



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

Ενότητα 12
Μοριακά Φάσματα

Δημήτρης Κονταρίδης
Αναπληρωτής Καθηγητής

Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Ενδεικτική βιβλιογραφία

1. **ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ**
P.W. Atkins, J. De Paula
(Atkins' Physical Chemistry, 9th Edition, 2010)
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014
2. **ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ**
Στέφανος Τραχανάς
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2012
3. **PHYSICAL CHEMISTRY: A Molecular Approach**
D.A. McQuarrie, J.D. Simon
University Science Books, Sausalito, California, 1997
4. **PRINCIPLES OF PHYSICAL CHEMISTRY**, 2nd Edition
H. Kuhn, H.-D. Forsterling, D.H. Waldeck
John Wiley & Sons, Inc., 2000

Μοριακά Φάσματα

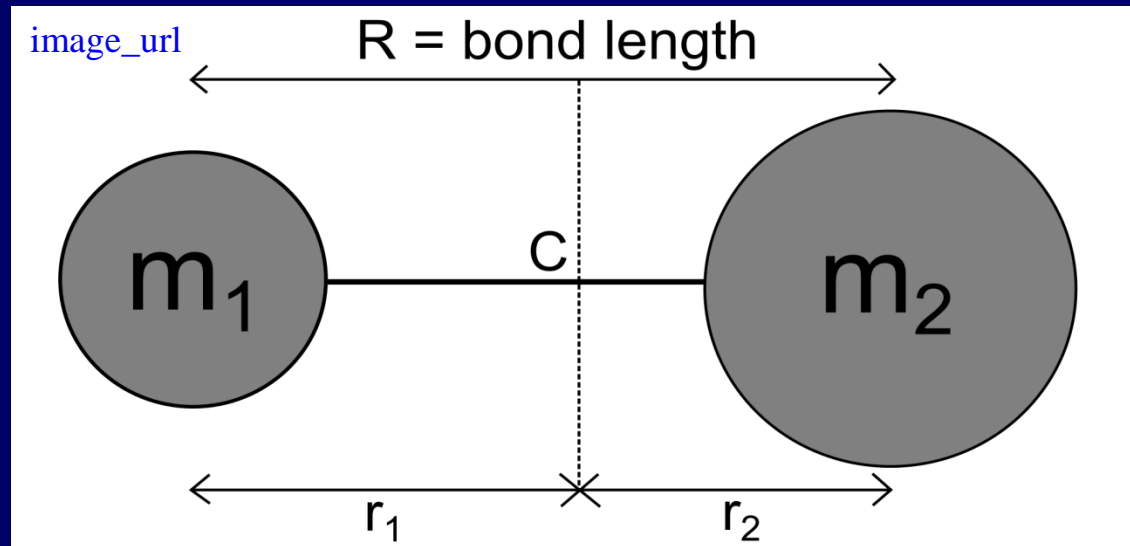
Φάσματα περιστροφής
διατομικών μορίων

Φάσματα περιστροφής διατομικών μορίων

Τα διατομικά μόρια μπορεί να εξομοιωθούν με **αλτήρα** του οποίου οι σφαίρες έχουν μάζες και ακτίνες αντίστοιχα ίσες προς τις μάζες και τις ακτίνες των ατόμων που συνιστούν το μόριο.

Ο **άκαμπτος** σταθερού μήκους άξονας που συνδέει τις σφαίρες αντιστοιχεί στο δεσμό του μορίου.

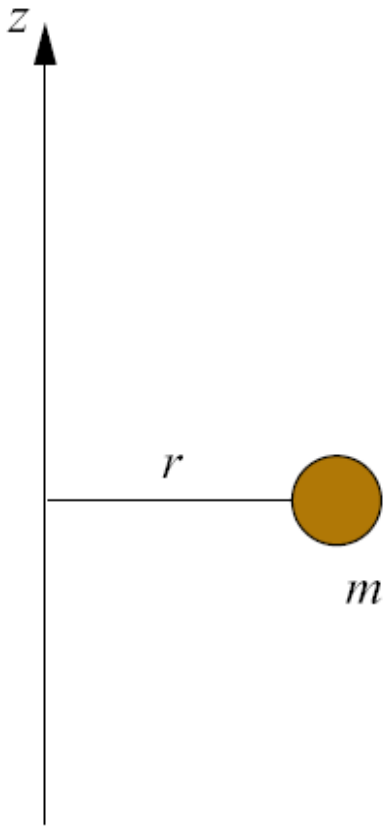
Η ενέργεια περιστροφής του μορίου αντιστοιχεί στην ενέργεια του **περιστρεφόμενου αλτήρα**.



Περιγραφή διατομικού μορίου ως άκαμπτου αλτήρα

Ροπή αδράνειας

Ροπή αδράνειας είναι η αντίσταση που προβάλλει ένα σώμα στην προσπάθεια μεταβολής της περιστροφικής του κατάστασης.



Για ένα υλικό σημείο που περιστρέφεται γύρω από ένα άξονα z :

$$I = mr^2$$

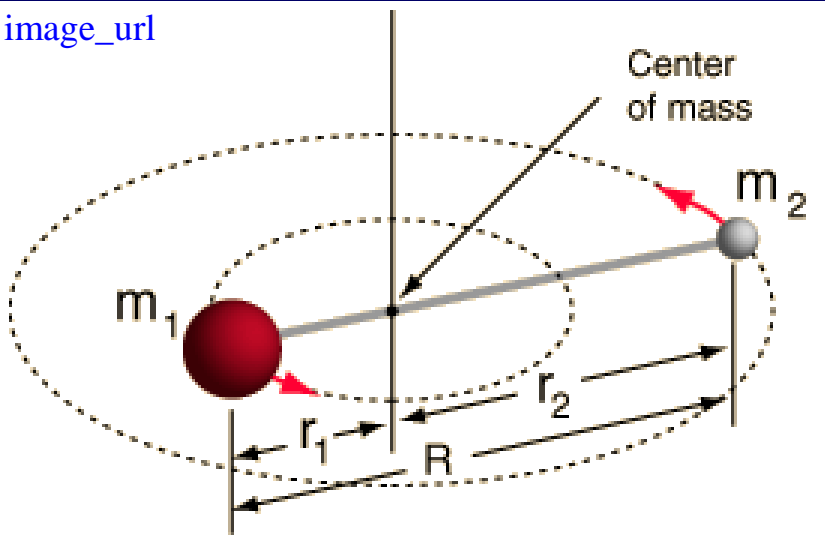
Για ένα μόριο, η ροπή αδράνειας είναι ίση με το άθροισμα των ροπών αδράνειας **όλων** των ατόμων που το συνιστούν, ως προς τον **άξονα περιστροφής**.

Ροπή αδράνειας διατομικού μορίου

Ένα διατομικό μόριο μπορεί να περιστραφεί γύρω από το **κέντρο μάζας** του (κέντρο ισορροπίας), το οποίο ορίζεται από τη σχέση:

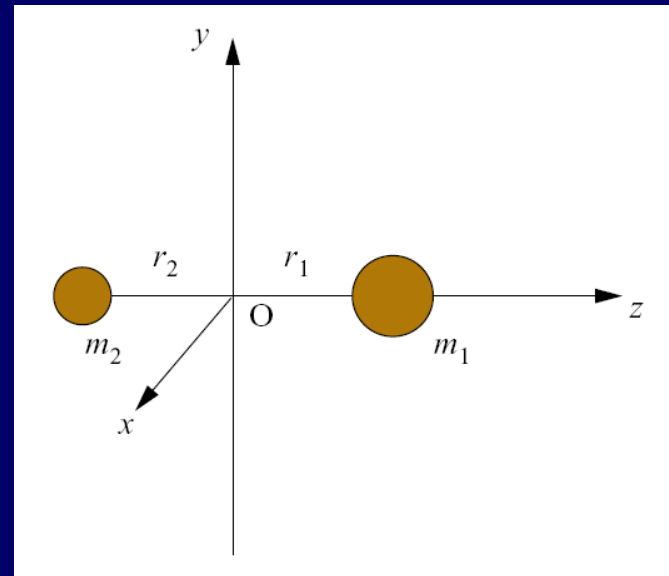
$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

image_url



Κατά την περιστροφική κίνηση, η θέση του κέντρου μάζας δε μεταβάλλεται. Επομένως:

Όλοι οι άξονες περιστροφής διέρχονται από το κέντρο μάζας του μορίου.



Για ένα διατομικό μόριο υπάρχουν τρεις **κύριοι** άξονες περιστροφής

Ενεργειακά επίπεδα

Από τη λύση της εξίσωσης του **Schrödinger** για περιστρεφόμενο σωματίδιο προκύπτει ότι η ενέργεια περιστροφής είναι κβαντωμένη.

Οι επιτρεπτές τιμές της ενέργειας, **E** , δίνονται από την εξίσωση:

$$E = J(J + 1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Στη μοριακή φασματοσκοπία, ο κβαντικός αριθμός περιστροφής συνήθως συμβολίζεται με **J** .

