

Η **Φασματοσκοπία** είναι κλάδος της Φυσικοχημείας και ιδιαίτερα της Οπτικής ή Κυματικής οπτικής που ασχολείται με την έρευνα και τη μελέτη της δομής, της σύστασης και των ιδιοτήτων των φασμάτων της ύλης καθώς και των διαφόρων ακτινοβολιών.

Φως/ύλη - φασματοφωτόμετρα – φάσμα και υφή αυτού – απορρόφηση/εκπομπή

Η αλληλεπίδραση φωτός-ύλης στο σύμπαν συμβαίνει πολύ πριν την εμφάνιση της ίδιας της ζωής.

Η πρώιμη ατμόσφαιρα του πλανήτη Γη εκτέθηκε σε ακτινοβολία από ένα «νεαρό» αστέρι, όπως ο Ήλιος, του οποίου το φάσμα εκπομπής ήταν πολύ διαφορετικό από το σημερινό.

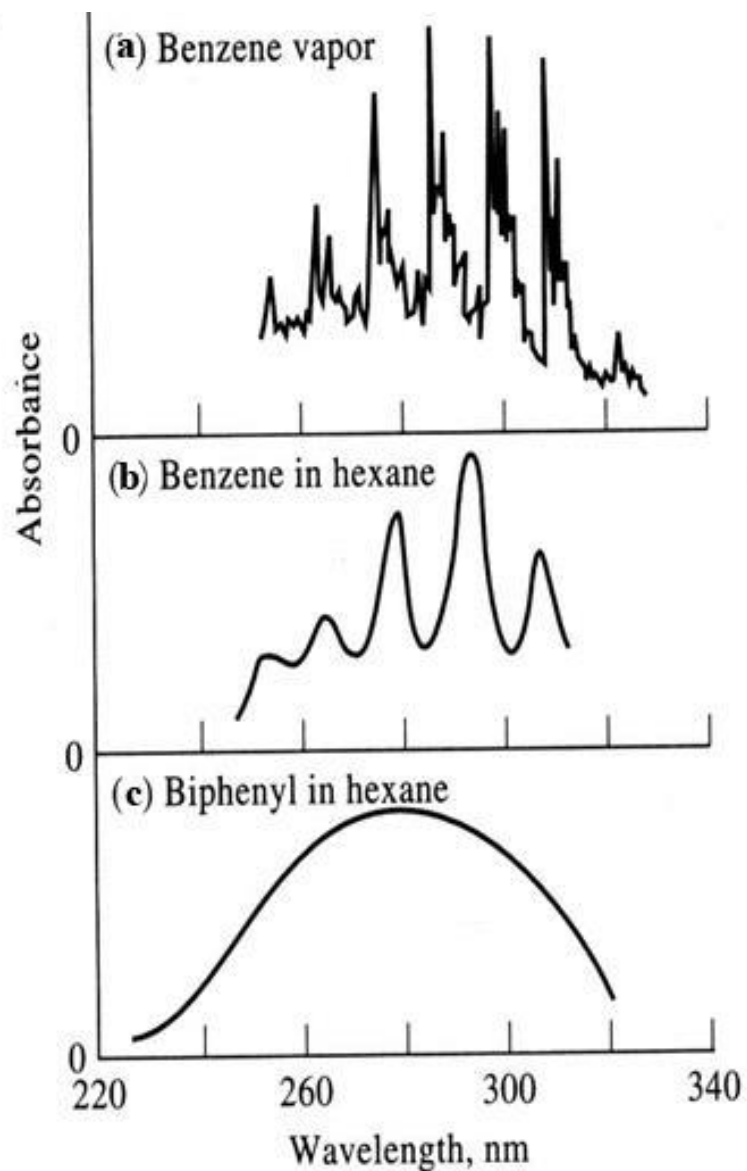
Η υπεριώδης ακτινοβολία ήταν περίπου χίλιες φορές πιο έντονη, από ότι οι παρούσες τιμές.

Μεταβάσεις στα μικροκύματα, IR, UV-Vis

Σε μικρά μήκη κύματος, η διέγερση οδηγεί σε σχάση ευπαθών δεσμών...

Τα χρώματα που παρατηρούμε στο περιβάλλον προέρχονται από μεταβάσεις στις οποίες **ηλεκτρόνια «προάγονται» από ένα τροχιακό ενός μορίου ή ιόντος, σε κάποιο άλλο τροχιακό.**

Σε κάποιες περιπτώσεις, η μετοίκηση ενός ηλεκτρονίου μπορεί να είναι τόσο εκτεταμένη που μπορεί να οδηγήσει στη **σχάση ενός δεσμού και την έναρξη μιας χημικής αντίδρασης.**



*Μοριακές συγκρούσεις στην περίπτωση
όπου το μόριο είναι σε συμπυκνωμένη φάση*

Παραδείγματα ακτινοβολιών

φούρνος μικροκυμάτων

καλοριφέρ κλπ

Το χρώμα προκύπτει μέσω διεργασιών **απορρόφησης, εκπομπής, σκέδασης**.

Όταν μια ουσία **απορροφά** σε μια γκάμα μ.κ., τότε το χρώμα είναι το συμπληρωματικό που δίνει λευκό φως.

Όταν μια ουσία **εκπέμπει** μια γκάμα μ.κ., το χρώμα θα αντιστοιχεί ακριβώς στα μήκη κύματος (*laser*).

Σκέδαση...

Φασματοσκοπική ανάλυση

- Καλύπτει
- Ατομική φασματοσκοπία
- Μοριακή φασματοσκοπία

Για να κατανοήσουμε τη φασματοσκοπία, πρέπει να καταλάβουμε τι είναι **ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία**

Είναι μια μορφή ενέργειας με χαρακτήρα σωματιδίου **KAI** κύματος

Η ακτινοβολία μοντελοποιείται ως διάδοση κυμάτων (ηλεκτρική και μαγνητική συνιστώσα)

Οι δυο τελευταίες είναι σε γωνία 90 μοίρες ως προς τη κατεύθυνση διάδοσης του φωτός

Μη πολωμένο φως

Ορισμοί

Περίοδος – Συχνότητα – μήκος κύματος – κυματάριθμοι (αριθμός κυμάτων ανά cm)

ΦΑΣΜΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Η φασματοσκοπία εξετάζει και ερμηνεύει την απορρόφηση και εκπομπή ακτινοβολίας από σωμάτια ύλης.

Ασχολείται με την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης, η οποία περιλαμβάνει και την εξέταση της **σκέδασης ακτινοβολίας** και της μεταβολής της πόλωσής της.

Η πρώτη παρατήρηση σκέδασης ή εκπομπής φωτός έγινε από τον άνθρωπο πριν από χιλιάδες χρόνια (παρατήρηση αστραπής, ουράνιου τόξου κλπ).

Μπορεί να θεωρηθεί όμως ότι η επιστημονική εμφάνιση της φασματοσκοπίας άρχισε με την ανάλυση του λευκού ηλιακού φωτός με πρίσμα από τον Isaac Newton (17^{ος} αι.).

Ο όρος **ΦΑΣΜΑ** στη φασματοσκοπία σημαίνει τη μεταβολή της έντασης ακτινοβολίας ως προς τη συχνότητα ή μήκος κύματος αυτής.

ΜΕΤΑΔΟΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΤΗΝ ΥΛΗ

Διατυπώθηκαν διάφορες θεωρίες για τη φύση του φωτός.

Ο Maxwell έδειξε ότι επιταχυνόμενο ηλεκτρικό φορτίο εκπέμπει ενέργεια υπό τη μορφή ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων, τα οποία κινούνται στο κενό με ταχύτητα c .

ΜΕΤΑΔΟΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΤΗΝ ΥΛΗ

Έτσι, ο Maxwell πρότεινε ότι το φως αποτελείται από ηλεκτρομαγνητικά κύματα.

Ο Herz επιβεβαίωσε την ύπαρξη ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων, παράγοντάς τα με την παλινδρομική κίνηση ηλεκτρονίων σε μεταλλικά σύρματα ενός κυκλώματος εναλλασσόμενου ρεύματος.

Κατά τη **θεωρία του Maxwell**, το κύμα αποτελείται από ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο, η ένταση των οποίων υφίσταται ταλάντωση, οπότε μεταβάλλεται τοπικά και χρονικά, κατά τη διάδοση του κύματος φωτός.

Το άνωσμα της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου είναι κάθετο προς το άνωσμα της έντασης του μαγνητικού πεδίου.

Τα ανύσματα των εντάσεων των δυο πεδίων είναι κάθετα προς τη διεύθυνση μετάδοσης του κύματος.

Η εξίσωση ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος είναι η ίδια με την εξίσωση ενός αρμονικού κύματος, δηλαδή μιας απλής περιοδικής διαταραχής, η οποία διαδίδεται με ορισμένη ταχύτητα.

Η γενική πεποίθηση των επιστημόνων **κατά το τέλος του 19ου αιώνα** ήταν ότι τα πάντα θα μπορούσαν να ερμηνευθούν με τους νόμους του Νεύτωνα και του Maxwell.

Η Δομή των Ατόμων και η Ερμηνεία των Φασμάτων

Σύμφωνα με την κλασική αντίληψη, τα ηλεκτρόνια περιστρέφονται γύρω από τον πυρήνα ως επιταχυνόμενα φορτισμένα σωματίδια εκπέμποντας συνεχώς ακτινοβολία.

Η απώλεια ακτινοβολίας σημαίνει απώλεια ενέργειας και συνεχή μείωση της ακτίνας της σπειροειδούς κίνησης μέχρι την **τελική πτώση** τους πάνω στο θετικά φορτισμένο πυρήνα.

