

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (ΧΗΜ-048)

ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

1. Εισαγωγικά στοιχεία φασματοσκοπίας

23.09.2024

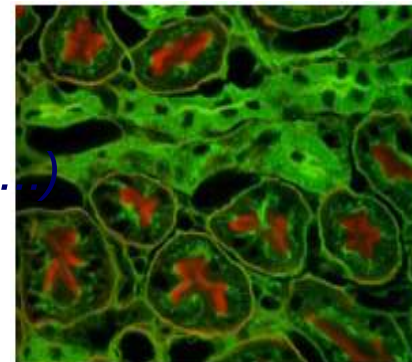
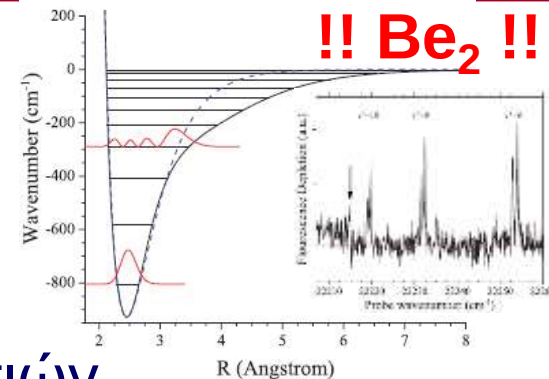


ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)

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 ιών του αναπνευστικού

Clinical Spectroscopy 5 (2023) 100025

Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Clinical Spectroscopy

journal homepage: www.sciencedirect.com/journal/clinical-spectroscopy

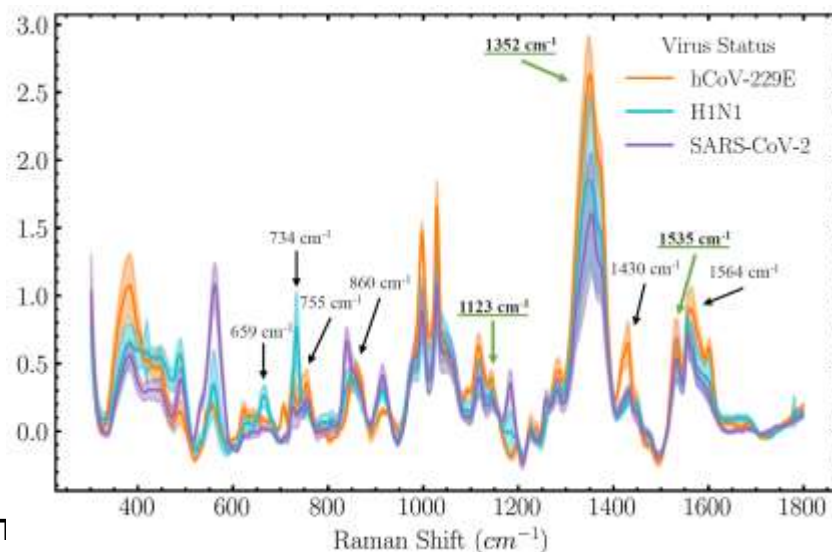


Detection of several respiratory viruses with Surface-Enhanced Raman Spectroscopy coupled with Artificial Intelligence

Delphine Garsuault^{a,*}, Sanaa El Messaoudi^a, Mookkan Prabakaran^b, Ian Cheong^b,
Anthony Boulanger^a, Marion Schmitt-Boulanger^{a,*}

^a GreenTropism, Paris 75008, France

^b Temasek Life Sciences Laboratory, National University of Singapore, Singapore 119077, Singapore



Ανίχνευση SARS-CoV-2

scientific reports

Sci Rep. 2022 Mar 8;12(1):3775.
doi: 10.1038/s41598-022-06632-7



OPEN

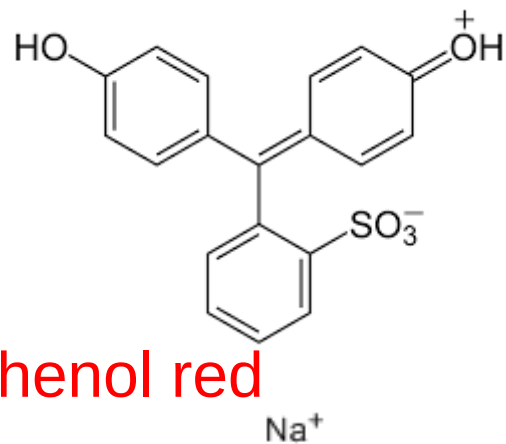
Portable real-time colorimetric LAMP-device for rapid quantitative detection of nucleic acids in crude samples

G. Papadakis^{1,2}, A. K. Pantazis^{1,2}, N. Fikas^{1,2}, S. Chatziioannidou^{1,2,3}, V. Tsiakalou¹, K. Michaelidou⁴, V. Pogka⁵, M. Megariti¹, M. Vardaki^{1,3}, K. Giarentis³, J. Heaney^{6,7}, E. Nastouli^{6,7}, T. Karamitros⁵, A. Mentis⁵, A. Zafiropoulos⁸, G. Sourvinos⁸, S. Agelaki^{3,9} & E. Gizeli^{1,3}

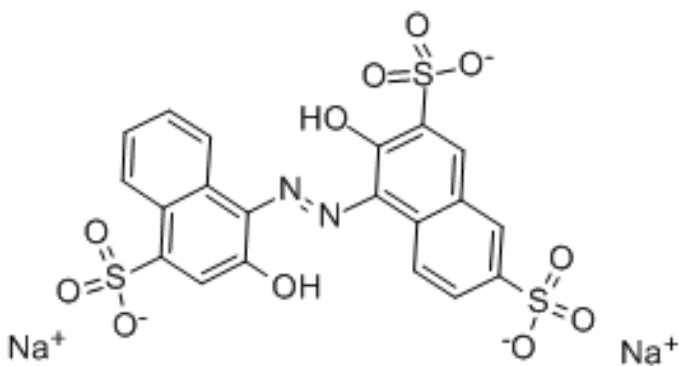
¹Institute of Molecular Biology and Biotechnology, Foundation for Research and Technology-Hellas, 100 N. Plastira Str., 70013 Heraklion, Greece. ²BIOPIX DNA TECHNOLOGY PC, Science and Technology Park of Crete, 100 N. Plastira Str., 70013 Heraklion, Greece. ³Department of Biology, University of Crete, 70013 Voutes, Heraklion, Greece. ⁴Laboratory of Translational Oncology, School of Medicine, University of Crete, 71500 Heraklion, Greece. ⁵National SARS-CoV-2 Reference Laboratory, Hellenic Pasteur Institute, 127 Vas. Sofias Ave., 11521 Athens, Greece. ⁶Advanced Pathogens Diagnostics Unit, University College London Hospitals NHS Trust, London WC1H 9AX, UK. ⁷UCL Great Ormond Street Institute of Child Health, London, UK. ⁸Laboratory of Clinical Virology, School of Medicine, University of Crete, 71500 Heraklion, Greece. ⁹Department of Medical Oncology, University General Hospital, 71110 Heraklion, Greece. email: gpapadakis@biopix-t.com; gizeli@imbb.forth.gr



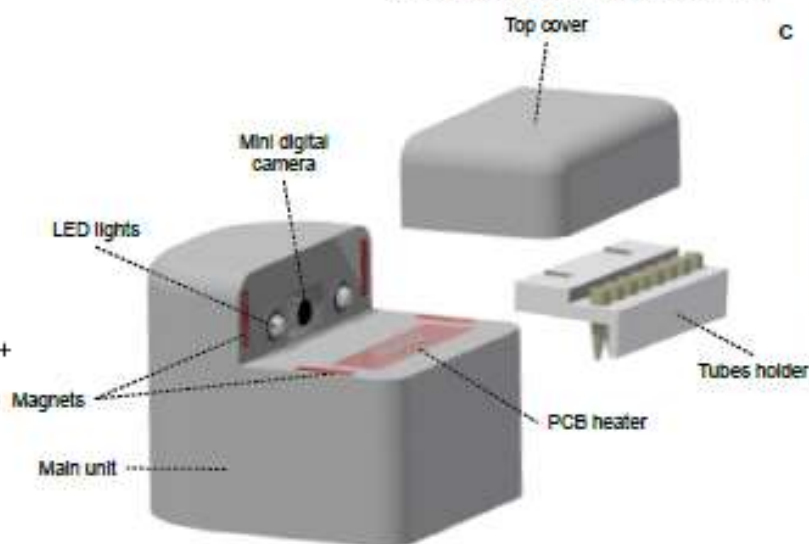
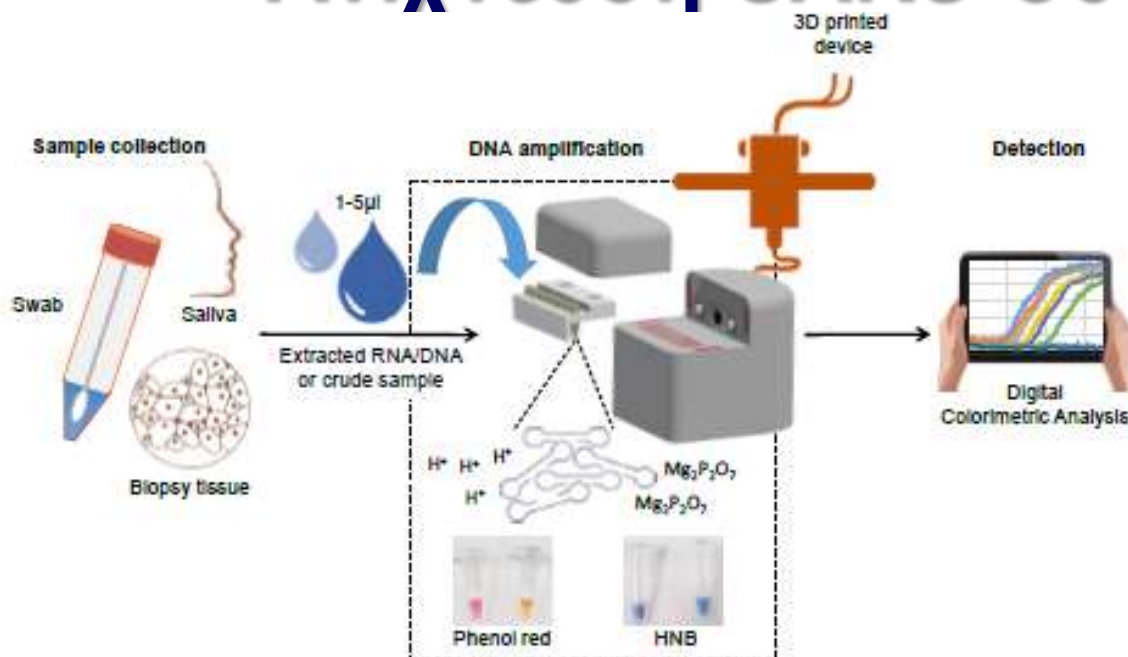
Ανίχνευση SARS-CoV-2



Phenol red



Hydroxynaphthol blue

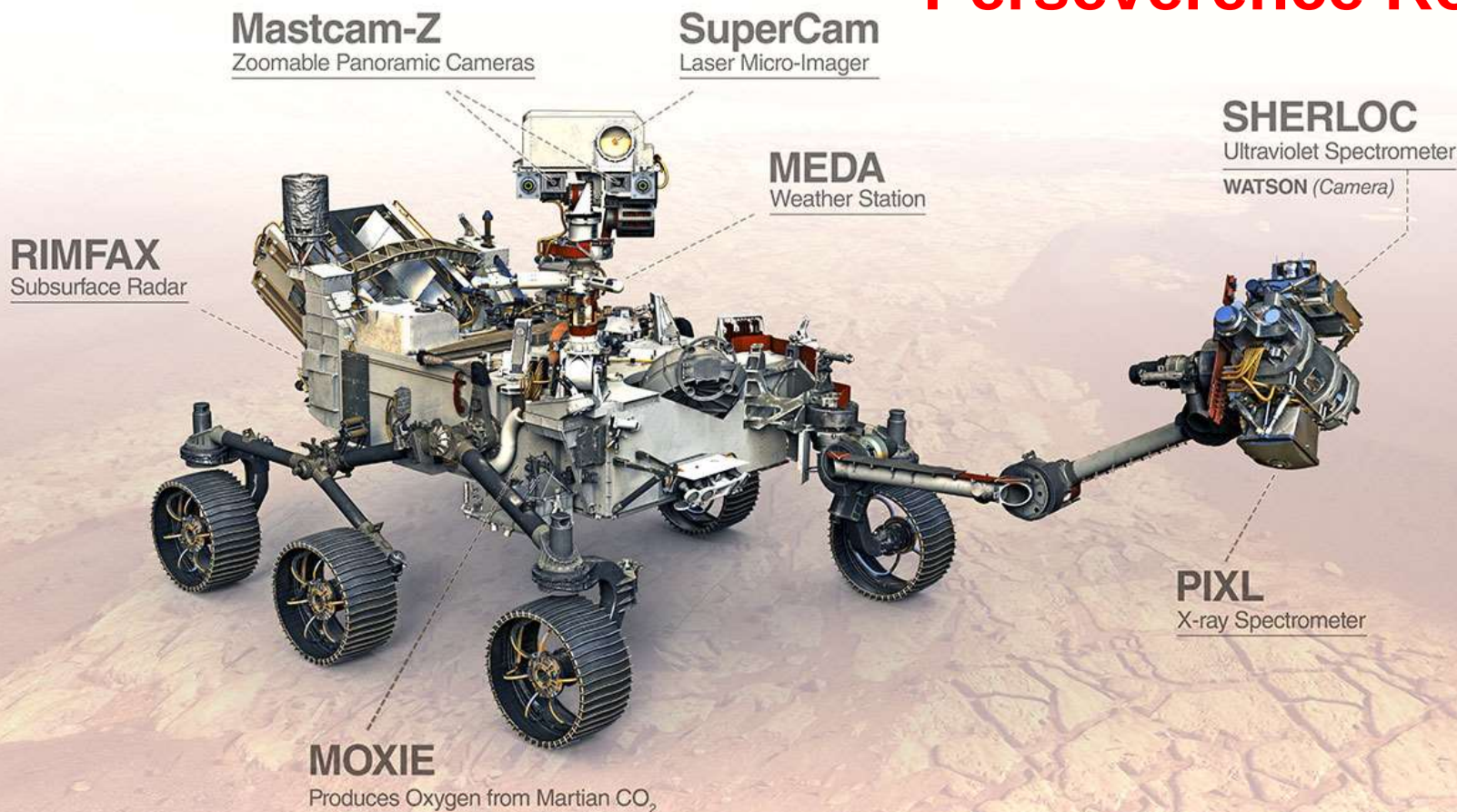


Dimensions: 11x10x10 cm - Weight: 370 g



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)

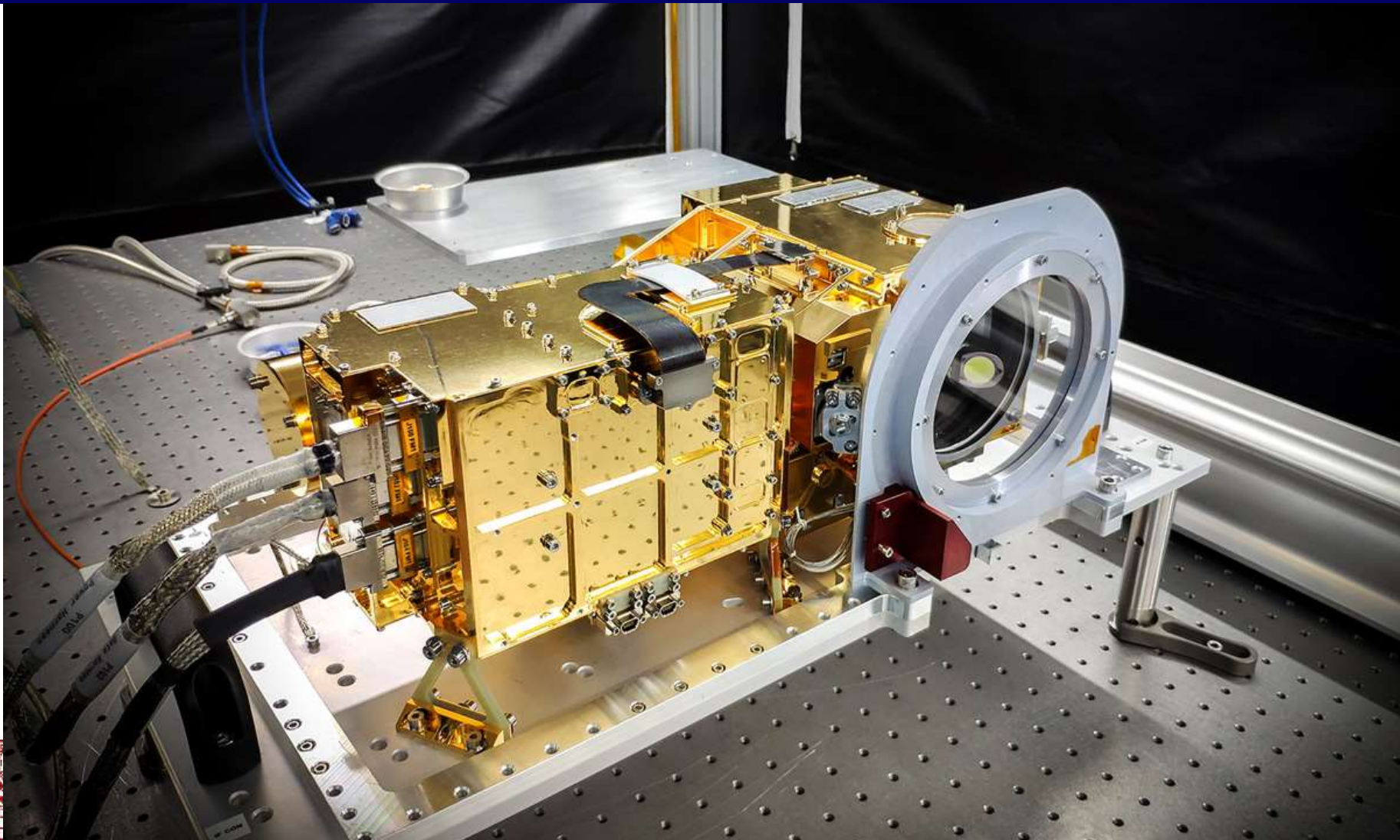
Imaging

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

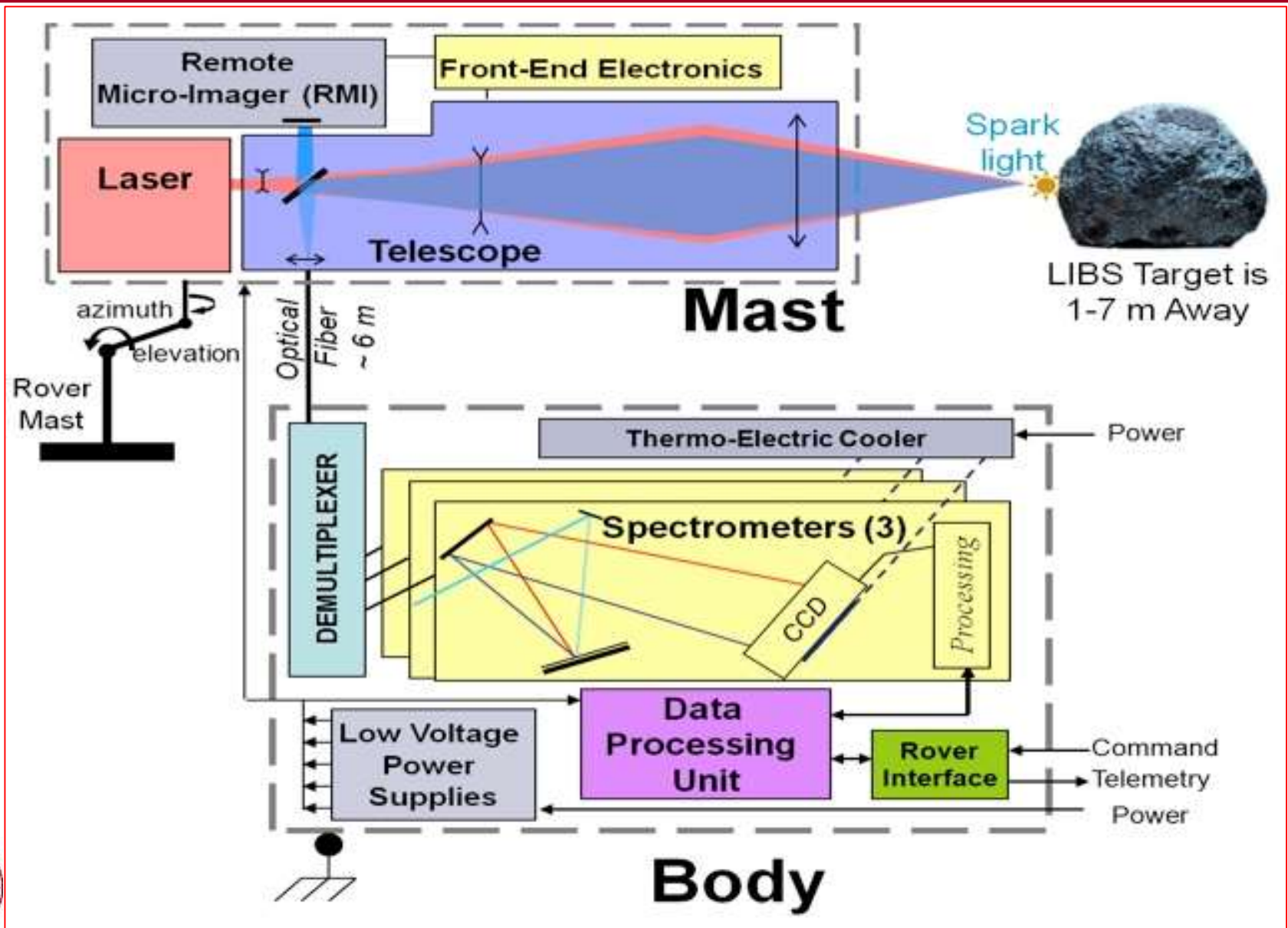


NASA's Mars Science Laboratory-2020

SuperCam



NASA's Mars Science Laboratory-2020



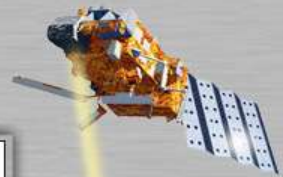
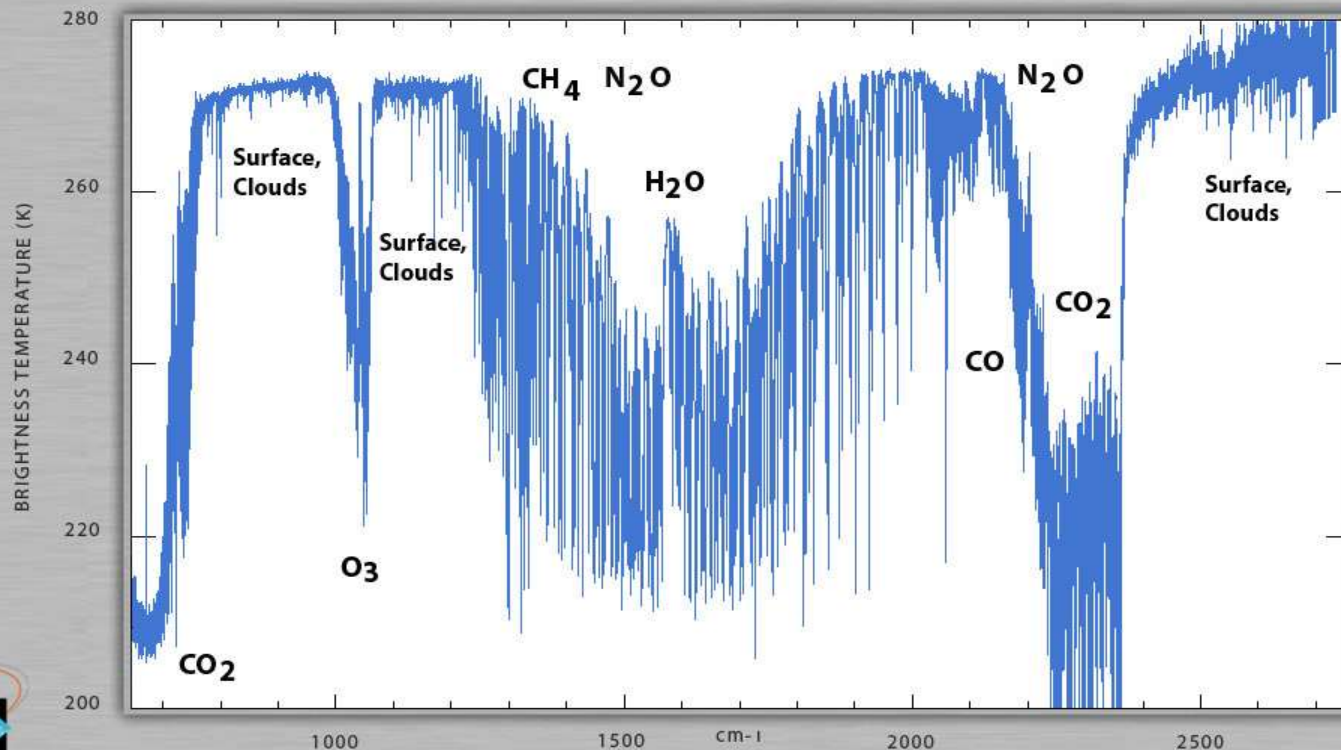
EUMETSAT - IASI

Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI)

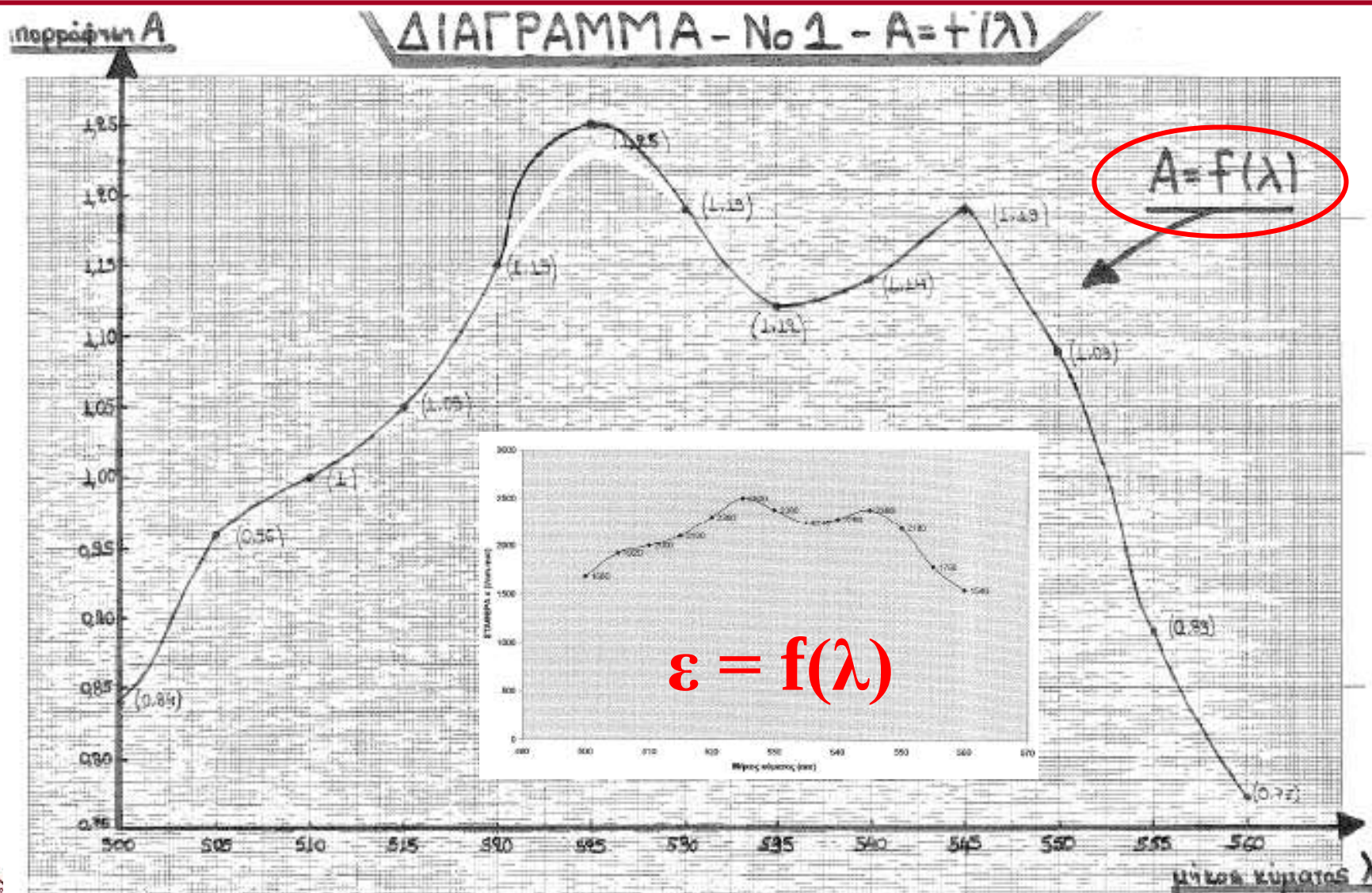
Μέσω καταγραφής φασμάτων εκπομπής στο υπέρυθρο εξάγει προφίλ (1 km) θερμοκρασίας (1 K) και υγρασίας στην ατμόσφαιρα



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



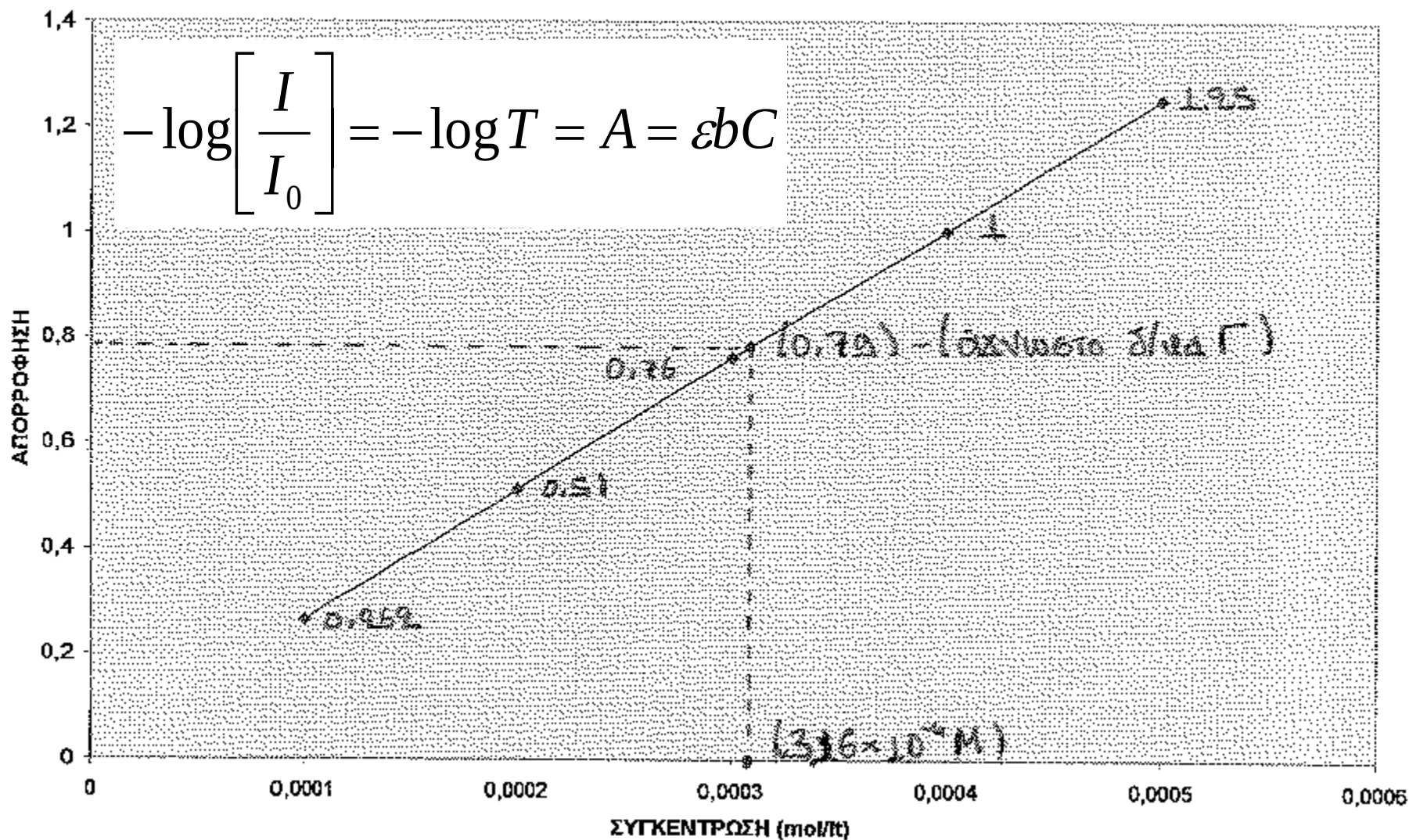
Απο το Εργαστήριο Γενικής Χημείας



Διαγράμμα Νο 1 = Δ/μλ KMnO_4 $C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (πρώτου) - $A = f(\lambda)$

Νόμος Beer-Lambert

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



Βραβείο Nobel στη Χημεία, 2023



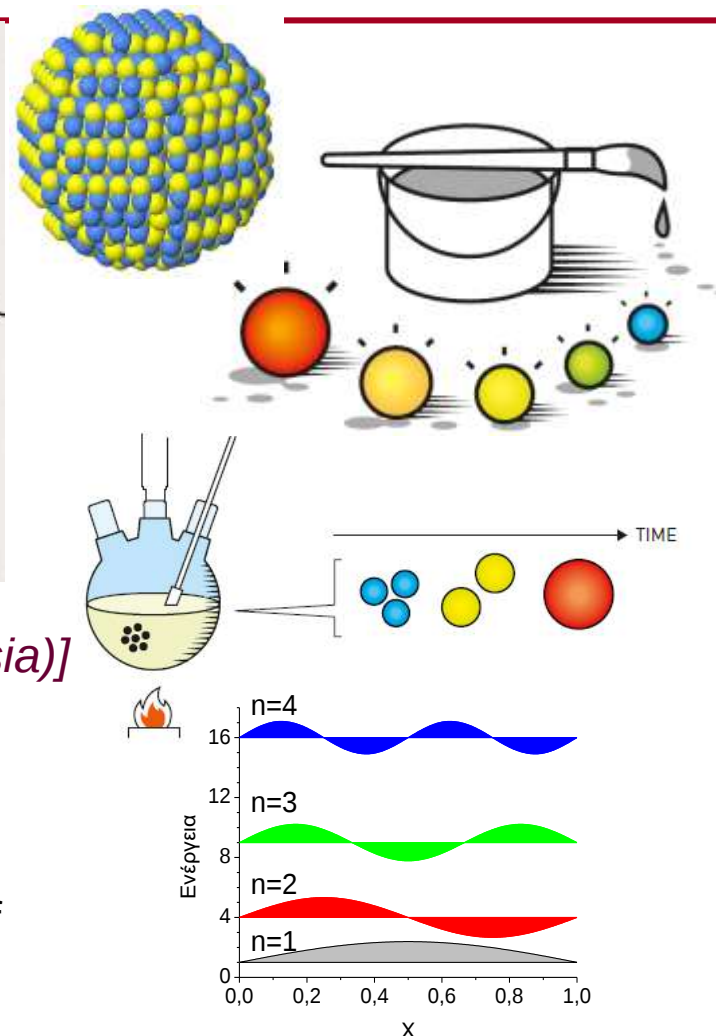
MIT (USA)



Columbia U. (USA)
[AT&T Bell Labs]



NT Inc. (USA)
[Vavilov I.O. (Russia)]



The Nobel Prize in Chemistry 2023 was awarded jointly to Moungi G. Bawendi, Louis E. Brus and Alexei I. Ekimov "for the discovery and development of quantum dots".

The three Nobel Laureates are recognized for the discovery and synthesis of nanometer-sized semiconductor crystals, the properties of which are determined by quantum size effects. Referred to as quantum dots, such nanoparticles are so small that their physical size determines the quantum mechanical states of the material's charge carriers.



Βραβείο Nobel στη Φυσική, 2023



The Nobel Prize in Physics 2023 was awarded jointly to Anne L'Huillier, Pierre Agostini and Ferenc Krausz "for **experimental methods that generate attosecond pulses of light for the study of electron dynamics in matter**".

The three Nobel Laureates in Physics 2023 are being recognized for their experiments, which have given humanity **new tools for exploring the world of electrons inside atoms and molecules**. They have demonstrated a way to create extremely short pulses of light that can be used to **measure the rapid processes in which electrons move or change energy**.

The world of electrons is explored with the shortest of light pulses

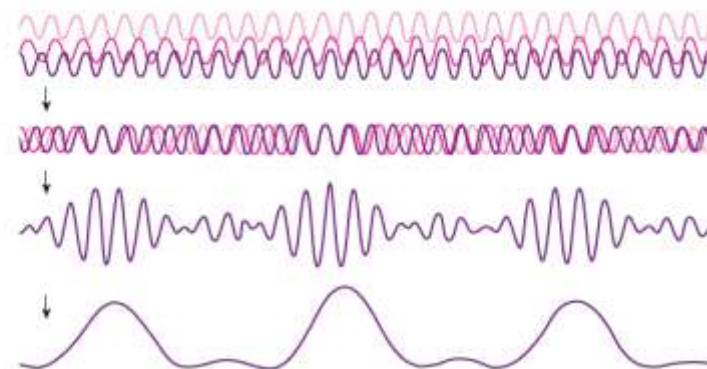
When laser light is transmitted through a gas, ultraviolet overtones arise from the atoms in the gas. In the right conditions, these overtones may be in phase. When their cycles coincide, concentrated attosecond pulses are formed.

$$1 \text{ as} = 1 \times 10^{-18} \text{ s}$$

OVERTONES ARE SUPERIMPOSED

REINFORCE OR CANCEL EACH OTHER

ATTOSECOND PULSES



Η «κίνηση» των ηλεκτρονίων είναι πολύ γρήγορη οπότε η ακριβής παρατήρησή της απαιτεί πολύ βραχείς παλμούς.

Observation of Attosecond Light Localization in Higher Order Harmonic Generation

N. A. Papadogiannis, B. Witzel, C. Kalpouzos, and D. Charalambidis*

Foundation for Research and Technology-Hellas, Institute of Electronic Structure & Laser, Laser and Applications Division,
P.O. Box 1527, 711 10 Heraklion, Crete, Greece
(Received 22 March 1999)

The superposition of selected higher order harmonics and continuous background, produced in Ar gas through two time delayed 60 fs pulses at 800 nm, is measured as a function of their delay time. An isolated less than 100 as sharp feature, indicative for pulse production in the attosecond regime, followed by a subfemtosecond beating, indicative for the production of trains of sub-fs XUV pulses, is clearly observable in the resulting temporal trace. The trace Fourier transforms to a frequency spectrum composed of harmonics from the selected ensemble and a continuous background that correlates with the observed ultrashort feature. Numerical simulation spectra encompass similar temporal localization.

Βραβείο Nobel στη Φυσική, 2018

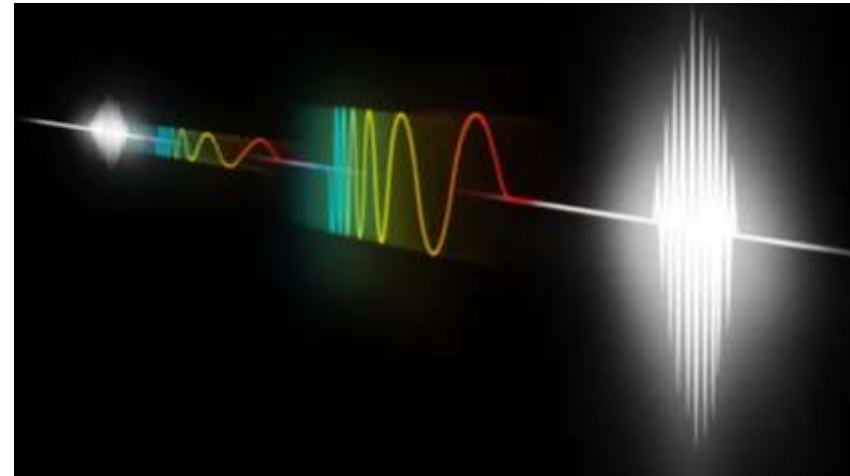
Tools made of light



Arthur Ashkin

Gérard Mourou
Donna Strickland

Όταν τα λέιζερ εξερευνούν
αντικείμενα νανοδιαστάσεων
και υπερταχείες διεργασίες

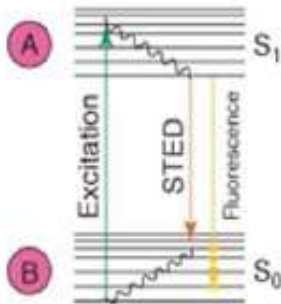


The Nobel Prize in Physics 2018 was awarded “for groundbreaking inventions in the field of laser physics” with one half to **Arthur Ashkin** “for the **optical tweezers** and their application to biological systems” and the other half jointly to **Gérard Mourou** and **Donna Strickland** “for their method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

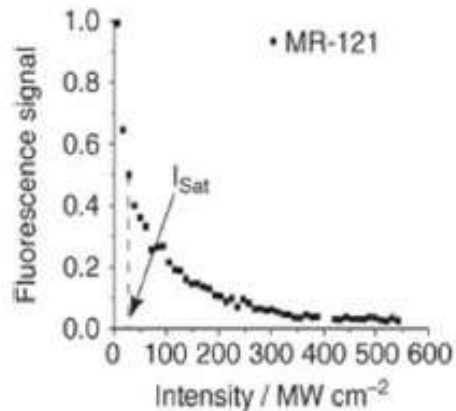
Their inventions have revolutionised laser physics. **Extremely small objects and incredibly rapid processes are now being seen in a new light.** Advanced precision instruments are opening up unexplored areas of research and a multitude of industrial and medical applications.

