



ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ

ΔΙΔΑΚΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

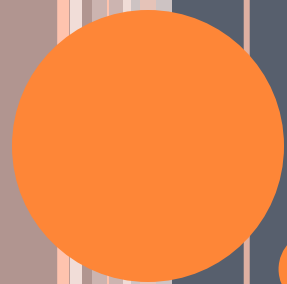
- Να μελετήσετε το άτομο του υδρογόνου με βάση το πρότυπο του Bohr.
- Να γνωρίζετε τις βασικές ιδέες του προτύπου του υδρογόνου σύμφωνα με το κβαντομηχανικό μοντέλο.
- Να κατανοήσετε πως εφαρμόζεται η απαγορευτική αρχή του Pauli στα άτομα με πολλά ηλεκτρόνια.
- Να κατανοήσετε τις βασικές ιδέες της φασματοσκοπίας.
- Να γνωρίσετε τη φασματοσκοπία μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού.



ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΙΣΗ ΣΤΙΣ ΕΝΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΩΝ ΒΙΒΛΙΩΝ

- Από το βιβλίο του J. Newman «Φυσική της Ζωής» την §25.1, §25.3, §24.1, §25.4.
- Από το βιβλίο των Freeman/Ruskell/Kesten/Tauck §26.6.





ΠΡΟΤΥΠΟ ΒΟΗΘ

ΜΟΝΤΕΛΟ ΒΟΗΡ

- Ήταν το πρώτο μη κλασικό μοντέλο που εισήγαγε βασικές ιδέες της κβαντικής μηχανικής στη μελέτη του ατόμου.



ΜΟΝΤΕΛΟ ΒΟΗΡ

○ Βασίζεται στις εξής υποθέσεις:

1) Η κίνηση του ηλεκτρονίου γύρω από το άτομο γίνεται υπό την επίδραση της δύναμης Coulomb.

2) Το ηλεκτρόνιο κινείται μόνο σε συγκεκριμένες τροχιές που ονομάζονται **ΕΠΙΤΡΕΠΟΜΕΝΕΣ** και σε αυτές η στροφορμή είναι κβαντισμένη

$$L = m \cdot v \cdot r = n \cdot \frac{h}{2 \cdot \pi}$$



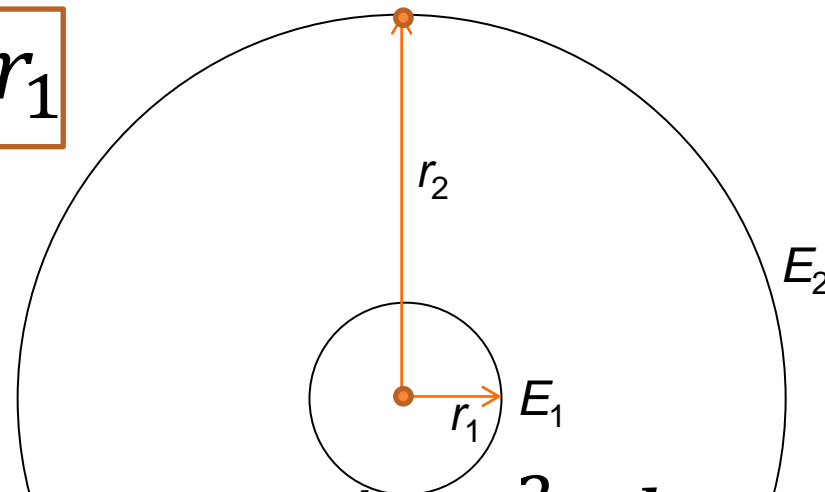
ΜΟΝΤΕΛΟ ΒΟΗΡ

$$r_1 = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m} =$$

○ Σχηματικά

Ακτίνα Bohr

$$r_n = n^2 \cdot r_1$$



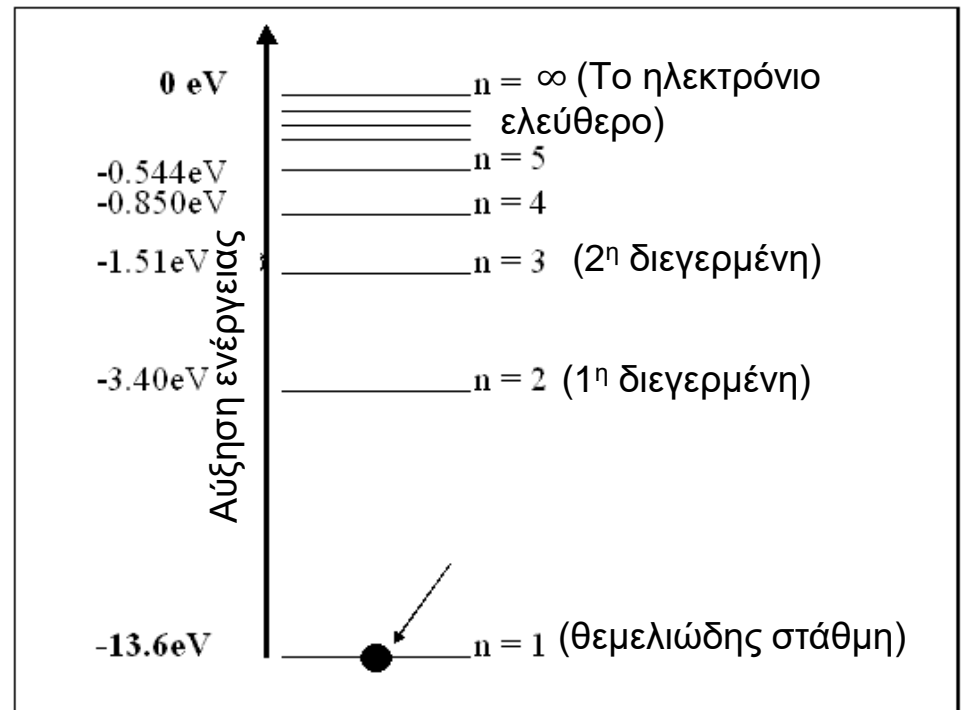
$$E_n = \frac{E_1}{n^2}$$

$$E_1 = -\frac{4 \cdot \pi^2 \cdot k_{\eta\lambda} \cdot Z^2 \cdot m_e \cdot e^4}{2 \cdot h^2}$$
$$= -21,76 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$
$$= -13,6 \text{ eV}$$



