



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Ενότητα 2

Ένταση και πλάτος φασματικών γραμμών

Δημήτρης Κονταρίδης
Αναπληρωτής Καθηγητής

Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Ενδεικτική βιβλιογραφία

- 1. ΑΤΚΙΝΣ, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ**
P.W. Atkins, J. De Paula
(Atkins' Physical Chemistry, 9th Edition, 2010)
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014
- 2. ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ**
Στέφανος Τραχανάς
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2012
- 3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ**
Φ. Νταής
Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2001
- 4. PHYSICAL CHEMISTRY: A Molecular Approach**
D.A. McQuarrie, J.D. Simon
University Science Books, Sausalito, California, 1997
- 5. PRINCIPLES OF PHYSICAL CHEMISTRY, 2nd Edition**
H. Kuhn, H.-D. Forsterling, D.H. Waldeck
John Wiley & Sons, Inc., 2000

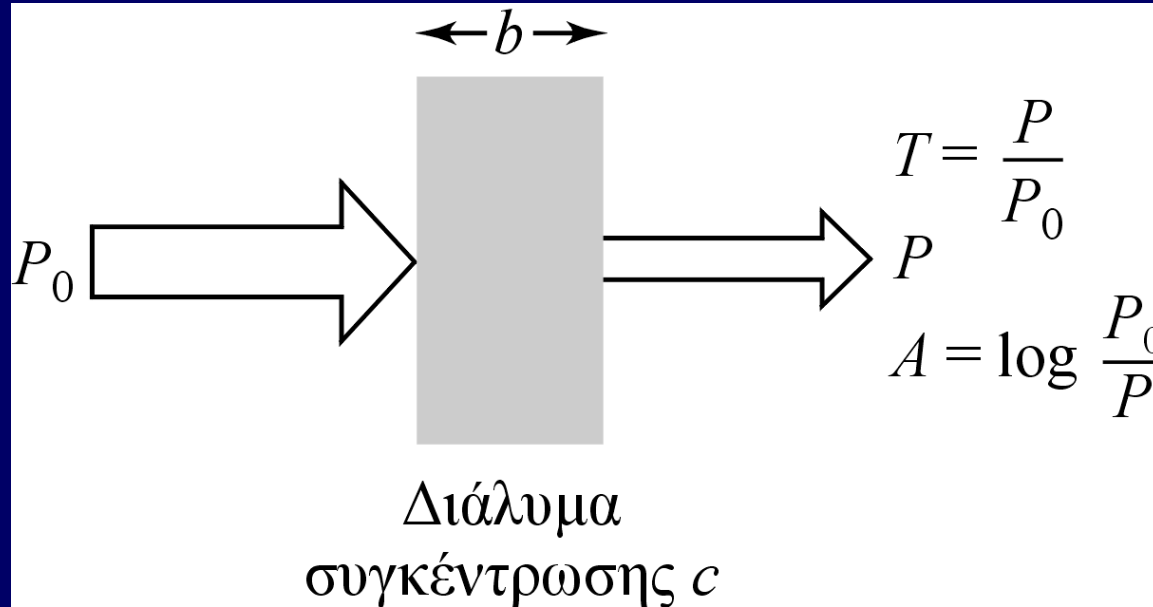
2

Ένταση και πλάτος φασματικών γραμμών

Τεχνικές απορρόφησης

Στις ποσοτικές τεχνικές απορρόφησης, απαιτούνται δύο μετρήσεις ισχύος: Μία πριν περάσει η δέσμη από το δείγμα που περιέχει τον αναλύτη (P_0) και μία μετά (P).

Δύο έννοιες που συνδέονται με τη φασματομετρία απορρόφησης και σχετίζονται με τα μεγέθη P_0 και P είναι η **διαπερατότητα** και η **απορρόφηση**.



Εξασθένηση δέσμης ακτινοβολίας που διέρχεται μέσω απορροφούντος δείγματος

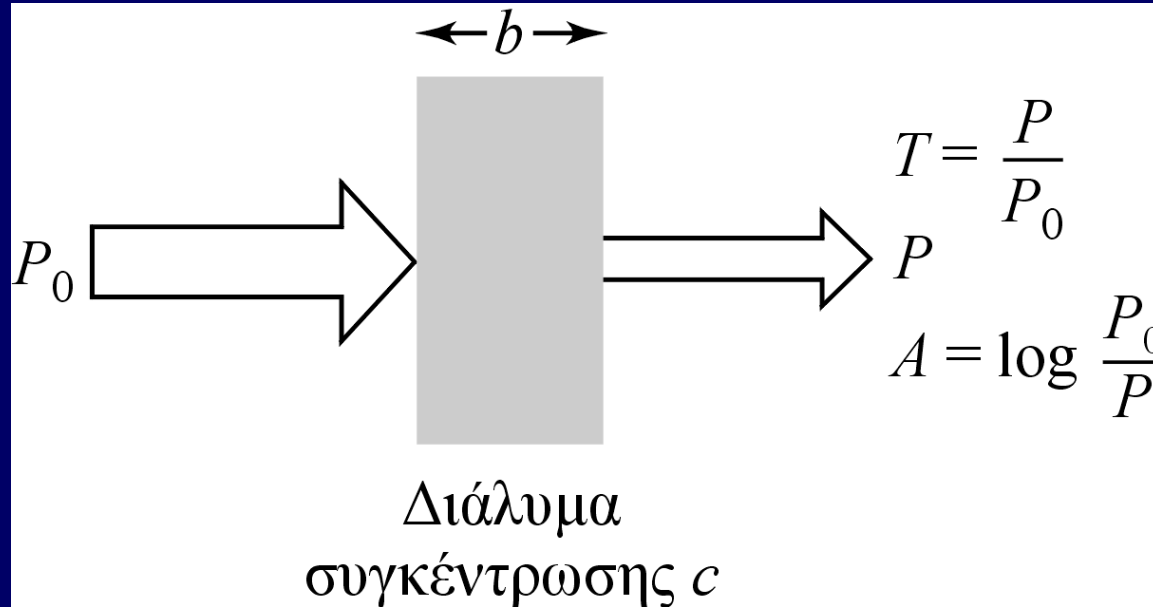
Διαπερατότητα

Η **διαπερατότητα** του υλικού ορίζεται ως το κλάσμα της εισερχόμενης ακτινοβολίας, το οποίο διέρχεται από το μέσον:

$$T = \frac{P}{P_0}$$

Η διαπερατότητα εκφράζεται συχνά ως σχετικό επί τοις εκατό μέγεθος:

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100\%$$



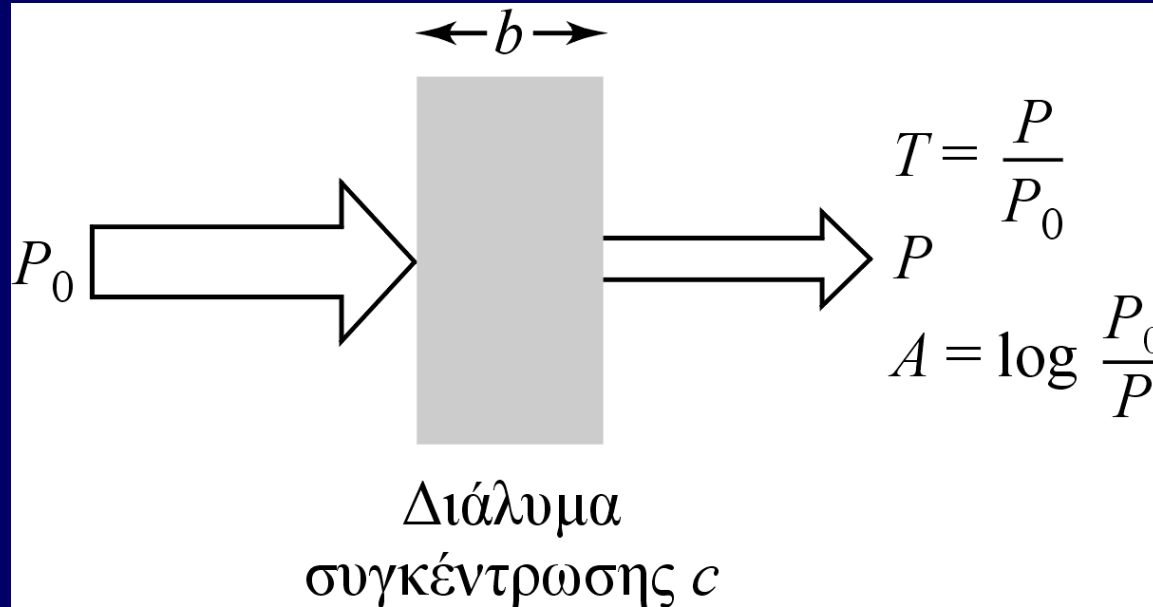
Εξασθένηση δέσμης ακτινοβολίας που διέρχεται μέσω απορροφούντος δείγματος

Απορρόφηση

Η **απορρόφηση** ενός οπτικού μέσου ορίζεται από την εξίσωση:

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P}$$

Σε αντίθεση με τη διαπερατότητα, η απορρόφηση του οπτικού μέσου αυξάνει, όσο εξασθενεί η διερχόμενη δέσμη.



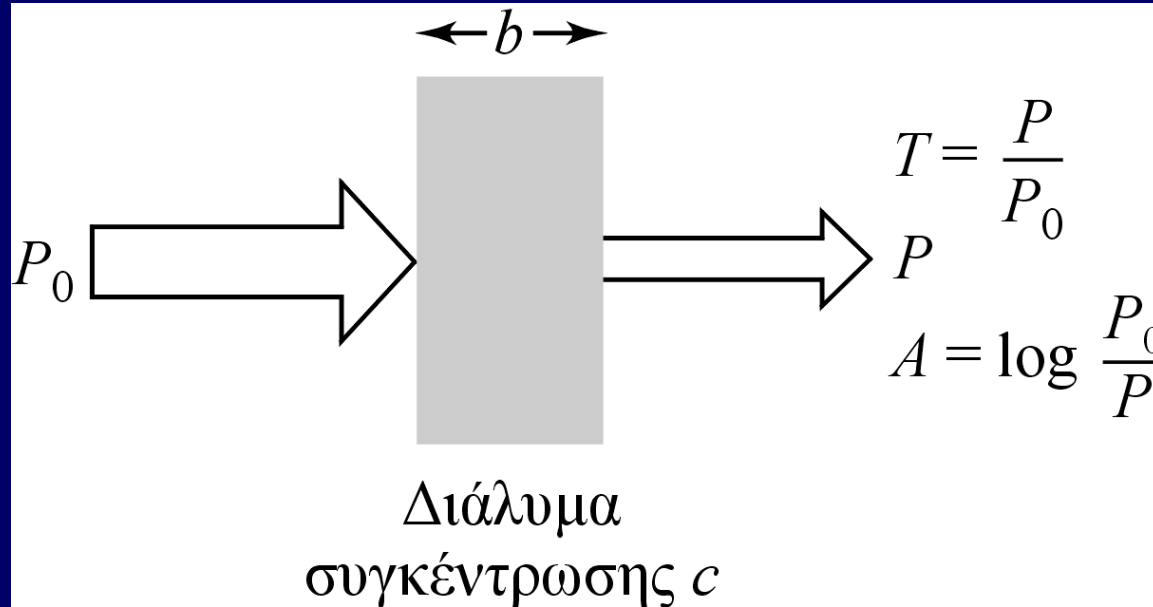
Εξασθένηση δέσμης ακτινοβολίας που διέρχεται μέσω απορροφούντος δείγματος

Ο Νόμος του Beer

Για μονοχρωματική ακτινοβολία, η απορρόφηση είναι ανάλογη με την οπτική διαδρομή, b , μέσα από το υλικό και τη συγκέντρωση, c , του απορροφούντος σωματιδίου:

$$A = abc \quad \alpha: \text{απορροφητικότητα (L g}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$$

$$A = \epsilon bc \quad \epsilon: \text{γραμμομοριακή απορ/τητα (Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$$



