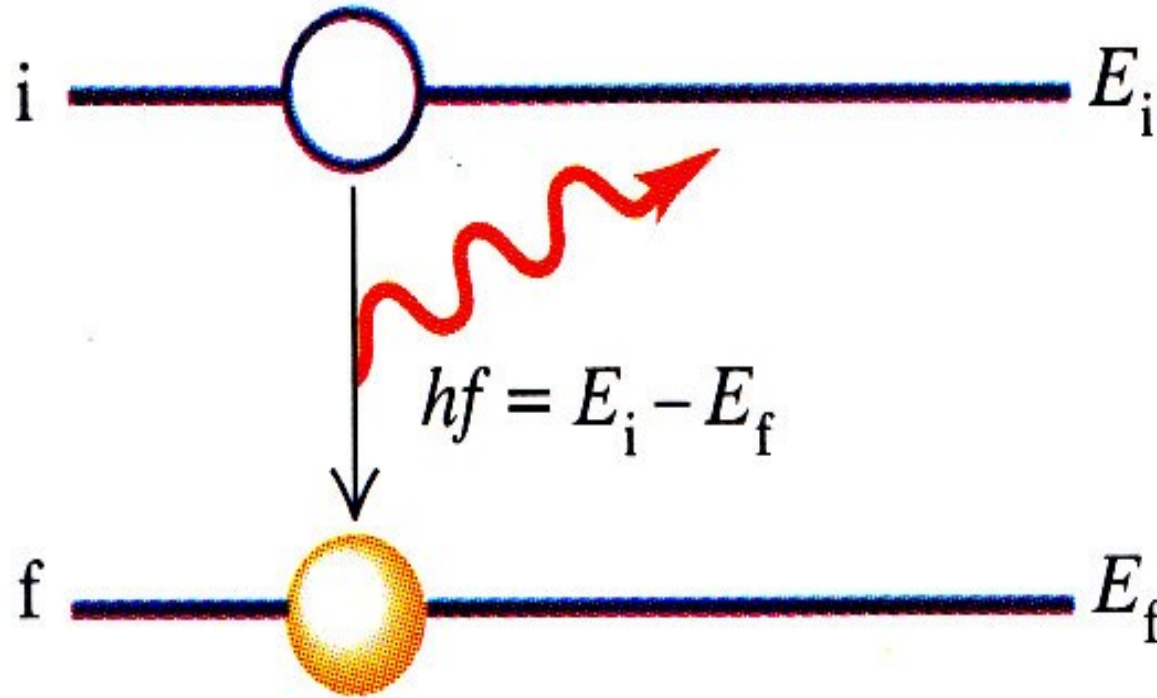


ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ: Τα άτομα έχουν διακριτές ενεργειακές στάθμες

- Τα άτομα και μόρια, βρίσκονται σε διακριτές ενεργειακές στάθμες και
- Υφίστανται μεταβάσεις μεταξύ αυτών των ενεργειακών σταθμών όταν αλληλεπιδρούν με την ακτινοβολία.
- Εάν, ένα ποσό ενέργειας απορροφηθεί από ένα μόριο, (π.χ. απορρόφηση ακτινοβολίας), τότε διεγείρεται σε μία υψηλότερη ενεργειακή στάθμη, ενώ αντίθετα,
- Όταν ένα μόριο χάνει ενέργεια παρατηρείται εκπομπή ακτινοβολίας.
- Η μεταβολή της ενέργειας που σχετίζεται με την απορροφώμενη ή εκπεμπόμενη ακτινοβολία δίνεται από την:

$$\bullet \Delta E = h f = hc/\lambda$$

- Αποδιέγερση ατόμου με εκπομπή ακτινοβολίας
- $h \cdot f = E_i - E_f$



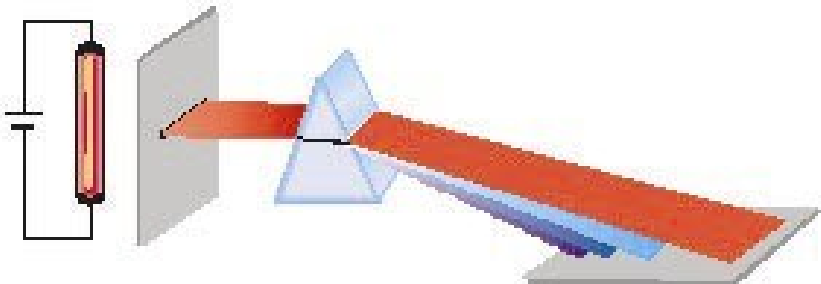
ΦΑΣΜΑΤΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ – ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

ΟΡΑΤΟ ΦΩΣ (400 – 700 nm)

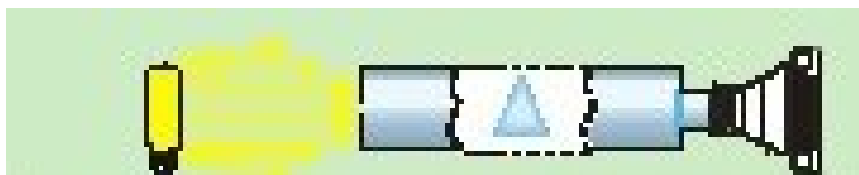
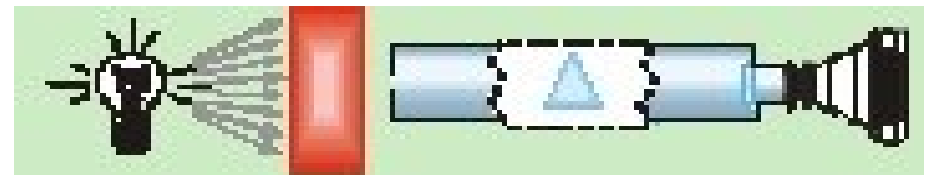
- Διάθλαση - εκτροπή του φωτός από πρίσμα.
- Δείκτης διάθλασης (n) εξαρτάται από το μήκος κύματος.
- Φαινόμενο *Διασποράς* ή *Διασκεδασμού* στηρίζεται η ανάλυση του φωτός στο φασματοσκόπιο πρίσματος.

Ανάλογα με τον τρόπο που τα παίρνουμε, τα φάσματα είναι δύο ειδών:

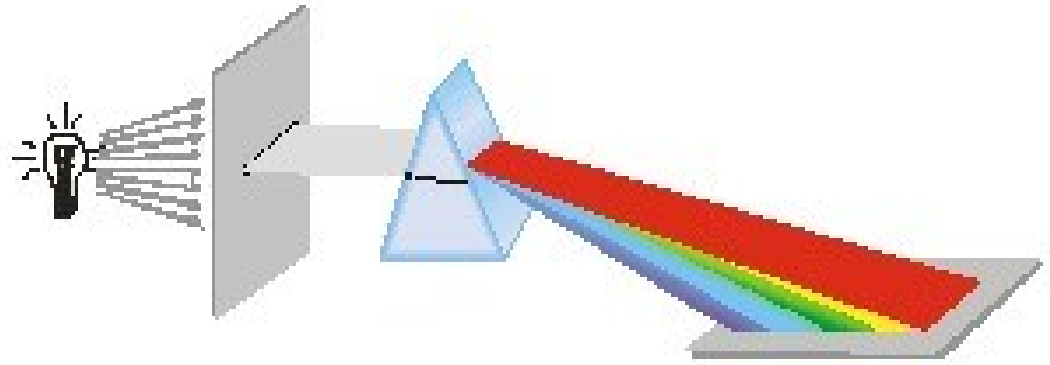
- **Φάσματα εκπομπής**



- **Φάσματα απορρόφησης**



Φάσματα: συνεχή και γραμμικά



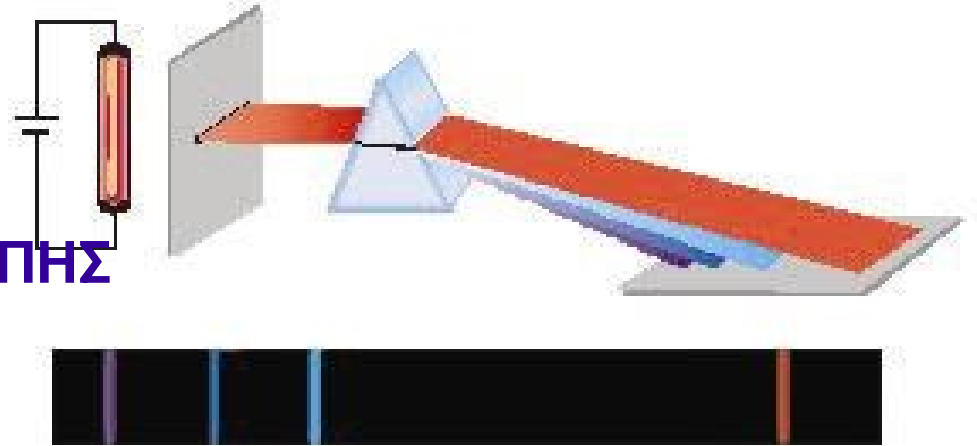
Συνεχή φάσματα εκπομπής δίνουν τα διάπυρα στερεά και υγρά σώματα.

Τα συνεχή φάσματα εκπομπής δε διαφέρουν μεταξύ τους, άρα δεν μας προσφέρουν πληροφορία για τη χημική σύσταση του σώματος που εκπέμπει.

Δεν εξαρτώνται από τις ενεργειακές στάθμες των ατόμων, αλλά από τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις, που είναι σημαντικές σε στερεά και υγρά.

Η μοναδική πληροφορία που δίνουν είναι για τη θερμοκρασία του υλικού.

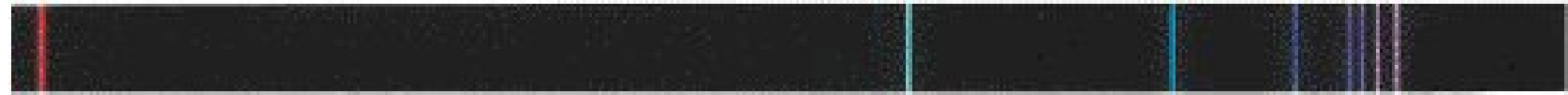
Αέριο: έλλειψη αλληλεπίδρασης
μεταξύ ατόμων του
Φάσμα: χαρακτηριστικό των
ενεργειακών σταθμών των ατόμων
ΓΡΑΜΜΙΚΟ ΔΙΑΚΡΙΤΟ ΦΑΣΜΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ
Ορατό - Υπεριώδες



- **Γραμμικά φάσματα** εκπομπής δίνουν τα αέρια ή οι ατμοί.
 - Το φάσμα τους αποτελείται από διακριτές χρωματιστές γραμμές.
 - Το γραμμικό φάσμα εκπομπής ενός αερίου είναι χαρακτηριστικό του ατόμου του αερίου που το εκπέμπει.
 - Δεν υπάρχουν δύο διαφορετικά στοιχεία με το ίδιο φάσμα εκπομπής.
 - Τα γραμμικά φάσματα εκπομπής είναι ιδιαίτερα πολύτιμα, αφού από αυτά μπορούμε να βρούμε τη χημική σύσταση της ουσίας που το εκπέμπει.

- Παραδείγματα γραμμικών φασμάτων εκπομπής αερίων

Εκπομπή: διέγερση ατόμων (πχ με εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης) και αποδιέγερση με εκπομπή φωτονίων.