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΣΤΑΘΜΩΝ

- Αντί για τις τροχιές πολλές φορές χρησιμοποιούμε ένα διάγραμμα που ονομάζεται διάγραμμα ενεργειακών σταθμών όπως το διπλανό.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΣΤΑΘΜΩΝ

- Η ενεργειακές στάθμες έχουν όλες ενέργεια $E_n \leq 0$, γεγονός που σημαίνει ότι το ηλεκτρόνιο είναι δεσμευμένο στον πυρήνα.
- Όσο πιο αρνητική είναι η ενέργεια τόσο πιο ισχυρά δεσμευμένο είναι το ηλεκτρόνιο (απαιτείται μεγαλύτερη προσφορά ενέργειας για αν ελευθερωθεί).



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΣΤΑΘΜΩΝ

- Προσέξτε ότι επειδή $E_n \propto -\frac{1}{n^2}$ καθώς n αυξάνεται η ενέργεια επίσης αυξάνεται, αλλά η απόλυτη τιμή μειώνεται.
- Το ηλεκτρόνιο συνήθως βρίσκεται στη θεμελιώδη στάθμη $n = 1$.



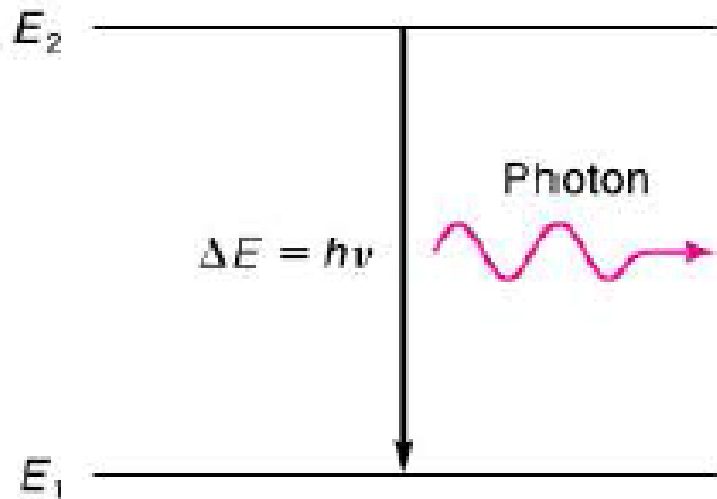
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΣΤΑΘΜΩΝ

- Η απόσταση μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων μειώνεται καθώς αυξάνεται το n και καθώς πλησιάζουμε στη στάθμη $n = \infty$ συσσωρεύονται κάτω από την $E_{\infty} = 0$ τείνοντας να δημιουργήσουν μια ενεργειακή ζώνη.



ΜΟΝΤΕΛΟ ΒΟΗΡ

3) Το ηλεκτρόνιο εκπέμπει ενέργεια κάθε φορά που μεταβαίνει από εξωτερική σε εσωτερική τροχιά.

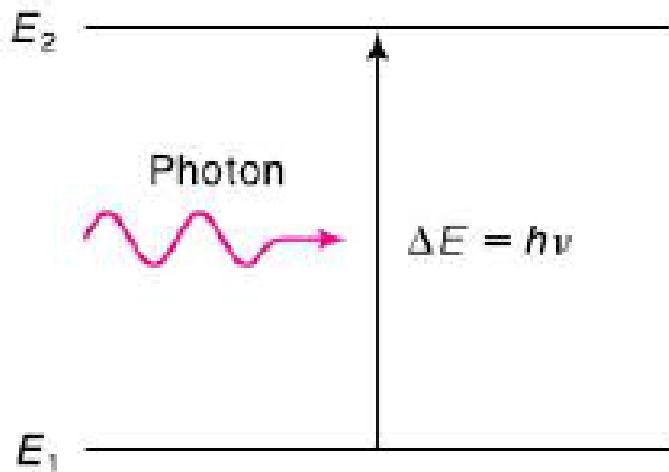


$$\begin{aligned}\Delta E &= E_2 - E_1 = h\nu \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{E_1}{4} - E_1 = h\nu\end{aligned}$$



ΜΟΝΤΕΛΟ ΒΟΗΡ

3) Αντιθέτως, το ηλεκτρόνιο απορροφά ενέργεια κάθε φορά που μεταβαίνει από εσωτερική σε εξωτερική τροχιά.



$$\begin{aligned}\Delta E &= E_2 - E_1 = h\nu \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{E_1}{4} - E_1 &= h\nu\end{aligned}$$



ΜΟΝΤΕΛΟ ΒΟΗΡ

- Γενικά για οποιαδήποτε μετάβαση μεταξύ δύο σταθμών n και m ($m > n$) είναι:

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_m - E_n = \\ &= \frac{E_1}{m^2} - \frac{E_1}{n^2} = E_1 \cdot \left(\frac{n^2 - m^2}{n^2 \cdot m^2} \right) > 0\end{aligned}$$