Super-resolved fluorescence microscopy

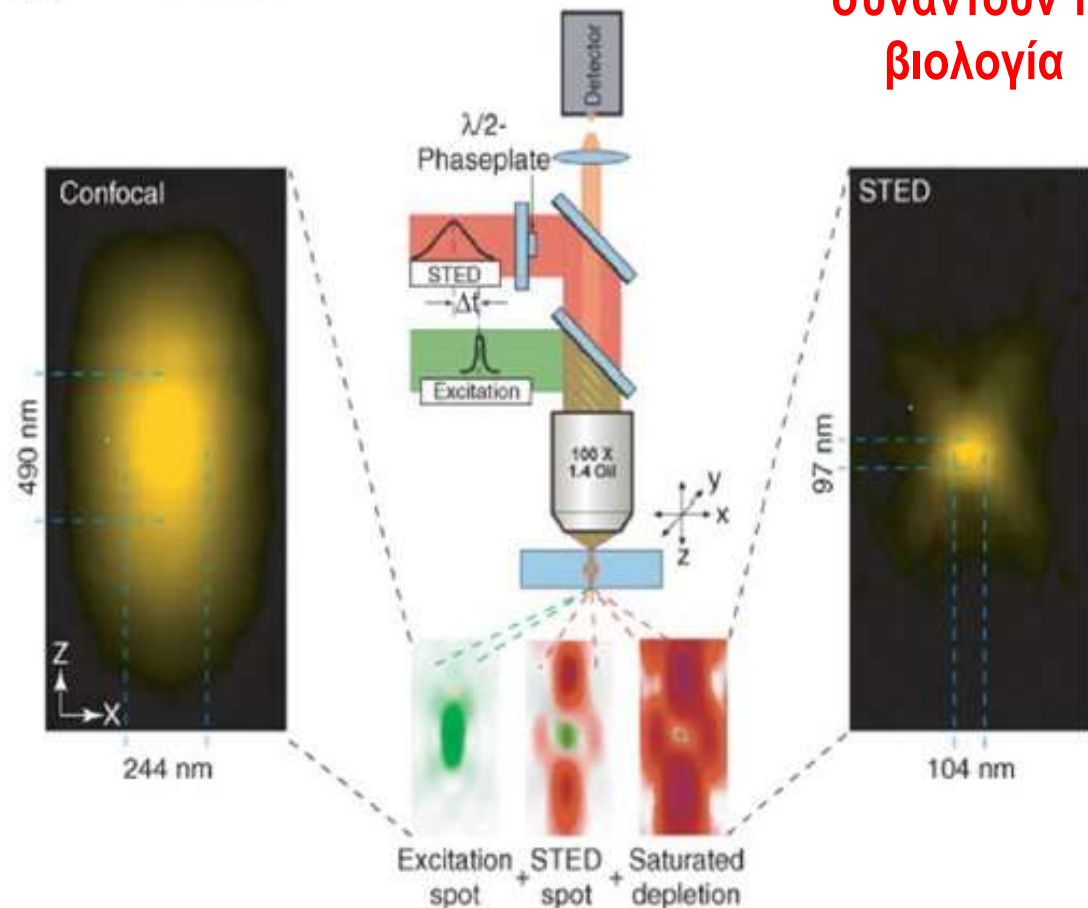
(a) STED principle



(b) Saturated depletion of state A



(c) STED microscope



Όταν τα λέιζερ και η
φασματοσκοπία
συναντούν τη
βιολογία

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 αντιστοίχων **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)

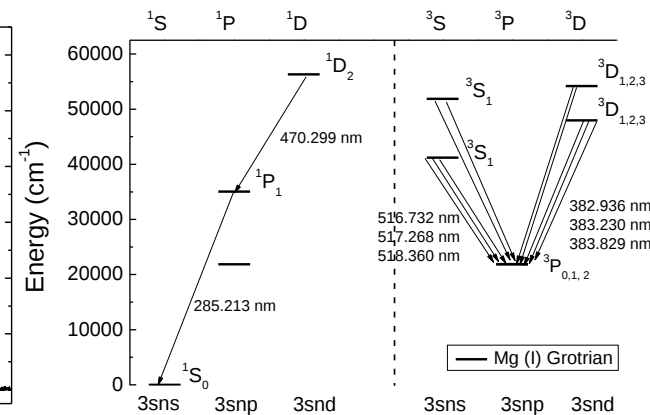
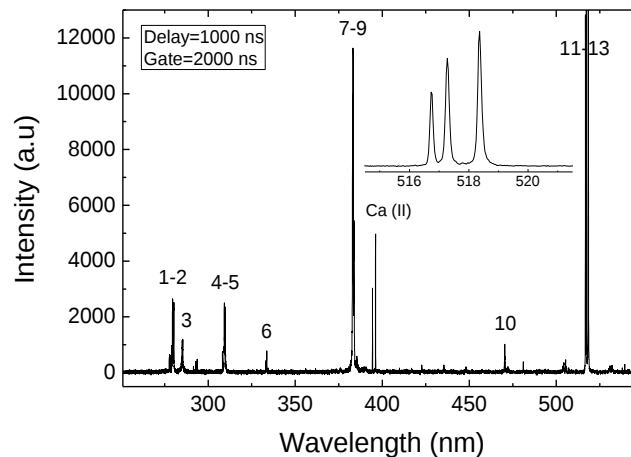
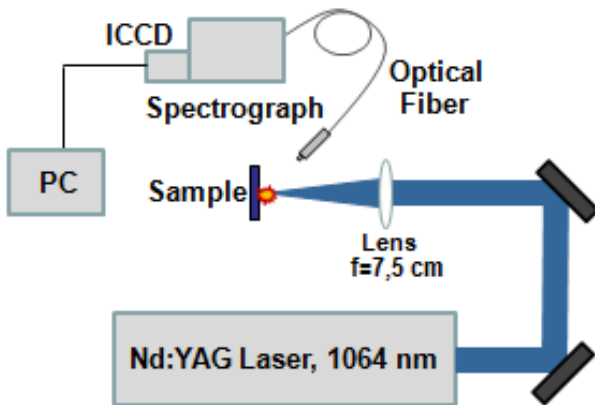
Περιγραφή μαθήματος

Προαπαιτούμενες γνώσεις υποβάθρου

Αρχές Χημείας (ΧΗΜ-043), Μαθηματικά Ι και ΙΙ (ΧΗΜ-011, -012), Φυσική Ι και ΙΙ (ΧΗΜ-013, -017)

Εργαστήριο

Διδάσκεται παράλληλα με το **Εργαστήριο Φυσικοχημείας-Ι** (ΧΗΜ-311) στο οποίο παρουσιάζονται σε εργαστηριακό επίπεδο **βασικές τεχνικές οπτικής και φασματοσκοπίας για τη μελέτη της ύλης.**



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.

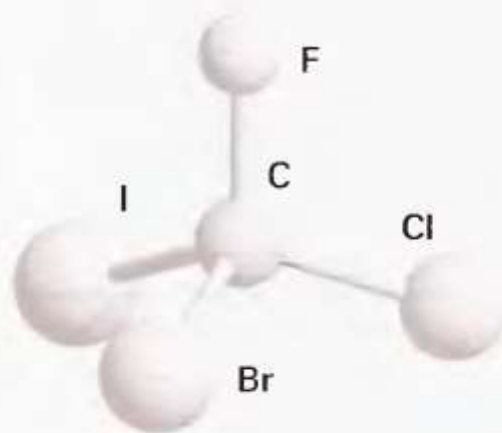
Ανάπτυξη ικανοτήτων (skills)

- 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

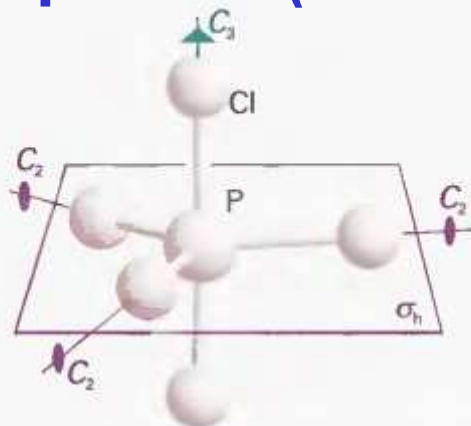


Φασματοσκοπία και Μοριακή Συμμετρία

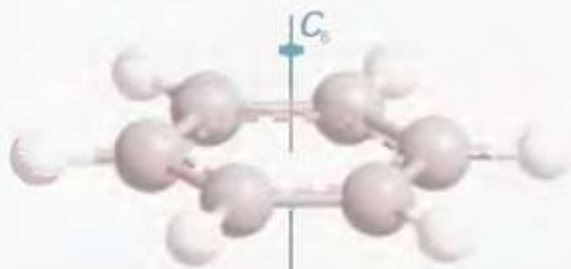
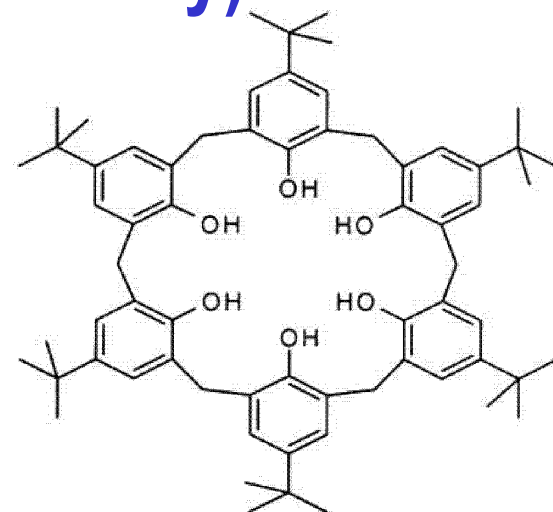
Θεωρία Ομάδων (Group Theory)



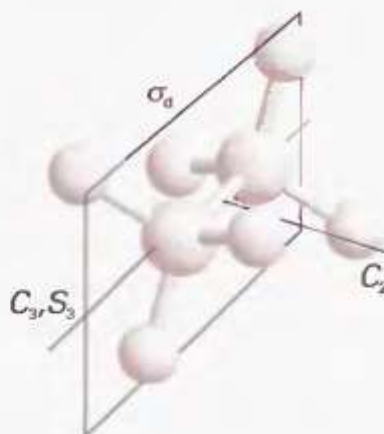
1 CBrClFI



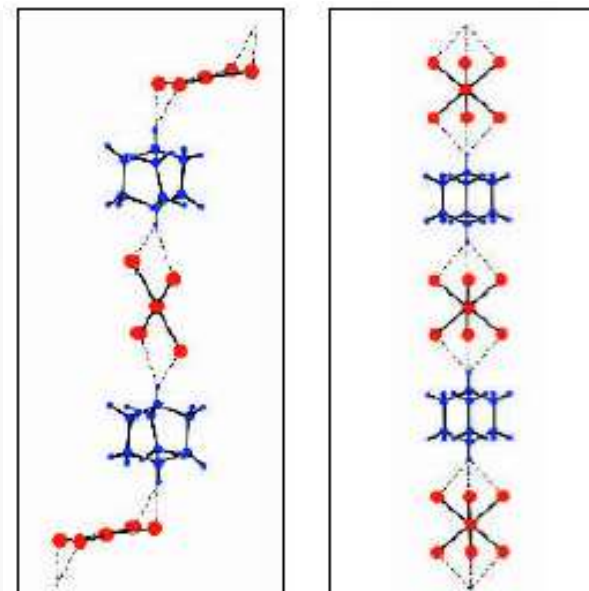
10 Phosphorus pentachloride, PCl₅ (D_{3h})

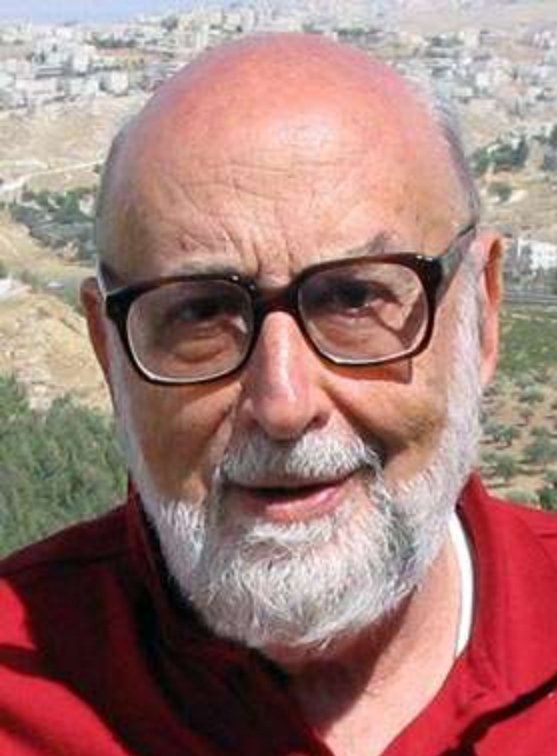


2 Benzene, C₆H₆



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)

ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Διδάσκων: Δημήτριος Άγγλος

τηλ.: 2810-545072, 391154

e-mail: anglos@uoc.gr

Διαλέξεις : Τρίτη, Πέμπτη 09:00-11:00

Φροντιστήρια Τετάρτη 17:00-18:00

Ώρες γραφείου : κατόπιν επικοινωνίας μέσω e-mail (Γ 214)

Open e-class : [http://www.chemistry.uoc.gr/eclass/courses/CHEM-UNDER123/](http://www.chemistry.uoc.gr/eclass/courses/CHEM-UNDER123/(ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ-I (ΧΗΜ-048)))
(ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ-I (ΧΗΜ-048))

Βιβλιογραφία

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

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

[CT] R. Chang, J.W. Thoman Jr, 'Φυσικοχημεία' (Εκδόσεις Π. Χ. Πασχαλίδης, Λευκωσία, 2021)

[TR] Σ. Τραχανάς, 'Κβαντομηχανική Ι' (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, J. Keeler 'Physical Chemistry' (Oxford Univ. Press, Oxford 2018))

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

[SI] Μ. Π. Σιγάλας, Ν. Δ. Χαριστός, Λ. Δ. Αντώνογλου, 'Μοριακή Συμμετρία και Θεωρία Ομάδων, Θεωρία και Εφαρμογές' (ΣΕΑΒ 2016), <https://www.openbook.gr/moriaki-symmetria-kai-thewria-omadwn/>



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

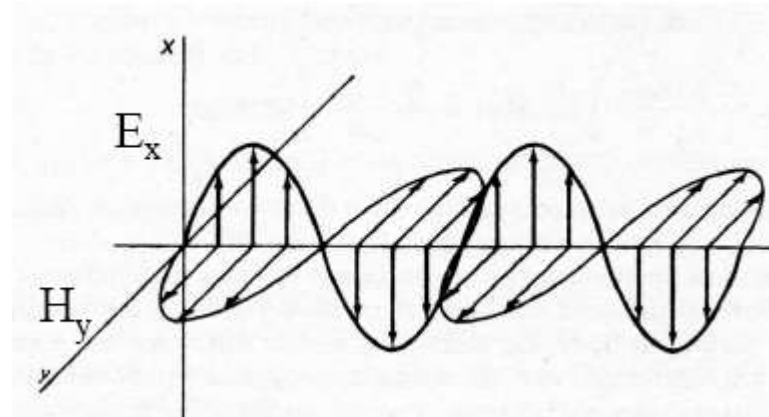
Βιβλιογραφία για μελέτη
ΑτΦΧ_Κεφ.11Α
ΑτΦΧ-2014_Κεφ.9,12,13
CT_Κεφ.11.1, 14.1
Ebbing-Gammon_Κεφ.7, 8
HB_Κεφ.2
Εργ. ΦΧ-I (Διαφάνειες)



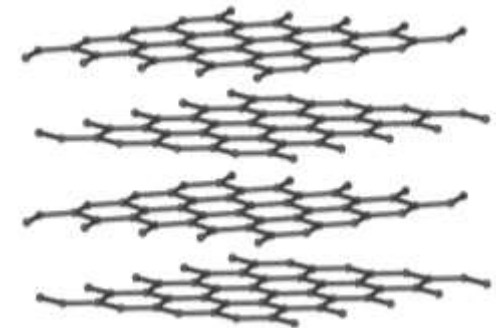
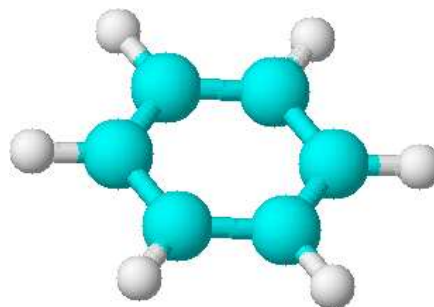
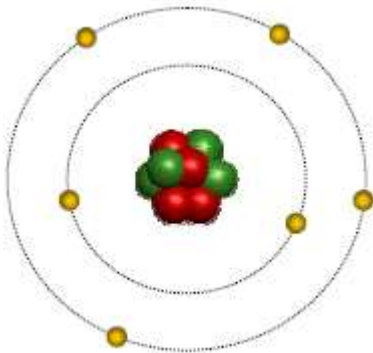
Τι είναι φάσμα ?

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

- Φως (Η/Μ κύμα)

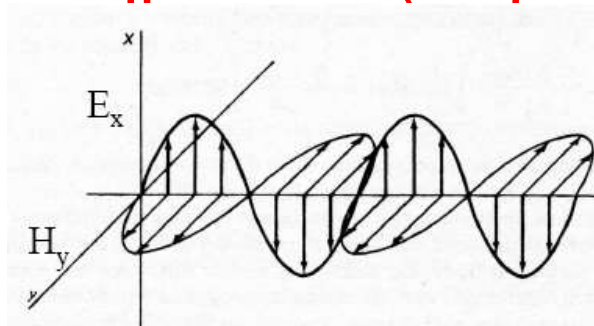


- Ύλη (Άτομα, μόρια, υλικά)



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)

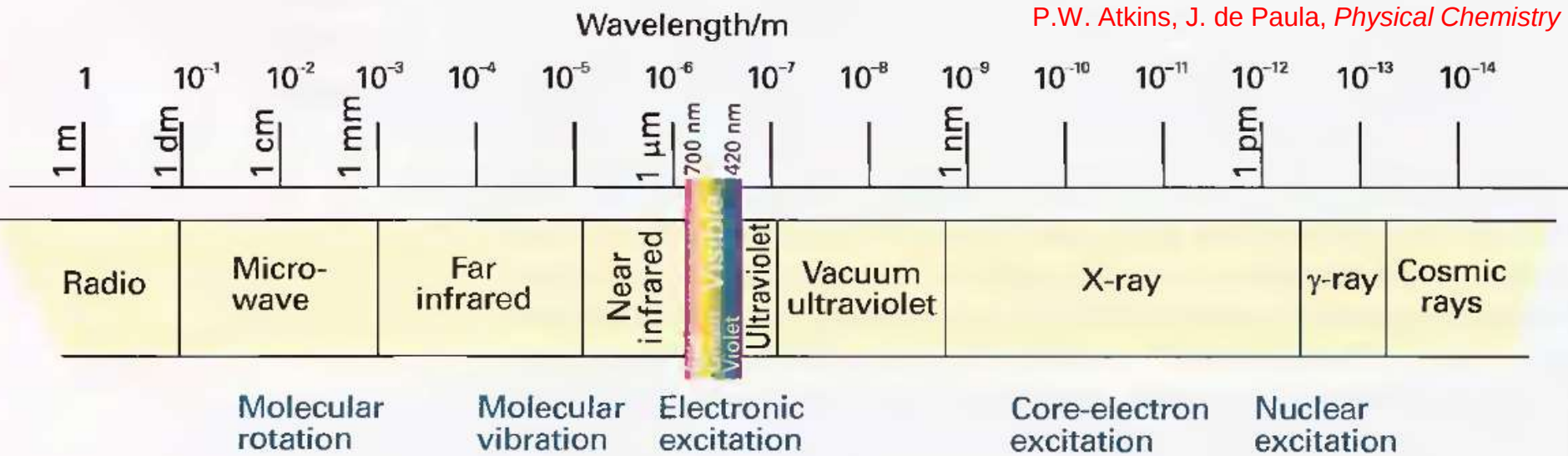
Σχέση Planck



Φως = Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία / φωτόνια

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

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



ΑΣΚΗΣΗ

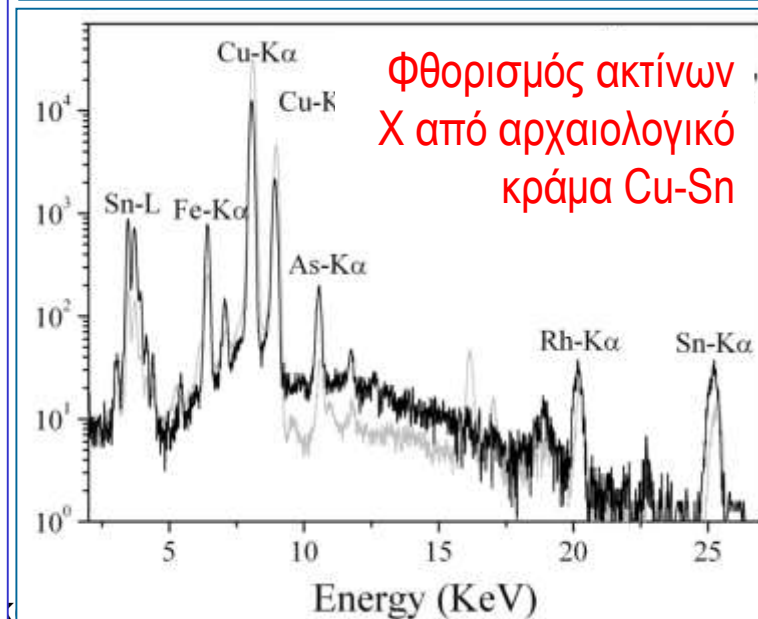
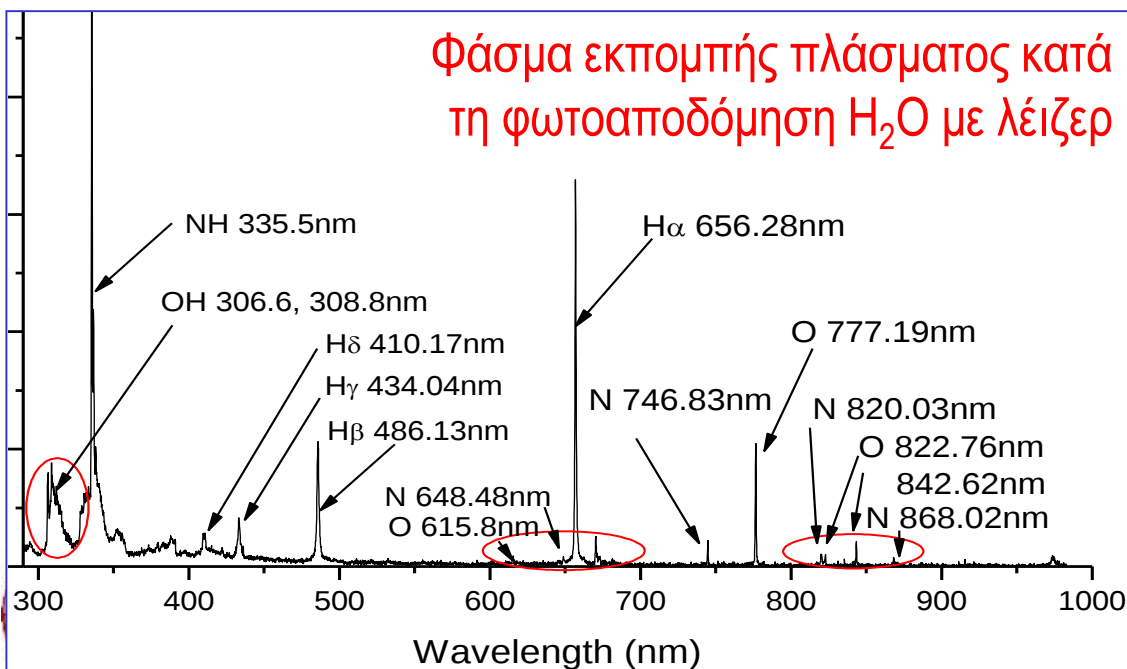
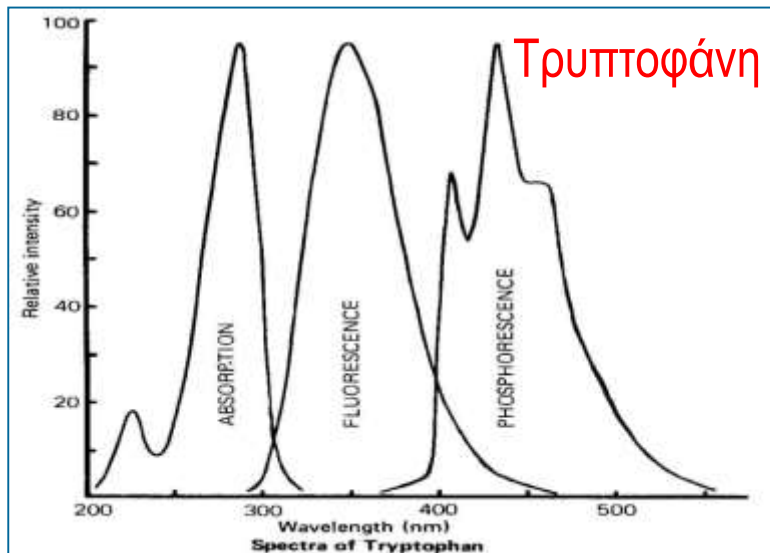
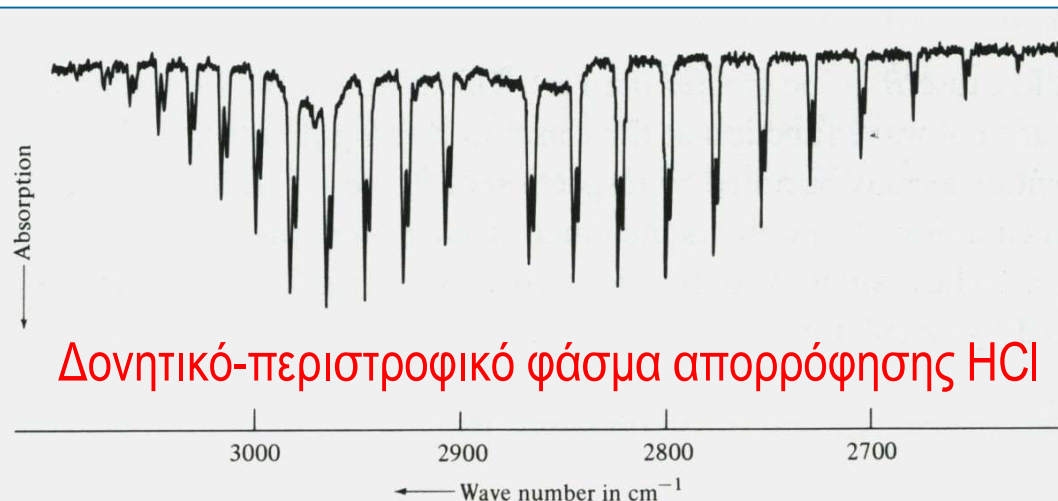
Για τα φάσματα που εικονίζονται στην επόμενη διαφάνεια να συμπληρώσετε τον πίνακα.