Η εφαρμογή της θεωρίας της κβαντομηχανικής μετέβαλε ριζικά την εικόνα αυτή του ατόμου.

Το ηλεκτρόνιο διατηρείται στην τροχιά του γύρω από τον πυρήνα από την **ηλεκτροστατική δύναμη που το έλκει** προς τον θετικά φορτισμένο πυρήνα και την **απωστική φυγόκεντρο δύναμη** που αναπτύσσεται λόγω της περιστροφής του.

Για σταθερές καταστάσεις, οι δύο αυτές δυνάμεις αντισταθμίζονται ισάξια και δεν υπάρχει εκπομπή ή απορρόφηση ακτινοβολίας.

Στην περίπτωση του μοναδικού ηλεκτρονίου του υδρογόνου, όπου $n = 1$, η ακτίνα (r_0) της τροχιάς γύρω από τον πυρήνα καλείται **ακτίνα της πρώτης τροχιάς Bohr**.

Με τη **θεωρία της κβαντομηχανικής**, τα ηλεκτρόνια περιστρέφονται γύρω από τον πυρήνα μόνο σε επιτρεπόμενες τροχιές.

Η πτώση ή η άνοδος από τη μια τροχιά στην άλλη προκαλεί την εκπομπή ή την απορρόφηση ακτινοβολίας, που υπακούει στην **εξίσωση των Planck–Einstein** ($E = h\nu$).

Η εξίσωση αυτή αποτελεί την πιο θεμελιώδη σχέση της κβαντικής θεωρίας για την ακτινοβολία

Κάθε είδος ακτινοβολούμενης ή απορροφούμενης ενέργειας από ένα υλικό σώμα πρέπει να απορροφάται ή να εκπέμπεται σε ποσότητες (κβάντα) των οποίων το μέγεθος εξαρτάται από τη συχνότητα, σύμφωνα με την **εξίσωση**

Planck

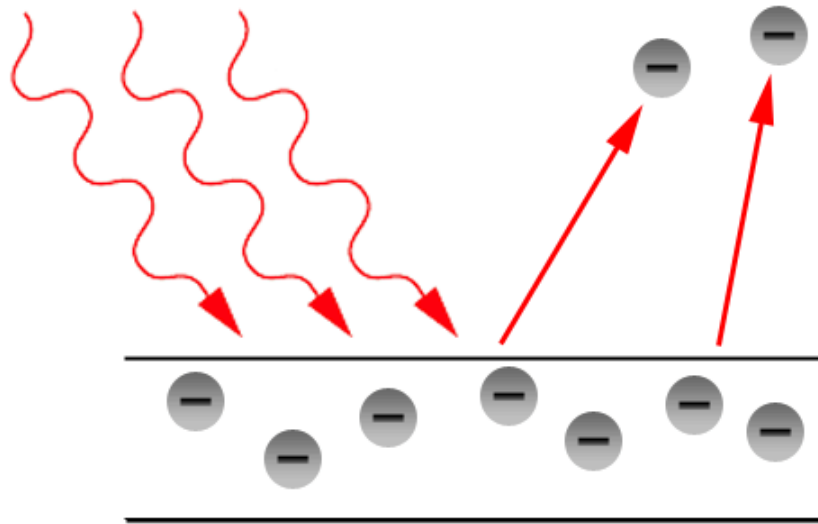
$E = h \nu$, ή τα πολλαπλάσια αυτής, δηλαδή **$E = n h \nu$** , όπου n ακέραιος αριθμός 1, 2, 3, 4, ...

Οι νόμοι της κβαντομηχανικής εφαρμόζονται με επιτυχία για την ερμηνεία των ποσοτικών αλμάτων των ηλεκτρονίων μεταξύ των διαφόρων τροχιών, που χαρακτηρίζονται από ασυνεχείς (συγκεκριμένες) τιμές **στροφορμής** (angular momentum) και της **ενέργειας**.

Οι θεωρίες της κλασικής φυσικής (που χαρακτηρίζουν το σύνολο των θεωριών του Νεύτωνα και του Maxwell) δεν μπόρεσαν να ερμηνεύσουν το **φωτοηλεκτρικό φαινόμενο**.

Το **φωτοηλεκτρικό φαινόμενο** είναι μια κβαντική διεργασία κατά την οποία απελευθερώνονται ηλεκτρόνια από μια επιφάνεια αγωγού όταν προσπέσει σε αυτή ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας τέτοιας ώστε τα ηλεκτρόνια να κατορθώσουν να υπερπηδήσουν το φράγμα δυναμικής ενέργειας που τα συγκρατεί στην επιφάνεια αυτή.

Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να παραχθεί [ηλεκτρικό ρεύμα](#).



Αδυναμία της Κλασικής Φυσικής να ερμηνεύσει το φαινόμενο

Η Κλασική Φυσική υποστηρίζει ότι ένα σώμα απορροφά ή εκπέμπει ενέργεια κατά τρόπο **συνεχή**.

Συγκεκριμένα:

Σύμφωνα με την Κλασική Φυσική τα ηλεκτρόνια θα μπορούσαν να απελευθερωθούν απορροφώντας αθροιστικά την ενέργεια της ακτινοβολίας που προσπίπτει σε αυτά.

Δηλαδή, **ανεξάρτητα από τη συχνότητα, αν δεχθούν αρκετή ποσότητα ακτινοβολίας**, θα απελευθερωθούν.

Αντιθέτως, παρατηρείται η ύπαρξη συχνότητας κατωφλίου.

Η μέγιστη κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων θα έπρεπε να είναι ανάλογη της έντασης της ακτινοβολίας, δηλαδή της ποσότητας της ακτινοβολίας την οποία δέχεται το μέταλλο.

Αντιθέτως, αυτή είναι ανάλογη της συχνότητας.

Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο συνίσταται στην παρακάτω συμπεριφορά ενός φωτιζόμενου μετάλλου:

- Το μέταλλο φορτίζεται μόνο όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία έχει συχνότητα μεγαλύτερη ή ίση από μια ορισμένη τιμή (**Συχνότητα κατωφλίου**).
- Αν η συχνότητα της ακτινοβολίας είναι μεγαλύτερη ή ίση της συχνότητας κατωφλίου ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται είναι ανάλογος της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

• Η μέγιστη κινητική ενέργεια με την οποία τα φωτοηλεκτρόνια εγκαταλείπουν το μέταλλο είναι **ανάλογη της συχνότητας** της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, και **ανεξάρτητη από την έντασή** της.

Σωματιδιακός χαρακτήρας της ακτινοβολίας

Οι παραπάνω παρατηρήσεις αποτελούν ισχυρές ενδείξεις ότι το φαινόμενο βασίζεται στην εκπομπή ενός ηλεκτρονίου όταν αυτό συγκρούεται με ένα σωματίδιο με ικανή ενέργεια να προκαλέσει αποβολή του ηλεκτρονίου...

Αν αυτό είναι ένα φωτόνιο, τότε

$$\frac{1}{2}m_e v^2 = h\nu - \Phi$$

όπου Φ το *έργο εξόδου* (ή *εξαγωγής*).

Αν $h\nu < \Phi$, τότε ΔΕΝ λαμβάνει χώρα φωτοεκπομπή.

Η κινητική ενέργεια αυξάνεται γραμμικά με συχνότητα (λόγω εξίσωσης...)

Η κλασική αντίληψη της συνεχούς εκπομπής ακτινοβολίας δεν μπόρεσε να εξηγήσει μια σειρά από άλλα φυσικά φαινόμενα.

Το 1900 ο Max Planck στην προσπάθειά του να εξηγήσει την κατανομή της ακτινοβολίας του **μελανού σώματος** ανέπτυξε την επαναστατική, για την εποχή της, θεωρία της ασυνεχούς εκπομπής και απορρόφησης ακτινοβολίας.

Το **μελανό σώμα** αντίθετα, υποτίθεται, **απορροφά όλη** την ακτινοβολία. Επίσης το μελανό σώμα **κατά τη θέρμανσή του ακτινοβολεί** όλη την απορροφούμενη ακτινοβολία προς το περιβάλλον με το οποίο βρίσκεται σε θερμική ισορροπία.

Η συνολική ποσότητα ενέργειας που ακτινοβολείται από ένα μελανό σώμα, ανά μονάδα επιφανείας και χρόνου, δίνεται από το νόμο Stefan – Boltzmann:

$$E = \sigma T^4$$

Η ενέργεια αυτή δεν εκπέμπεται σε μια μοναδική συχνότητα

Δεν είναι ομογενώς κατανομημένη σε όλο το φάσμα της ακτινοβολίας

Για κάθε θερμοκρασία υπάρχει ένα μήκος κύματος όπου η ακτινοβολούμενη ενέργεια είναι μέγιστη.

Η αποτυχία άλλων επιστημόνων να βρουν μια ικανοποιητική εξήγηση και να την εκφράσουν με μαθηματική εξίσωση το φαινόμενο αυτό, οδήγησε τον **Planck** στην απόρριψη της κλασικής θεωρίας της ακτινοβολίας

και την αντικατάστασή της με τη ριζοσπαστική υπόθεση ότι, **το μελανό σώμα ακτινοβολεί ενέργεια όχι συνεχώς, αλλά διακεκομμένα** σε δέσμες ενέργειας, τα **κβάντα (quanta)**.

Ο Einstein μελέτησε τις αλληλεπιδράσεις φωτός-ύλης και κατέληξε ότι η ενέργεια μιας φωτεινής δέσμης μεταφέρεται με τη μορφή εντοπισμένων πακέτων, που σήμερα είναι γνωστά ως «**φωτόνια**» ή «**κβάντα φωτός**».