Η ενέργεια συνήθως εκφράζεται συναρτήσει της **σταθεράς περιστροφής**, **B** , του μορίου:

$$hcB = \frac{\hbar^2}{2I} \quad \text{δηλαδή} \quad B(\text{cm}^{-1}) = \frac{\hbar}{4\pi cI} = \frac{h}{8\pi^2 cI}$$

Αντικαθιστώντας, προκύπτει ότι: **$E = hcBJ(J + 1)$**

Ενεργειακά επίπεδα

Αν η ενέργεια E διαιρεθεί με hc , τα ενεργειακά επίπεδα περιστροφής εκφράζονται συναρτήσει του περιστροφικού όρου $F(J)$, ο οποίος έχει (όπως και η σταθερά περιστροφής B) διαστάσεις κυματαριθμού (cm^{-1}):

$$F(J) = BJ(J + 1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Κανόνας επιλογής:
(επιτρεπτές μεταπτώσεις)

$$\Delta J = \pm 1$$

Αντικαθιστώντας, προκύπτει ότι:

$$E = hcBJ(J + 1)$$

Κυματαριθμοί απορρόφησης

Αν η ενέργεια E διαιρεθεί με hc , τα ενεργειακά επίπεδα περιστροφής εκφράζονται συναρτήσει του περιστροφικού όρου $F(J)$, ο οποίος έχει (όπως και η σταθερά περιστροφής B) διαστάσεις κυματαριθμού (cm^{-1}):

$$F(J) = BJ(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Κανόνας επιλογής:
(επιτρεπτές μεταπτώσεις) $\Delta J = \pm 1$

Από την εφαρμογή του κανόνα επιλογής προκύπτει ότι οι κυματαριθμοί των επιτρεπτών μεταβάσεων απορρόφησης $J \leftarrow J - 1$, είναι:

$$\nu = F(J) - F(J - 1) = BJ(J + 1) - B(J - 1)J \Rightarrow \nu = 2BJ$$

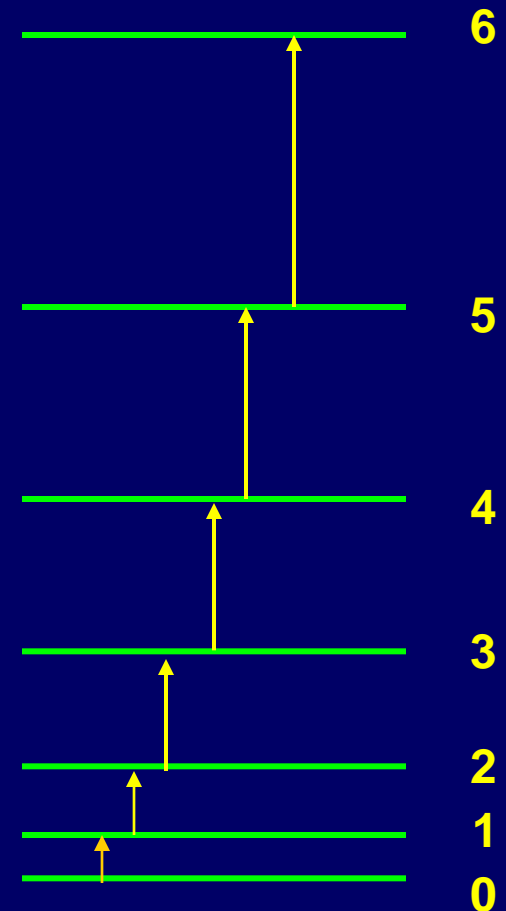
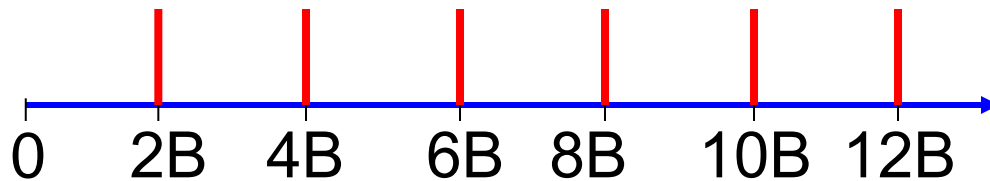
Επομένως, ο κυματαριθμός απορρόφησης για κάθε μια επιτρεπτή περιστροφική μετάπτωση είναι ακέραιο πολλαπλάσιο της ποσότητας $2B$.

Φάσμα περιστροφής

$$E = hcBJ(J + 1)$$

$$\nu = 2BJ$$

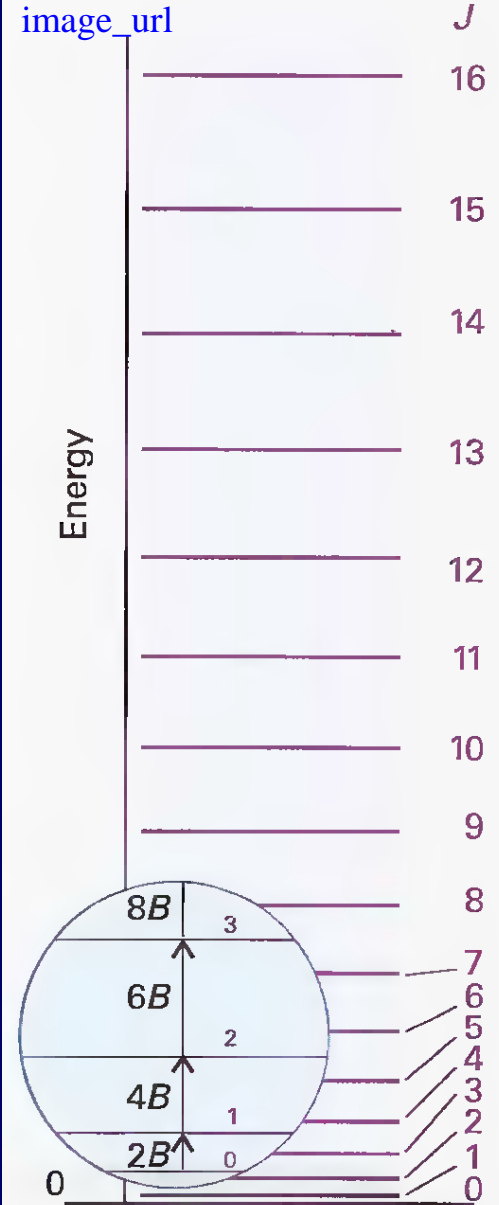
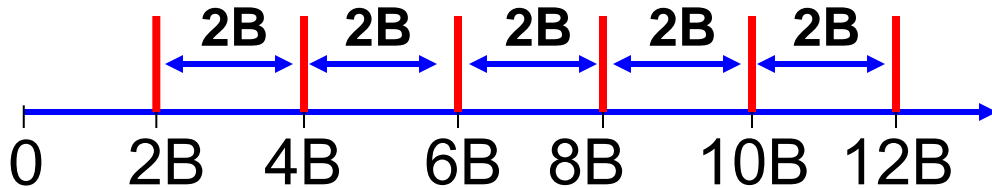
Στάθμη	Ενέργεια (J)	Μετάπτωση	ΔE (cm^{-1})
$J=0$	0	$J=1 \leftarrow J=0$	$2B$
$J=1$	$2hcB$	$J=2 \leftarrow J=1$	$4B$
$J=2$	$6hcB$	$J=3 \leftarrow J=2$	$6B$
$J=3$	$12hcB$	$J=4 \leftarrow J=3$	$8B$
$J=4$	$20hcB$	$J=5 \leftarrow J=4$	$10B$
$J=5$	$30hcB$	$J=6 \leftarrow J=5$	$12B$
$J=6$	$42hcB$		



Φάσμα περιστροφής

Η ενεργειακή διαφορά (απόσταση) μεταξύ δύο διαδοχικών κορυφών στο φάσμα περιστροφής είναι **σταθερή** και ίση με $\Delta E = 2B$ (cm^{-1}).

$J=0$	0	$J=1 \leftarrow J=0$	$2B$
$J=1$	$2hcB$	$J=2 \leftarrow J=1$	$4B$
$J=2$	$6hcB$	$J=3 \leftarrow J=2$	$6B$
$J=3$	$12hcB$	$J=4 \leftarrow J=3$	$8B$
$J=4$	$20hcB$	$J=5 \leftarrow J=4$	$10B$
$J=5$	$30hcB$	$J=6 \leftarrow J=5$	$12B$
$J=6$	$42hcB$		



Φάσμα περιστροφής

Η ενεργειακή διαφορά (απόσταση) μεταξύ δύο διαδοχικών κορυφών στο φάσμα περιστροφής είναι **σταθερή** και ίση με $\Delta E = 2B$ (cm^{-1}).

Η **θέση** και η **απόσταση** των κορυφών στο φάσμα καθορίζονται από τη σταθερά περιστροφής:

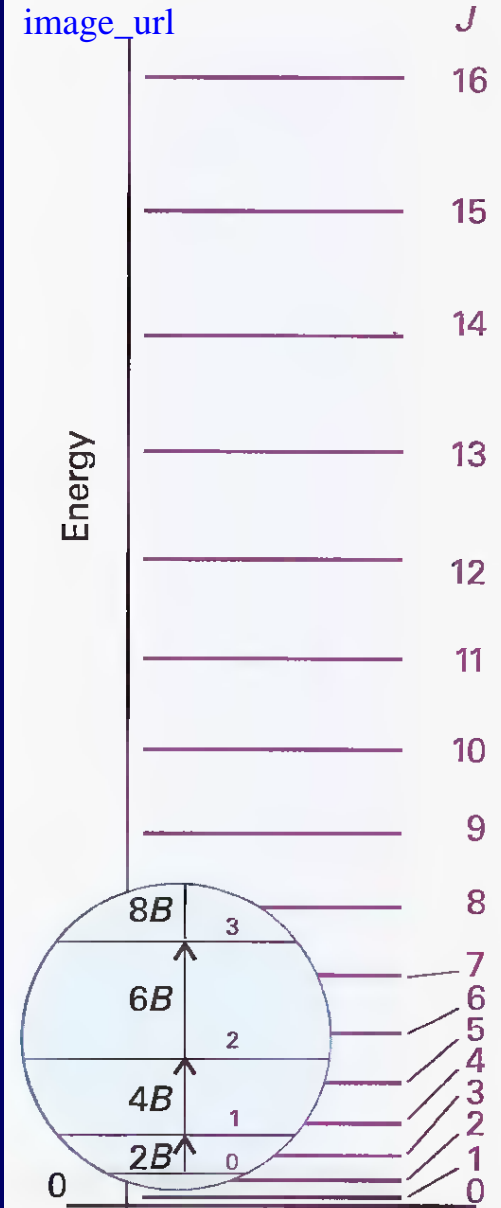
$$\nu = 2BJ$$

Η **σταθερά περιστροφής** μπορεί να υπολογιστεί από τα φασματικά δεδομένα.