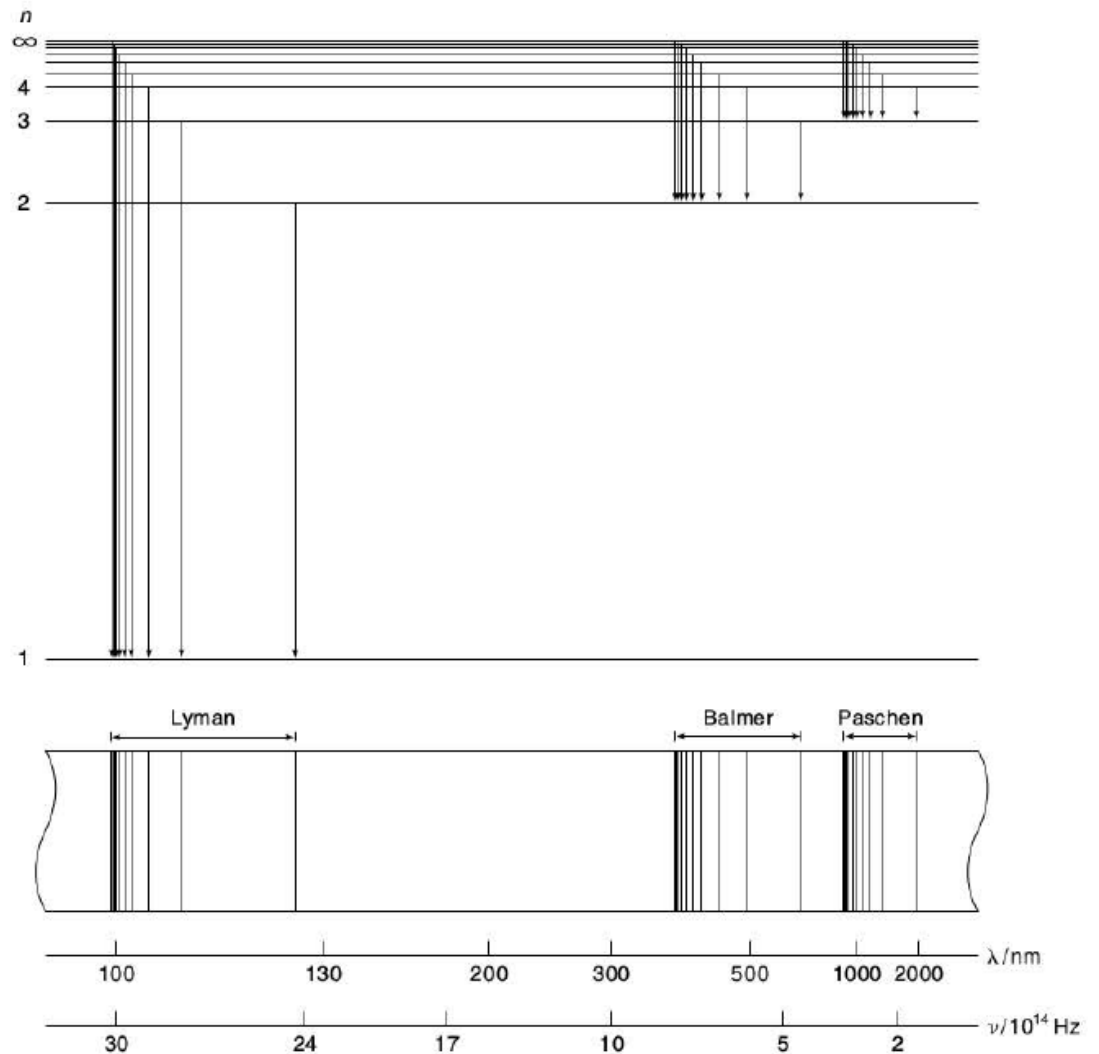
ΕΞΗΓΗΣΗ ΤΟΥ ΓΡΑΜΜΙΚΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

- Μπορούμε να εξηγήσουμε το γραμμικό φάσμα εκπομπής με βάση αυτές τις μεταβάσεις του ηλεκτρονίου από εξωτερικές σε εσωτερικές τροχιές.



ΕΞΗΓΗΣΗ ΤΟΥ ΓΡΑΜΜΙΚΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

○ Σχηματικά



ΚΡΙΤΙΚΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΤΟΥ ΒΟΗΡ

- Αποτελεί μια μίξη κλασικών (κλασική τροχιά) και κβαντικών ιδεών (κβάντωση της ενέργειας).
- Δίνει σε πολλές περιπτώσεις σωστά αποτελέσματα με απλά μαθηματικά.
- Επιτρέπει μια απλή αναπαράσταση του ατόμου.






ΑΤΟΜΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

ΤΟ ΑΤΟΜΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

- Η εξ. Schrödinger στις 3 διαστάσεις επιλύεται για δυναμικό Coulomb $V = -k_{ηλ} \cdot \frac{e^2}{r}$ και δίνει ότι:

α) Η ενέργεια του μορίου είναι ΚΒΑΝΤΙΣΜΕΝΗ και δίνεται από τη σχέση:

$$E_n = -\frac{m_e \cdot e^4}{8 \cdot h^2 \cdot \epsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$


ΤΟ ΑΤΟΜΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

β) Η έκφραση για την ενέργεια είναι ίδια με αυτή που προκύπτει από το πρότυπο Bohr και συνήθως γράφεται ως:

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

όπου

$$E_1 = - \frac{m_e \cdot e^4}{8 \cdot h^2 \cdot \epsilon_0^2} .$$



ΤΟ ΑΤΟΜΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

γ) Οι κυματοσυναρτήσεις που μπορούν να περιγράψουν το άτομο είναι αρκετά πολύπλοκες και δεν θα μας απασχολήσουν. Το μόνο που χρειάζεται να γνωρίζουμε είναι ότι εξαρτώνται από 3 ΚΒΑΝΤΙΚΟΥΣ αριθμούς που συμβολίζονται με n , l , m_l .





