

Έτσι το επίπεδο του κύματος διανύει απόσταση x σε χρόνο dt ίση με $x = cdt$.

Μπορεί να αποδειχθεί ότι η εξίσωση του ηλεκτρικού πεδίου (και του μαγνητικού πεδίου) δίνονται ως

$$d^2E / dx^2 = \mu_0 \varepsilon_0 d^2E / dt^2$$

μ_0 μαγνητική διαπερατότητα κενού

ε_0 επιτρεπτότητα κενού (*διηλεκτρική σταθερά*)

Μαγνητική διαπερατότητα ονομάζεται και είναι ο λόγος της έντασης της μαγνητικής επαγωγής προς την ένταση του μαγνητικού πεδίου σε ένα σημείο του χώρου.

Όσο αφορά την αλληλεπίδραση του φωτός με την ύλη, η ταχύτητα του φωτός ελαττώνεται μέσα στην ύλη.

Μέτρο της ελάττωσης της ταχύτητας του φωτός είναι ο δείκτης διάθλασης του μέσου

$$n = c / u$$

Η **συχνότητα** της ακτινοβολίας **ΔΕΝ** μεταβάλλεται κατά τη δίοδό της από το κενό στην ύλη.

Αντιθέτως **το μήκος κύματος** και η **ταχύτητα** της ακτινοβολίας μεταβάλλονται.

Επειδή τα φωτόνια διαδίδονται με την ίδια συχνότητα και μέσα στο κενό και μέσα στην ύλη (πχ αέρας), έχουμε

$$v \lambda_{\text{κενό}} = c$$

$$v \lambda_{\text{αέρας}} = c / n_{\text{αέρας}} = u_{\text{αέρας}}$$

$$\lambda_{\text{κενό}} = \lambda_{\text{αέρας}} n_{\text{αέρας}}$$

Το ποσό της εκπεμπομένης ακτινοβολίας από μια πηγή ονομάζεται **ακτινοβόλος** ή **ακτινοβολούμενη ενέργεια**.

Ο όρος ακτινοβόλος ροή ή ισχύς (flux) αναφέρεται στην ακτινοβολούμενη ενέργεια ανά μονάδα χρόνου

$$\Phi = dE / dt$$

Η ένταση ακτινοβολίας (I) μιας παράλληλης δέσμης ακτίνων είναι η ακτινοβόλος ροή ανά μονάδα εμβαδού επιφάνειας κάθετης προς τη δέσμη

$$I = d\Phi / dS$$

Οι διάφορες περιοχές της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας εκφράζονται στη φασματοσκοπία από το μήκος κύματος (με μονάδες που είναι εύχρηστες).

Έτσι στην περιοχή των μικροκυμάτων το λ μετράται σε μm (micrometers), όπου $1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{ m}$.

Άλλο παράδειγμα ???

Ένας άλλος τρόπος για την παρουσίαση της περιοχής του φάσματος είναι

ο κυματαριθμός

Είναι το αντίστροφο του μήκους κύματος ($1/\lambda$), και το λ εκφράζεται σε εκατοστά του μέτρου (cm).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

Η σχέση μετατροπής συχνότητας (ν) και κυματαριθμού ($\bar{\nu}$) είναι:

$$\nu = c \bar{\nu},$$

όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός σε εκατοστά του μέτρου ανά δευτερόλεπτο ($3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$).

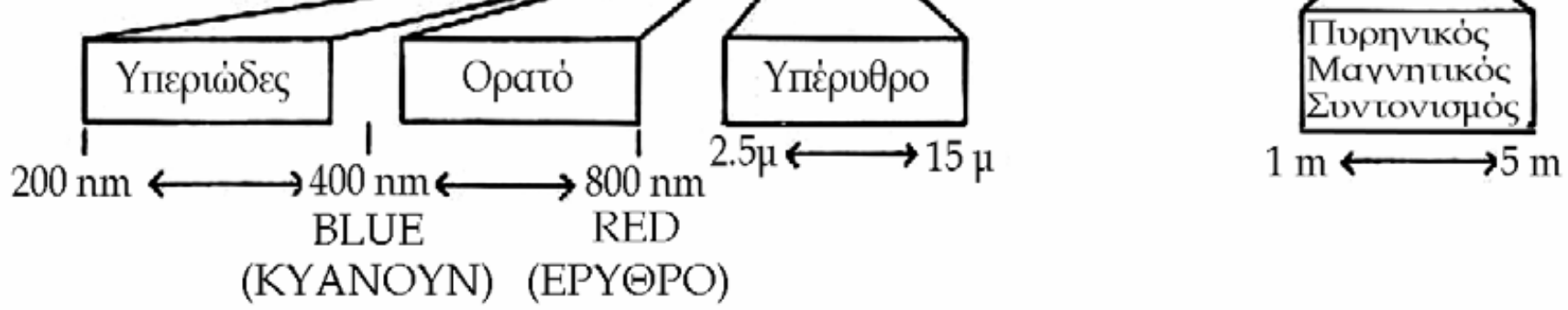
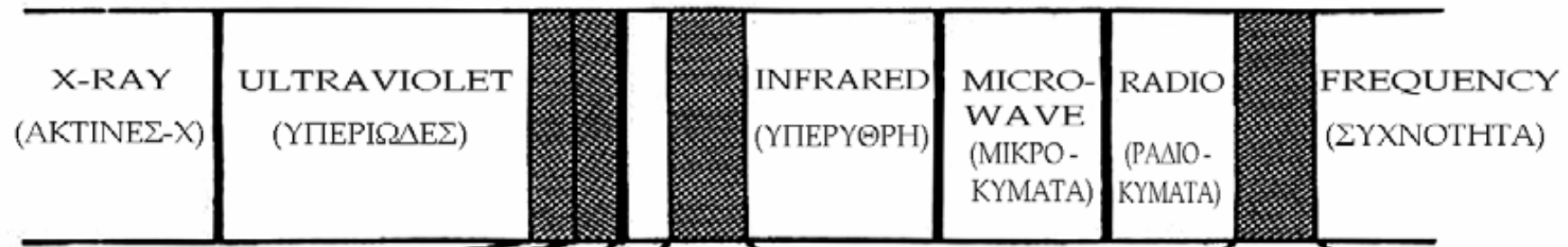
Ο κυματαριθμός μπορεί να ερμηνευθεί ως το **πλήθος των πλήρων μηκών κύματος σε ένα δεδομένο μήκος.**

Μια τυπική τιμή για κυματαριθμό του ορατού φωτός είναι περίπου 15000 cm^{-1}

Περιοχές του Ηλεκτρομαγνητικού Φάσματος και Ενεργειακές Μεταβολές των Μορίων

Ο διαχωρισμός του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος σε περιοχές είναι σχετικά αυθαίρετος, αν και κάθε περιοχή χαρακτηρίζεται από ορισμένες μοριακές ή πυρηνικές ή ηλεκτρονικές αλλαγές που οδηγούν σε ενεργειακές μεταβολές (κβαντικές) στις καταστάσεις των χημικών μορίων.

υψηλή ← ————— συχνότητα (ν) ————— χαμηλή
υψηλή ← ————— ενέργεια ————— χαμηλή



short ————— Wavelength (λ) ————— long

Οι περιοχές αυτές είναι:

1. Περιοχή Ραδιοσυχνότητας (Radiofrequency): συχνότητα 3×10^6 - 3×10^{10} Hz, μήκος κύματος **10m – 10cm**. Η ενεργειακή μεταβολή στην περιοχή αυτή αφορά το spin (περιστροφή γύρω από τον εαυτό του) πυρήνα ή ηλεκτρονίου.

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι είναι: **Μαγνητικός Πυρηνικός Συντονισμός** (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) και **Ηλεκτρονικός Παραμαγνητικός Συντονισμός** (Electron Paramagnetic Resonance, EPR).

2. Περιοχή Μικροκυμάτων (Microwave): 3×10^{10} - 3×10^{12} Hz, **1 cm – 100 μm.**

Περιοχή απορρόφησης ή εκπομπής ακτινοβολίας λόγω της περιστροφής των μορίων.

3. Περιοχή Υπερύθρου (Infrared): 3×10^{12} - 3×10^{14} Hz, **100 μm – 1 μm.** Περιοχή

όπου κυρίως παρατηρούνται δονήσεις ή στρεβλώσεις της δομής των μορίων.

