



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

# Εργαστήριο Φυσικοχημείας Ι (ΧΗΜ-311)

Ενότητα: Ατομική Φασματοσκοπία

Νικόλαος Στρατηγάκης, Βασίλειος Παπαδημητρίου, Δημήτριος Άγγλος  
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο

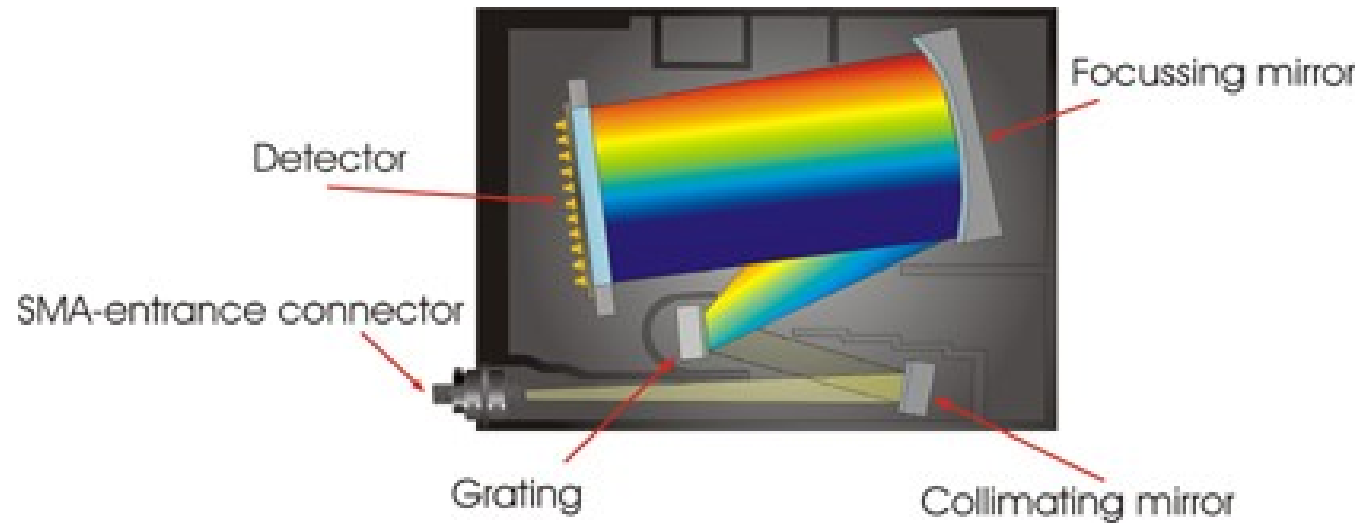


ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

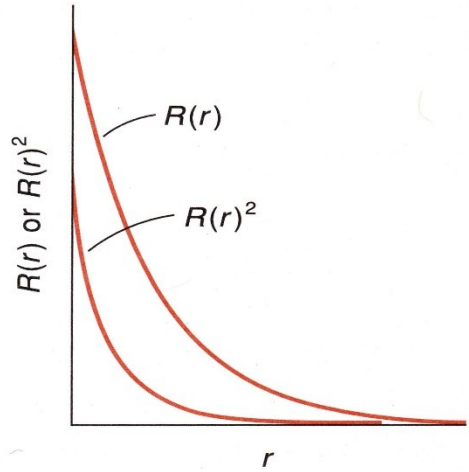
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



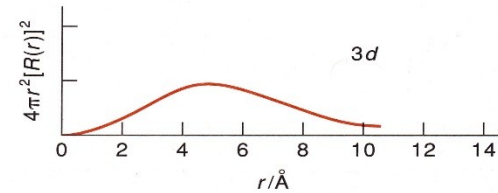
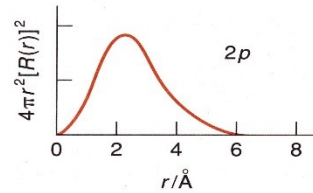
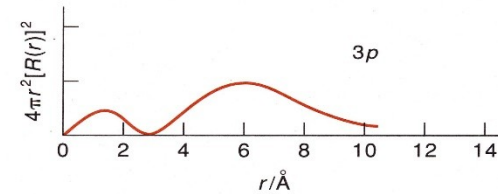
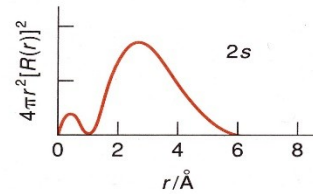
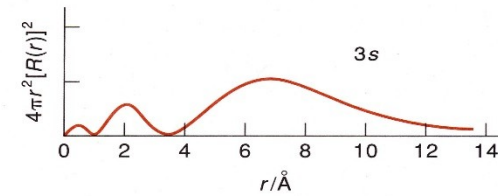
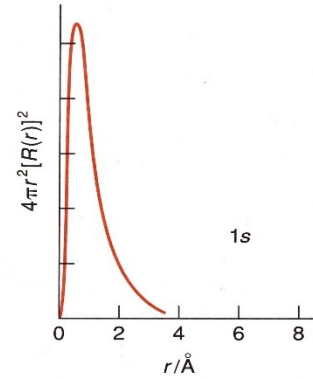
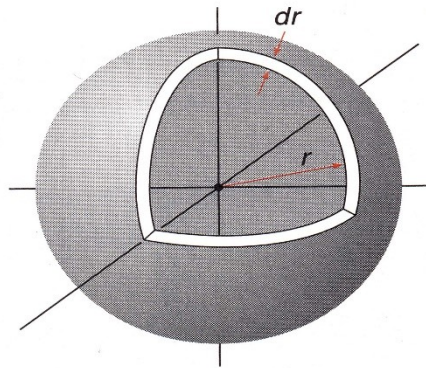
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



