτωνιανή

Κινητική ενέργεια πυρήνα : T_N

Kinetic energy ηλεκτρονίου : T_e

Ηλεκτροστατική (Coulomb) αλληλεπίδραση

$$V(r_{e-N}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{e-N}}$$

$$H = T_e + T_N + V_{e-N}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 \Psi - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 \Psi + V(r) \Psi = E\Psi$$



Το άτομο του Υδρογόνου : Ενεργειακά επίπεδα

Ενεργειακά επίπεδα

$$E_n = - \left[\frac{4\mu Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right] \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Ψ_{nlm} : Ατομικά τροχιακά

$n = 1$ 1s

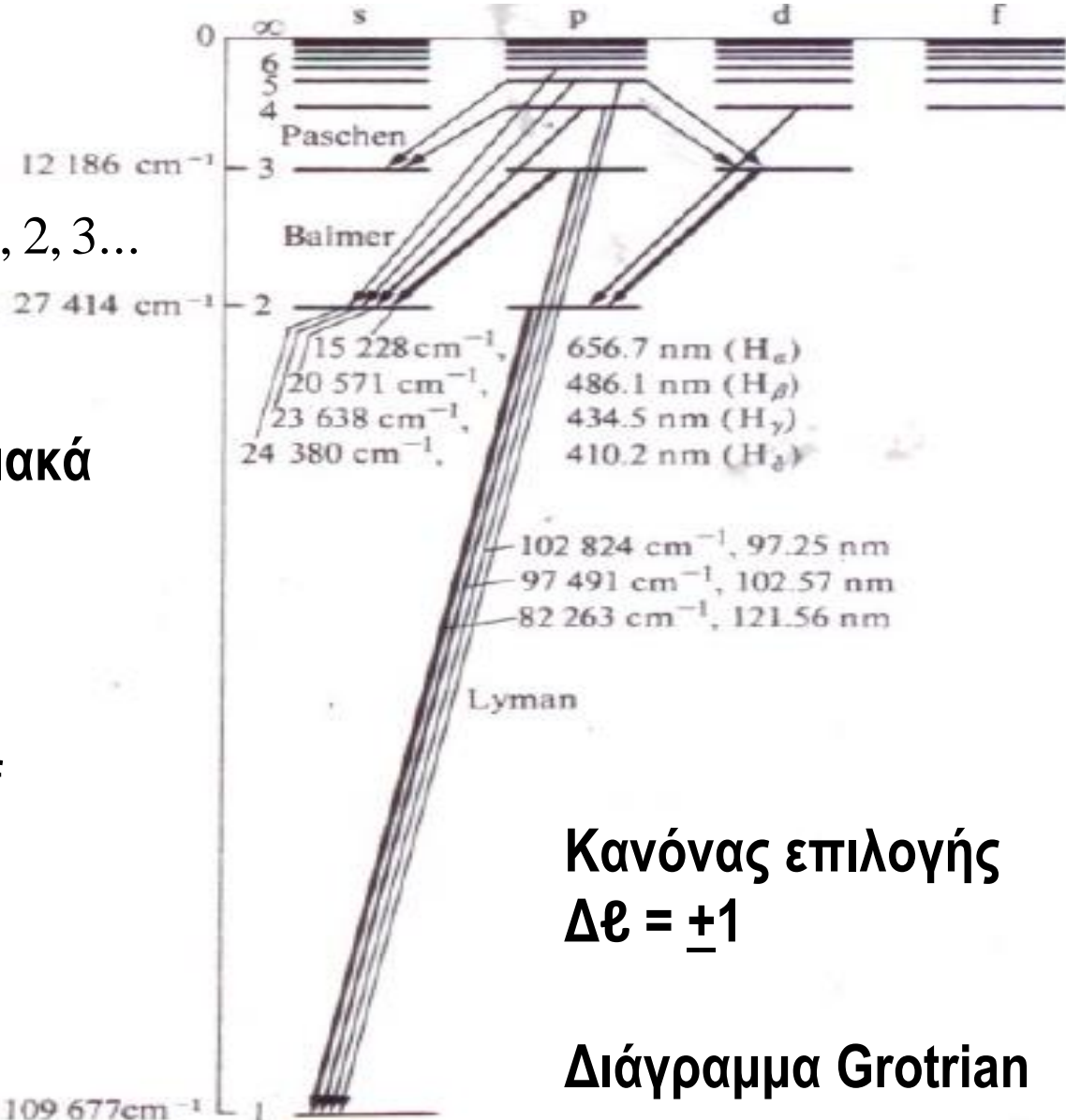
$n = 2$ 2s, 2p

$n = 3$ 3s, 3p, 3d

$n = 4$ 4s, 4p, 4d, 4f

Κβαντικοί αριθμοί

n, ℓ, m_ℓ, m_s

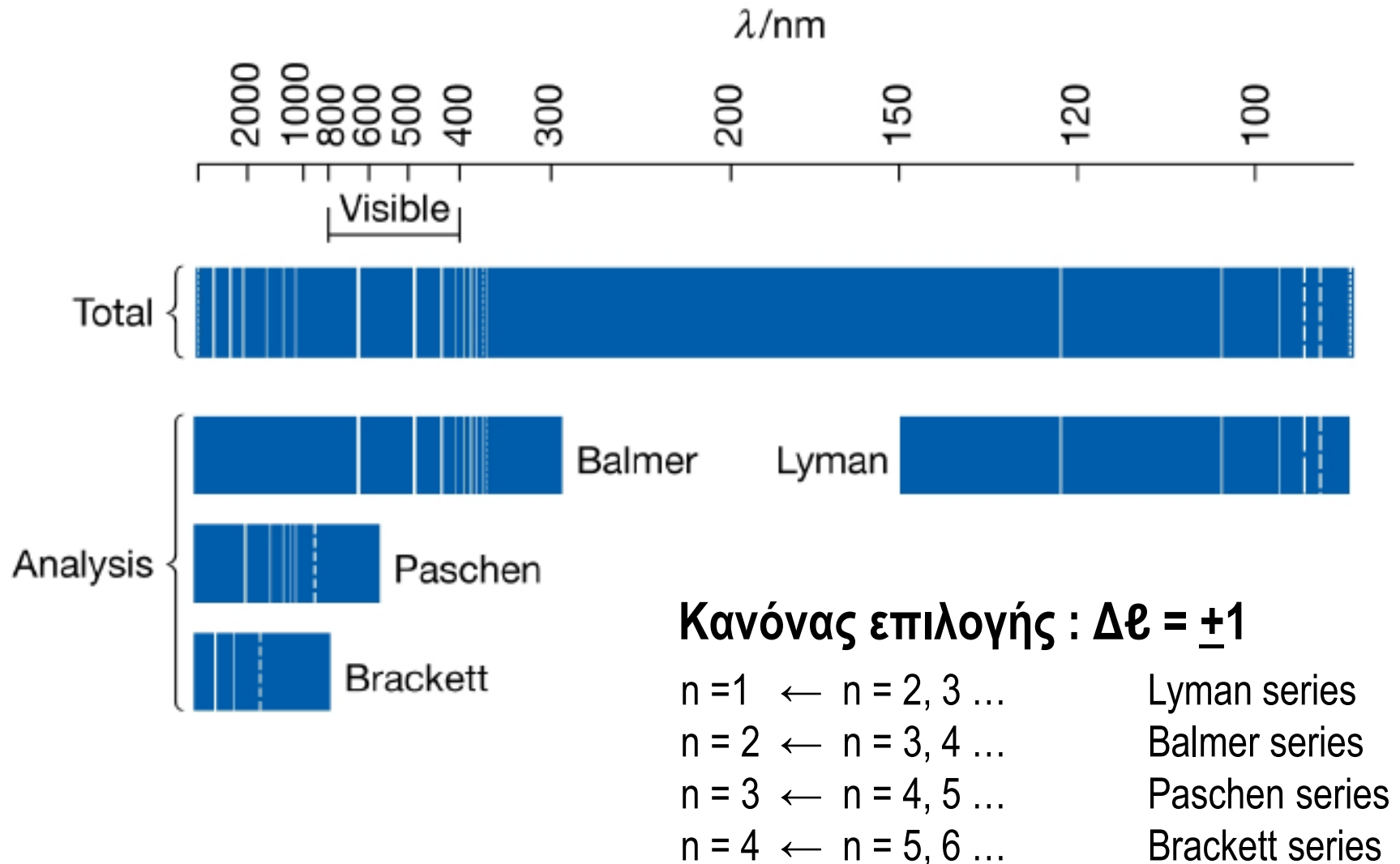


Κανόνας επιλογής
 $\Delta \ell = \pm 1$

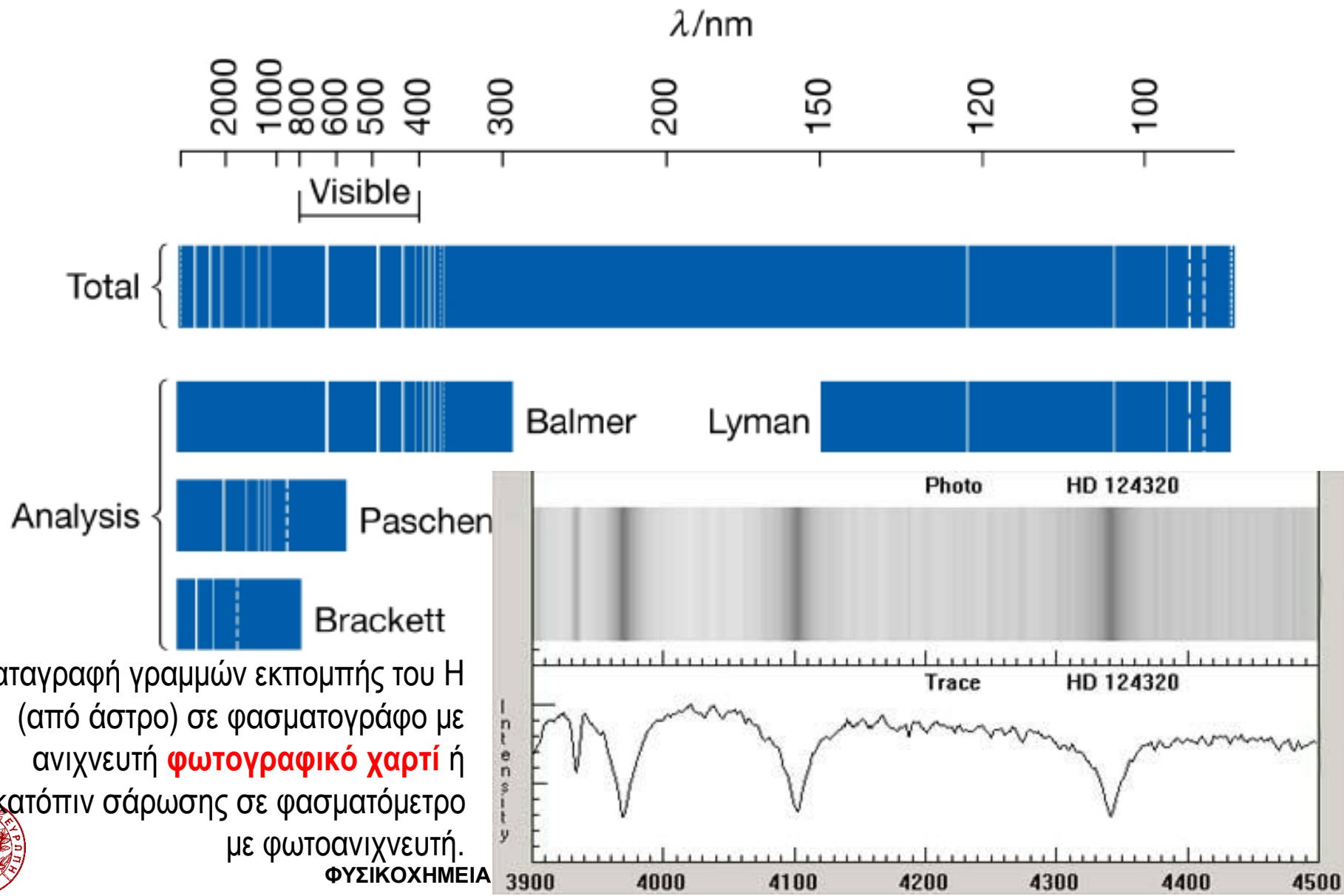
Διάγραμμα Grotrian



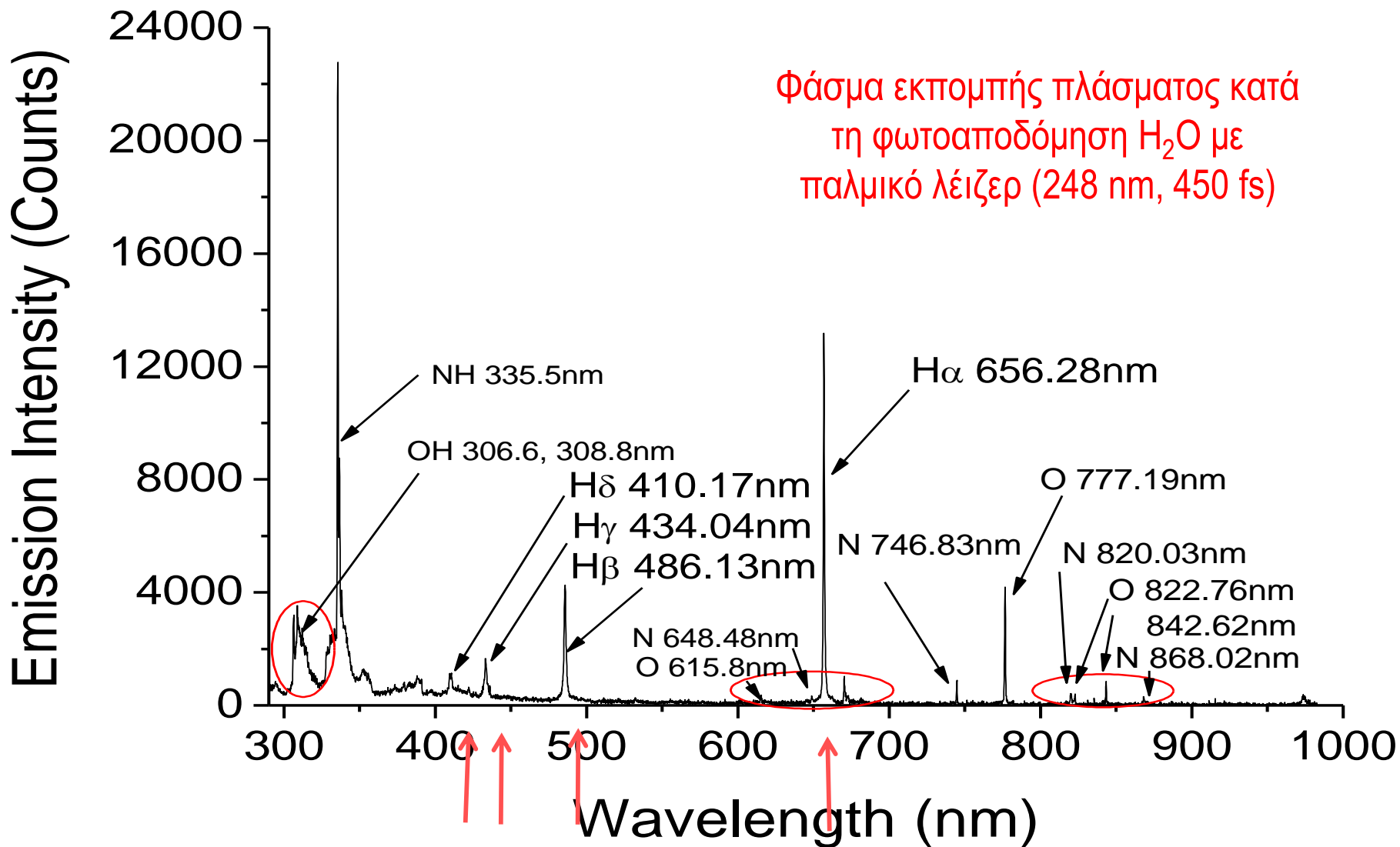
Φάσμα εκπομπής του Υδρογόνου



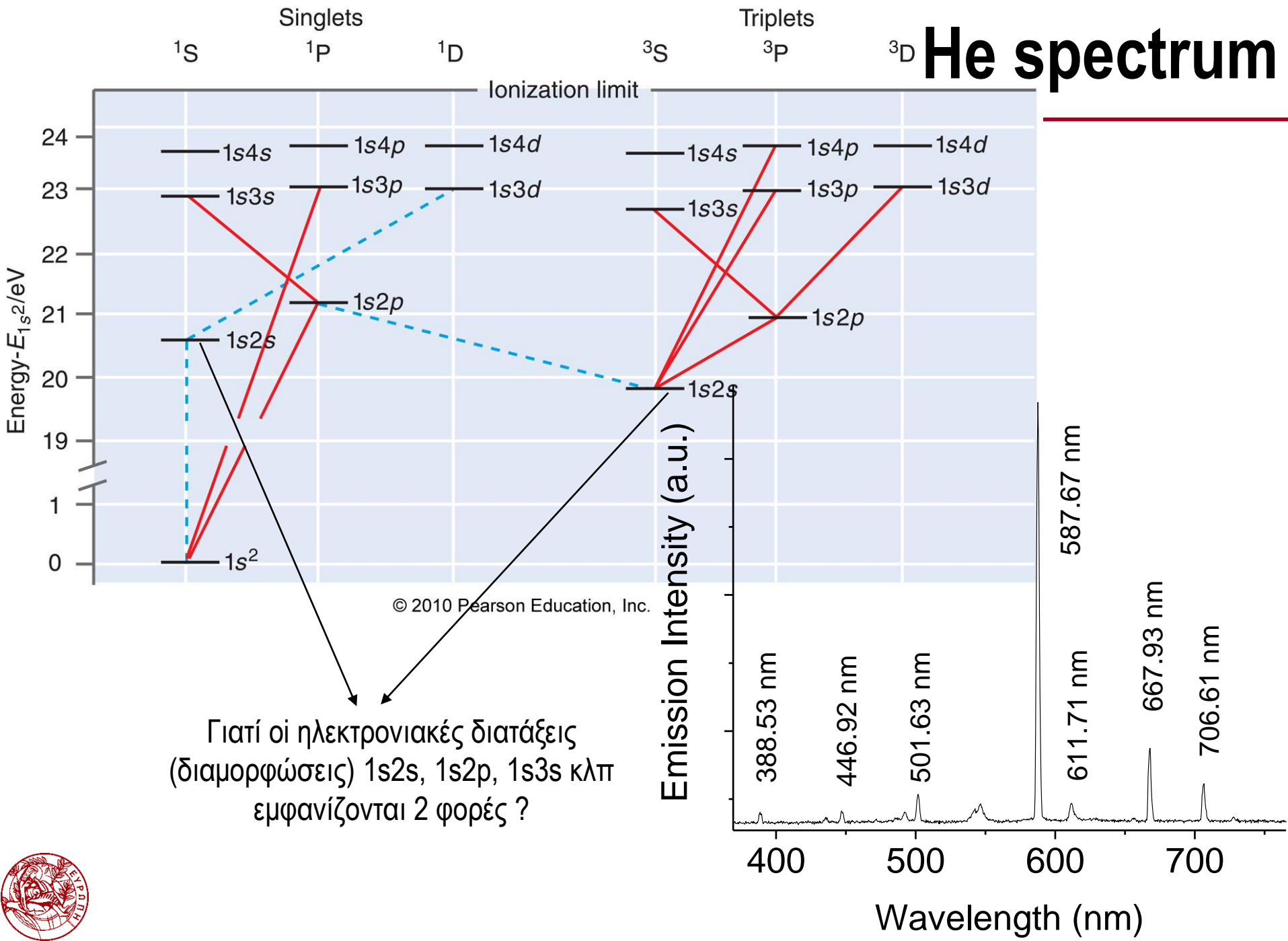
Φάσμα εκπομπής του Υδρογόνου



Φάσμα εκπομπής του Υδρογόνου



He spectrum



Γιατί οι ηλεκτρονιακές διατάξεις (διαμορφώσεις) $1s2s$, $1s2p$, $1s3s$ κλπ εμφανίζονται 2 φορές ?



He spectrum

NIST ASD Output: Lines - Windows Internet Explorer

http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines.pl

File Edit View Favorites Tools Help

Wavelengths Transition Probabilities

He I: 6 Lines of Data Found http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html

Wavelength range: 580 - 590 nm

Wavelength in: vacuum below 200 nm, air between 200 and 2000 nm, vacuum above 2000 nm