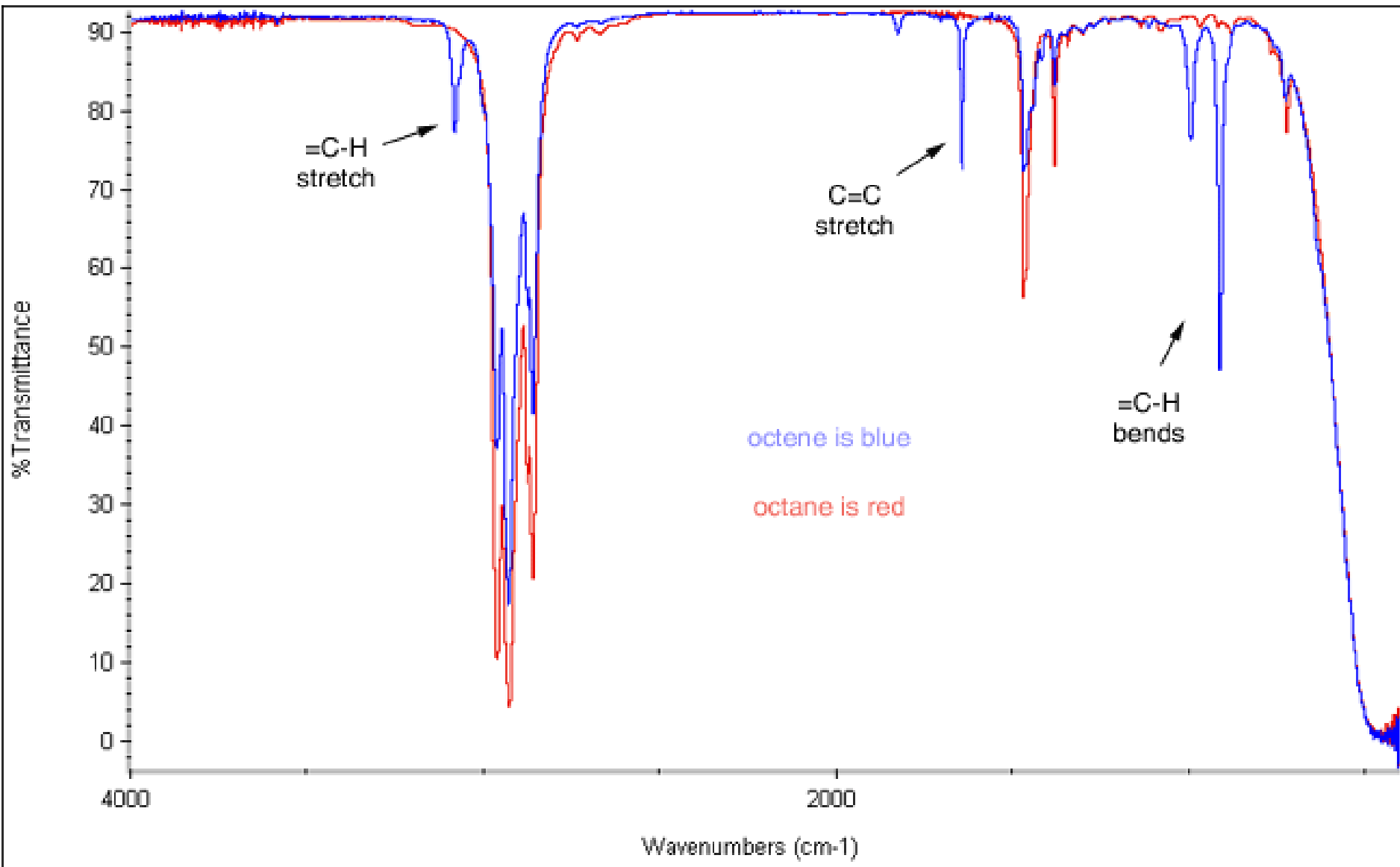
Η δόνηση των μορίων (ασύμμετρη δόνηση τάσης, δόνηση κάμψης κλπ)

δημιουργεί αλλαγές στην ηλεκτρονική διπολική ροπή τους και κατά συνέπεια

επίδραση επί του κυματοειδούς ηλεκτρικού πεδίου της ηλεκτρομαγνητικής

ακτινοβολίας.

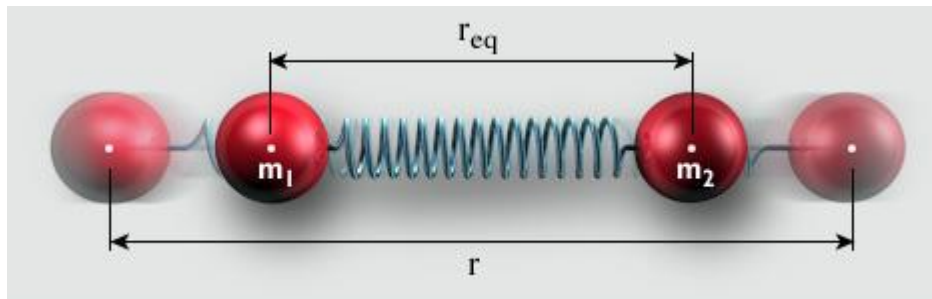
Φάσμα IR



Κατά τη διάρκεια της δόνησης ενός διατομικού μορίου με συχνότητα ν_v , η απόσταση των πυρήνων q_i μεταβάλλεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu_v t)$$

όπου r_m είναι η μέγιστη διαπυρηνική απόσταση σε σχέση με τη θέση ισορροπίας.



ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΔΟΝΗΣΗΣ, ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΟΥ ΑΠΛΟΥ ΑΡΜΟΝΙΚΟΥ ΤΑΛΑΝΤΩΤΗ (SIMPLE HARMONIC OSCILLATOR (SHO))

Παραδοχές:

Η μάζα βρίσκεται συγκεντρωμένη στους πυρήνες.

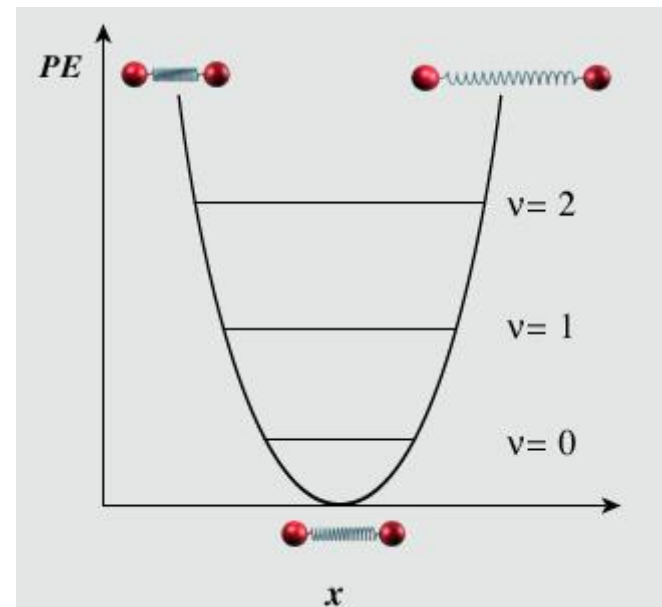
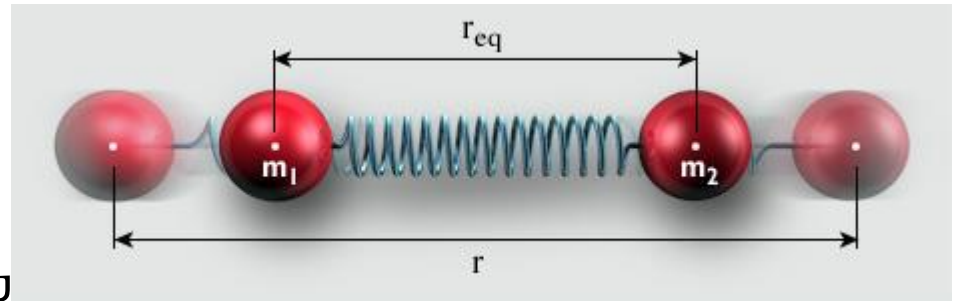
Ο ομοιοπολικός δεσμός συμπεριφέρεται σαν ελατήριο.

Η έκταση και η συμπίεση του ελατηρίου υπακούει στον νόμο του **Hooke**, όπου η δύναμη επαναφοράς f δίδεται από την εξίσωση:

$$f = -k (r - r_{eq}) = -k x$$

Η γραφική παράσταση της δυναμικής ενέργειας PE vs x δηλ. $(r - r_{eq})$ δίνει μία **παραβολή**

$$PE = - \int f dx = \frac{1}{2} k x^2$$



Δονητική φασματοσκοπία διατομικών μορίων

Δονητική κίνηση

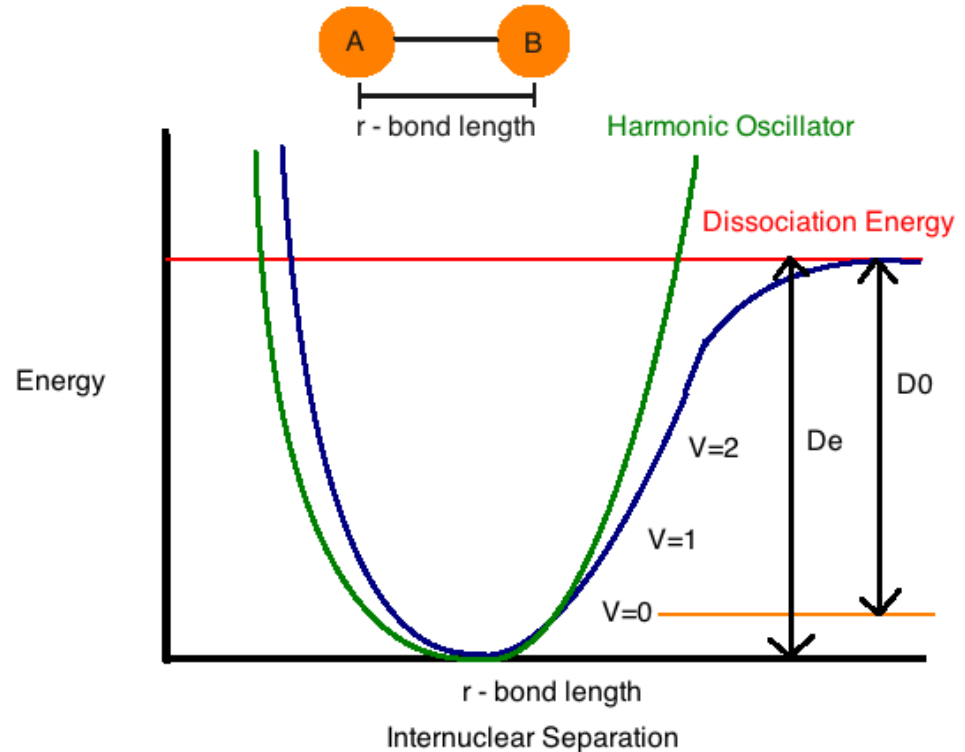
Μια τυπική καμπύλη δυναμικής ενέργειας διατομικού μορίου φαίνεται στο Σχήμα. Σε

περιοχές κοντά του R_e (στο ελάχιστο της καμπύλης) η δυναμική ενέργεια δείχνεται

ως παραβολή, οπότε

$$V = \frac{1}{2} k_f x^2$$

$$x = R - R_e$$



k_f είναι η σταθερά ισχύος του δεσμού. Όσο πιο απότομη η καμπύλη (πιο ισχυρός ο δεσμός), τόσο μεγαλύτερη η παραπάνω σταθερά.