# Το άτομο του Υδρογόνου



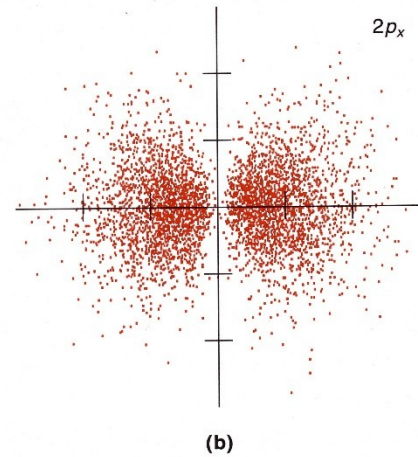
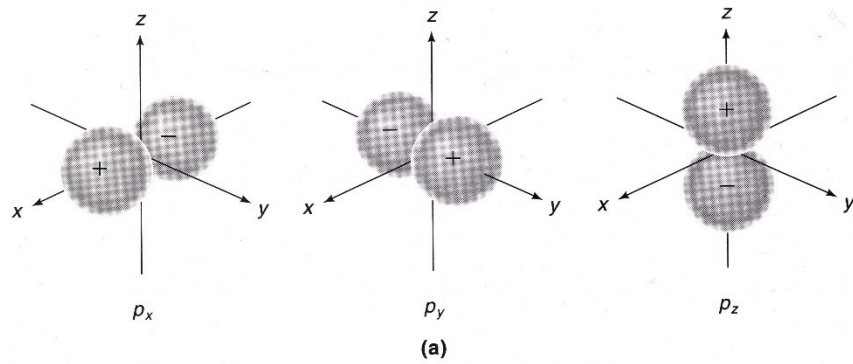
**Τροχιακό 1s  
υδρογόνου**



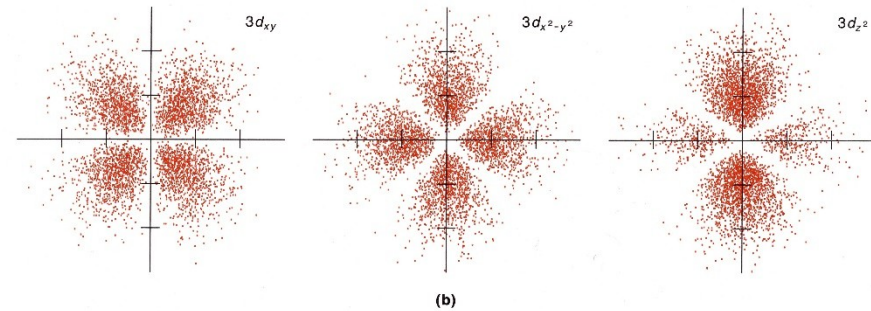
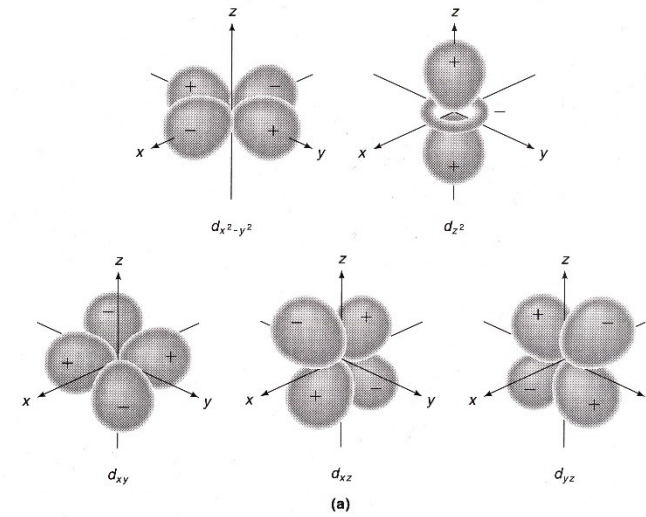
**Συνάρτηση ακτινικής κατανομής για  
τα τροχιακά 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d του  
υδρογόνου**



# Το άτομο του Υδρογόνου



***p* τροχιακά**



***d* τροχιακά**



# Το άτομο του Υδρογόνου

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + V(r)\Psi = E\Psi$$

$$\Psi = \Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$$

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \left\{ \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) e^{-(\rho/2)}$$

$$\rho = \frac{2Z}{na_0} r$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \approx \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \quad \text{Ακτίνα Bohr (0.529 \text{ \AA})}$$

$$E_n = -\left[ \frac{\mu Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right] \frac{1}{n^2} = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots (l < n) \quad R_H : \text{ Σταθερά Rydberg για το H (13.60 eV ή } 109677.581 \text{ cm}^{-1} \text{)}$$