Το φως εκδηλώνει **κυματικές και σωματιδιακές** ιδιότητες

Οι εφαρμογές των γνώσεων για την αλληλεπίδραση φωτός-ύλης είχαν σημαντικές επιπτώσεις στις φασματοσκοπικές μεθόδους

Η κβάντωση της ενέργειας είχε επαναστατικές συνέπειες στην ανάπτυξη καινούργιων θεωριών για τη φύση των χημικών ενώσεων.

Ένα χημικό μόριο στο χώρο μπορεί να έχει διάφορες μορφές ενέργειας, όπως:

- **περιστροφική ενέργεια** όταν κινείται γύρω από το κέντρο βαρύτητάς του
- **ενέργεια δόνησης** λόγω της περιοδικής μετατόπισης των ατόμων
- **ηλεκτρονική ενέργεια** λόγω της άενης κίνησης των ηλεκτρονίων κ.λπ.

Όλες οι ενεργειακές μεταπτώσεις είναι λοιπόν κβαντισμένες

Η Κυματική Φύση των Σωματιδίων της Ύλης

Ήταν ήδη γνωστό από την κβαντομηχανική θεωρία ότι η ακτινοβολία (φωτόνια) παρουσίαζε ιδιότητες υλικού σωματιδίου και κύματος.

Αντίθετα η ιδέα ότι και τα σωματίδια της ύλης (ηλεκτρόνια) μπορούν να έχουν κυματικές ιδιότητες δεν είχε μελετηθεί από τους θεωρητικούς φυσικούς.

Η νέα θεωρητική αντίληψη προτάθηκε για πρώτη φορά από τον de Broglie (1923) για το ηλεκτρόνιο.

Η κυματική ιδιότητα του ηλεκτρονίου αποδείχθηκε πειραματικά από τους C. Davisson και L.H. Germer στις ΗΠΑ και από τους G.P. Thomson και A. Reid στην Αγγλία.

Οι επιστήμονες αυτοί έδειξαν ότι μία **δέσμη ηλεκτρονίων υπόκειται σε περίθλαση** όταν περνάει μέσα από λεπτά φύλλα χρυσού, όπως και τα κύματα των ακτινών-Χ όταν περνούν μέσα από κρυσταλλικές δομές.

Μια από τις πιο σημαντικές εφαρμογές της ιδιότητας αυτής των ηλεκτρονίων, δηλαδή να υπόκεινται περίθλαση, είναι η **εξέταση της λεπτής υφής της ύλης με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.**

Για φωτόνιο...

$$h\nu = mc^2$$

$$\lambda = c/\nu$$

$$\lambda = h / mc = h / p,$$

όπου $p = mc$ είναι η **ορμή του φωτονίου**

Για ηλεκτρόνιο...

Ο de Broglie πρότεινε μια παρόμοια εξίσωση για το μήκος κύματος του ηλεκτρονικού κύματος:

$$\lambda = h / m u = h / p$$

Σχέση de Broglie

όπου u , η ταχύτητα του ηλεκτρονίου.

Στη θεωρία ατόμων του Bohr, η **στροφορμή του ηλεκτρονίου** είναι κβαντισμένη:

$$mvr = nh / 2\pi$$

όπου **$m v \lambda = h$** . Η πάνω εξίσωση είναι η αρχική **εξίσωση Bohr**, και ικανή συνθήκη για σταθερή τροχιά

Οπότε

$$2 \pi r = n \lambda$$

Η απαραίτητη συνθήκη για μια σταθερή τροχιά ενός ηλεκτρονίου ακτίνας r_e , λαμβάνοντας υπόψη ότι η εισαγωγή ακέραιων αριθμών για τις επιτρεπόμενες καταστάσεις της ηλεκτρονιακής κίνησης ταιριάζει σημαντικά με τις κυματικές ιδιότητες του ηλεκτρονίου, είναι:

$$2\pi r_e = n\lambda \text{ (όπου } n \text{ είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός).}$$

Με τη θεωρία της κβαντομηχανικής, τα ηλεκτρόνια περιστρέφονται γύρω από τον πυρήνα μόνο σε επιτρεπόμενες τροχιές.

Η πτώση ή η άνοδος από τη μια τροχιά στην άλλη προκαλεί την εκπομπή ή την απορρόφηση ακτινοβολίας, που υπακούει στην εξίσωση των Planck–Einstein ($E = h\nu$).

Για την εύρεση της κυματοσυνάρτησης ενός φυσικού συστήματος, χρησιμοποιείται η

εξίσωση Schrodinger

Για **τριδιάστατα** συστήματα, έχουμε

The time-independent Schrödinger equation:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$

Για **μονοδιάστατα** συστήματα, έχουμε την **χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrodinger**

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi$$

$$\text{Kinetic Energy} + \text{Potential Energy} = \text{Total Energy}$$

Χρήση της εξίσωσης Schrodinger για την εξαγωγή της σχέσης de Broglie

Για ένα ελεύθερα κινούμενο σωματίδιο με δυναμική ενέργεια V

$$d^2\psi / dx^2 = - 2m / \hbar^2 (E - V)\psi$$

Μια λύση είναι

$$\psi = \sin kx \quad k = [2m(E - V) / \hbar^2]^{1/2}$$

Χρήση της εξίσωσης Schrodinger για την εξαγωγή της σχέσης de Broglie

$$\psi = \sin kx \qquad k = [2m(E - V) / \hbar^2]^{1/2}$$

Συγκρίνοντας τον όρο kx με τον $2\pi x / \lambda$ (αρμονικό κύμα), προκύπτει

$$\lambda = 2\pi / k$$

Επίσης

$$k = [2m(E_{\text{κιν}} / \hbar^2)]^{1/2}$$

Χρήση της εξίσωσης Schrodinger για την εξαγωγή της σχέσης de Broglie

$$k = [2m(E_{\text{κιν}} / \hbar^2)]^{1/2}$$

Εμπλέκοντας και τον τύπο που συνδέει κινητική ενέργεια και ορμή (**ΠΟΙΟΝ??**), προκύπτει

$$\text{Ορμή} \quad p = k \hbar$$

Οπότε

$$\text{Ορμή} \quad p = (2\pi / \lambda) \hbar / 2\pi = \hbar / \lambda \quad \text{Σχέση de Broglie}$$

Από τις διεργασίες αλληλεπίδρασης φωτός-ύλης, άλλες οδηγούν σε χημικές αλλαγές μέσω σχάσης δεσμών (παραγωγή όζοντος) και άλλες απλά σε ηλεκτρονιακές μεταβάσεις από κατειλημένα σε άδεια τροχιακά (**HOMO-LUMO**)

Μέταλλα - Ημιαγωγοί - Μονωτές

Στο μάθημα της **Φασματοσκοπίας ΔΕΝ** επικεντρωνόμαστε στα φωτοχημικά φαινόμενα, αλλά σε αυτά που αφορούν αυστηρά ηλεκτρονιακές μεταβάσεις λόγω απορρόφησης ή εκπομπής φωτεινής ακτινοβολίας

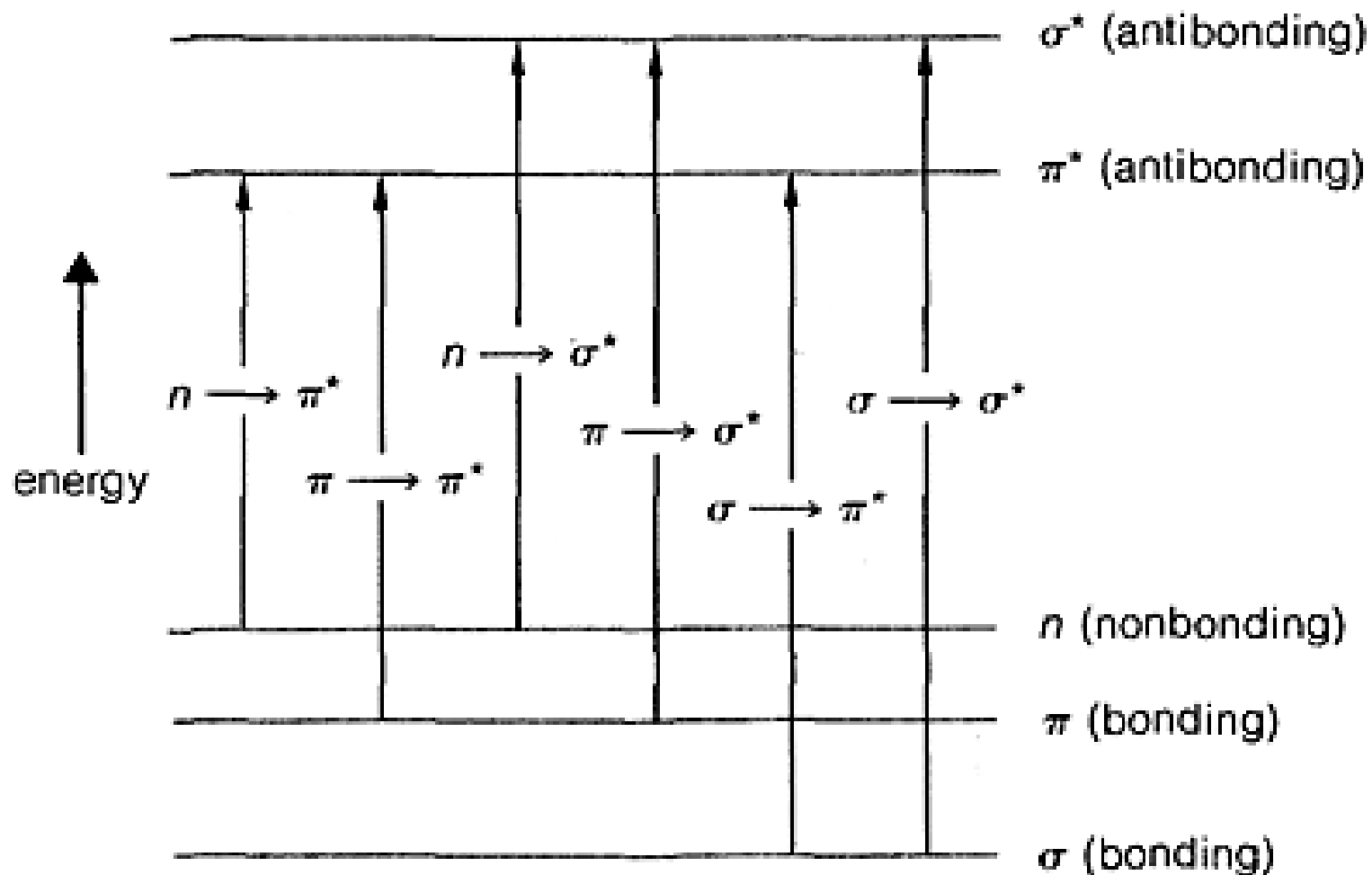
Όταν προσφερθεί σε ένα μόριο ικανό ποσό ενέργειας, τότε αυτό μεταβαίνει σε μία κατάσταση που ονομάζεται **διηγερμένη**.