Για να δούμε τη σχέση μεταξύ της υψής της καμπύλης δυναμικής ενέργειας και της τιμής του k_f , **επεκτείνουμε τη δυναμική ενέργεια κοντά στο ελάχιστο χρησιμοποιώντας μια σειρά Taylor:**

Taylor expansion around equilibrium R_0 :

$$E_{\text{stretch}} = E(0) + \frac{dE}{dR}(R - R_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2E}{dR^2}(R - R_0)^2 + \dots$$

Set to zero

Expanded around minimum so = 0

Για μικρές μετατοπίσεις δόνησης, μπορούμε να αγνοήσουμε τους υψηλότερους όρους.

Η πρώτη προσέγγιση σε μια καμπύλη μοριακής δυναμικής ενέργειας είναι ένα παραβολικό δυναμικό και μπορούμε να δηλώσουμε τη **σταθερά ισχύος** ως

$$k_f = (d^2 V / dx^2)_0$$

Απότομη υφή – Ρηχή υφή

ΣΧΗΜΑ

Η εξίσωση Schrodinger για τη σχετική κίνηση δύο ατόμων γίνεται

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi = E \psi$$

όπου m η ανηγμένη (ή ενεργός) μάζα

Η εξίσωση ίδια με αυτή για ένα σωματίδιο που εκτελεί αρμονική κίνηση.

Όσο πιο απότομη είναι η καμπύλη του δυναμικού, τόσο μεγαλύτερο το κ , οπότε και η ισχύς του δεσμού

Συζήτηση για σχέση σταθεράς κ και του κυματάριθμου...

Ένας όρος που χρησιμοποιείται στις εξισώσεις που περιγράφουν τις δονήσεις ενός συστήματος δύο σωμάτων (two-body system) είναι η **ανηγμένη μάζα**.

Οι εξισώσεις κίνησης των 2 σωμάτων που αλληλεπιδρούν αμοιβαία μπορούν να αναχθούν σε μία εξίσωση που περιγράφει πλέον την κίνηση ενός σώματος, θεωρώντας το άλλο ως ακίνητο σημείο αναφοράς

Το κινούμενο σώμα συμπεριφέρεται ως η μάζα του να ισούται με την ανηγμένη μάζα.

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ - ΣΥΧΝΟΤΗΤΕΣ

- Επίλυση με τη βοήθεια της εξίσωσης Schroedinger, δίνει τις ακόλουθες τιμές για την ενέργεια:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ν είναι ο δονητικός κβαντικός αριθμός

- k - Hooke's law σταθερά ισχύος δεσμού, μ - ανηγμένη μάζα

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

- v - Δονητικός κβαντικός αριθμός με τιμές ακέραιους 0,1,2,3
Συχνότητα δόνησης ν ή ω_{osc} :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Τα επιτρεπόμενα δονητικά ενεργειακά επίπεδα είναι:

$$E_u = (u + 1/2)h_{\text{bar}}\omega \quad \omega = (k_f / m_{\text{red}})^{1/2} \quad u = 0, 1, 2, \dots$$

Διατομικό μόριο

Δονητικά ενεργειακά επίπεδα

Οι **δονητικοί όροι** ενός μορίου, οι ενέργειες των δονητικών καταστάσεων ως κυματαριθμοί, $G(u)$, με $E_u = hcG(u)$, οπότε

$$\tilde{G}(u) = (u + 1/2) \bar{\nu} \quad \bar{\nu} = 1 / 2\pi c (k_f / m_{\text{red}})^{1/2}$$

Διατομικό μόριο

Δονητικοί όροι

Ενέργεια δονήσεων

- Δονητική μετάβαση με ενέργεια στο IR, συνήθως $\Delta v = +1; v = 0 \rightarrow v = 1$.

$$\Delta E = \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right) h\nu = h\nu, \quad v = 0 \rightarrow v = 1$$

- Συχνότητα φωτονίου σε κυματαριθμούς ($\tilde{\nu}$).

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

- Ο κυματαριθμός εξαρτάται από:
 - τη σταθερά ισχύος του δεσμού, k
 - το αντίστροφο της ανηγμένης μάζας, μ

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι **οι δονητικοί όροι εξαρτώνται από την ανηγμένη μάζα** του μορίου, **όχι άμεσα από την ολική μάζα**.

Η εξάρτηση εξηγείται με φυσικό τρόπο (**Παράδειγμα ΗΙ...**)

$$m_{\text{red}} = m_A m_B / m_A + m_B$$

Να βρεθεί η σταθερά δεσμού k του $^{79}\text{Br}-^{81}\text{Br}$.

Η συχνότητα δόνησης είναι 321 cm^{-1} .

Λύση

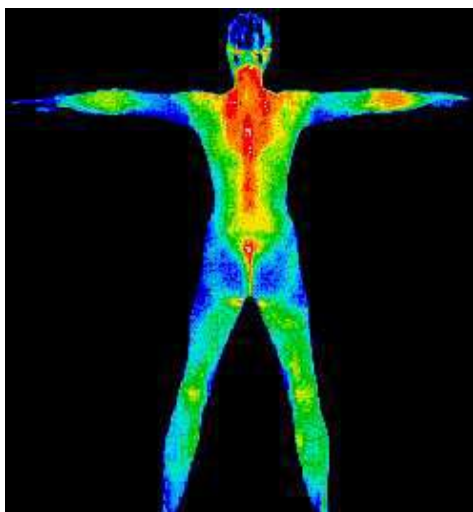
$$\mu = [(79 \times 81) / (79 + 81) \text{ g/mol}] \times 10^{-3} \text{ kg/g} \times [1 / (6.022 \times 10^{23} \text{ μόρια/mol})]$$

$$\mu = 6.64 \times 10^{-26} \text{ kg/μόριο (ανηγμένη μάζα)}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 321 \text{ cm}^{-1} = 321 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$$

$$k = 243 \text{ N m}^{-1}$$

Τι είναι υπέρυθρο;



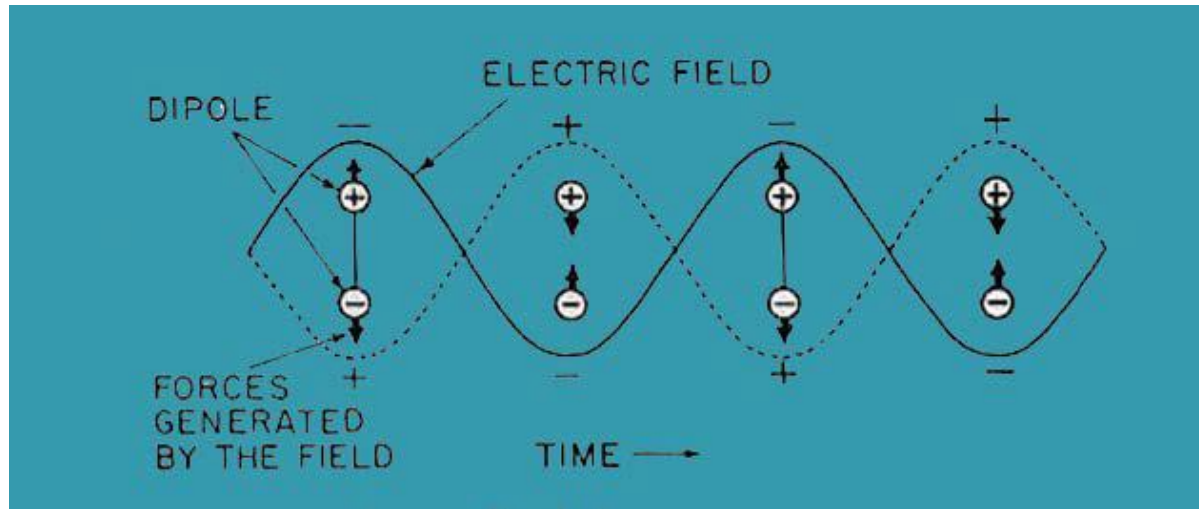
Τα έμβια όντα εκπέμπουν υπέρυθρη ακτινοβολία, σε ένα μήκος κύματος περίπου $10 \mu\text{m}$

Η υπέρυθη ενέργεια σε ένα φάσμα μετρείται συνήθως σε κυματάριθμους

Στη φασματοσκοπία υπερύθρου, ουσιαστικά, ισχύει ο νόμος του Beer.

Μόνο που η απορρόφηση φωτεινής ακτινοβολίας οδηγεί σε ηλεκτρονικές μεταπτώσεις μικρότερου ενεργειακού περιεχομένου από ότι στην περίπτωση της φασματοσκοπίας UV-Vis

Η διαδικασία απορρόφησης στο υπέρυθρο



Το παλλόμενο πεδίο της ΗΜ ακτινοβολίας συστέλλει και διαστέλλει το δεσμό του μορίου με το οποίο αλληλεπιδρά.

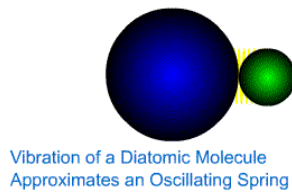
Με τον τρόπο αυτό μπορεί να **προκληθεί περιοδική μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου**

Εξαιτίας της δόνησης του διπόλου, παράγεται ένα μεταβαλλόμενο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο.