ΚΒΑΝΤΙΚΟΙ ΑΡΙΘΜΟΙ

Ο ΚΥΡΙΟΣ ΚΒΑΝΤΙΚΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ

Ο n = κύριος κβαντικός αριθμός καθορίζει την ενέργεια του ατόμου καθώς και το μέγεθος της κατανομής πυκνότητας.

Παίρνει τις ακέραιες θετικές τιμές $n = 1, 2, 3 \dots$



Ο ΔΕΥΤΕΡΕΥΩΝ ΚΒΑΝΤΙΚΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ

Ο $l =$ δευτερεύων ή αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός καθορίζει το μέτρο της στροφορμής καθώς και το σχήμα της κατανομής της πιθανότητας.

Παίρνει τις ακέραιες τιμές $l = 0, 1, 2 \dots n-1$.



Ο ΔΕΥΤΕΡΕΥΩΝ ΚΒΑΝΤΙΚΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ

- Ο αριθμός l προσδιορίζει τη στροφορμή του ηλεκτρονίου μέσω της σχέσης

$$L = \sqrt{l \cdot (l + 1)} \cdot \frac{h}{2 \cdot \pi}$$



Ο ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΚΒΑΝΤΙΚΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ

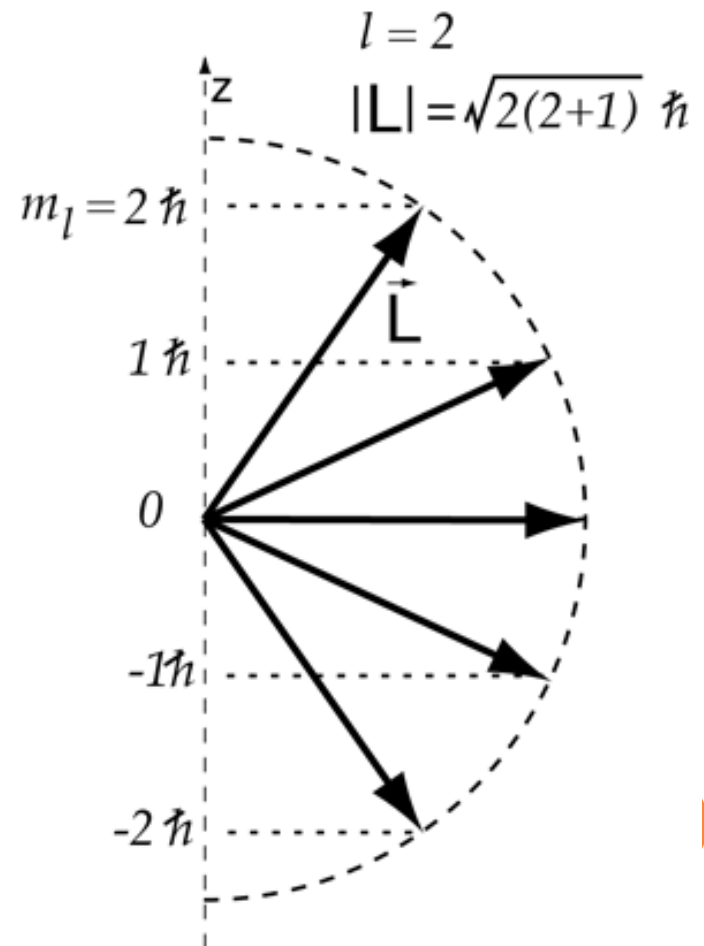
Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_l προσδιορίζει τη διεύθυνση του διανύσματος της στροφορμής καθώς και τον προσανατολισμό της κατανομής πιθανότητας στο χώρο.

Παίρνει τις ακέραιες τιμές $m_l = -l, -l+1, \dots, 0, 1, 2, \dots, l-1, l$.



Ο ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΚΒΑΝΤΙΚΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ

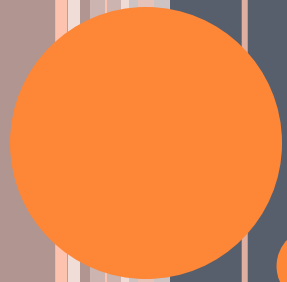
- Ο m_l δείχνει ότι εκτός από το μέτρο και η κατεύθυνση του διανύσματος της στροφορμής είναι κβαντισμένα.



Ο ΚΒΑΝΤΙΚΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ SPIN

- Πέρα από αυτούς τους τρεις κβαντικούς αριθμούς χρειάστηκε να προστεθεί και ένας τέταρτος, ο κβαντικός αριθμός του spin (m_s) που σχετίζεται με την ιδιοστροφορμή του ηλεκτρονίου.
- Οι επιτρεπόμενες τιμές για τον αριθμό αυτό είναι $m_s = \pm \frac{1}{2}$.





APXH PAULI

ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΑ ΑΤΟΜΑ

- Οι 4 κβαντικοί αριθμοί περιγράφουν τις δυνατές καταστάσεις στις οποίες μπορεί να βρίσκεται το άτομο του υδρογόνου.
- Το άτομο του υδρογόνου στη θεμελιώδη κατάσταση χαρακτηρίζεται από $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$ και $m_s = \frac{1}{2}$ ή $-\frac{1}{2}$.



ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΑ ΑΤΟΜΑ

- Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε αυτούς τους 4 κβαντικούς αριθμούς για να περιγράψουμε προσεγγιστικά τα ηλεκτρόνια στα άτομα με περισσότερα ηλεκτρόνια.



ΑΠΑΓΟΡΕΥΤΙΚΗ ΑΡΧΗ ΤΟΥ ΡΑΥΛΙ

- Σε ένα άτομο με πολλά ηλεκτρόνια, δεν μπορεί να υπάρχουν δύο ηλεκτρόνια με την ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών.
- Με βάση την αρχή αυτή δομείται το περιοδικό σύστημα των στοιχείων.





ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΒΙΟΜΟΡΙΩΝ

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

- Από την αλληλεπίδραση τους φωτός με την ύλη μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες σχετικά με τη δομή και τους δεσμούς σε μια χημική ένωση.



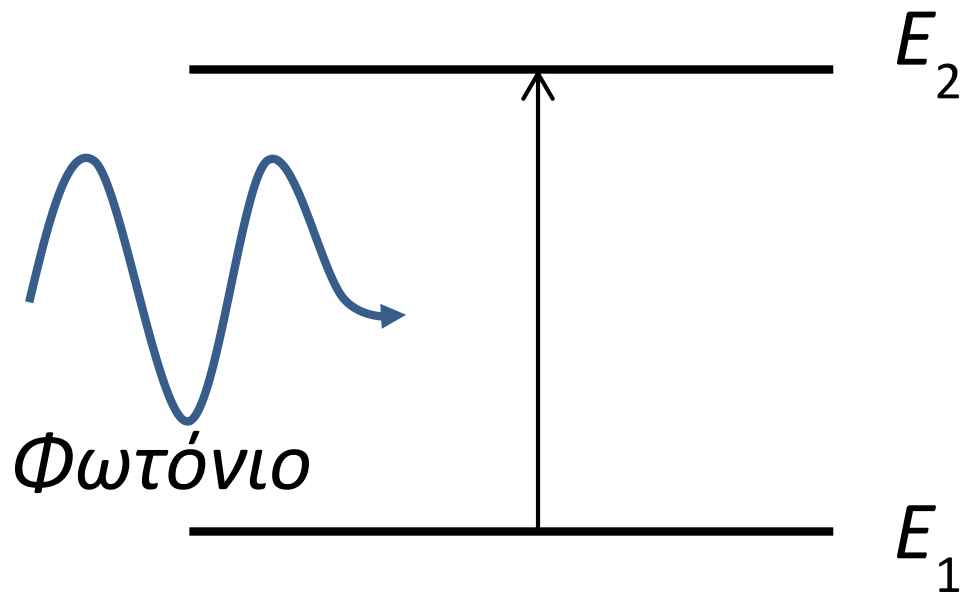
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

- Υπάρχουν δύο βασικά είδη φασματοσκοπίας:
 - α) Φασματοσκοπία απορρόφησης.
 - β) Φασματοσκοπία εκπομπής.



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

- Σε αυτή το υλικό μας ΑΠΟΡΡΟΦΑ φωτόνια.



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

- Τέτοιου είδους είναι συνήθως οι φασματοσκοπίες μικροκυμάτων και υπέρυθρων, η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και η φασματοσκοπία συντονισμού spin.



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

○ Σχηματικά



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

- Τα στερεά και τα υγρά δίνουν ΣΥΝΕΧΗ φάσματα απορρόφησης.

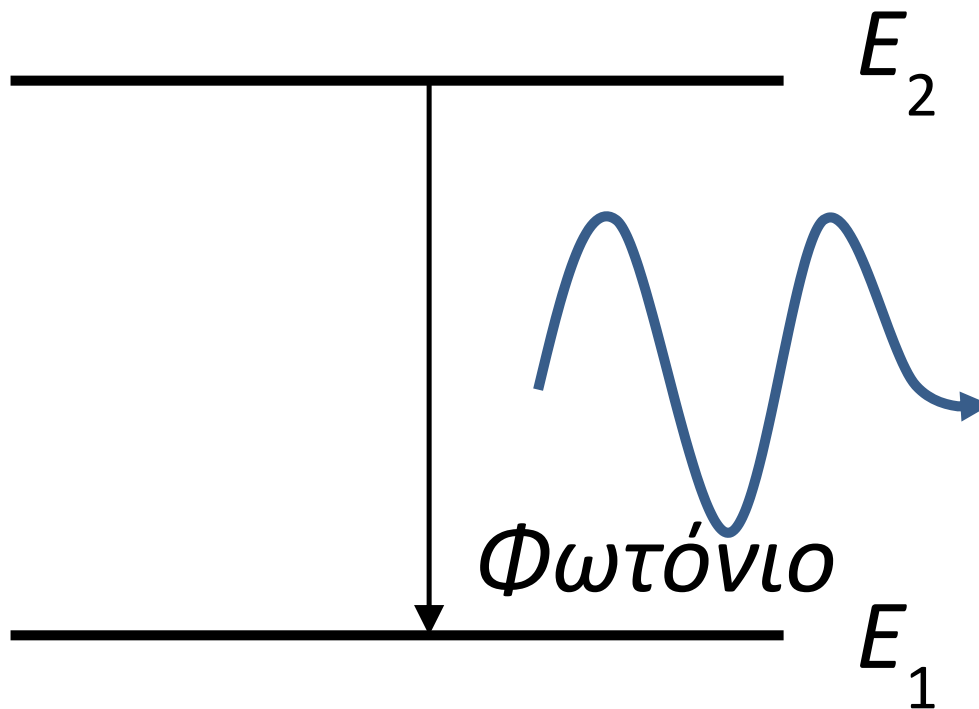


- Τα αέρια δίνουν ΓΡΑΜΜΙΚΑ φάσματα απορρόφησης.



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

- Σε αυτή το υλικό μας εκπέμπει φωτόνια.