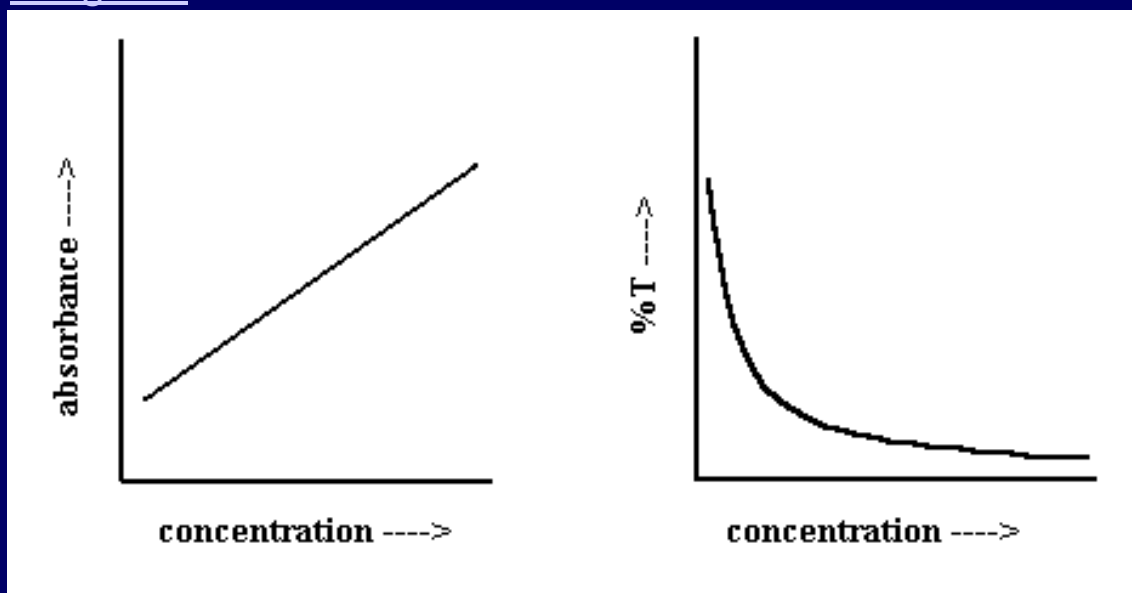
Εξασθένηση δέσμης ακτινοβολίας που διέρχεται μέσω απορροφούντος δείγματος

Οι εντάσεις των φασματικών γραμμών

Η φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης στηρίζεται στη μέτρηση της διαπερατότητας, T , ή της απορρόφησης, A , δείγματος συγκέντρωσης c που τοποθετείται σε διαφανή κυψελίδα οπτικής διαδρομής b (cm).

Νόμος Beer-Lambert: $\log \frac{P}{P_0} = -\epsilon bc$ $\log T = -A$

[Image.url](#)



Απορρόφηση και διαπερατότητα σε συνάρτηση της συγκέντρωσης

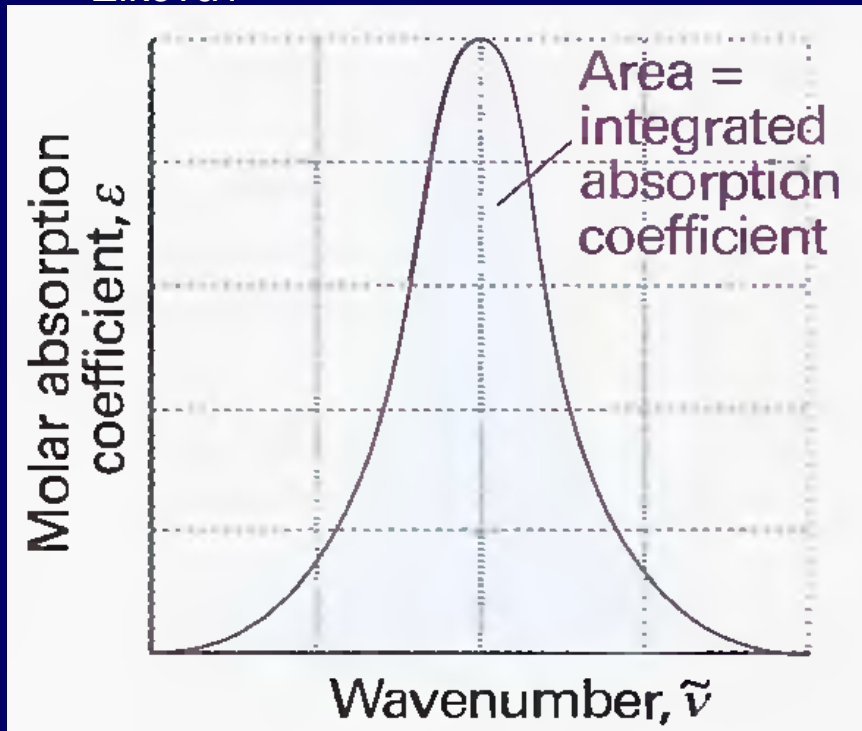
Οι εντάσεις των φασματικών γραμμών

Η μέγιστη τιμή, ϵ_{\max} , του γραμμομοριακού συντελεστή απορρόφησης είναι ενδεικτική της **έντασης** μιας μετάβασης.

$$A = \epsilon bc$$

Ο ολοκληρωμένος συντελεστής απορρόφησης, ϵ_{integ} , είναι το άθροισμα των συντελεστών απορρόφησης πάνω σε όλη τη ζώνη.

Εικόνα1



$$\epsilon_{\text{integ}} = \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

Για γραμμές όμοιου πλάτους, οι ολοκληρωμένοι συντελεστές απορρόφησης είναι ανάλογοι του ύψους της κορυφής.

Οι μονάδες του ϵ είναι **$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$** ή **$\text{cm}^2 \text{mmol}^{-1}$** (γραμμομοριακή ενεργός διατομή ρόφησης).

Εντάσεις απορρόφησης

Οι γραμμές των φασμάτων (εκπομπής, απορρόφησης, Raman) διαφέρουν ως προς την έντασή τους, ενώ κάποιες δεν εμφανίζονται καθόλου.

Αυτό συμβαίνει γιατί οι εντάσεις των φασματικών γραμμών εξαρτώνται από τον **πληθυσμό** των ενεργειακών καταστάσεων και από την **ισχύ** της αλληλεπίδρασης των μορίων με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο.

Ο Einstein αναγνώρισε **τρεις** συνεισφορές στις μεταπτώσεις μεταξύ των ενεργειακών καταστάσεων.

- Εξαναγκασμένη απορρόφηση
- Εξαναγκασμένη εκπομπή
- Αυθόρμητη εκπομπή

Εξαναγκασμένη απορρόφηση

Εξαναγκασμένη απορρόφηση είναι η μετάβαση από μια στάθμη σε μια ενεργειακά υψηλότερη, η οποία προκαλείται από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που ταλαντώνεται στη συχνότητα της μετάβασης αυτής.