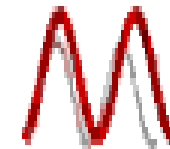
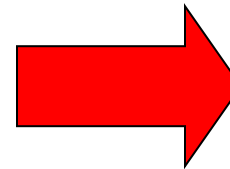
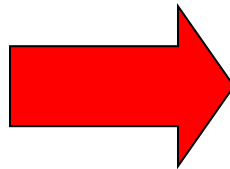
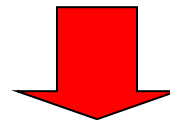
Η διαδικασία απορρόφησης στο υπέρυθρο

Όταν ένα κύμα υπέρυθρου φωτός συναντάται/συμπλέκεται με το ταλαντούμενο ΗΜ πεδίο που παράγεται από το δίπολο (**ίδιας συχνότητας**), τότε τα δύο κύματα συζεύγνυνται και λαμβάνει χώρα **απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας**

Η διαδικασία απορρόφησης στο υπέρυθρο



IR δέσμη φασματομέτρου



“συζευγμένο” κύμα

ΗΜ ταλαντούμενο κύμα από δόνηση δεσμού

Από τι εξαρτάται η ένταση της απορρόφησης;

Εξαρτάται από το πόσο επαρκώς η ενέργεια του ηλεκτρομαγνητικού κύματος μπορεί να μεταφερθεί στα άτομα που δονούνται (δίπολο).

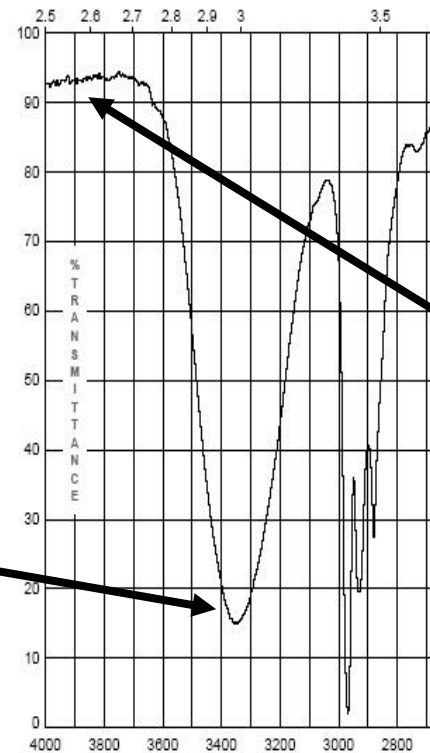
Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή στη διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της δόνησης, τόσο υψηλότερη η ένταση της απορρόφησης του φωτονίου

Το φάσμα IR

Κάθε δόνηση και κάμψη συμβαίνει σε χαρακτηριστική συχνότητα, ανάλογα με το είδος των ατόμων/ιόντων

Ο άξονας y σε ένα φάσμα IR είναι διαπερατότητα % (transmittance)

Σε περιοχές όπου το ΗΜ πεδίο ενός δονούμενου δεσμού αλληλεπιδρά με υπέρυθρο φως ίδιας συχνότητας – η διαπερατότητα είναι χαμηλή (το φως απορροφάται)



Σε περιοχές όπου ΔΕΝ υπάρχει αλληλεπίδραση, η διαπερατότητα προσεγγίζει το 100%

- **ΚΑΝΟΝΑΣ ΕΠΙΛΟΓΗΣ:** Ένα μόριο αλληλεπιδρά και απορροφά ενέργεια υπερύθρου μόνο όταν μεταβάλλεται περιοδικά η ηλεκτρική διπολική ροπή του μορίου.
- Παράδειγμα με διατομικό...

- Μόνο τα ετεροατομικά διατομικά, μόρια μεταβάλλουν τη διπολική ροπή τους κατά τη δόνηση.
- Τα διατομικά, ομοατομικά μόρια δεν εμφανίζουν φάσμα υπερύθρου, επειδή δε μεταβάλλεται η διπολική ροπή κατά τη δόνηση του δεσμού.

Σύμφωνα με τους νόμους της κβαντικής μηχανικής, ΜΟΝΟ μεταπτώσεις όπου $\Delta v = 1$ επιτρέπονται στην περίπτωση αρμονικού ταλαντωτή

Ο λόγος των πληθυσμών στην μηδενική και πρώτη δονητική κατάσταση υπολογίζεται από σχέση Maxwell-Boltzmann

$$P_{v=1} / P_{v=0} = e^{-\Delta E / kT}$$

$k = 1.3807 \times 10^{-16}$ erg/degree σταθερά Boltzmann

Υπέρυθρη φασματοσκοπία

Ο κανόνας επιλογής για ενεργότητα κατά IR είναι να μεταβάλλεται η διπολική ροπή του μορίου όταν τα άτομα μετατοπίζονται από τα διπλανά τους.

Σημείωση το μόριο δεν χρειάζεται να έχει μόνιμη διπολική ροπή, απλά να υπάρχει μεταβολή της με τη δόνηση.

Μερικές δονήσεις δεν επηρεάζουν τη διπολική ροπή του μορίου (για παράδειγμα, η δόνηση τάσης ενός ομοπολικού διατομικού μορίου), έτσι δεν απορροφούν ούτε εκπέμπουν ακτινοβολία υπερύθρου (**infrared inactive**).

Ο ειδικός κανόνας επιλογής είναι

$\nu = \pm 1$ **Ειδικός κανόνας επιλογής υπέρυθρης φασματοσκοπίας**

Από την κατανομή Boltzmann και ειδικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος φαίνεται ότι όλα σχεδόν τα μόρια βρίσκονται στη χαμηλότερη δονητική υποστάθμη.

Έτσι, η κυριαρχική φασματική μετάβαση θα είναι η **1 ← 0**.

4. Περιοχή Ορατού και Υπεριώδους (Visible, Ultra Violet):

3×10^{14} - 3×10^{16} Hz, **0.7 μm – 10 nm**. Η διέγερση των ηλεκτρονίων σθένους (τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής τροχιάς) προκαλεί μεταβολές της ηλεκτρονικής δομής και αλλαγή της ηλεκτρικής διπολικής ροπής του μορίου.

Η μεταβολή αυτή της ηλεκτρικής διπολικής ροπής αλληλεπιδρά με το ηλεκτρικό πεδίο της ηλεκτρομαγν. ακτινοβολίας. Η φασματοσκοπία Ορατού και Υπεριώδους είναι αρκετά γνωστή για τις εφαρμογές της στη Χημεία.

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

$$\Delta E \text{ (kcal/mol)} = 2,86 \times 10^4 / \lambda(\text{nm})$$

Με τη χρήση της παραπάνω σχέσης είναι δυνατό να γίνει μία αντιστοίχιση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας με την ενέργεια του φωτονίου και κατά συνέπεια να εξαχθούν συμπεράσματα.

λ (nm)	ΔE (kcal/mol)	ΔE (kJ/mol)
200	143,0	597,7
250	114,4	478,2
300	95,3	398,3
350	81,7	341,5
400	71,5	298,8
450	63,5	265,4
500	57,2	239,1
600	47,7	199,4
700	40,8	170,5

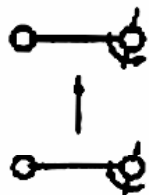






Στα 200 nm φτάνουμε και σε σχάση δεσμών...

5. Περιοχή Ακτινών-χ (x-ray): 3×10^{16} - 3×10^{18} Hz, **10nm – 100pm**. Οι ενεργειακές μεταβολές στην περιοχή αυτή αφορούν τα εσωτερικά ηλεκτρόνια του ατόμου ή του μορίου. Μεγάλες εφαρμογές της φασματοσκοπικής μεθόδου απαντώνται σε όλους τους κλάδους της Χημείας.

6. Περιοχή Ακτινών-γ (γ-ray): 3×10^{18} - 3×10^{20} Hz, **100pm – 1pm**. Στην περιοχή αυτή παρατηρούνται ανακατατάξεις των πυρηνικών σωματιδίων. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται στην περιοχή αυτή καλείται Φασματοσκοπία Mössbauer.

Εκτός από τις μεθόδους φασματοσκοπίας που αναφέραμε σε κάθε περιοχή υπάρχουν και άλλες μέθοδοι, όπως η **Φασματοσκοπία Raman**, που εφαρμόζεται στην περιοχή μικροκυμάτων και υπερύθρου και με παρατηρήσεις στην περιοχή του ορατού, η **Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία** (Photoelectron Spectroscopy), η **Φασματοσκοπία Φλόγας** (Flame Spectroscopy), η **Φασματοσκοπία Φθορισμού** (Fluorescence) και **Φωσφορισμού** (Phosphorescence), η **Φασματοσκοπία παλμικής φωτόλυσης** **Λείζερ** κλπ, που χρησιμοποιούν διάφορες τεχνικές.

αλλαγές στο spin του πυρήνα αλλαγή στην κατεύθυνση του μορίου αλλαγή στη διαμόρφωση του μορίου αλλαγή στην κατανομή των ηλεκτρονίων αλλαγή στην πυρηνική διαμόρφωση

NMR	EPR	ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ	ΥΠΕΡΥΘΡΗ	UV-VIS	ΑΚΤΙΝΕΣ-Χ	ΑΚΤΙΝΕΣ-γ		
								
10^{-2}	1	100	10^4	cm^{-1}	10^6	10^8		
10 m	100 cm	1 cm	100 μm	1 μm	10 nm	100 ppm		
3×10^6	3×10^8	3×10^{10}	3×10^{12}	3×10^{14}	Hz	3×10^{16}	frequency	3×10^{18}
10^{-3}	10^{-1}	10	10^3	10^5	joules/mol	10^7	energy	10^9

Οι βασικές αρχές παραμένουν οι ίδιες:

Μια πηγή φωτός εκπέμπει ακτινοβολία ορισμένης περιοχής συχνοτήτων και η ακτινοβολία περνάει μέσα από το δείγμα της ουσίας (αέριο, υγρό, διάλυμα, στερεό παρασκεύασμα) που ας υποθέσουμε, έχει δύο επιτρεπόμενες (κβαντωμένες) τιμές ενέργειας ή ενεργειακές στάθμες, E_1 και E_2 .