Αυτό σημαίνει μετάβαση ηλεκτρονίου από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) σε κάποιο αντιδεσμικό (LUMO).

Μπορούμε, λοιπόν, να θεωρήσουμε τη διηγερμένη κατάσταση ως ένα 'ηλεκτρονιακό ισομερές' της βασικής κατάστασης του μορίου. Ο χρόνος ημιζωής τέτοιων διηγερμένων καταστάσεων είναι ασύλληπτα βραχύβιος, συνήθως *nano*-(10^{-9}) ή *pico*-(10^{-12}) δευτερόλεπτα.

Στη φασματοσκοπία απορρόφησης, ένα δείγμα ακτινοβολείται από μια ευρεία γκάμα ενεργειών.

Εάν μια συγκεκριμένη ηλεκτρονιακή μετάπτωση «ταιριάζει» με κάποιο παράθυρο της ενέργειας πρόσπτωσης, θα συμβεί απορρόφηση, οπότε και ηλεκτρονιακή διέγερση



Συζυγία οδηγεί σε απορρόφηση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (νιτρο-ανιλίνη, γραφένιο)

Ηλεκτρονικές καταστάσεις

Η πλήρη κατανόηση των φωτοχημικών αντιδράσεων απαιτεί τη γνώση της φύσης και των ιδιοτήτων των διεγερμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων.

Η κβαντική μηχανική αποτελεί αναμφισβήτητα το ιδανικό εργαλείο για τη μελέτη της συμπεριφοράς των διεγερμένων μορίων.

Κάθε ηλεκτρόνιο σε ένα μόριο έχει μία θεμελιώδη φυσική ιδιότητα που ονομάζεται **στροφορμή του spin** με το **κβαντικό αριθμό του spin** να παίρνει την τιμή **$+1/2$ ή $-1/2$** .

Σαν συνέπεια της απαγορευτικής αρχής του Pauli σε κάθε τροχιακό τα ηλεκτρόνια διαθέτουν αντιπαράλληλα spin, το ένα $+1/2$ (\uparrow) και το άλλο $-1/2$ (\downarrow).

Η ολική στροφορμή του spin (συμβολίζεται S) σε ένα μόριο είναι το διανυσματικό άθροισμα της συνεισφοράς κάθε ηλεκτρονίου.

Ο αριθμός των καταστάσεων στις οποίες μπορεί να βρεθεί κάποιο μόριο (δηλαδή η πολλαπλότητά του) είναι $2S+1$.

Αν όλα τα spin σε ένα μόριο είναι ζευγαρωμένα (η συνηθέστερη περίπτωση για τη βασική κατάσταση ενός οργανικού μορίου), τότε θα ισχύει $S = 0$ και η κατάσταση θα έχει πολλαπλότητα 1.

Τέτοιες ηλεκτρονιακές καταστάσεις ονομάζονται **απλές (singlet)**.

Αν η βασική κατάσταση ενός μορίου είναι απλή, συμβολίζεται \mathbf{S}_0 .

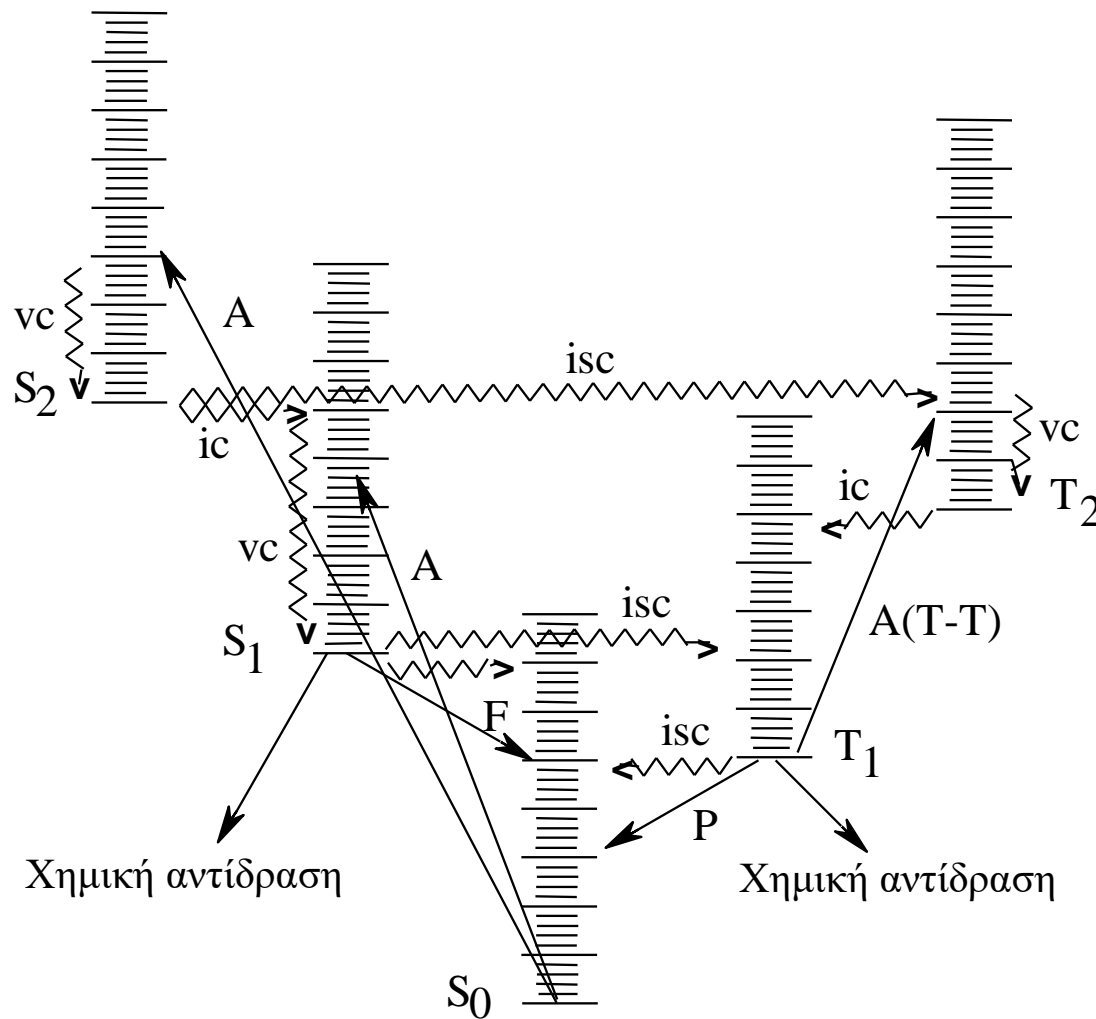
Η αλληλεπίδραση ενός μορίου με την κατάλληλη ακτινοβολία μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο σε μία στοιβάδα ενεργειακά υψηλότερη.

Όταν κατά τη μετάβαση δεν υπάρχει αλλαγή του spin, το ολικό spin διατηρείται στο μηδέν και η κατάσταση είναι **απλή (singlet)**.

Αντιθέτως, εάν το διεγχειρόμενο ηλεκτρόνιο αποκτήσει παράλληλο spin με τον 'πρώην συγκάτοικο' στο δεσμικό τροχιακό, **τότε**

η διεγερμένη κατάσταση που προκύπτει έχει ολική στροφορμή του spin ένα (1), πολλαπλότητα τρία (3) και ονομάζεται **τριπλή (triplet)**.