Highest relative intensity: 500

Primary data source: G.W.F. Drake and W.C. Martin, Can. J. Phys. 76, 679-698 (1998)

Observed Wavelength Air (nm)	Ritz Wavelength Air (nm)	Rel. Int. (?)	A_{ki} (s^{-1})	Acc.	E_i (cm^{-1})	E_k (cm^{-1})	Configurations	Terms	$J_i - J_k$	$g_i - g_k$	Type	TP Ref.	Line Ref.
	587.55987		1.96e+06	A'	169 086.7647	- 186 101.5908	1s2p - 1s3d	$3P^o - 3D$	2 - 1	5 - 3		2	
	587.56141		1.76e+07	A'	169 086.7647	- 186 101.5466	1s2p - 1s3d	$3P^o - 3D$	2 - 2	5 - 5		2	
	587.56150		7.06e+07	A'	169 086.7647	- 186 101.5440	1s2p - 1s3d	$3P^o - 3D$	2 - 3	5 - 7		2	
587.562	587.56251	500	2.94e+07	A'	169 086.8412	- 186 101.5908	1s2p - 1s3d	$3P^o - 3D$	1 - 1	3 - 3		2	183
	587.56405		5.29e+07	A'	169 086.8412	- 186 101.5466	1s2p - 1s3d	$3P^o - 3D$	1 - 2	3 - 5		2	
587.597	587.59663	100	3.92e+07	A'	169 087.8291	- 186 101.5908	1s2p - 1s3d	$3P^o - 3D$	0 - 1	1 - 3		2	183

Query time: 0.2 sec

ASD DATA INFORMATION
 LINES LEVELS List of SPECTRA GROUND STATES & IONIZATION ENERGIES Bibliography Help

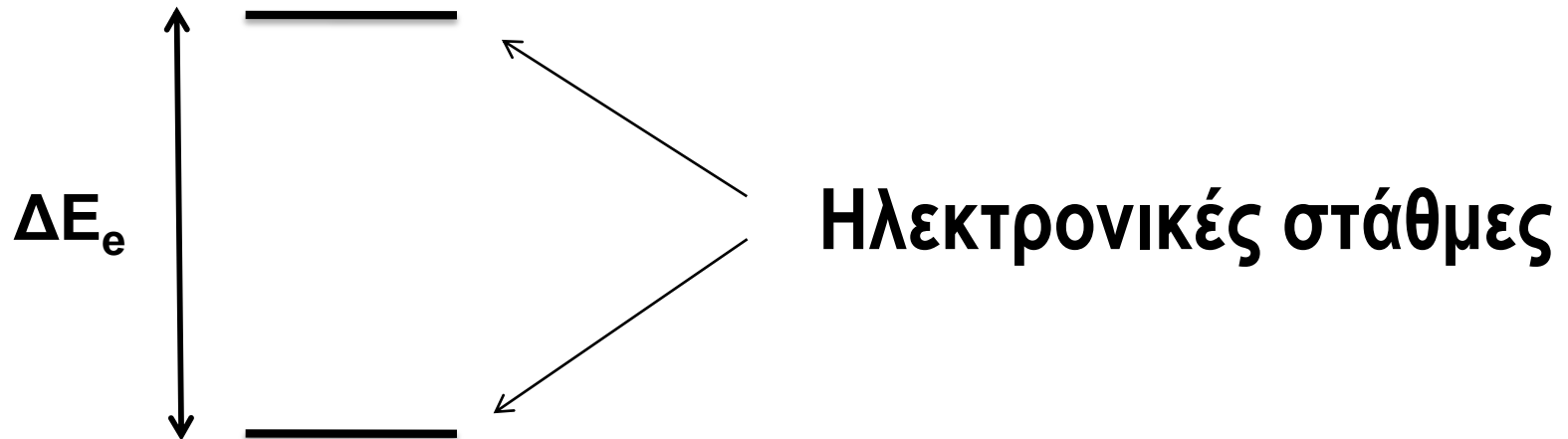
NIST National Institute of Standards and Technology Physics Laboratory

Done Internet 100%

start Windows Explorer Microsoft PowerPo... Calculator 2 Internet Explorer OriginPro 8 - C:\Doc... 9:43 μ

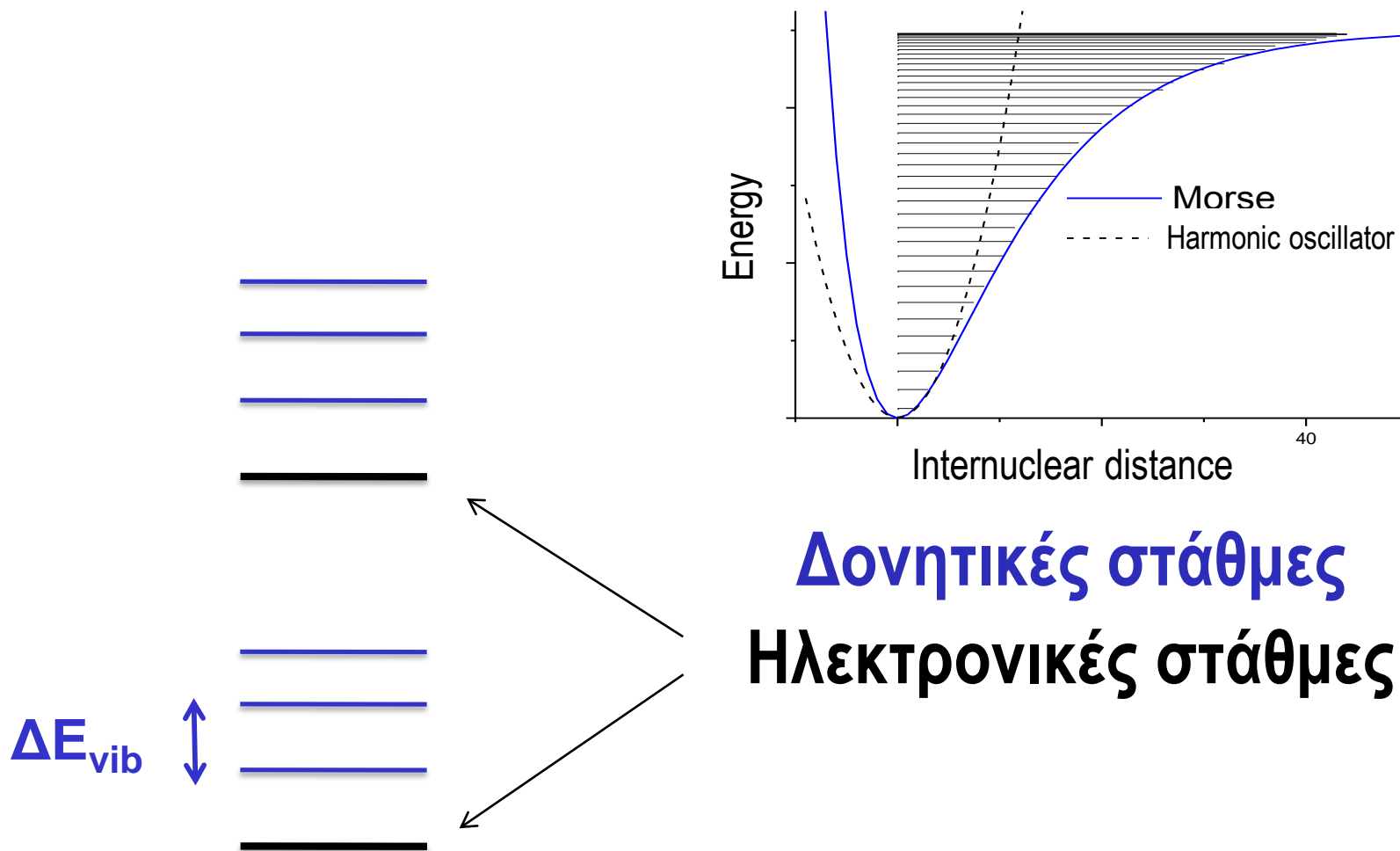
Μοριακή Φασματοσκοπία

Περιστροφικές, Δονητικές, Ηλεκτρονικές καταστάσεις



Μοριακή Φασματοσκοπία

Περιστροφικές, Δονητικές, Ηλεκτρονικές καταστάσεις



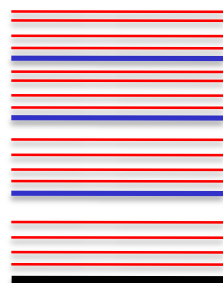
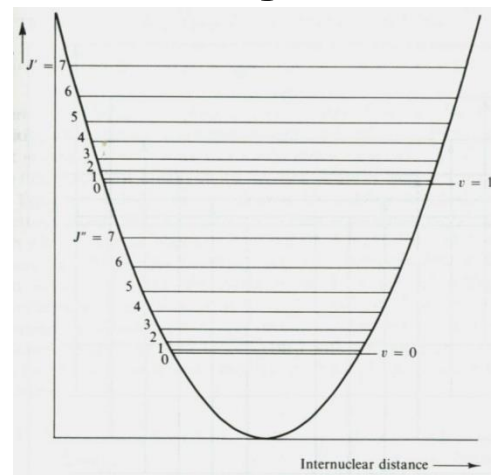
Δονητικές στάθμες
Ηλεκτρονικές στάθμες