Στη συχνότητα $\nu = (E_2 - E_1)/h$, η ουσία που μελετάμε απορροφά ένα μέρος της ενέργειας της ακτινοβολίας, που ανιχνεύεται με έναν ευαίσθητο φωτοανιχνευτή και μετατρέπεται σε ασθενές ηλεκτρικό ρεύμα. Το ρεύμα αυτό ενισχύεται και καταγράφεται ως φάσμα.

Όσο αφορά τα φασματόμετρα...

χωρίζονται σε **φασματόμετρα απορρόφησης** (υπέρυθρη, ορατή και υπεριώδη φασματοσκοπία)

και **φασματόμετρα εκπομπής** (όπου η προσπίπτουσα ακτινοβολία προκαλεί διέγερση της ενεργειακής στάθμης, το δείγμα της ουσίας εκπέμπει ακτινοβολία επιστρέφοντας στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση).

Στα πρώτα παρακολουθείται η καθαρή απορρόφηση σχεδόν μονοχρωματικής προσπίπτουσας ακτινοβολίας, η οποία σαρώνει μια περιοχή συχνοτήτων.

Στη φασματοσκοπία εκπομπής, ένα μόριο υπόκειται σε μια μετάβαση από κατάσταση υψηλότερης ενέργειας σε μια αντίστοιχη χαμηλότερης και εκπέμπει την περίσσεια ενέργειας με τη μορφή **φθορισμού ή φωσφορισμού**.

Η ενέργεια που απορροφάται ή εκπέμπεται και συνεπώς η συχνότητα δίνεται

$$h\nu = E_2 - E_1$$

Δες JABLONSKY διάγραμμα

Η ακριβής καταγραφή της έντασης και της θέσης απορρόφησης ή εκπομπής στο φάσμα εξαρτάται από δύο βασικούς παράγοντες:

(α) τη **σχέση σήματος – θορύβου** (signal-to-noise ratio). Το σήμα που παράγεται στον ανιχνευτή πρέπει να ενισχυθεί ηλεκτρονικά, πράγμα που δημιουργεί τυχαίες αυξομειώσεις του ηλεκτρονικού σήματος στον ανιχνευτή ή στον ενισχυτή. Οι αυξομειώσεις αυτές καλούνται “**θόρυβος**”.

(β) το **βαθμό διαχωρισμού ή διακριτική ικανότητα** του φασματομέτρου για τα σήματα (resolving power), που εξαρτάται από την ποιότητα του μηχανήματος.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΓΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ ...

Μικροσκόπια...

Εντάσεις απορρόφησης

Μια ματιά στα φάσματα κάνει φανερό ότι οι γραμμές προκύπτουν με διάφορες εντάσεις.

Πρέπει να δούμε με ποιο τρόπο εξαρτώνται οι εντάσεις των φασματικών γραμμών από τον πληθυσμό των μοριακών καταστάσεων και από την ισχύ αλληλεπίδρασης των μορίων με ηλεκτρομαγνητικό πεδίο

Παράγοντες που Επιδρούν στην Ένταση των Φασματικών Γραμμών

1. Πιθανότητα μετάβασης (*transition probability*)

Η ακριβής γνώση των κβαντικο-κυματομηχανικών συναρτήσεων μεταξύ δύο ενεργειακών καταστάσεων όπου θα γίνει μετάβαση και οι **κανόνες επιλογής** (selection rules), εάν δηλαδή μια μετάβαση είναι δυνατή ή όχι, μπορεί να βοηθήσει στη θεωρητική πρόγνωση της θέσης και της έντασης των φασματικών γραμμών. Αυτό όμως δεν είναι πάντοτε δυνατό.

2. Πληθυσμός των καταστάσεων (population of states)

Εάν υπάρχουν δύο ενεργειακές στάθμες σε ένα μόριο που έχουν ίσες πιθανότητες μετάβασης σε μία τρίτη, τότε είναι φανερό ότι η πιο έντονη φασματική γραμμή θα προκύψει από την ενεργειακή στάθμη με το μεγαλύτερο πληθυσμό μορίων.

Η κατανομή πληθυσμών μορίων ή ατόμων με δύο διαφορετικές καταστάσεις δίνεται από το **νόμο κατανομής του Boltzmann** (Boltzmann Distribution Law).

Σε σύνολο αριθμού N μορίων, $N_{\text{κατ}}$ μόρια στην κατώτερη ενεργειακή δονητική κατάσταση και $N_{\text{ανωτ}}$ μόρια στην ανώτερη, τότε η στατιστική ανάλυση των δύο πληθυσμών στην κατάσταση ισορροπίας είναι:

$$N_{\text{ανωτ}} / N_{\text{κατ}} = e^{-\Delta E/kT}$$

όπου $\Delta E = E_{\text{ανωτ}} - E_{\text{κατ}}$, T είναι η απόλυτη θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin

Και k είναι η σταθερά του Boltzmann με $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$.

Λόγω του ότι η **πρώτη διηγευμένη κατάσταση** βρίσκεται συνήθως περίπου **10 χιλιάδες κυματάριθμους πάνω από τη θεμελιώδη**, δεν έχει πληθυσμό στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Κατά συνέπεια, ένα φάσμα απορρόφησης οφείλεται αποκλειστικά σε μεταβάσεις από τη θεμελιώδη κατάσταση.

Σημαντικά χαρακτηριστικά κατανομής (ΣΧΗΜΑ)

Όσο υψηλότερη η ενέργεια μιας κατάστασης, τόσο χαμηλότερος ο πληθυσμός της

Όσο υψηλότερη η θερμοκρασία, τόσο πιο πιθανό είναι μια κατάσταση υψηλής ενέργειας να είναι εποικισμένη

Περισσότερα επίπεδα είναι σε σημαντικό βαθμό εποικισμένα αν οι αποστάσεις τους είναι μικρές σε σύγκριση με το kT (περιστροφικές/μεταφορικές μεταβάσεις) από ότι εάν οι αποστάσεις είναι μεγάλες (δονητικές/ηλεκτρονιακές μεταβάσεις)

3. Συγκέντρωση και πάχος του δείγματος

Η ένταση των φασματικών γραμμών εξαρτάται από τη συγκέντρωση του δείγματος της ουσίας και το πάχος της δειγματοληπτικής κυψελίδας, ιδιαίτερα στην περίπτωση της ορατής και της υπεριώδους φασματοσκοπίας.

Εδώ σχετίζεται ο γνωστός νόμος...

Η μελέτη του Lambert καθορίζει ότι ο λόγος της μεταβολής της έντασης ακτινοβολίας, λόγω απορρόφησης, προς την αρχική ένταση ακτινοβολίας η οποία προσπίπτει σε ένα σώμα είναι ανάλογος του πάχους του υλικού, το οποίο διασχίζει η ακτινοβολία

$$dI / I = - \beta dx$$

Η σχέση αυτή ισχύει για μικρό πάχος υλικού

Με ολοκλήρωση κατά μέλη, προκύπτει τελικά ο νόμος Lambert-Beer....

$$I = I_0 e^{-\beta x}$$

Στην περίπτωση που δεν έχουμε καθαρό στερεό ή υγρό, αλλά κάποιο διάλυμα, ο όρος β αναλύεται σε

$$\beta = \alpha c$$

Όπου c είναι η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας και α είναι ο (νεπέριος) συντελεστής απορρόφησης.

Η απορρόφηση A λογίζεται ως $-\log(I / I_0)$

Όπου I / I_0 είναι ο όρος διαπερατότητα

Πώς προκύπτει ο νόμος Lambert-Beer ???

Η απώλεια έντασης (dI) ακτινοβολίας που προσπίπτει πάνω στο δείγμα με αρχική ένταση I και περνάει μέσα από υλικό πάχους dx και συγκέντρωση C (mol/l) δίνεται από την εξίσωση

$$dI = -\alpha C I dx,$$

όπου α είναι ο **συντελεστής αναλογίας** και εξαρτάται από τη μοριακή δομή της ουσίας και τη συχνότητα του φωτός.

Η εξίσωση γράφεται επίσης ως

$$dI/I = -\alpha C dx \quad \text{ή} \quad d \ln I = -\alpha C dx$$

και εφαρμόζεται για κάθε λεπτό στρώμα της ουσίας στο οποίο μπορεί να διαιρεθεί.

Εάν η ένταση του φωτός που εξέρχεται από το δείγμα είναι I , και η ένταση του προσπίπτοντος είναι I_0 , τότε με ολοκλήρωση κατά μέλη της δεύτερης εξίσωσης γίνεται:

$$\ln(I / I_0) = -\alpha C l \quad \text{οπότε} \quad I = I_0 e^{-\alpha C l}$$

$$I = I_0 e^{-\alpha C l}$$

$$\log I / I_0 = - \epsilon C l$$

όπου το ϵ ($\epsilon = \alpha/2.303$) καλείται **συντελεστής απόσβεσης ή συντελεστής μοριακής απόσβεσης** (extinction coefficient or molar extinction coefficient) της ουσίας για ορισμένη συχνότητα φωτός (μονάδες, συνήθως cm^2/mmol).

Το $\epsilon C l$ καλείται **οπτική πυκνότητα** (optical density or absorbance).

Άρα **απορρόφηση = $\log I_0 / I$**

$$\ln x = 2.303 \log x$$

Φυσική σημασία του ϵ ????

Το ϵ εξαρτάται από το μήκος κύματος στο φάσμα απορρόφησης της ουσίας και έχει τη μέγιστη τιμή...