**Παράδειγμα του
οξυγόνου...**

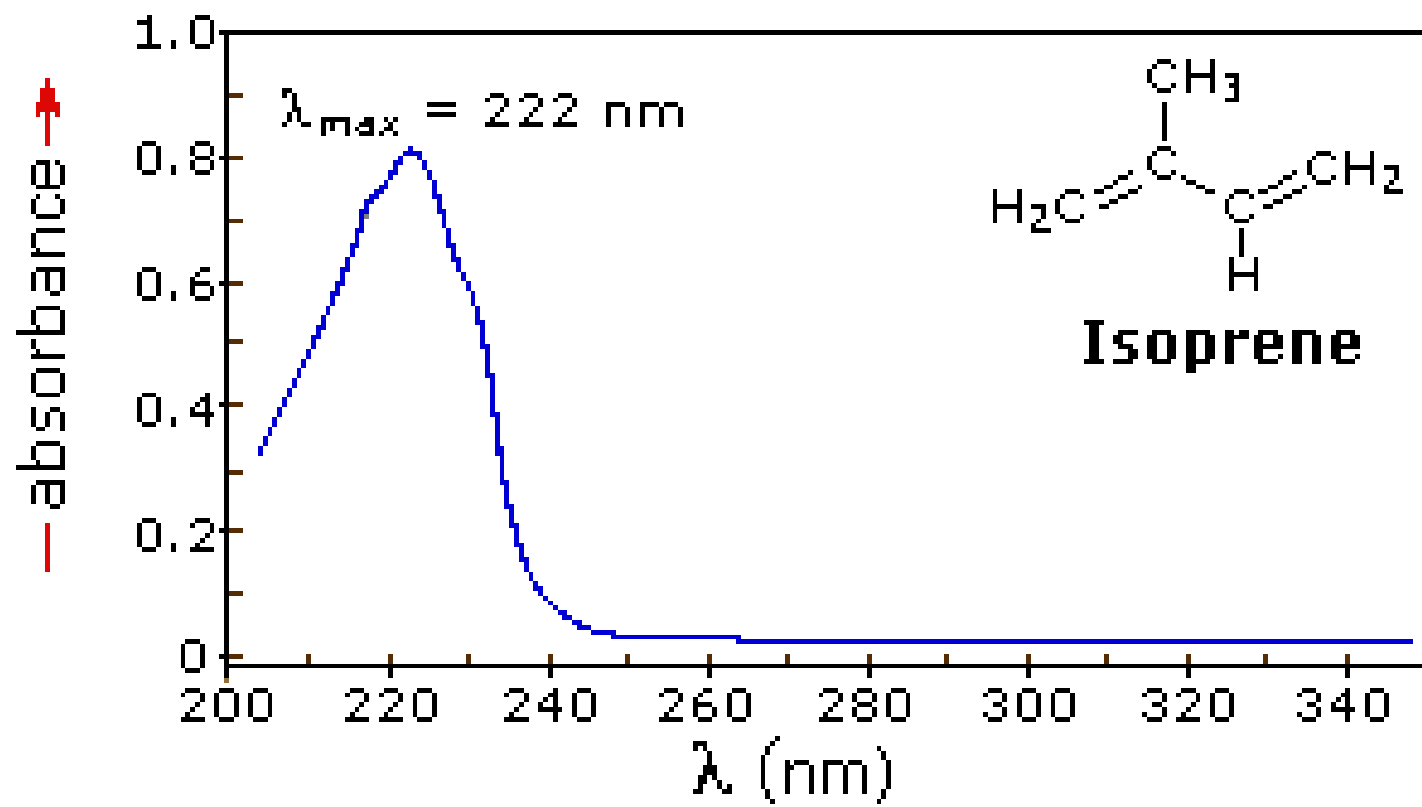


[**vc** (vibrational cascade) : δονητική κατάρρευση, **ic** (internal conversion) : εσωτερική μετατροπή, **isc** (intersystem crossing) : διασυστημική διασταύρωση, **A** (absorption) : απορρόφηση, **A_(T-T)** : απορρόφηση τριπλής-τριπλής, **F** (fluorescence) : φθορισμός, **P** (phosphorescence) : φωσφορισμός].

ΣΥΝΟΛΙΚΑ...

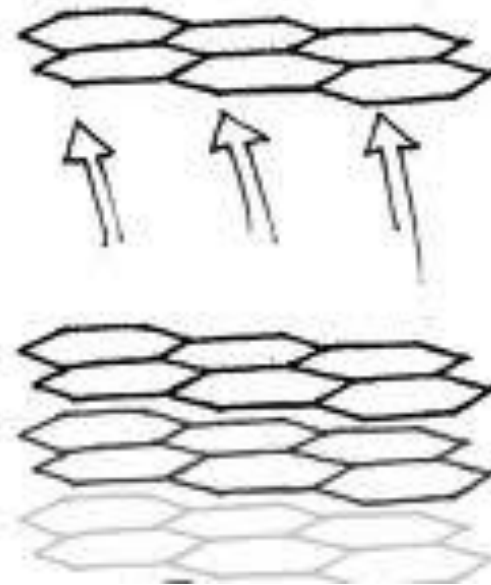
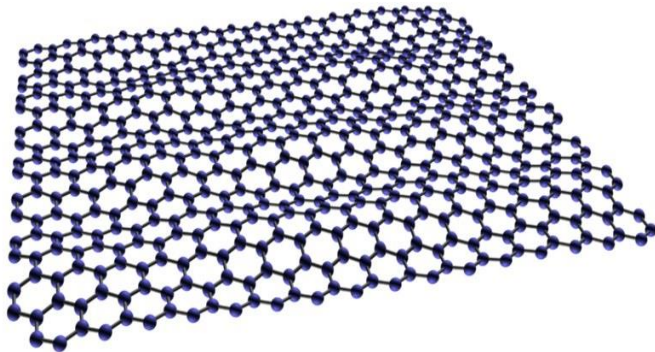
Όταν πέσει ακτινοβολία πάνω στην επιφάνεια ενός υλικού σώματος, ένα μέρος ανακλάται, ένα μέρος απορροφάται και ένα μέρος διαπερνά το υλικό σώμα.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ γυαλί-χαλαζίας



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ γραφίτης-γραφένιο

Γραφένιο (νανοδομή)



Στην περίπτωση που υπάρχουν μόνο δύο ενεργειακές καταστάσεις ενός συστήματος, E_1 και E_2 , η μετάβαση από το ένα επίπεδο ενέργειας στο άλλο μπορεί να πραγματοποιηθεί όταν μια κατάλληλη ποσότητα ενέργειας, $\Delta E = E_2 - E_1$, απορροφάται ή εκπέμπεται από το σύστημα.

Σύμφωνα με την κβαντική θεωρία, η ενέργεια αυτή μπορεί να πάρει τη μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και η συχνότητα της δίνεται από την εξίσωση:

$$\nu = \Delta E / h$$

Όταν βομβαρδίζεται το σύστημα που βρίσκεται στη χαμηλή ενεργειακή κατάσταση 1 με ακτινοβολία συχνότητας ν (μονοχρωματική ακτινοβολία), τότε με απορρόφηση ενέργειας (ΔE) θα υπάρχει **ηλεκτρονιακή μετάπτωση** στην υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση 2.

Το φαινόμενο της απορρόφησης ή εκπομπής ενέργειας μπορούμε να το παρακολουθήσουμε με τη βοήθεια ενός ανιχνευτή ακτινοβολίας. Στην περίπτωση της απορρόφησης ο ανιχνευτής σημειώνει τη μείωση της έντασης της ακτινοβολίας σε σχέση με την πηγή.

Εάν χρησιμοποιηθεί ακτινοβολία με μεγάλη ποικιλία συχνοτήτων, τότε ο ανιχνευτής μετά την αλληλεπίδραση και την απορρόφησή της από το μόριο θα δείξει ότι έχει απορροφηθεί ενέργεια μόνο για τη συχνότητα $\nu = \Delta E/h$ και τα πολλαπλάσια της, ενώ δεν θα παρουσιαστεί μείωση της έντασης των άλλων συχνοτήτων.

Αυτό είναι στην ουσία ένα **φάσμα απορρόφησης**. Στο φαινόμενο της κβάντωσης της ενέργειας των συστημάτων (μορίων) στηρίζεται όλο το οικοδόμημα της φασματοφωτομετρίας για τις διάφορες περιοχές της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Χρώματα και Αλληλεπίδραση Φωτός με την Ύλη

Μια πρώτη λογική εξήγηση του διαχωρισμού του ηλιακού φωτός (λευκό φως) στα διάφορα χρώματα του φάσματος προτάθηκε από τον Νεύτωνα (1663).

Ο διαχωρισμός των χρωμάτων του ηλιακού φωτός έγινε με τη χρησιμοποίηση ενός **γυάλινου πρίσματος**. **(απορρόφηση – χρώμα αντικειμένων)**

Το 1800 ανακαλύφθηκαν οι υπέρυθρες ακτίνες (πέρα από το ερυθρό τμήμα του ορατού φάσματος του φωτός) από την αύξηση της θερμότητας που προκαλούσαν όταν έπεφταν πάνω σε φιαλίδιο υδραργύρου ενός θερμομέτρου.

Η πιο σημαντική μελέτη του φάσματος του ηλιακού φωτός έγινε το 1814 από τον **J. Fraunhofer** που παρατήρησε ένα μεγάλο αριθμό ισχυρών και ασθενών κάθετων φασματικών γραμμών (με τη βοήθεια ενός γυάλινου πρίσματος και φακού).

Οι γραμμές αυτές αποτέλεσαν τις πρώτες ακριβείς μετρήσεις για τη σκέδαση διαφόρων οπτικών γυαλιών και ένα από τα πρώτα πειράματα φασματοσκοπίας.

Η εξήγηση για την προέλευση των φασματικών γραμμών έγινε περίπου το 1850, κατά τη μελέτη των φασμάτων φλογών με τη προσθήκη διαφόρων αλάτων και των χαρακτηριστικών φασματικών γραμμών που παρατηρήθηκαν.

Κάθε χημικό στοιχείο έδινε μια **μοναδική διάταξη φωτεινών γραμμών** που έτσι το διέκρινε και το διαχώριζε από τ' άλλα.