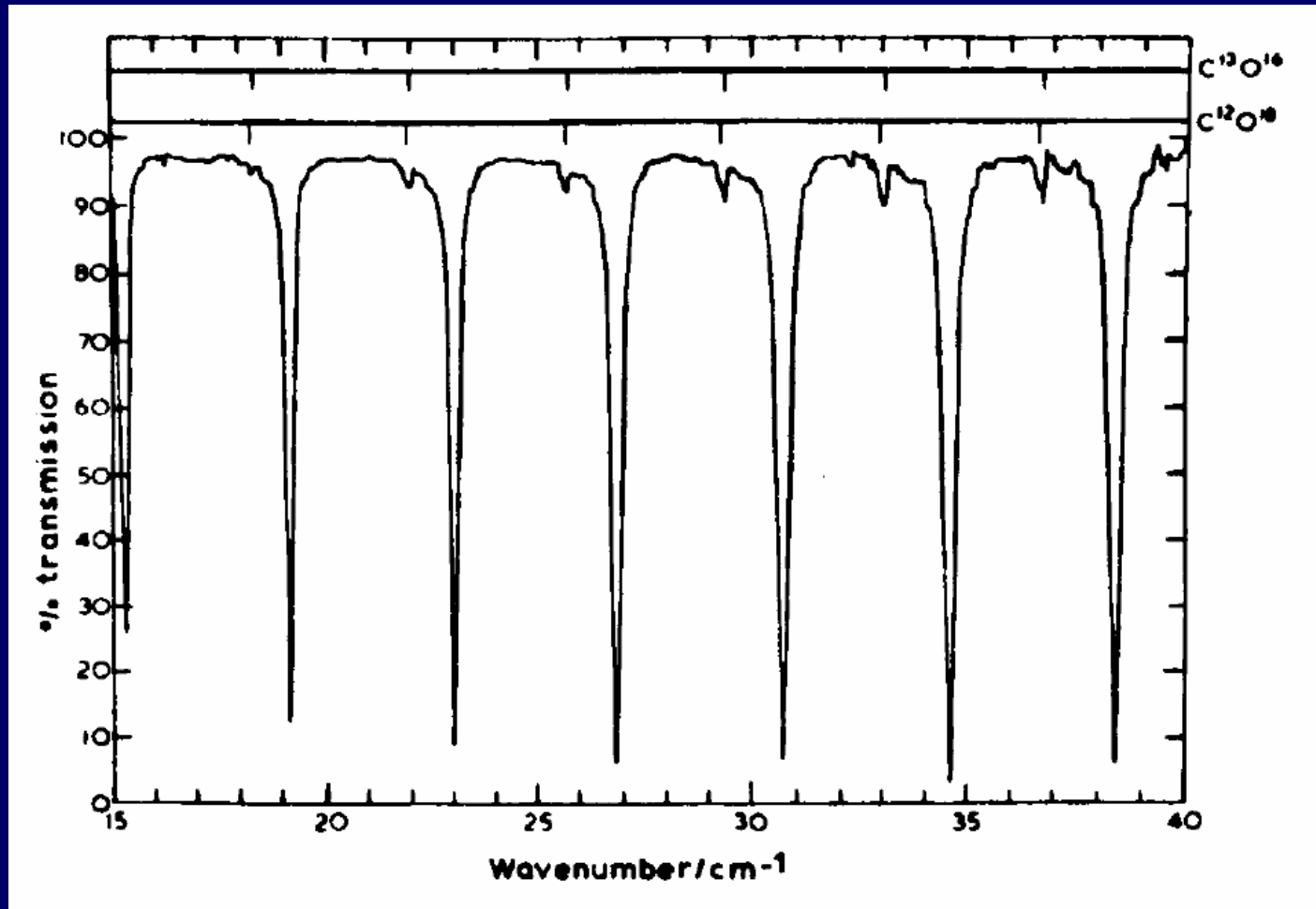
Η σταθερά περιστροφής δίνεται συνήθως σε cm^{-1} αλλά μπορεί να εκφραστεί και σε μονάδες συχνότητας (**Hz**).

Υπενθυμίζεται η σχέση μεταξύ συχνότητας και κυματαριθμού:

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



Το φάσμα περιστροφής του CO



Το φάσμα περιστροφής του CO, στο οποίο φαίνονται οι μεταπτώσεις $J=4 \leftarrow 3$ (15,38 cm⁻¹) έως $J=10 \leftarrow 9$ (38,41 cm⁻¹) [J. Infrared Phys. 14 (1974) 277]

Προσδιορισμός μήκους δεσμού

Η φασματοσκοπία μικροκυμάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του **μήκους δεσμού** ενός μορίου.

Για διατομικά μόρια, η διαδικασία συνοψίζεται στα εξής βήματα:

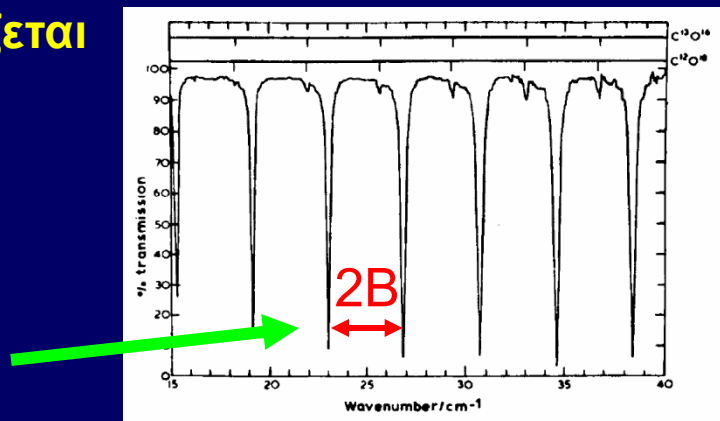
1. Λήψη του φάσματος περιστροφής του μορίου

2. Προσδιορισμός της σταθεράς B από το φάσμα

3. Υπολογισμός της ροπής αδράνειας, I

4. Υπολογισμός της ανηγμένης μάζας του μορίου, μ

5. Υπολογισμός του μήκους του δεσμού, r



$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

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

$$I = \mu r^2$$

Σύνοψη - Μορφή περιστροφικών φασμάτων

Εφαρμογή των κανόνων επιλογής στα ενεργειακά επίπεδα ενός άκαμπτου στροφέα δείχνει ότι οι κυματαριθμοί των επιτρεπτών μεταβάσεων απορρόφησης, $J+1 \leftarrow J$, είναι:

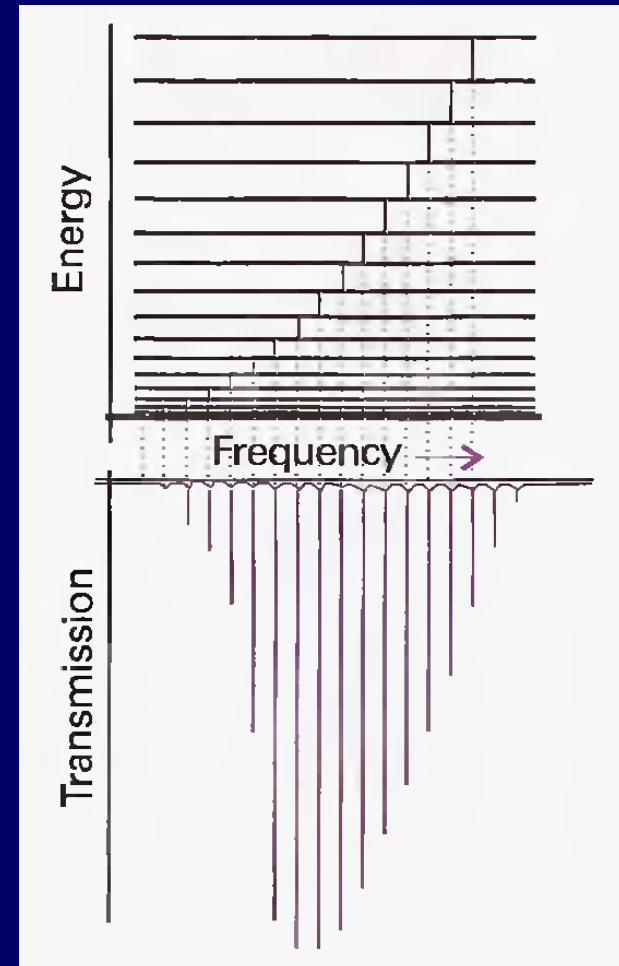
$$\nu = 2B(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Το φάσμα αποτελείται από μια ακολουθία γραμμών με κυματαριθμούς $2B, 4B, 6B, \dots$ και, επομένως, απόσταση $2B$ μεταξύ τους.

Το επίπεδο με τον μέγιστο πληθυσμό σε γραμμικό μόριο αντιστοιχεί σε J ίσο με

$$J_{\max} = \left(\frac{kT}{2hcB} \right)^{1/2} - \frac{1}{2}$$

Η τιμή του J που αντιστοιχεί στην πιο έντονη γραμμή δεν είναι αυτή του J_{\max} , γιατί η παρατηρούμενη απορρόφηση περιλαμβάνει την εξαναγκασμένη εκπομπή.



Εφαρμογές της φασματοσκοπίας περιστροφής

1. **Ποιοτική ανάλυση.** Από το φάσμα περιστροφής μπορεί να ταυτοποιηθεί μια ουσία σε ένα δείγμα.
2. **Ποσοτική ανάλυση.** Η ένταση των κορυφών στο φάσμα είναι απ'ευθείας ανάλογη με τη συγκέντρωση της ουσίας στο δείγμα.

Με τη φασματοσκοπία μικροκυμάτων

- * δεν είναι δυνατή η ανίχνευση χαρακτηριστικών ομάδων σε ένα δείγμα
- * μπορεί να ανιχνευθεί η παρουσία ισοτόπων

Μια σημαντική εφαρμογή της φασματοσκοπίας μικροκυμάτων είναι η ανίχνευση και ανάλυση χημικών ουσιών στο διάστημα.

Με τον τρόπο αυτό έχουν ανιχνευθεί περισσότερα από 80 διατομικά και πολυατομικά μόρια στους γαλαξίες και το διαστρικό χώρο.