Hydrogen (H)



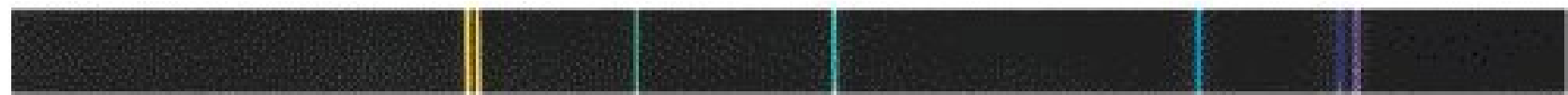
Sodium (Na)



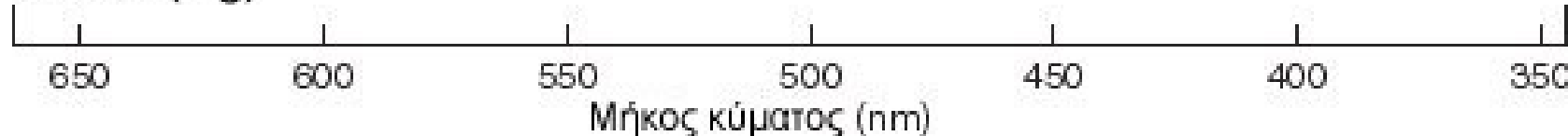
Helium (He)



Neon (Ne)



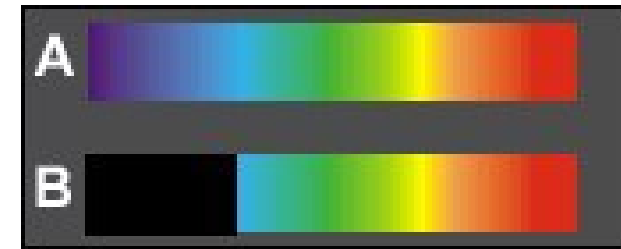
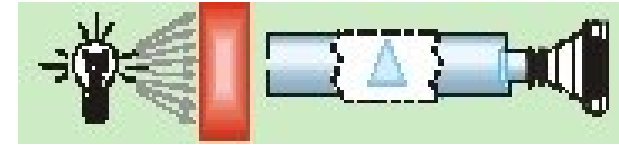
Mercury (Hg)



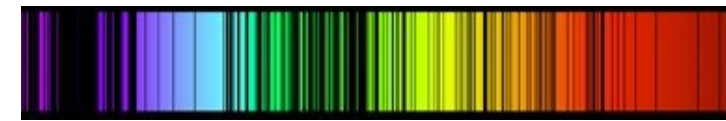
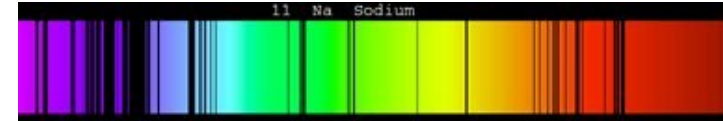
Φάσματα απορρόφησης

- Το φάσμα της ακτινοβολίας, η οποία διέρχεται από διαφανές σώμα μετά την πρόσπτωση **λευκού** φωτός σε αυτό, ονομάζεται φάσμα απορρόφησης του σώματος.
- Στα φάσματα απορρόφησης ορισμένες περιοχές του συνεχούς φάσματος λείπουν και στη θέση τους εμφανίζονται σκοτεινές περιοχές.
- Οι σκοτεινές περιοχές οφείλονται στο ότι οι ακτίνες ορισμένων χρωμάτων έχουν απορροφηθεί κατά τη διέλευσή τους από το διαφανές σώμα.
- Τα φάσματα απορρόφησης των διάφορων σωμάτων διακρίνονται σε:
 - **συνεχή** και
 - **γραμμικά**.

Συνεχή φάσματα απορρόφησης δίνουν τα διαφανή έγχρωμα στερεά και υγρά σώματα. (Ταυτοποίηση διαλύματος από φάσμα απορρόφησης – εργαστήριο άσκηση 4).

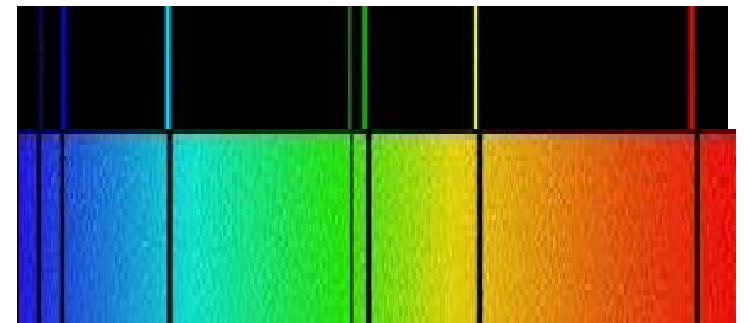
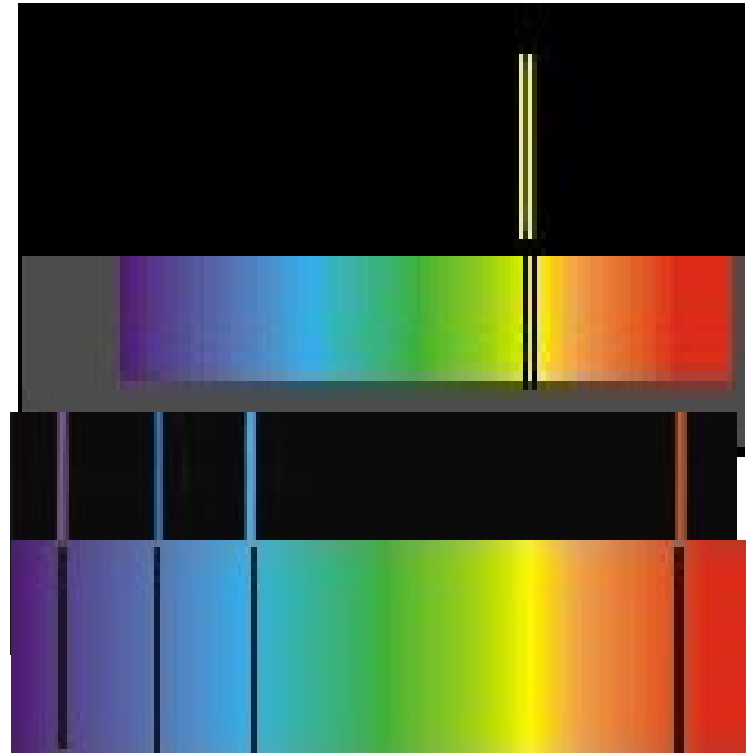
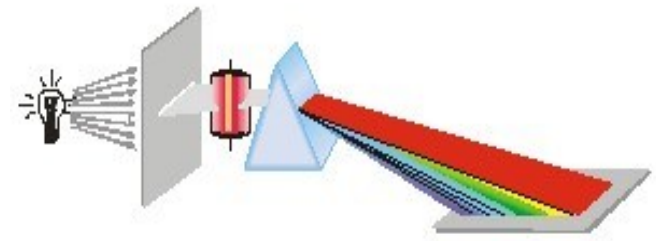


- Γραμμικά φάσματα απορρόφησης δίνουν τα αέρια ή οι ατμοί.
- Τα γραμμικά φάσματα απορρόφησης αποτελούνται από ένα συνεχές φάσμα στο οποίο υπάρχουν σκοτεινές γραμμές.



Οι σκοτεινές γραμμές στο φάσμα απορρόφησης εμφανίζονται σε εκείνες ακριβώς τις συχνότητες στις οποίες εμφανίζονται οι φωτεινές γραμμές του φάσματος εκπομπής του ίδιου αερίου ή ατμού.
(**Νόμος του Kirchhoff**)

Δηλαδή, κάθε αέριο (ή ατμός) **απορροφά εκείνες μόνο τις ακτινοβολίες τις οποίες μπορεί να εκπέμπει.**



Φασματοσκοπία - Ερμηνεία & εφαρμογές :

Φασματοσκοπίας UV/ορατού

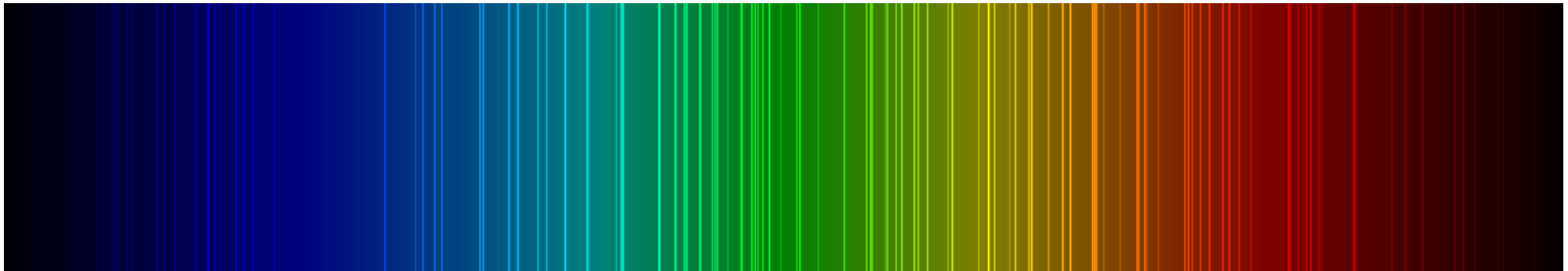
Φασματοσκοπίας υπερύθρου

Φασματοσκοπίας άπω υπερύθρου / μικροκυμάτων

Φασματοσκοπίας φθορισμού

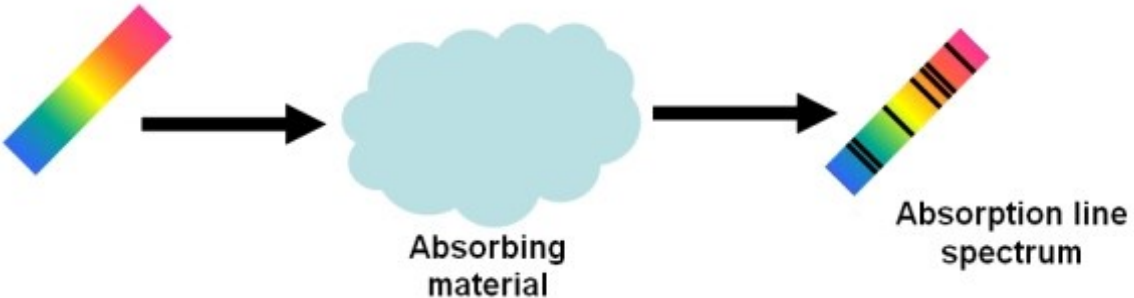
Φασματοσκοπίας NMR

- Ποια φαινόμενα παράγουν τα διάφορα είδη Η/Μ ακτινοβολίας;
- Με ποιους μηχανισμούς η υλη εκπέμπει η απορροφά τα διάφορα είδη Η/Μ ακτινοβολίας;
- Τι καθορίζει το χρώμα των αντικειμένων;
- Ποιες πληροφορίες μας δίνουν τα διάφορα είδη φασματοσκοπίας;



ορατό / υπεριώδες: μεταπτώσεις μεταξύ κύριων σταθμών ενέργειας
 Απορρόφησης: το υλικό απορροφά μέρος διερχόμενης ακτινοβολίας
 Εκπομπής: το υλικό παράγει την ακτινοβολία (μέσω θέρμανσης/τάσης)

