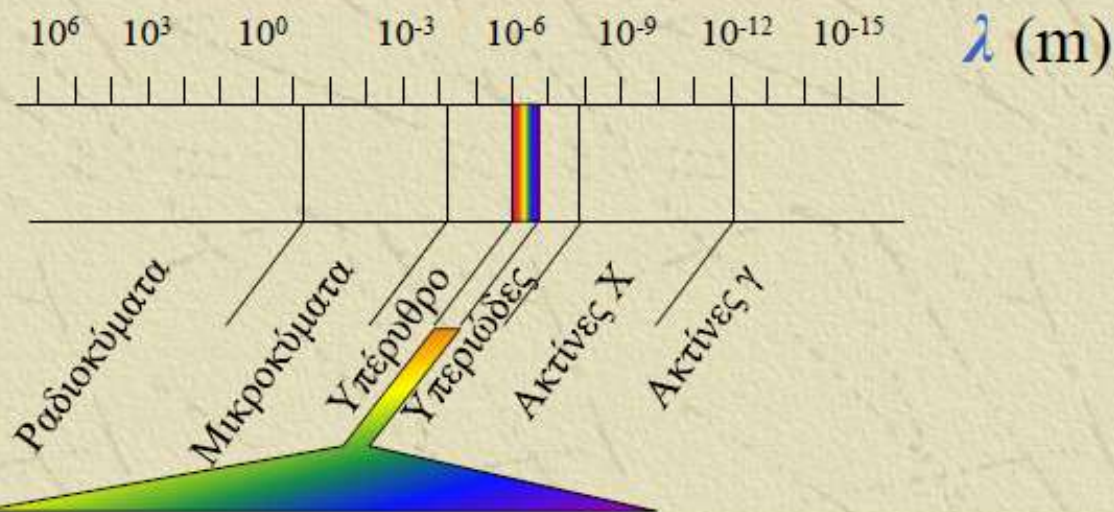


ΣΗΜΕΙΩΝΟΥΜΕ ΠΩΣ

- I. Όλα τα ΗΜ κύματα ταξιδεύουν με την ίδια ταχύτητα στο κενό
- II. Διαφορετικά τμήματα του φάσματος έχουν διαφορετικές ιδιότητες
- III. Όσο μεγαλύτερη είναι η συχνότητα μιας ΗΜ ακτινοβολίας τόσο μεγαλύτερη είναι η ενέργειά της

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

— ένας τρόπος ταξινόμησης των διαφόρων ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών —
ανάλογα με το μήκος κύματος που διαθέτουν



Ρα	Μμ	Υπ	Ορατό
Χα	Χαλ	Χαλ	Χαρακτηριστικά: 0.45μm → 0.8μm, χρώματα
Πφ	Χρι	Βάτ	Κόκκινο μεγαλύτερο λ, ιώδες μικρότερο λ
Χφ	δορ	Χρησιμοπ	Χρησιμοποιούνται: αποστείρωση νοσοκομειακών χώρων, αντιστάσεις
Βάτ	IR	κάμερες, τηλ	Χφ αντιμετώπιση καρκίνου (επικίνδυνες για κάθε είδους ζωντανό κα οργανισμό)

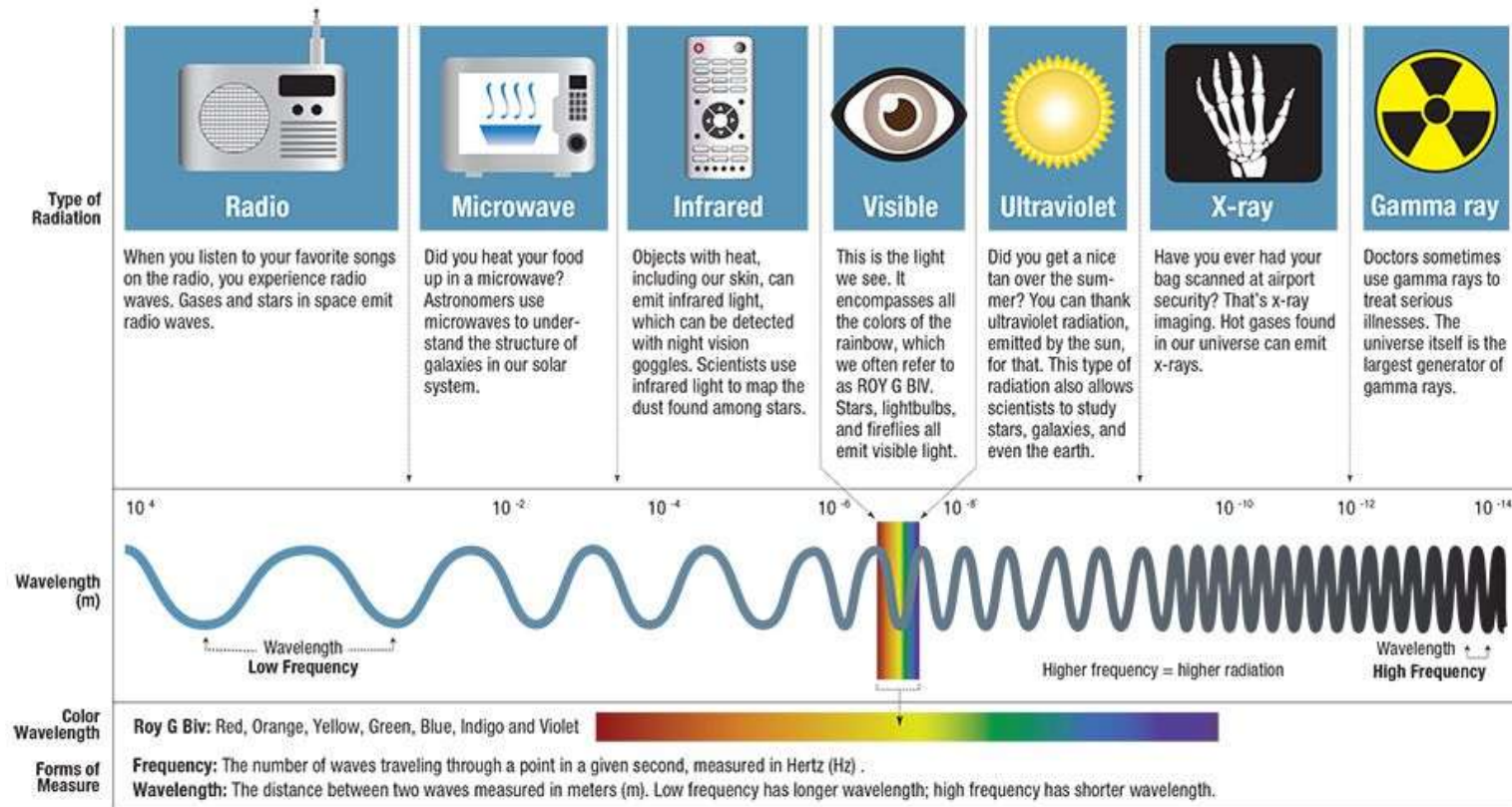
What Is the Electromagnetic Spectrum?