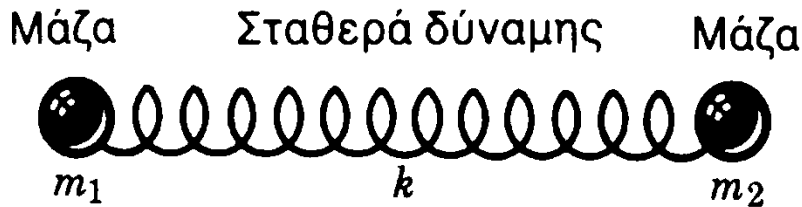
Μοριακά Φάσματα

Φάσματα δόνησης
διατομικών μορίων

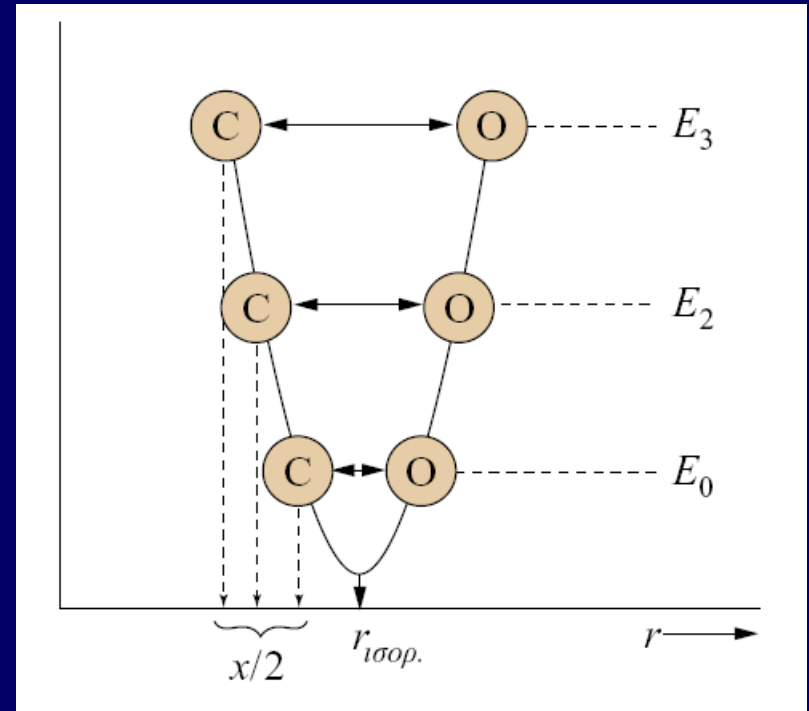
Ο αρμονικός ταλαντωτής

Η κλασική συχνότητα, ν , με την οποία δονείται ο αρμονικός ταλαντωτής στην κατάσταση ισορροπίας είναι συνάρτηση της σταθεράς δύναμης του δεσμού, k , και της ανηγμένης μάζας, μ , του συστήματος.

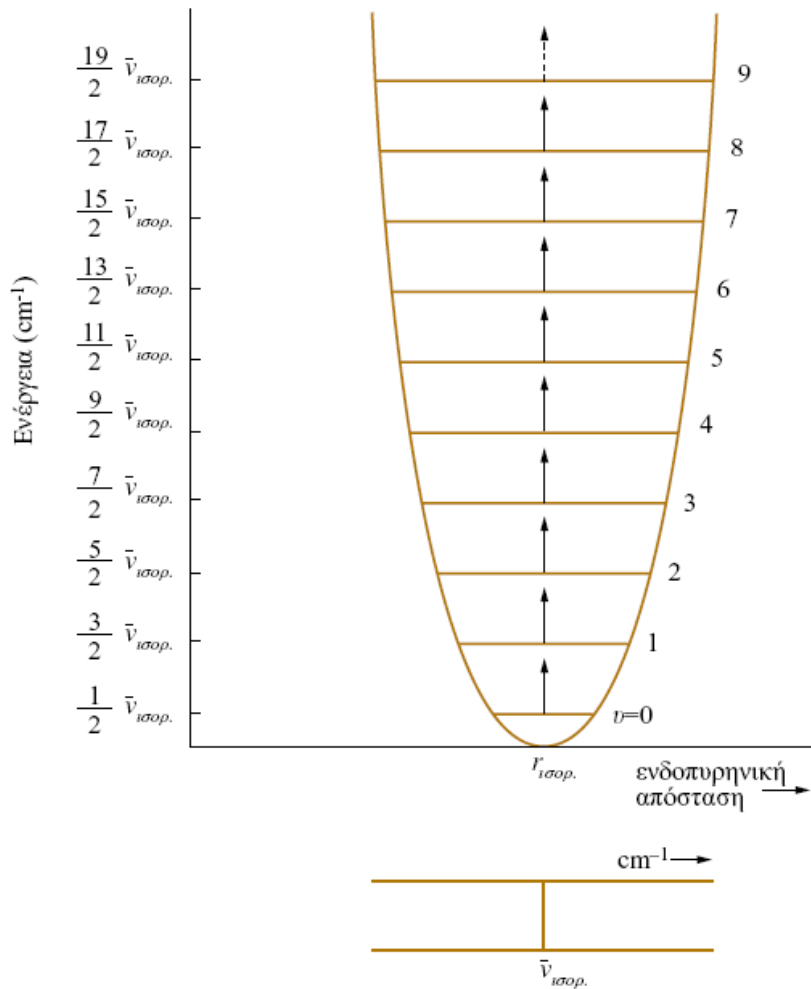
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Hz})$$



$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{cm}^{-1})$$



Κανόνες επιλογής και φάσματα υπερύθρου



Η ενέργεια ενός αρμονικού ταλαντωτή είναι κβαντωμένη:

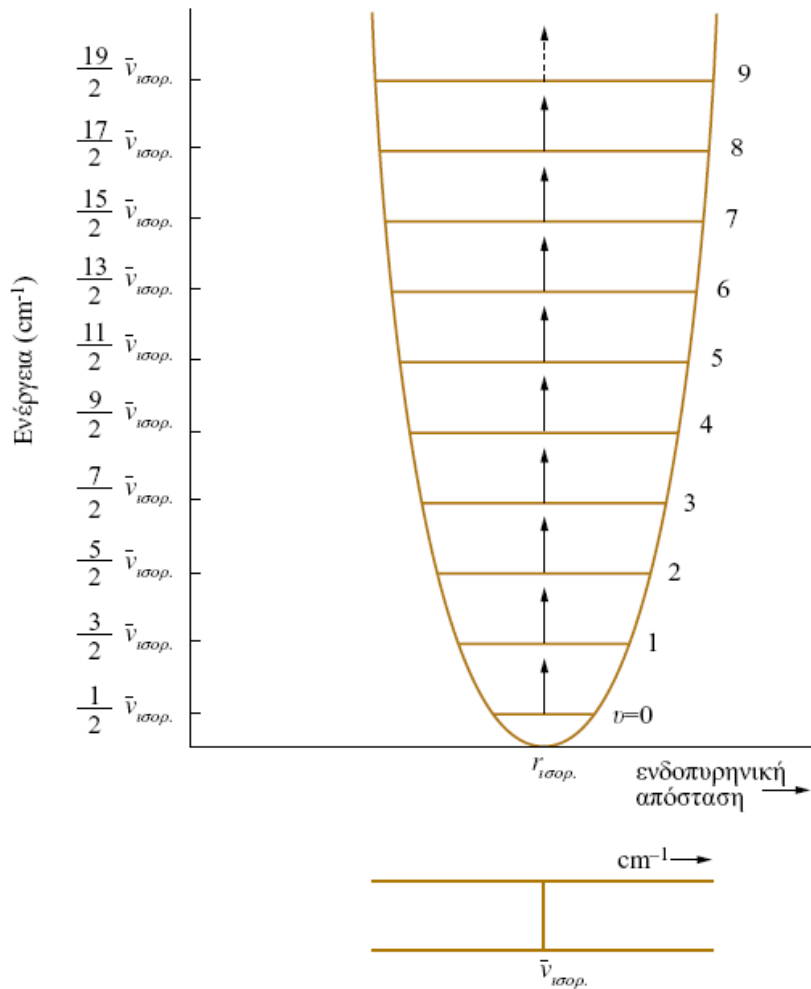
$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_{\text{ισορ.}} \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

Οι ενεργειακές στάθμες δόνησης ισαπέχουν:

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = h\nu_{\text{ισορ.}}$$

Δονητικές στάθμες και επιτρεπτές μεταπτώσεις αρμονικού ταλαντωτή

Κανόνες επιλογής και φάσματα υπερύθρου



Ο ειδικός κανόνας επιλογής της φασματοσκοπίας υπερύθρου είναι:

$$\Delta v = \pm 1$$

Ερώτημα:

Πόσες κορυφές απορρόφησης θα παρατηρήσουμε στο φάσμα ενός διατομικού μορίου (θεωρώντας αρμονικό ταλαντωτή);

Μία (!)

Δονητικές στάθμες και επιτρεπτές μεταπτώσεις αρμονικού ταλαντωτή

Κανόνες επιλογής και φάσματα υπερύθρου

Ερώτημα: Παρουσιάζουν όλα τα διατομικά μόρια φάσμα δόνησης υπερύθρου;

ΟΧΙ!! Υπάρχουν διατομικά μόρια, τα οποία δεν παρουσιάζουν φάσματα υπερύθρου (**ανενεργά στο υπέρυθρο**).

Γενικός κανόνας επιλογής

Ένα διατομικό μόριο αλληλεπιδρά και απορροφά ενέργεια υπερύθρου μόνο όταν **μεταβάλλεται** περιοδικά η ηλεκτρική διπολική ροπή του μορίου κατά τη δόνηση.

Απορρόφηση πραγματοποιείται όταν η συχνότητα της ακτινοβολίας είναι ίση με τη **συχνότητα μεταβολής της διπολικής ροπής** του μορίου.

Αναρμονικότητα

Το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή περιγράφει ικανοποιητικά τα φάσματα υπερύθρου των διατομικών μορίων.

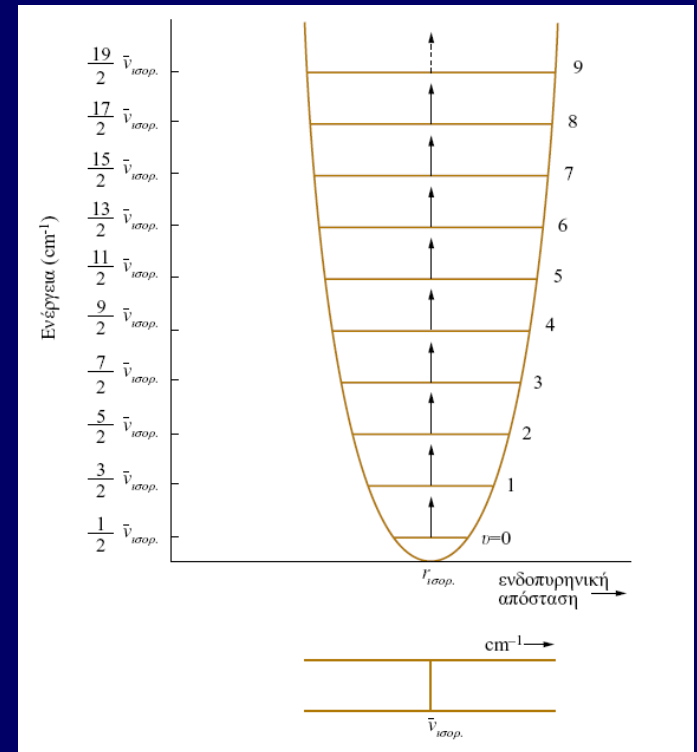
Δε μπορεί όμως να εξηγήσει δύο σημαντικές πειραματικές παρατηρήσεις:

1. Τα διατομικά μόρια **διασπώνται**, όταν απορροφήσουν ενέργεια μεγαλύτερη από μια ορισμένη τιμή.