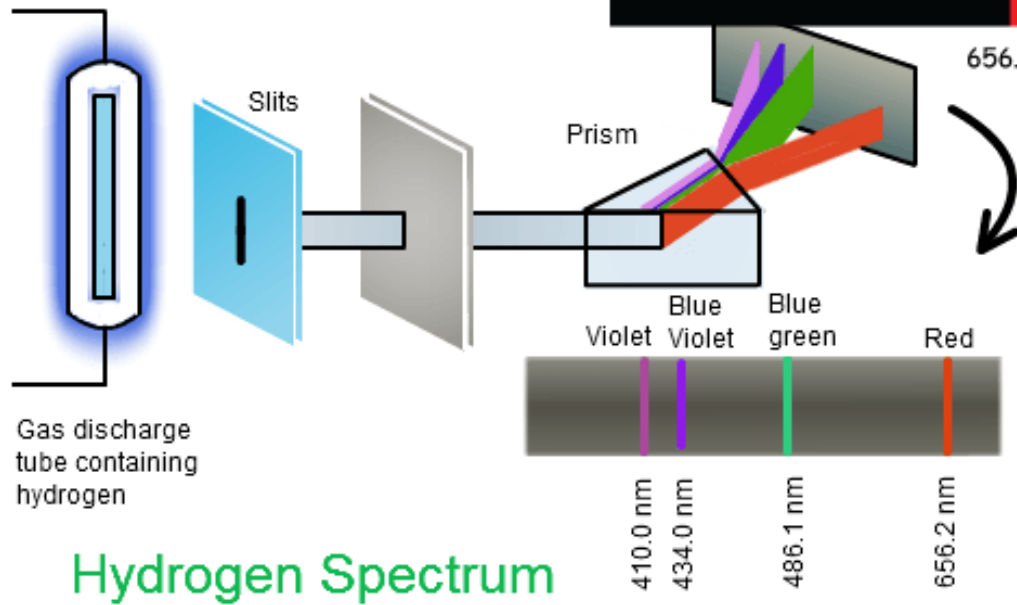
Χαρακτηρισμός
 Στοιχείου



Γραμμικό φάσμα απορρόφησης



Γραμμικό φάσμα εκπομπής



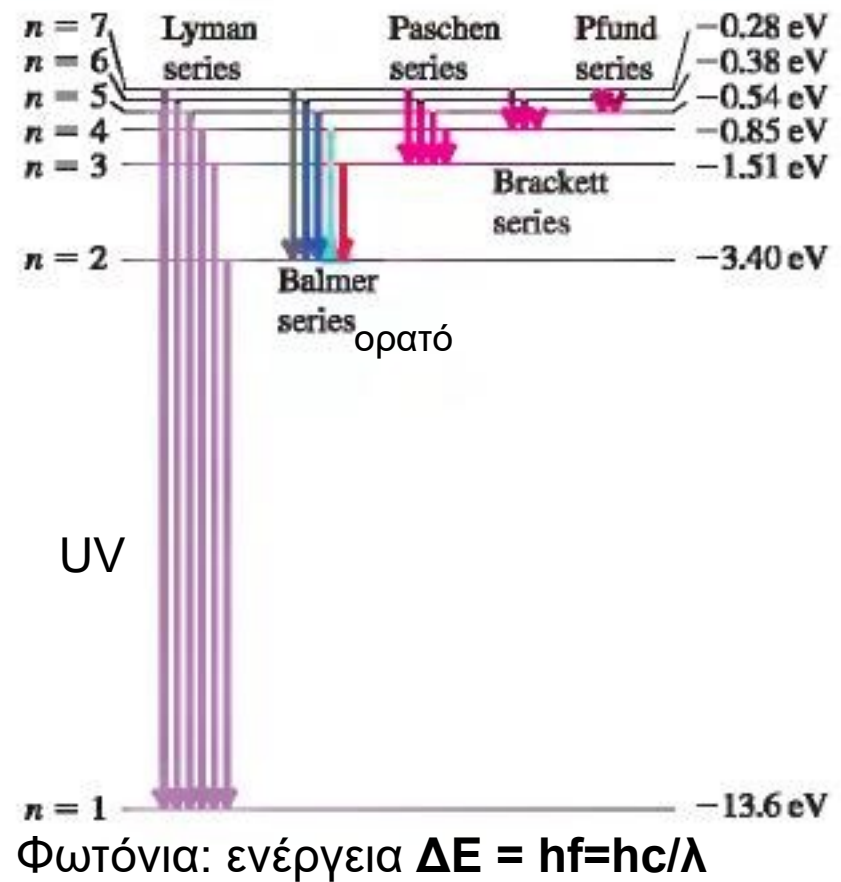
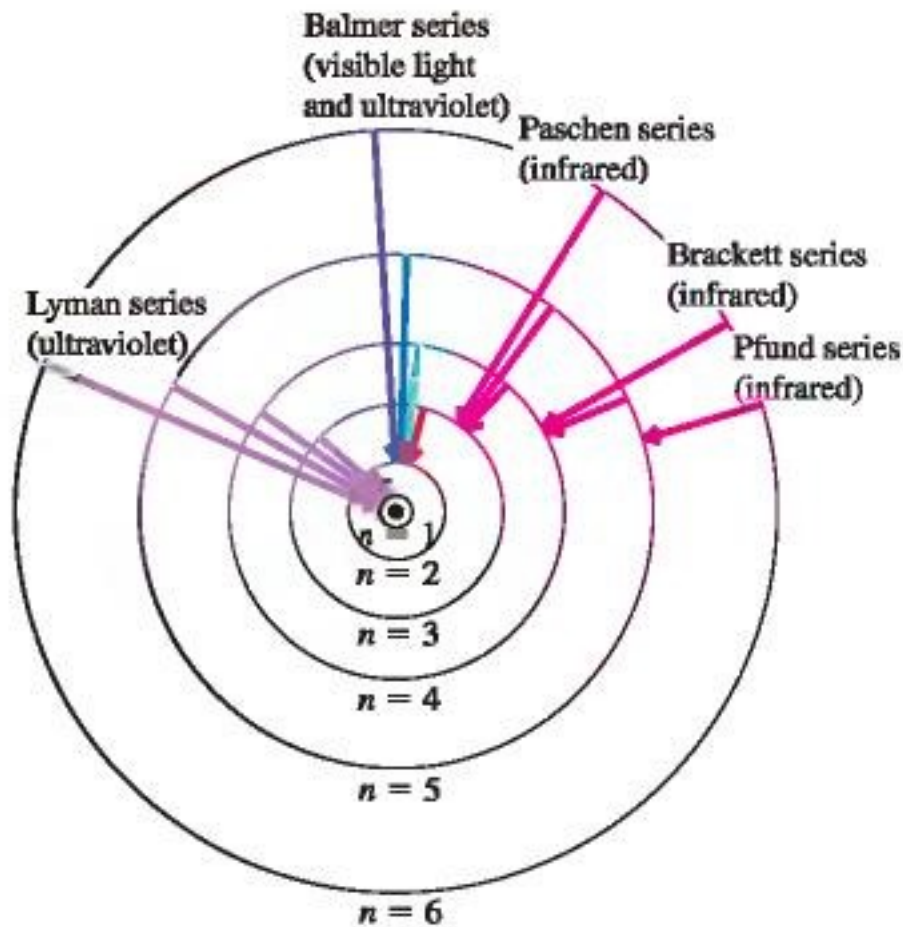
Hydrogen Spectrum

656.3 nm 486.1 nm 410.2 nm
 434.1 nm

Ερμηνεία γραμμικού φάσματος εκπομπής υδρογόνου

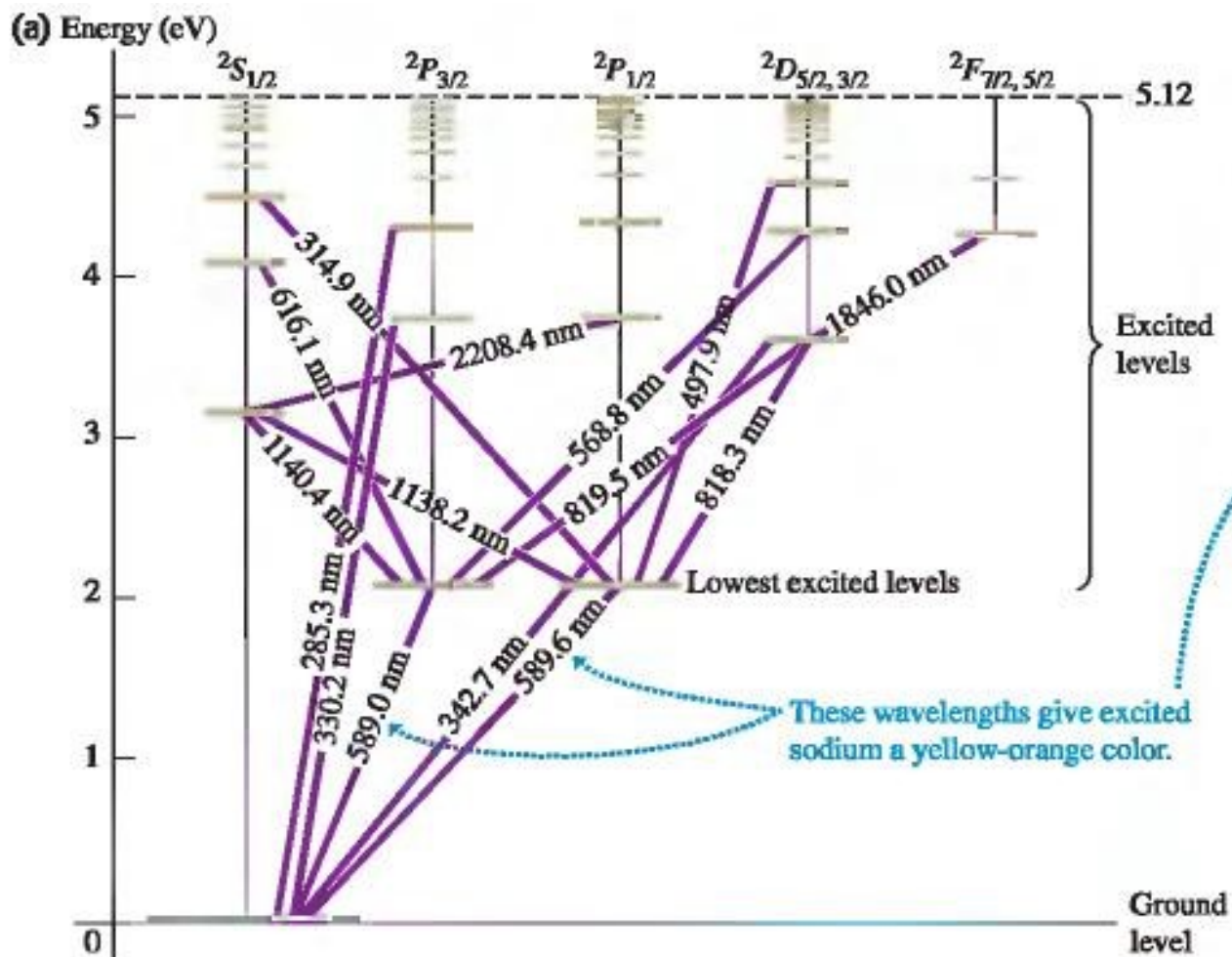
Ενεργειακές στάθμες $E = -13,6/n^2 \text{ eV}$ ($1\text{eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$)

Οι φασματικές γραμμές παράγονται από τις παρακάτω αποδιεγέρσεις:

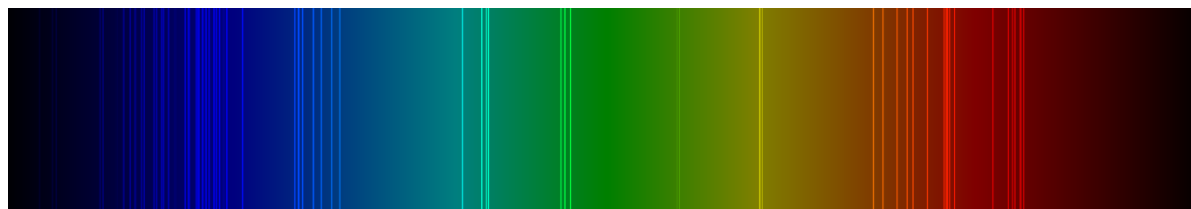


Φάσμα εκπομπής UV / ορατού

Ενεργειακές στάθμες νατρίου – φασματικές γραμμές

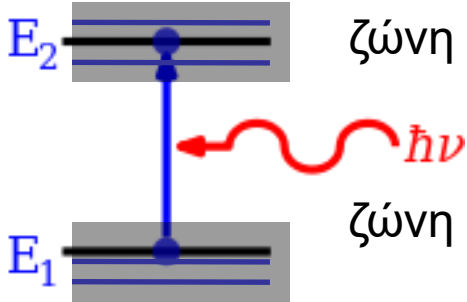
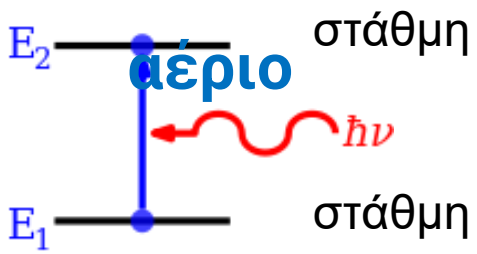


Η θερμότητα της φλόγας διεγείρει τα ηλεκτρόνια ατόμων νατρίου και η αποδιέγερση τους παράγει φασματικές γραμμές. Η ανάμειξη των χρωμάτων αυτών των γραμμών δίνει το κίτρινο χρώμα της φλόγας



Φάσματα απορρόφησης ορατού /UV Οφείλονται σε διεγέρσεις ηλεκτρονίων σθένους, που απορροφούν φωτόνια. Η ενέργεια που απορροφούν τα άτομα συνήθως μετατρέπεται σε θερμότητα.