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

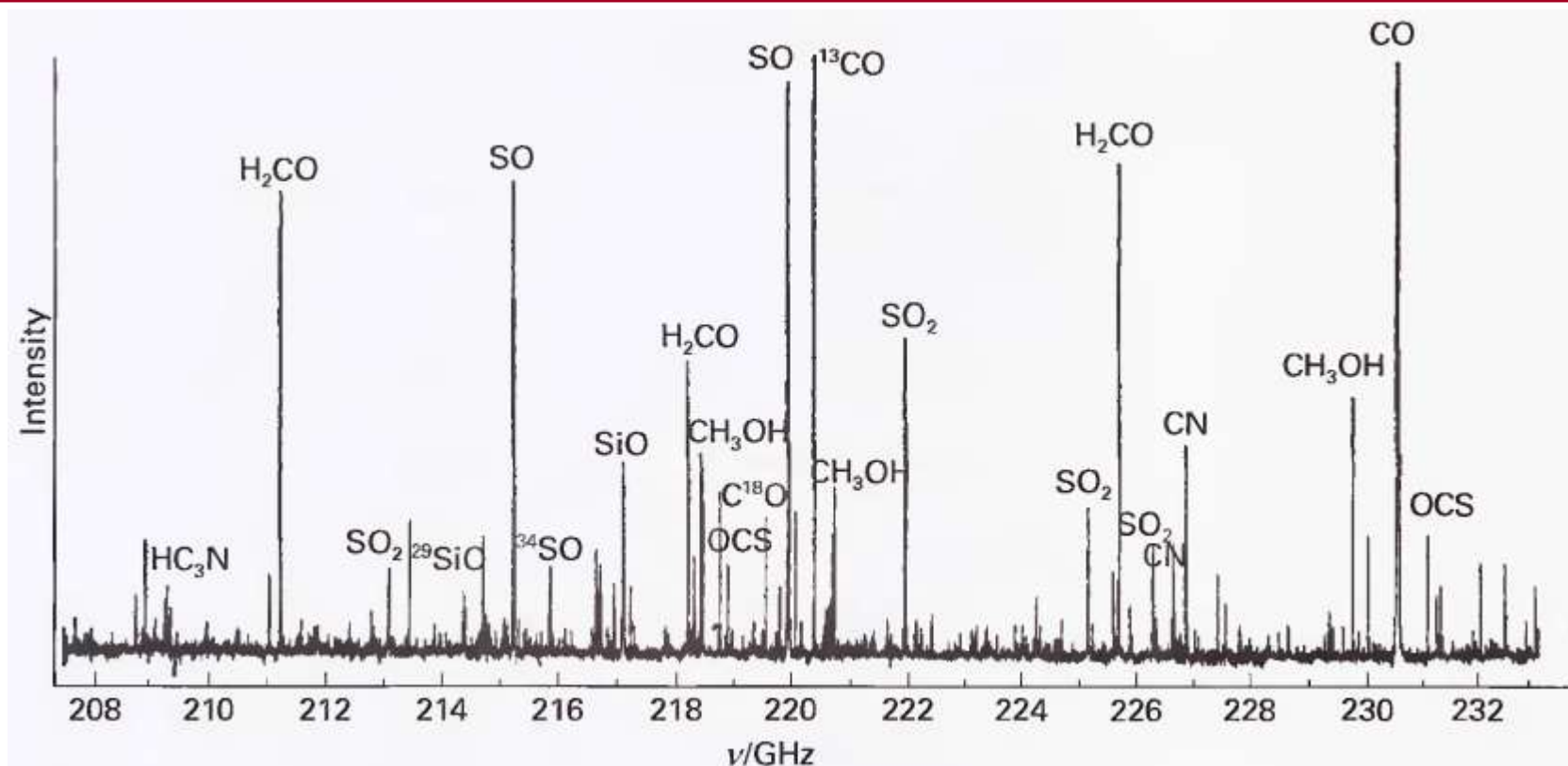
	Αριστερό άκρο άξονα x	Δεξιό άκρο άξονα x	Φασματική περιοχή	Είδος μεταβάσεων
nm				
Hz				
cm ⁻¹				
eV				



Φάσματα – μερικά παραδείγματα



Φάσματα – μερικά παραδείγματα



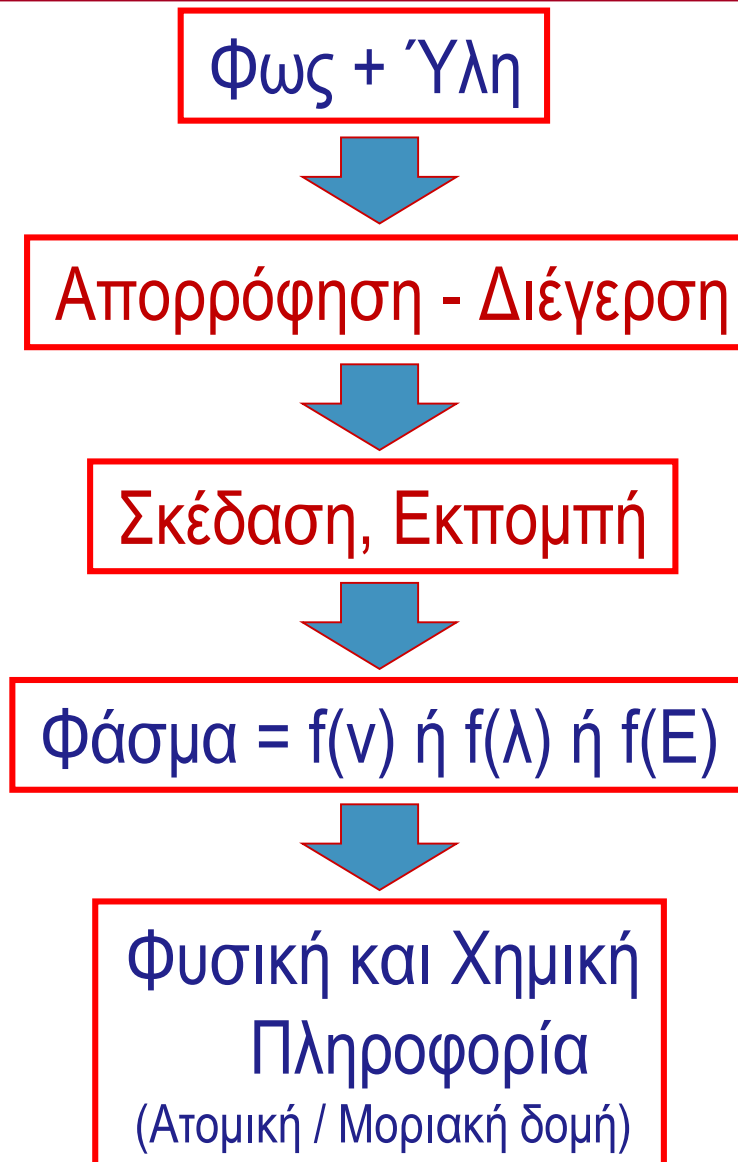
Το εικονιζόμενο φάσμα καταγράφει την εκπομπή ακτινοβολίας στην περιοχή συχνοτήτων, 208-233 GHz, που προέρχεται από πληθώρα μικρών μορίων στο μεσοαστρικό χώρο του νεφελώματος Ωρίων.

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 ?).

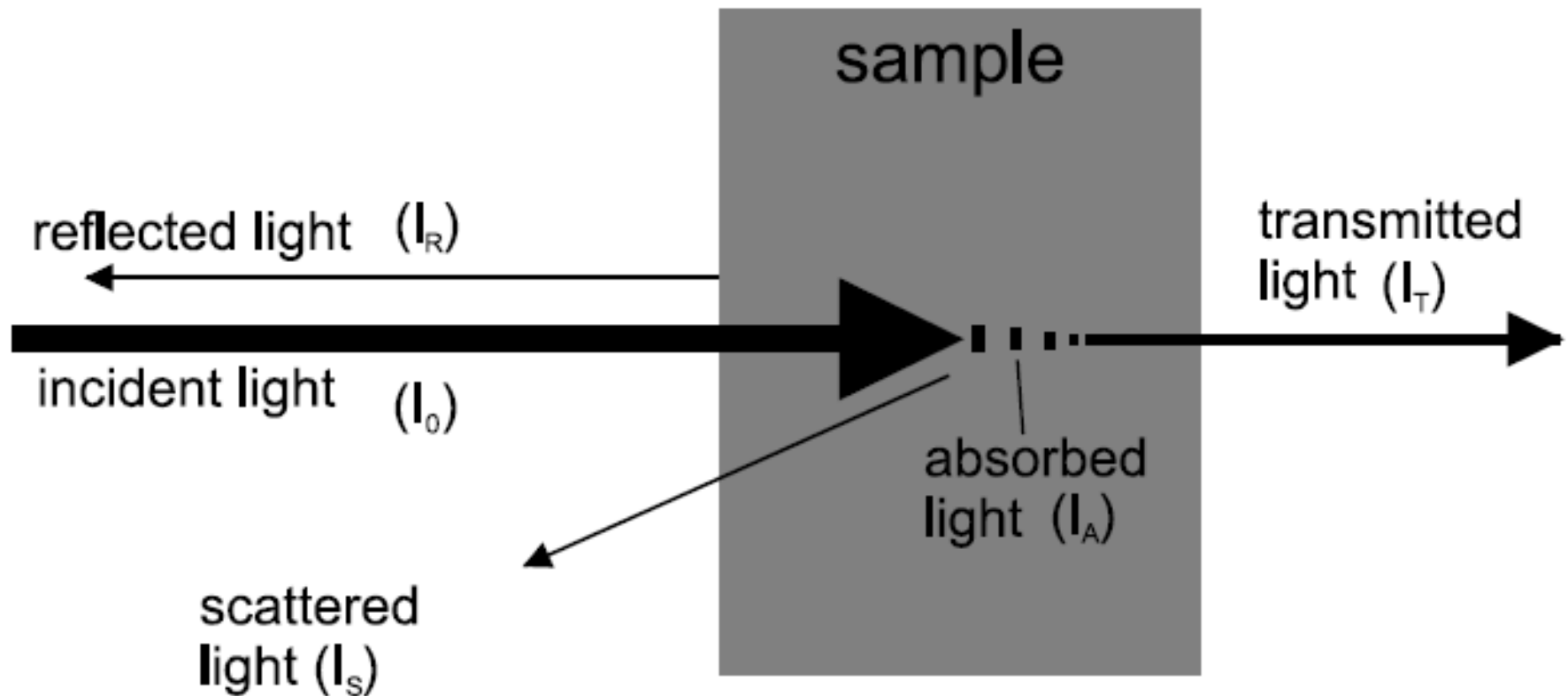


Τι είναι φάσμα ?



Τι είναι φάσμα ?

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



Τι είναι φάσμα ?

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

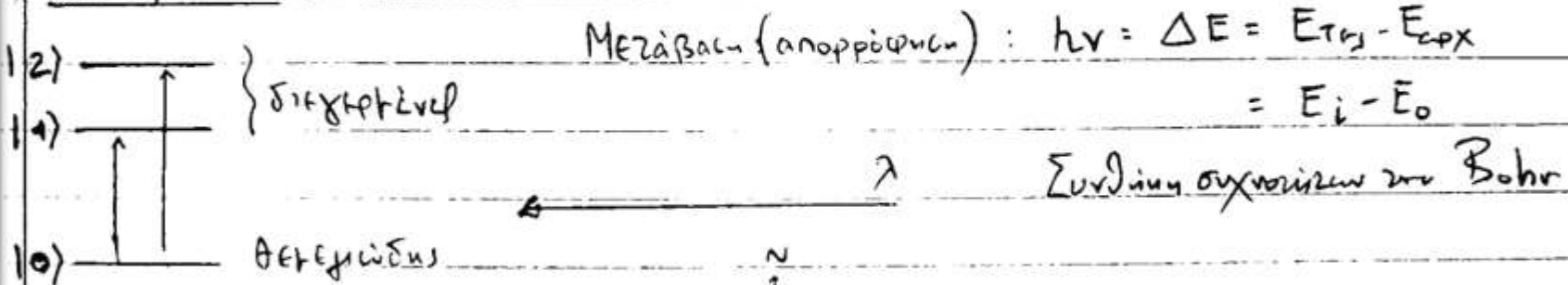


Γενικά περί φασμάτων - φασματοσκοπίας

Τι είναι φάσμα ?

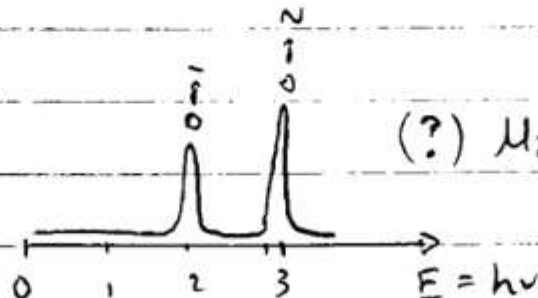
- Ύλη (= Άτομα, Μόρια ... $\rightarrow \sum e, p, n (r_i, t_i)$)
- Μικρόκοσμος $\rightarrow$ Κβαντική Μηχανική $\rightarrow$ Διακριτά ενεργ. επίπεδα (Κβάνωση ενέργειας)
- De Broglie : $e \rightarrow$ κύμα
- Einstein, Planck : Φως $\rightarrow$ σωματίδιο ($E = h\nu$)

Μεταβάσεις



Φάσμα

↑ "ένταση" μεταβάσεων



(?) Μεταβάσεις 1 $\rightarrow$ 2

$\rightarrow E, \nu, \tilde{\nu} \text{ ή } \lambda$

$$r = c/\lambda (\sim E)$$

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda (\sim \nu)$$

$\left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ ή } \infty \text{ νανς } \times (h\nu, \dots) \\ \text{αποκλείεται το} \\ \text{εμπλ. κομμάτι του} \\ \text{ατόμου / μορίου} \end{array} \right.$

Τι είναι φάσμα ?

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

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)

Αρα: $\lambda = \frac{1240 \text{ eV nm}}{2 \text{ eV}} = 620.35 \text{ nm}$

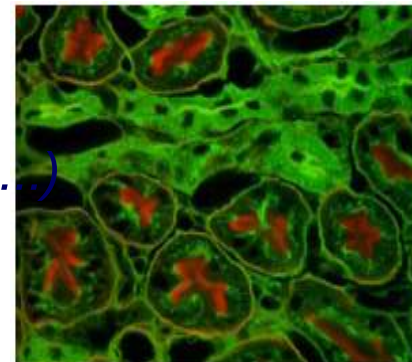
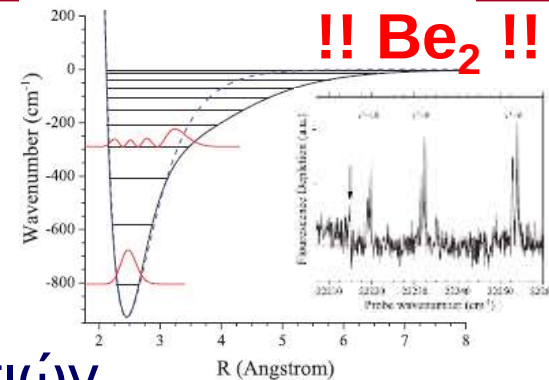
Οπότε: $\frac{1}{\lambda}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^7 \text{ cm}^{-1}}{620.35} = 16129 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow 1 \text{ eV} \longleftrightarrow 8065 \text{ cm}^{-1}$
(8065.45)

$\nu = \frac{c}{\lambda} = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 16129 \text{ cm}^{-1} = 4.8 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \longleftrightarrow 620 \text{ nm}$



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

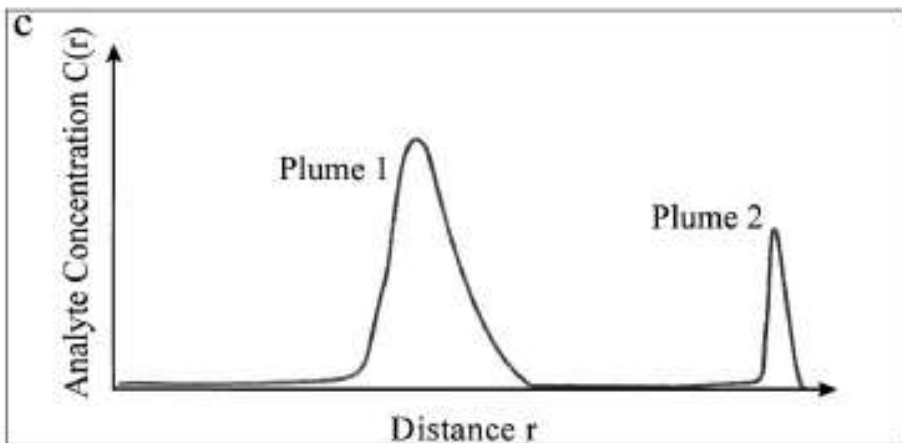
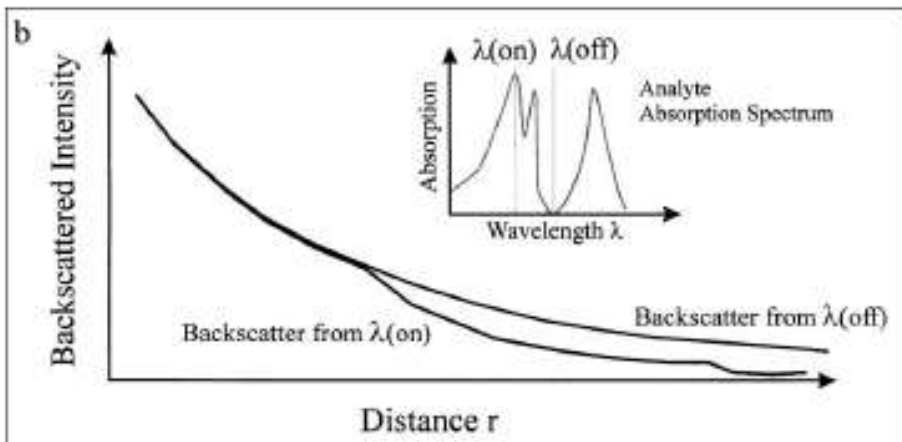
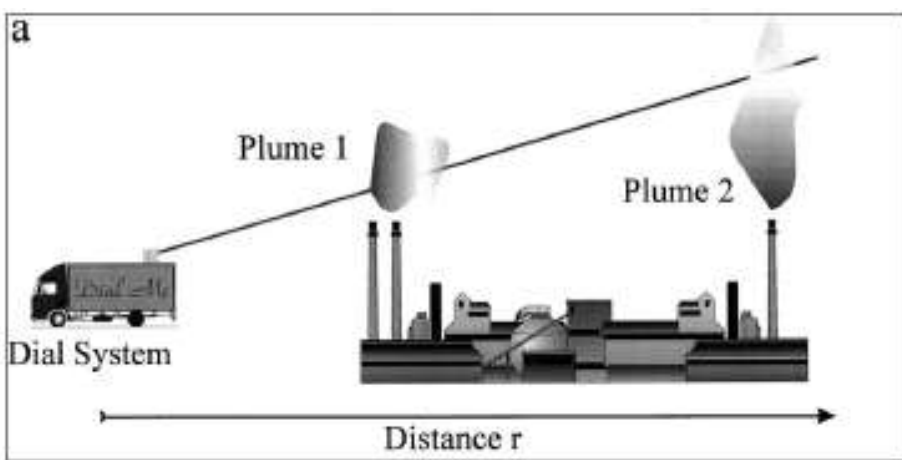
LIDAR

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.