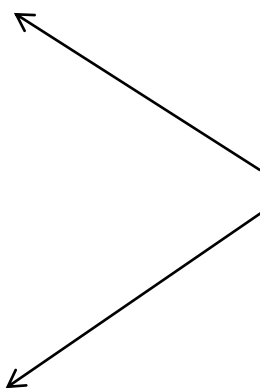
Μοριακή Φασματοσκοπία

Περιστροφικές, Δονητικές, Ηλεκτρονικές καταστάσεις

$$\Delta E_e > \Delta E_{\text{vib}} > \Delta E_{\text{rot}}$$



ΔE_{rot}

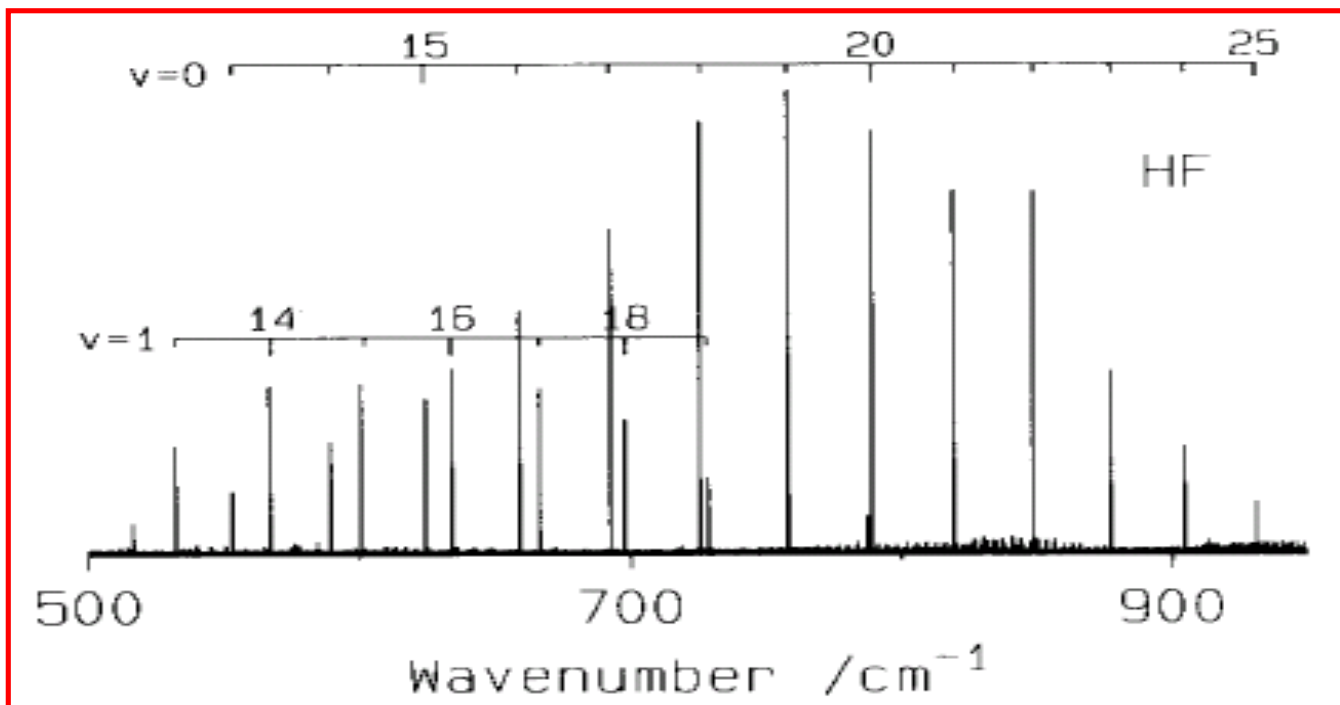


Περιστροφικές στάθμες
Δονητικές στάθμες
Ηλεκτρονικές στάθμες



Μοριακή Φασματοσκοπία

Φάσμα απορρόφησης μικροκυμάτων (άπω-υπέρυθρο) του HF
Περιστροφικές μεταβάσεις



$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = BJ(J+1)$$

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2B(J+1)$$

$$I = \mu r^2 \quad : \text{ροπή αδράνειας}$$

J : κβαντικός αριθμός περιστροφής



Μοριακή Φασματοσκοπία

Φάσματα υπερύθρου (IR) [Δονητικά]

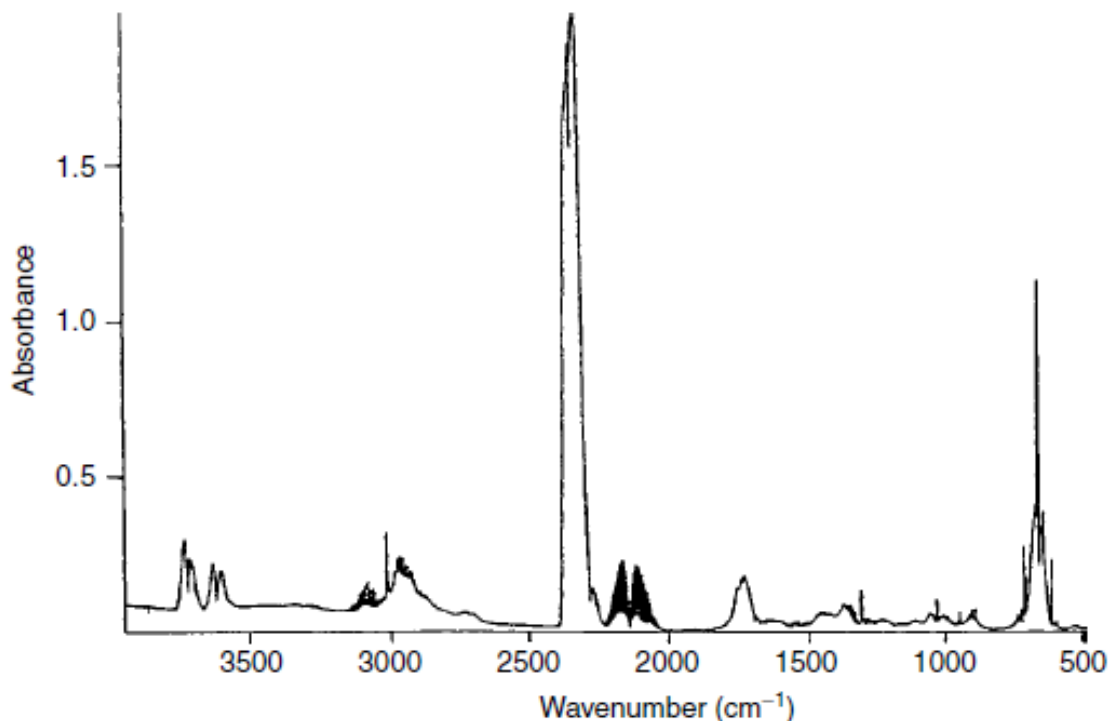


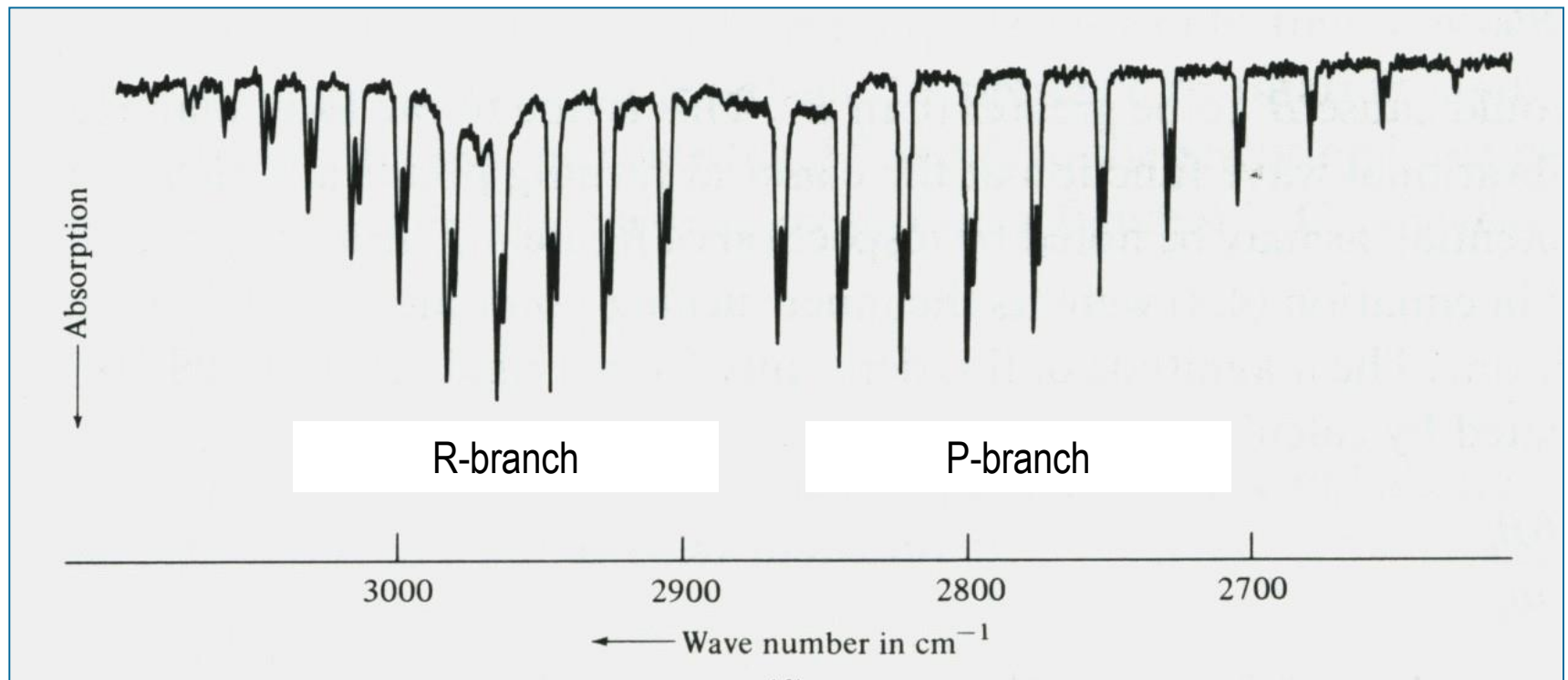
Figure 8.21 Infrared spectra of cigarette smoke (cf. SAQ 8.7) [35]. Used with permission from the *Journal of Chemical Education*, 78, No. 12, 2001, pp. 1665–1666; Copyright ©2001, Division of Chemical Education, Inc.



Μοριακή Φασματοσκοπία

Φάσμα υπερύθρου (IR) του HCl

Περιστροφική υφή δονητικής μετάβασης



$$\omega_e = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

H³⁵Cl and H³⁷Cl

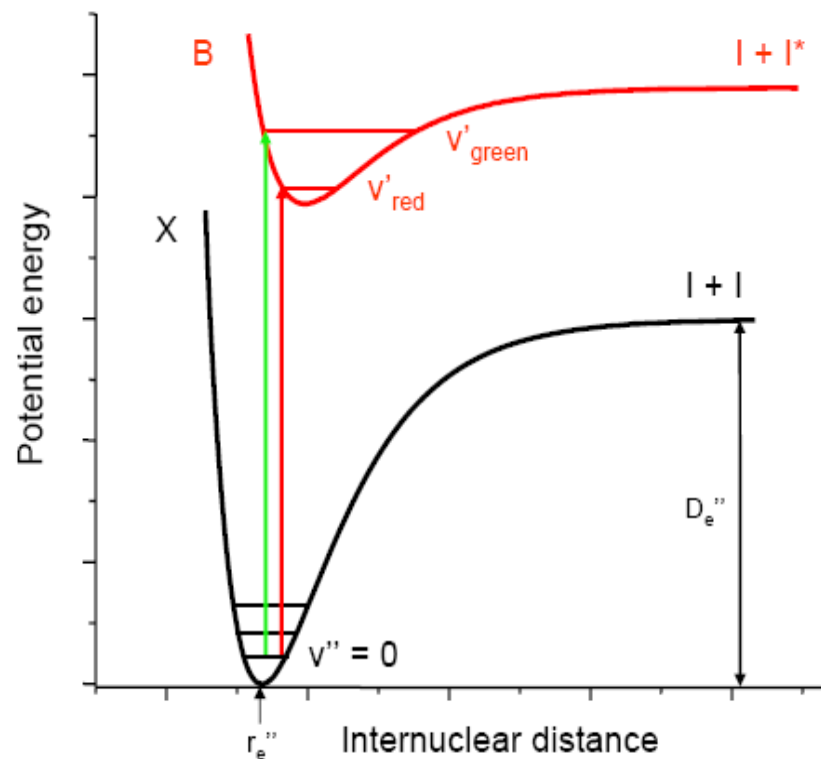
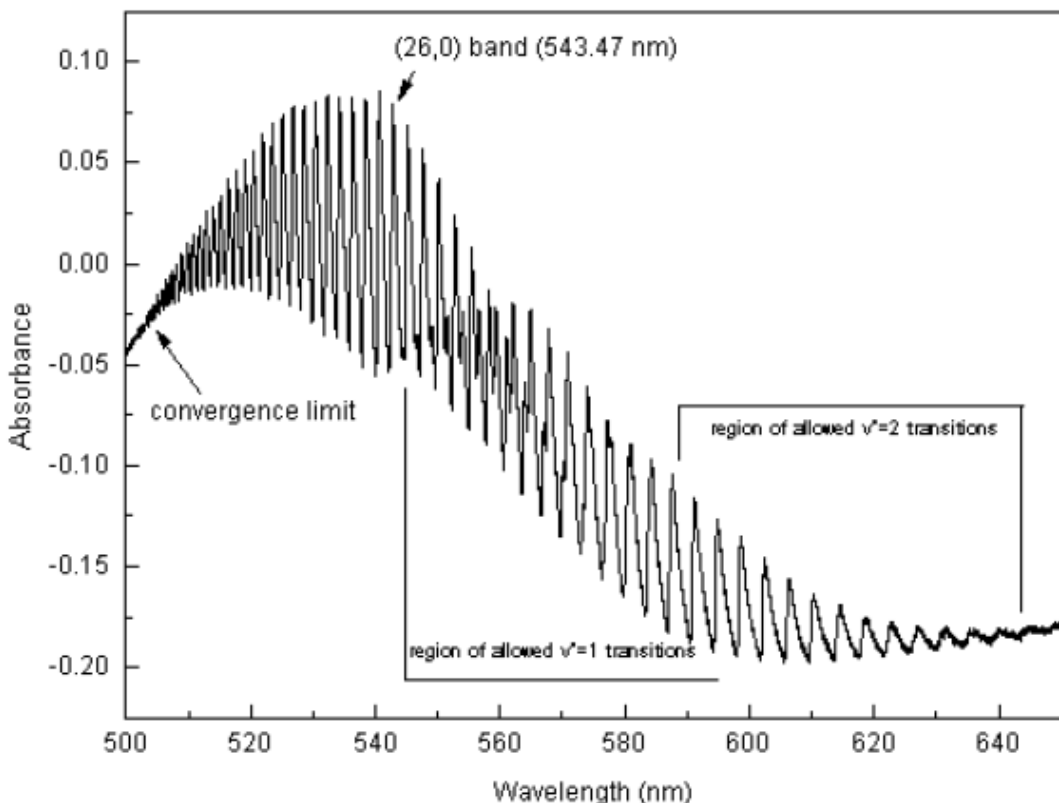
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2021)