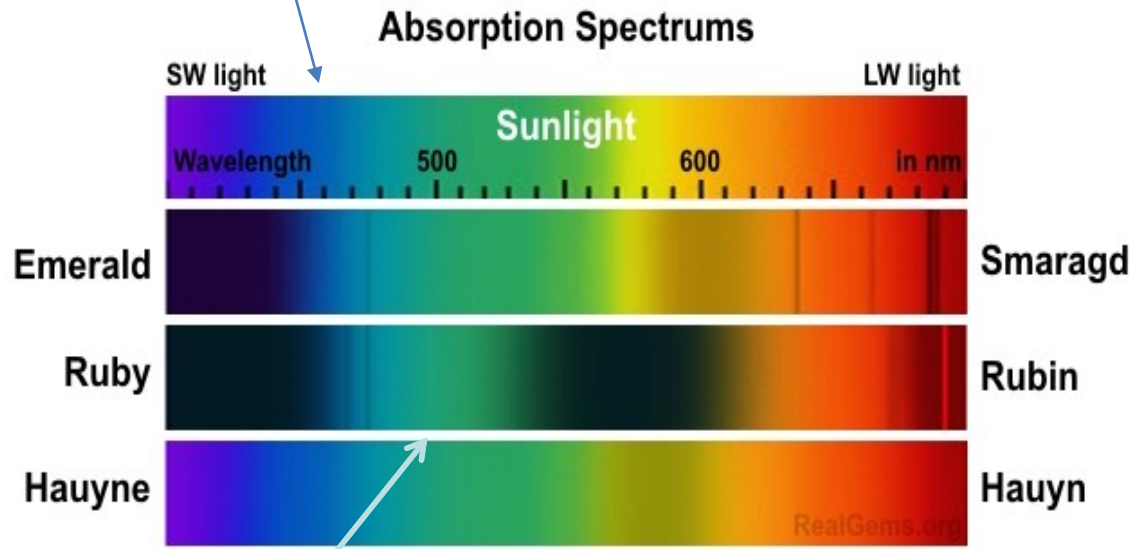
Τα υγρά και στερεά έχουν ζώνες (μπάντες) απορρόφησης: αλληλεπιδράσεις



υγρό, στερεό



γραμμές



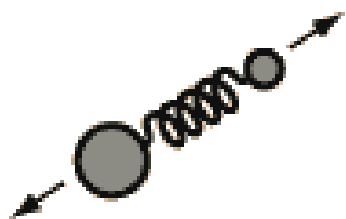
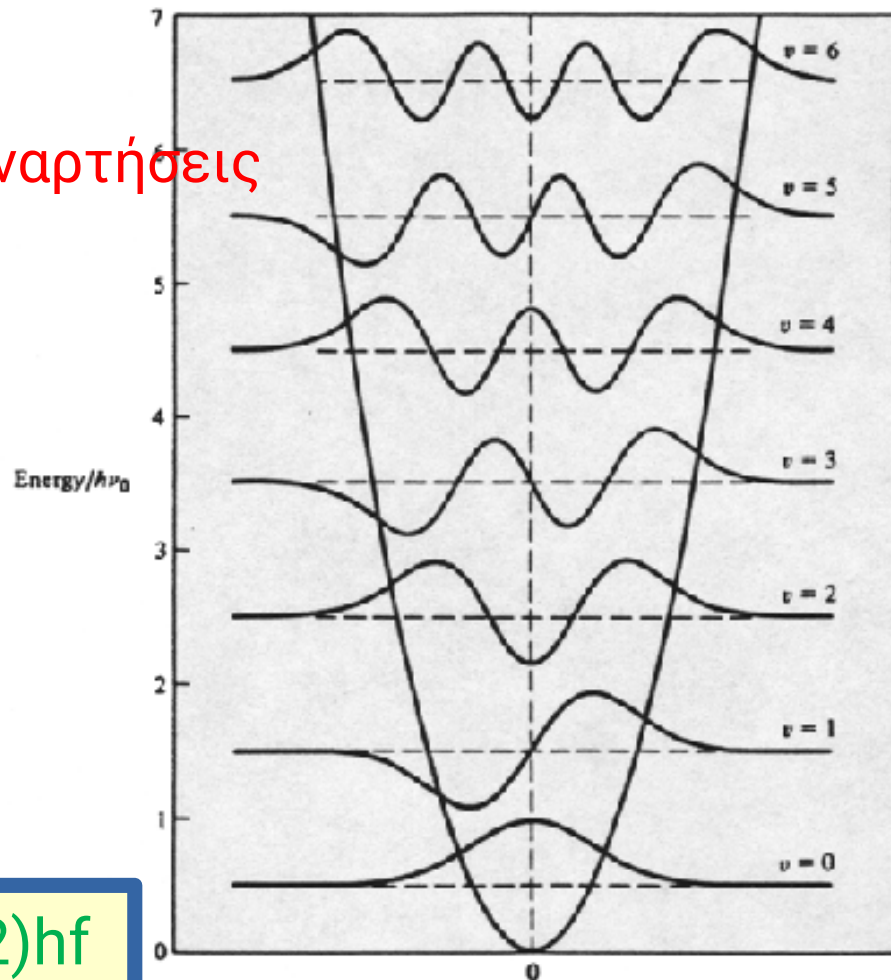
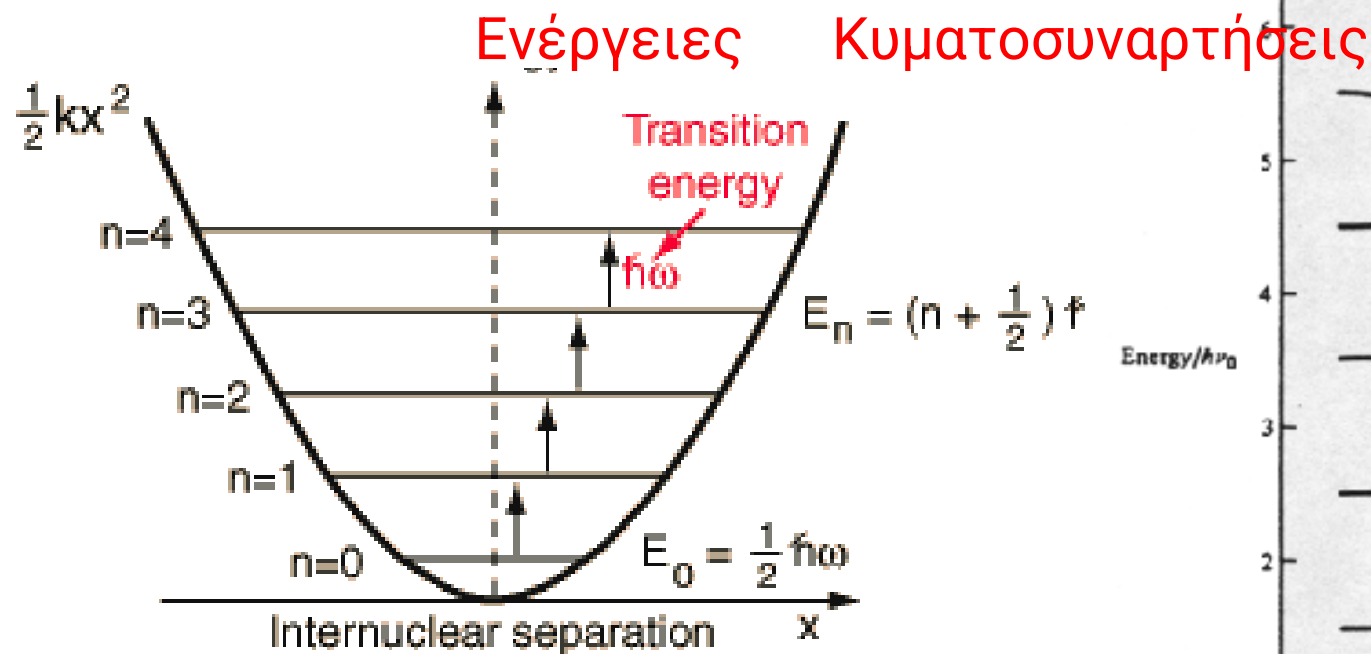
ζώνες

Άλλα σημαντικά είδη φασμάτων. Μοριακά Φάσματα

Αρμονικός ταλαντωτής (π.χ. διατομικό μόριο)

Στην εξίσωση Schrodinger το δυναμικό είναι $V=1/2 kx^2$

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

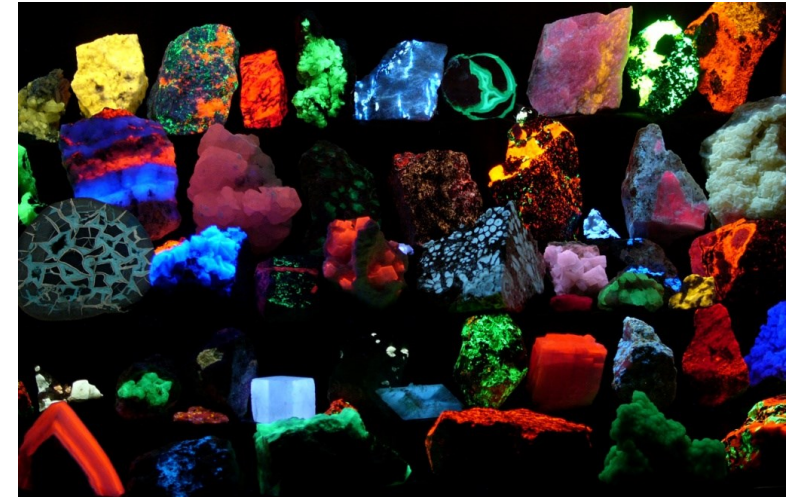
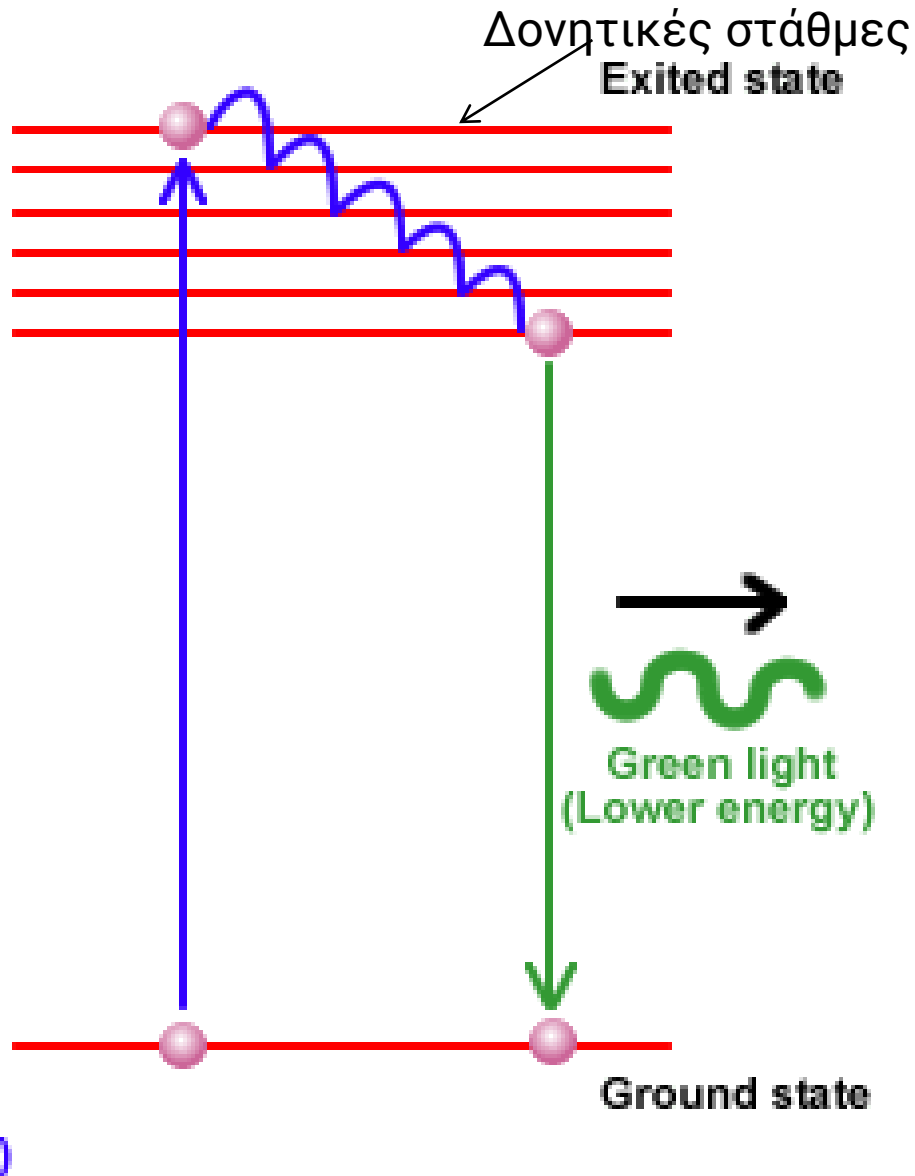