The electromagnetic spectrum is a range of electromagnetic radiation. Radiation is energy that moves in the form of waves and can travel through a medium, such as air, water, or empty space.

You're probably more familiar with the electromagnetic spectrum than you realize. In fact, you encounter it regularly every day.

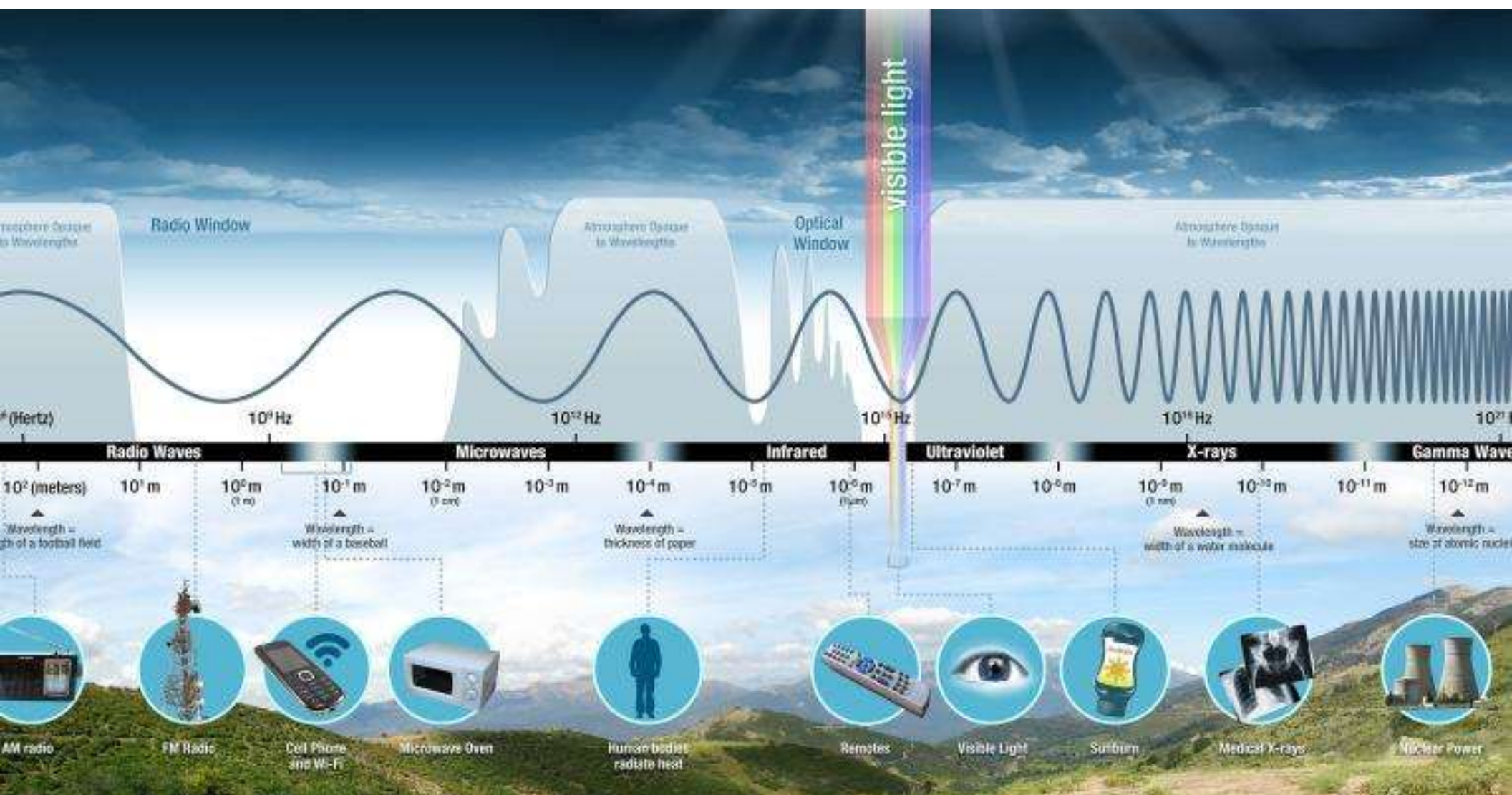
Did you know?

We can't see most of the EM radiation around us. Visible light represents just a small fraction of the entire EM spectrum.

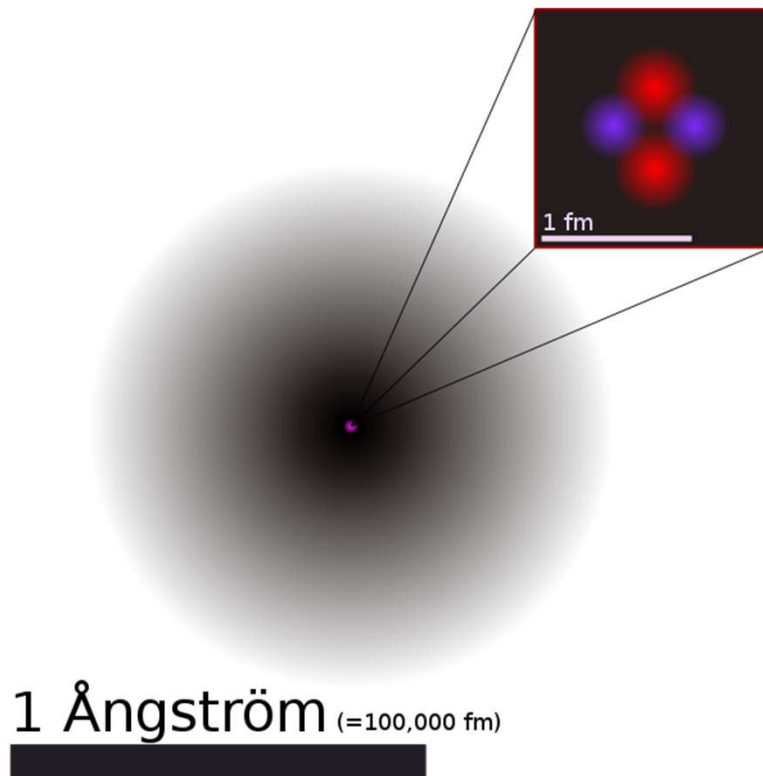


Sources: NASA. "The Electromagnetic Spectrum." Last modified March 2013. <http://imagine.gsfc.nasa.gov/science/toolbox/emspectrum1.html>.
The Physics Classroom. "What is a Wave?" <http://www.physicsclassroom.com/class/waves/Lesson-1/What-is-a-Wave>.