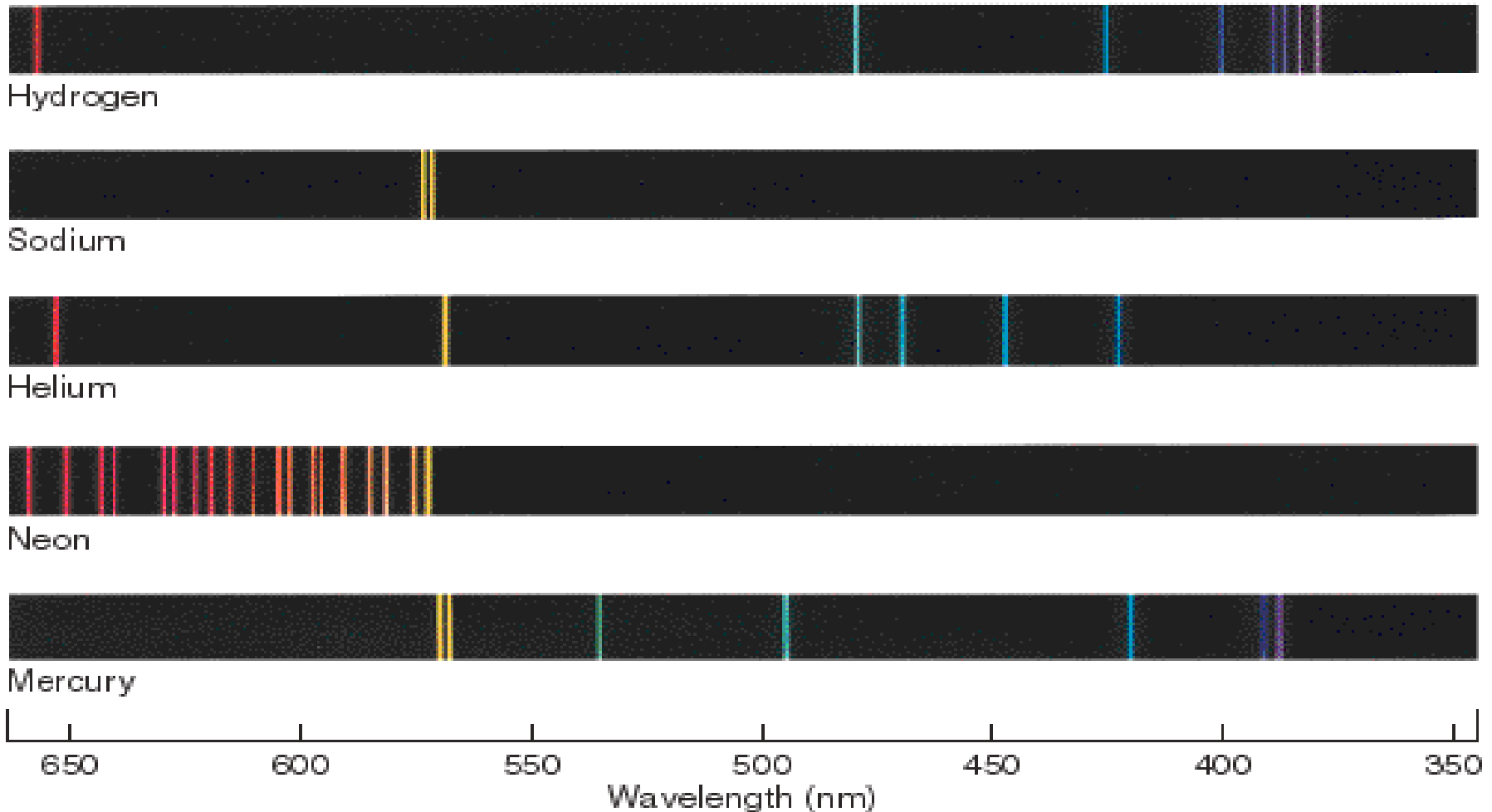
Οι νόμοι του Kirchhoff είναι:

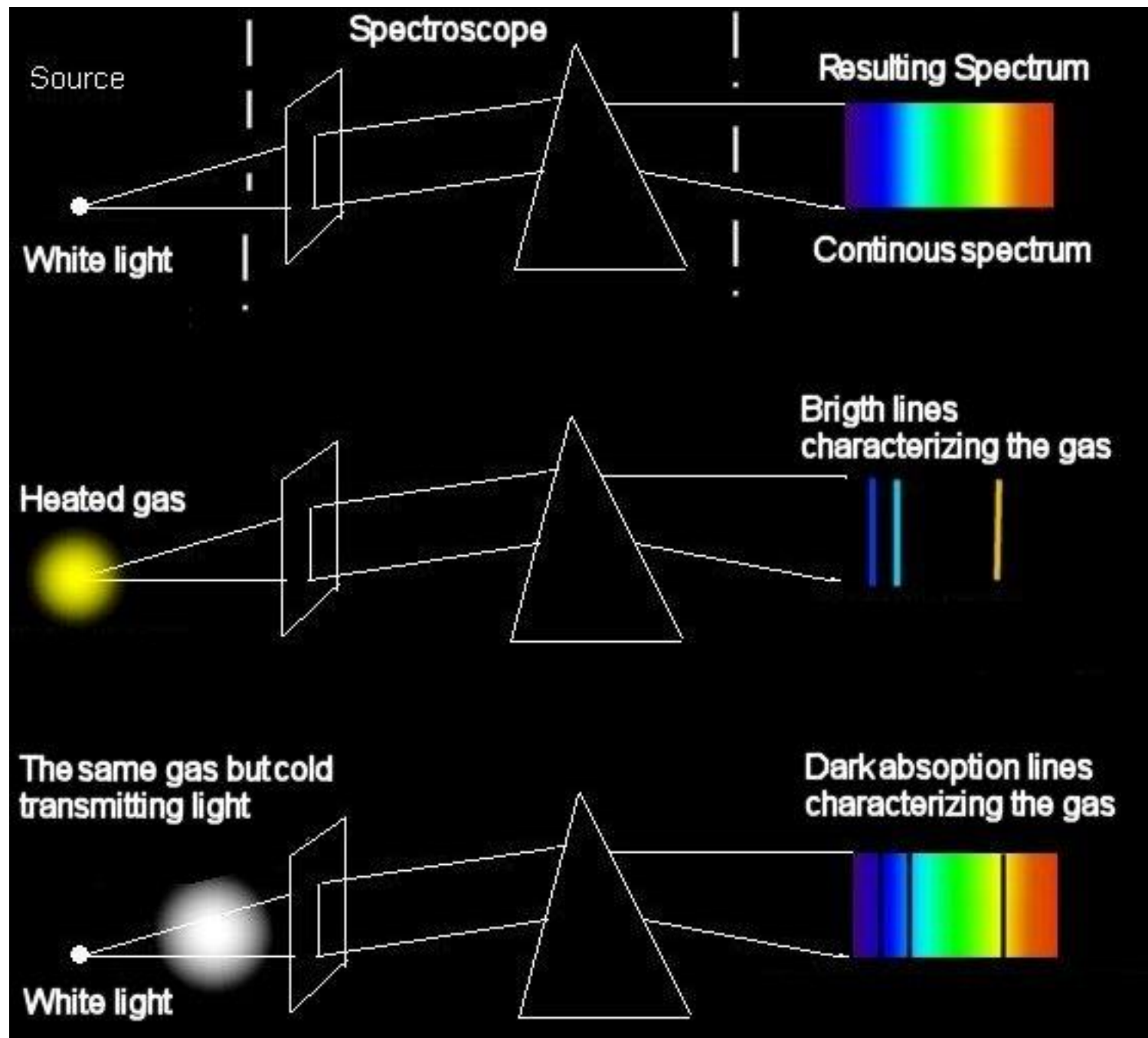
- Ένα θερμό **στερεό, υγρό ή αέριο**, υπό υψηλή πίεση, δίνει το **συνεχές φάσμα**.
- Ένα **θερμό αέριο** υπό χαμηλή πίεση εκπέμπει φωτεινή ακτινοβολία, παράγοντας μία **φωτεινή φασματική γραμμή** ή **φάσμα εκπομπής**. Κάθε αέριο έχει το δικό του φάσμα.
- Μία **σκοτεινή γραμμή** ή **φάσμα απορρόφησης** παρατηρείται όταν μια πηγή συνεχούς φάσματος **διαπερνά ένα ψυχρό αέριο** υπό πίεση.

Ο Κίρχοφ (G.R. Kirchhoff) εφαρμόζοντας τα αποτελέσματα των ερευνών του στα φάσματα των αστεριών, διαπίστωσε ότι

οι σκοτεινές φασματικές γραμμές που παρατήρησε ο Φραουνχόφερ οφείλονταν στην απορρόφηση του φωτός του Ήλιου και των αστέρων από τα ψυχρά αέρια που τους περιβάλλουν.

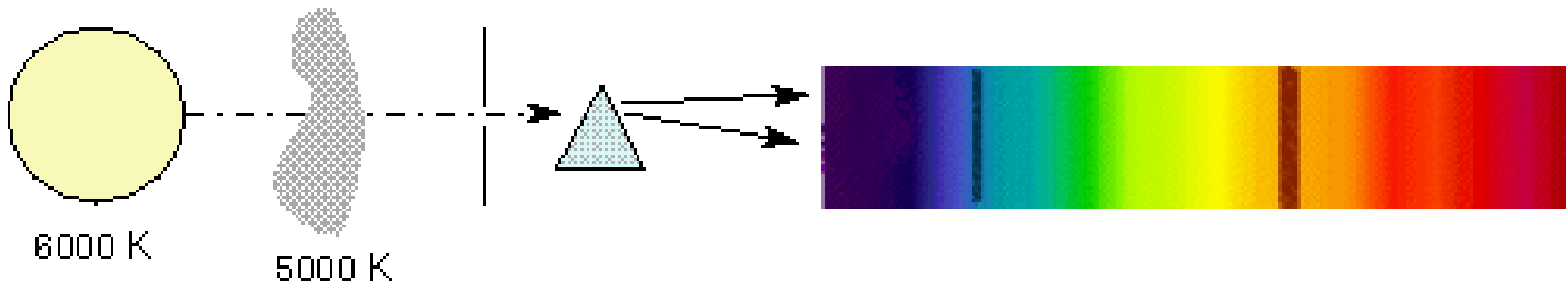
Κάθε χημικό στοιχείο και κάθε ιόν του δίνει μια συγκεκριμένη σειρά φασματικών γραμμών