Μοριακή Φασματοσκοπία

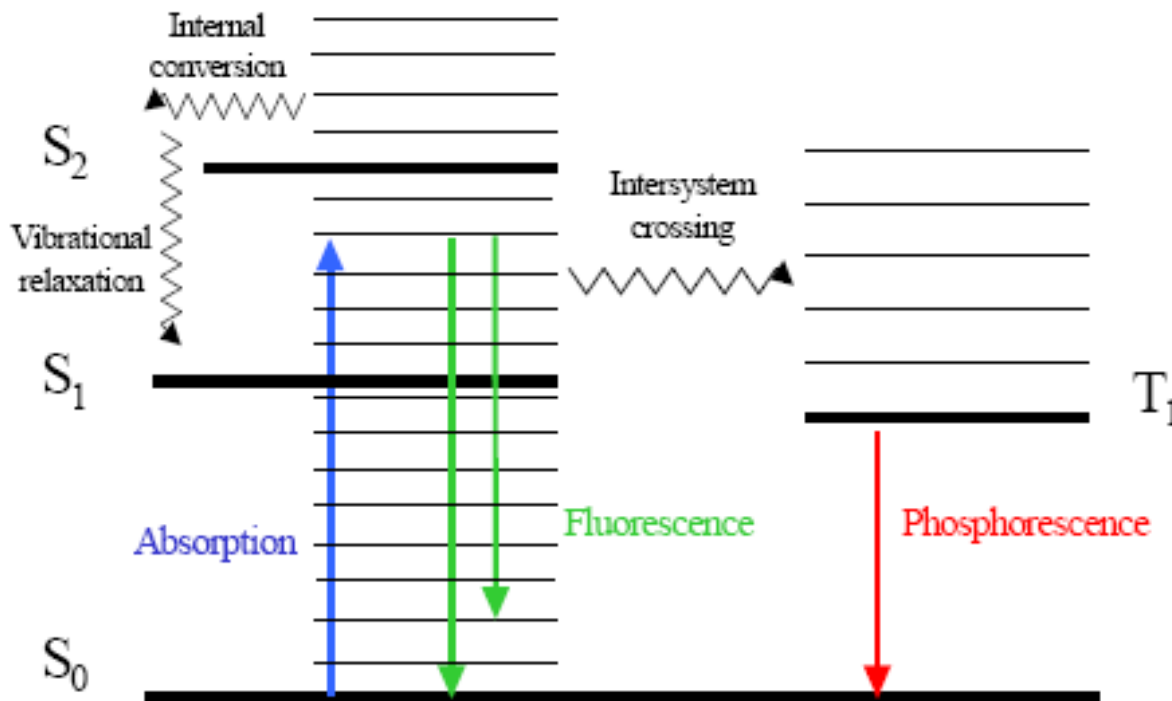
Ηλεκτρονικό φάσμα απορρόφησης του ιωδίου (I_2) *Δονητική υφή* της ηλεκτρονικής μετάβασης

Visible band system of I_2



Φασματοσκοπία μεγάλων μορίων

Διάγραμμα Jablonski



A : Απορρόφηση (Διέγερση)

Radiative relaxation

F : Φθορισμός ($\Delta S=0$)

P : Φωσφορισμός ($\Delta S \neq 0$)

Non-radiative relaxation

VR : Δονητική χαλάρωση

IC : Εσωτερική μετατροπή

ISC : Δια-συστηματική
διασταύρωση

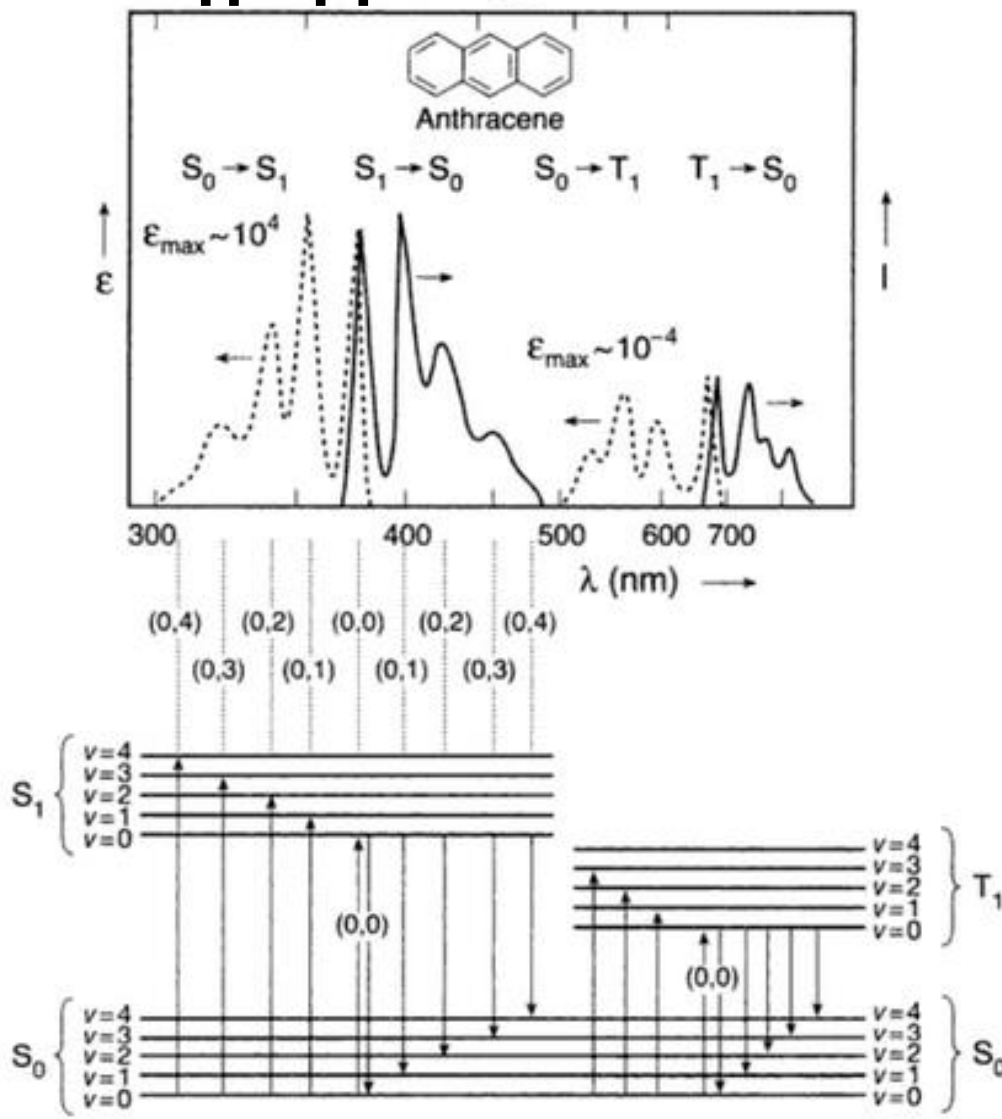
Φωτοχημεία

Διάσπαση δεσμών ή χημικές
αντιδράσεις μέσω διεγερμένων
καταστάσεων



Φασματοσκοπία μεγάλων μορίων

Διάγραμμα Jablonski



A : Απορρόφηση (Διέγερση)

Radiative relaxation

F : Φθορισμός ($\Delta S=0$)

P : Φωσφορισμός ($\Delta S \neq 0$)

Non-radiative relaxation

VR : Δονητική χαλάρωση

IC : Εσωτερική μετατροπή

ISC : Δια-συστηματική
διασταύρωση

Φωτοχημεία

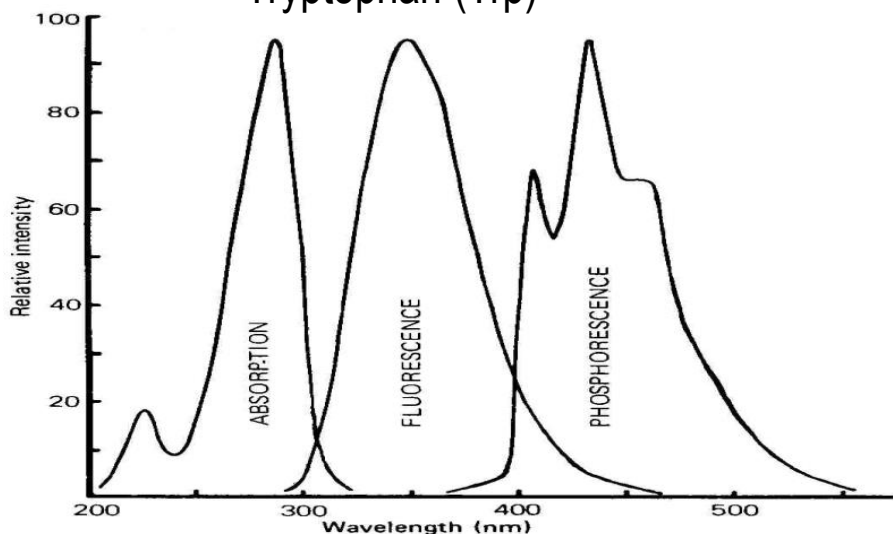
Διάσπαση δεσμών ή χημικές
αντιδράσεις μέσω διεγερμένων
καταστάσεων

(Γ' εξ. 2021)

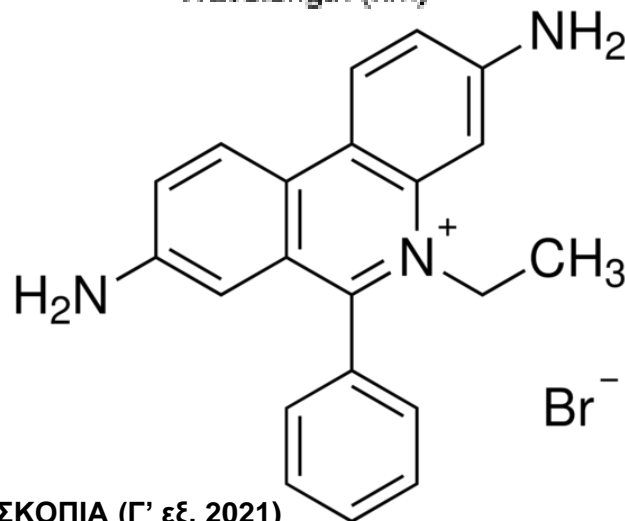
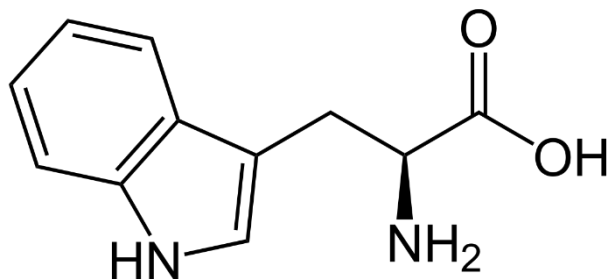
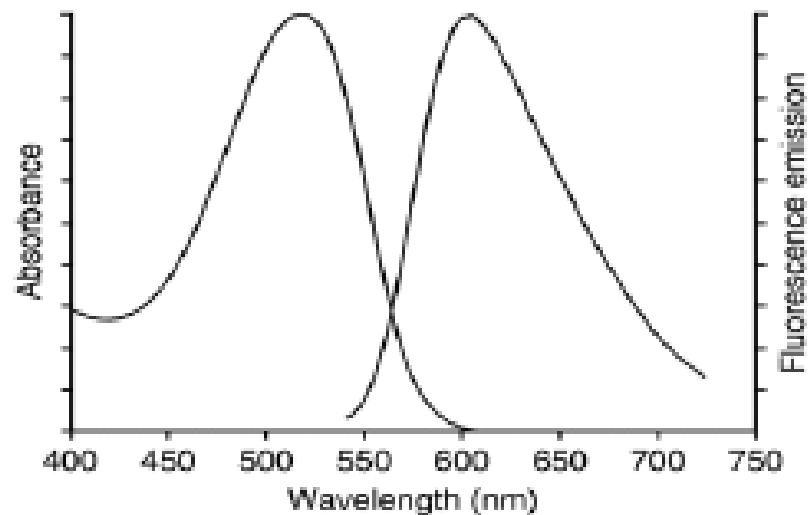


Φασματοσκοπία μεγάλων μορίων

Tryptophan (Trp)

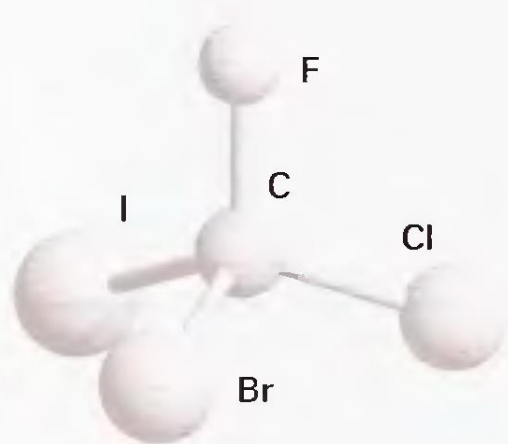


Ethidium Bromide (DNA bound)

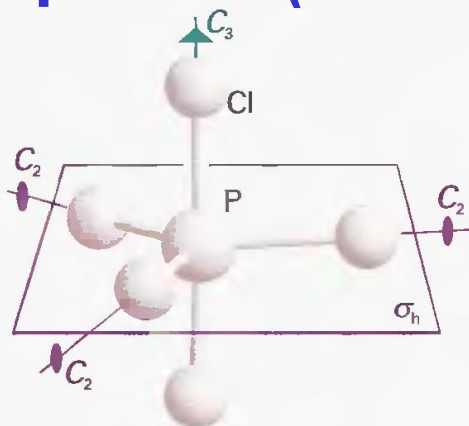


Φασματοσκοπία και Μοριακή Συμμετρία

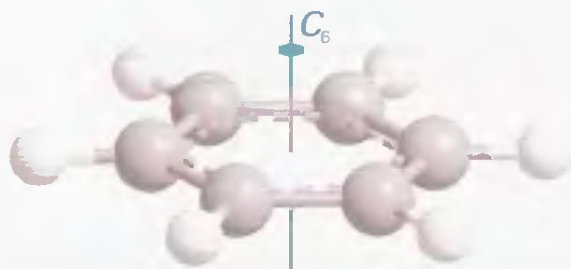
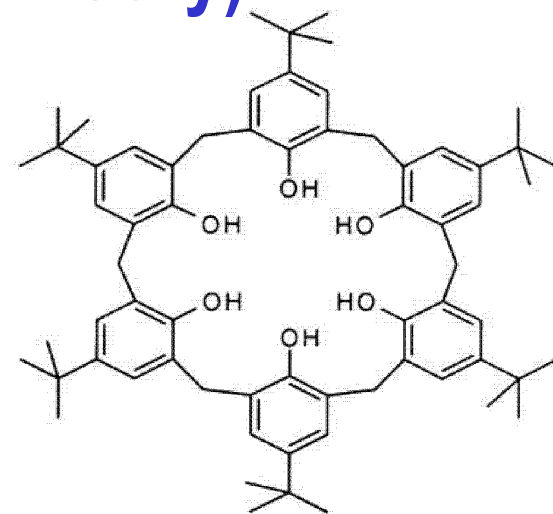
Θεωρία Ομάδων (Group Theory)