Ο ρυθμός της μετάβασης, w , εξαρτάται από την πυκνότητα ενέργειας ακτινοβολίας, ρ , στη συχνότητα μετάβασης, ν .

$$w = B\rho$$

Για μέλαν σώμα:

$$\rho = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \times \left(\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right)$$

Ολικός ρυθμός απορρόφησης

$$W = Nw$$

Αριθμός μορίων
στη χαμηλότερη
κατάσταση

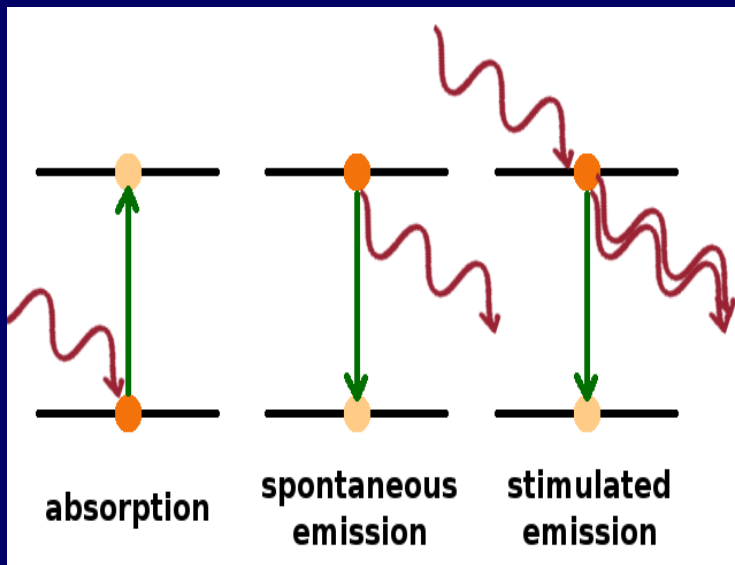
Η σταθερά B είναι ο **συντελεστής εξαναγκασμένης απορρόφησης** του Einstein.

Εξαναγκασμένη και αυθόρμητη εκπομπή

Ο Einstein θεώρησε ότι η ακτινοβολία μπορεί να προκαλέσει μετάβαση από την ανώτερη στην κατώτερη στάθμη (**εξαναγκασμένη εκπομπή**):

Η εξαναγκασμένη εκπομπή μπορεί να πραγματοποιηθεί **μόνο** από ακτινοβολία συχνότητας **ίσης** με εκείνη της μετάβασης.

[Image.url](#)



$$w' = B' \rho$$

Η διεγερμένη κατάσταση μπορεί επίσης να υποστεί **αυθόρμητη** εκπομπή με ρυθμό **ανεξάρτητο** της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

$$w' = A + B' \rho$$

Ολικός ρυθμός
μετάβασης

B' : συντελεστής εξαναγκασμένης εκπομπής

A : συντελεστής αυθόρμητης εκπομπής

Εξαναγκασμένη και αυθόρμητη εκπομπή

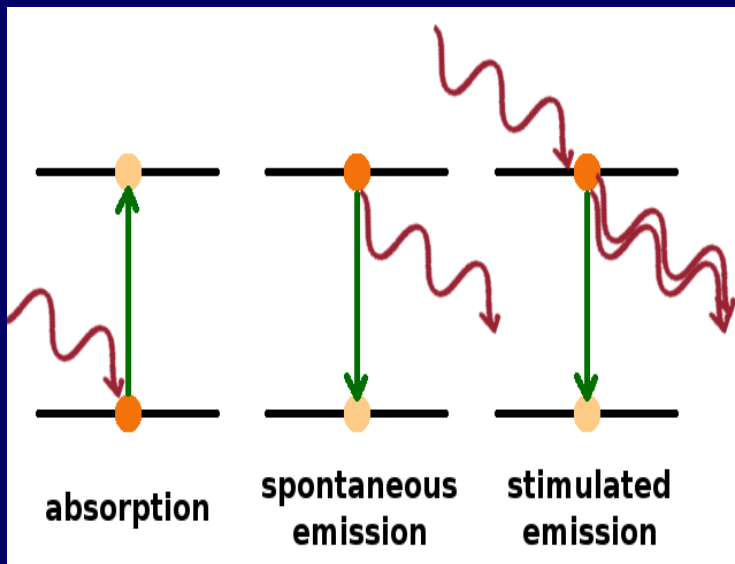
Ο ολικός ρυθμός εκπομπής είναι:

N' είναι ο πληθυσμός της **ανώτερης** στάθμης

$$W' = N'(A + B'\rho)$$

Ο Einstein απέδειξε ότι:

[Image.url](#)



- οι δύο συντελεστές εξαναγκασμένης απορρόφησης και εκπομπής (B και B') είναι **ίσοι** μεταξύ τους
- ο συντελεστής αυθόρμητης εκπομπής **συνδέεται** με αυτούς μέσω της σχέσης

$$A = \left(\frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \right) \times B$$

$$w' = A + B'\rho$$

Ολικός ρυθμός
μετάβασης

B' : συντελεστής εξαναγκασμένης εκπομπής

A : συντελεστής αυθόρμητης εκπομπής

Εξαναγκασμένη και αυθόρμητη εκπομπή

- Οι δύο συντελεστές εξαναγκασμένης απορρόφησης και εκπομπής είναι **ίσοι**
- Ο συντελεστής αυθόρμητης εκπομπής **συνδέεται** με αυτούς μέσω της σχέσης

$$B = B'$$

$$A = \left(\frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \right) \times B$$

Σε **κατάσταση θερμικής ισορροπίας**, οι ολικοί ρυθμοί απορρόφησης και εκπομπής πρέπει να είναι ίσοι μεταξύ τους:

$$NB\rho = N'(A + B'\rho) \Rightarrow \rho = \frac{N'A}{NB - N'B'} = \frac{A/B}{\boxed{N/N'} - B'/B}$$

$$\Rightarrow \rho = \frac{A/B}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - \frac{B'}{B}}$$

$$\rho = \frac{8\pi h\nu^3 / c^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Κατανομή Planck
(μέλαν σώμα)

$$\frac{N'}{N} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

Κατανομή
Boltzmann

Εξαναγκασμένη και αυθόρμητη εκπομπή

Ολικός ρυθμός απορρόφησης:

$$W = Nw = NB\rho$$

Ολικός ρυθμός εκπομπής:

$$W' = N'(A + B'\rho)$$

$$B = B'$$

$$A = \left(\frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \right) \times B$$

Η συνεισφορά της αυθόρμητης εκπομπής αυξάνει με την τρίτη δύναμη της συχνότητας, ν .

Η **αυθόρμητη εκπομπή** μπορεί, γενικά, να αγνοηθεί στις χαμηλές συχνότητες των περιστροφικών και των δονητικών μεταπτώσεων.