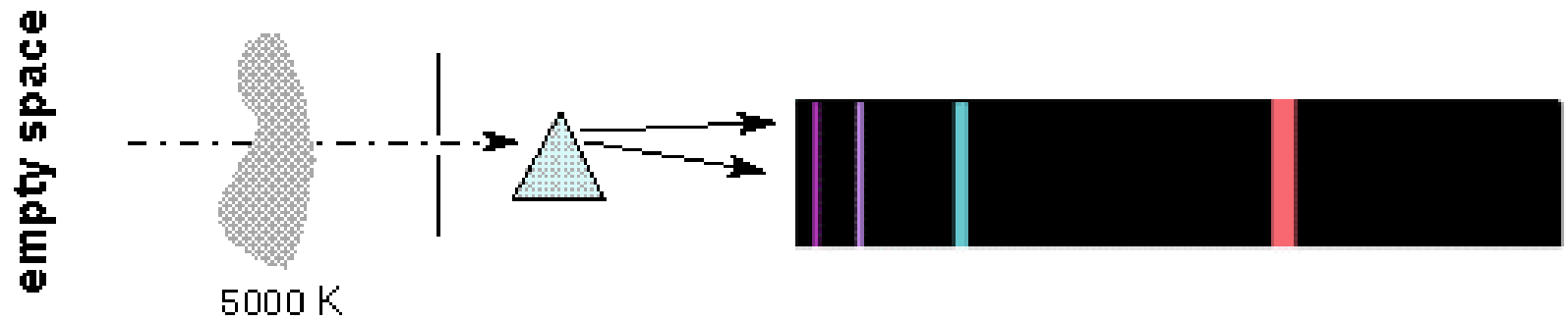
Παρατηρούμενα φάσματα και φόντο (Background)

Ο τύπος του φάσματος εξαρτάται από τη θερμοκρασία του αερίου σε σχέση με τη θερμοκρασία υποβάθρου (background temperature).



αέριο πιο ψυχρό, οπότε φαίνονται γραμμές απορρόφησης.

αέριο πιο θερμό από φόντο, οπότε καταγράφεται το φάσμα εκπομπής.

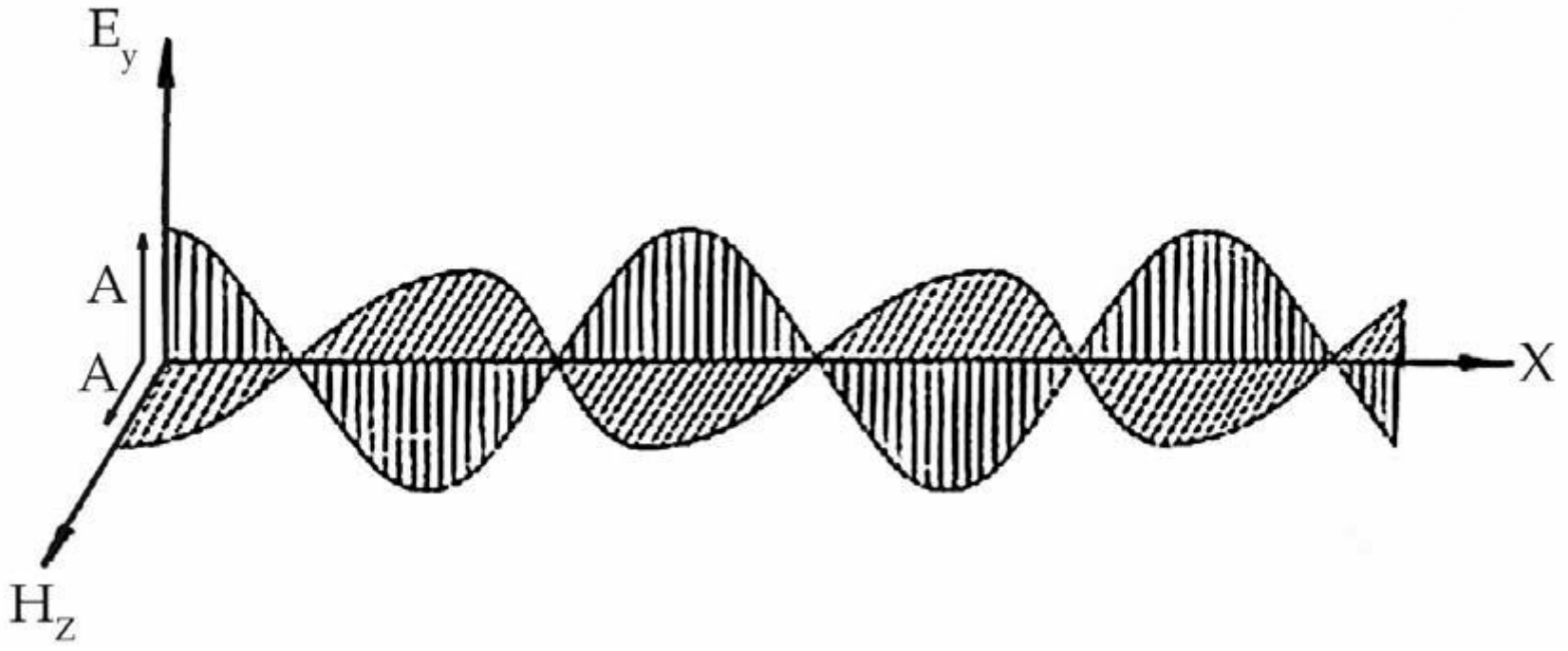


ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΚΑΙ ΥΛΗΣ

Η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φως) με την ύλη (χημικές ενώσεις) και οι κβαντικές μεταβολές ενέργειας κατά την απορρόφηση ή εκπομπή ακτινοβολίας είναι το κύριο χαρακτηριστικό της φασματοσκοπίας.

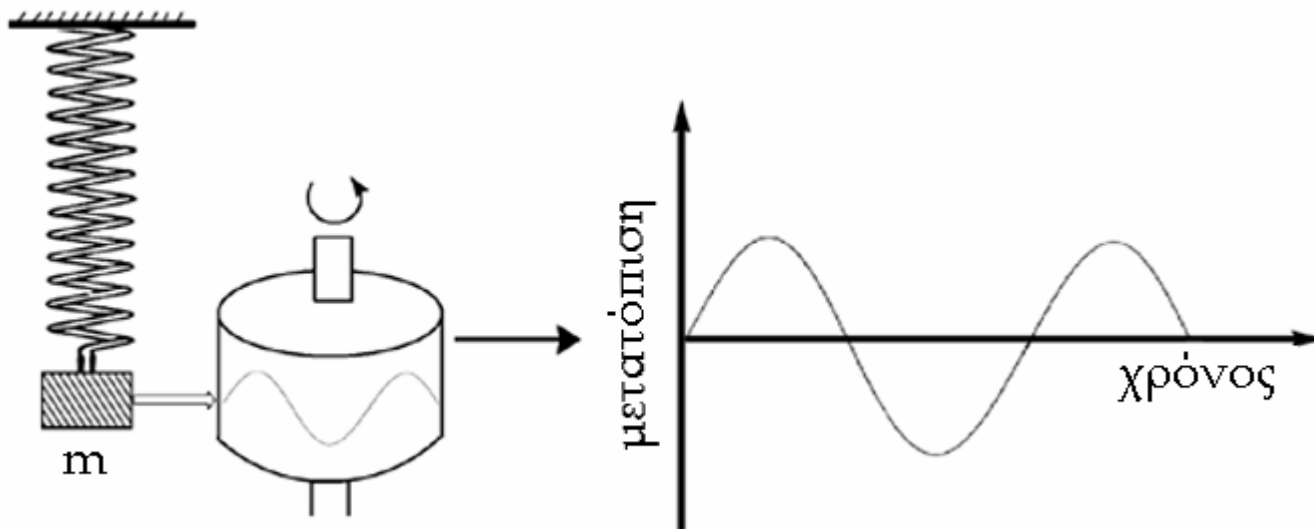
Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (φως) αποτελείται από κύματα ενέργειας που είναι συνδυασμός ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων.

Τα πεδία αυτά διαδίδονται στο χώρο με την ταχύτητα του φωτός (3×10^8 m/s) σχηματίζοντας μεταξύ τους γωνία 90 μοιρών.