$x=0$ represents the equilibrium separation between the nuclei.

$E_n = (n + 1/2)hf$
Ενέργεια αρμ
Ταλαντωτή

Βλ. κεφάλαιο 19 βιβλίου Newman

Φθορισμός (Ακτινοβολία πέφτει σε υλικό και διεγείρει τα άτομα. Τα άτομα εκπέμπουν ταυτόχρονα (άμεσα) ακτινοβολία με μεγαλύτερο λ – π.χ. απορροφούν UV και εκπέμπουν ορατό)



Ορυκτά που φθορίζουν εκπέμποντας Ορατό φως αν εκτεθούν σε υπεριώδες



Βιοφωταύγεια από μέδουσες

Φωσφορισμός
(εκπέμπει αργότερα με μεγαλύτερο λ)

Φασματοσκοπία φθορισμού (βασίζεται στην ύπαρξη χρωμοφόρων ομάδων μέσα στο μόριο)



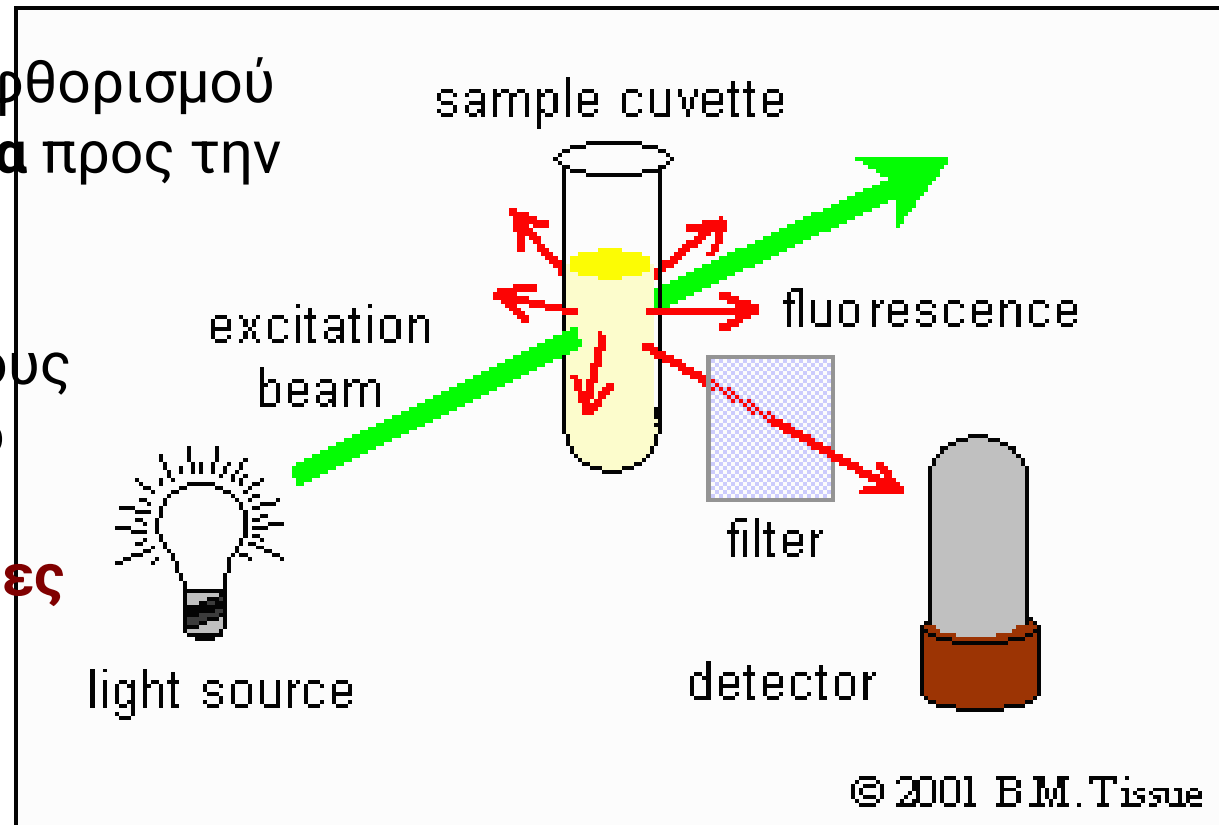
Φασματοόμετρο φθορισμού



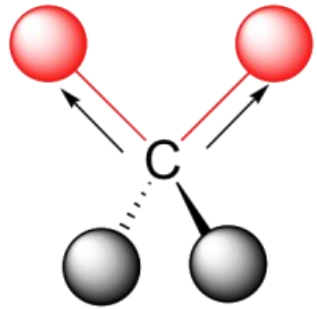
Ανιχνεύουμε την ακτινοβολία φθορισμού που εκπέμπει το δείγμα **κάθετα** προς την προσπίπτουσα.

Επειδή εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το pH και το περιβάλλον της χρωμοφόρου, **μας δίνει χρήσιμες πληροφορίες για διαμόρφωση και αλληλεπιδράσεις μορίων όπως π.χ η πρόσδεση μορίων**

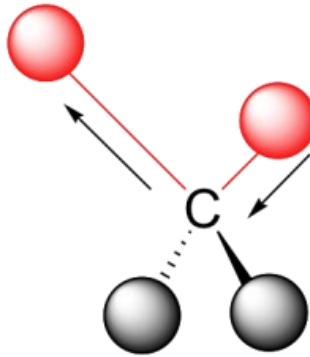
Πρόσδεση μορίου (π.χ. φαρμάκου σε πρωτεΐνη)



Φασματοσκοπία υπερύθρου βασίζεται στην **διέγερση δονητικών καταστάσεων στα μόρια**, όπου οι χημικοί δεσμοί συμπεριφέρονται σαν ελατήρια που δονούνται. Περιγράφεται κβαντομηχανικά με τις **ενεργειακές στάθμες** αρμονικού ταλαντωτή. **Το ΔΕ είναι χαμηλό, αρα το λ των φωτονίων που μπορούν να διεγείρουν τα μόρια βρίσκεται στην περιοχή του υπερύθρου.**