CAROLINA
www.carolina.com



He - atom



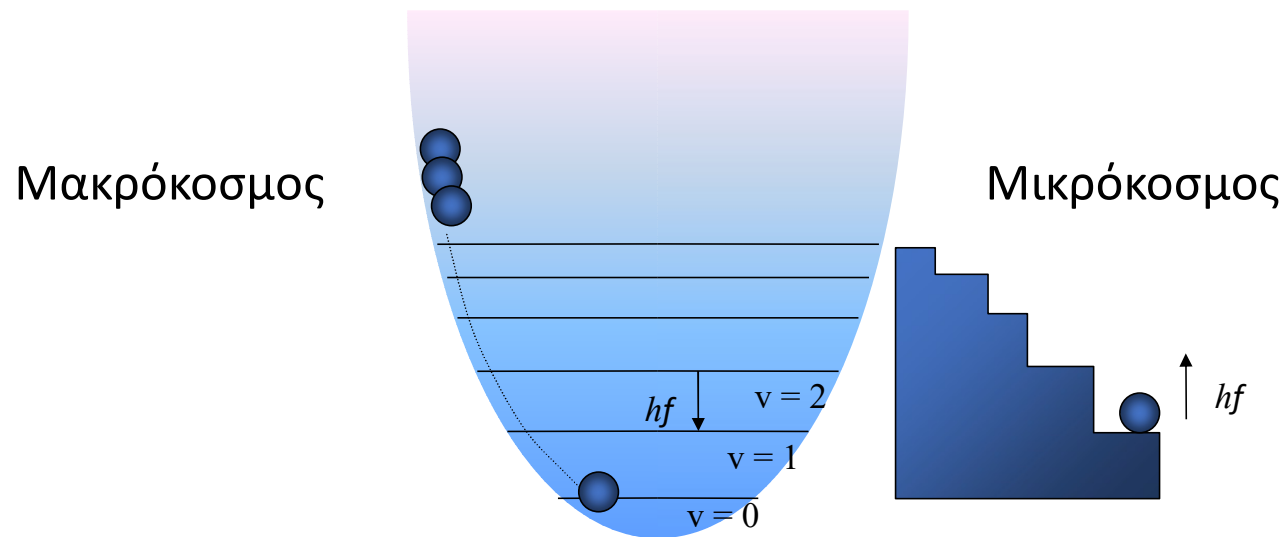
Κάθε e ενός ατόμου διαθέτει **δυναμική ενέργεια** η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη της απόστασης από τον πυρήνα. (δορυφόροι γύρω από τη γη)

Η τιμές της δυναμικής ενέργειας για ένα “δεσμευμένο” από το άτομο e είναι διακριτές (αντιπαράβολή με δορυφόρους)

Η **βασική κατάσταση** του e σε ένα άτομο είναι αυτή για την οποία η **δυναμική του ενέργεια** είναι **min**. Εάν βρίσκεται σε οποιαδήποτε άλλη κατάσταση τότε λέμε ότι το άτομο βρίσκεται σε **διεγερμένη κατάσταση**

ΥΛΗ ΣΕ ΑΤΟΜΙΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ

- Σε ατομική κλίμακα οι ευσταθείς **καταστάσεις** του συστήματος καθώς και οι **ενεργειακές δοσοληψίες** είναι **κβαντισμένες**



ΑΤΟΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ Bohr

- Τα e κινούνται σε κυκλικές τροχιές γύρω με κέντρο τον πυρήνα
- Συνθήκη 1: Η στροφορμή των ηλεκτρονίων είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του $\hbar/2\pi$ όπου $\hbar$ η σταθερή του Planck ($\hbar=6.626 \cdot 10^{-34}$ Js) $\rightarrow mvr=nh/2\pi$ (A)

κβαντισμένα r, u

- $n \rightarrow$ ΚΥΡΙΟΣ κβαντικός αριθμός

$$F_k = F_{\text{coulomb}} \text{ ή } mu^2/r = (1/4\pi\epsilon_0)(e^2/r^2) \quad (B)$$

$$r = \epsilon_0 \frac{n^2 \hbar^2}{\pi m e^2}, u = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{e^2}{2n\hbar}$$

- Συνθήκη 2: Ένα e μπορεί να μεταπηδά από μια μεγαλύτερη τροχιά ενέργειας E_2 σε μια μικρότερη ενέργειας E_1 εκπέμποντας ΗΜΓ ακτινοβολία με συχνότητα f έτσι ώστε

$$\rightarrow E_2 - E_1 = hf$$

ΑΤΟΜΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

- Η ολική ενέργεια του e του ατόμου H είναι:

$$E = E_{\Delta} + E_K = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{1}{2}mu^2 = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Υπενθυμίζουμε πως $r = \epsilon_0 \frac{n^2 h^2}{\pi m e^2}, u = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{e^2}{2nh}$ **$2.17987 \times 10^{-18} \text{ J}$ ή 13.6 eV**

Εξαρτάται δηλαδή από την τροχιά στην οποία βρίσκεται.

Μεγαλύτερη τροχιά $\rightarrow$ μεγαλύτερη ενέργεια.

- Κάθε άτομο H βρίσκεται (σε φυσιολογικές συνθήκες) στην κατώτατη ενεργειακή στάθμη, η οποία ονομάζεται **θεμελιώδης ή βασική στάθμη**.
- Εάν βρίσκεται σε άλλη στάθμη τότε λέμε πως το άτομο είναι **διεγερμένο**. Στην κατάσταση αυτή το άτομο είναι **ασταθές**.

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

- ✧ Ορισμός
Η μελέτη των φασμάτων (Φάσμα είναι η απεικόνιση της έντασης του φωτός σε συνάρτηση της συχνότητάς του/μήκος κύματός του)
- ✧ Μελέτη των χαρακτηριστικών κατάλληλα επιλεγμένης Η/Μ ακτινοβολίας έπεται από αλληλεπίδρασή της με ύλη. Αποκάλυψη ιδιοτήτων της ύλης