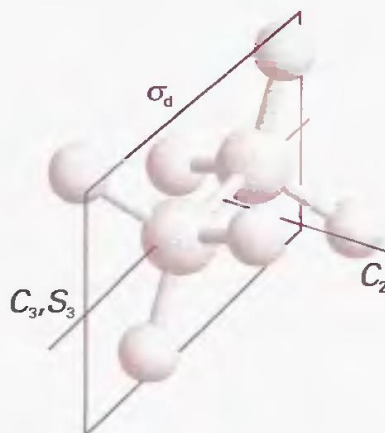
1 CBrClFI



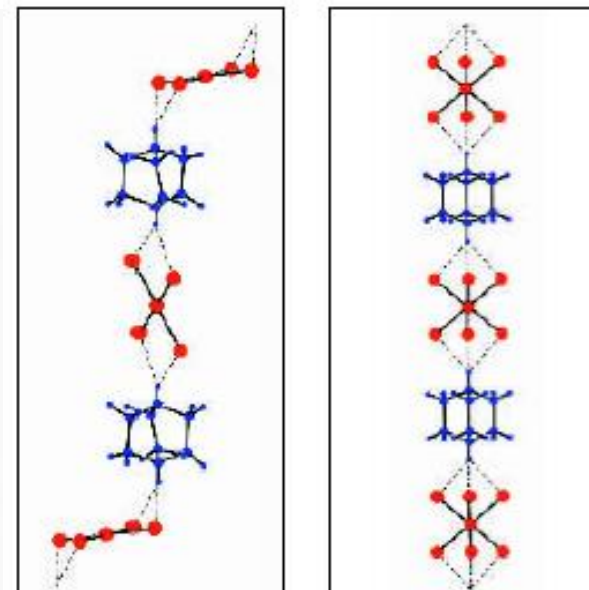
10 Phosphorus pentachloride, PCl₅ (D_{3h})

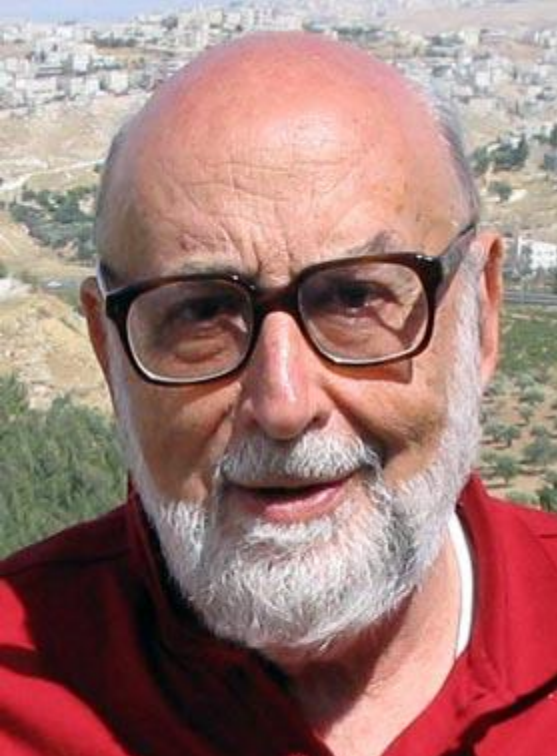


2 Benzene, C₆H₆



13 Ethane, C₂H₆ (D_{3d})





Βραβείο Nobel Φυσικής 2013

The Nobel Prize in Physics 2013 was awarded jointly to **François Englert** (Université Libre de Bruxelles, Brussels, Belgium) and **Peter W. Higgs** (University of Edinburgh, Edinburgh, United Kingdom)

"for the theoretical discovery of a mechanism that contributes to our understanding of the origin of mass of subatomic particles, and which recently was confirmed through the discovery of the predicted fundamental particle, by the ATLAS and CMS experiments at CERN's Large Hadron Collider"

http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2013/



Peter Ware Higgs CH DSc PhD MSc BSc FRS FRSE FInstP

Peter Higgs was born on 29 May 1929 in the Elswick district of Newcastle upon Tyne, UK.

He graduated with First Class Honours in Physics from King's College, University of London, in 1950.

A year later, he was awarded an MSc and started research, initially under the supervision of Charles Coulson and, subsequently, Christopher Longuet-Higgins.

In 1954, he was awarded a PhD for a thesis entitled '**Some Problems in the Theory of Molecular Vibrations**', work which signalled the start of his life-long interest in the **application of the ideas of symmetry to physical systems**.

<http://www.ph.ed.ac.uk/higgs/peter-higgs>



Peter Ware Higgs CH DSc PhD MSc BSc FRS FRSE FInstP

“Theoretical Determination of Electron Density in Organic Molecules” (with C. A. Coulson, S. L. Altmann and N. H. March) *Nature* 168, 1039 (1951)

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 21, NUMBER 7

JULY, 1953

An Application of Perturbation Theory to the F and G Matrix Method of Calculating Molecular Vibration Frequencies

P. W. HIGGS

Wheatstone Physics Laboratory, King's College, Strand, London, W.C. 2., England.

(Received February 17, 1953)

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 23, NUMBER 8

AUGUST, 1955

Perturbation Method for the Calculation of Molecular Vibration Frequencies. II. Generalization of the Theory

P. W. HIGGS

Wheatstone Physics Laboratory, King's College, Strand, London, W. C. 2, England

(Received November 4, 1954)

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 23, NUMBER 8

AUGUST, 1955

Perturbation Method for the Calculation of Molecular Vibration Frequencies. III. Skeletal Stretching Vibrations of Normal Paraffins

P. W. HIGGS*

Wheatstone Physics Laboratory, King's College, Strand, London, W.C. 2, England

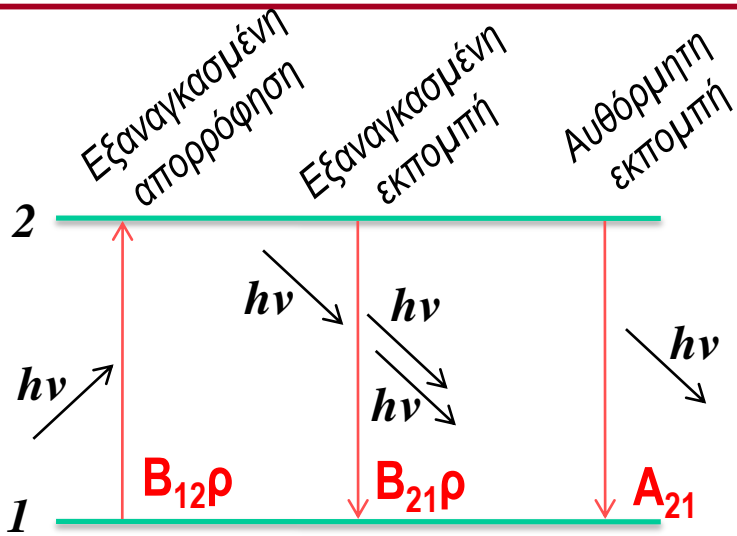
(Received November 15, 1954)

Μερικές βασικές έννοιες

- Μεταβάσεις μεταξύ ενεργειακών επιπέδων
(συντελεστές *Einstein*) [AtΦΧ-2014 13.4]
- Νόμος Beer-Lambert [AtΦΧ-2014 13.1, TR 15.2.2 και 3]
- Πιθανότητα μετάβασης - Κανόνες επιλογής
(διπολική ροπή μετάβασης) [AtΦΧ-2014 9.3, 12.2, ΠΠ12.2]
- Μορφή φασματικών γραμμών / ταινιών
- Διαπλάτυνση φασματικών γραμμών [AtΦΧ-2014 9.6]
- Πληθυσμιακή κατανομή κατά Boltzmann
[AtΦΧ-2014_Κεφ.Θ5]



Μεταβάσεις μεταξύ ενεργειακών επιπέδων (συντελεστές Einstein)



Συντελεστές Einstein : B_{12} , B_{21} , A_{21}

$\rho = \rho(\nu)$: Πυκνότητα ισχύος ακτινοβολίας

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

N_1 , N_2 : πληθυσμοί (cm^{-3}) επιπέδων 1 και 2

Σε θερμική ισορροπία : $\rightarrow \frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = 0 \Rightarrow -B_{12}\rho N_1 + B_{21}\rho N_2 + A_{21}N_2 = 0$

κατανομή Boltzmann : $\rightarrow \frac{N_2}{N_1} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-h\nu/kT}$

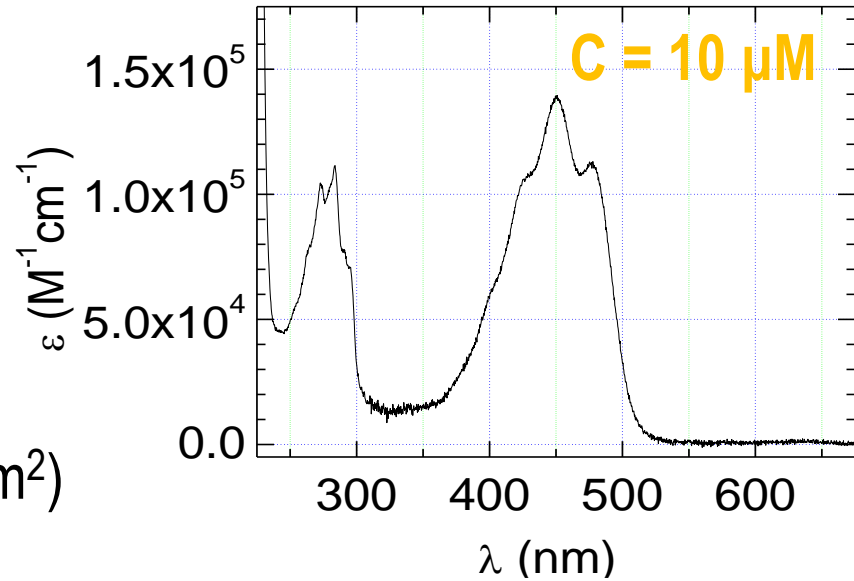
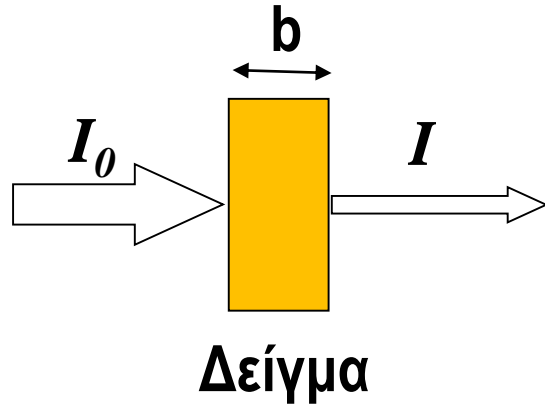
$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}N_2}{B_{12}N_1 - B_{21}N_2} = \frac{A_{21}/B_{21}}{(B_{12}/B_{21})(N_1/N_2) - 1} = \frac{A_{21}/B_{21}}{(B_{12}/B_{21})(e^{h\nu/kT} - 1)} \rightarrow \text{Νόμος Planck}$$

Νόμος Planck $\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)}$

$$B_{12} = B_{21} \quad A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21}$$

Νόμος Beer-Lambert

Πηγή φωτός



A

I : Ένταση ακτινοβολίας (W/cm^2)

T : Διαπερατότητα $T = \frac{I}{I_0}$

A : Απορροφητικότητα $-\log T = -\log\left[\frac{I}{I_0}\right] = A = \epsilon b C$

ϵ : Συντελεστής απορρόφησης ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\epsilon = \epsilon(\lambda)$

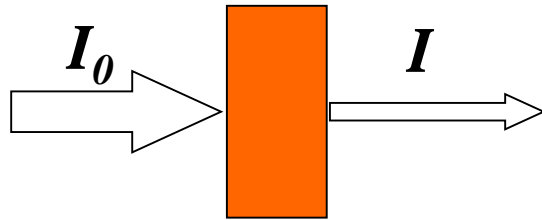
C : Συγκέντρωση (M)

b : Οπτικός δρόμος (cm)

Beer
Lambert



Νόμος Beer-Lambert



Δείγμα

$$I = I_0 e^{-\sigma N \ell} \Rightarrow \ln \left[\frac{I}{I_0} \right] = -\sigma N \ell$$

σ : ενεργός διατομή απορρόφησης (cm^2)

N : αριθμητική πυκνότητα απορροφητών (cm^{-3})

ℓ : οπτικός δρόμος (cm)

$$-\log \left[\frac{I}{I_0} \right] = -\log T = A = \epsilon b C$$

$$\epsilon = \frac{\sigma N_A}{2,303} \left(\frac{10^{-3} L}{\text{cm}^3} \right)$$

T : Διαπερατότητα

A : Απορροφητικότητα (Απορρόφηση)

ϵ : Συντελεστής απορρόφησης ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

C : Συγκέντρωση (M^{-1})

b : οπτικός δρόμος (cm)

$$B_{12} = \frac{c}{h \tilde{\nu}} \int_{\text{band}} \sigma(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

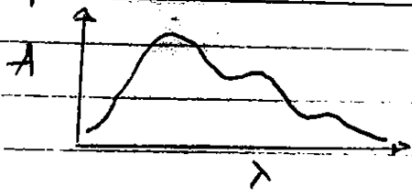
Ενδεικτικές τιμές ϵ

AtΦΧ_Πιν. 11ΣΤ.2

AtΦΧ-2014_Πιν. 13.2



Νόμος Beer-Lambert



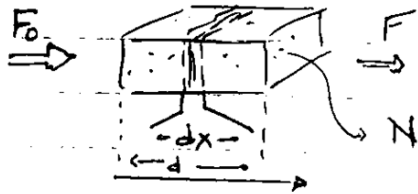
$$A = \epsilon \cdot C \cdot d$$

ϵ : συντελεστής απορρόφησης (ικανότητα απορρόφησης)
 C : συχνότητα (η συγκέντρωση)
 d : οπτικός δρόμος (πάχος)
 απορρόφηση

$A = A(\lambda)$ άρα και $\epsilon = \epsilon(\lambda)$ ή $\epsilon(\nu)$

Γενικά: $A = \sum_i (\epsilon_i C_i) d$

Φαινόμενο λογικής απόδειξης (συνθετική προσέγγιση)



- F : ροή φωτονίων ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
- N : αριθ. πυκνότητα (cm^{-3})
- d : οπτικός δρόμος (cm)
- σ : εμβαστός διατομής απορρόφησης (cm^2)

Με αυτή λογική: $dF = -\sigma F N dx$

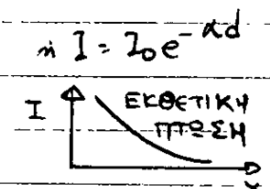
$$\rightarrow \int_{F_0}^F \frac{dF}{F} = -\sigma N \int_0^d dx \Rightarrow \ln\left(\frac{F}{F_0}\right) = -\sigma N d \Rightarrow F = F_0 e^{-\sigma N d}$$

$$I = I_0 e^{-\sigma N d}$$

↓ $h\nu$

Οπτική: $A = -\log T \Rightarrow T = 10^{-A}$, $A = \epsilon C d$

$T = I/I_0$ διασφαιρισμός ότι $T = \frac{I_0 - \Delta I}{I_0}$



Άρα: $\text{Abs}' d = A' = \frac{\Delta I}{I_0} = 1 - T = 1 - 10^{-A} \approx A$ (όταν $A \rightarrow 0$)