2. Στα φάσματα υπερύθρου διατομικών μορίων εμφανίζονται **περισσότερες** από μια κορυφές.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Τα πραγματικά μόρια χαρακτηρίζονται από αναρμονικότητα.



Δονητικές στάθμες και επιτρεπτές μεταπτώσεις αρμονικού ταλαντωτή

Αναρμονικότητα

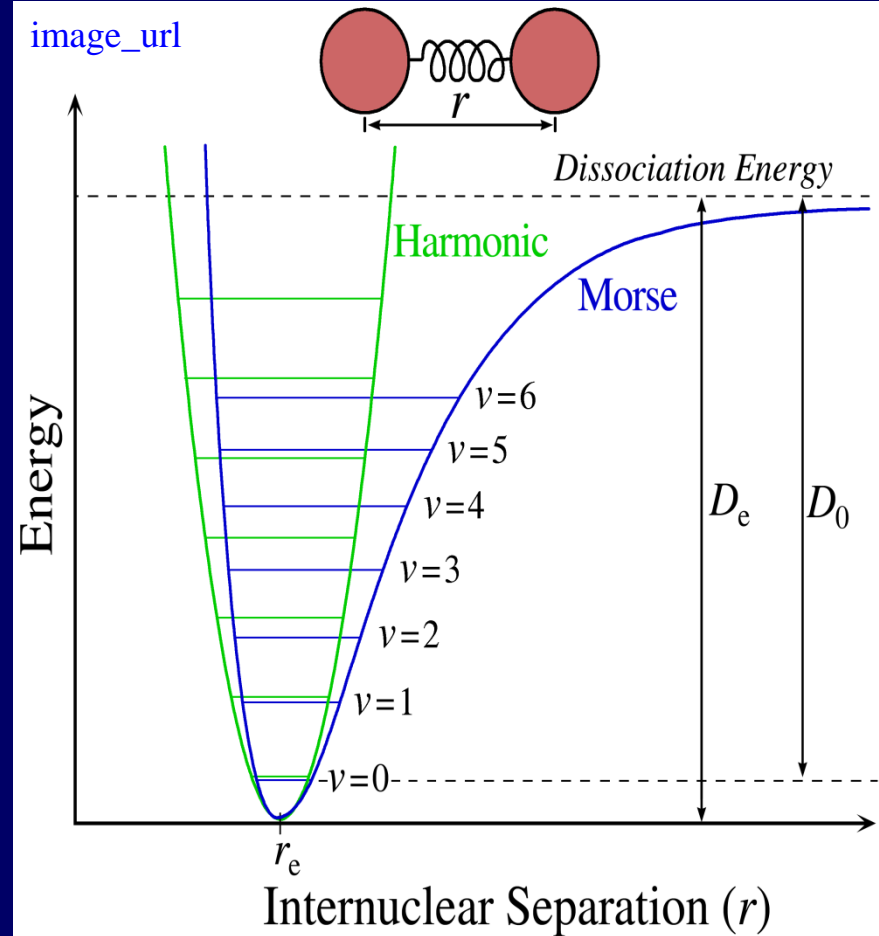
Η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας ως προς το μήκος του δεσμού ενός **πραγματικού** διατομικού μορίου που εκτελεί αναρμονική ταλάντωση περιγράφεται από την **δυναμική καμπύλη του Morse**.

Η παραβολική καμπύλη του αρμονικού ταλαντωτή και η καμπύλη του Morse συμπίπτουν **μόνο** στην περιοχή των μικρών κβαντικών αριθμών ($v=0$ ή το πολύ $v=1$).

Στην περιοχή αυτή, τα διατομικά μόρια (κυρίως τα ελαφρά) συμπεριφέρονται με πολύ καλή προσέγγιση σύμφωνα με το μοντέλο του απλού αρμονικού ταλαντωτή.

Για $v > 1$, η οποιαδήποτε ομοιότητα παύει να υφίσταται.

image_url



Καμπύλη δυναμικής ενέργειας του Morse για πραγματικό διατομικό μόριο

Αναρμονικότητα και διάσπαση μορίων

Για **μεγάλες μετατοπίσεις**, η καμπύλη του Morse φαρδαίνει και καταλήγει σε πλάτο.

Η ενέργεια στο σημείο αυτό σχετίζεται με την **διάσπαση** των μορίων.

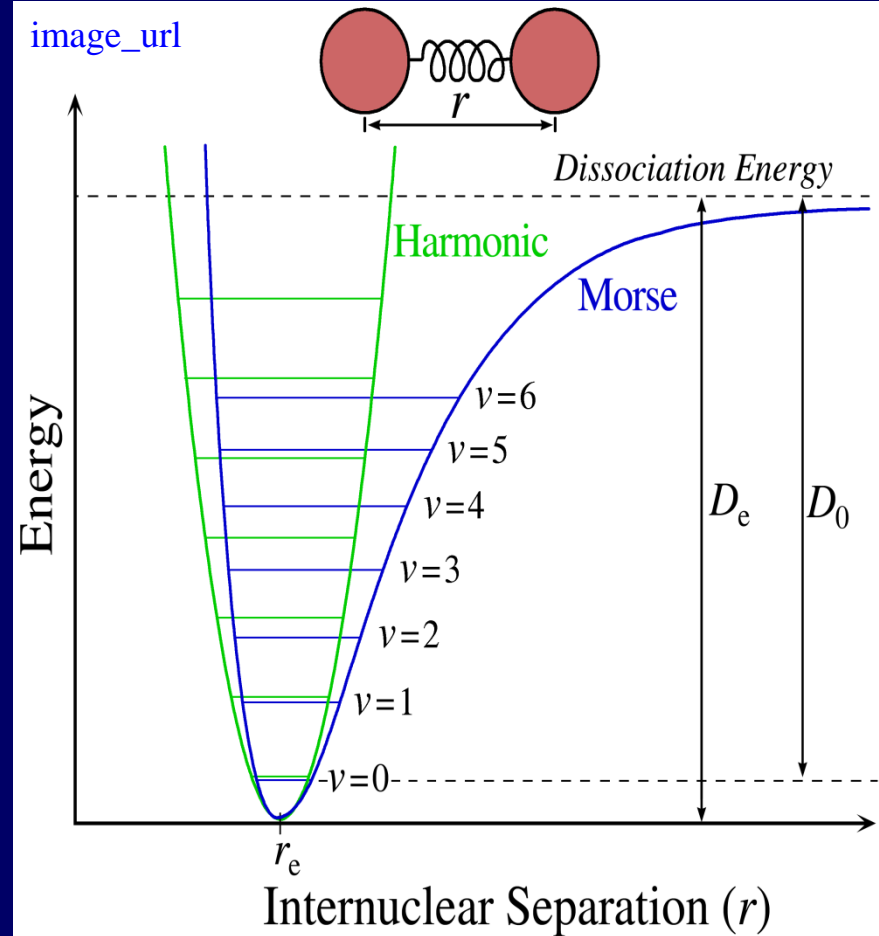
Μόρια τα οποία απορροφούν ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από την ενέργεια διάσπασης, $D_{ισορ.}$, διασπώνται.

Η ενέργεια διάσπασης ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) μετράται πειραματικά:

(α) με **φασματοσκοπία υπερώθρου** ή

(β) με **θερμοχημικές μεθόδους**

image_url



Καμπύλη δυναμικής ενέργειας του Morse για πραγματικό διατομικό μόριο

Αναρμονικότητα και διάσπαση μορίων

Η **φασματοσκοπική** μέθοδος μετρά την ενέργεια, D_0 , από το χείλος της καμπύλης μέχρι τη μηδενική στάθμη, ενώ η **θερμοχημεία** μετρά την ενέργεια $D_{ισορ}$.

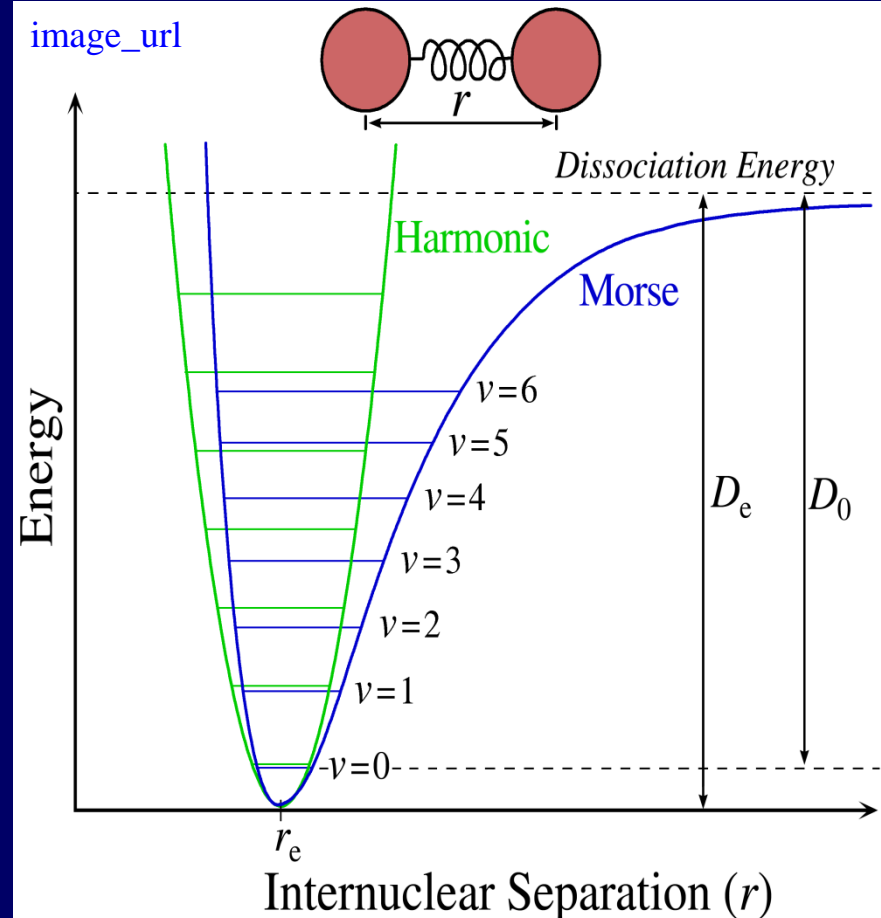
Η φασματοσκοπική ενέργεια διάσπασης συνδέεται με τη θερμοχημική ενέργεια διάσπασης με την σχέση:

$$D_0 = D_{ισορ} - \frac{1}{2} h\nu_{ισορ}.$$

Η ύπαρξη αναρμονικότητας επηρεάζει την **ενεργειακή διαφορά** μεταξύ των διαδοχικών σταθμών δόνησης.