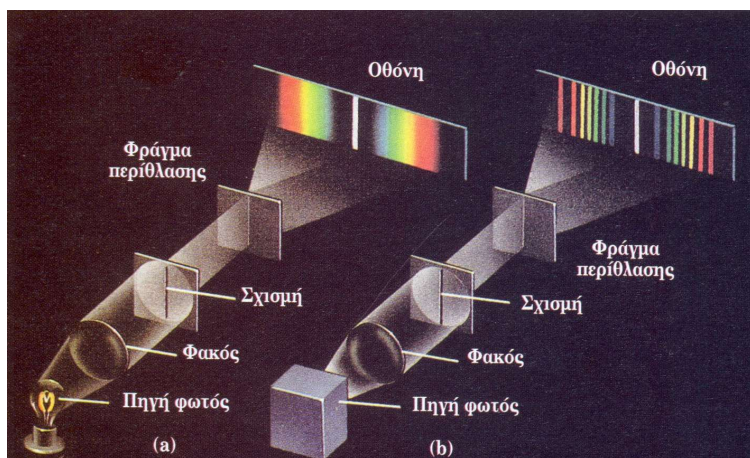


ΥΛΗ

ΦΩΣ

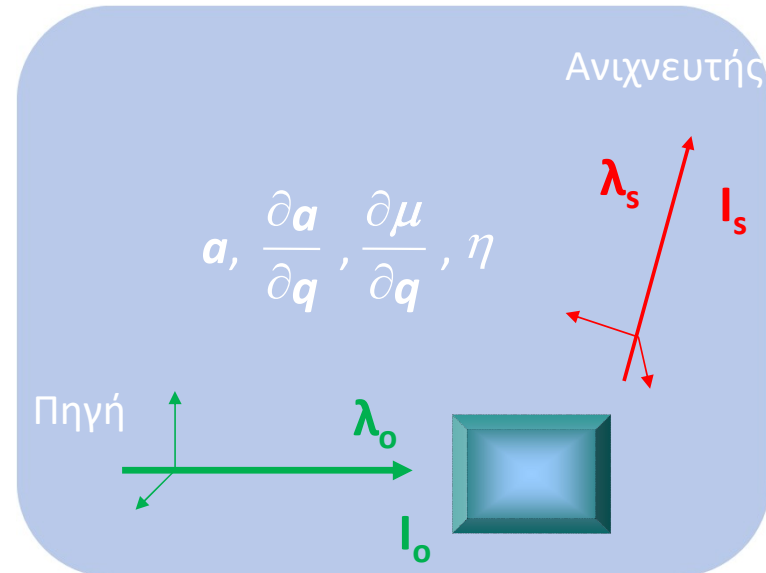
Φάσμα

$$I_S = I_S(\lambda_S)$$



ΒΑΣΙΚΟ ΣΚΕΠΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

Κατάλληλη πηγή εκπέμπει ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, το οποίο οδηγείται στο χώρο μέτρησης ώστε να αλληλεπιδράσει με το σύστημα προς ανάλυση. Το προκύπτον από την αλληλεπίδραση Η/Μ πεδίο συλλέγεται, αναλύεται και ανιχνεύεται



Παράμετροι

Μήκος κύματος διεγείρουσας ακτινοβολίας (λ_o)

Πόλωση (διεγείρουσας ή/και συλλεγόμενης)

Ένταση διεγείρουσας Ακτινοβολίας (I_o)

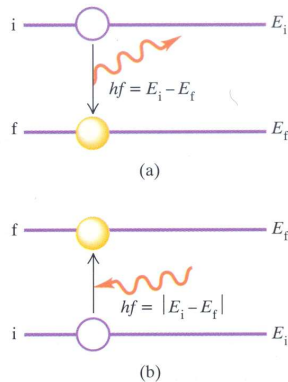
Γωνία (συλλογής)

$$\text{Φάσμα} \\ I_s = I_s(\lambda_s)$$

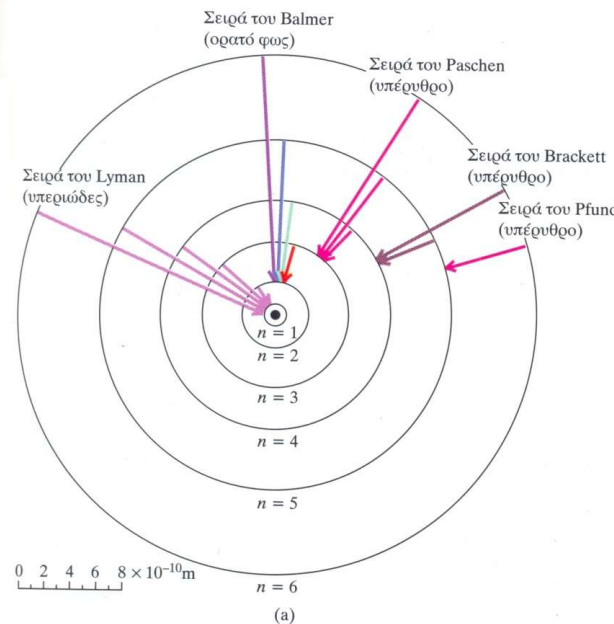
ΓΡΑΜΜΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

- ✧ Ενεργειακές στάθμες ατόμων/μορίων
- ✧ Bohr → e κινείται σε ευσταθείς τοχιές σε κάθε μια από τις οποίες αντιστοιχεί μια συγκεκριμένη ενέργεια. Το άτομο ακτινοβολεί μόνο όταν μεταβαίνει από μια από τις ευσταθείς τροχιές σε κάποια άλλη

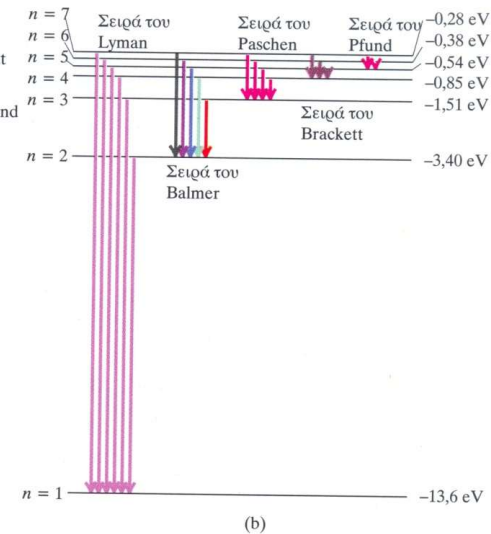
ΕΚΠΟΜΠΗ



ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ



$$E_n = -\frac{1}{\epsilon_0^2} \frac{me^4}{8n^2h^2}$$



ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΕΡΙΩΝ (Υδρογόνο)