Νόμος Beer-Lambert

Τιμή του ϵ

- 10-1000 : αναφορικοί μεταβάτες
- 1000-10000 : επιρροές
- 210000 : 10x-ρά επιρροές

Τιμή του σ

$$10^{-15} - 10^{-17} \text{ cm}^2$$

Σχέση $\epsilon - \sigma$

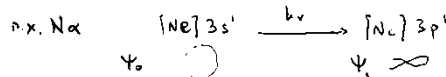
$$\ln \frac{I}{I_0} = -\sigma N d \rightarrow \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \ln 10 = -\sigma \frac{N_A}{1000} \left(\frac{N}{N_A} \frac{1000 \text{ cm}^3}{L} \right) d$$

$$\rightarrow A = -\log T = \epsilon \cdot C \cdot d$$

$$\epsilon = \frac{\sigma \cdot (N_A / 1000 \text{ cm}^3/L)}{\ln 10} \quad \left(\frac{\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}{\text{cm}^3/L} \rightarrow \text{cm}^2 \cdot \text{M}^{-1} \right)$$

Φυσία ϵ

- Π.Φανέρωση αλληλεπίδρασης Η/Μ αυτινοβολίας με ύλη.
- Συντονισμός - Μετάβαση από αρχική σε τελική κατάσταση



Φύσις: Διπόλο σε γαλάνια

Μεταβάσεις: Μεταβολή διαμόρφωσης μεταβάτες

$$\epsilon \sim \left| \int \Psi_1^* \hat{\mu} \Psi_0 d\tau \right|^2 \propto M_{10}^2$$

ΚΑΝΟΝΕΣ ΕΠΙΛΟΓΗΣ

- N. Beer ως κινητική φαινόμενα (αντίστροφη φωσφορίωση - κυρίως)
- N. Beer ως Η/Μ φαινόμενα - αντίστροφη κίνηση Η/Μ ατόμων διαδοσόμενων προς πίσω

Ιστορικά

Αρχικά: Pierre Bouguer (F) ~ 1730 { Light loss through atmosphere }
 { Portugal - red wine }

Διπλοφύση: Johann Heinrich Lambert (Swiss) : $A \sim d$

~ 1850 : August Beer : $A \sim c$



Νόμος Beer-Lambert

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Η απορροφητικότητα (A) διαλύματος μιάς ένωσης με συγκέντρωση $2,31 \times 10^{-5}$ M έχει τιμή 0,832 στα 266 nm. Να προσδιορίσετε την τιμή του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) με δεδομένο ότι η κυψελίδα έχει οπτικό πάχος $l=1$ cm. (HB 2-2)

Να υπολογισθεί η τιμή της απορροφητικότητας που αντιστοιχεί σε διαπερατότητα $T=40\%$. Αν οι τιμές αυτές προκύπτουν για συγκέντρωση χρωμοφόρου ουσίας ίσης με 0,010 M να προσδιορίσετε τις αντίστοιχες τιμές απορροφητικότητας και διαπερατότητας, στο ίδιο μήκος κύματος, για τιμές συγκέντρωσης 0,025 και 0,004. (HB 2-3)

Να υπολογίσετε το πάχος της ατμόσφαιρας στο οποίο ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda = 7$ μm απορροφάται σε ποσοστό 95% αν σ' αυτήν περιέχονται:

α) CH_3CCl_3 σε μερική πίεση 4×10^{-6} bar ($\epsilon(\lambda) = 2,8 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$),

β) CFC-14 σε μερική πίεση 3×10^{-6} bar ($\epsilon(\lambda) = 1,1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$) (ER P19.19)

Στον ιστότοπο του μαθήματος (e-class) δίδεται το αρχείο "carotene UV Vis spectrum" που περιέχει ως δεδομένα τις τιμές του συντελεστή απορροφητικότητας, ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ως συνάρτηση του μήκους κύματος, λ για το β -καροτένιο.

α) Να κάνετε τη γραφική παράσταση του φάσματος απορροφητικότητας ($\epsilon = \epsilon(\lambda/\text{nm})$) του β -καροτένιου στην περιοχή 335 – 565 nm.

β) Στη συνέχεια να αναπαραστήσετε το φάσμα ως $\epsilon = \epsilon(\nu/\text{cm}^{-1})$ στην αντίστοιχη περιοχή. Να σημειώσετε σε πίνακα τις τιμές (ν/cm^{-1}) στις οποίες εμφανίζονται τοπικά μέγιστα στο φάσμα.

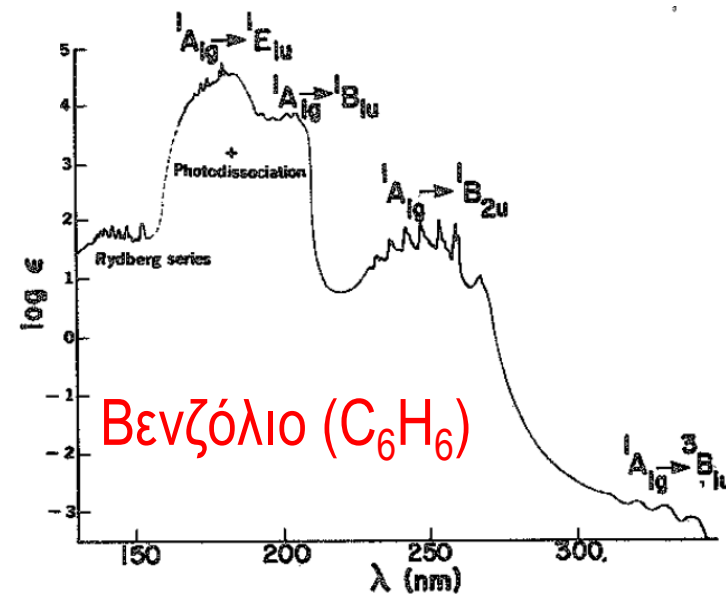
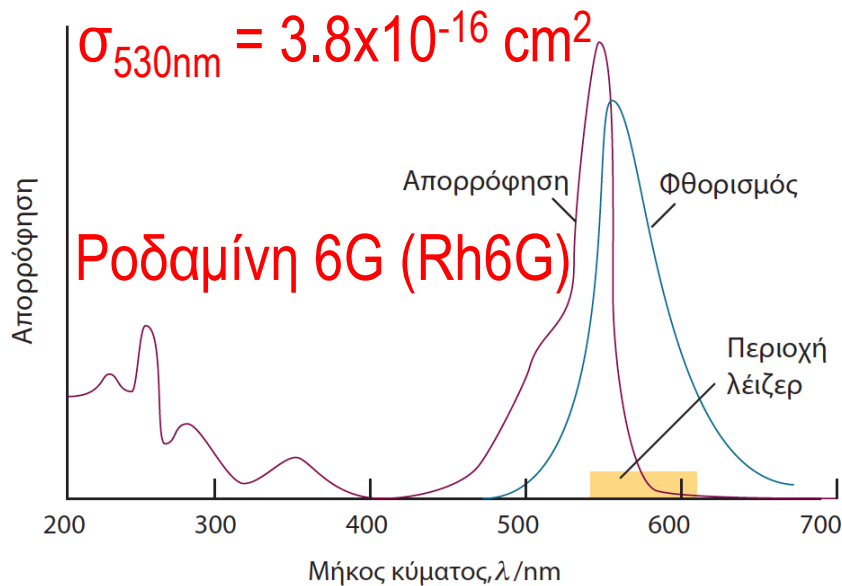
ΠΡΟΣΟΧΗ: και στα δύο διαγράμματα ο άξονας x να έχει τις μονάδες σε αύξουσα τάση προς τα δεξιά και ο άξονας y να έχει τέτοια κλίμακα που να επιτρέπει την ευκρινή απεικόνιση του φάσματος.

γ) Να θεωρήσετε ότι έχετε διάλυμα β -καροτένιου συγκέντρωσης $(AM) \times 10^{-8} \text{ M}$ σε εξάνιο. Να αποδώσετε γραφικά το φάσμα διαπερατότητας, $T=T(\lambda/\text{nm})$. Οπτική διαδρομή κυψελίδας: 1 mm. AM = ο αριθμός μητρώου σας.

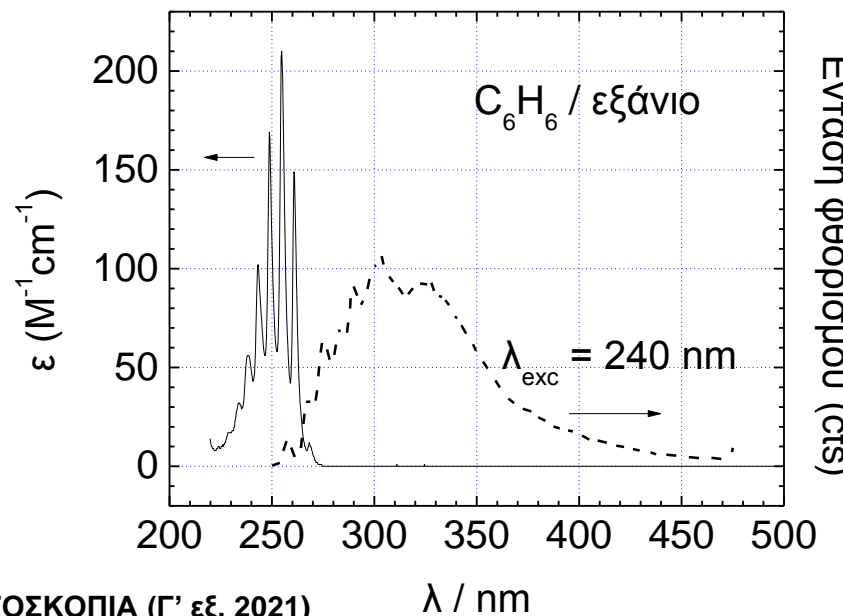
δ) Ποιά είναι η τιμή του ϵ για μονοχρωματική ακτινοβολία με ενέργεια φωτονίου 3 eV;



Νόμος Beer-Lambert



Σχ. 13.39 Το φάσμα οπτικής απορρόφησης της χρωστικής ροδαμίνης 6G και η περιοχή που χρησιμοποιείται για τη δράση λέιζερ.



Νόμος Beer-Lambert

Table 14.3 Absorption characteristics of some groups and molecules

Group	$\tilde{\nu}_{\max}/(10^4 \text{ cm}^{-1})$	λ_{\max}/nm	$\epsilon_{\max}/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
C=C ($\pi^* \leftarrow \pi$)	6.10	163	1.5×10^4
	5.73	174	5.5×10^3
C=O ($\pi^* \leftarrow n$)	3.7–3.5	270–290	10–20
–N=N–	2.9	350	15
	>3.9	<260	Strong
–NO ₂	3.6	280	10
	4.8	210	1.0×10^4
C ₆ H ₅ –	3.9	255	200
	5.0	200	6.3×10^3
	5.5	180	1.0×10^5
[Cu(OH ₂) ₆] ²⁺ (aq)	1.2	810	10
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ (aq)	1.7	600	50
H ₂ O ($\pi^* \leftarrow n$)	6.0	167	7.0×10^3



Πιθανότητα μετάβασης - Κανόνες επιλογής

(διπολική ροπή μετάβασης)

Κλασσική εικόνα αλληλεπίδρασης φωτός-ύλης

Η αλληλεπίδραση H/M πεδίου με ένα άτομο ή μόριο είναι εφικτό να οδηγήσει σε απορρόφηση ή εκπομπή φωτός συχνότητας ν , όταν κατά τη διάρκεια της διεργασίας στο άτομο ή μόριο υπάρχει ένα (μεταβατικό) ηλεκτρικό δίπολο που ταλαντώνεται στην ίδια συχνότητα [ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ]

Κβαντομηχανική θεώρηση αλληλεπίδρασης φωτός-ύλης

Διπολική ροπή μετάβασης από την κατάσταση ψ_1 στην ψ_2 .
$$\vec{\mu}_{12} = \int \psi_2^* \hat{\mu} \psi_1 d\tau$$

Γενικός κανόνας επιλογής :

επιτρεπτή μετάβαση απαιτεί : $\mu_{12} \neq 0$

$$B_{12} = \frac{|\vec{\mu}_{12}|^2}{6\epsilon_0 \hbar^2}$$

$$\hat{\mu} = \sum_i q_i \hat{r}_i$$

Ειδικοί κανόνες επιλογής :

επιτρεπτές μεταβάσεις συναρτήσκει μεταβολών των κβαντικών αριθμών

Παραδείγματα :

Ατομο H : $1s \rightarrow 2s$ (απαγορευμένη : $\mu_{2s1s} = 0, \Delta\ell = 0$) $1s \rightarrow 2p$ (επιτρεπτή : $\mu_{2s1p} \neq 0, \Delta\ell = +1$)

$O=C=O$: συμμ. έκταση (απαγορευμένη, $\Delta\mu = 0$), δόνηση κάμψης (επιτρεπτή, $\Delta\mu \neq 0$)



Διαπλάτωση φασματικών γραμμών

1. Φυσική διαπλάτωση

Κατά τη λύση της εξ. Schrodinger ενός χρονικά μεταβαλλόμενου συστήματος ο προσδιορισμός των ενεργειακών του επιπέδων εμπεριέχει πεπερασμένη αβεβαιότητα :

$$\delta E \approx \frac{\hbar}{\tau}$$

$$\tau \propto \frac{1}{A_{21}} \propto \nu^{-3}$$

Για πρακτικούς υπολογισμούς :

$$\delta \tilde{\nu} \approx \frac{5,31 \text{ cm}^{-1}}{\tau (\text{ps})}$$

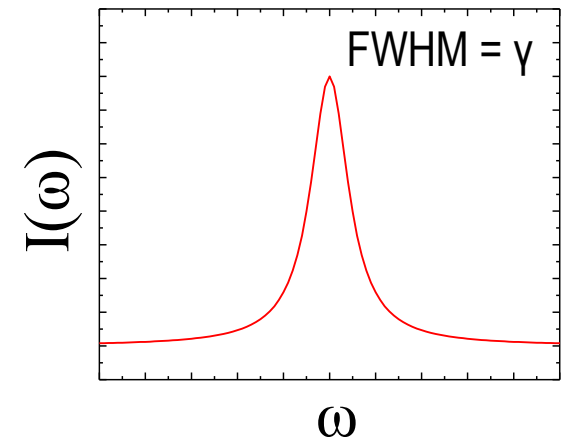
Η μορφή φυσικώς διαπλατυσμένης φασματικής γραμμής περιγράφεται από τη συνάρτηση **Lorentz**

$$I(\omega) = I_0 \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad \delta\omega = \gamma = \frac{1}{\tau}$$

Να προσδιορίσετε το ολοκλήρωμα : $\int_0^{\infty} I(\omega) d\omega$

Να εκφράσετε τη σχέση $I(\omega)$ ως $I(\nu)$ και $I(\lambda)$

Να προσδιορίσετε το φασματικό εύρος (FWHM) για τα $I(\omega)$ ως $I(\nu)$ και $I(\lambda)$



Διαπλάτυνση φασματικών γραμμών

2. Μετατόπιση Doppler

Αν το σώμα που εκπέμπει κινείται σε σχέση με τον ανιχνευτή, τότε εξαιτίας του φαινομένου Doppler, η παρατηρούμενη συχνότητα ακτινοβολίας ν εμφανίζεται μετατοπισμένη σε σχέση με την αληθή ν_0 . (Doppler shift)

$$\nu = \nu_0 \sqrt{\frac{1 \pm (v/c)}{1 \mp (v/c)}}$$

Σημαντική εφαρμογή στην Αστροφυσική – μέτρηση ταχύτητας άστρων.