Οι στάθμες δεν ισαπέχουν αλλά **συγκλίνουν** με αύξηση του κβαντικού αριθμού v .

image_url

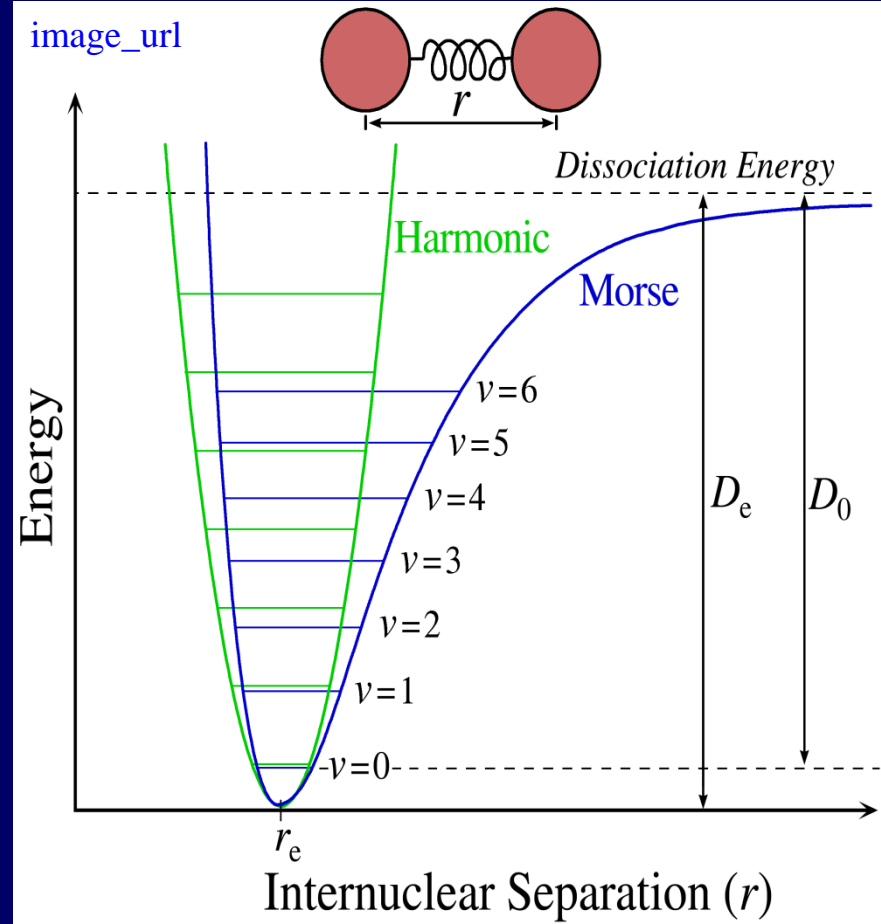


Αναρμονικότητα και διάσπαση μορίων

Για πολύ μεγάλους κβαντικούς αριθμούς (κοντά στο χείλος), οι στάθμες δόνησης είναι τόσο κοντά η μία στην άλλη, ώστε να αποτελούν σε καλή προσέγγιση μια **συνέχεια** χωρίς κενά μεταξύ τους.

Στην περιοχή αυτή το μόριο είναι σχεδόν έτοιμο να διασπαστεί στα άτομα που το συνιστούν και το φάσμα του χάνει τις λεπτομέρειες.

Η αναρμονικότητα προσεγγίζεται με την εισαγωγή μιας εμπειρικής μαθηματικής συνάρτησης, η οποία περιγράφει τη **δυναμική καμπύλη του Morse**.



Αναρμονικότητα και διάσπαση μορίων

Η νέα παράμετρος $\chi_{ισορ.}$ ονομάζεται **σταθερά αναρμονικότητας**, είναι θετική και μικρή σε μέγεθος ($\chi_{ισορ.} \sim 0,01$).

Από την επίλυση της εξίσωσης του Schrodinger:

Ενέργεια:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_{ισορ.} \left[1 - \chi_{ισορ.} \left(v + \frac{1}{2} \right) \right]$$

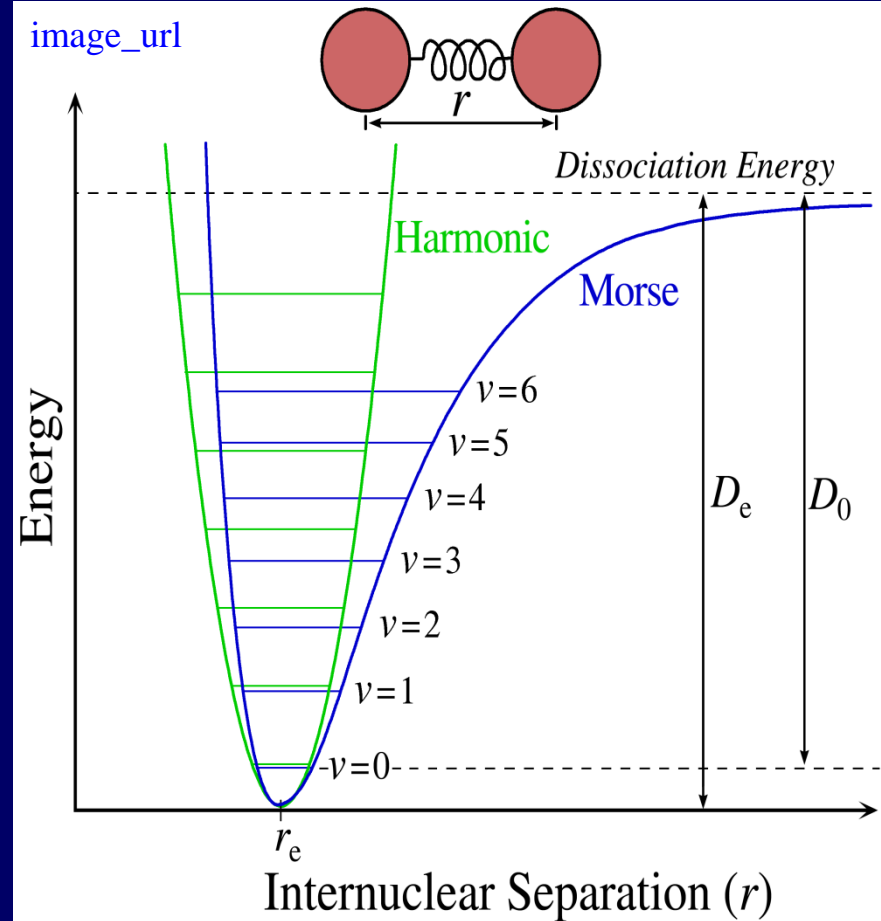
Συχνότητα:

$$\nu_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \nu_{ισορ.} \left[1 - \chi_{ισορ.} \left(v + \frac{1}{2} \right) \right]$$

Κανόνας επιλογής:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

image_url



Αναρμονικότητα και διάσπαση μορίων

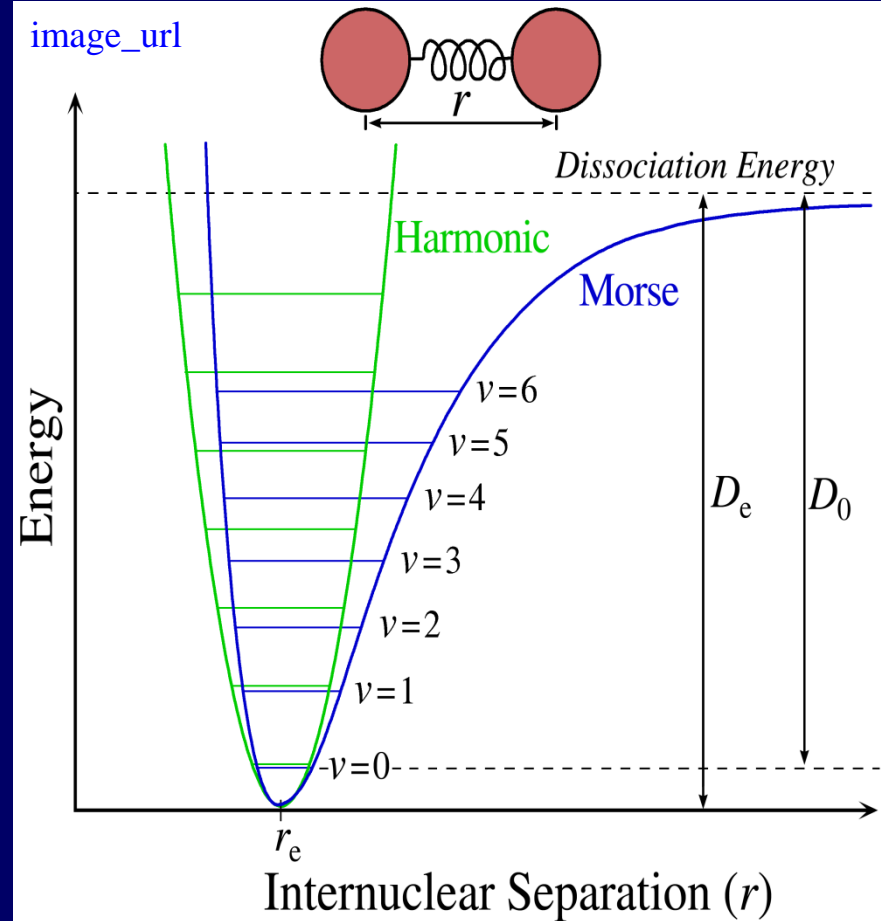
Ο κανόνας επιλογής για τον αναρμονικό ταλαντωτή επιτρέπει μεταπτώσεις με $\Delta v > 1$.