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_0} \frac{1}{n^2}$$

**Z:** Ατομικός Αριθμός  
**e:**  $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$   
 **$\epsilon_0$ :**  $8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{J m})$   
 **$\mu$ :** ανηγμένη μάζα  
{πρωτονίου-e}



# Το άτομο του Υδρογόνου

## Κβαντικοί αριθμοί

$n$	κύριος	$1, 2, 3, 4, \dots$	Ενέργεια τροχιακού Μέγεθος τροχιακού	$E_n = -\frac{R_H}{n^2}$
$\ell$	τροχιακός	$0, 1, 2, \dots (n-1)$	Στροφορμή Σχήμα τροχιακού	$ \ell  = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$
$m_\ell$	μαγνητικός	$0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm \ell$	Προσανατολισμός τροχιακού	$ \ell_z  = \hbar m_\ell$
$m_s$	μαγνητικός spin	$\pm 1/2$	Προσανατολισμός spin	$ \vec{s}  = \hbar\sqrt{s(s+1)}, \quad s = 1/2$ $ s_z  = \hbar m_s, \quad m_s = \pm 1/2$

$$\Psi_{n\ell m_\ell m_s}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi) \psi(m_s)$$



# Το άτομο του Υδρογόνου : Ενεργειακά επίπεδα

Κανόνες επιλογής ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων στο άτομο του H

$$E_n = - \left[ \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right] \frac{1}{n^2} = - \frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

$\Delta n = \text{ακέραιος}$

$\Delta \ell = \pm 1$  (αρχή διατήρησης στροφορμής)

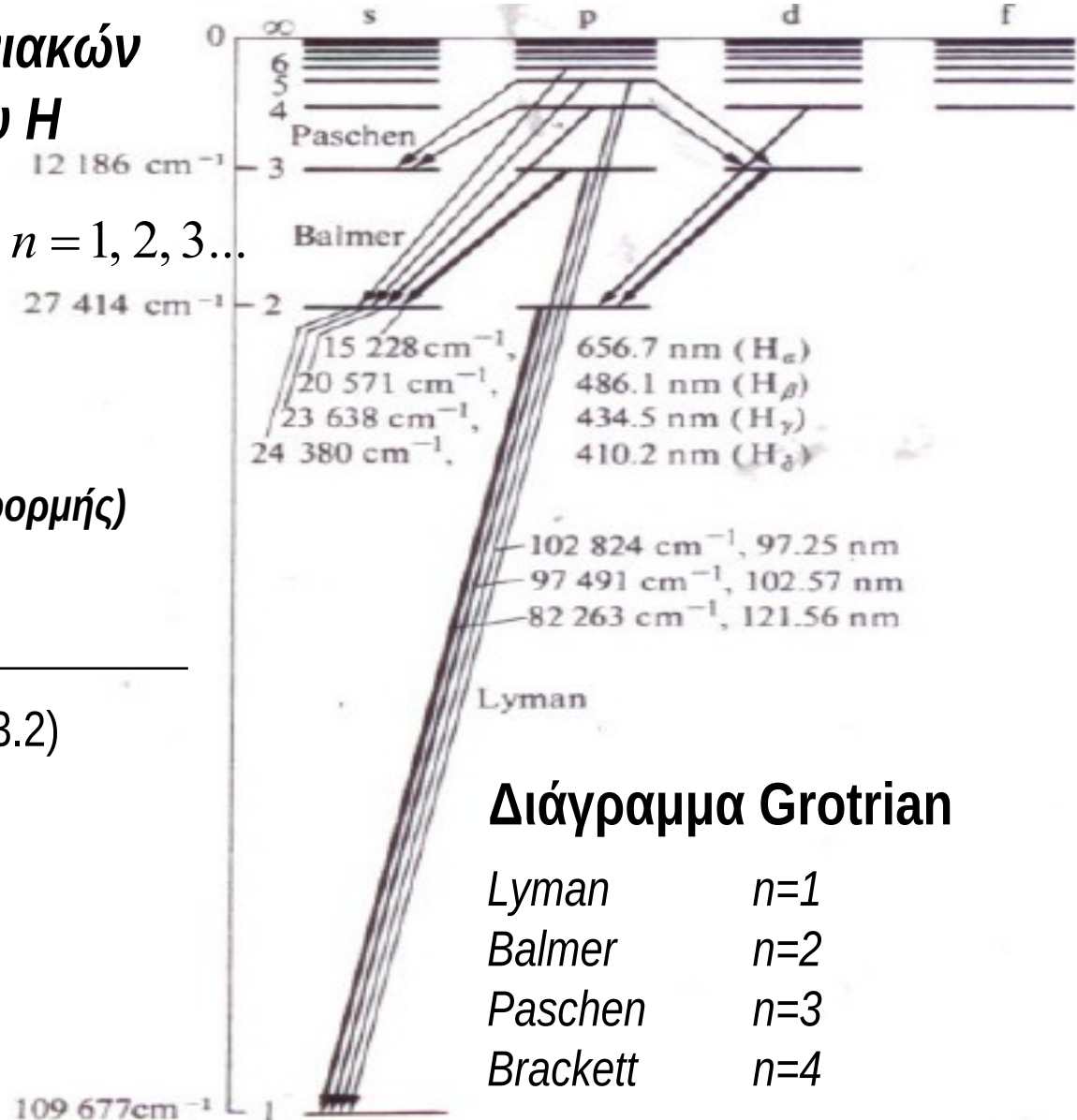
$\Delta m_\ell = 0, \pm 1$

Προσέγγιση διπόλου (TR 15.3.2)