Παράδειγμα (ER-example problem 22.8)

Η εκπομπή από ατομικό υδρογόνο (γραμμή Lyman στα 121 nm) προερχόμενη από άστρο (quasar) καταγράφεται στα 445,1 nm.

Η παρατηρούμενη μετατόπιση Doppler υποδεικνύει ότι το άστρο απομακρύνεται από τη γή με ταχύτητα $u=2,582 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$.

Αν $u \ll c$ τότε αποδεικνύεται ότι :

$$\nu \approx \nu_0 \frac{1}{1 \pm (v/c)}$$


Διαπλάτωση φασματικών γραμμών

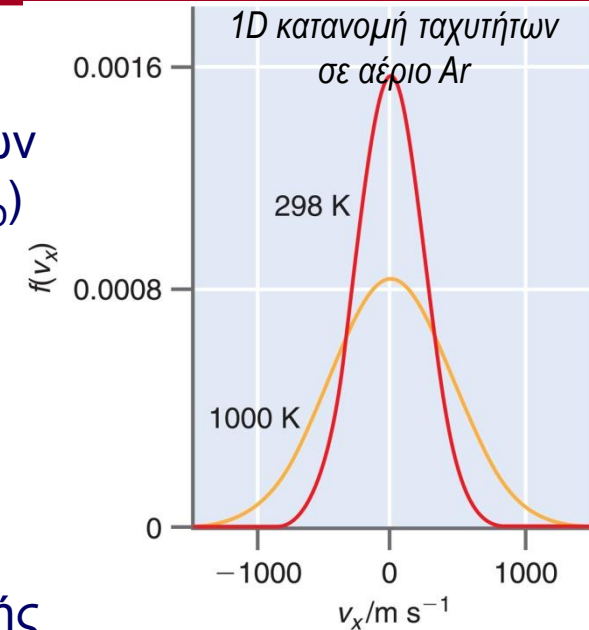
3. Διαπλάτωση Doppler

Η κατανομή ταχυτήτων (κατά Maxwell) των ατόμων ή μορίων σε σχέση με τον ανιχνευτή οδηγεί σε διαπλάτωση $\delta\nu_D$, ($\delta\omega_D$) που οφείλεται στο φαινόμενο Doppler.

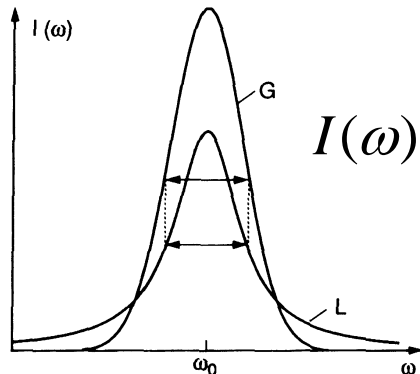
Κατανομή ταχυτήτων ιδανικού αερίου προς δεδομένη διεύθυνση (π.χ. : x)

$$f(\vec{v}_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp(-m v_x^2 / 2k_B T)$$

Η μορφή κατά Doppler διαπλατυσμένης φασματικής γραμμής περιγράφεται από συνάρτηση **Gauss**



© 2010 Pearson Education, Inc.



$$I(\omega) = I_o \exp\left(-\frac{mc^2(\omega - \omega_o)^2}{2k_B T \omega_o^2} \right)$$

Διαπλάτωση Doppler :

$$\delta\omega_D = \frac{2\omega_o}{c} \sqrt{\frac{2k_B T \ln 2}{m}}$$

Για πρακτικούς υπολογισμούς :

$$\delta\nu_D = 7,16 \times 10^{-7} \nu_o \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ (Hz)}$$



Καμπύλες Lorentz και
Gauss ίδιου εύρους

Διαπλάτυνση φασματικών γραμμών

4. Διαπλάτυνση λόγω κρούσεων

Κρούσεις μεταξύ ατόμων ή μορίων συχνά οδηγούν σε αποδιέγερση μειώνοντας το χρόνο ζωής μίας διεγερμένης κατάστασης.

Αυτό έχει ως συνέπεια διαπλάτυνση πέραν της φυσικής, η οποία ονομάζεται διαπλάτυνση λόγω κρούσεων (collisional broadening) και εξαρτάται από την πίεση του αερίου.

$$\Delta E_c \approx \frac{\hbar}{\tau_c}$$

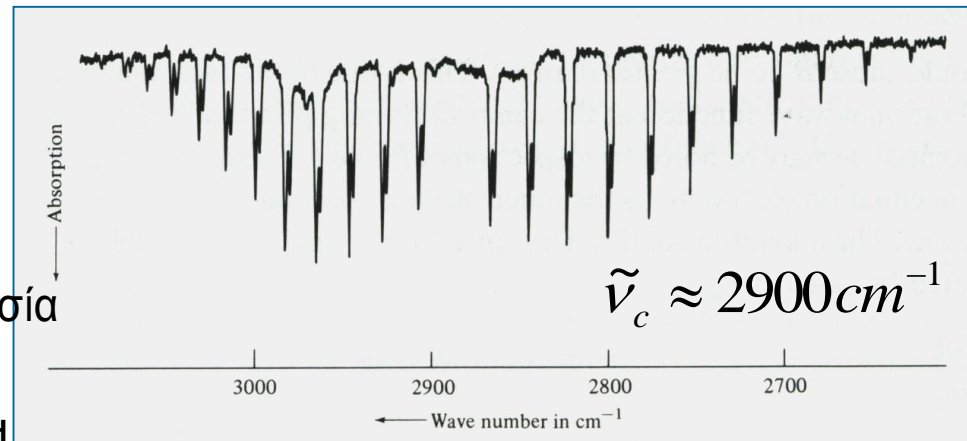
Συχνότητα κρούσεων σε ιδανικό αέριο

$$z (s^{-1}) = \frac{\sqrt{2} \sigma \bar{v} P}{k_B T} \quad \tau_c = \frac{1}{z} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Η μορφή της φασματικής γραμμής περιγράφεται από συνάρτηση Lorentz με : $\gamma' = \gamma_{\text{αυθόρμητη}} + \gamma_c$

$$I(\omega) = I_o \frac{\gamma'}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_o)^2 + (\gamma'/2)^2}$$

Να συγκρίνετε τη διαπλάτυνση Doppler και κρούσεων στο φάσμα IR αερίου HCl σε θερμοκρασία $T=100$ K και πίεση $P=0.1$ atm, $\sigma_{\text{HCl}}=0.5$ nm²



Πληθυσμιακή κατανομή κατά Boltzmann

Η κατανομή Boltzmann περιγράφει την πληθυσμιακή κατάληψη ενεργειακών επιπέδων σε σύστημα σωματιδίων, που ευρίσκονται σε θερμική ισορροπία, ως συνάρτηση της ενέργειας των επιπέδων ($E_1, E_2, \dots, E_i, \dots$) και της θερμοκρασίας, T .

Η κατανομή στα διάφορα ενεργειακά επίπεδα υπαγορεύεται από την αρχή της μέγιστης εντροπίας.

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{Z(T)}$$

g_i : εκφυλισμός ενεργειακού επιπέδου

Ο παρονομαστής του κλάσματος ονομάζεται **συνάρτηση επιμερισμού (Z)** του συστήματος και περικλείει την ΠΛΗΡΗ στατιστική πληροφορία για το σύστημα.

Ο λόγος πληθυσμών μεταξύ δύο επιπέδων, i και j , δίνεται από τη σχέση :

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-\frac{(E_i - E_j)}{k_B T}} = \frac{g_i}{g_j} e^{-\frac{\Delta E_{i\xi}}{k_B T}}$$


Πληθυσμιακή κατανομή κατά Boltzmann

T_1 ? T_2

k_B : σταθερά Boltzmann

$$k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \quad (0.69500 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$(k_B \times N_A \rightarrow R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

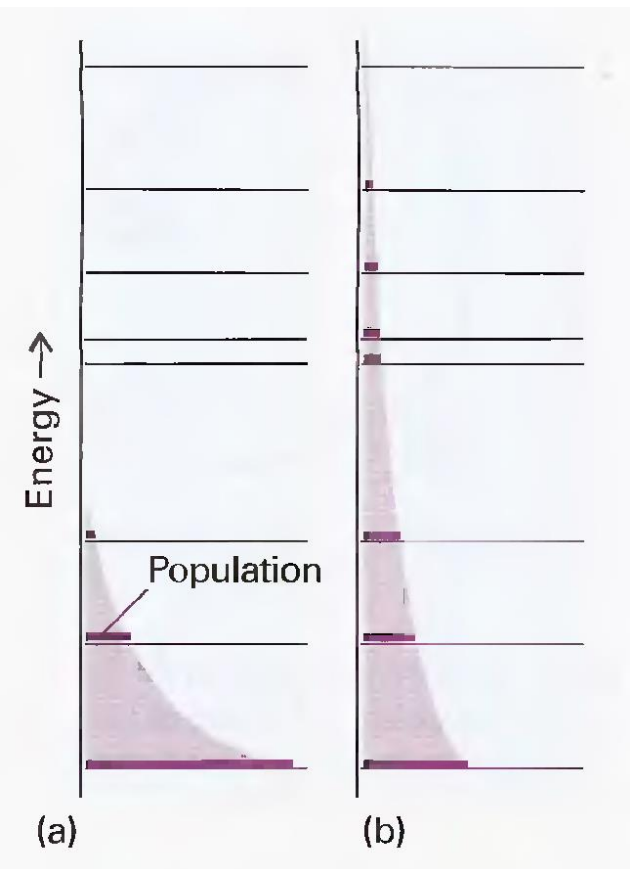
ΑΣΚΗΣΗ

Να προσδιορίσετε τους σχετικούς πληθυσμούς των επιπέδων 3P_2 , 3P_1 και 3P_0 για το άτομο του άνθρακα

(C : $1s^2 2s^2 2p^2$) και του πυριτίου (Si : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$) σε θερμοκρασία 200, 1000 και 5000 K. Η τιμή ενέργειας των επιπέδων δίδεται στο σχετικό ιστότοπο του NIST. (ER-P21.28)

Χρήσιμη συντόμευση όταν εκφράζουμε ενέργεια σε cm^{-1} :

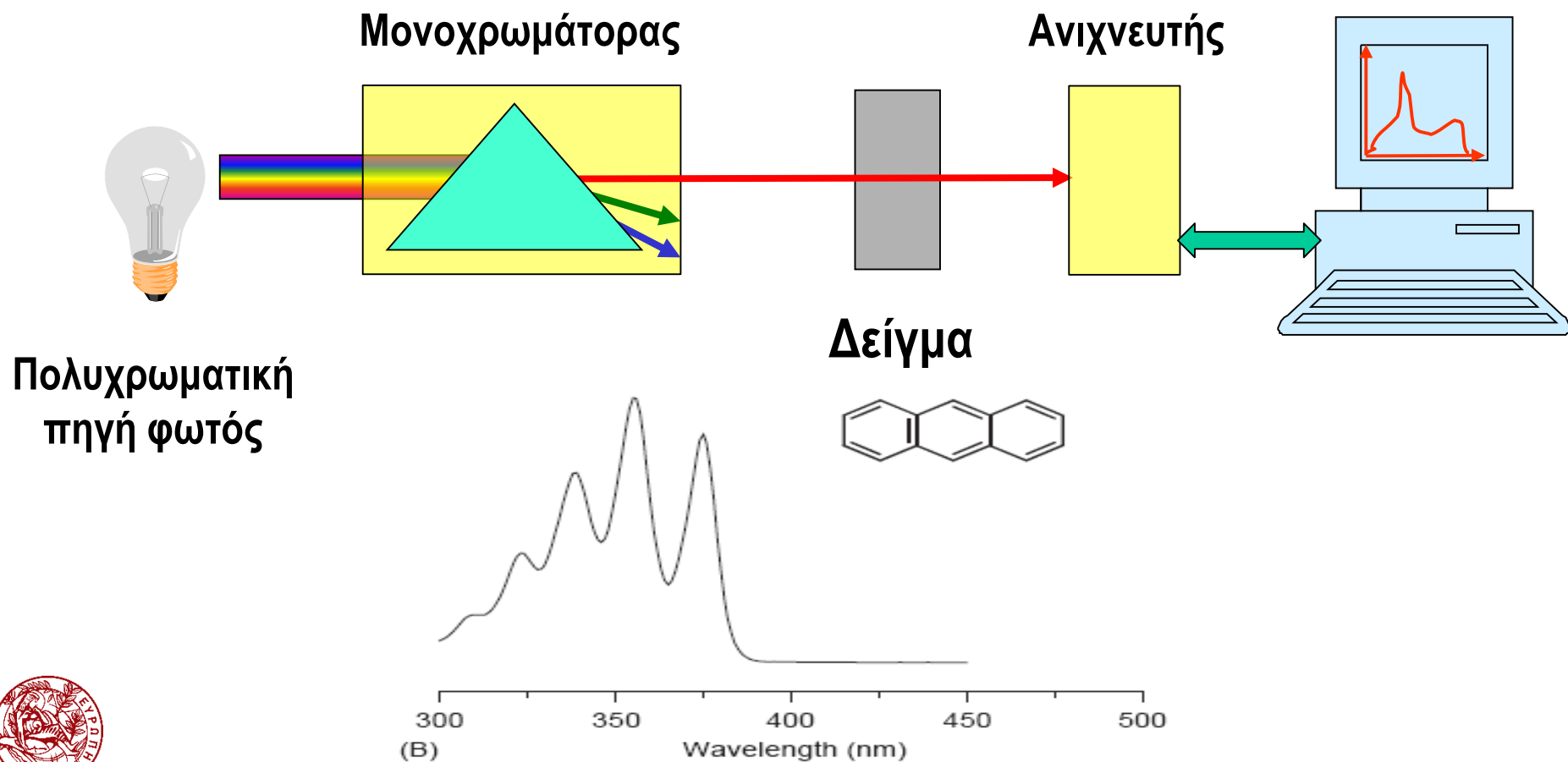
$$k_B = 0,69500 \text{ cm}^{-1}/\text{K}.$$