Στις περιπτώσεις αυτές, ο **«καθαρός» ρυθμός απορρόφησης** είναι ανάλογος με τη διαφορά των πληθυσμών των δύο καταστάσεων που εμπλέκονται στη μετάβαση:

$$W_{\text{καθ}} = NB\rho - N'B'\rho \Rightarrow W_{\text{καθ}} = (N - N')B\rho$$

Άσκηση 1

Να υπολογιστεί ο λόγος των συντελεστών Einstein για αυθόρμητη και εξαναγκασμένη εκπομπή, A και B , για μεταπτώσεις με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: (α) ακτίνες-X 70.8 pm, (β) ορατή ακτινοβολία 500 nm, και (γ) υπέρυθρη ακτινοβολία 3000 cm⁻¹.

$$A = \left(\frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \right) \times B \Rightarrow \frac{A}{B} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \Rightarrow \frac{A}{B} = \frac{8\pi h}{\lambda^3} \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$(\alpha) \quad \frac{A}{B} = \frac{8\pi (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})}{(70.8 \times 10^{-12} \text{ m})^3} = 4.69 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-3} \text{ s}$$

$$(\beta) \quad \frac{A}{B} = \frac{8\pi (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})}{(500 \times 10^{-9} \text{ m})^3} = 1.33 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-3} \text{ s}$$

$$(\gamma) \quad \frac{A}{B} = 8\pi h\nu^{-3} \Rightarrow \dots \Rightarrow \frac{A}{B} = 4.50 \times 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ s} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Άσκηση 2

Να εκτιμηθούν οι σχετικές εντάσεις απορρόφησης στους 25°C από τη θεμελιώδη και την πρώτη διεγερμένη κατάσταση όταν η απόσταση των ενεργειακών επιπέδων είναι (α) 10000 cm⁻¹, (β) 1000 cm⁻¹ και (γ) 1,0 cm⁻¹.

Η ένταση απορρόφησης είναι ανάλογη του πληθυσμού κάθε κατάστασης.

Η **σχετική ένταση** είναι ανάλογη του σχετικού πληθυσμού των δύο καταστάσεων, η οποία δίνεται από τον τύπο του Boltzmann:

$$\frac{N'}{N} = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu c}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\bar{\nu}}{\frac{kT}{hc}}\right)$$

$$\frac{kT}{hc} = \frac{(1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{(6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}) \times (2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})} = 20,72 \times 10^3 \text{ m}^{-1} = 207,2 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{(α)} \exp\left(-\frac{10000}{207.2}\right) = 14.4 \times 10^{-21}$$

$$\text{(α)} 14.4 \times 10^{-21}$$

$$\text{(β)} 0.0082$$

$$\text{(γ)} 0.99$$

Άσκηση 2

Να εκτιμηθούν οι σχετικές εντάσεις απορρόφησης στους 25°C από τη θεμελιώδη και την πρώτη διεγερμένη κατάσταση όταν η απόσταση των ενεργειακών επιπέδων είναι (α) 10000 cm⁻¹, (β) 1000 cm⁻¹ και (γ) 1,0 cm⁻¹.

Στις περιπτώσεις (α) και (β), ο πληθυσμός της ανώτερης κατάστασης είναι αμελητέος και, επομένως, η μόνη σημαντική απορρόφηση είναι από την κατώτερη κατάσταση.

Επιπλέον, στις περιπτώσεις (α) και (β), η εξαναγκασμένη εκπομπή είναι επίσης αμελητέα.

Επομένως, για τον προσδιορισμό της έντασης απορρόφησης μπορεί να ληφθεί υπόψη μόνο η εξαναγκασμένη απορρόφηση από τη θεμελιώδη κατάσταση.

Τα παραπάνω δεν ισχύουν για την περίπτωση (γ), όπου οι γειτονικές καταστάσεις έχουν παρόμοιο πληθυσμό.

$$(α) 14.4 \times 10^{-21}$$

$$(β) 0.0082$$

$$(γ) 0.99$$

Άσκηση 2

Να εκτιμηθούν οι σχετικές εντάσεις απορρόφησης στους 25°C από τη θεμελιώδη και την πρώτη διεγερμένη κατάσταση όταν η απόσταση των ενεργειακών επιπέδων είναι (**α**) 10000 cm^{-1} , (**β**) 1000 cm^{-1} και (**γ**) $1,0 \text{ cm}^{-1}$.

Εικόνα 2

Τα πράγματα αλλάζουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Εξάρτηση του πληθυσμού των ενεργειακών επιπέδων από τη θερμοκρασία



Κανόνες επιλογής και ροπές μετάβασης

Κανόνας επιλογής είναι ένας κανόνας, ο οποίος καθορίζει εάν μια μετάβαση είναι επιτρεπτή ή απαγορευμένη.

Η κλασική εξήγηση είναι ότι ένα μόριο μπορεί να αλληλεπιδράσει με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο απορροφώντας ή εκπέμποντας φωτόνιο συχνότητας ν , μόνο όταν υπάρχει ή δημιουργείται, έστω μεταβατικά, ένα δίπολο που να ταλαντώνεται στη συχνότητα αυτή.

Με κβαντομηχανικούς όρους, το μεταβατικό αυτό δίπολο μπορεί να εκφραστεί με όρους **διπολικής ροπής της μετάβασης** μεταξύ των καταστάσεων ψ_i και ψ_f , όπου μ είναι ο τελεστής της ηλεκτρικής διπολικής ροπής.

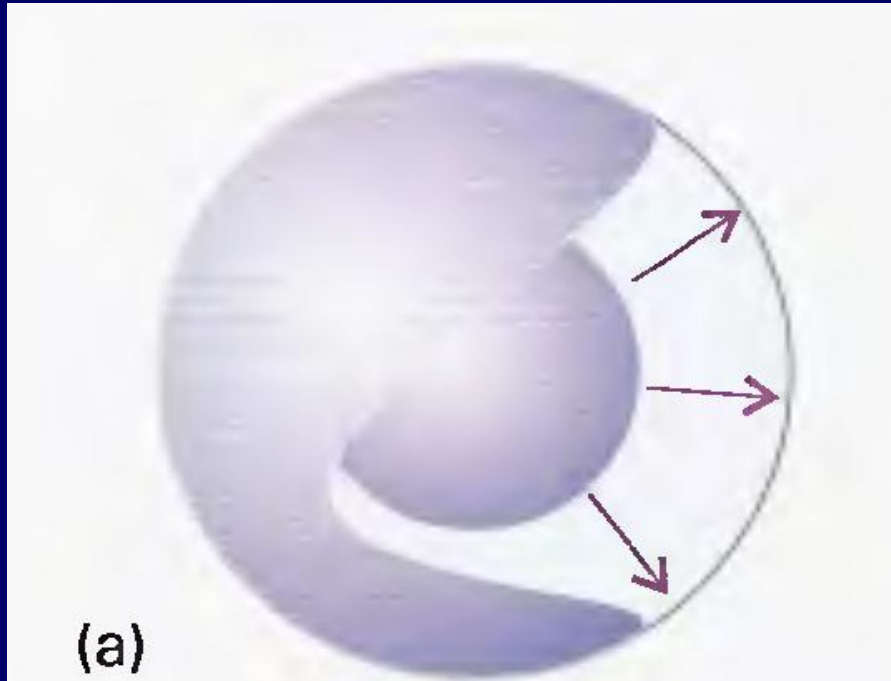
$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \mu \psi_i$$

Το μέγεθος του διπόλου μπορεί να θεωρηθεί ως ένα μέτρο της **ανακατανομής φορτίου** που συνοδεύει μια μετάβαση.