Οπότε

Η απορρόφηση (A) είναι αδιάστατη

$$A = - \log T$$

Ο νόμος Lambert-Beer υπαγορεύει ότι η ένταση της ακτινοβολίας ορισμένης συχνότητας που διέρχεται μέσα από ένα δείγμα μειώνεται εκθετικά με το πάχος του δείγματος και τη συγκέντρωση

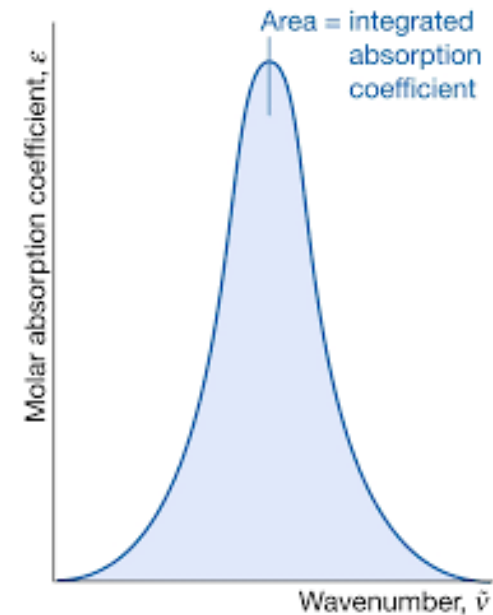
Η μέγιστη τιμή ϵ_{\max} του συντελεστή είναι ενδεικτική της έντασης μιας μετάβασης

Επειδή ο καθορισμός του ϵ σε ένα μήκος κύματος, δεν δίνει την εικόνα της έντασης της μετάβασης, τότε υπολογίζουμε τον ολοκληρωμένο συντελεστή

Ο ολοκληρωμένος συντελεστής απορρόφησης, A , είναι το άθροισμα των συντελεστών πάνω σε όλη τη ζώνη του φάσματος.

Αντιστοιχεί στο εμβαδό που περικλείεται από τη γραφική παράσταση του γραμμομοριακού συντελεστή απορρόφησης συναρτήσει του κυματάριθμου

(**ΣΧΗΜΑ – εξίσωση ολοκληρώματος**)



$A =$ ορισμένο ολοκλήρωμα του $\epsilon d\tilde{\nu}$

Συγκεκριμένοι τύποι μεταβάσεων

Η απορρόφηση ενός φωτονίου συχνά προκαλεί τη διέγερση συγκεκριμένων ηλεκτρονίων που ανήκουν σε μια μικρή ομάδα ατόμων. Για παράδειγμα, όταν υπάρχει στο μόριο μια ομάδα C=O, παρατηρείται απορρόφηση στα 290 nm περίπου, η θέση της οποίας εξαρτάται από τη χημική δομή

Οι ομάδες με χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης λέγονται **χρωμοφόρες** και

Η παρουσία τους συχνά καθορίζει το χρώμα των ουσιών (**ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ**)

Μεταβάσεις μεταφοράς φορτίου

Ένα σύμπλοκο μετάλλου (πχ πρώτης ομάδας μετάπτωσης) δύναται επίσης να απορροφήσει φωτεινή ακτινοβολία με αποτέλεσμα τη *μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από τους υποκαταστάτες σε d τροχιακά του κεντρικού ατόμου ή το αντίστροφο.*

Σε τέτοιες **μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου (charge-transfer transitions)**, το ηλεκτρόνιο μεταφέρεται σε μια συγκριτικά μεγάλη απόσταση, το οποίο σημαίνει ότι η διπολική ροπή της μετάβασης δύναται να είναι μεγάλη και ακολούθως η αντίστοιχη απορρόφηση έντονη.

Στο υπερμαγγανικό ιόν, MnO_4^- , η ανακατανομή του φορτίου που συνοδεύει τη μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από τα άτομα O στο κεντρικό άτομο Mn οδηγεί σε:

Ισχυρή μετάπτωση στην περιοχή 420–700 nm λόγω της οποίας αποδίδεται το έντονο χρώμα (μωβ) του ιόντος.

Τέτοια μετακίνηση ηλεκτρονίων από τους υποκαταστάτες στο μέταλλο αντιστοιχεί στη μετάπτωση μεταφοράς φορτίου υποκαταστάτη προς μέταλλο (ligand-to-metal charge-transfer transition, **LMCT**).

Η αντίστροφη μετακίνηση, η μετάπτωση μεταφοράς φορτίου μετάλλου προς υποκαταστάτη (metal-to-ligand charge-transfer transition, **MLCT**), δύναται να λάβει χώρα.

Ένα **παράδειγμα** είναι η μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου d τροχιακού προς ένα αντιδεσμικό τροχιακό π ενός αρωματικού υποκαταστάτη.

Η προκύπτουσα διηγερμένη κατάσταση μπορεί να έχει μεγάλο συγκριτικά χρόνο ζωής **εάν το ηλεκτρόνιο απεντοπιστεί σε ένα εκτενές συζυγιακό δίκτυο αρωματικών δακτυλίων.**

Όπως ισχύει και με άλλες μεταπτώσεις, **οι εντάσεις** μεταπτώσεων τύπου μεταφοράς φορτίου είναι **ανάλογες με το τετράγωνο της διπολικής ροπής της μετάβασης** (transition dipole moment).

Μπορούμε να σκεφτούμε τη διπολική ροπή μετάβασης ως ένα μέτρο της απόστασης που «διανύει» ένα ηλεκτρόνιο από το μέταλλο προς τον υποκαταστάτη ή αντίστροφα.

Μια μεγάλη απόσταση μετακίνησης αντιστοιχεί λοιπόν σε μεγάλη διπολική ροπή μετάβασης, οπότε σε υψηλή ένταση απορρόφησης.

Μεταβάσεις ππ* και ηπ*

Διέγερση από τροχιακό π σε αντιδεσμικό π*: Για διπλό δεσμό χωρίς συζυγία, η απορρόφηση αντιστοιχεί στα 180-220 nm

Όταν ο δεσμός είναι μέρος συζυγιακού δικτύου, οι ενέργειες των μοριακών τροχιακών απέχουν λιγότερο μεταξύ τους (απορρόφηση σε υψηλότερα μήκη κύματος)

Παράδειγμα **καρβονυλίου** για μετάβαση ηπ*

Μεταβάσεις d-d

Σε ένα ελεύθερο άτομο, και τα πέντε τροχιακά d μιας συγκεκριμένης στιβάδας είναι εκφυλισμένα (degenerate).

Εκφυλισμένα τροχιακά είναι αυτά που έχουν ίδια ενέργεια.

Στο ένυδρο σύμπλοκο του τιτανίου $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, τα d τροχιακά δεν είναι όλα εκφυλισμένα και...

Τα ηλεκτρόνια μπορούν να απορροφήσουν φωτεινή ενέργεια, μεταπίπτοντας μεταξύ διαφορετικών ενεργειακών σταθμών των τροχιακών.

Θεωρούμε τους 6 υποκαταστάτες ως σημειακά αρνητικά φορτία τα οποία απωθούν τα ηλεκτρόνια των d τροχιακών του κεντρικού ιόντος.

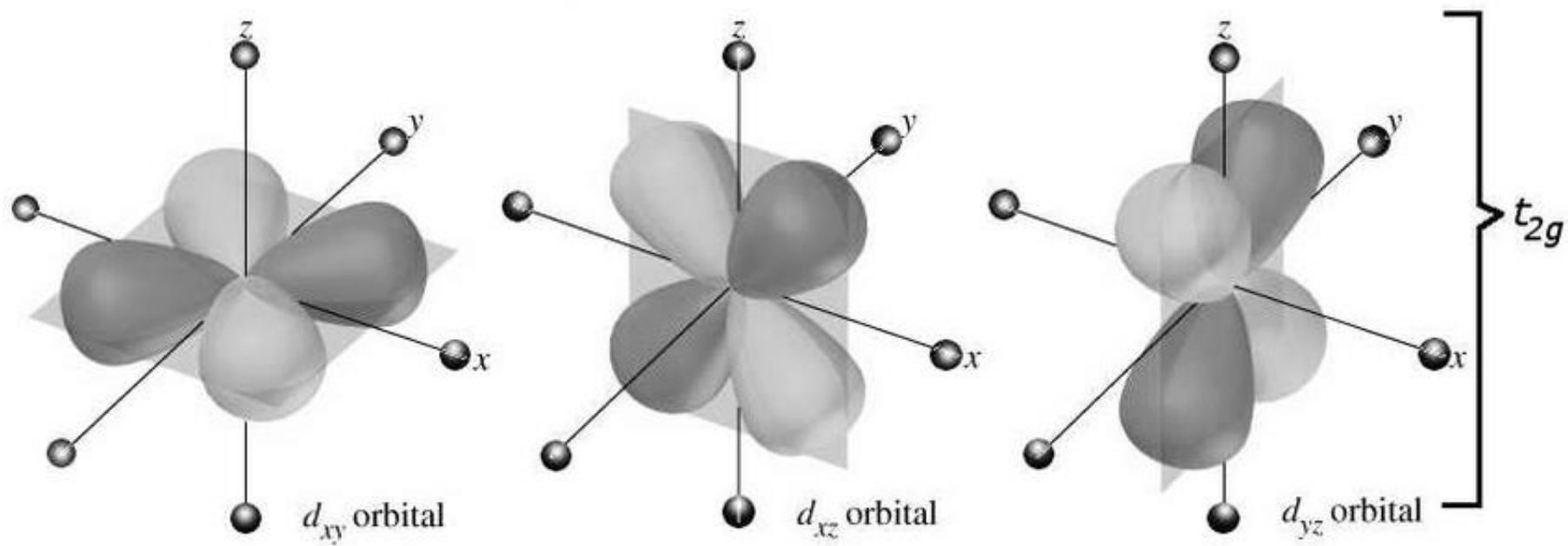
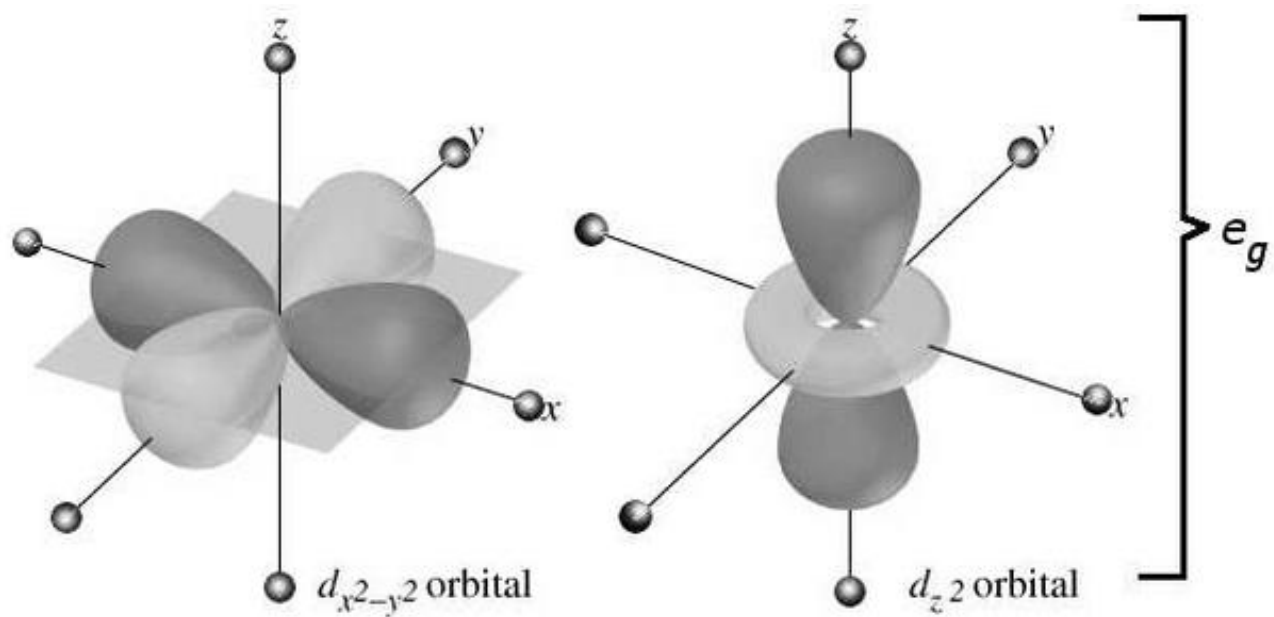
Ως αποτέλεσμα, τα τροχιακά διαχωρίζονται σε δυο ομάδες:

$d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2} τροχιακά που κατευθύνονται μετωπικά προς τις θέσεις υποκαταστάτη, και

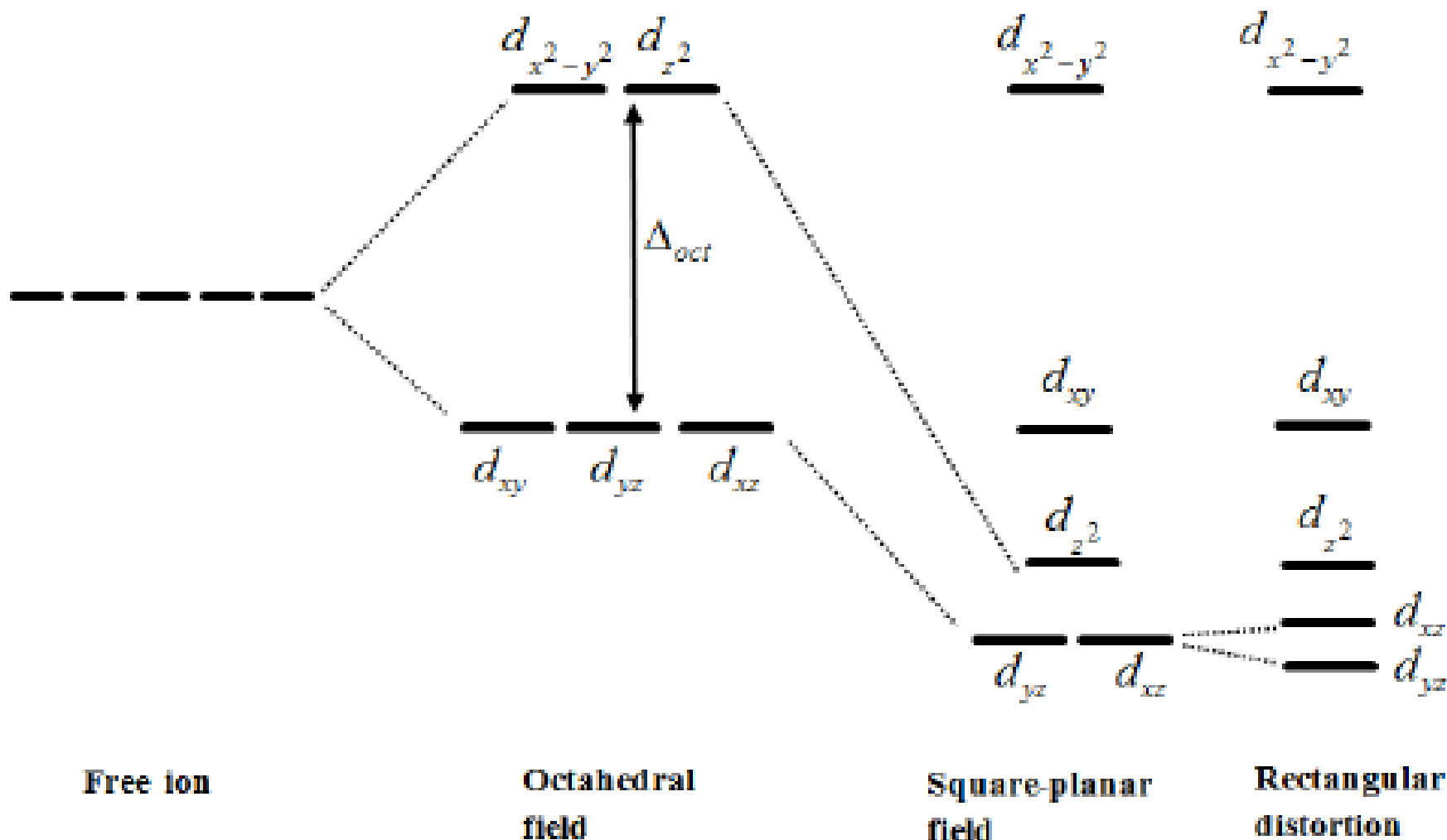
d_{xy} , d_{yz} , and d_{zx} τροχιακά που κατευθύνονται στο χώρο μεταξύ αυτών.

Ένα ηλεκτρόνιο που καταλαμβάνει ένα τροχιακό της πρώτης ομάδας έχει λιγότερο ευνοϊκή δυναμική ενέργεια από ότι εάν καταλάμβανε ένα από τα 3 τροχιακά της άλλης ομάδας.

Έτσι, τα d τροχιακά διαχωρίζονται σε 2 ομάδες, όπως φαίνονται στο Σχήμα, με μια **διαφορά ενέργειας Δ_0** :



Μεταπτώσεις μεταξύ των δυο ομάδων τροχιακών αντιστοιχούν
σε ενέργειες του ορατού φάσματος



Μια τριπλά εκφυλισμένη ομάδα τροχιακών (d_{xy} , d_{yz} , και d_{zx}) είναι τα t_{2g} , ενώ μια

διπλά εκφυλισμένη ομάδα τροχιακών ($d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2}) είναι τα e_g .

Τα 3 t_{2g} τροχιακά βρίσκονται σε χαμηλότερη ενέργεια από τα 2 τροχιακά e_g .

Η διαφορά ενέργειας Δ_o ονομάζεται παράμετρος διαχωρισμού πεδίου-υποκαταστάτη (ligand-field splitting parameter) (ο δείκτης O δηλώνει οκταεδρική συμμετρία).

Ο διαχωρισμός πεδίου-υποκαταστάτη είναι προσεγγιστικά το 10 τοις εκατό της συνολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των υποκαταστατών και του κεντρικού μεταλλικού ιόντος, η οποία είναι υπεύθυνη για την ύπαρξη της συμπλόκου ένωσης.

Το φάσμα του $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ στους 20000 cm^{-1} (500 nm) μπορεί να αποδοθεί στη μετάπτωση του μοναδικού d ηλεκτρονίου από ένα τροχιακό t_{2g} προς ένα τροχιακό e_g .

Ο κυματάρριθμος του μέγιστου απορρόφησης υποδηλώνει ότι $\Delta_o \approx 20\,000 \text{ cm}^{-1}$ για αυτό το σύμπλοκο, που αντιστοιχεί σε περίπου 2.5 eV.