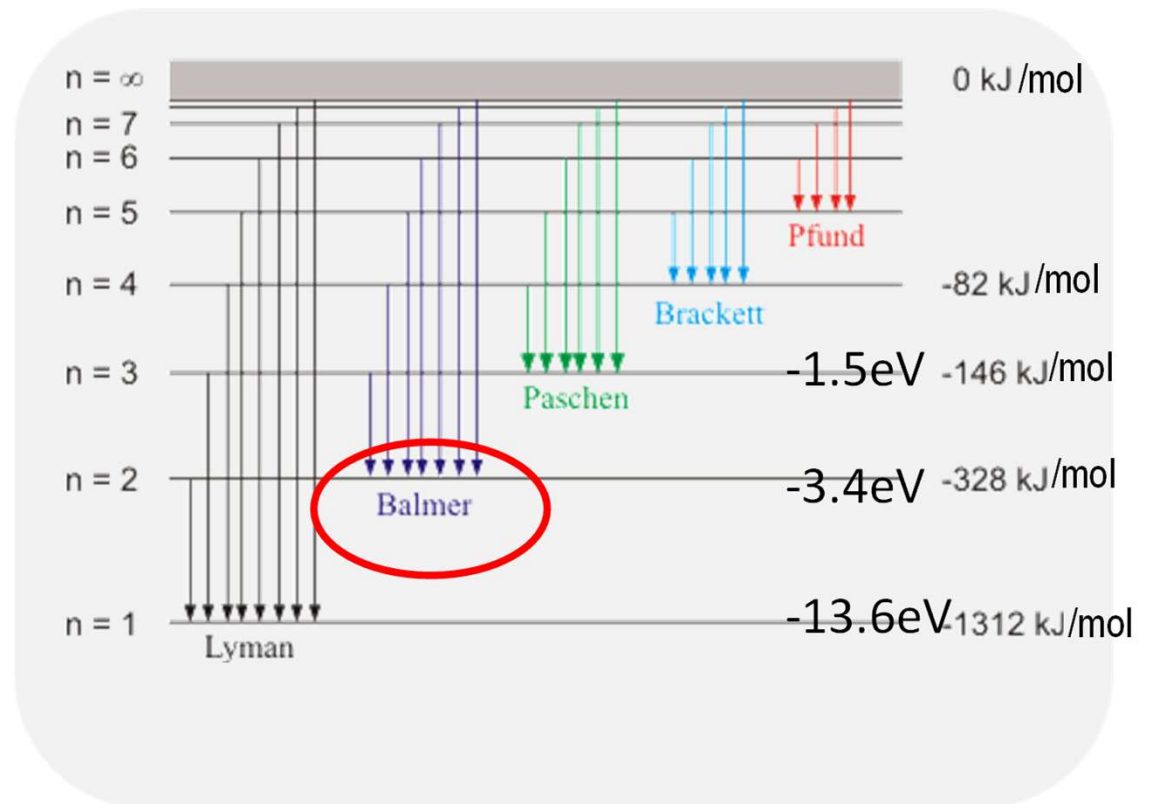
Ενεργειακό διάγραμμα

$$E_{nj} = \frac{-13.6 \text{ eV}}{n^2} \left(1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right)$$

Η σειρά Balmer διαθέτει μεταβάσεις που οι ενέργειές τους να είναι στην περιοχή των ενεργειών των φωτονίων στο ορατό.

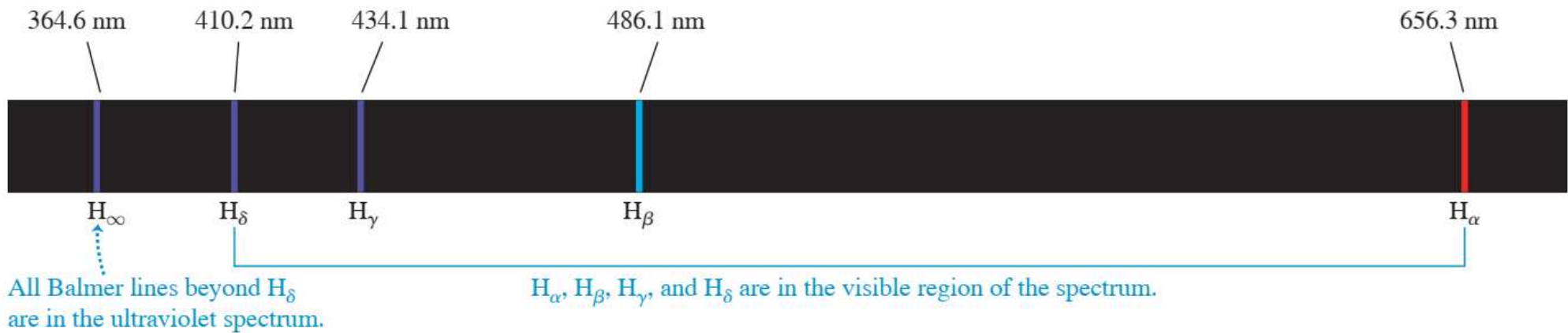
Οι σειρές Lyman και Paschen;

Ενέργεια ιονισμού / διεγέρσεως



ΓΡΑΜΜΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

☀ Σειρά Balmer του ατόμου του H



Υπολογίστε την κινητική, δυναμική και ολική ενέργεια του ατόμου του Η στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση. Ποιο το μήκος κύματος φωτονίου που εκπέμπεται για τη μετάβαση από αυτήν την κατάσταση στη θεμελιώδη;

Μοντέλο Bohr

$$K_n = \frac{1}{2}mv_n^2 = \frac{1}{\epsilon_0^2} \frac{me^4}{8n^2h^2} \quad \text{(kinetic energies in the Bohr model)} \quad K_2 = 3.4 \text{ eV}$$

$$U_n = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_n} = -\frac{1}{\epsilon_0^2} \frac{me^4}{4n^2h^2} \quad \text{(potential energies in the Bohr model)} \quad U_2 = -6.8 \text{ eV}$$

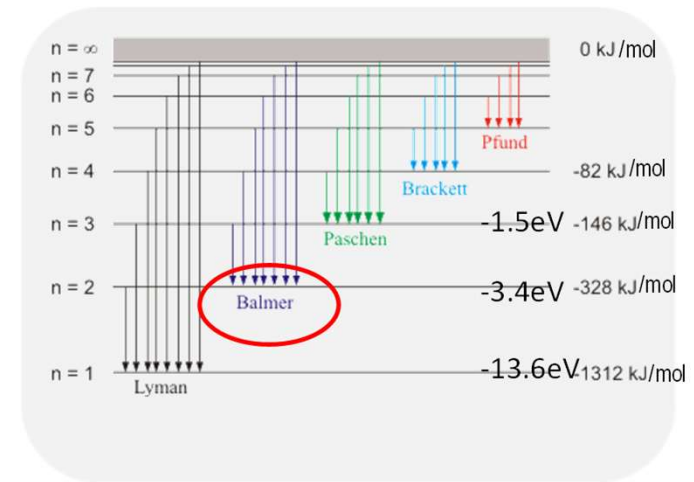
$$E_n = K_n + U_n = -\frac{1}{\epsilon_0^2} \frac{me^4}{8n^2h^2} \quad \text{(total energies in the Bohr model)} \quad E_2 = -3.4 \text{ eV}$$

$$hc/\lambda = E_2 - E_1 = -2.4 - (-13.6) = 10.2 \text{ eV}$$

$$\lambda = 122 \text{ nm}$$

$$h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s} = 6.63 \cdot 10^{-34} / 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ eV s} = 4.14 \cdot 10^{-15} \text{ eV s}$$

Lyman-alpha (La) line
The longest wavelength line in the Lyman series



Υδρογονοειδή

Η ενέργεια των καταστάσεων σε άτομα που ομοιάζουν του H, π.χ. He^+ , Li^{2+} , ...