Μια μετάβαση θα είναι ενεργή μόνο αν η ανακατανομή φορτίου που τη συνοδεύει είναι διπολική.

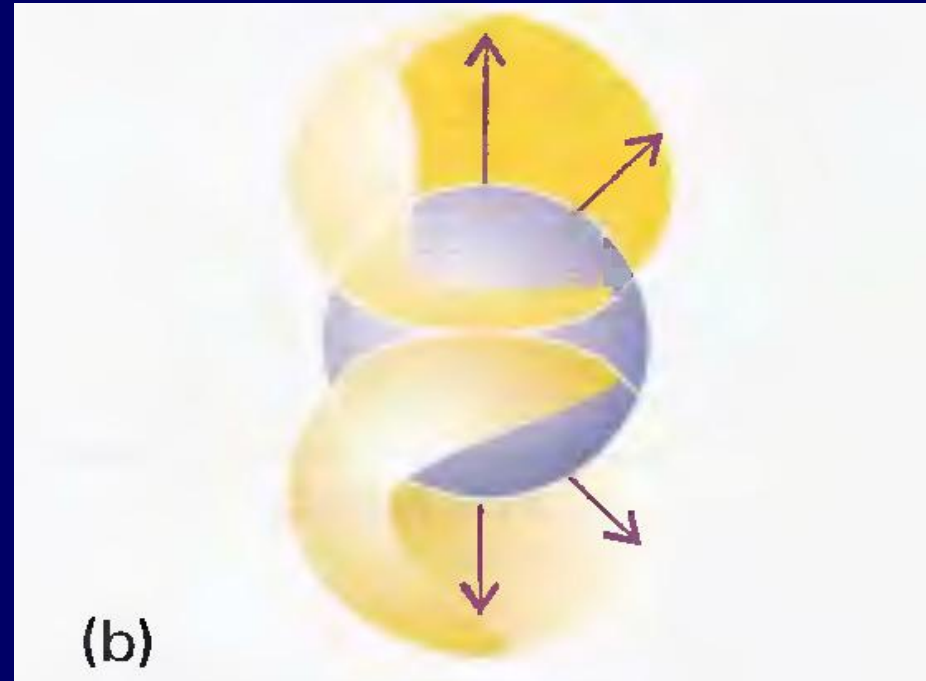
Κανόνες επιλογής και ροπές μετάβασης

Εικόνα3



Η μετάβαση $1s \rightarrow 2s$ είναι **απαγορευμένη**, γιατί δεν υπάρχει μεταβολή της διπολικής ροπής που να συνδέεται με αυτή τη μετάπτωση.

Εικόνα4



Η μετάβαση $1s \rightarrow 2p$ είναι **επιτρεπτή**, διότι συνοδεύεται από μεταβολή της διπολικής ροπής.

Μια μετάβαση είναι ενεργή μόνο αν η ανακατανομή φορτίου που τη συνοδεύει είναι διπολική.

Κανόνες επιλογής και ροπές μετάβασης

Κανόνας επιλογής είναι ένας κανόνας, ο οποίος καθορίζει εάν μια μετάβαση είναι επιτρεπτή ή απαγορευμένη.

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \mu \psi_i$$

Ο συντελεστής εξαναγκασμένης απορρόφησης (ή εκπομπής) και, επομένως, η ένταση της μετάβασης, είναι **ανάλογος του τετραγώνου** της διπολικής ροπής της μετάβασης.

$$B = \frac{|\mu_{fi}|^2}{6\epsilon_0\hbar^2}$$

Επομένως, μια μετάβαση συμβάλλει στο φάσμα μόνο αν η ροπή της είναι **μη μηδενική**.

Για να καθοριστούν οι κανόνες επιλογής, πρέπει να προσδιοριστούν οι συνθήκες για τις οποίες

$$\mu_{fi} \neq 0$$

Κανόνες επιλογής και ροπές μετάβασης

Ένας **γενικός κανόνας επιλογής** καθορίζει τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα μόριο για να παρουσιάζει ένα φάσμα ορισμένου είδους (περιστροφής, δόνησης, ηλεκτρονικό).

Ένας **ειδικός κανόνας επιλογής** εκφράζει τις επιτρεπτές μεταβάσεις συναρτήσει των μεταβολών των κβαντικών αριθμών.

Πλάτη γραμμών

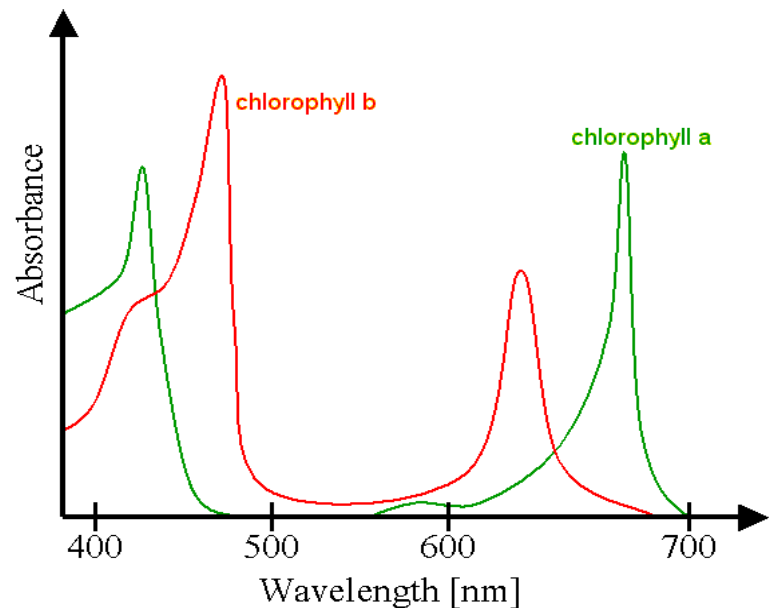
Οι φασματικές γραμμές, εκτός από την **ένταση**, χαρακτηρίζονται και από το **πλάτος** τους.