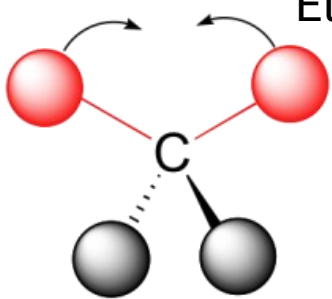


symmetric stretching

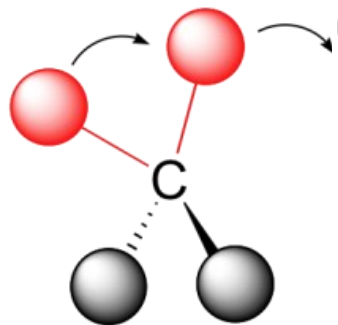


asymmetric stretchin

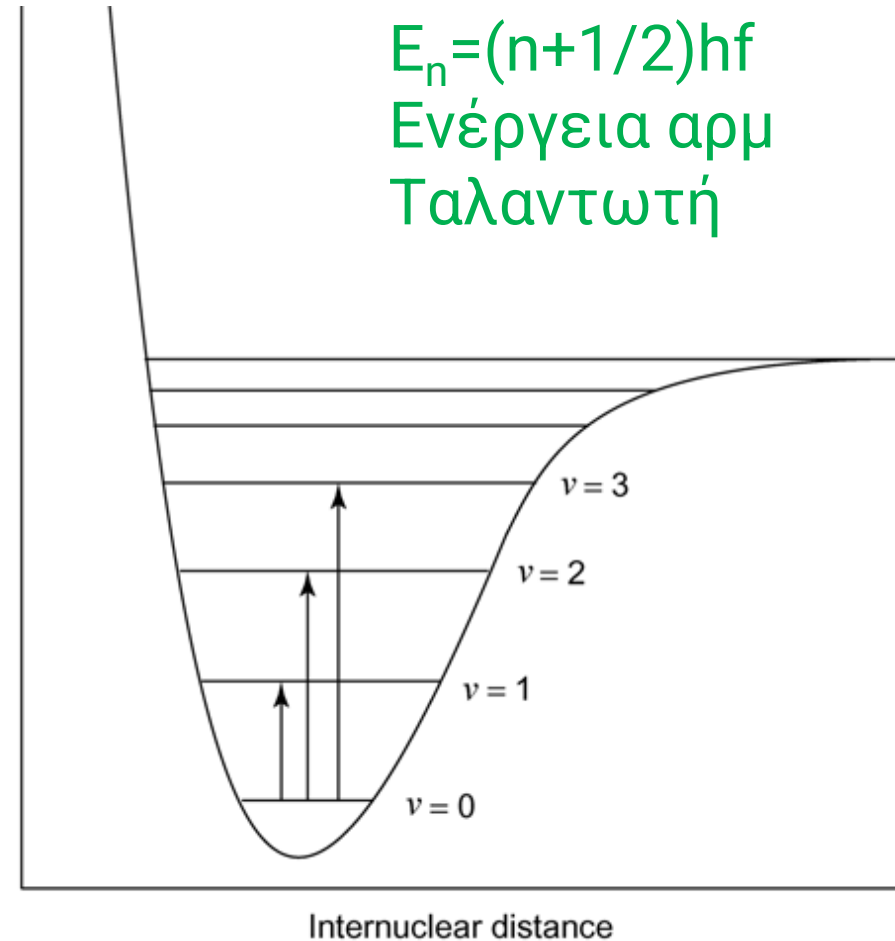
Είδη δονήσεων δεσμών



scissoring



rocking

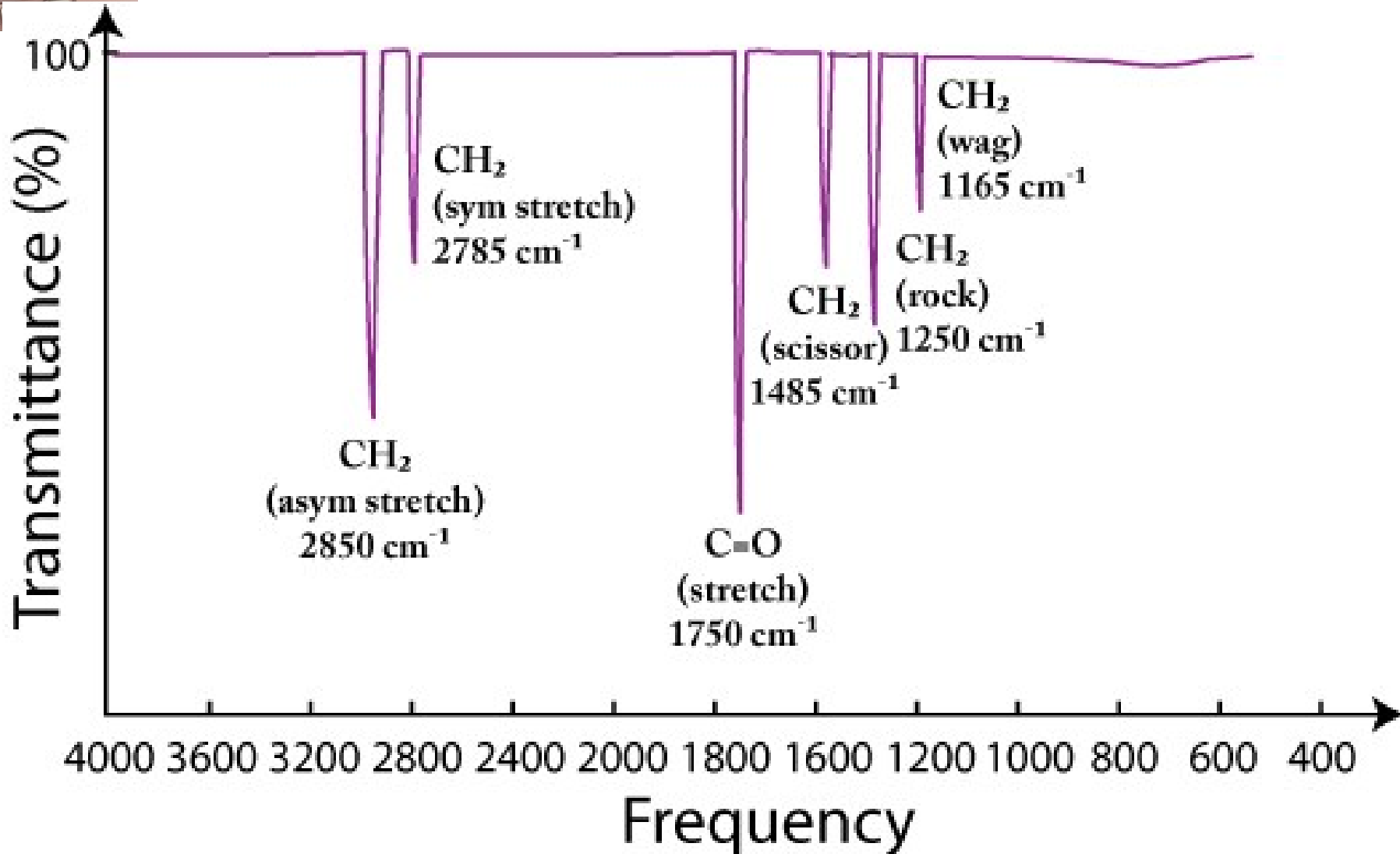


Φασματοσκοπία υπερύθρου – ταλαντώσεις δεσμών

Όλα τα φάσματα υπερύθρου είναι απορρόφησης

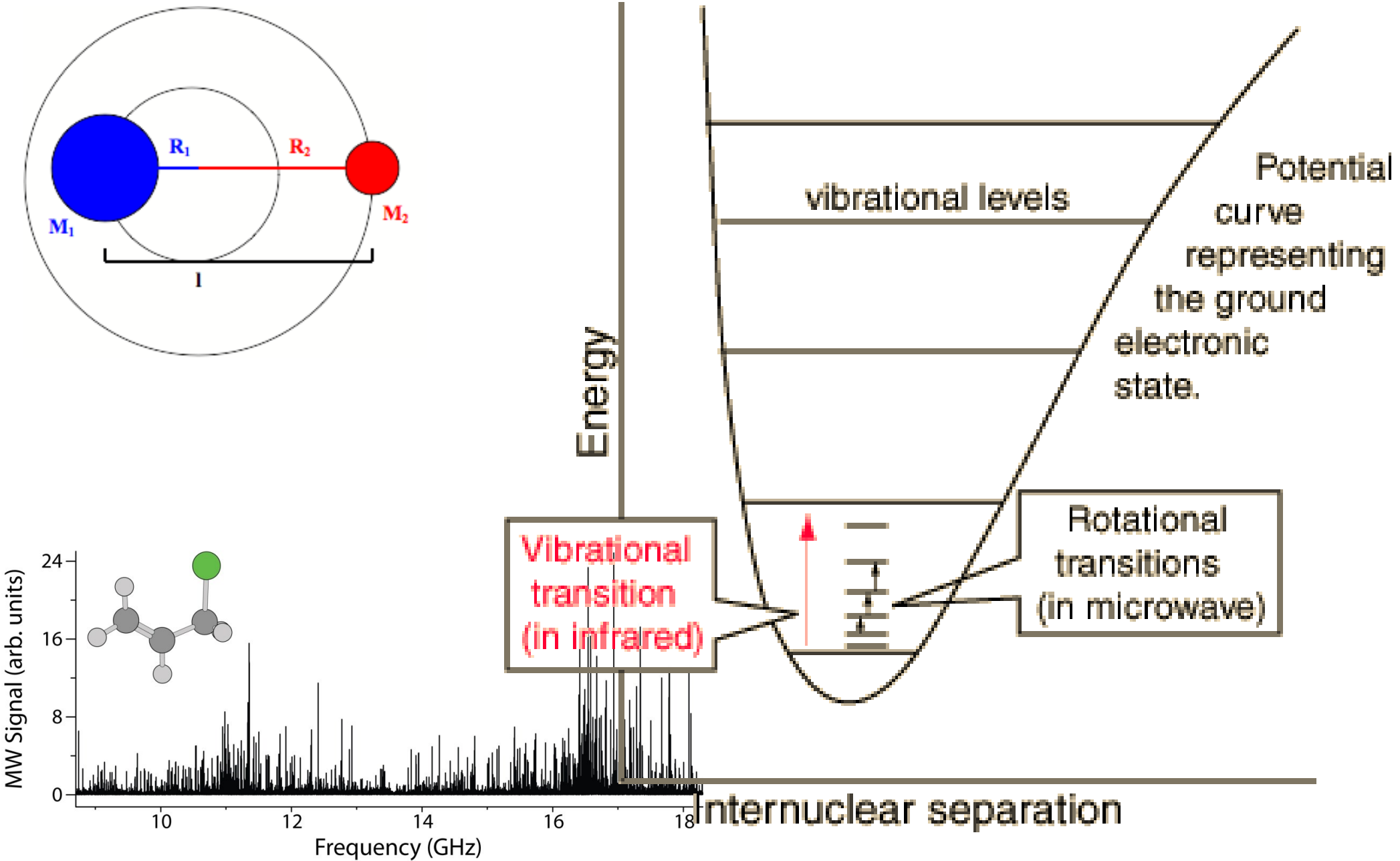
Κατάλληλη για ταυτοποίηση ουσιών

(συγκεκριμένοι χημικοί δεσμοί απορροφούν σε συγκεκριμένες συχνότητες).

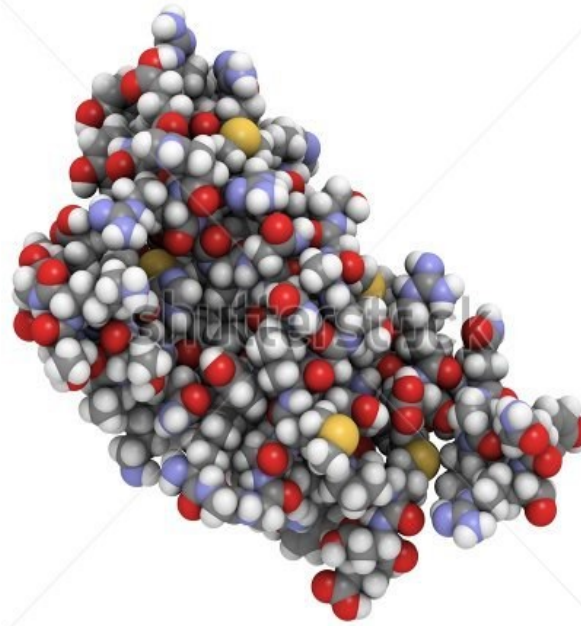


Φασματοσκοπία άπω υπερόθρου / μικροκυμάτων.

Οφείλεται στις περιστροφικές ενεργειακές στάθμες μορίων.

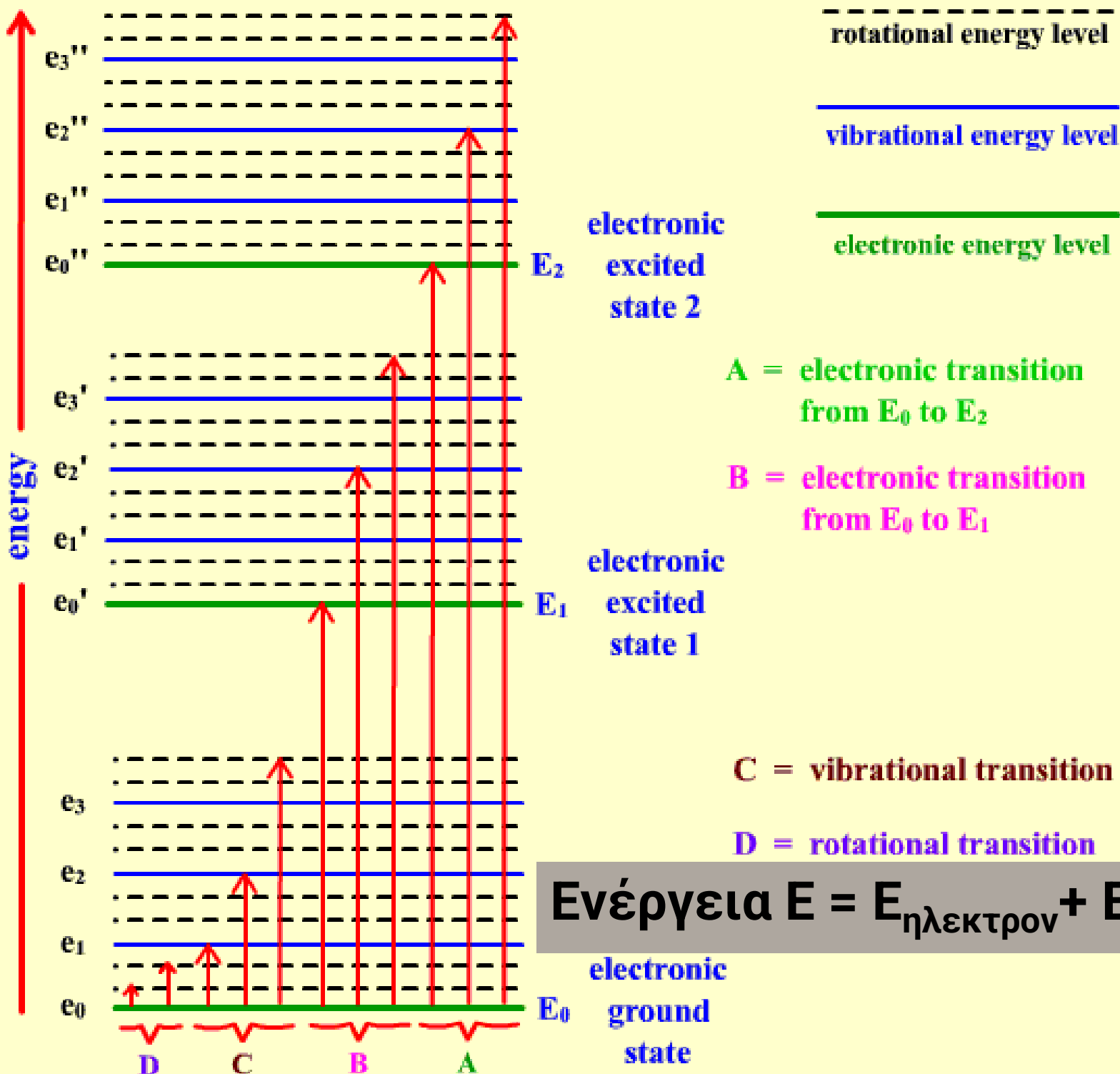


Φασματοσκοπία υπερύθρου σε βιομόρια (πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα)



www.shutterstock.com · 102810128

Δομική πληροφορία σε επίπεδο δευτεροταγούς δομής
(έλικες – πτυχωτές επιφάνειες) μέσω ανάλυσης
ταλαντώσεων