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 ☀ ☀ ☀ $\Rightarrow \Delta E = h\nu$

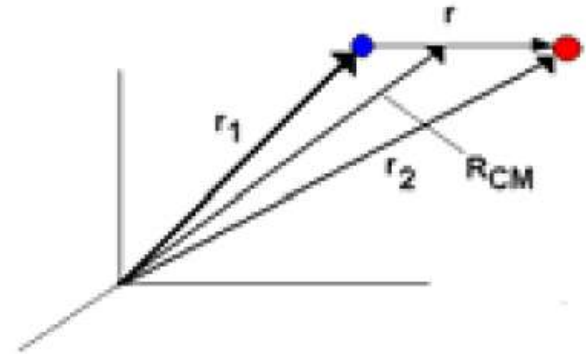
– Προσδιορίζει τις μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων (κανόνες επιλογής)



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

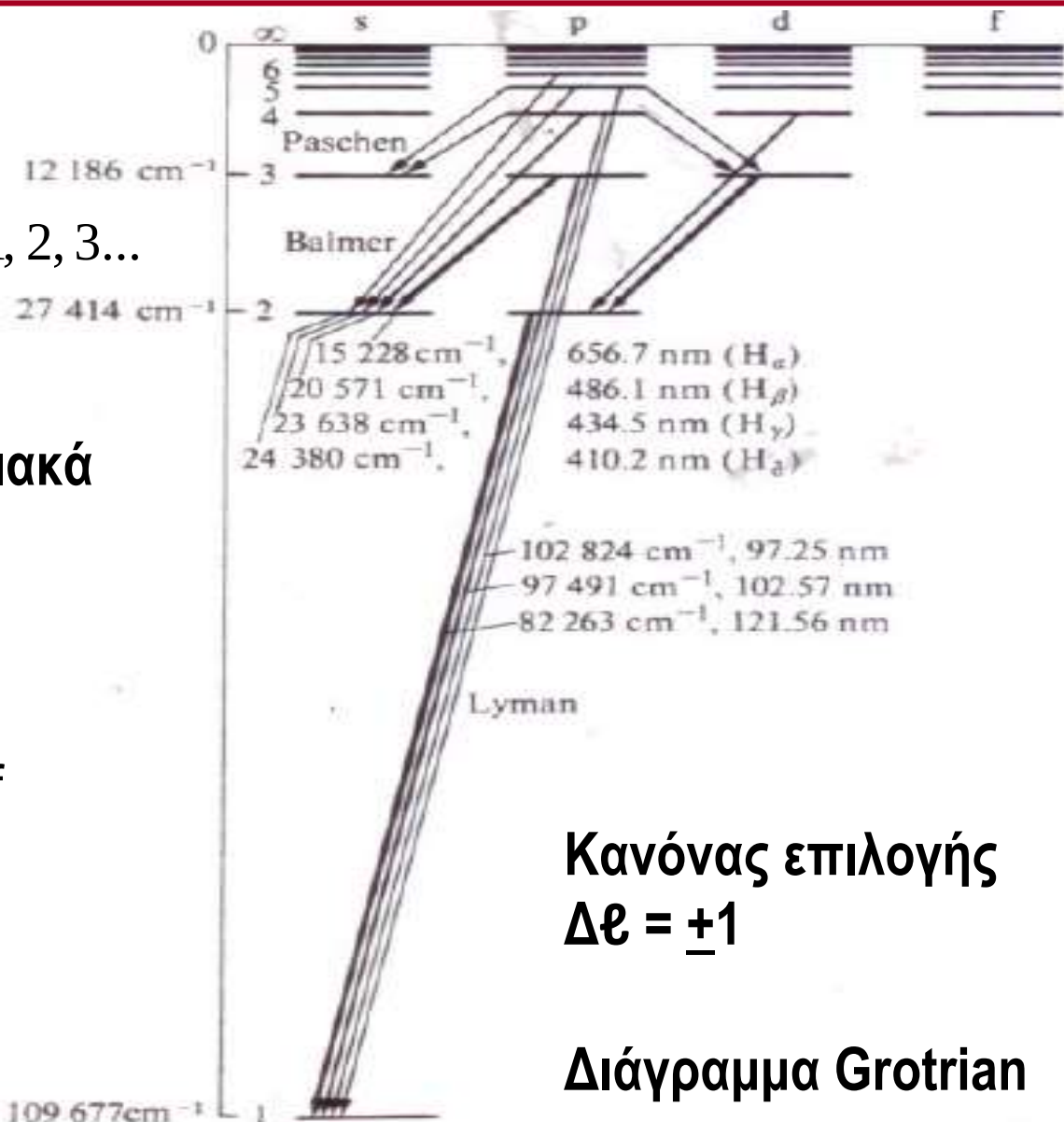
$n = 2$ 2s, 2p

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

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

Κβαντικοί αριθμοί

n, ℓ, m_ℓ, m_s

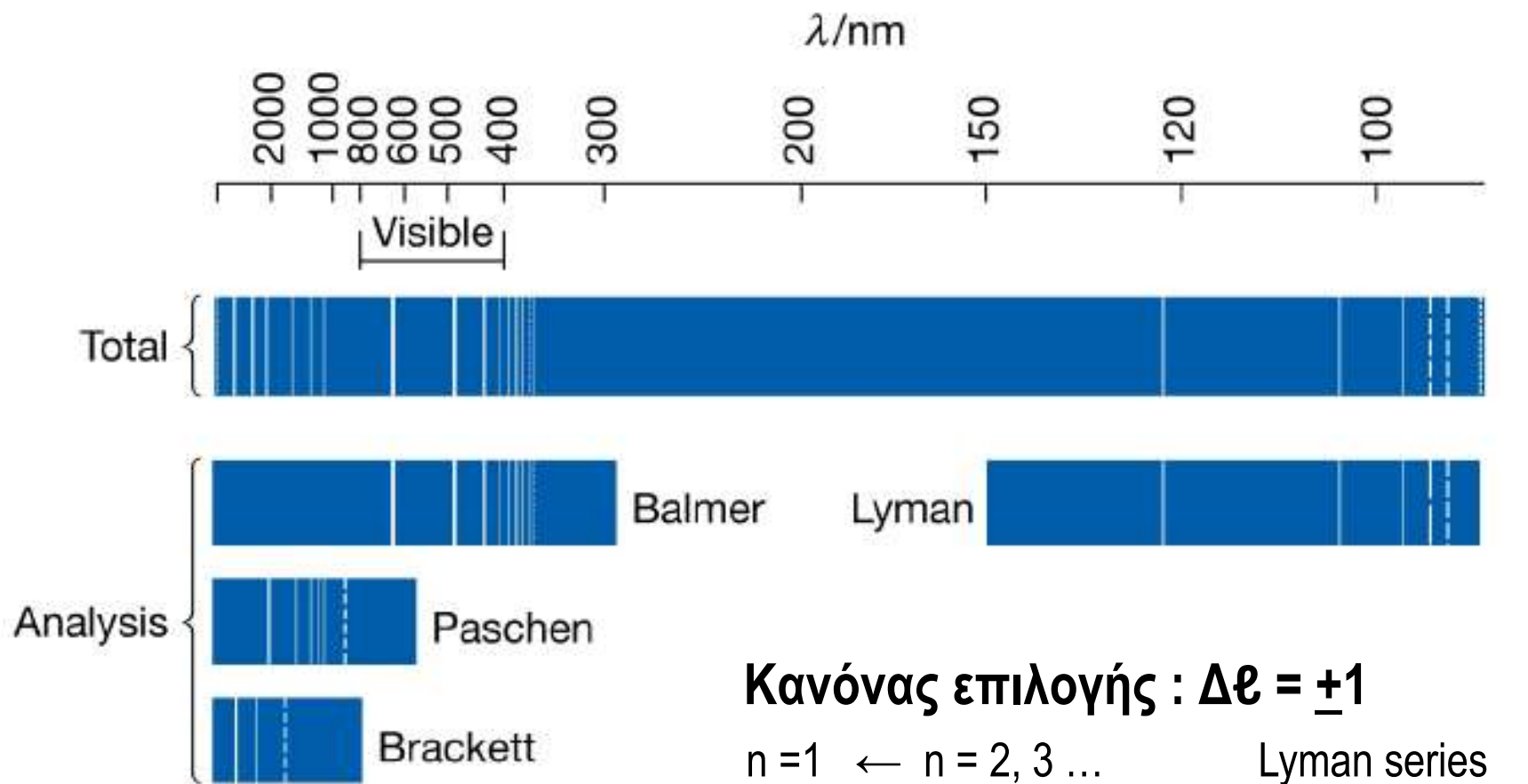


Κανόνας επιλογής
 $\Delta \ell = \pm 1$

Διάγραμμα Grotrian



Φάσμα εκπομπής του Υδρογόνου

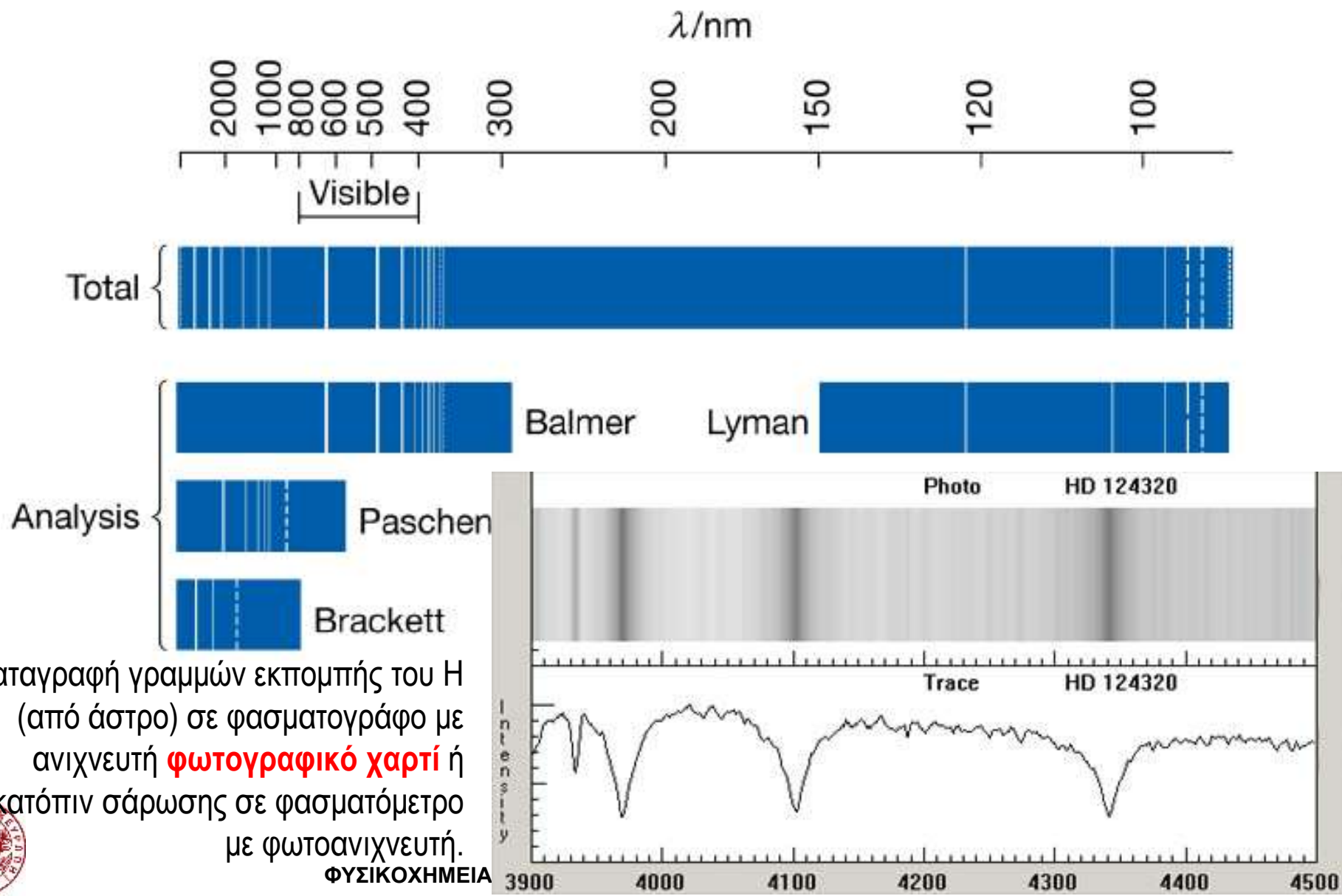


Κανόνας επιλογής : $\Delta \ell = \pm 1$

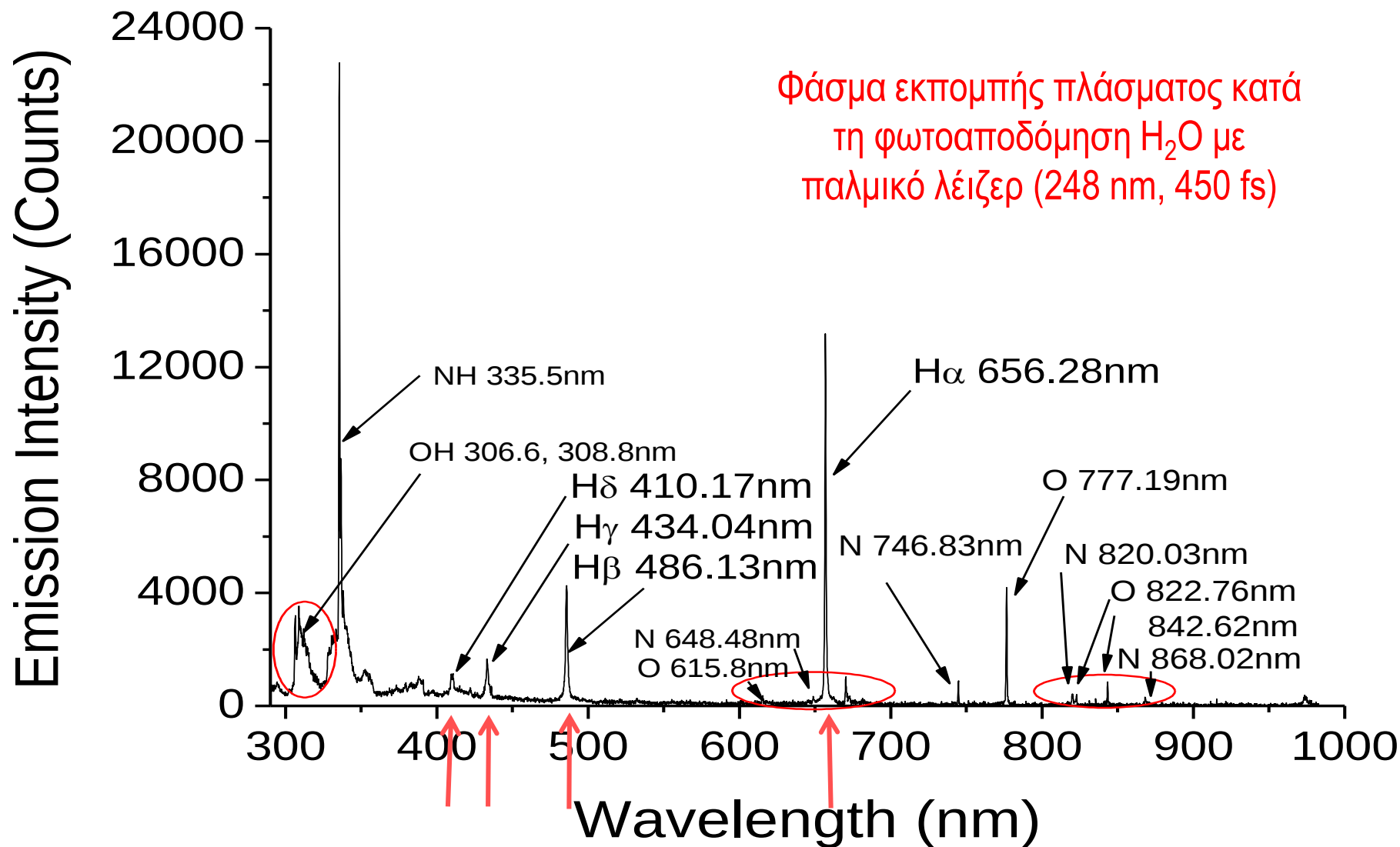
$n = 1 \leftarrow n = 2, 3 \dots$	Lyman series
$n = 2 \leftarrow n = 3, 4 \dots$	Balmer series
$n = 3 \leftarrow n = 4, 5 \dots$	Paschen series
$n = 4 \leftarrow n = 5, 6 \dots$	Brackett series



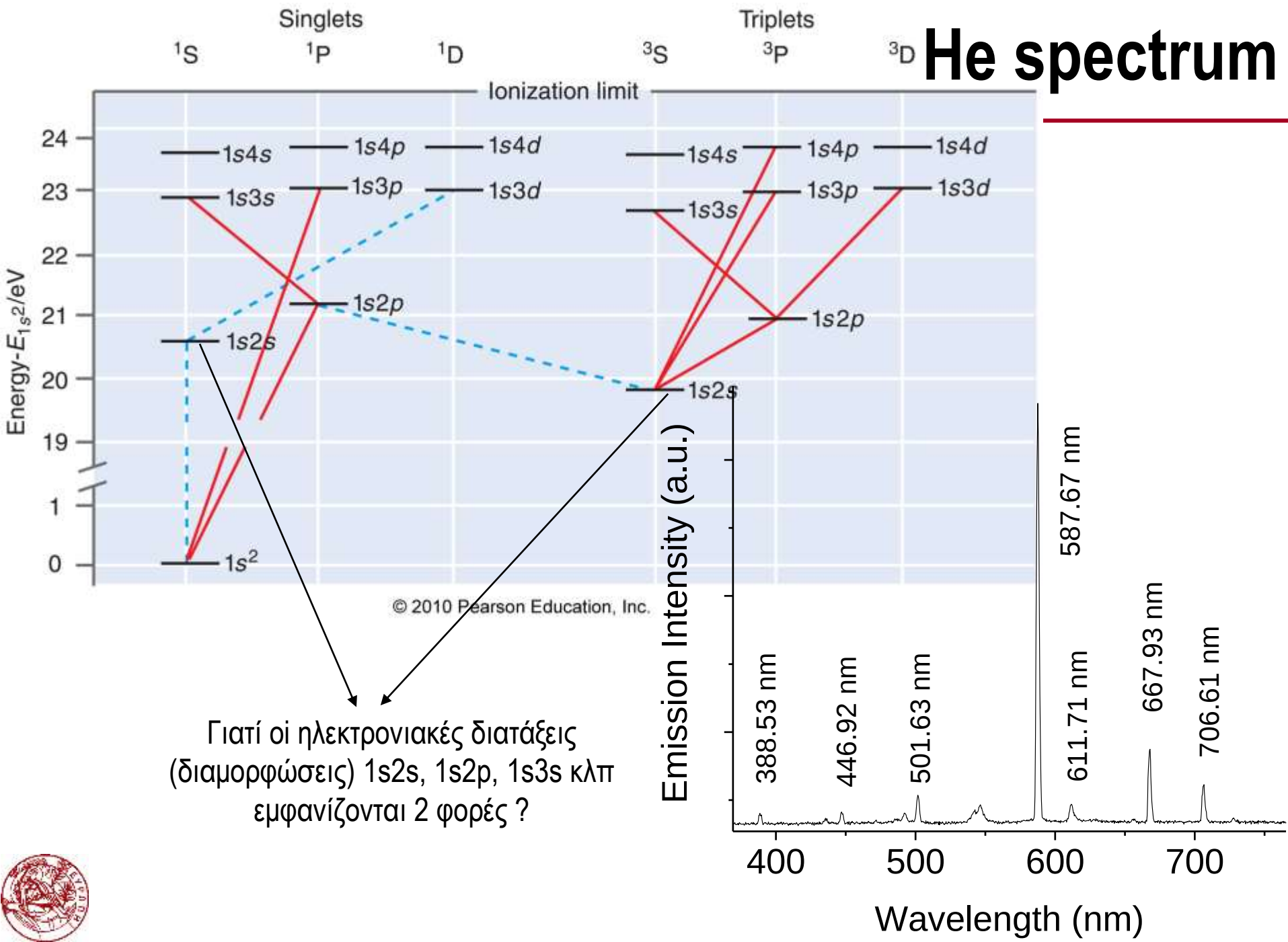
Φάσμα εκπομπής του Υδρογόνου



Φάσμα εκπομπής του Υδρογόνου



He spectrum



He spectrum

NIST ASD Output: Lines - Windows Internet Explorer

http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines1.pl

File Edit View Favorites Tools Help

Wavelengths Transition Probabilities

He I: 6 Lines of Data Found

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)

http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html

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

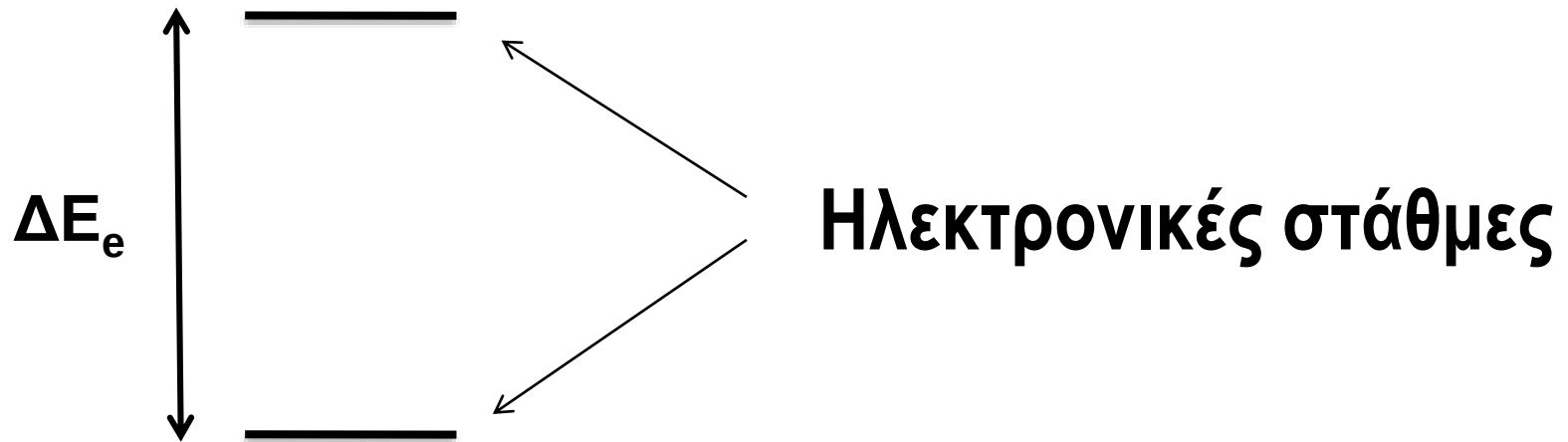
ASD DATA INFORMATION
LINES LEVELS List of Spectra Ground States & Ionization Energies Bibliography Help

NIST National Institute of Standards and Technology Physics Laboratory

start Windows Explorer Microsoft PowerPoint Calculator Internet Explorer OriginPro 8 - C:\Doc...