Οι φασματικές γραμμές **δεν είναι απείρως στενές** λόγω διαφόρων παραγόντων που συμβάλλουν στη διαπλάτυνσή τους.

Σε αυτούς περιλαμβάνονται:

- η διαπλάτυνση **Doppler**, και
- η διαπλάτυνση λόγω του **χρόνου ζωής**.

[Image.url](#)



Διαπλάτυνση Doppler

Ένας σημαντικός παράγοντας διαπλάτυνσης σε **αέρια δείγματα** είναι το φαινόμενο Doppler, κατά το οποίο η συχνότητα της ακτινοβολίας μετατοπίζεται όταν η πηγή πλησιάζει ή απομακρύνεται από τον παρατηρητή.

Όταν μια πηγή που εκπέμπει σε συχνότητα ν **απομακρύνεται** με ταχύτητα v , ο παρατηρητής ανιχνεύει ακτινοβολία συχνότητας:

$$\nu' = \frac{\nu}{1 + \frac{v}{c}}$$

Όταν μια πηγή που εκπέμπει σε συχνότητα ν **πλησιάζει** με ταχύτητα v , ο παρατηρητής ανιχνεύει ακτινοβολία συχνότητας:

$$\nu' = \frac{\nu}{1 - \frac{v}{c}}$$

Σε **αέρια δείγματα**, κάποια μόρια απομακρύνονται και κάποια πλησιάζουν προς τον ανιχνευτή με διάφορες ταχύτητες.

Οι ταχύτητες των μορίων και η κατανομή τους εξαρτώνται από τη **θερμοκρασία**.

Διαπλάτωση Doppler

Η φασματική γραμμή που ανιχνεύεται προκύπτει ως αποτέλεσμα των μετατοπίσεων Doppler από όλα τα μόρια του αερίου, το προφίλ των οποίων αντικατοπτρίζει την **κατανομή Maxwell** των μοριακών ταχυτήτων σε διεύθυνση παράλληλη με τη γραμμή παρατήρησης.

Αποδεικνύεται ότι για μόρια μάζας m που βρίσκονται σε θερμοκρασία T , το **πλάτος ημιζώνης** (το πλάτος της κορυφής στο μισό του μεγίστου ύψους της) είναι:

$$\delta\nu = \frac{2\nu}{c} \left(\frac{2kT \ln 2}{m} \right)^{1/2}$$

$$\delta\lambda = \frac{2\lambda}{c} \left(\frac{2kT \ln 2}{m} \right)^{1/2}$$

Διαπλάτυνση Doppler

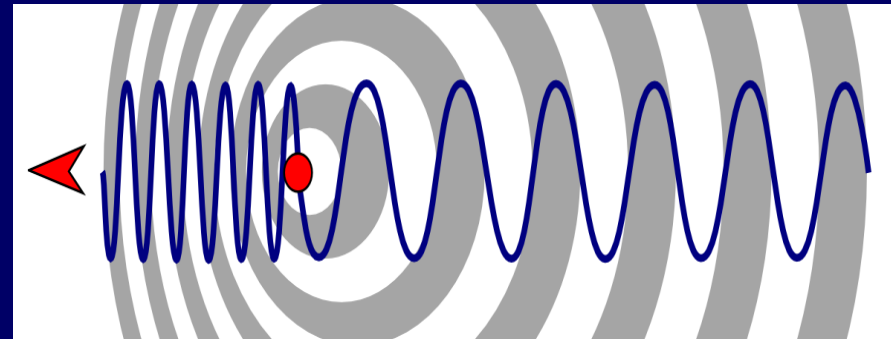
$$\delta\nu = \frac{2\nu}{c} \left(\frac{2kT \ln 2}{m} \right)^{1/2}$$

Για ένα μόριο όπως το N_2 σε θερμοκρασία δωματίου ($T=300 \text{ K}$), είναι:

$$\frac{\delta\nu}{\nu} \approx 2.3 \times 10^{-6}$$

Επειδή η διαπλάτυνση Doppler αυξάνεται με τη θερμοκρασία, φάσματα με μεγαλύτερη σαφήνεια λαμβάνονται σε **χαμηλές θερμοκρασίες**.

[Image.url](#)



Διαπλάτυνση λόγω χρόνου ζωής

Ακόμα και όταν εξαλειφθεί η διαπλάτυνση Doppler (π.χ. χαμηλές θερμοκρασίες) οι φασματικές γραμμές από δείγματα στην αέρια φάση εξακολουθούν να μην είναι «απείρως στενές».

Το ίδιο ισχύει για δείγματα στη στερεά και την υγρή φάση.

Η εναπομένουσα διαπλάτυνση οφείλεται σε **ενδογενείς ιδιότητες** που περιγράφονται από την κβαντική μηχανική.

Σύμφωνα με την αρχή της απροσδιοριστίας, αν ένα σύστημα παραμένει σε μια κατάσταση για χρόνο τ (χρόνος ζωής της κατάστασης), τότε η ενέργεια της κατάστασης αυτής αποκτά αβεβαιότητα δE :

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

Η σχέση αυτή δίνεται σε πρακτική μορφή από τον τύπο:

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

Διαπλάτυνση λόγω χρόνου ζωής

Όλες οι διεγερμένες καταστάσεις έχουν **πεπερασμένο** χρόνο ζωής και, επομένως, υπόκεινται σε διαπλάτυνση λόγω χρόνου ζωής.

Όσο **μικρότερος** είναι ο χρόνος ζωής των καταστάσεων που σχετίζονται με μια μετάβαση, τόσο **πλατύτερη** είναι η φασματική γραμμή.

Η κύρια διεργασία αποδιέγερσης για μεταβάσεις χαμηλής συχνότητας είναι η **αποδιέγερση με κρούσεις** των μορίων μεταξύ τους ή με τα τοιχώματα του δοχείου.

Ο χαρακτηριστικός χρόνος κρούσης (ο χρόνος μεταξύ κρούσεων, $\tau_{\text{κρ}}$) σε αέρια δείγματα είναι δυνατό να γίνει πολύ μεγάλος (χρήση χαμηλών πιέσεων) ώστε να ελαχιστοποιηθεί η αντίστοιχη διαπλάτυνση.

Υπάρχει ένα φυσικό όριο στο χρόνο ζωής μιας διεγερμένης κατάστασης και η αντίστοιχη διαπλάτυνση αποτελεί το **φυσικό πλάτος γραμμής** της μετάβασης.

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

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

Διαπλάτυνση λόγω χρόνου ζωής

Τα φυσικά πλάτη γραμμών εξαρτώνται ισχυρά από τη συχνότητα μετάβασης. Αυξάνουν με το συντελεστή αυθόρμητης εκπομπής A και, επομένως, ως ν^3 .