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \cdot E_0$$

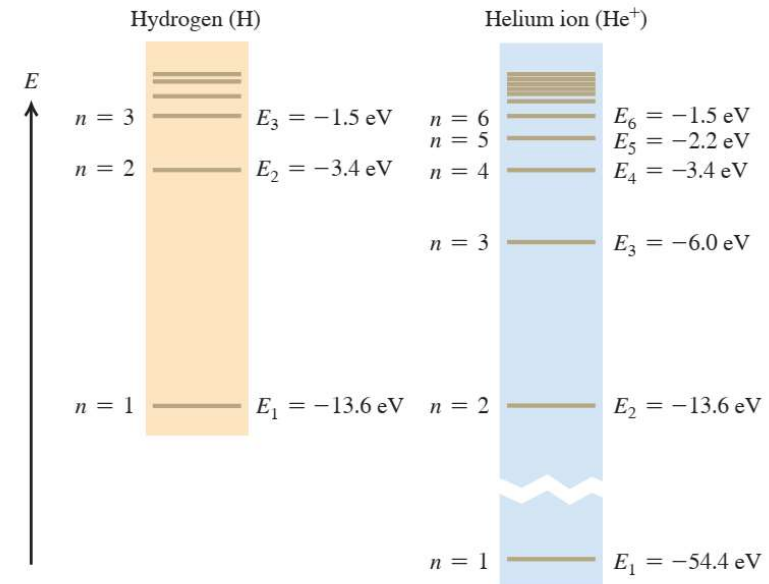
Όπου E_0 η απόλυτη τιμή της ενέργειας της θεμελιώδους κατάστασης του υδρογόνου (13.6 eV)

$$r_n = \frac{n^2}{Z} \cdot r_1$$

Όπου r_1 η ακτίνα Bohr για το άτομο του υδρογόνου ($0.53 \cdot 10^{-10} \text{ m}$)

$$v_n = \frac{Z}{n} \cdot v_1$$

Όπου v_1 η ταχύτητα του ηλεκτρονίου στη θεμελιώδη κατάσταση του υδρογόνου.



ΑΛΚΑΛΙΑ π.χ. Na ($Z=11$) με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση **$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$**

Θα μπορούσε να ομοιάζει με υδρογονοειδές (ολικό φορτίο στο κέντρο $+e$ και το e σθένους)

ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΦΩΤΟΣ-ΥΛΗΣ

ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΕΙΚΟΝΑ

$$1\text{eV} = 1.06 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E = h\nu \text{ Πράσινο φως}$$

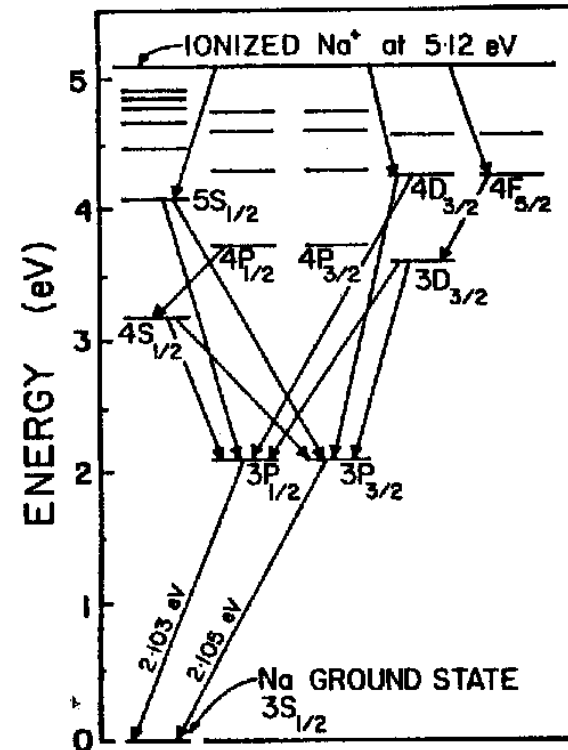
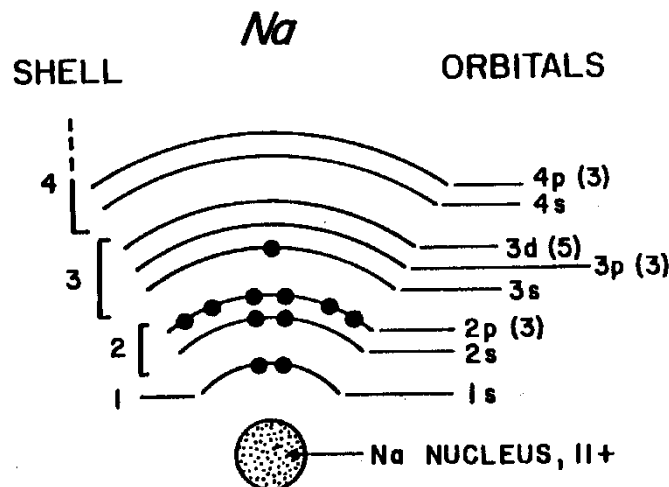
$$500 \text{ nm} = 2,5 \text{ eV} = 1 \text{ κβάντουμ}$$

Μακροσκοπικά, εκκρεμές 1 gr με $T = 1\text{s}$
υψούμενο κατά 1cm έχει $E = 10^{-4}\text{J}$

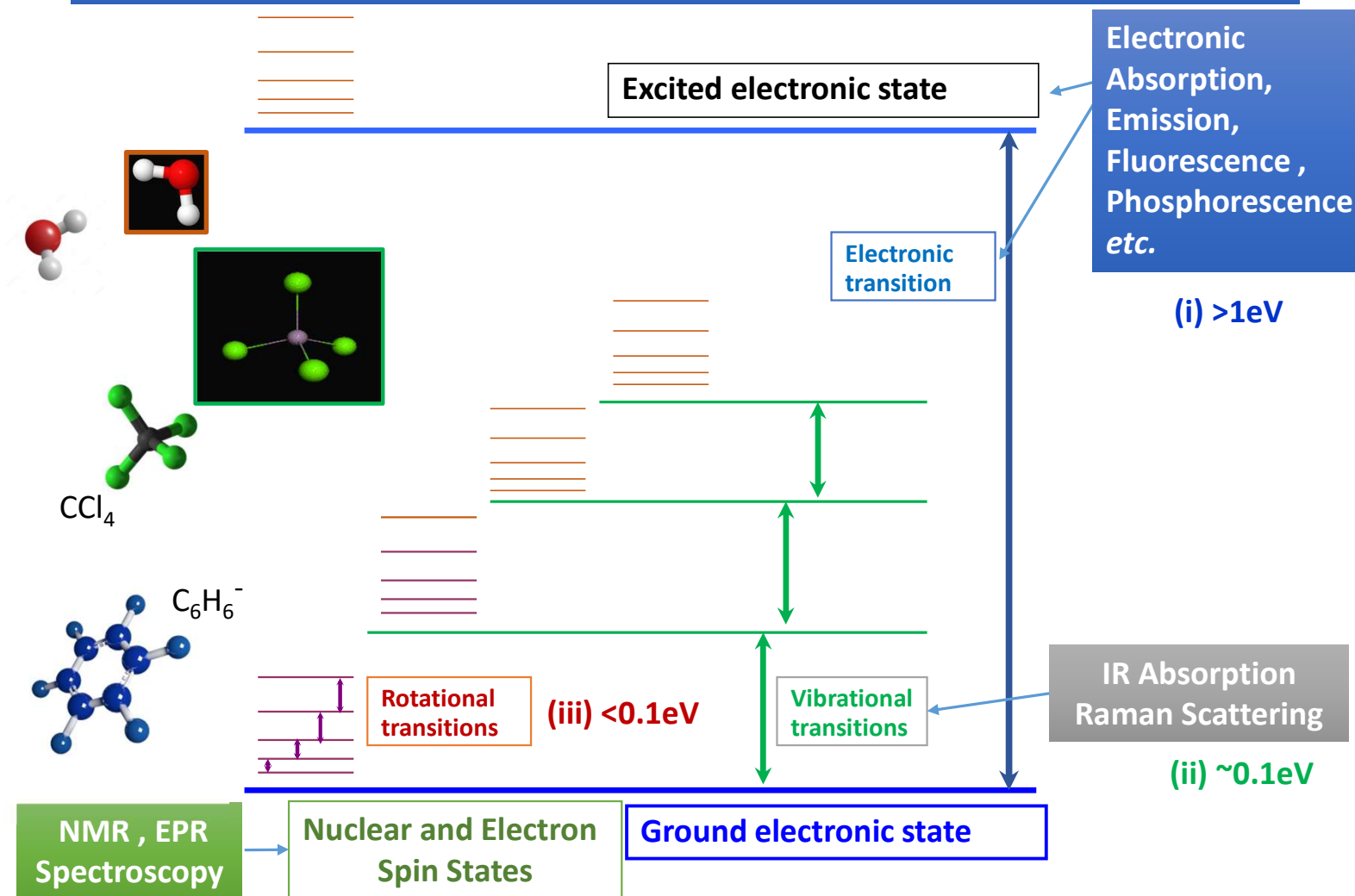
ισοδυναμεί με ~376.000.000.000.000 κβάντα