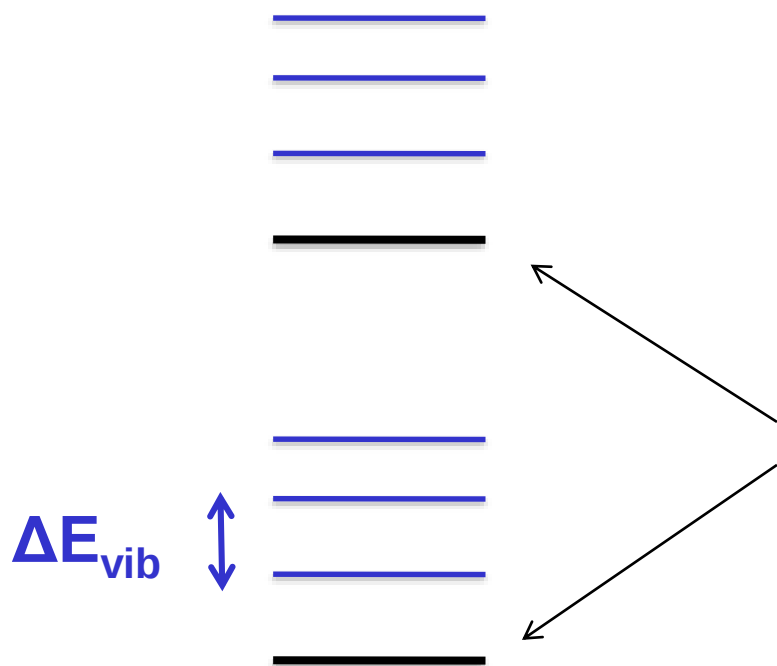
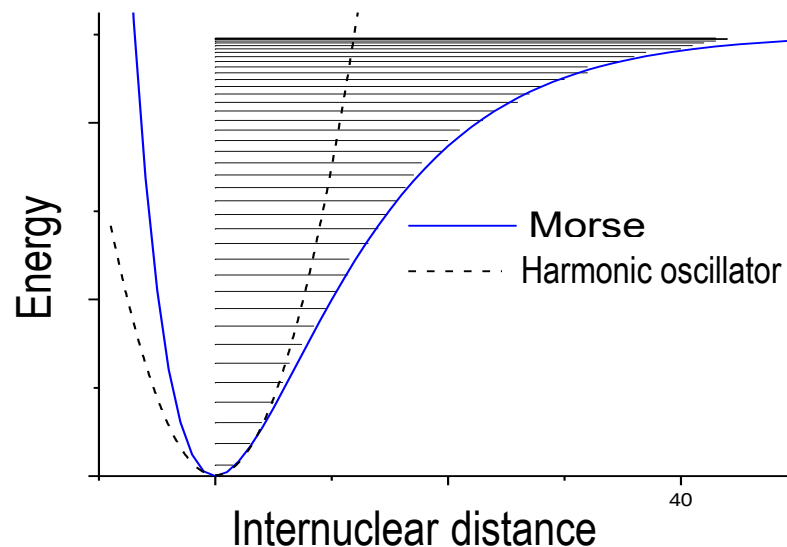
Μοριακή Φασματοσκοπία

Περιστροφικές, Δονητικές, Ηλεκτρονικές καταστάσεις



Μοριακή Φασματοσκοπία

Περιστροφικές, Δονητικές, Ηλεκτρονικές καταστάσεις



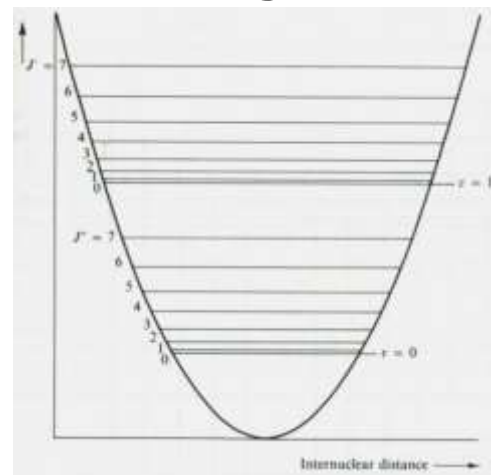
Δονητικές στάθμες
Ηλεκτρονικές στάθμες



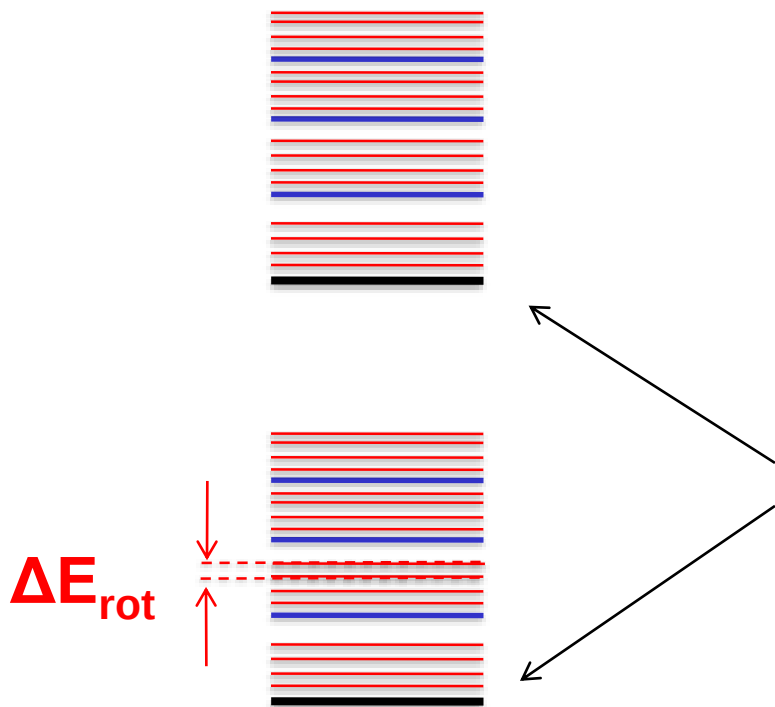
Μοριακή Φασματοσκοπία

Περιστροφικές, Δονητικές, Ηλεκτρονικές καταστάσεις

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

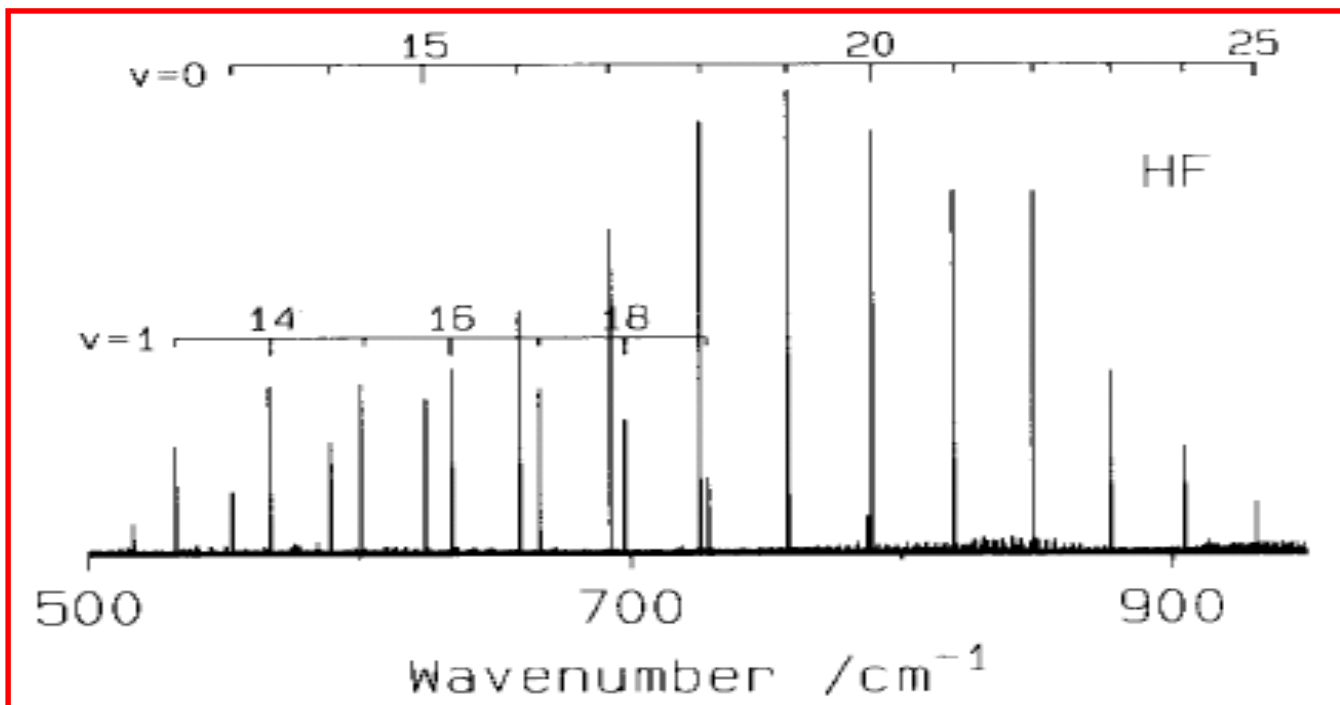


Περιστροφικές στάθμες
Δονητικές στάθμες
Ηλεκτρονικές στάθμες



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]

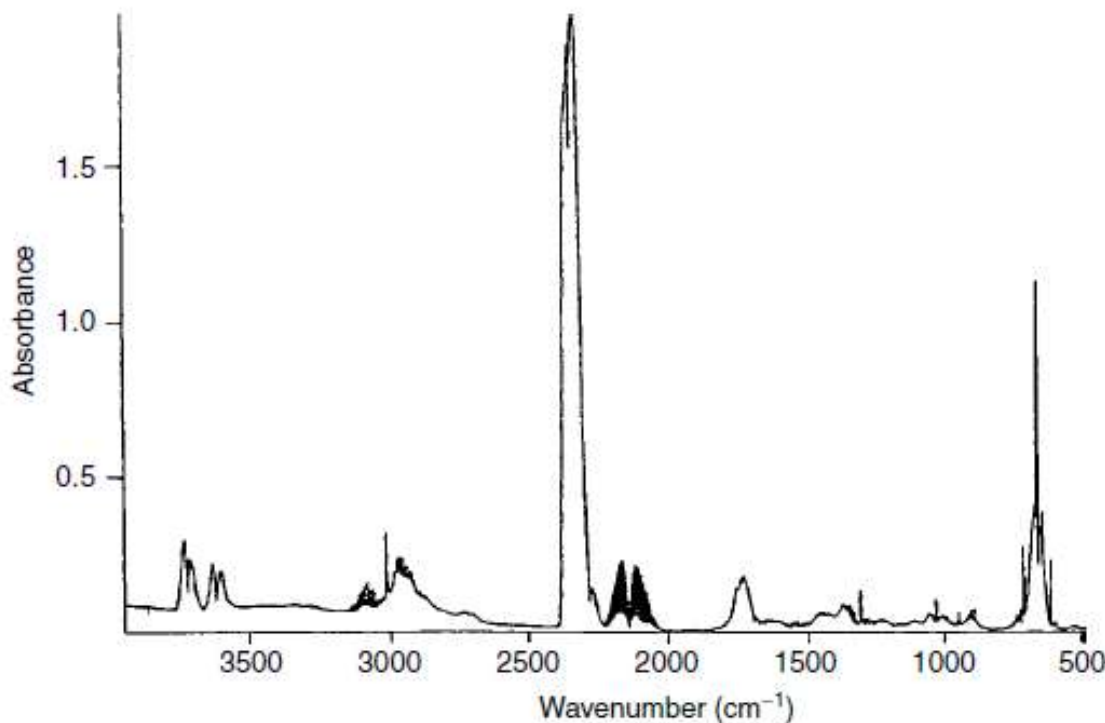


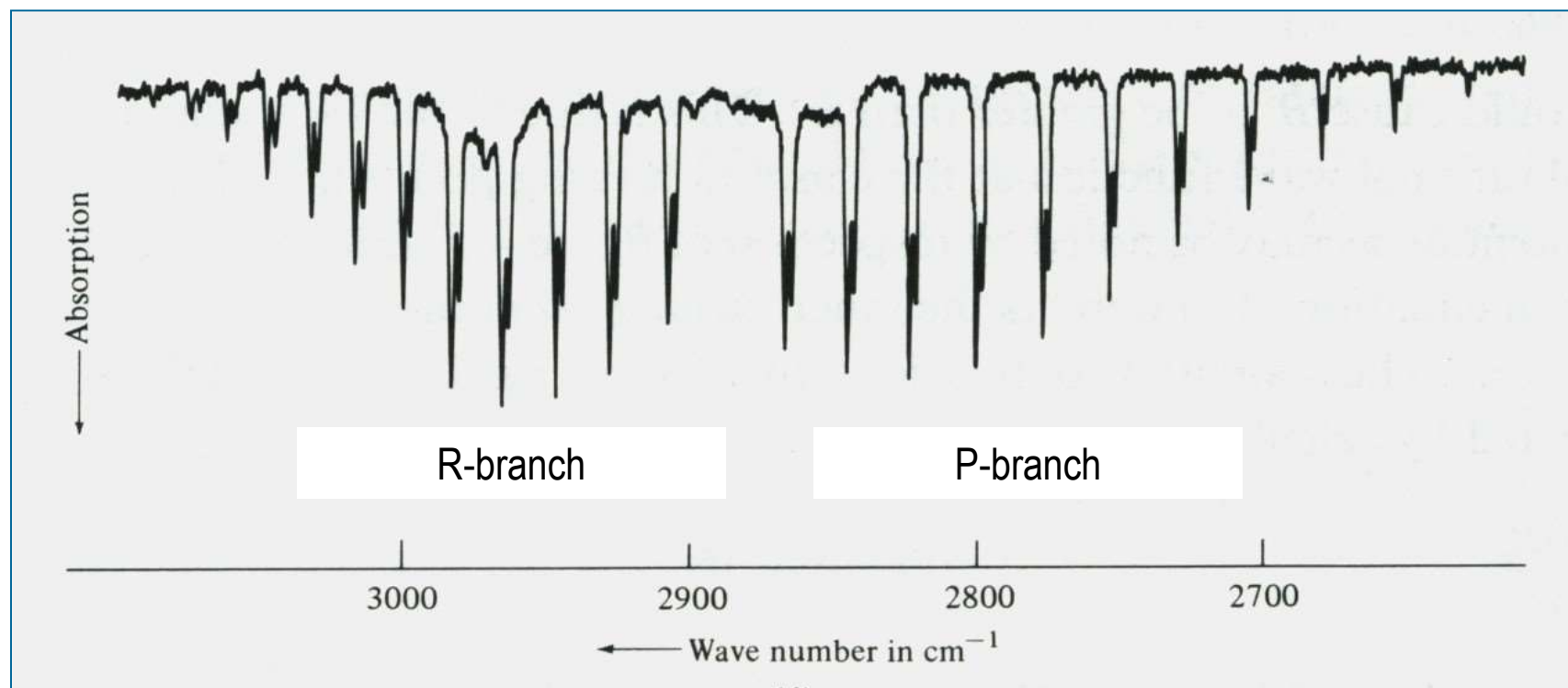
Figure 8.21 Infrared spectra of cigarette smoke (cf. SAQ 8.7) [35]. Used with permission from the *Journal of Chemical Education*, 78, No. 12, 2001, pp. 1665–1666; Copyright ©2001, Division of Chemical Education, Inc.



Μοριακή Φασματοσκοπία

Φάσμα υπερύθρου (IR) του HCl

Περιστροφική υφή δονητικής μετάβασης



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

H³⁵Cl and H³⁷Cl

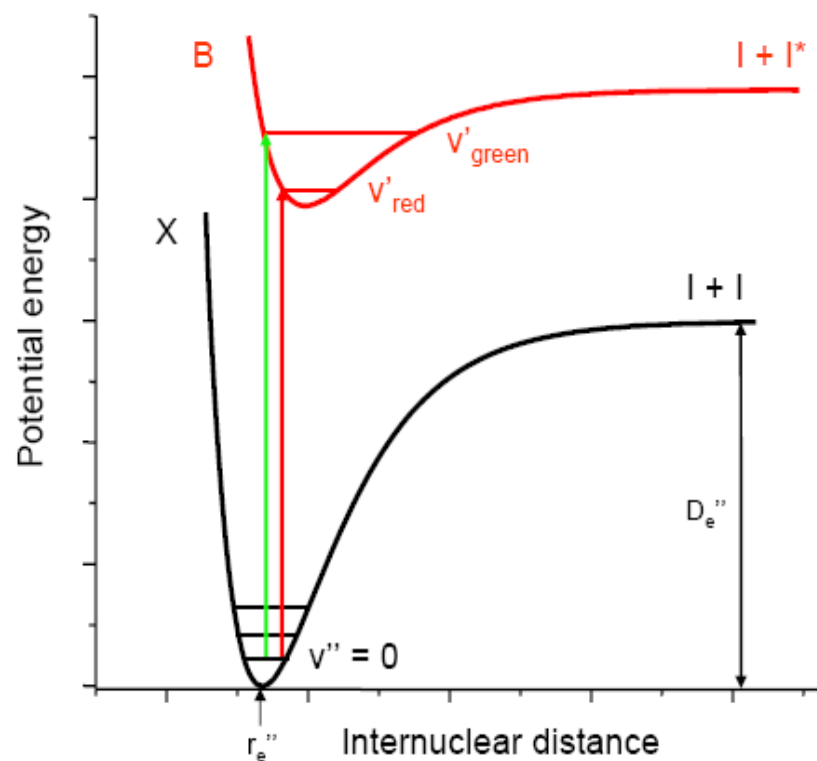
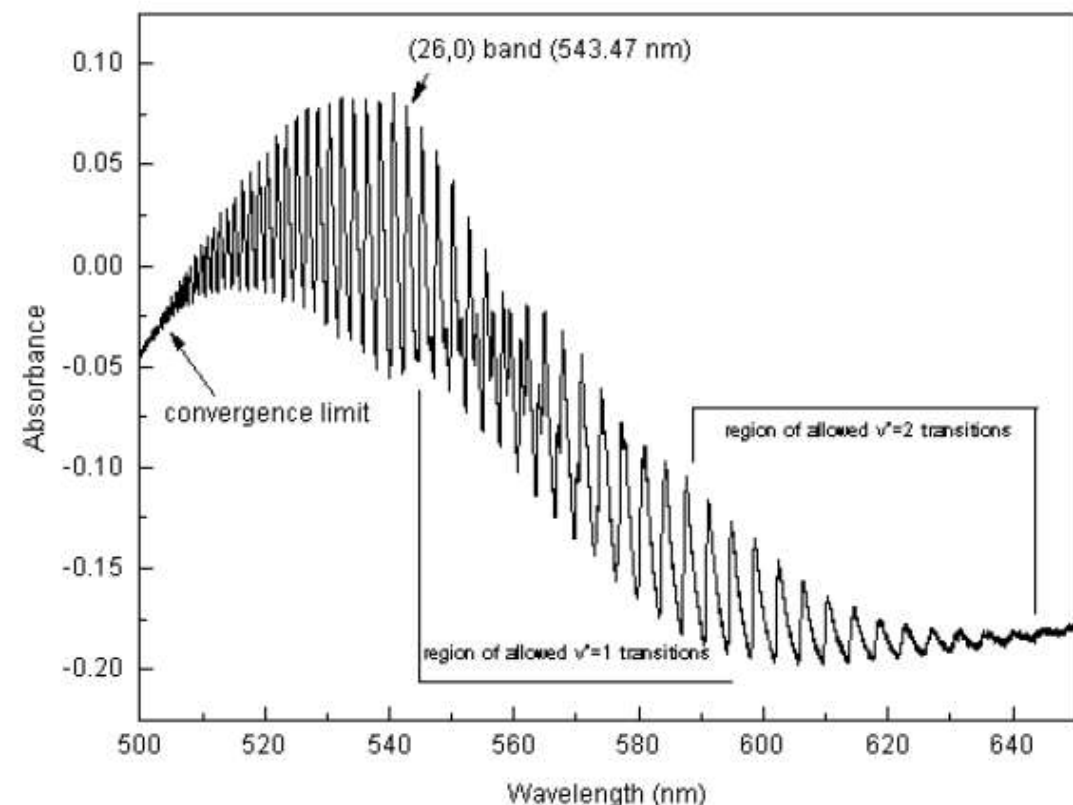
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)



Μοριακή Φασματοσκοπία

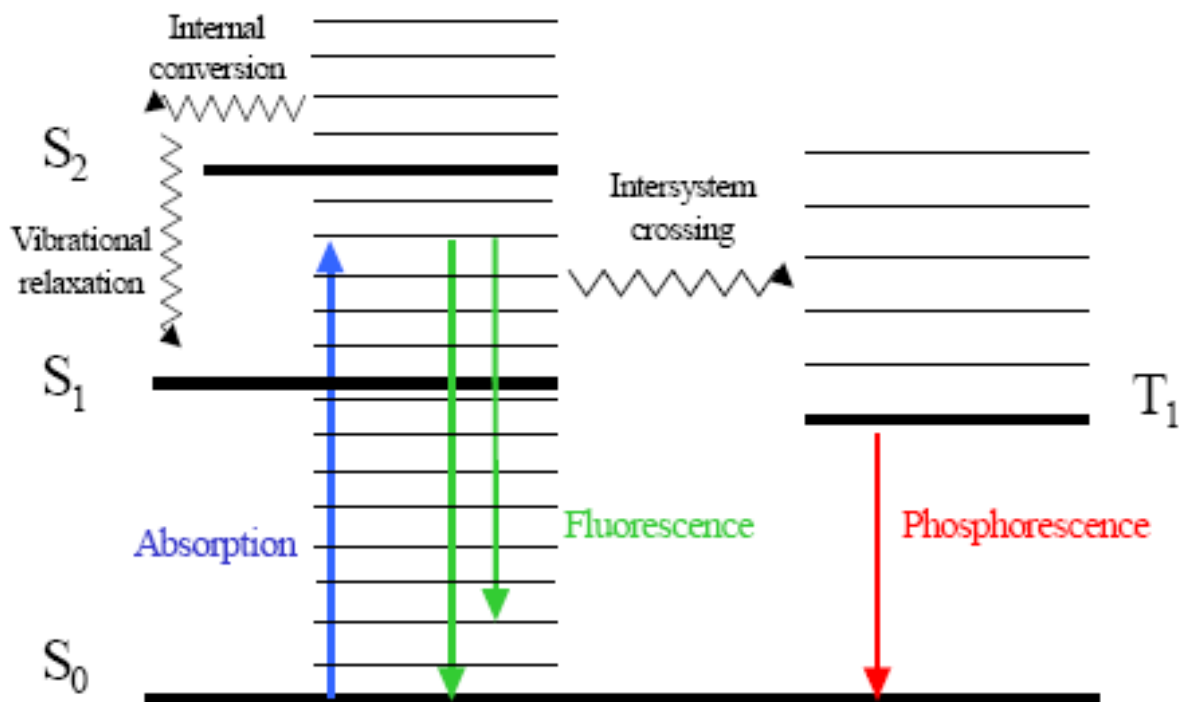
Ηλεκτρονικό φάσμα απορρόφησης του ιωδίου (I_2) *Δονητική υφή* της ηλεκτρονικής μετάβασης