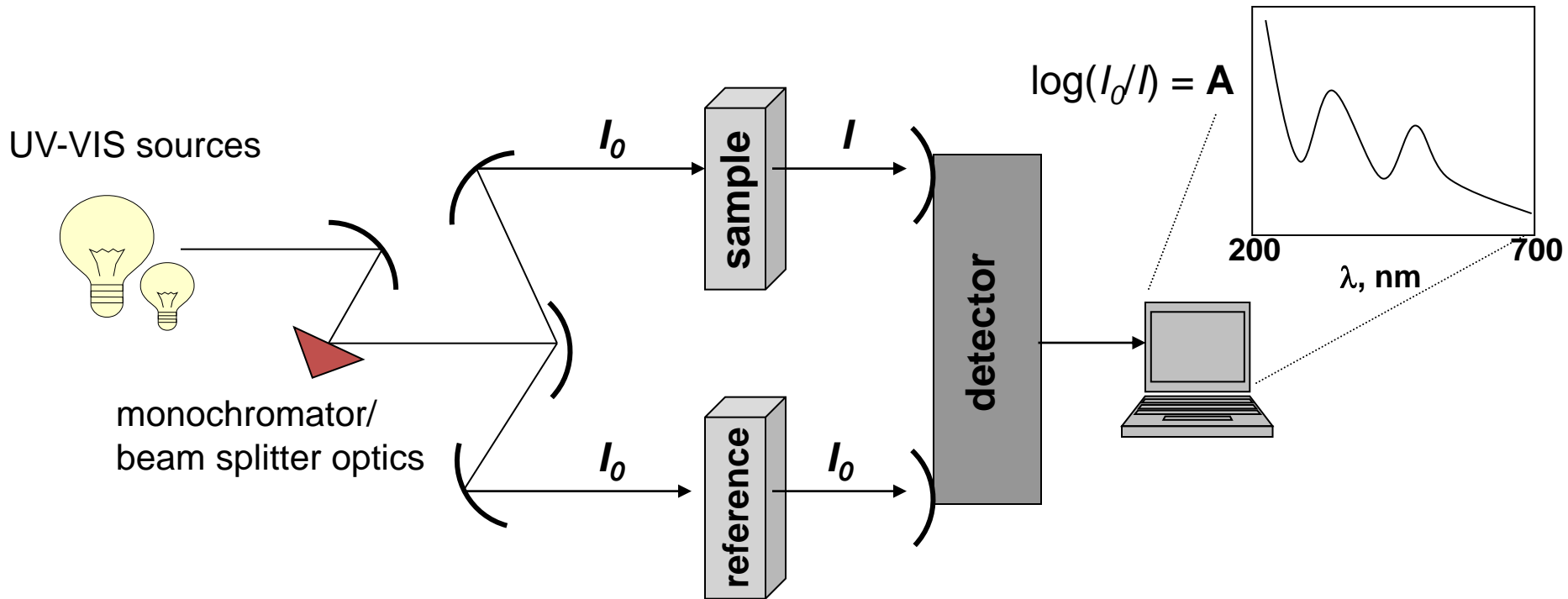
Μπορεί ένα σύμπλοκο δισθενούς ψευδαργύρου Zn^{2+} να παρουσιάζει μεταπτώσεις τύπου **d-d** ;

Εξηγείστε.....

Απάντηση: Σε σύμπλοκα δισθενούς ψευδαργύρου **ΔΕΝ** μπορούν να υπάρχουν d-d μεταβάσεις μιας και όλα τα τροχιακά είναι κατειλημμένα

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΑ

Τα φασματόμετρα απορρόφησης αποτελούνται από μια πηγή ακτινοβολίας, ένα κελί για το δείγμα και ένα ανιχνευτή



Πηγή ακτινοβολίας

Η πηγή παράγει ακτινοβολία σε μια περιοχή συχνοτήτων.

Για το μακρινό **υπέρυθρο** η πηγή είναι ένα **τόξο υδραργύρου σε χαλαζία**, οπότε η περισσότερη ακτινοβολία παράγεται από το θερμό χαλαζία

Ένα **νήμα Nernst** χρησιμοποιείται για να παράγει ακτινοβολία στο **κοντινό υπέρυθρο**. Η συσκευή αυτή αποτελείται από ένα θερμαινόμενο κεραμικό νήμα που περιέχει οξειδία σπάνιων γαιών, το οποίο εκπέμπει ακτινοβολία στην IR περιοχή.

Για την ορατή περιοχή του φάσματος, χρησιμοποιείται μια λάμπα βολφραμίου/ιωδίου, η οποία παράγει ισχυρό λευκό φως.

Ανιχνευτές

Το άλλο βασικό εξάρτημα του φασματομέτρου είναι ο ανιχνευτής, η συσκευή δηλαδή η **οποία μετατρέπει την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε ηλεκτρικό ρεύμα**

Ημιαγώγιμες διατάξεις ευαίσθητες στην ακτινοβολία κυριαρχούν στο ρόλο του ανιχνευτή.

Για την ορατή και υπεριώδη περιοχή, χρησιμοποιείται ο **φωτοπολλαπλασιαστής**

Στη συσκευή αυτή, κάθε προσπίπτον φωτόνιο προκαλεί την εξαγωγή ενός ηλεκτρονίου από μια φωτοευαίσθητη επιφάνεια. Το ηλεκτρόνιο αυτό επιταχύνεται από μια διαφορά δυναμικού και προκαλεί την εκπομπή μιας ριπής ηλεκτρονίων στο σημείο κρούσης του πάνω σε ένα πέτασμα.

Με τον τρόπο αυτό, η πρόσπτωση του αρχικού φωτονίου δημιουργεί ένα χείμαρρο ηλεκτρονίων, ο οποίος μετατρέπεται σε ρεύμα σε ένα εξωτερικό κύκλωμα.

Δείγμα

Το υλικό από το οποίο είναι φτιαγμένη η κυψελίδα μέσα στην οποία τοποθετείται το δείγμα είναι σημαντική παράμετρος για τη φασματοσκοπία απορρόφησης και εκπομπής.

Το απλό γυαλί και ο χαλαζίας στο μεγαλύτερο μέρος της υπέρυθρης περιοχής που συνήθως μελετάμε τα δείγματα (600-4000 κυματάριθμοι) απορροφούν κι έτσι χρειάζονται άλλου τύπου «παράθυρα»

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΓΙΑ UV....

ΑΣΚΗΣΕΙΣ - ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

13.1(β)

Ο γραμμ. συντελεστής απορρόφησης μιας ουσίας σε εξάνιο είναι $327 \text{ lt mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στα 300 nm . Υπολογίστε το % ποσοστό μείωσης της έντασης φωτός αυτού του μήκους κύματος κατά τη διέλευσή του μέσα από 1.50 mm διαλύματος με συγκέντρωση 2.22 mmol / lt

13.2(β)

Όταν φως μήκους κύματος 400 nm διαπερνά 3.50 mm δλμτος μιας ουσίας με συγκέντρωση 0.667 mmol / lt, η διαπερατότητα είναι 65.5%. Υπολογίστε το συντελεστή απορρόφησης σε αυτό το μήκος κύματος και εκφράστε την απάντηση σε $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

13.5(β)

Δεδομένα απορρόφησης χρωστικής σε τολουόλιο με χρήση κυψελίδας 2.50 mm.

Υπολογίστε το γραμμ. συντελεστή απορρόφησης

Χρωστική (mmol / lt)	0.0010	0.0050	0.0100	0.0500
T (%)	73	21	4.2	1.33×10^{-5}

Αριθμητικό πρόβλημα 13.12

(α) Ποια είναι η γραμμομοριακή συγκέντρωση δλμτος στο οποίο υπάρχει κατά μ.ό. ένα μόριο ουσίας ανά $1 \mu\text{m}^3$?

(β) Υποθέστε ότι νερό που περιέχει φθορίζουσα πρόσμιξη/ακαθαρσία MB 100 gr/mol χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε πειράματα φθορισμού και ότι η ανάλυση δείχνει την παρουσία 0.10 mg πρόσμειξης ανά 1 Kg διαλύτη.

Κατά μ.ό., πόσα μόρια πρόσμειξης θα υπάρχουν σε $1 \mu\text{m}^3$ δλμτος? (πυκνότητα νερού ίσον με 1 gr cm^{-3}).

Να βρεθεί η απορρόφηση και η διαπερατότητα ενός διαλύματος 0.0024 M μιας ουσίας με συντελεστή μοριακής απορρόφησης $313 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ σε κυψελίδα οπτικής διαδρομής 2 cm

$$A = 1.5$$

$$T = 0.0316$$

Το καθαρό εξάνιο έχει ανεπαίσθητη απορρόφηση πάνω από τα 200 nm. Ένα διάλυμα που περιέχει 25.8 mg βενζολίου (MB 78) σε εξάνιο έχει μέγιστο απορρόφησης στα 256 nm.

Σε όγκο διαλύματος 250 ml, η απορρόφηση είναι 0.266 σε κυψελίδα 1 cm. Να βρεθεί το ϵ_{256}

$$\epsilon_{256} = 201 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Ένα δείγμα εξανίου που μολύνθηκε με βενζόλιο είχε απορρόφηση 0.070 στα 256 nm σε κυψελίδα 5 cm. Να βρεθεί η συγκέντρωση βενζολίου σε mg/L

Μια ουσία με μοριακό βάρος 300 διαλύεται σε ογκομετρική φιάλη των 5 ml. Λαμβάνεται 1 ml από αυτό το διάλυμα και αραιώνεται μέχρι τελικού όγκου 10 ml. Η απορρόφηση στα 340 nm είναι 0.4 σε κυψελίδα 1 cm και το ϵ είναι $6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Ποια η συγκέντρωση στην κυψελίδα?

Ποια η συγκέντρωση στη φιάλη των 5 ml?

Πόσα mg χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του διαλύματος των 5 ml?

Ο συντελεστής απορρόφησης στα 540 nm μιας ουσίας είναι $300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Όταν ακτινοβολία περνά από διαδρομή συνολικά 7 mm διαλύματος ουσίας, απορροφάται το 50%.

Ποια η συγκέντρωση του διαλύματος?

Δεδομένου ότι ο μέσος συντελεστής απορρόφησης του θαλασσινού νερού στην ορατή περιοχή του φάσματος είναι $6.2 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, να υπολογίσετε την αναλογία των βαθών στα οποία ένας δύτες βλέπει

(α) τη μισή ένταση φωτός από αυτή της επιφάνειας

(β) το ένα δέκατο αυτής της επιφάνειας

Η ζώνη απορρόφησης μιας ένωσης σε διάλυμα έχει γκαουσιανή μορφή με full width at half maximum $x_{1/2} = 4.233 \text{ cm}^{-1}$ και $\epsilon_{\max} = 1,5 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Εκτιμήστε τον ολοκληρωμένο συντελεστή απορρόφησης

$$\epsilon = \epsilon_{\max} \exp(-x^2 / a^2)$$

όπου a σχετίζεται με το πλάτος της κορυφής και $x = \bar{\nu} - \bar{\nu}_{\max}$

$$\int \exp(-x^2 / a^2) dx = a \pi^{1/2}$$