Ενεργειακό διάγραμμα

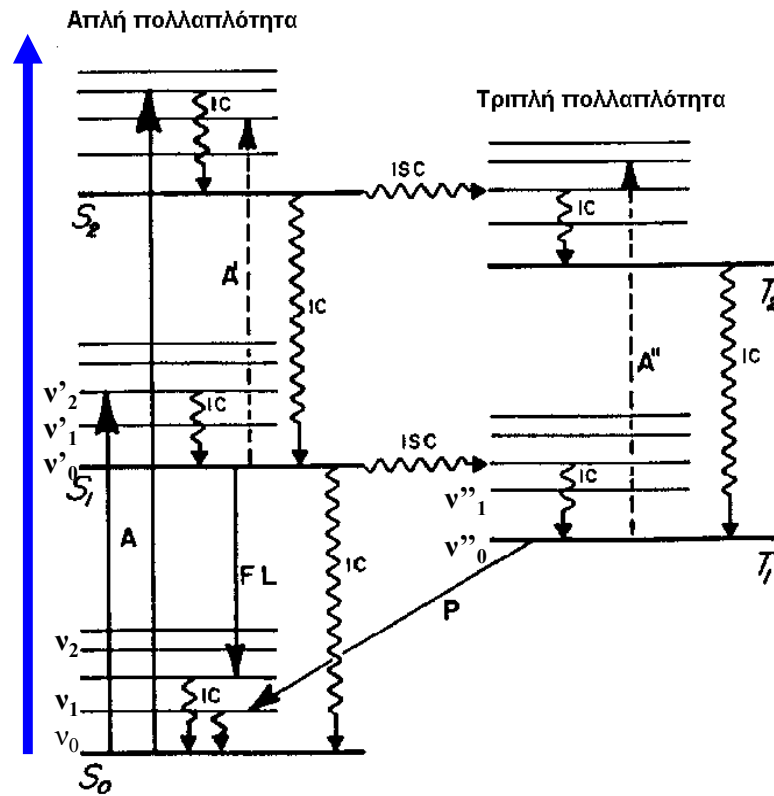
Διάγραμμα τροχιών



ΥΛΗ: ΜΟΡΙΑΚΕΣ (ΑΠΟ)ΔΙΕΓΕΡΣΕΙΣ / καταστάσεις spin



ΤΥΠΙΚΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΜΟΡΙΟΥ



Ενδεχόμενες καταστάσεις
του συστήματος που
οφείλονται σε
Μεταβάσεις:

- (i) Ηλεκτρονιακές ($>1\text{eV}$)
- (ii) Δονητικές ($\sim 0.1\text{eV}$)
- (iii) Περιστροφικές ($<0.1\text{eV}$)

$A, A', A'' \rightarrow$ Απορρόφηση

$FL \rightarrow$ Φθορισμός

$P \rightarrow$ Φωσφορισμός

$IC \rightarrow$ Εσωτερική μετατροπή

$ISC \rightarrow$ Σταθμική διασταύρωση

Ανασκόπηση μοριακών ενεργειακών καταστάσεων

$$\text{ΟΛΙΚΗ ενέργεια ενός μορίου: } E_{\text{total}} = \sum E_{\text{translation}} + E_{\text{electronic}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{rotation}}$$

$E_{\text{translation}}$ = Μεταφορική (κινητική) ενέργεια, κίνηση σε 3D

$E_{\text{electronic}}$ = Ηλεκτρονιακή ενέργεια, ηλεκτρονιακές διεγέρσεις: βασική κατάσταση → διεγερμένη κατάσταση

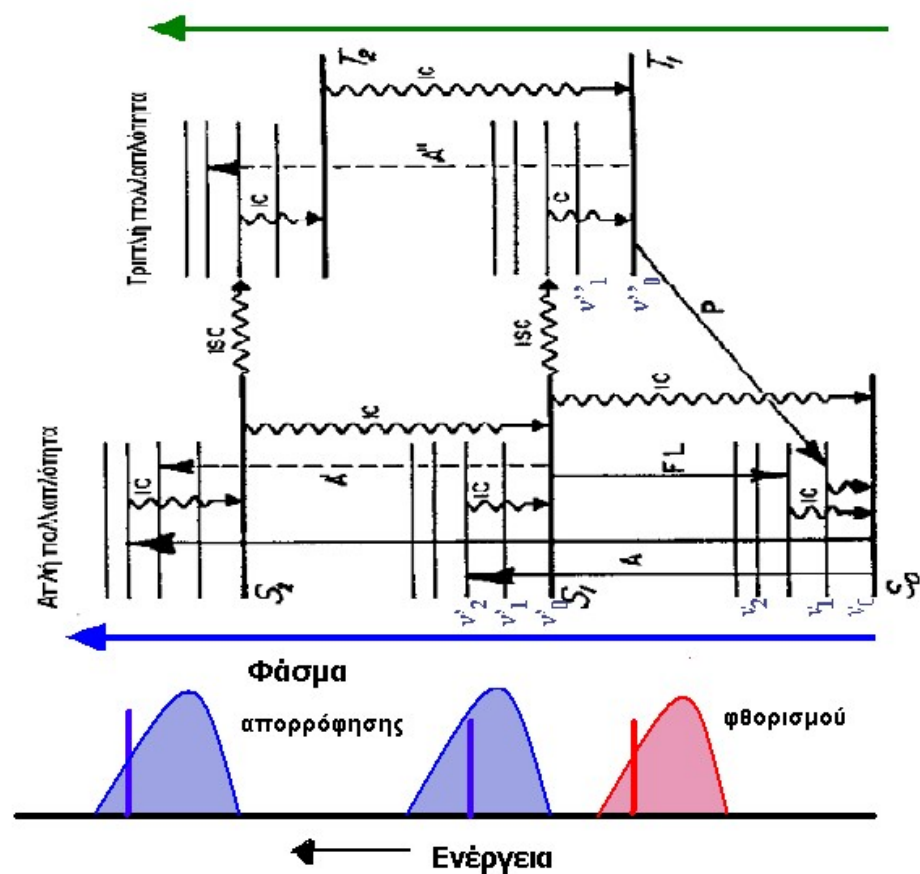
$E_{\text{vibration}}$ = Ενέργεια δόνησης, π.χ. κάμψεις και τάσεις ομοιοπολικών δεσμών