$$M_{12} = \langle \Psi_2 | r | \Psi_1 \rangle$$

z  $\Delta \ell = \pm 1, \Delta m_\ell = 0$

x,y  $\Delta \ell = \pm 1, \Delta m_\ell = \pm 1$



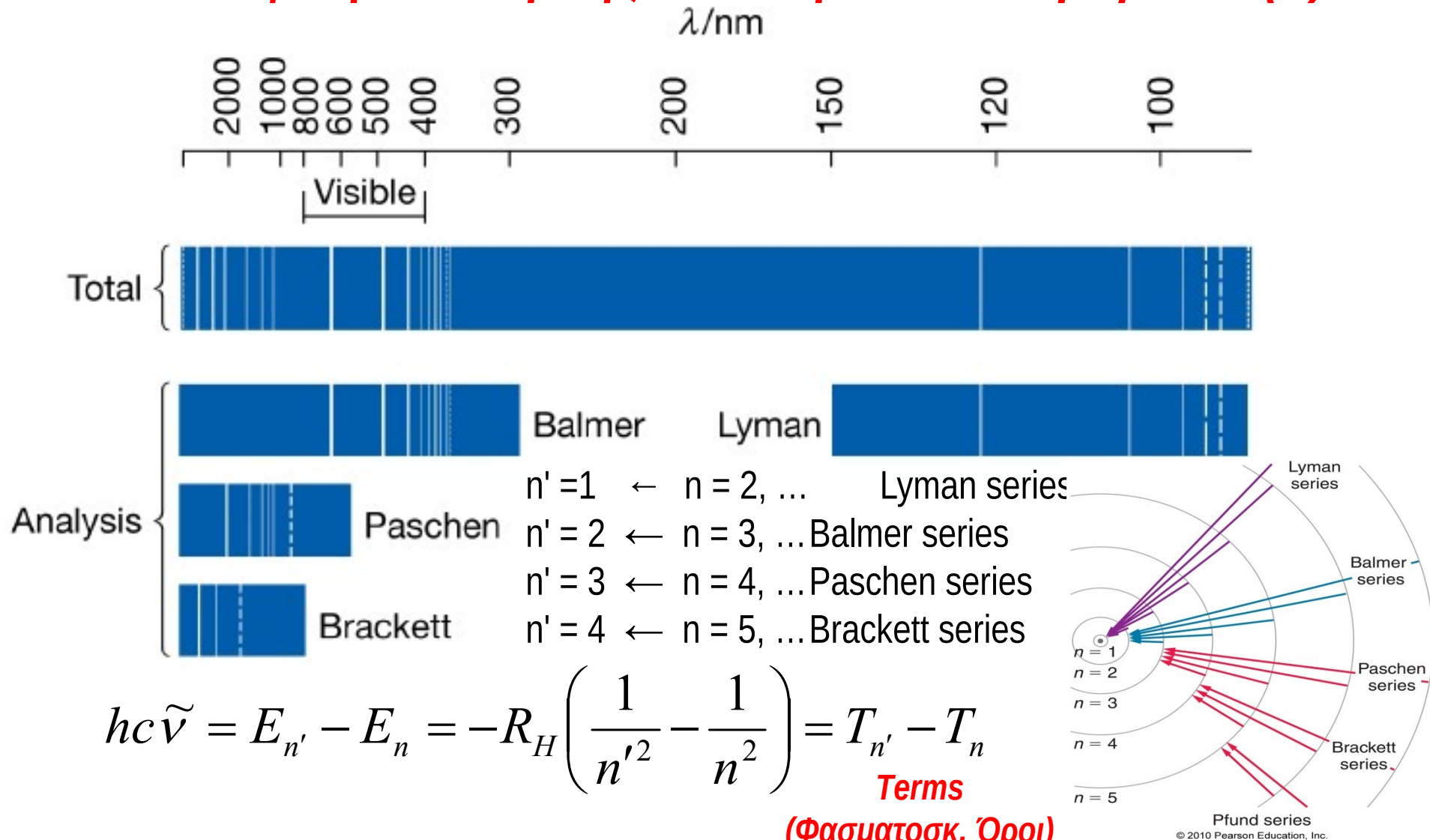
## Διάγραμμα Grotrian

Lyman	n=1
Balmer	n=2
Paschen	n=3
Brackett	n=4



# Φάσμα εκπομπής του Υδρογόνου

## Το φάσμα εκπομπής του ατόμου του Υδρογόνου (H)





# Ηλεκτρονική Δομή Ατόμων

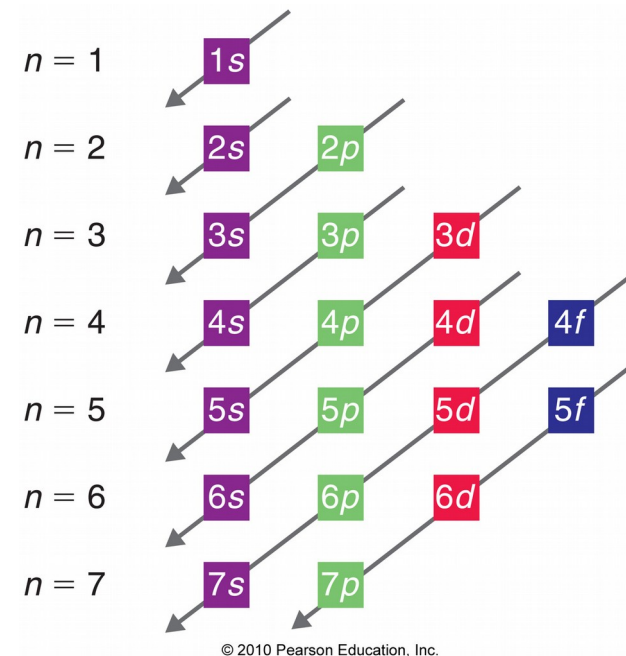
Η προσέγγιση ατομικών τροχιακών επιτρέπει να εκφράσουμε την **ηλεκτρονική