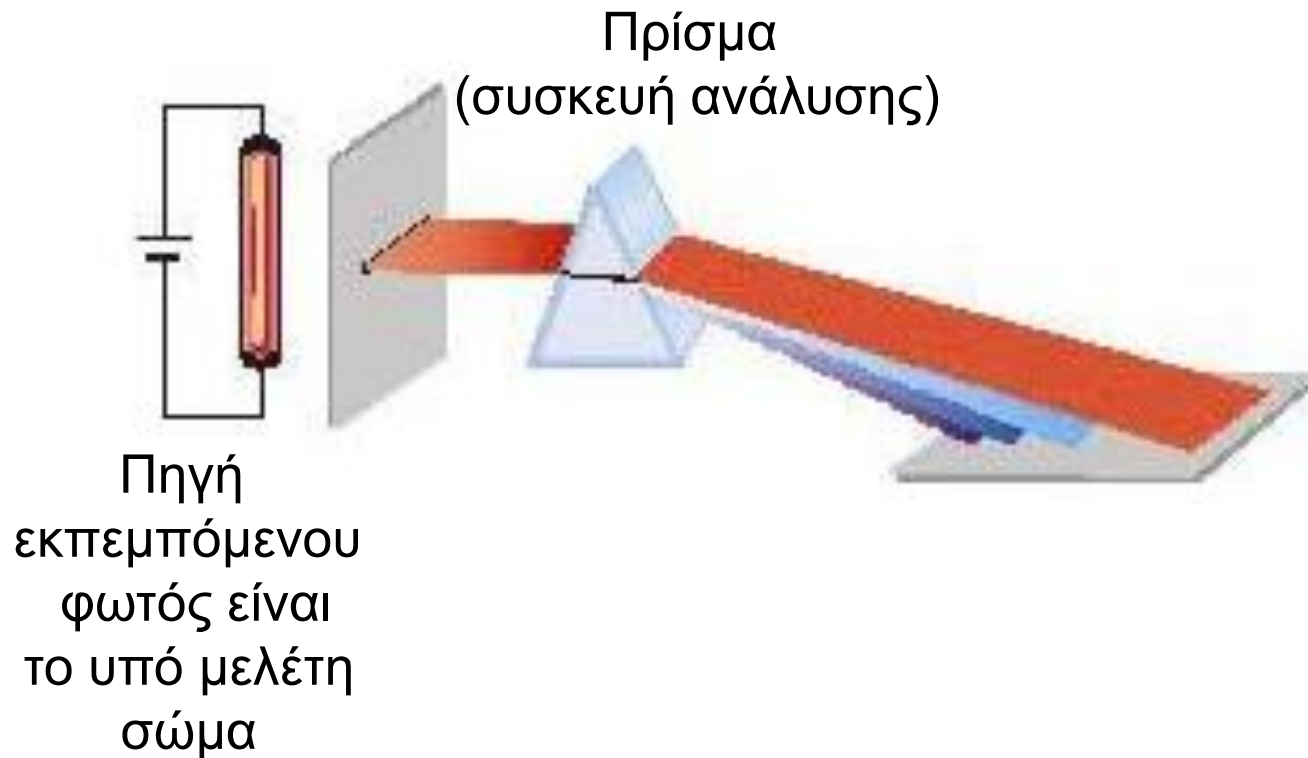
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΚΠΟΠΗΣ

- Τέτοιου είδους είναι ο φωσφορισμός και ο φθορισμός.



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

○ Σχηματικά



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΚΠΟΠΗΣ

- Τα στερεά και τα υγρά δίνουν ΣΥΝΕΧΗ φάσματα εκπομπής.



- Τα αέρια δίνουν ΓΡΑΜΜΙΚΑ φάσματα εκπομπής.



ΒΑΣΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ

- Για τις ενέργειες των 2 σταθμών και τη συχνότητα του φωτονίου ισχύει ότι:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot f$$

E_2

E_1



ΜΟΝΑΔΕΣ

○ Οι ακτινοβολίες που εμπλέκονται μπορούν να χαρακτηριστούν:

α) Με το μήκος κύματος λ συνήθως σε $\mu\text{m}(=10^{-6}\text{m})$ ή σε $\text{nm}(=10^{-9}\text{m})$.

β) Με τη συχνότητα f , συνήθως σε Hz .

γ) Με τον κυματαριθμό $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c}$, συνήθως σε cm^{-1} .



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

- Σε όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις έχουμε **ΚΒΑΝΤΙΣΜΕΝΕΣ** ενεργειακές στάθμες, που όμως έχουν ενεργειακές διαφορές πολύ διαφορετικές.



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

- Στην περίπτωση ενός μορίου για παράδειγμα, η ενέργεια του μορίου μπορεί να προσεγγιστεί ως:

E

$$= E_{\eta\lambda\epsilon\kappa\tau\rho\acute{o}\nu\iota\omega\nu} + E_{\delta\acute{o}\nu\eta\sigma\eta\varsigma} + E_{\pi\epsilon\rho\iota\sigma\tau\rho\omicron\phi\eta\varsigma} + E_{\pi\upsilon\rho\eta\nu\iota\kappa\epsilon\varsigma}$$