http://en.wikipedia.org/wiki/Maxwell%E2%80%93Boltzmann_distribution

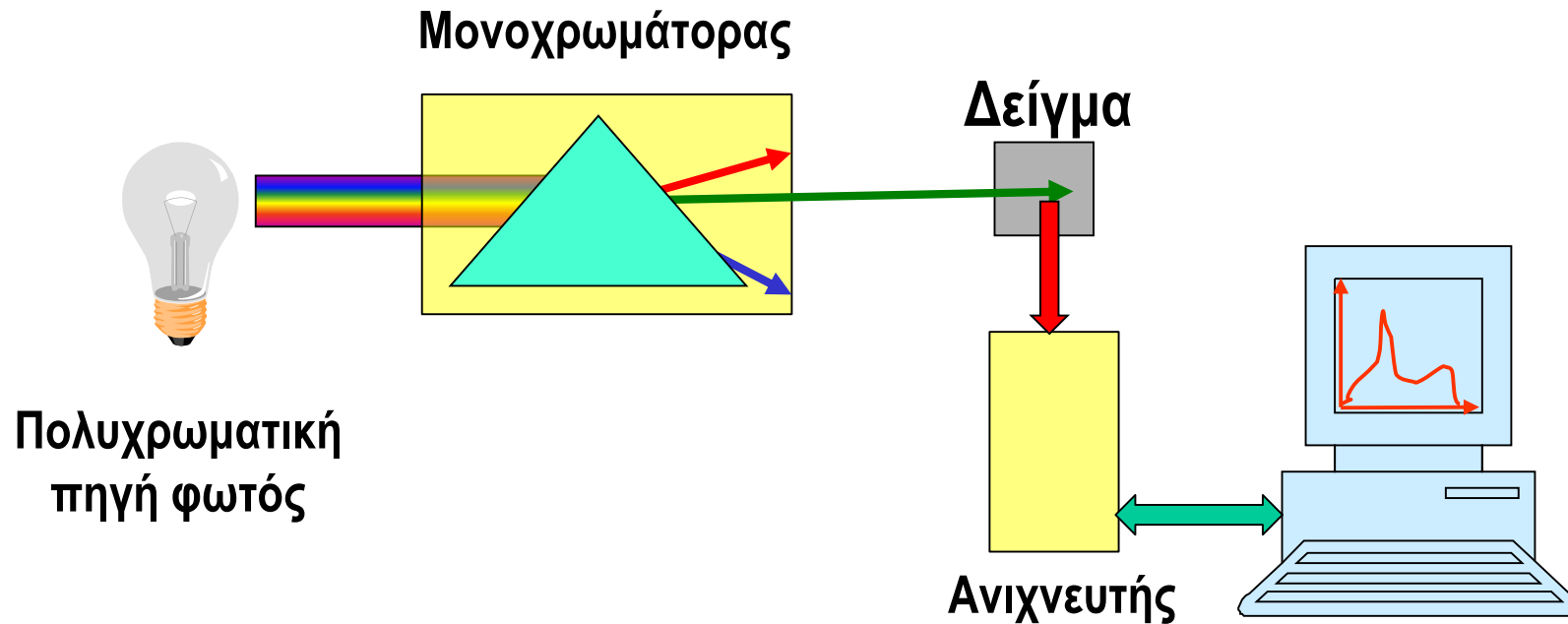
Οργανολογία φασματοσκοπίας

Καταγραφή του φάσματος απορρόφησης διαλύματος χρωμοφόρου



Οργανολογία φασματοσκοπίας

Καταγραφή του φάσματος εκπομπής φθορισμού διαλύματος χρωμοφόρου



Φασματοφωτόμετρο φθορισμού

Φασματοσκοπία εκπομπής φθορισμού

Σταθερό λ_{exc} – Σάρωση λ_{em}

Φασματοσκοπία διέγερσης φθορισμού

Παρατήρηση εκπομπής σε σταθερό λ_{em} – Σάρωση λ_{exc}

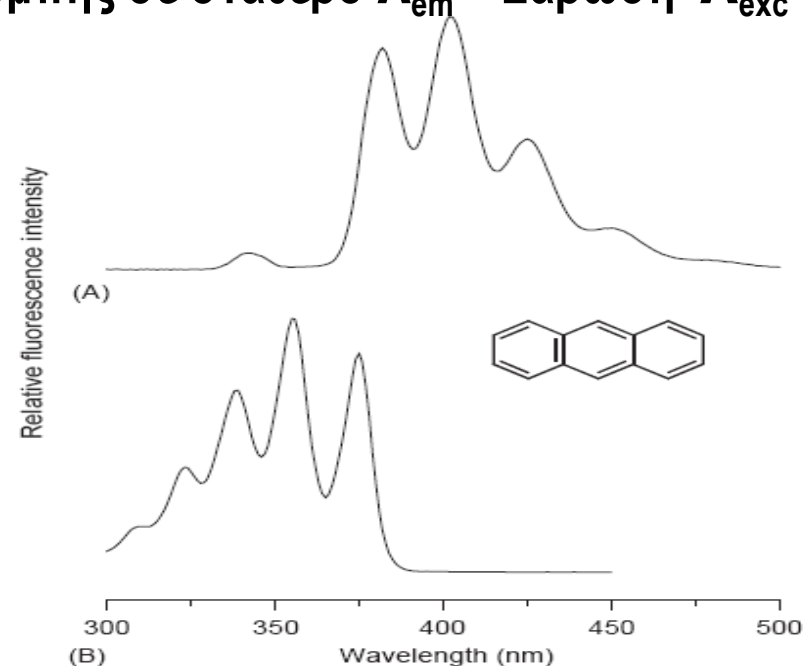
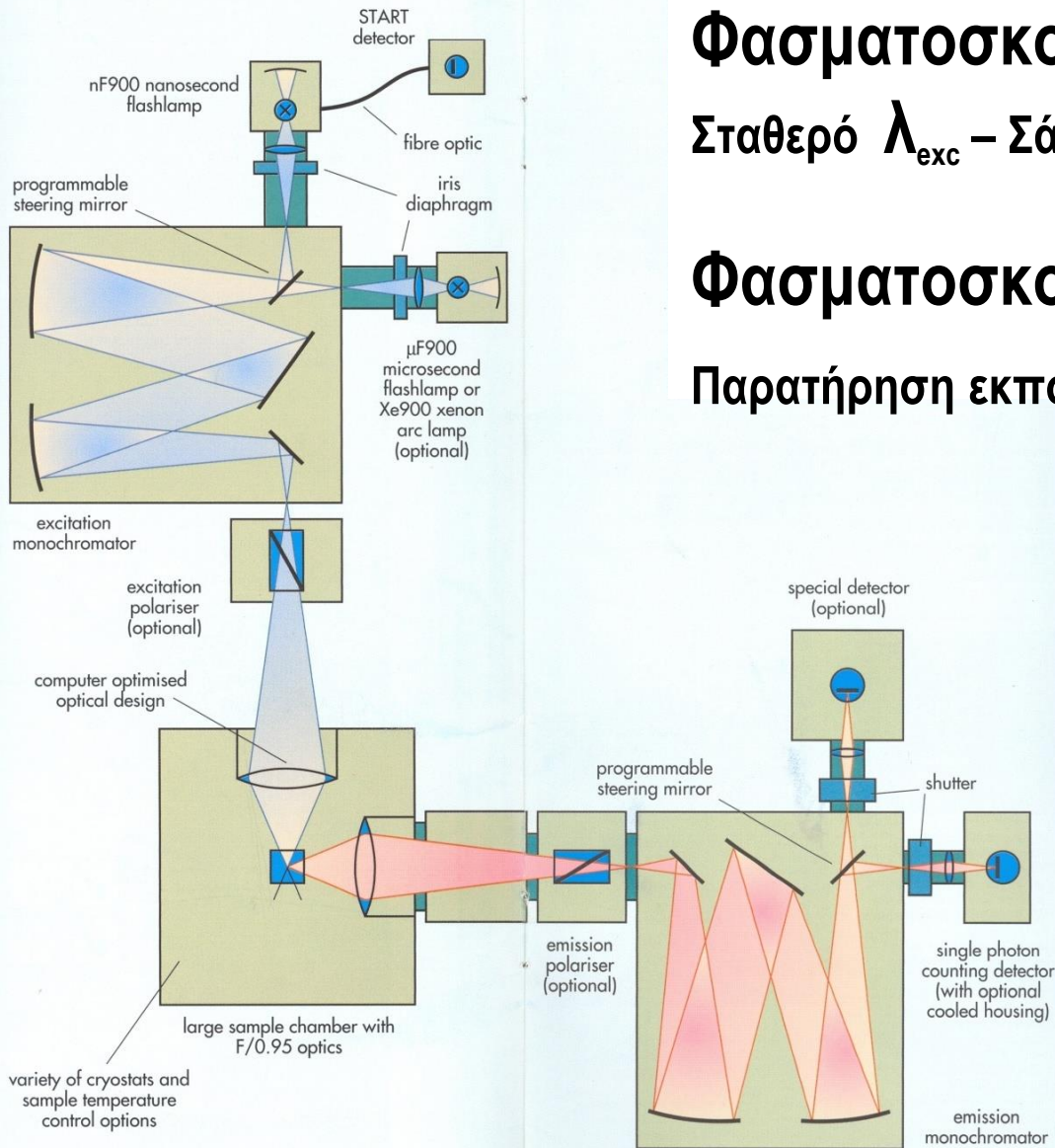
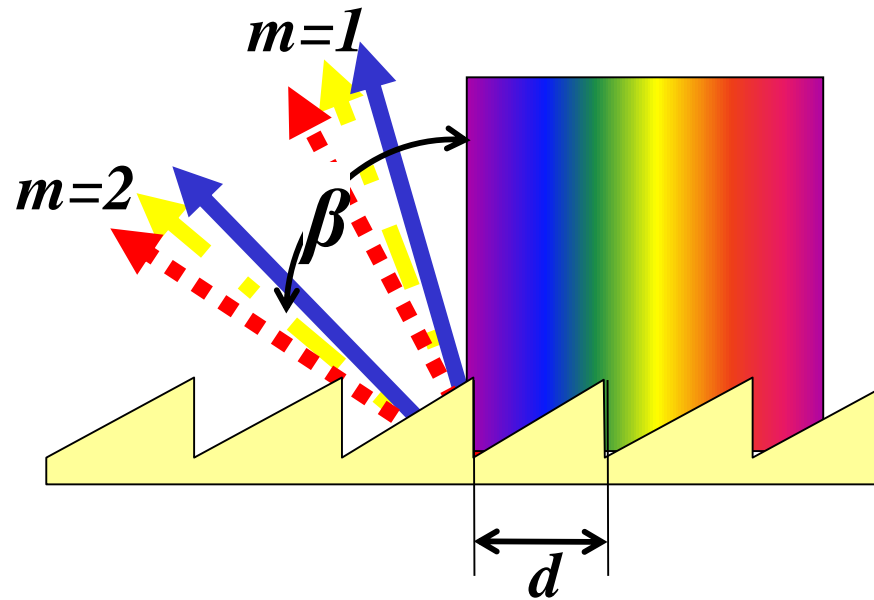


Figure 4 Fluorescence spectra of anthracene ($1 \mu\text{g ml}^{-1}$) in ethanol. The emission spectrum (A) was obtained with $\lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$ and the excitation spectrum (B) was obtained with $\lambda_{em} = 379 \text{ nm}$.

Φράγμα περίθλασης



$$m\lambda = d [\sin \alpha \pm \sin \beta] \xrightarrow{\alpha=0^\circ} \sin \beta = \frac{m\lambda}{d}, \quad m = 1, 2, \dots$$



Φυσικές σταθερές

Quantity	Symbol	Value	Power of ten	Units
Speed of light	c	2.997 925 58*	10^8	m s^{-1}
Elementary charge	e	1.602 176	10^{-19}	C
Faraday constant	$F = N_A e$	9.648 53	10^4	C mol^{-1}
Boltzmann constant	k	1.380 65	10^{-23}	J K^{-1}
Gas constant	$R = N_A k$	8.314 47		$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
		8.314 47	10^{-2}	$\text{L bar K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
		8.205 74	10^{-2}	$\text{L atm K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
		6.236 37	10	$\text{L Torr K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Planck's constant	h	6.626 08	10^{-34}	J s
	$\hbar = h/2\pi$	1.054 57	10^{-34}	J s
Avogadro's constant	N_A	6.022 14	10^{23}	mol^{-1}
Atomic mass unit	u	1.660 54	10^{-27}	kg
Mass				
electron	m_e	9.109 38	10^{-31}	kg
proton	m_p	1.672 62	10^{-27}	kg
neutron	m_n	1.674 93	10^{-27}	kg
Vacuum permittivity	$\epsilon_0 = 1/c^2 \mu_0$	8.854 19	10^{-12}	$\text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}$
	$4\pi\epsilon_0$	1.112 65	10^{-10}	$\text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}$
Vacuum permeability	μ_0	4π	10^{-7}	$\text{J s}^2 \text{C}^{-2} \text{m}^{-1} (= \text{T}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^3)$
Magneton				
Bohr	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	9.274 01	10^{-24}	J T^{-1}
nuclear	$\mu_N = e\hbar/2m_p$	5.050 78	10^{-27}	J T^{-1}
g value	g_e	2.002 32		
Bohr radius	$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	5.291 77	10^{-11}	m
Fine-structure constant	$\alpha = \mu_0 e^2 c/2h$	7.297 35	10^{-3}	
	α^{-1}	1.370 36	10^2	
Second radiation constant	$c_2 = hc/k$	1.438 78	10^{-2}	m K
Stefan-Boltzmann constant	$\sigma = 2\pi^5 k^4/15h^3 c^2$	5.670 51	10^{-8}	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$
Rydberg constant	$R = m_e e^4/8h^3 c \epsilon_0^2$	1.097 37	10^5	cm^{-1}
Standard acceleration of free fall	g	9.806 65*		m s^{-2}
Gravitational constant	G	6.673	10^{-11}	$\text{N m}^2 \text{kg}^{-2}$



Μέσες τιμές ενθαλπίας χημικών δεσμών

Table 11.3b Mean bond enthalpies, $\Delta H^\circ(\text{A—B})/(\text{kJ mol}^{-1})$

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P	Si
H	436										
C	412	348(i) 612(ii) 838(iii) 518(a)									
N	388	305(i) 613(ii) 890(iii)	163(i) 409(ii) 946(iii)								
O	463	360(i) 743(ii)	157	146(i) 497(ii)							
F	565	484	270	185	155						
Cl	431	338	200	203	254	242					
Br	366	276				219	193				
I	299	238				210	178	151			
S	338	259			496	250	212		264		
P	322									201	
Si	318		374	466							226

(i) Single bond, (ii) double bond, (iii) triple bond, (a) aromatic.

Data: HCP and L. Pauling, *The nature of the chemical bond*. Cornell University Press (1960).

P.W. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*



Μετατροπές μονάδων, χρήσιμοι υπολογισμοί

1 eV	$1.602\ 18 \times 10^{-19}$ J	Σε θερμοκρασία $T = 298.15$ K
	96.485 kJ mol ⁻¹	
	8065.5 cm ⁻¹	$k_B T = 25,693$ meV
1 cal	4.184* J	
1 atm	101.325* kPa	$k_B T = 207,226$ cm ⁻¹
	760* Torr	$k_B \rightarrow 0,69503$ cm ⁻¹ /K
1 cm ⁻¹	1.9864×10^{-23} J	
1 D	$3.335\ 64 \times 10^{-30}$ C m	($k_B = 1.38065 \times 10^{-23}$ JK ⁻¹)
1 Å	10^{-10} m*	
1 T	10^4 G*	
1 L atm =	101.325 J*	
$\theta/^\circ\text{C} =$	$T/\text{K} - 273.15^*$	(* <i>Exact values</i>)

P.W. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*