Μοριακή
Φασματοσκοπία

Ενέργεια $E = E_{\eta\lambda\epsilon\kappa\tau\rho\nu} + E_{\delta\omicron\nu\eta\tau} + E_{\pi\epsilon\rho\iota\sigma\tau\rho}$

Different types of molecular spectra:

Type	Transitions	Region of EM spectrum	Criteria
Rotational Spectra (or microwave)	between rotational levels	Microwave ($1-100 \text{ cm}^{-1}$)	molecule must possess permanent dipole moment, e.g., HCL, CO, etc.
Vibrational and vibrational-rotational (or Infra red)	between vibrational energy levels	infra red ($500-4000 \text{ cm}^{-1}$)	Dipole moment of the molecule must change during vibrations
Electronic (or UV-Visible)	between electronic energy levels	Visible ($12,500-25,000 \text{ per cm}$) UV ($25000-70000 \text{ per cm}$)	presence of chromophore in the molecule
Raman	between vibrational and rotational energy levels	far and near infra red regions	periodic changes in the polarizability due to vibrations and rotations
Nuclear magnetic resonance (NMR)	between magnetic energy levels of the nuclei	radio frequency	Non zero spin of the nuclei
Electron Spin Resonance (ESR)	between magnetic energy levels of unpaired electrons	microwave	presence of odd electron in the molecule

Σε τι χρώμα φωτός θα αντιστοιχεί φωτόνιο που εκπέμπεται από άτομο κατά τη μετάβαση μεταξύ δύο ενεργειακών καταστάσεων που διαφέρουν σε ενέργεια $2,07\text{eV}$;

($h = 6,63 \times 10^{-34}\text{J}$, $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$, $1\text{eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$)

A) Ιώδες B) πράσινο Γ) πορτοκαλί Δ) κόκκινο

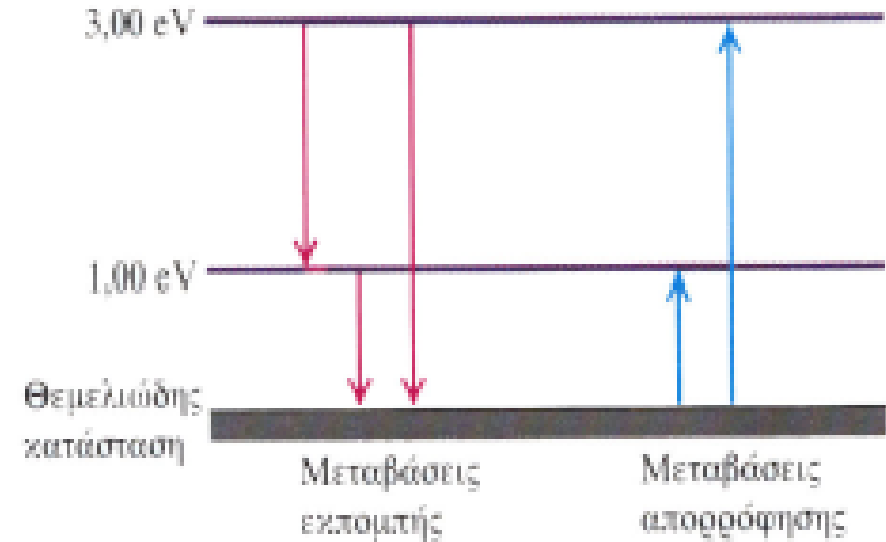
ΛΥΣΗ

$$E = hc/\lambda \rightarrow \lambda = hc/E$$

$$\lambda = 6,63 \times 10^{-34}\text{J} \times 3 \times 10^8 \text{ m/s} / 2,07 \times 1,6 \times 10^{-19} \text{ J} = 600 \times 10^{-9} \text{ m} \rightarrow$$

600nm: ΠΟΡΤΟΚΑΛΙ

Ένα υποθετικό άτομο έχει τρεις ενεργειακές στάθμες: τη θεμελιώδη και δύο άλλες που βρίσκονται 1,00 eV και 3,00 eV ψηλότερα από αυτήν. a) Βρείτε τις συχνότητες και τα μήκη κύματος των φασματικών γραμμών του ατόμου αυτού. b) Ποια μήκη κύματος μπορούν να απορροφηθούν από το άτομο αυτό αν βρίσκεται αρχικά στη θεμελιώδη του κατάσταση;



ΛΥΣΗ α) Το Σχ. 40–11 δείχνει το διάγραμμα των ενεργειακών σταθμών. Οι δυνατές ενέργειες των φωτονίων, που αντιστοιχούν στις μεταβάσεις που φαίνονται, είναι 1,00 eV, 2,00 eV και 3,00 eV. Για 1,00 eV έχουμε, από την Εξ. (40–2),

$$f = \frac{E}{h} = \frac{1,00 \text{ eV}}{4,136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}} = 2,42 \times 10^{14} \text{ Hz.}$$

Για 2,00 eV και 3,00 eV, $f = 4,84 \times 10^{14} \text{ Hz}$ και $7,25 \times 10^{14} \text{ Hz}$, αντίστοιχα. Τα μήκη κύματος τα βρίσκουμε από τη σχέση $\lambda = c/f$.

Για 1,00 eV,

$$\lambda = \frac{c}{f} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m/s}}{2,42 \times 10^{14} \text{ Hz}} = 1,24 \times 10^{-6} \text{ m} = 1240 \text{ nm,}$$

στην περιοχή υπερώθρου του φάσματος. Για 2,00 eV και 3,00 eV, τα μήκη κύματος είναι 620 nm (κόκκινο) και 414 nm (μωβ), αντίστοιχα.

β) Για ένα άτομο που βρίσκεται αρχικά στη θεμελιώδη και

τάσταση, μόνο φωτόνια με ενέργειες 1,00 eV και 3,00 eV μπορούν να απορροφηθούν· δεν υπάρχει στάθμη που να βρίσκεται 2,00 eV πάνω από τη θεμελιώδη και γι' αυτό ένα φωτόνιο με ενέργεια 2,00 eV δεν μπορεί να απορροφηθεί. Από τους υπολογισμούς που έχουν ήδη γίνει, τα αντίστοιχα μήκη κύματος είναι 1240 nm και 414 nm· αυτές οι δύο γραμμές εμφανίζονται στο φάσμα απορρόφησης του ατόμου αυτού.

α) Αν φωτίσουμε ένα κόκκινο τριαντάφυλλο με πράσινο φως αυτό φαίνεται **A) λευκό B) μαύρο Γ) κόκκινο Δ) πράσινο**

Απάντηση : μαύρο

β) Εξηγείστε την απάντησή σας στο (α). Ποιο φαινόμενο συμβαίνει και τι ακριβώς σε επίπεδο μορίου;

Απάντηση: Το τριαντάφυλλο φαίνεται κόκκινο όταν το φωτιζουμε με λευκό φως επειδή απορροφά όλα τα μήκη κύματος, εκτός από το κόκκινο.

Αυτό συμβαίνει επειδή στα μόρια του τριαντάφυλλου τα ηλεκτρόνια διεγείρονται σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες απορροφώντας φωτόνια με μήκη κύματος μικρότερα από ~600 nm. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια αυτά αποδιεγείρονται, αλλά η ενέργεια αυτή μετατρέπεται σε θερμότητα, γιατί το τριαντάφυλλο είναι στερεό και η αποδιέγερση γίνεται κυρίως μεταξύ δονητικών και περιστροφικών καταστάσεων. Τα φωτόνια που αντιστοιχούν σε κόκκινο χρώμα ανακλώνται/σκεδαζονται και φθάνουν στα μάτια μας.

Αν το φωτίσουμε με πράσινο φως αυτό θα απορροφηθεί και δεν θα φτάσει καθόλου φως στα μάτια μας. Άρα θα φαίνεται μαύρο.

α) Αν φωτίσουμε με μπλε φως ένα υλικό που **φθορίζει**, αυτό πιθανότατα θα φαίνεται στα μάτια μας Α) λευκό Β) μαύρο Γ) πράσινο Δ) μπλε

Απάντηση : πράσινο

β) Εξηγείστε την απάντησή σας στο (α). Τι ακριβώς συμβαίνει σε επίπεδο μορίου; Σχεδιάστε τις ενεργειακές μεταβάσεις.

Απάντηση: Το αντικείμενο φαίνεται πράσινο όταν το φωτιζουμε με μπλε φως λόγω φθορισμού.

Στα μόρια του αντικείμενου, τα ηλεκτρόνια διεγείρονται σε υψηλότερη ενεργειακή σταθμή απορροφώντας φωτόνια.

Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια αυτά αποδιεγείρονται σε κατώτερη **δονητική** σταθμή και στη συνέχεια αποδιεγείρονται εκπέμποντας φωτόνιο μικρότερης ενέργειας επειδή μέρος της ενέργειας μετατράπηκε σε δονητική ενέργεια.

Άρα $\lambda_2 > \lambda_1$. Μόνο το πράσινο έχει $\lambda_2 > \lambda_1$.