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

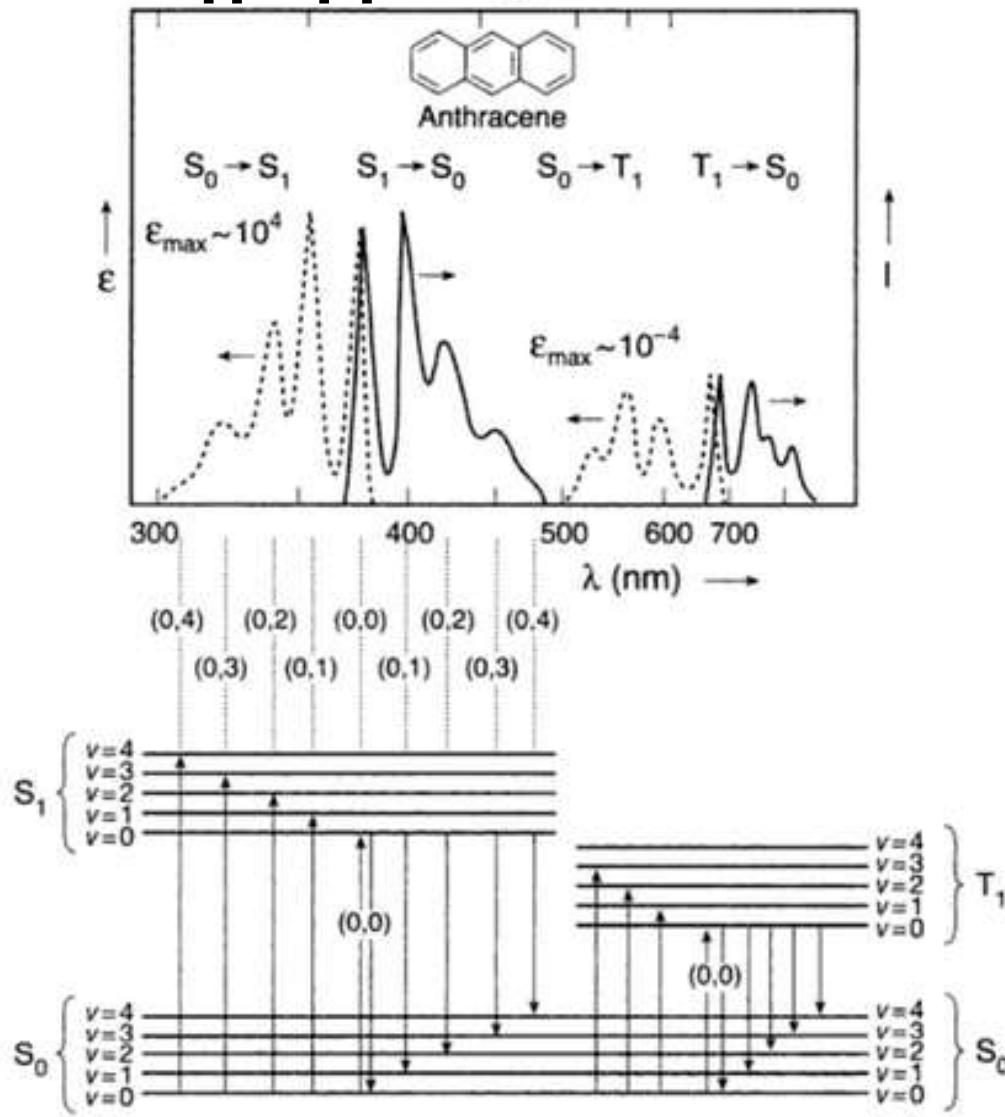
Φωτοχημεία

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

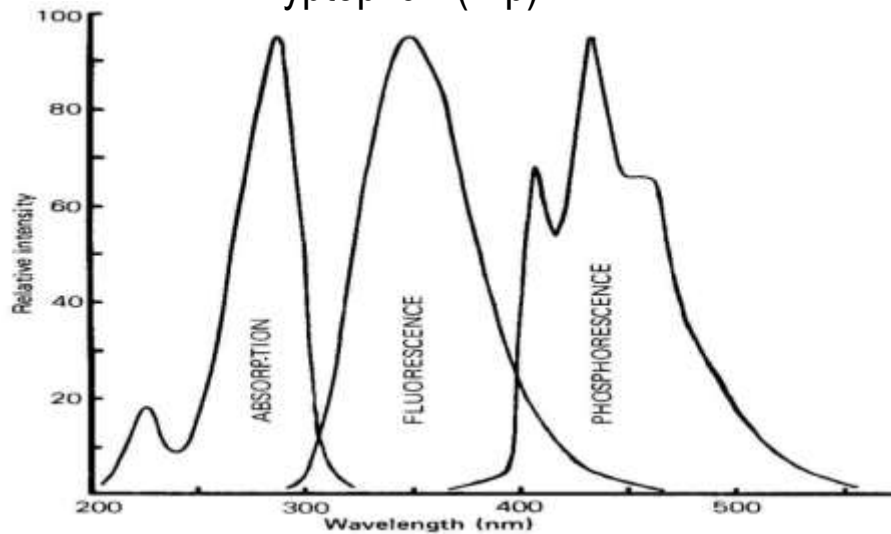
Διάσπαση δεσμών ή χημικές
αντιδράσεις μέσω διεγερμένων
καταστάσεων

(Γ' εξ. 2024)

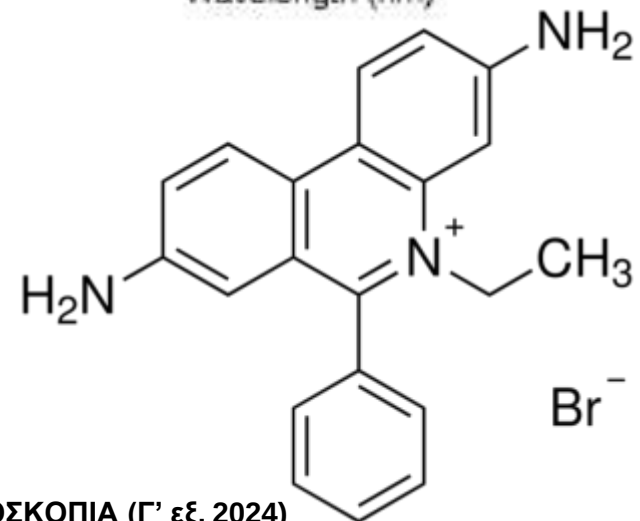
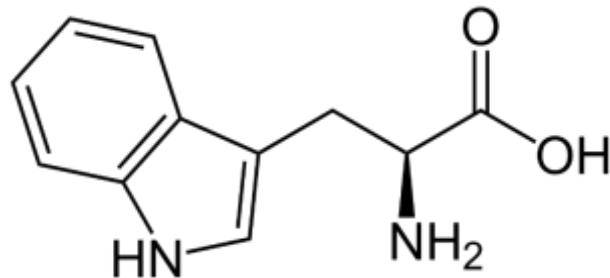
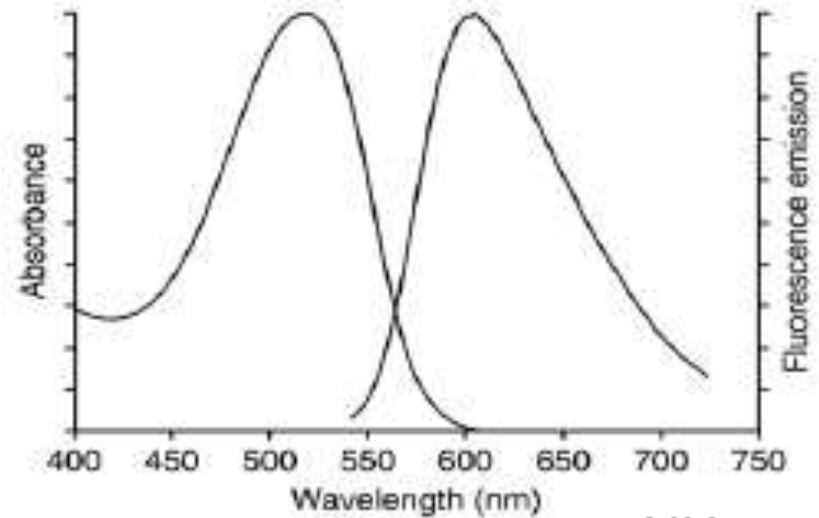


Φασματοσκοπία μεγάλων μορίων

Tryptophan (Trp)



Ethidium Bromide (DNA bound)

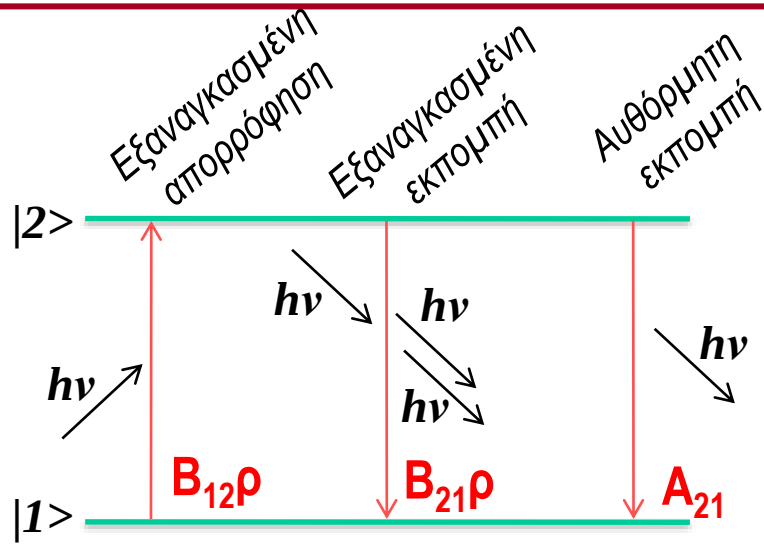


Μερικές βασικές έννοιες

- Μεταβάσεις μεταξύ ενεργειακών επιπέδων
(συντελεστές *Einstein*) [AtΦΧ 11Α.1(α), AtΦΧ-2014 13.4]
- Νόμος Beer-Lambert [AtΦΧ 11Α.1(γ), AtΦΧ-2014 13.1]
- Πιθανότητα μετάβασης - Κανόνες επιλογής
(διπολική ροπή μετάβασης) [AtΦΧ 11Α.1(β), AtΦΧ-2014 9.3, 12.2, ΠΠ12.2]
- Μορφή φασματικών γραμμών / ταινιών
- Διαπλάτυνση φασματικών γραμμών [AtΦΧ 11Α.2(β), AtΦΧ-2014, 9.6]
- Πληθυσμιακή κατανομή κατά Boltzmann
[AtΦΧ Εισαγωγή, 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

Ρυθμός διέγερσης - απορρόφησης ($A_1 + h\nu \rightarrow A_2$) $w_{12} = B_{12}\rho N_1$

Ρυθμός εξαναγκασμένης αποδιέγερσης

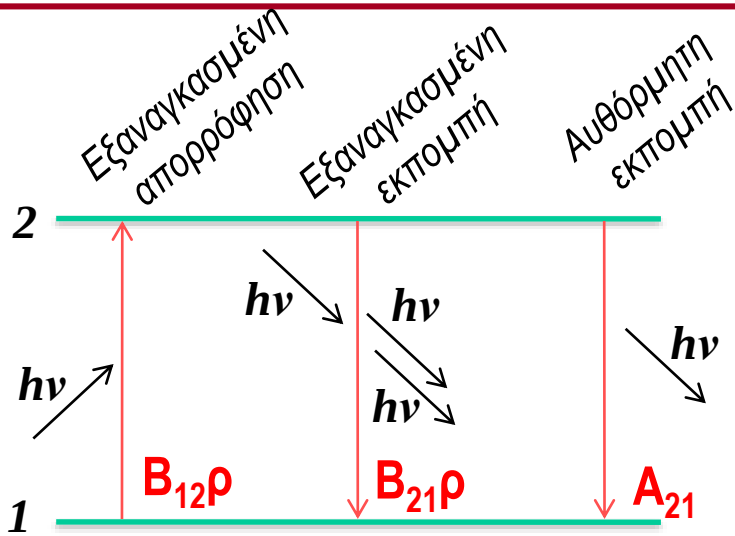
($A_2 + h\nu \rightarrow A_1 + 2h\nu$) $w_{21} = B_{21}\rho N_2$

Ρυθμός αυθόρμητης αποδιέγερσης ($A_2 \rightarrow A_1 + h\nu$)

$$w'_{21} = A_{21}N_2$$



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 : $\rightarrow \frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = 0 \Rightarrow -B_{12}\rho N_1 + B_{21}\rho N_2 + A_{21}N_2 = 0$
(στάσιμη κατάσταση)

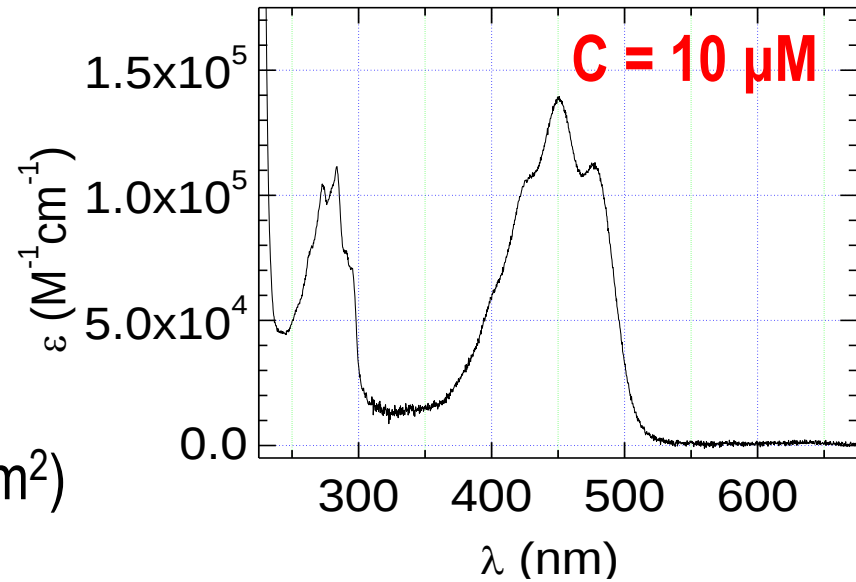
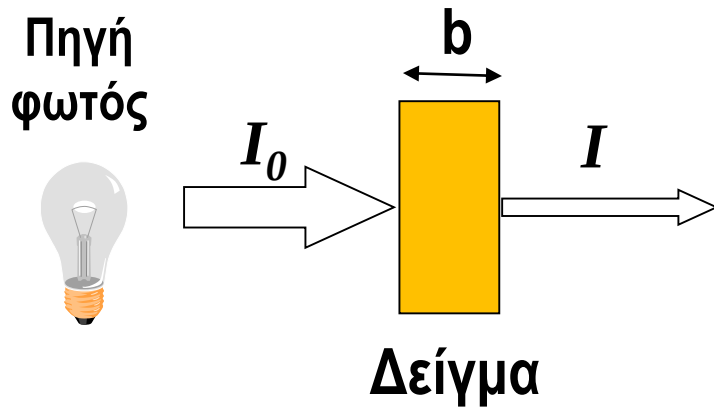
κατανομή Boltzmann : $\rightarrow \frac{N_2}{N_1} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-h\nu/kT}$

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

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



A

I : Ένταση ακτινοβολίας (W/cm^2)

T : Διαπερατότητα $T = \frac{I}{I_0}$

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

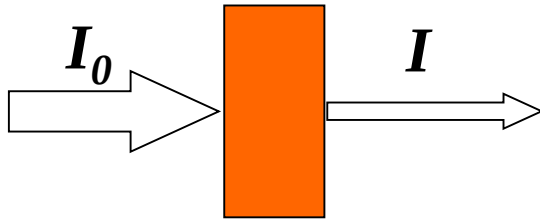
ε : Συντελεστής απορρόφησης ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) $\varepsilon = \varepsilon(\lambda)$

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)

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

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

T : Διαπερατότητα

A : Απορροφητικότητα (Απορρόφηση)

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

C : Συγκέντρωση (M^{-1})

b : οπτικός δρόμος (cm)

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

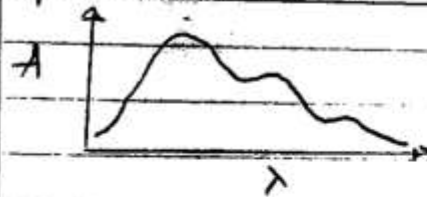
Ενδεικτικές τιμές ε

AtΦΧ_Πιν. 11ΣΤ.2

AtΦΧ-2014_Πιν. 13.2



Νόμος Beer-Lambert



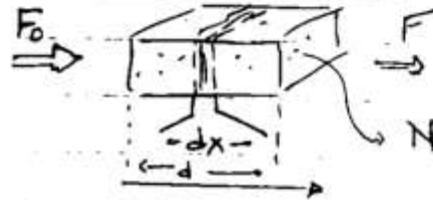
$$A = \epsilon \cdot C \cdot d$$

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

$$A = A(\lambda) \quad \text{ή} \quad \epsilon = \epsilon(\lambda) \quad \text{ή} \quad \epsilon(\nu)$$

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

Φαινόμενο Beer (συνδυαστική προσέγγιση)



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

Με την λογική: $dF = -\sigma F N dx$

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

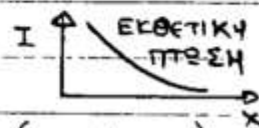
$$I = I_0 e^{-\sigma N d} \quad \downarrow \quad h\nu$$

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

$$T = I/I_0$$

Διαφορετικά από $T = \frac{I_0 - \Delta I}{I_0}$

$$I = I_0 e^{-\kappa d}$$



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



Σχέση $\epsilon - \sigma$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\sigma N d \rightarrow \log\left(\frac{I}{I_0}\right) \ln 10 = -\sigma \cdot \underbrace{\frac{N_A}{1000 \frac{\text{cm}^3}{\text{L}}}}_{C \text{ (M)}} \left(\frac{N}{N_A} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3}{L} \right) d$$

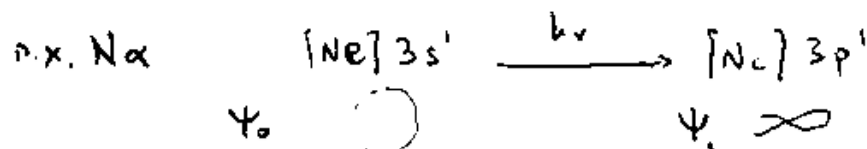
$$\rightarrow A = -\log T = \epsilon \cdot C \cdot d$$

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

Ουσία ϵ

Πιθανότητα αλληλεπίδρασης Η/Μ ακτινοβολίας με ύλη.

Συνοπτικά - Μετάβαση από αρχική σε τελική κατάσταση



Φωτ. Διπολοει γρήγορη

Μεταβάσεις: Μεταβολή διπολικής παρακμής

$$\epsilon \sim \left| \int \psi_1^* \hat{\mu} \psi_0 dz \right|^2 = |\mu_{10}|^2$$

$\Downarrow$
ΚΑΝΟΝΕΣ ΕΠΙΛΟΓΗΣ

• N. Beer ως κινητική φαινόμενα (αντίδραση φωτονίων - ιονίων)

• N. Beer ως Η/Μ φαινόμενα - απήχεια ενέργειας Η/Μ ακτίνων διαδοσόμενων προς πίσω



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 $\ell = 1$ 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.

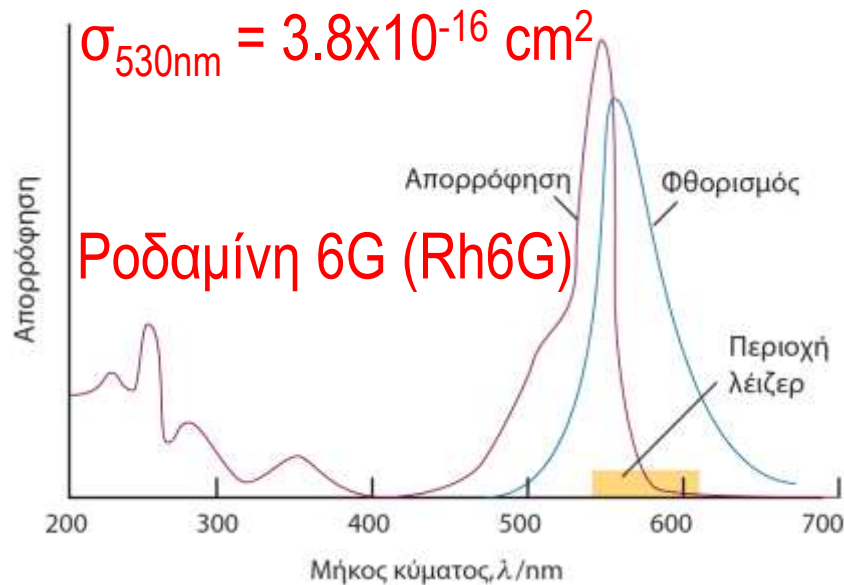
ΠΡΟΣΟΧΗ: και στα δύο διαγράμματα ο άξονας x να έχει τις μονάδες σε αύξουσα τάση προς τα δεξιά και ο άξονας y να έχει τέτοια κλίμακα που να επιτρέπει την ευκρινή απεικόνιση του φάσματος.

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.