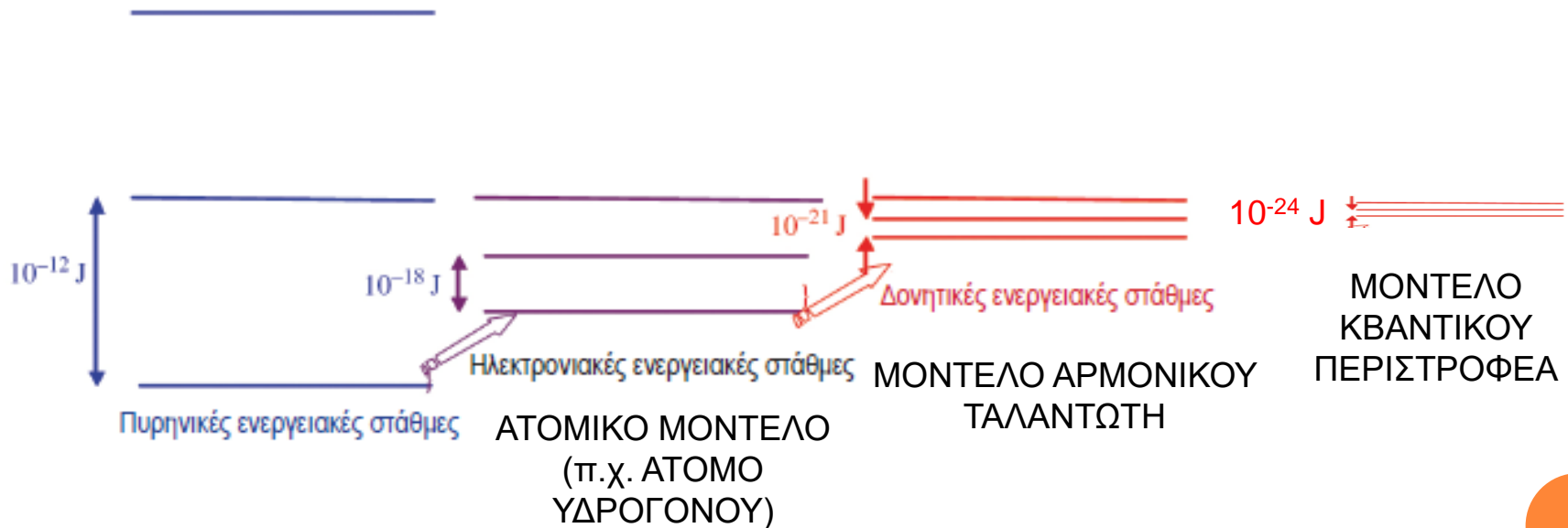
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

- Όμως οι αποστάσεις αυτών των σταθμών είναι διαφορετικές μεταξύ τους όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



ΟΙ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΣΤΙΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΣΤΑΘΜΕΣ

ο Σχηματικά



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

- Ανάλογα με τα φωτόνια που χρησιμοποιούμε διεγείρουμε τις μεταβάσεις μεταξύ συγκεκριμένων ενεργειακών σταθμών.



ΔΙΑΦΟΡΑ ΕΙΔΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

	γ-ray	X-ray	Ultraviolet		Visible	Infrared		Microwave	Radio frequency		
Wavelength/ nm	0.0003	0.03	10	30	400	800	1000	3×10^5	3×10^7	3×10^{11}	3×10^{13}
Frequency/ Hz	1×10^{21}	1×10^{19}	3×10^{16}	1×10^{16}	8×10^{14}	4×10^{14}	3×10^{14}	1×10^{12}	1×10^{10}	1×10^6	1×10^4
Wavenumber/ cm^{-1}	3×10^{10}	3×10^8	1×10^6	3×10^5	3×10^4	1.3×10^4	1×10^4	33	3	3×10^{-5}	3×10^{-7}
Energy/ (kJ mol^{-1})	4×10^8	4×10^6	1.2×10^4	4×10^3	330	170	125	0.4	4×10^{-3}	4×10^{-7}	4×10^{-9}
Phenomenon observed	Nuclear transitions	Inner electronic transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$		Outer electronic transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$		Molecular vibration		Molecular rotation, electron spin resonance	Nuclear magnetic resonance		
Type of spectroscopy	Mössbauer	UV		UV, Visible		IR		Microwave, ESR	NMR		





ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

NMR

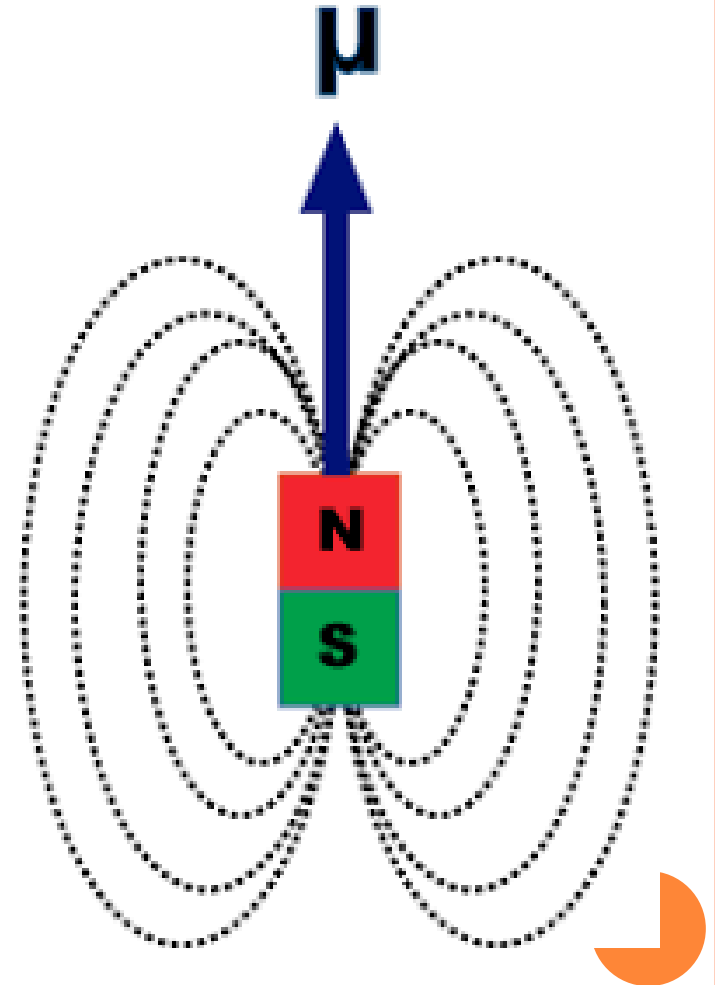
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ NMR

- Βασίζεται στην αλληλεπίδραση των πυρήνων με ένα μαγνητικό πεδίο.
- Ας θεωρήσουμε την περίπτωση του υδρογόνου που αποτελείται από ένα πρωτόνιο.



ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΔΙΠΟΛΙΚΗ ΡΟΠΗ

- Το πρωτόνιο έχει ιδιοστροφομή (spin) και φορτίο, επομένως διαθέτει μαγνητική διπολική ροπή (μ).
- Αυτό σημαίνει ότι συμπεριφέρεται σαν ένας μικρό μαγνήτης.



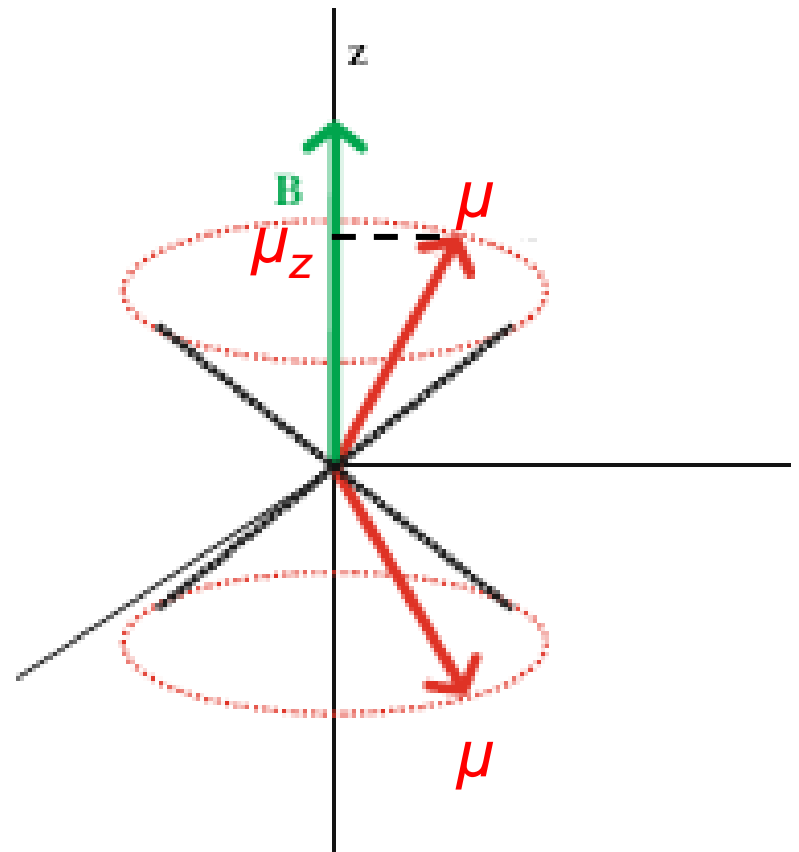
ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΔΙΠΟΛΙΚΗ ΡΟΠΗ

- Όταν λοιπόν ένας πυρήνας υδρογόνου βρεθεί εντός ενός μαγνητικού πεδίου, θα αλληλεπιδράσει με αυτό.
- Παρόμοια με τη στροφορμή των ηλεκτρονίων στο άτομο του υδρογόνου, έτσι και εδώ η μαγνητική διπολική ροπή μπορεί να έχει δύο προσανατολισμούς σε σχέση με το μαγνητικό πεδίο.



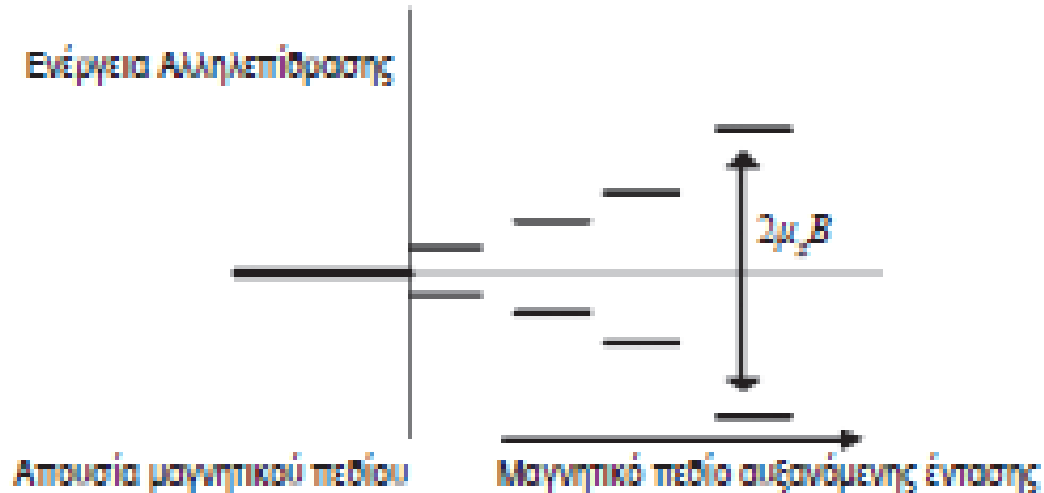
ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΔΙΠΟΛΙΚΗ ΡΟΠΗ

- Οι δύο αυτοί προσανατολισμοί ονομάζονται συμβατικά «πάνω» και «κάτω»,



ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕ ΤΟ ΠΕΔΙΟ

- Η τεχνική του NMR βασίζεται στο γεγονός ότι παρουσία μαγνητικού πεδίου υπάρχει διαφοροποίηση της ενέργειας του πυρήνα.



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ NMR

- Ουσιαστικά η φασματοσκοπία NMR βασίζεται στη μετάβαση των πυρήνων από την μια κατάσταση στην άλλη μέσω της απορρόφησης ακτινοβολίας ενώ το δείγμα μας είναι εντός μαγνητικού πεδίου.



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ NMR

- Προφανώς θα πρέπει η ακτινοβολία να έχει συχνότητα f που να ικανοποιεί τη σχέση:

$$\Delta E = 2 \cdot \mu_z \cdot B = h \cdot f$$



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ NMR

- Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι τα κατάλληλα φωτόνια ανήκουν στην περιοχή των ραδιοκυμάτων.