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Οι συχνότητες δόνησης που αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις με $\Delta v > \pm 1$ ονομάζονται **αρμονικές**.

Οι αρμονικές δονήσεις έχουν **μικρότερη πιθανότητα** να συμβούν και για το λόγο αυτό εμφανίζονται συνήθως πιο ασθενείς από τις θεμελιώδεις στο φάσμα υπέρυθρου.

Σε θερμοκρασία δωματίου, ο πληθυσμός των μορίων στη στάθμη με $v=1$ είναι πολύ μικρός (**$\sim 1\%$**) σε σχέση με τον πληθυσμό στη στάθμη $v=0$.



Λεπτή υφή φάσματος υπερύθρου

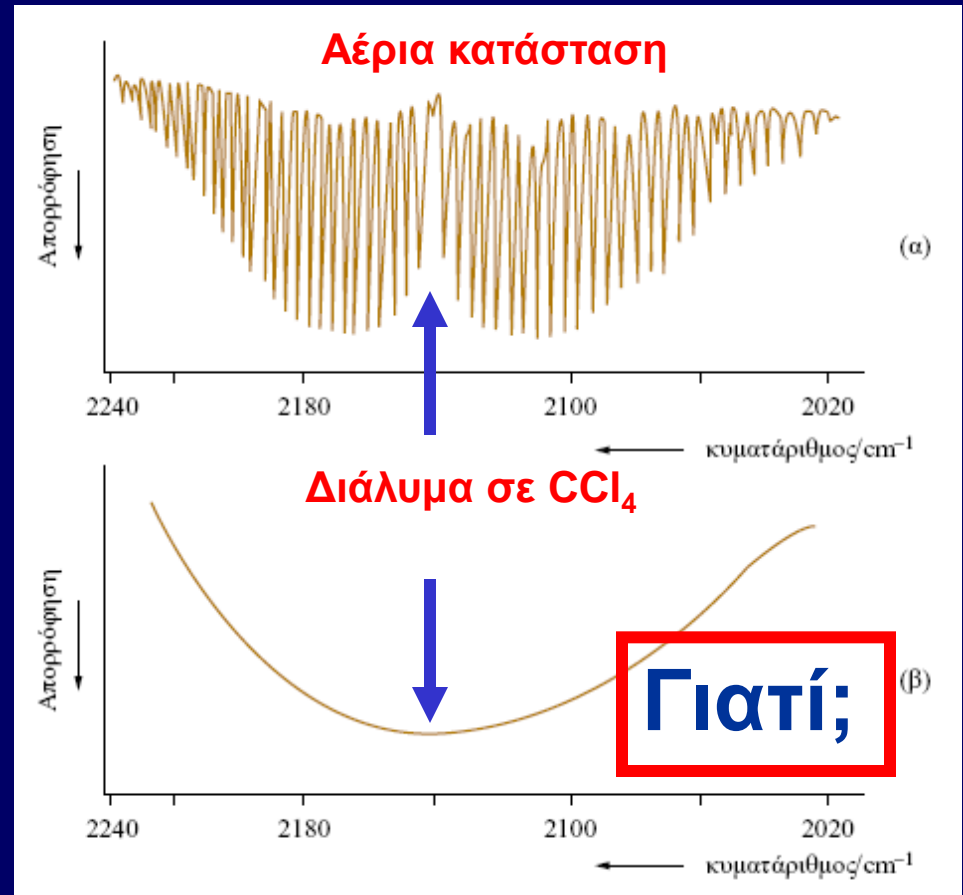
Η εμφάνιση λεπτομερειών στο φάσμα υπερύθρου ενός μορίου (π.χ. CO) εξαρτάται από την κατάσταση στην οποία βρίσκεται (π.χ. αέριο ή σε διάλυμα).

Στα φάσματα του σχήματος, φαίνεται η θεμελιώδης δόνηση του CO:



Το φάσμα που ελήφθη από διάλυμα χαρακτηρίζεται από **μια ευρεία κορυφή**.

Αντίθετα, το φάσμα που λαμβάνεται στην αέρια κατάσταση, αποτελείται από **μια σειρά γραμμών** απορρόφησης σε πολύ μικρή απόσταση η μια από την άλλη.



Φάσματα υπερύθρου του CO

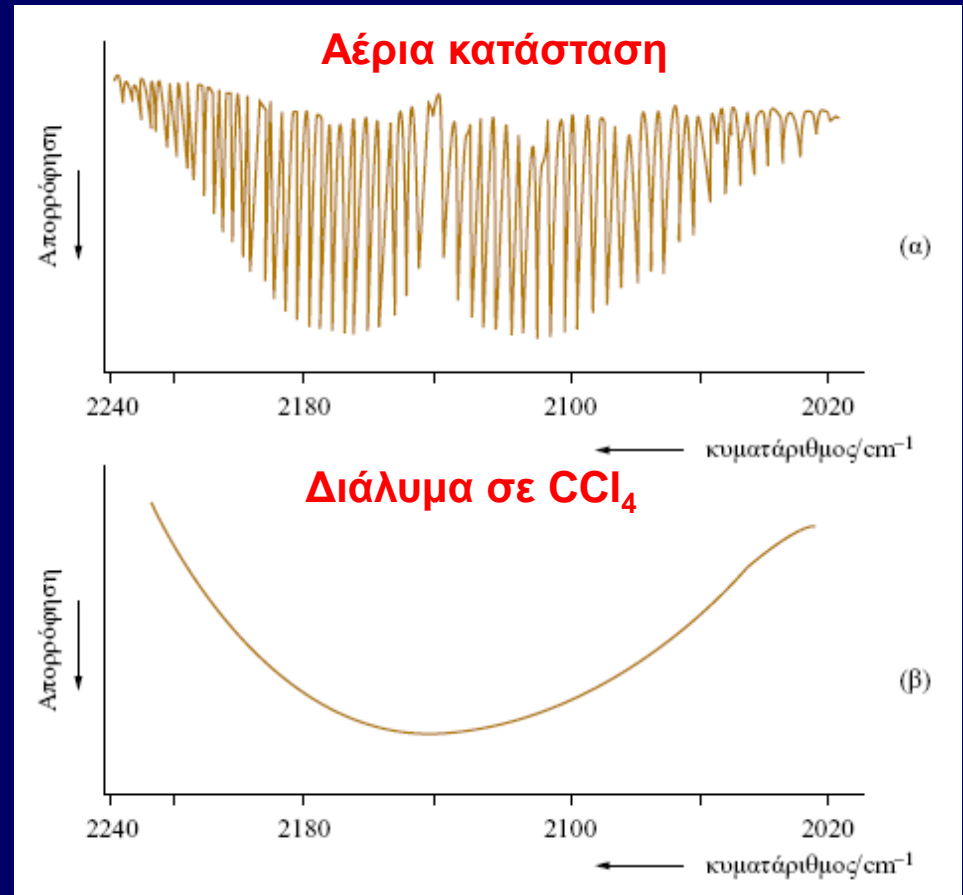
Λεπτή υφή φάσματος υπερύθρου

Προφανώς, η σειρά κορυφών στο πάνω φάσμα οφείλεται σε μια σειρά μεταπτώσεων μεταξύ σταθμών με **μικρότερη** ενεργειακή διαφορά από εκείνη μεταξύ των δονητικών σταθμών.

Τέτοιες στάθμες δεν μπορεί να είναι άλλες από τις **στάθμες περιστροφής**.

Καθώς το μόριο του CO διεγείρεται από ακτινοβολία υπερύθρου, μπορεί να μεταβάλλει **ταυτόχρονα** την περιστροφική του ενεργειακή κατάσταση.

Η σειρά των κορυφών που προκύπτει με τον τρόπο αυτό ονομάζεται **λεπτή υφή** του φάσματος υπερύθρου.