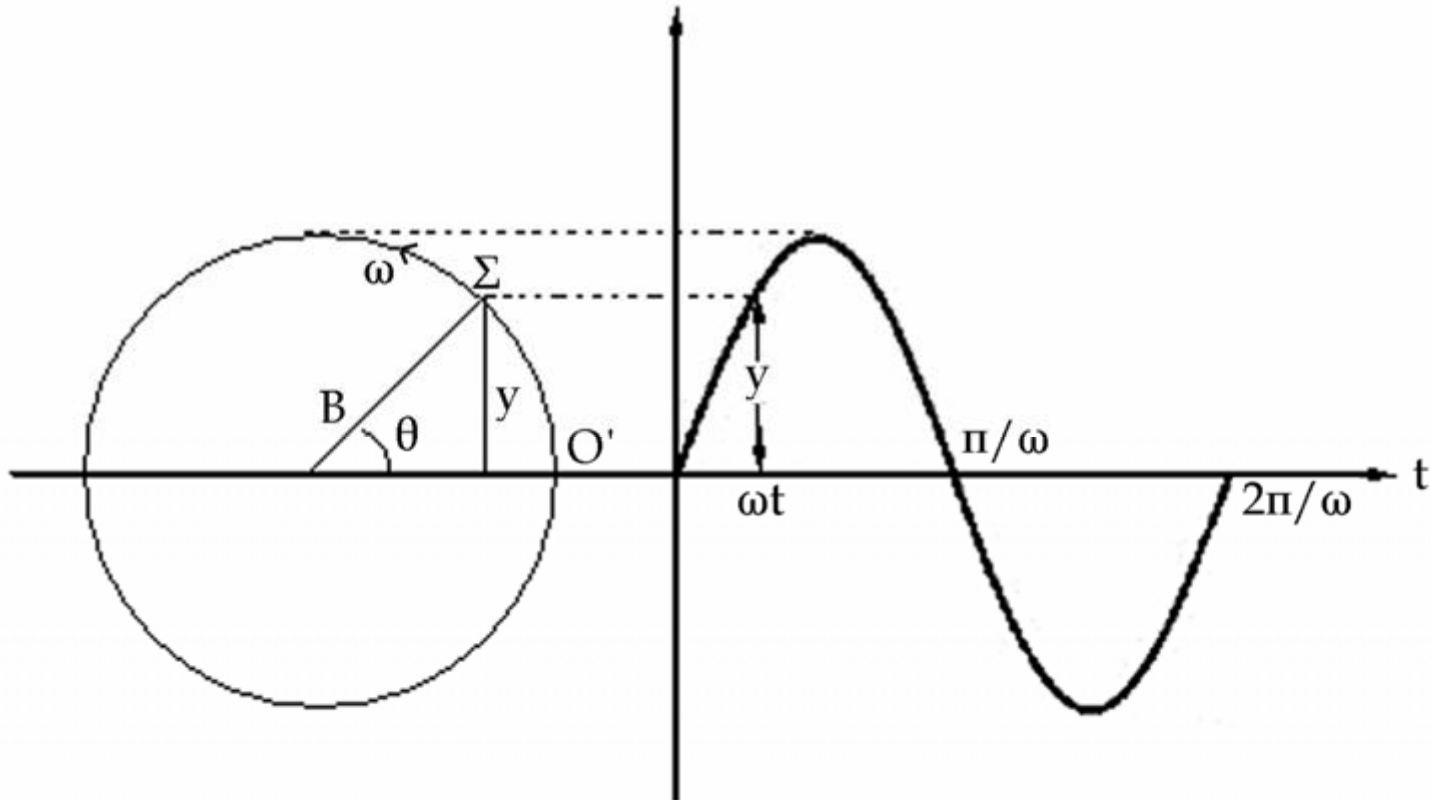
Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μεταδίδεται σε ευθεία γραμμή ως ένα **απλό αρμονικό κύμα**.

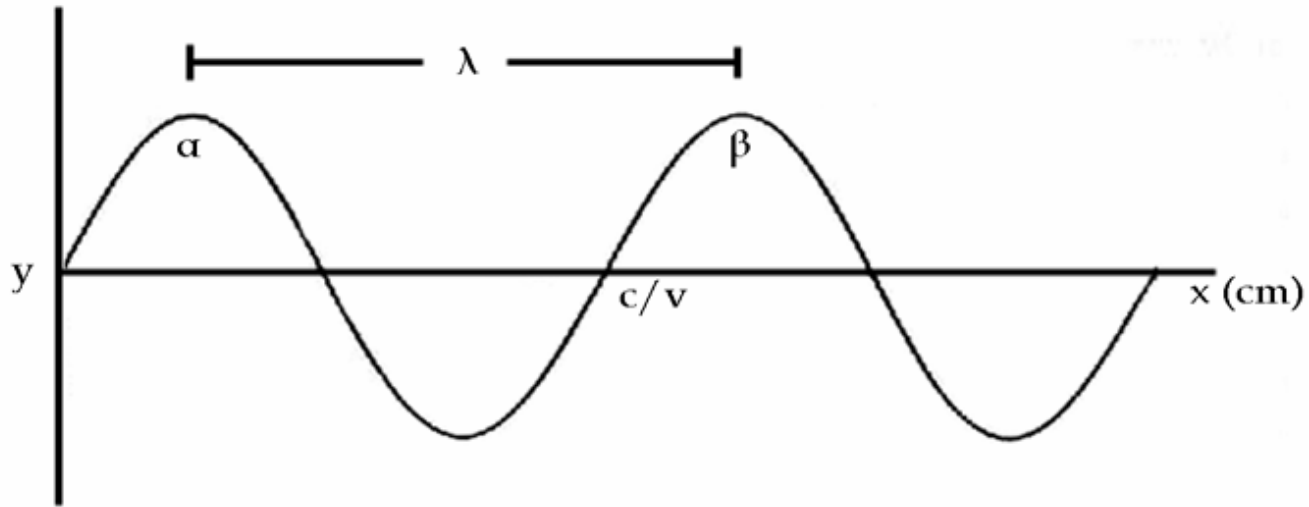
Μια σχηματική παράσταση της αρμονικής περιοδικής κίνησης φαίνεται στο Σχήμα με το ιδανικό ελατήριο (μάζα μηδέν), που κινείται αρμονικά χωρίς να χάνει ενέργεια λόγω τριβής και στο οποίο έχει εφαρμοσθεί μάζα, m .



Το απλό αρμονικό κύμα έχει τη μορφή μιας ημιτονοειδούς καμπύλης, $y = B\eta\mu\theta$, όπου y είναι η μετατόπιση με μέγιστη τιμή B και θ η γωνία με $0 \leq \theta \leq 360$ μοίρες ($0 \leq \theta \leq 2\pi$ rad).

Για ένα σημείο Σ , με σταθερή γωνιακή ταχύτητα ω rad/s ($\theta = \omega t$) σε ένα κύκλο ακτίνας B , ο χρόνος για μια πλήρη στροφή είναι $2\pi/\omega$ sec.





Ο χρόνος για μια επανάληψη της στροφής γύρω από τον κύκλο θα είναι ο ίδιος και καλείται **περίοδος (T)** του κύματος.

Ο αριθμός των κύκλων στη μονάδα του χρόνου καλείται **συχνότητα** (ν) του κύματος.

Η μονάδα μέτρησης της συχνότητας στο σύστημα μονάδων SI καλείται Hertz (σύντμηση Hz) με διαστάσεις χρόνου s^{-1} .

Η βασική εξίσωση για την κυματική αρμονική κίνηση είναι:

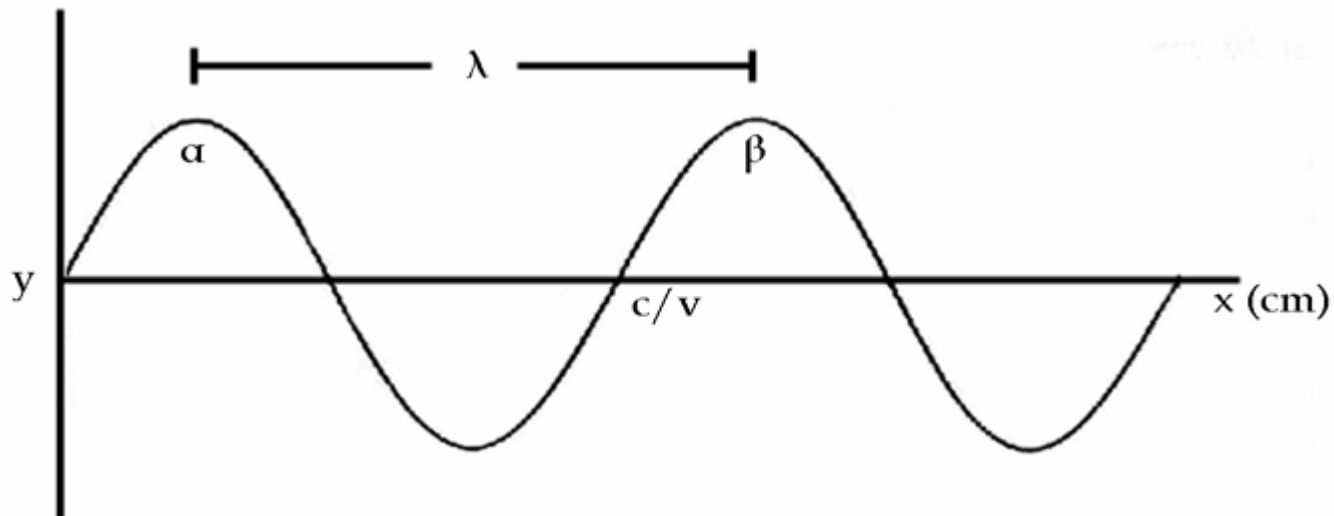
$$y = B\eta\mu\theta = B\eta\mu\omega t = B\eta\mu 2\pi\nu t$$

Μια πλήρης περιφορά στην περιφέρεια του κύκλου δίνει στην αναπτυσσόμενη εικόνα του κύματος την κίνηση από το σημείο α στο σημείο β.

Η απόσταση αυτή, που χαρακτηρίζει το κύμα, καλείται μήκος κύματος (λ).

Η σχέση του με τη συχνότητα (ν) είναι:

$$\nu = c / \lambda$$



Ας υποθέσουμε ότι ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα είναι επίπεδο κύμα που διαδίδεται προς την κατεύθυνση x .

Το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου E κείται προς την κατεύθυνση y και το αντίστοιχο διάνυσμα του μαγνητικού πεδίου B κείται προς την κατεύθυνση z .

Ένα τέτοιο κύμα που τα πεδία E και B είναι παράλληλα προς δυο σταθερές κατευθύνσεις y και z αντιστοίχως, ονομάζεται **γραμμικώς πολωμένο κύμα**.

Τα διανύσματα E και B είναι σε φάση και δημιουργούν ένα επίπεδο που ονομάζεται **μέτωπο ή επίπεδο κύματος** και διαδίδεται προς την διεύθυνση x με ταχύτητα c .