E_{rotation} = Ενέργεια περιστροφής

Χρησιμοποιούμε συγκεκριμένα φασματικά “παράθυρα” ώστε τα μόρια του υπό μελέτη υλικού να μεταβαίνουν σε συγκεκριμένες ενεργειακές καταστάσεις.

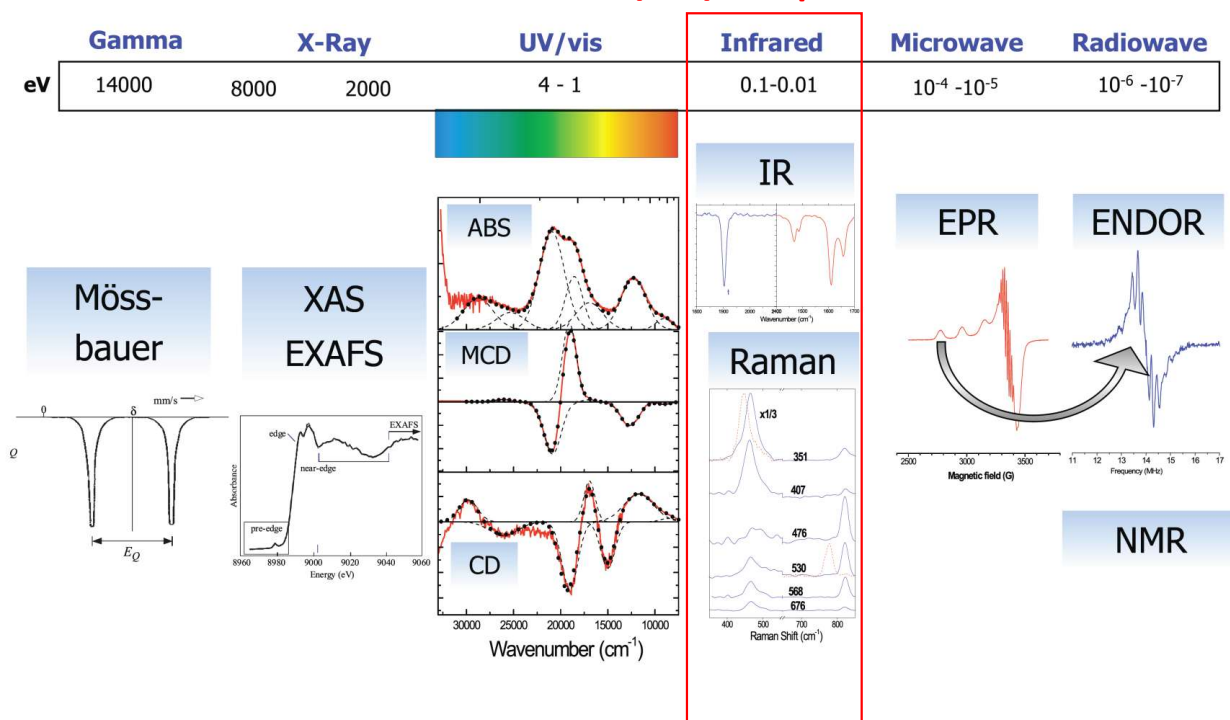
Αποκαλύπτονται κατ’ αυτόν τον τρόπο συγκεκριμένες κατά περίπτωση λεπτομέρειες της δομής του υλικού.

ΣΧΕΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣ – ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΥ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΟΣ



Φασματοσκοπικές Τεχνικές

Δονητική Φασματοσκοπία



ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΦΩΤΟΝΙΩΝ – ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΜΕΤΑΒΑΣΕΙΣ

Τύπος Ακτινοβολίας	Περιοχή συχνοτήτων (Hz)	Περιοχή μηκών κύματος	Τύπος μετάπτωσης
Ακτίνες γ	10^{20} - 10^{24}	<1 pm	Πυρηνικές
Ακτίνες X	10^{17} - 10^{20}	1 nm-1 pm	Έσω-ηλεκτρονιακές
Υπεριώδης (UV)	10^{15} - 10^{17}	400 nm-1 nm	Έξω-ηλεκτρονιακές
Ορατή	4 - 7.5×10^{14}	750 nm-400 nm	Έξω-ηλεκτρονιακές
Κοντινή υπέρυθρη (near-ir)	1×10^{14} - 4×10^{14}	2.5 μm-750 nm	Έξω-ηλεκτρονιακές, Δονητικές μορίων
Υπέρυθρη (IR)	10^{13} - 10^{14}	25 μm-2.5 μm	Δονητικές μορίων
Μικροκύματα	3×10^{11} - 10^{13}	1 mm-25 μm	Περιστροφικές/Δονητικές μορίων, Ηλεκτρονικού spin
Ραδιοκύματα	< 3×10^{11}	>1 mm	Πυρηνικού spin

Παραδείγματα δονητικών φασματοσκοπικών τεχνικών

[Raman spectroscopy*](#)

[Infrared spectroscopy \(FTIR\) *](#)

[Brillouin Spectroscopy](#)

[Surface Enhanced Raman Spectroscopy](#)

[Resonance Raman](#)

[UV-Vis-NIR](#)

[Inelastic X-Ray scattering](#)

[Neutron Scattering](#)

Ταυτοποίηση υλικών, ουσιών / μη καταστρεπτικά

Πληροφορία δομής της ύλης σε μοριακό επίπεδο

Τα δείγματα προς μελέτη μπορεί να βρίσκονται στη στερεή, υγρή ή αέρια φάση

In situ μετρήσεις σε υψηλές πιέσεις και υψηλές/χαμηλές θερμοκρασίες

In situ μετρήσεις σε μη φιλικά/ελεγχόμενα περιβάλλοντα

Η χωροδιακριτική ικανότητα περιορίζεται μόνο από το όριο περίθλασης του φωτός ($\sim \lambda/2$)

Μπορούν να κατασκευασθούν ευέλικτες οργανολογίες για να επιτελούν

συγκεκριμένου είδους μετρήσεων (όπου μπορεί να «φθάσει» φως εν δυνάμει συλλέγεται πληροφορία)

Συνδυάζονται με άλλες τεχνικές (φασματοσκοπικές και μη)