δομή** (electronic structure) των ατόμων μέσω της τοποθέτησης ή **διάταξης των ηλεκτρονίων** (electron configuration) σε υδρογονοειδή ατομικά τροχιακά

## Η ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣΗΣ (Aufbau)

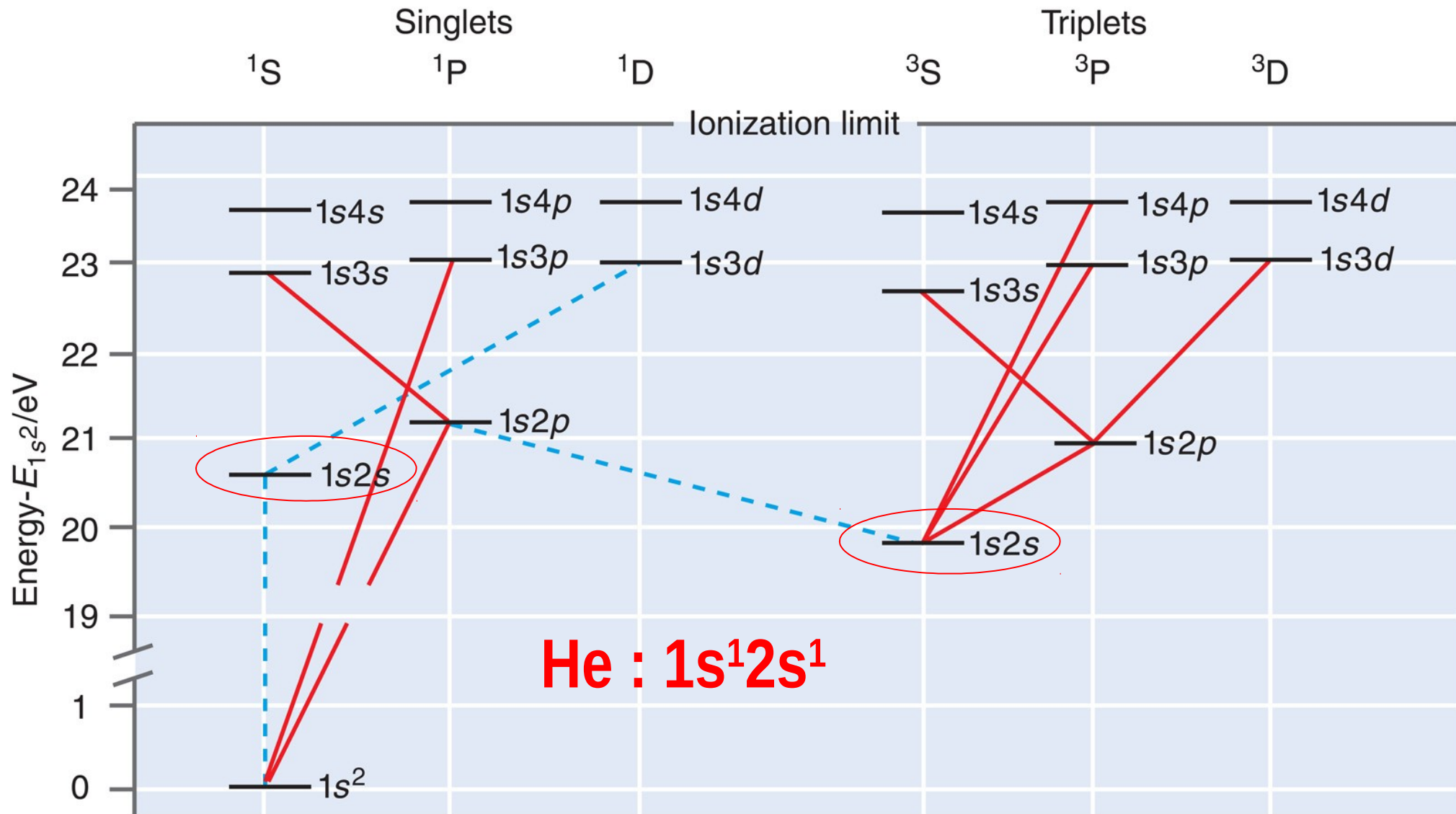
- Έστω πυρήνας με ατομικό αριθμό  $Z$
- Εισάγουμε  $Z$  ηλεκτρόνια (ανά 2) στα τροχιακά με την ακόλουθη σειρά :

**1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s**

Γιατί :  $2s < 2p$  ,  $3s < 3p$  ,  $4s < 3d$  ???