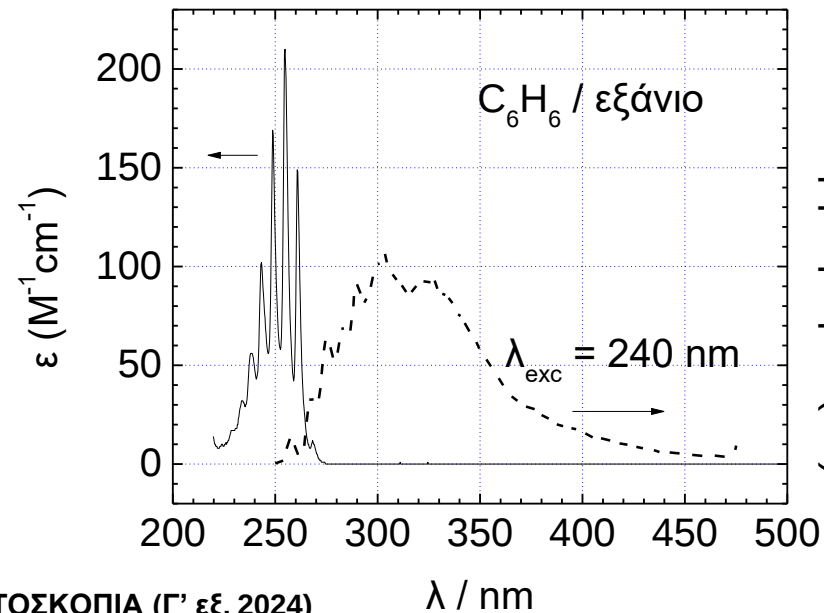
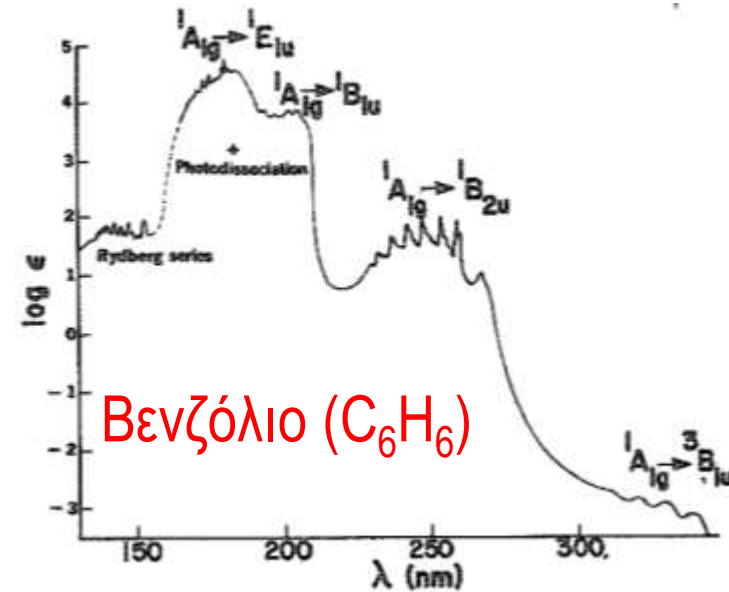
δ) Ποιά είναι η τιμή του ϵ για μονοχρωματική ακτινοβολία με ενέργεια φωτονίου 3 eV;



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	$\tilde{\nu}_{\max}/(10^4 \text{ cm}^{-1})$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\epsilon_{\max}/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
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 : $\mu_{2s1s}=0$, $\Delta l=0$) $1s \rightarrow 2p$ (επιτρεπτή : $\mu_{2s1p} \neq 0$, $\Delta l=+1$)

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



Διαπλάτυνση φασματικών γραμμών

1. Φυσική διαπλάτυνση

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

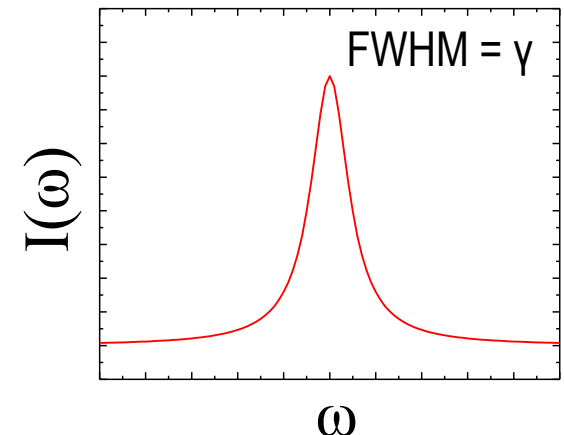
Η μορφή φυσικώς διαπλατυσμένης φασματικής γραμμής περιγράφεται από τη συνάρτηση **Lorentz**

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

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 :

$$\nu \approx \nu_0 \frac{1}{1 \pm (v/c)} \Rightarrow \nu - \nu_0 = \delta\nu = \pm \nu \frac{v}{c}$$


Διαπλάτυνση φασματικών γραμμών

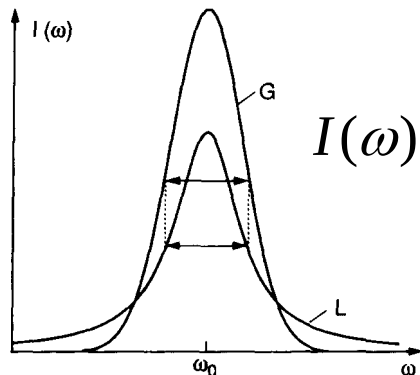
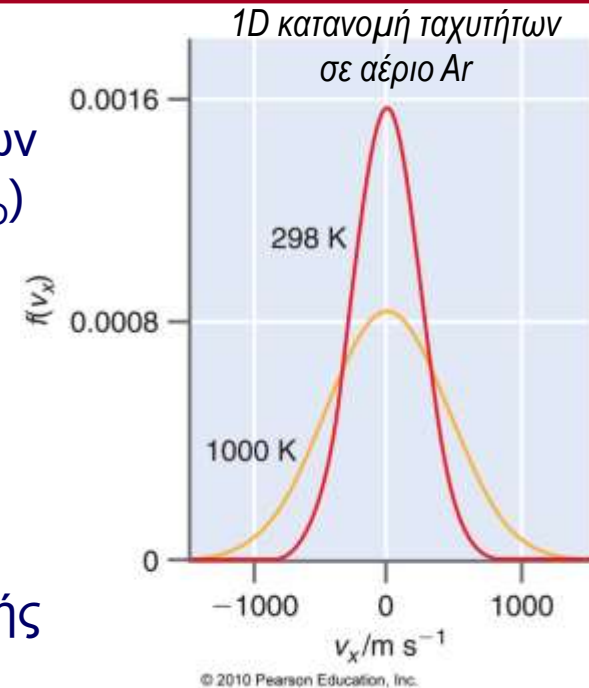
3. Διαπλάτυνση Doppler

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

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

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

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



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

Διαπλάτυνση 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.

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

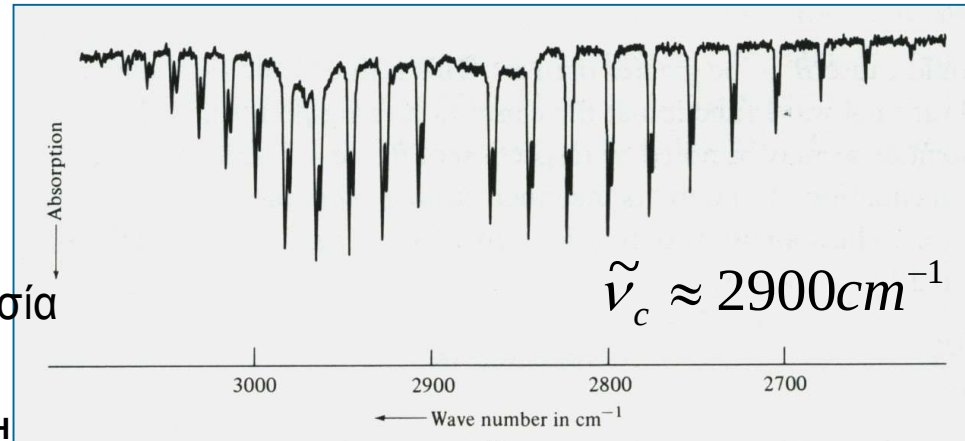
Συχνότητα κρούσεων σε ιδανικό αέριο

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

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

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

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

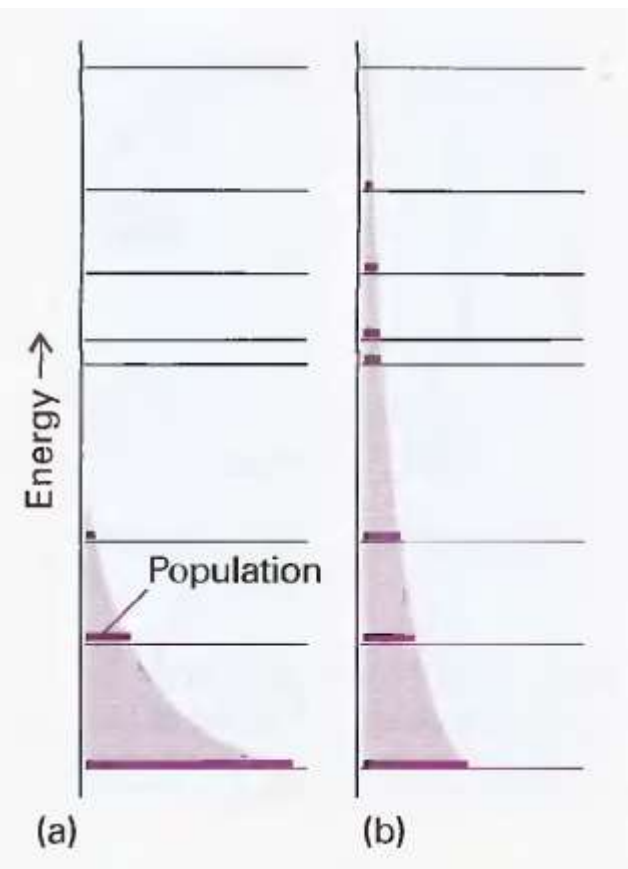
ΑΣΚΗΣΗ

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} :

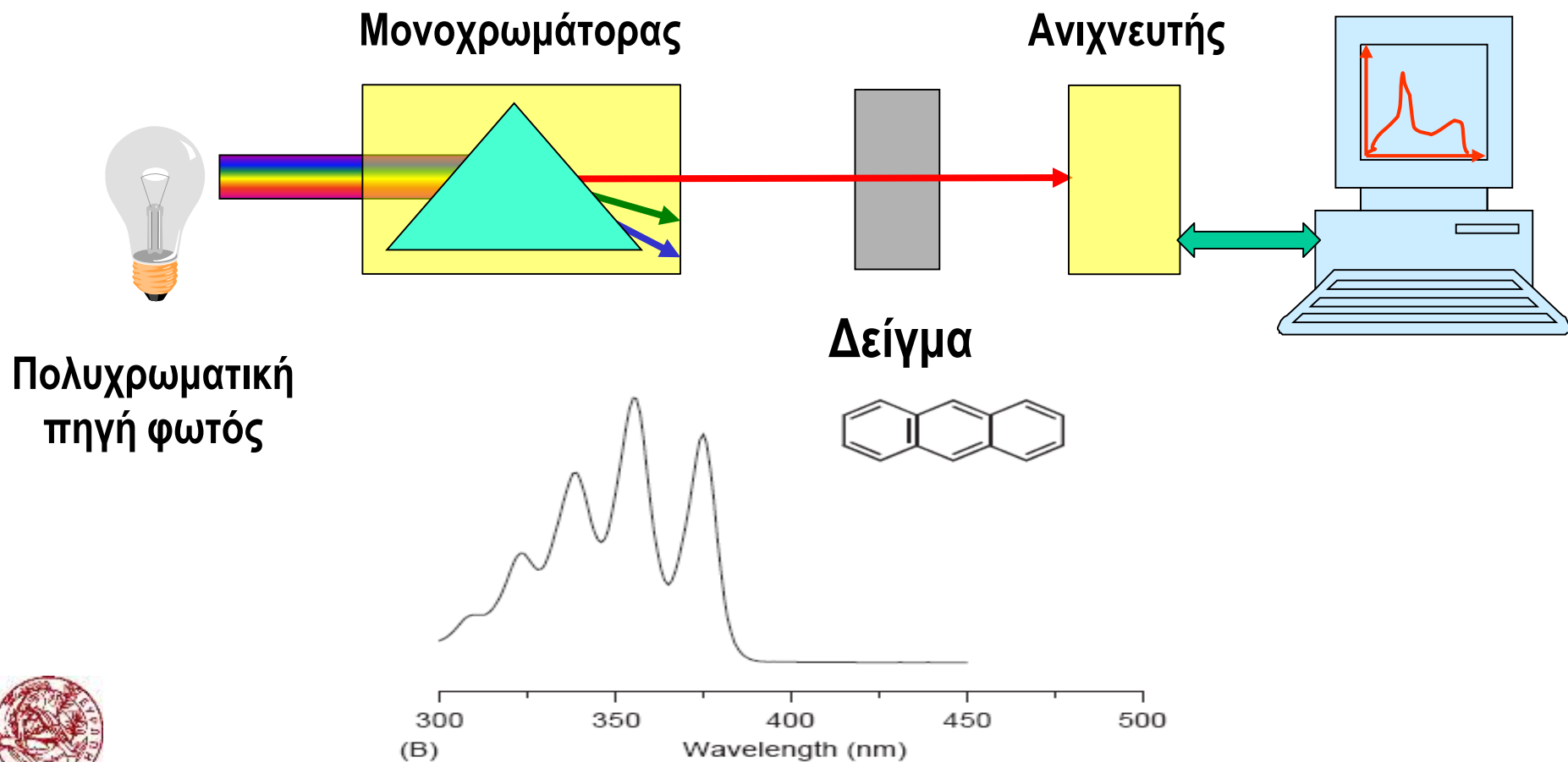
$$k_B = 0,69500 \text{ cm}^{-1}/\text{K}.$$



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

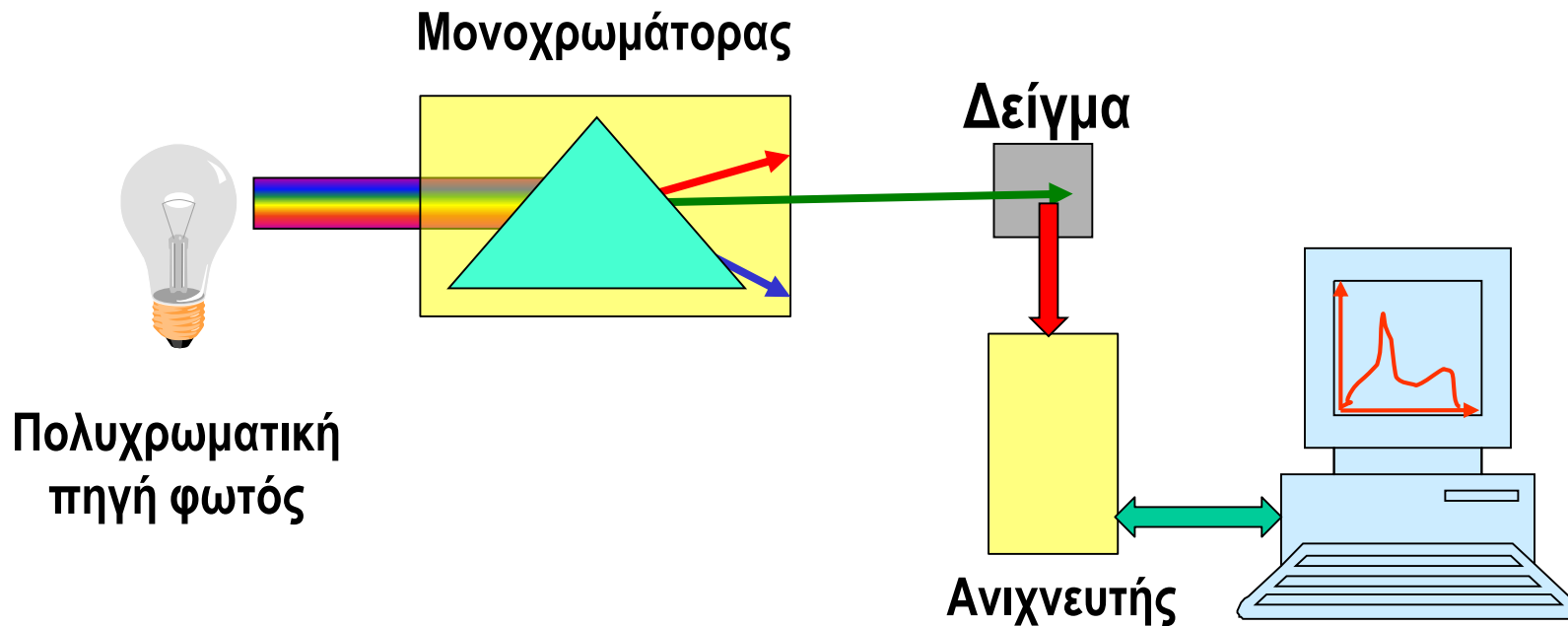
Οργανολογία φασματοσκοπίας

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}

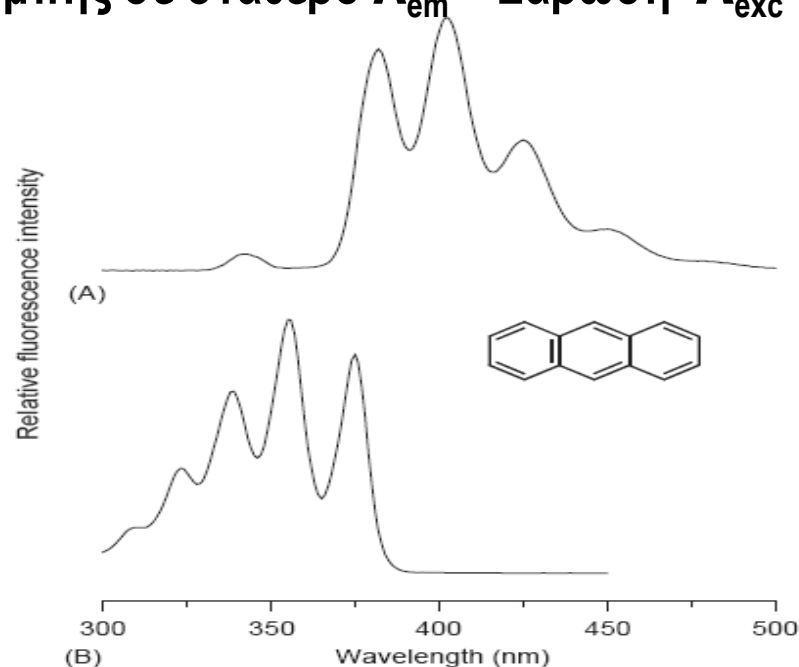
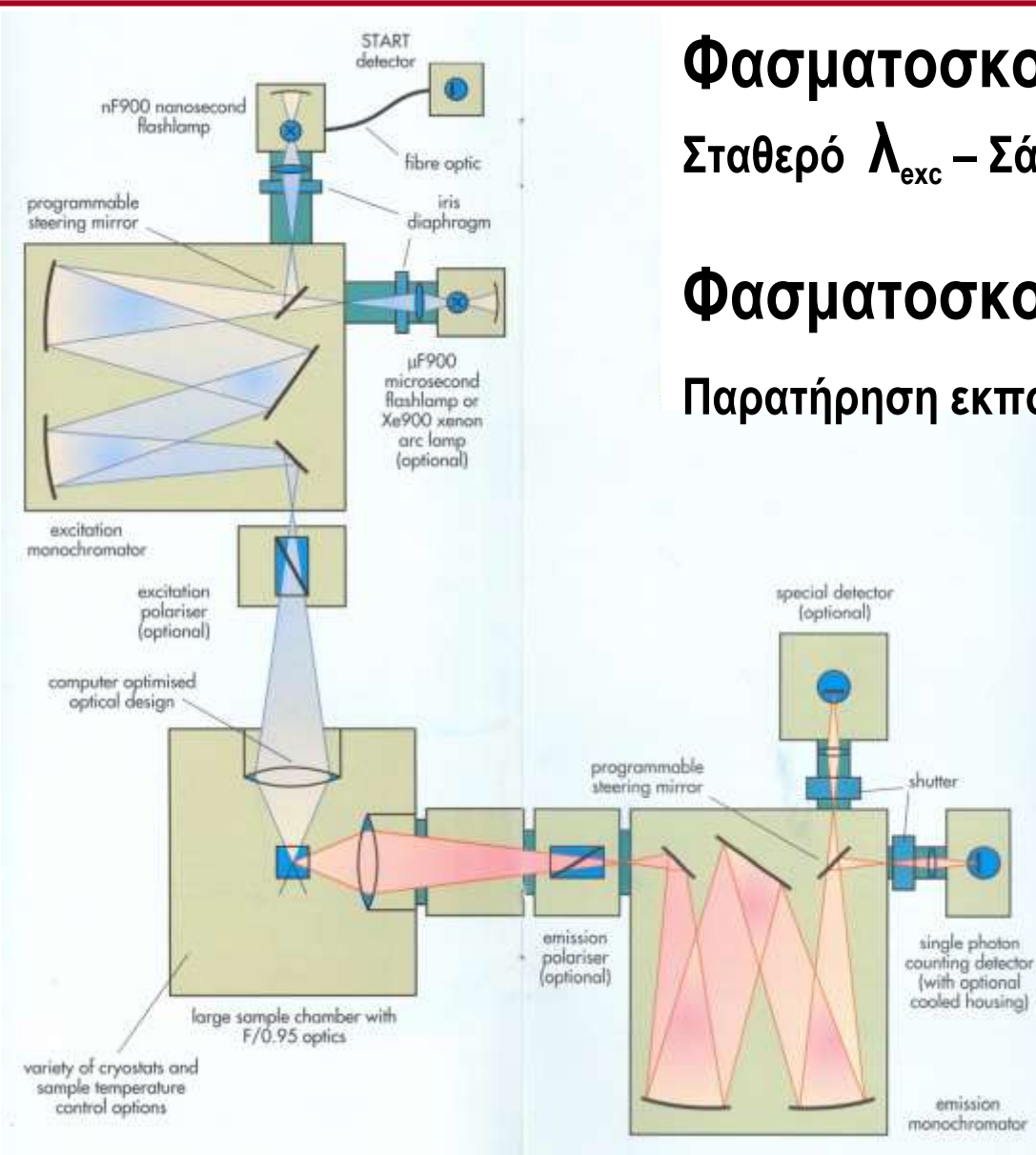
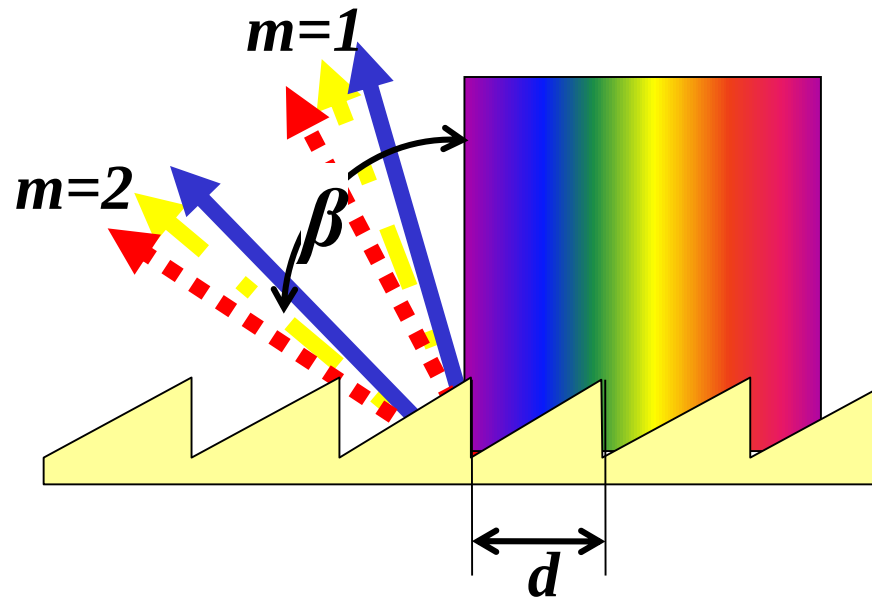


Figure 4 Fluorescence spectra of anthracene (1 μg ml⁻¹) in ethanol. The emission spectrum (A) was obtained with $\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm and the excitation spectrum (B) was obtained with $\lambda_{\text{em}} = 379$ nm.

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}	$\text{J s}^2 \text{C}^{-2} \text{m}^{-1} (= \text{T}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^3)$
Magnetron				
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

$$1 \text{ eV} = 1.602\,18 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$96.485 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$8065.5 \text{ cm}^{-1}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184^* \text{ J}$$

$$1 \text{ atm} = 101.325^* \text{ kPa}$$

$$760^* \text{ Torr}$$

$$1 \text{ cm}^{-1} = 1.9864 \times 10^{-23} \text{ J}$$

$$1 \text{ D} = 3.335\,64 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}^*$$

$$1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}^*$$

$$1 \text{ L atm} = 101.325 \text{ J}^*$$

$$\theta/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15^*$$

$$\text{Σε θερμοκρασία } T = 298.15 \text{ K}$$

$$k_{\text{B}}T = 25,693 \text{ meV}$$

$$k_{\text{B}}T = 207,226 \text{ cm}^{-1}$$

$$k_{\text{B}} \rightarrow 0,69503 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$$

$$(k_{\text{B}} = 1.38065 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1})$$

(* Exact values)

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

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2024)