Επομένως, μεταβάσεις χαμηλής συχνότητας (π.χ. περιστροφική φασματοσκοπία μικροκυμάτων) έχουν πολύ μικρά φυσικά πλάτη γραμμών. Στις περιπτώσεις αυτές, κυριαρχούν οι διεργασίες διαπλάτυνσης λόγω Doppler ή κρούσεων.

Οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις έχουν πολύ μικρότερους φυσικούς χρόνους ζωής από τις δονητικές και τις περιστροφικές μεταβάσεις και, επομένως, πολύ μεγαλύτερα φυσικά πλάτη γραμμών.

Διεγερμένη κατάσταση

Φυσικός χρόνος ζωής

Φυσικό πλάτος

Ηλεκτρονιακή

$\sim 10^{-8}$ s

$\sim 5 \times 10^{-4}$ cm⁻¹

Περιστροφική

$\sim 10^3$ s

$\sim 5 \times 10^{-15}$ cm⁻¹

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

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

Άσκηση 3

Να υπολογιστεί ο χρόνος ζωής μιας κατάστασης που προκαλεί διαπλάτυνση γραμμής (α) $0,10 \text{ cm}^{-1}$ και (β) $1,0 \text{ cm}^{-1}$.

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

$$(a) \quad \tau \approx \frac{5,31 \text{ ps}}{0.1} = 53 \text{ ps}$$

$$(b) \quad \tau \approx \frac{5,31 \text{ ps}}{1} = 5,3 \text{ ps}$$

Άσκηση 4

Ένα μόριο αερίου υπόκειται σε 1.0×10^9 συγκρούσεις το δευτερόλεπτο. Υπολογίστε το πλάτος (σε Hz) των περιστροφικών μεταβάσεων του μορίου υποθέτοντας ότι μόνο μια στις δέκα συγκρούσεις είναι αποδοτικές.

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

$$\tau = \frac{1}{1.0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ s} = 1.0 \times 10^4 \text{ ps}$$

$$\delta \nu \approx \frac{(5,31 \text{ cm}^{-1}) \times (2.998 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})}{1.0 \times 10^4 \text{ ps}} = 1.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1} = \mathbf{16 \text{ MHz}}$$

Άσκηση 5

Η συχνότητα συγκρούσεων, z , ενός μορίου με μάζα m σε αέριο πίεσης p εξαρτάται από την ενεργό διατομή σύγκρουσης του μορίου, σ .

(α) Να βρεθεί μια έκφραση για τον εξαρτώμενο από τις συγκρούσεις χρόνο ζωής μιας διεγερμένης κατάστασης υποθέτοντας ότι κάθε σύγκρουση είναι αποδοτική.

(β) Να υπολογιστεί το πλάτος μιας περιστροφικής μετάβασης του HCl ($\sigma=0.30 \text{ nm}^2$) στους $25 \text{ }^\circ\text{C}$ και 1.0 atm .

(γ) Σε ποια τιμή πρέπει να μειωθεί η πίεση του αερίου ώστε η διαπλάτυνση λόγω συγκρούσεων να γίνει λιγότερο σημαντική από τη διαπλάτυνση Doppler; ($\nu_{\text{rot}}= 6.4 \times 10^{11} \text{ Hz}$)

$$z = \frac{4\sigma (kT / \pi m)^{1/2} p}{kT}$$

$$(a) \quad \tau = \frac{1}{z} \Rightarrow \tau = \frac{kT}{4\sigma p} \left(\frac{\pi m}{kT} \right)^{1/2}$$

$$(b) \quad \delta E \approx \frac{\hbar}{\tau}$$

Άσκηση 5

(β) Να υπολογιστεί το πλάτος μιας περιστροφικής μετάβασης του HCl ($\sigma=0.30 \text{ nm}^2$) στους $25 \text{ }^\circ\text{C}$ και 1.0 atm .

$$\tau = \frac{kT}{4\sigma p} \left(\frac{\pi m}{kT} \right)^{1/2} \quad \delta E \approx \frac{\hbar}{\tau}$$

$$\tau_{\text{HCl}} = \frac{(1.31 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{4 \times (0.30 \times 10^{-18} \text{ m}^2) \times (1.013 \times 10^5 \text{ Pa})} \times \left(\frac{\pi \times 36 \times (1.661 \times 10^{-27} \text{ kg})}{(1.31 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298 \text{ K})} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow \tau_{\text{HCl}} \approx 2.3 \times 10^{-10} \text{ s}$$

$$\delta E = \frac{\hbar}{\tau} \approx h\delta\nu \Rightarrow \delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{1}{(2\pi) \times (2.3 \times 10^{-10} \text{ s})} \Rightarrow \delta\nu \approx 700 \text{ MHz}$$

Άσκηση 5

(γ) Σε ποια τιμή πρέπει να μειωθεί η πίεση του αερίου ώστε η διαπλάτυνση λόγω συγκρούσεων να γίνει λιγότερο σημαντική από τη διαπλάτυνση Doppler; ($\nu_{\text{rot}} = 6.4 \times 10^{11} \text{ Hz}$)

(β) $\delta\nu \approx 700 \text{ MHz}$

(γ) Διαπλάτυνση Doppler:
$$\delta\nu = \frac{2\nu}{c} \left(\frac{2kT \ln 2}{m} \right)^{1/2}$$

$$\delta\nu = \frac{2 \times (6.4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1})}{2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}} \times \left(\frac{2 \times (1.31 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298 \text{ K}) \ln 2}{36 \times (1.661 \times 10^{-27} \text{ kg})} \right)^{1/2} \approx 1.3 \text{ MHz}$$

$$\delta\nu \approx \frac{1}{2\pi\tau}$$

(α)
$$\tau = \frac{kT}{4\sigma p} \left(\frac{\pi m}{kT} \right)^{1/2}$$

$$\delta\nu \propto p$$

Η πίεση πρέπει να μειωθεί κατά ένα παράγοντα:

$$\frac{1.3}{700} = 0.002 \quad (\times 760 \text{ Torr} \approx 1 \text{ Torr})$$

Αναφορές

Οι εικόνες 1,2,3,4 είναι από το βιβλίο
ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ, P.W. Atkins, J. De Paula
(Atkins' Physical Chemistry, 9th Edition, 2010)
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014

Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «**Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση**» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημείωμα Ιστορικού εκδόσεων έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.

Σημείωμα αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Αναπληρωτής Καθηγητής, Δημήτρης Κονταρίδης. «Μοριακή Φασματοσκοπία». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2173/>

Σημείωμα αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».

[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>



Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.