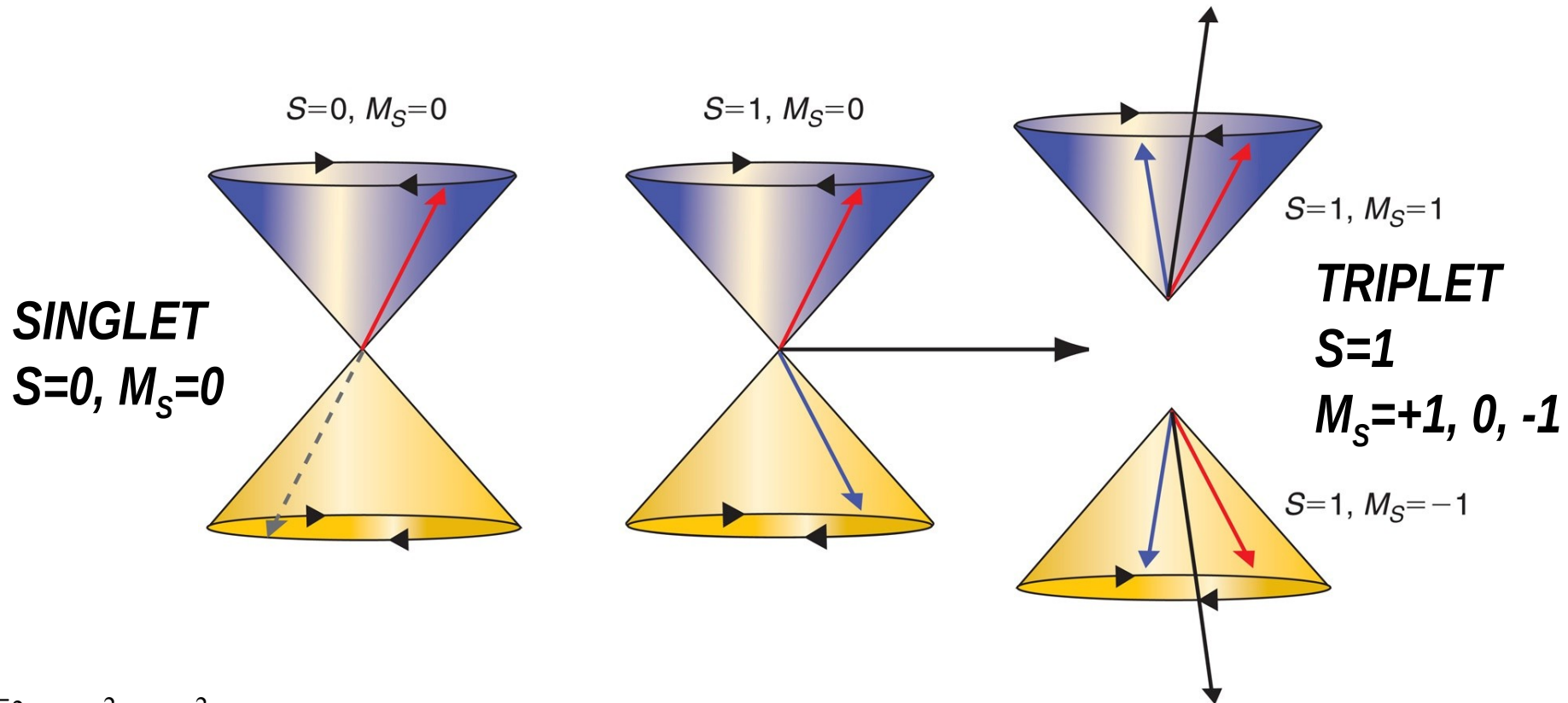
# Ενεργειακά επίπεδα στο άτομο του He



# Άτομα/ίοντα με ΔΥΟ ηλεκτρόνια στην εξωτ. στιβάδα

(διαφορετικές υπο-στιβάδες)

## 1. Ολική στροφορμή spin (singlet/triplet) He : $1s^1 2s^1$



$$\bar{S}^2 = s_1^2 + s_2^2 + 2s_1 \cdot s_2$$

$$\cos \theta = \frac{s_1 \cdot s_2}{|s_1| \cdot |s_2|} = \frac{S(S+1) - s_1(s_1+1) - s_2(s_2+1)}{2\sqrt{s_1(s_1+1)} \cdot \sqrt{s_2(s_2+1)}}$$