Βρείτε, σε eV, την ενέργεια της ερυθρής και της ιώδους ορατής ακτινοβολίας.

$$h = 6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

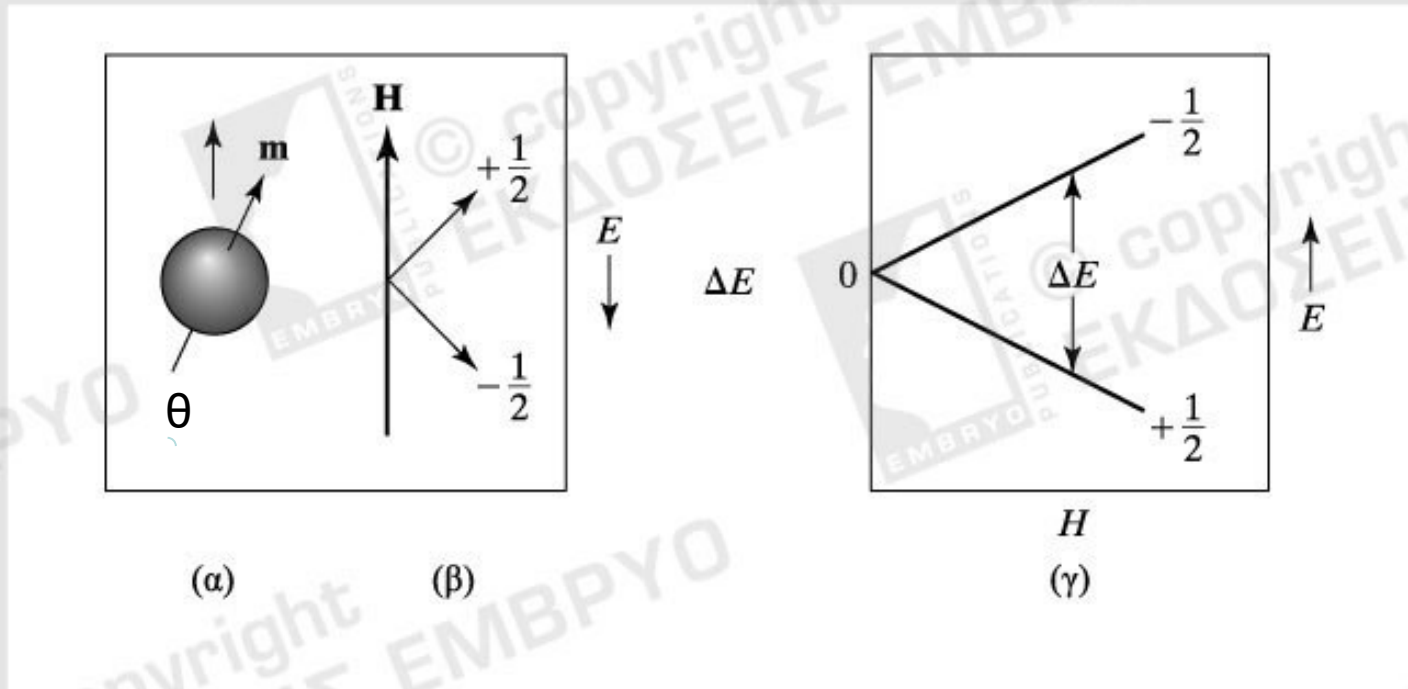
$$E = h \cdot c / \lambda$$

Φασματοσκοπία NMR =
= Nuclear Magnetic Resonance
(Πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού)
(Κεφ 18 σελ 503-507 Newman)

Οι πυρήνες των ατόμων συμπεριφέρονται σαν μαγνήτες μαγνητικής ροπής μ επειδή έχουν περιστρεφόμενο ηλεκτρικό φορτίο.

Αν τους βάλουμε σε μαγνητικό πεδίο B , Αυτοί παίρνουν συγκεκριμένους προσανατολισμούς θ, ενέργειας $E = -\mu B \cos\theta = \mu_z B$

Οι πυρήνες μεταπίπτουν εκπέμποντας ή απορροφώντας H/M ακτινοβολία, ενέργειας $\Delta E = \mu_z B - (-\mu_z B) = 2\mu_z B = hf$



Εικόνα 12.1 (α) Ένα περιστρεφόμενο φορτίο παράγει ένα μαγνητικό δίπολο με μαγνητική ροπή \mathbf{m} . (β) Σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο \mathbf{H} , το δίπολο μπορεί να υιοθετήσει συγκεκριμένους επιτρεπτούς προσανατολισμούς. (γ) Οι ενεργειακές στάθμες των μαγνητικών διπόλων εξαρτώνται από την ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

Φάσμα NMR

Το δείγμα διεγείρεται από ΗΜ ακτινοβολία (μαγνητικό πεδίο B) και αποδιεγείρεται εκπέμποντας ακτινοβολία που παράγει κορυφές στο φάσμα, με συχνότητα $f = \Delta E/h$ ~Ραδιοκύματα – μη καταστρεπτική

Χημική μετατόπιση

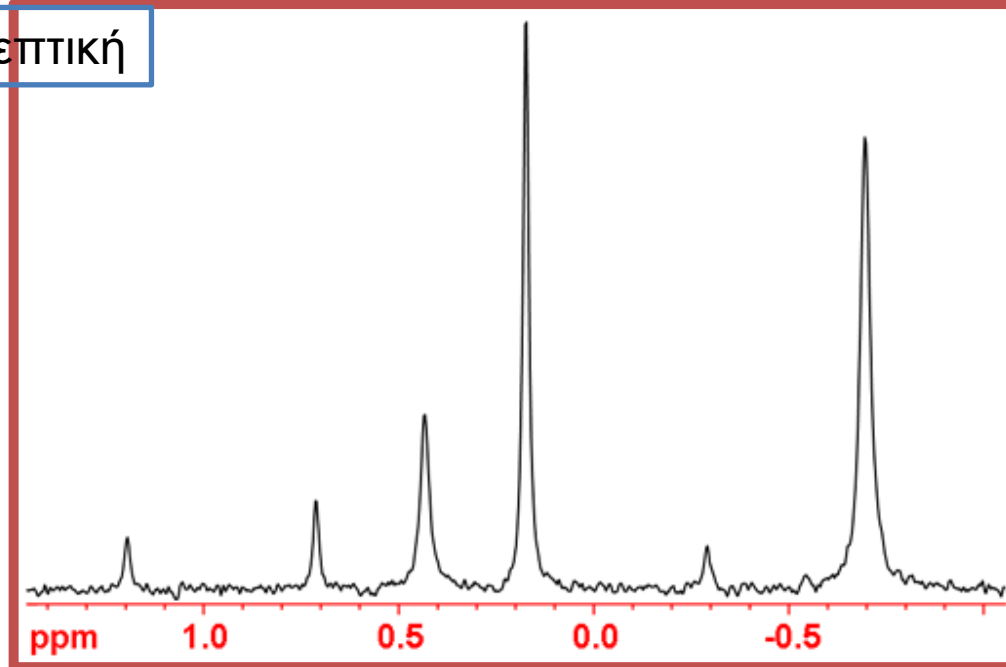
Αντί για συχνότητα f , στον οριζόντιο άξονα χρησιμοποιούμε την χημική μετατόπιση δ

$$\delta = (f - f_{\text{αναφ}}) / f_{\text{εξωτ}} \cdot 10^6$$

Εκφράζεται σε ppm (μέρη ανά εκατομμύριο)

$f_{\text{αναφ}}$ συχνότητα που διεγείρει μία ουδέτερη ουσία που προστίθεται στο δείγμα.

Tetramethylsilane, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, usually referred to as TMS.



Με τι έχουν σχέση η θέση και η ισχύς των κορυφών;

A) Η θέση (δηλαδή η δ) καθορίζεται από την $f = \Delta E/h = 2\mu_z B/h$, άρα εξαρτάται από το είδος του ατόμου (H, C, N κλπ) και από το τοπικό περιβάλλον στο μόριο. → ανάλυση μοριακών δομών στο χώρο.

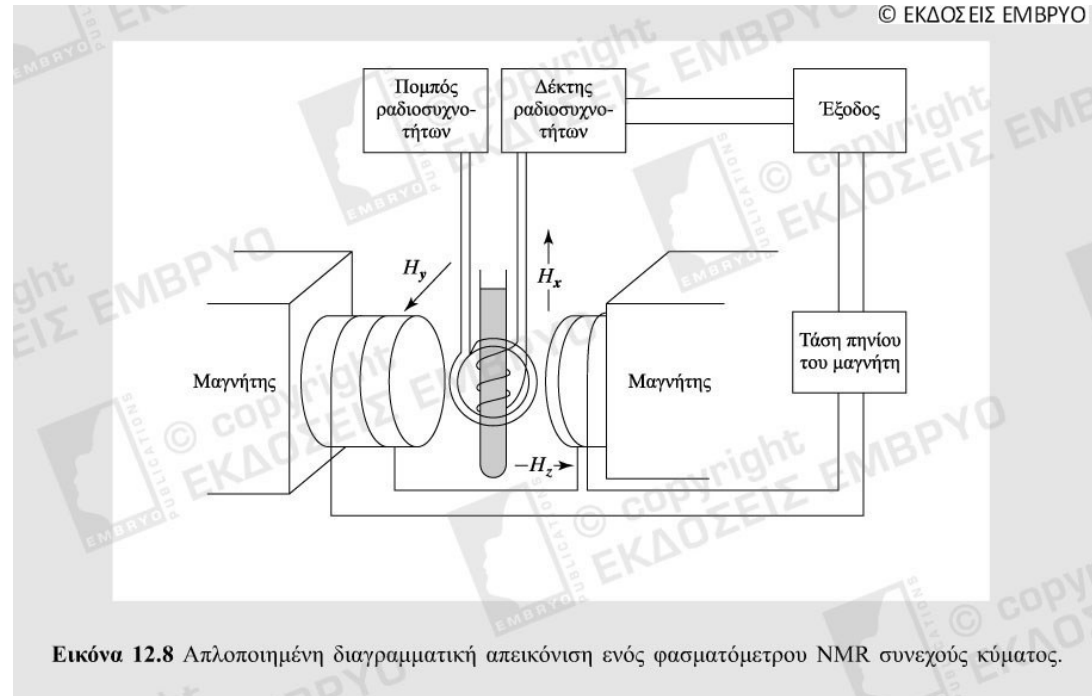
B) Η ισχύς (ύψος) κορυφής εξαρτάται από τις αναλογίες των ατόμων στο μόριο. → χημική ανάλυση συγκρίνοντας τα ύψη των κορυφών

Φασματόμετρο NMR

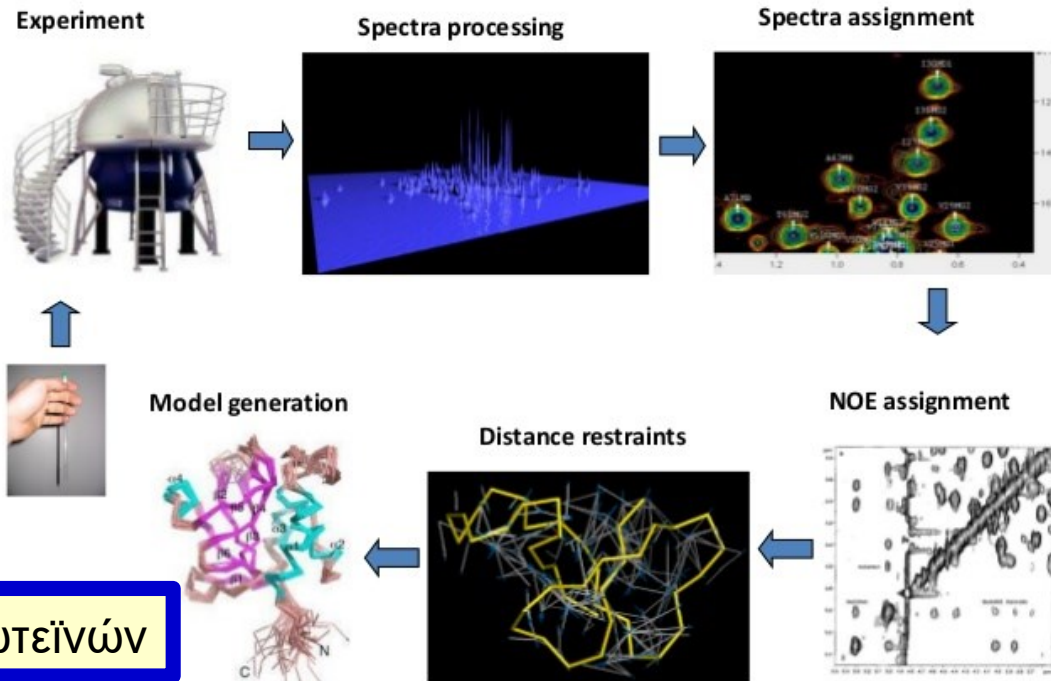
Χρησιμοποιείται για τον Προσδιορισμό δομής χημικών ενώσεων και Βιομορίων (πρωτεΐνες)

Περιέχει ισχυρό ηλεκτρομαγνήτη που παράγει μαγνητικό πεδίο

Απαιτείται εξαιρετικά χαμηλή θερμοκρασία για την λειτουργία



Summary of solution NMR spectroscopy



3Δ Δομή πρωτεϊνών