# Ενεργειακές καταστάσεις πολύ-ηλεκτρονιακών ατόμων

## Φασματοσκοπικοί όροι

$$2S+1 \mathbf{L}_J$$

L : Ολική τροχιακή στροφορμή

S : Ολικό spin ( $2S+1$  : πολλαπλότητα spin)

J : Ολική στροφορμή συστήματος ( $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ )



**S = 0 (↑↓)    2S+1 = 1 SINGLET     $^1S_0$**

**S = 1 (↑↑)    2S+1 = 3 TRIPLET     $^3S_1$**



**S = 1/2 (↑)    2S+1 = 2 DOUBLET     $^2P_{1/2}$      $^2P_{3/2}$**

---

**Θεώρημα Unsold** : Οι πλήρεις στιβάδες χαρακτηρίζονται από  $L = 0$  και  $S = 0$

---



# Άτομα/ίοντα με ΔΥΟ ηλεκτρόνια στην εξωτ. στιβάδα

(διαφορετικές υπο-στιβάδες)

## Κανόνες επιλογής (ηλεκτρόνια σε διαφορετικά τροχιακά)

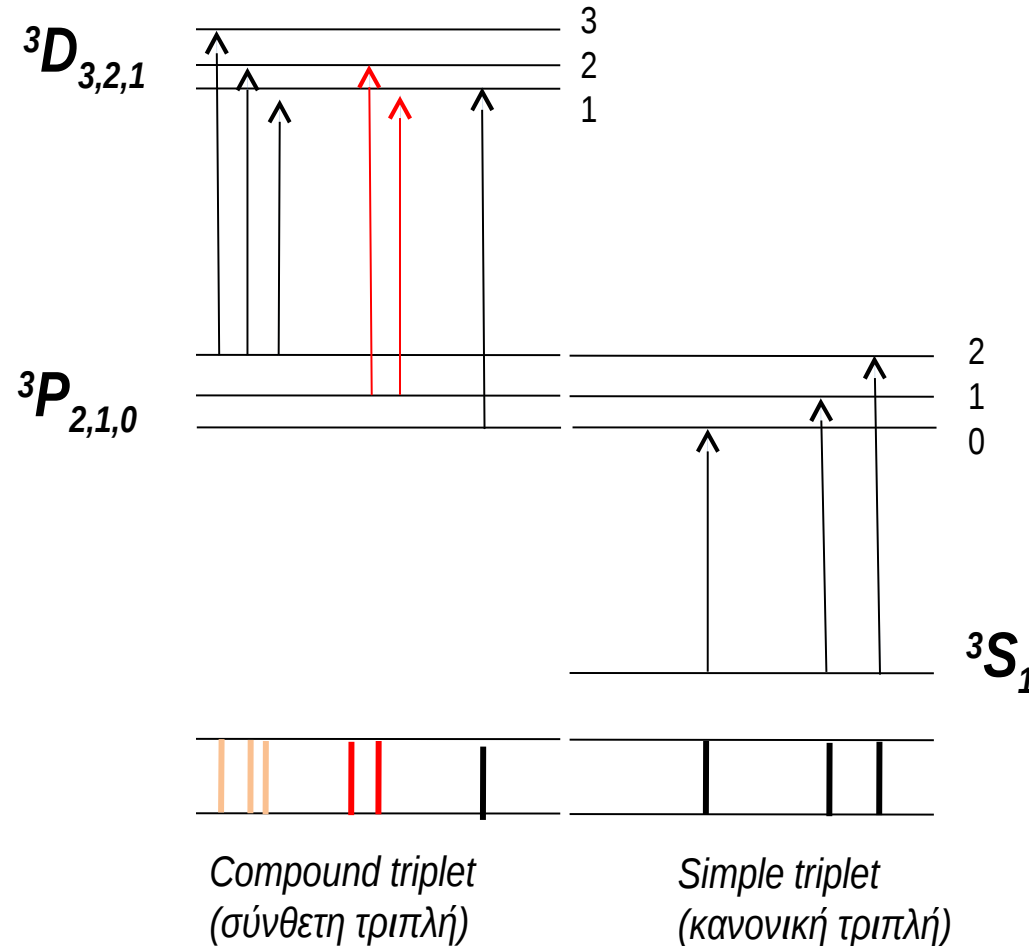
$\Delta n$  : ακέραιος

$\Delta \ell = \pm 1$

$\Delta L = 0, \pm 1$  (εκτός  $0 \rightarrow 0$ )

$\Delta J = 0, \pm 1$  (εκτός  $0 \rightarrow 0$ )

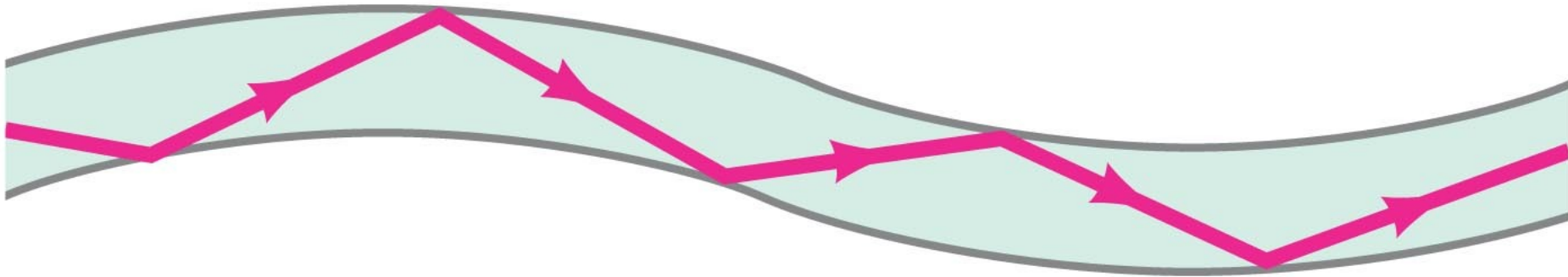
$\Delta S = 0$

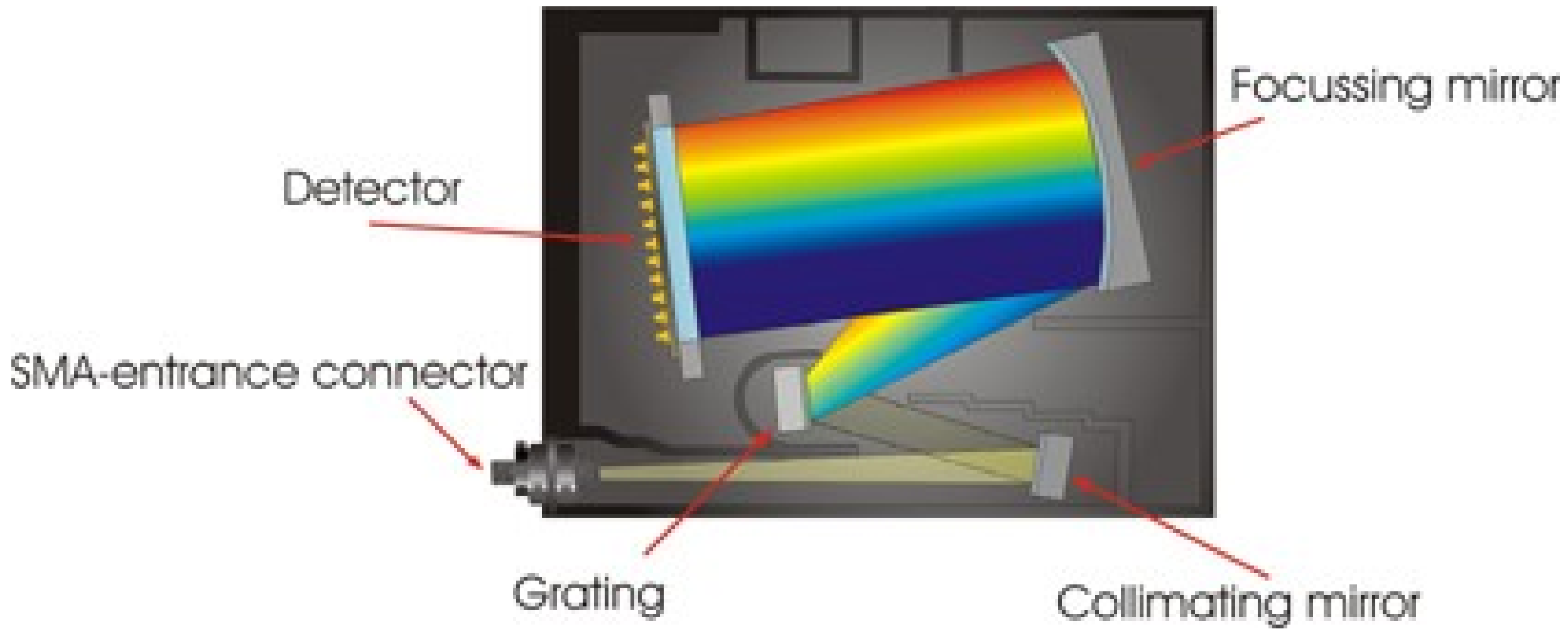


# Διάθλαση του φωτός (Refraction)

## Εσωτερική ολική ανάκλαση (total internal reflection)

- Όταν η γωνία πρόσπτωσης είναι :  $\theta_i > \theta_c$  (η υπολογιζόμενη γωνία διάθλασης είναι  $\geq 90^\circ$  ) τότε δεν παρατηρείται διάθλαση, αλλά **ολική ανάκλαση**.
- Συμβαίνει όταν το φως διαδίδεται από  $n_1$  προς  $n_2 < n_1$
- **Εφαρμογή στις οπτικές ίνες**





# ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ



# Τέλος Ενότητας



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



# Χρηματοδότηση

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



**Σημειώματα**

# Σημείωμα αδειοδότησης

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



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

- Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:
  - που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
  - που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
  - που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο
- Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

# Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Κρήτης Νικόλαος Στρατηγάκης, Βασίλειος Παπαδημητρίου, Δημήτριος Άγγλος. «Εργαστήριο Φυσικοχημείας Ι (ΧΗΜ-311)». Έκδοση: 1.0. Ηράκλειο 2015. Ατομική Φασματοσκοπία. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:  
<https://opencourses.uoc.gr/courses/course/view.php?id=363>.

# Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.