Φάσματα υπερύθρου του CO

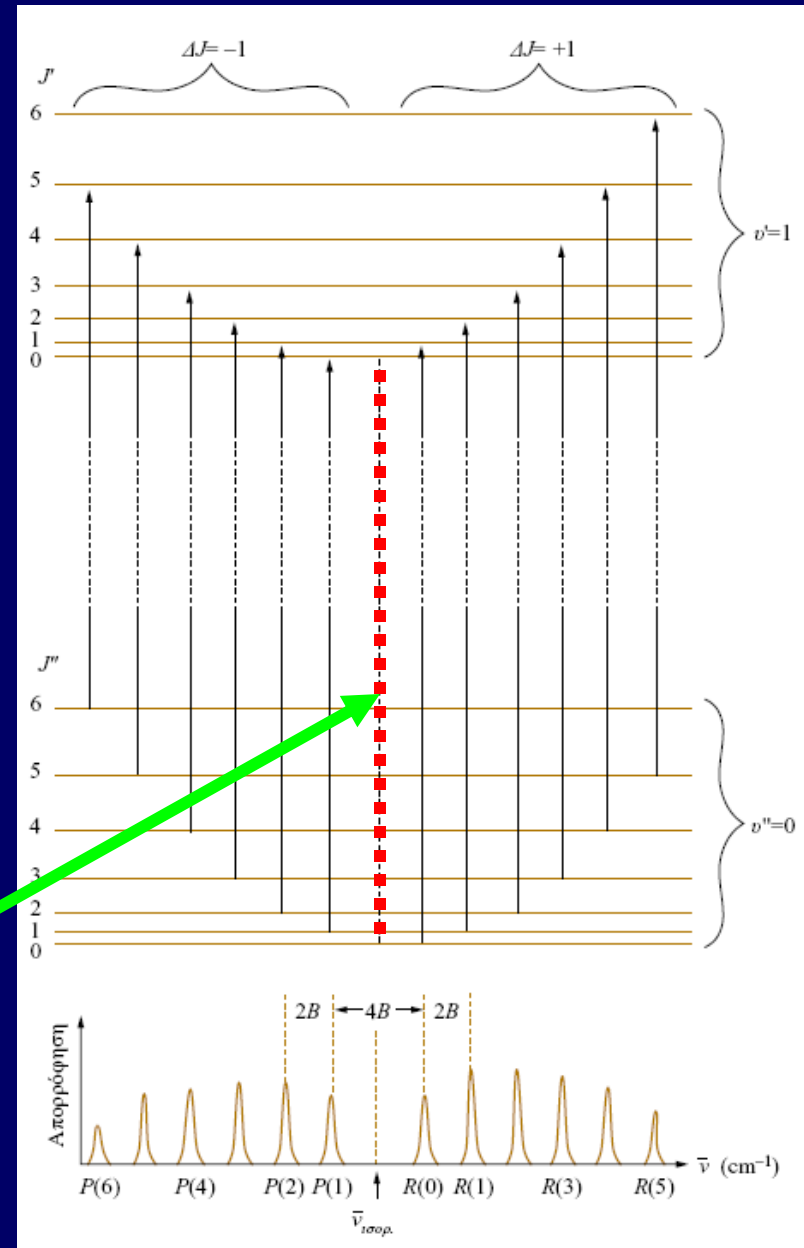
Λεπτή υφή φάσματος υπερύθρου

Στο σχήμα παρουσιάζονται οι μεταπτώσεις μεταξύ σταθμών περιστροφής της θεμελιώδους και της πρώτης διεγερμένης δονητικής στάθμης διατομικού μορίου.

Η μετάπτωση από τη θεμελιώδη δονητική στάθμη $v''=0$ στην πρώτη διεγερμένη στάθμη $v'=1$ συνοδεύεται από μετάπτωση μεταξύ περιστροφικών σταθμών. Οι τελευταίες καθορίζονται από τον κανόνα επιλογής

$$\Delta J = \pm 1$$

Η μετάπτωση από τη στάθμη $J''=0$ στη στάθμη $J'=0$ δεν είναι επιτρεπτή, εφόσον δεν υπακούει στον παραπάνω κανόνα επιλογής.



Λεπτή υφή φάσματος υπερύθρου

Οι μεταπτώσεις που συνοδεύονται από μεταβολή του κβαντικού αριθμού περιστροφής κατά

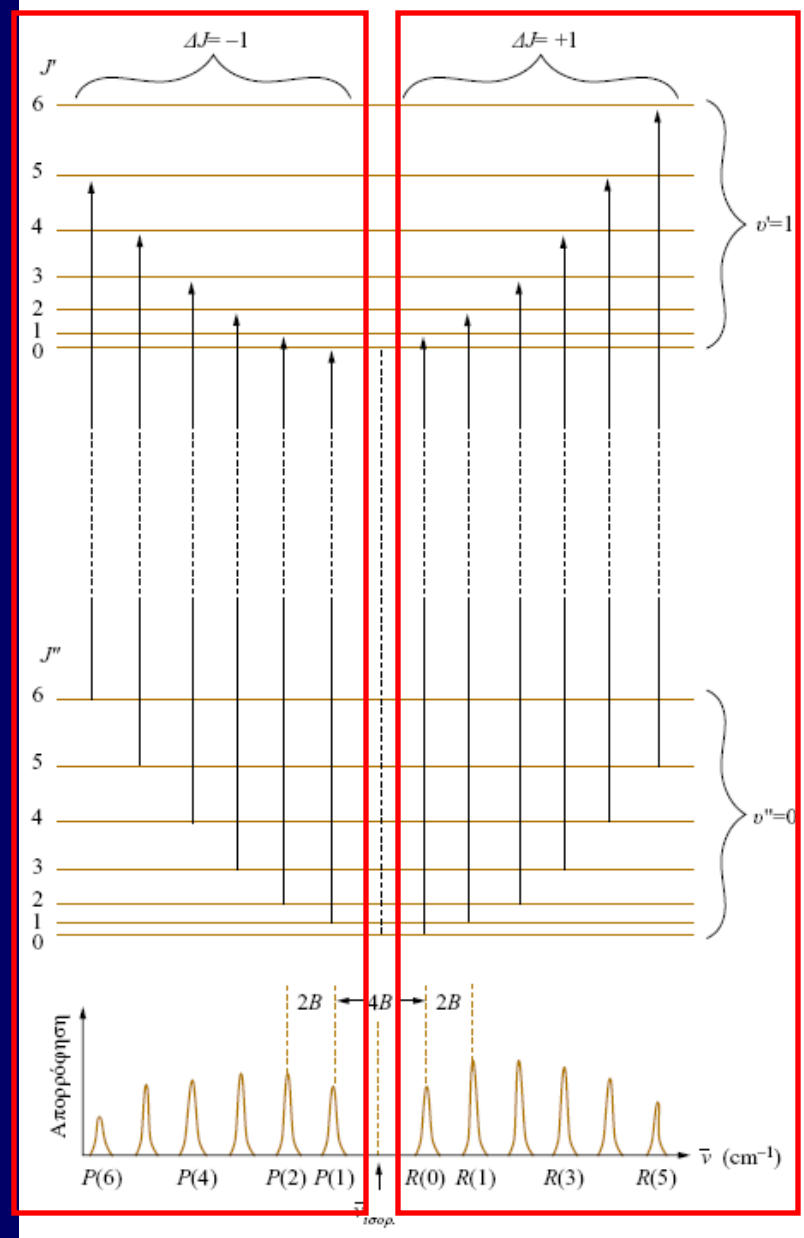
$$\Delta J = -1$$

είναι επιτρεπτές και οδηγούν στην εμφάνιση κορυφών με ενέργεια μικρότερη από αυτή της δονητικής μετάπτωσης.

Οι μεταπτώσεις που συνοδεύονται από μεταβολή του κβαντικού αριθμού περιστροφής κατά

$$\Delta J = +1$$

οδηγούν στην εμφάνιση κορυφών με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή της δονητικής μετάπτωσης.



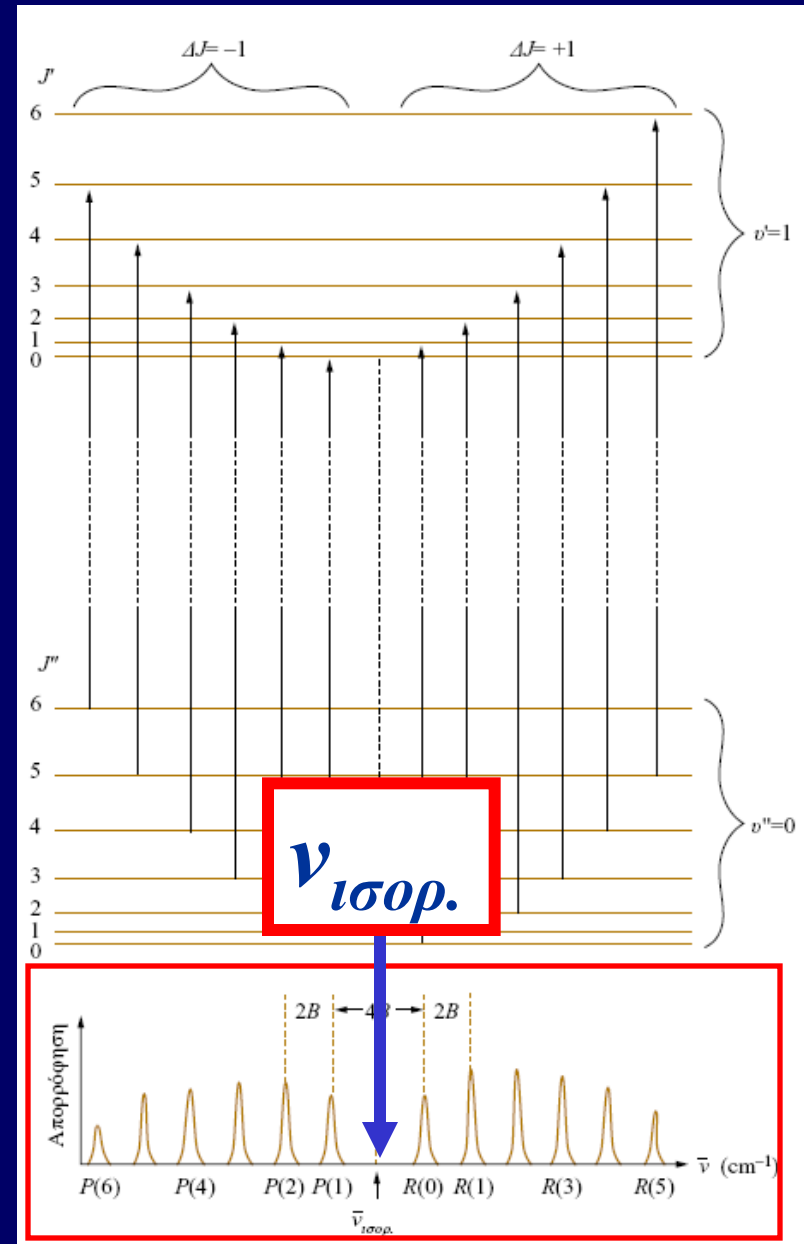
Λεπτή υφή φάσματος υπερύθρου

Τελικό αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση **δύο σειρών** κορυφών, οι οποίες είναι **συμμετρικές** ως προς το κέντρο του φάσματος.

Το κέντρο του φάσματος ονομάζεται **αρχή της ζώνης της θεμελιώδους μετάπτωσης** και αντιστοιχεί στην κλασική συχνότητα δόνησης ισορροπίας, $\nu_{ισορ.}$

Στη συχνότητα αυτή δεν εμφανίζεται κορυφή απορρόφησης επειδή η μετάπτωση $J' = 0 \leftarrow J'' = 0$ είναι απαγορευμένη στα διατομικά μόρια.

Το φάσμα που προκύπτει ονομάζεται **φάσμα δόνησης - περιστροφής**.



Λεπτή υφή φάσματος υπερύθρου

Το φάσμα δόνησης - περιστροφής αποτελείται από δύο κλάδους:

Τον κλάδο **R** (R-branch), και

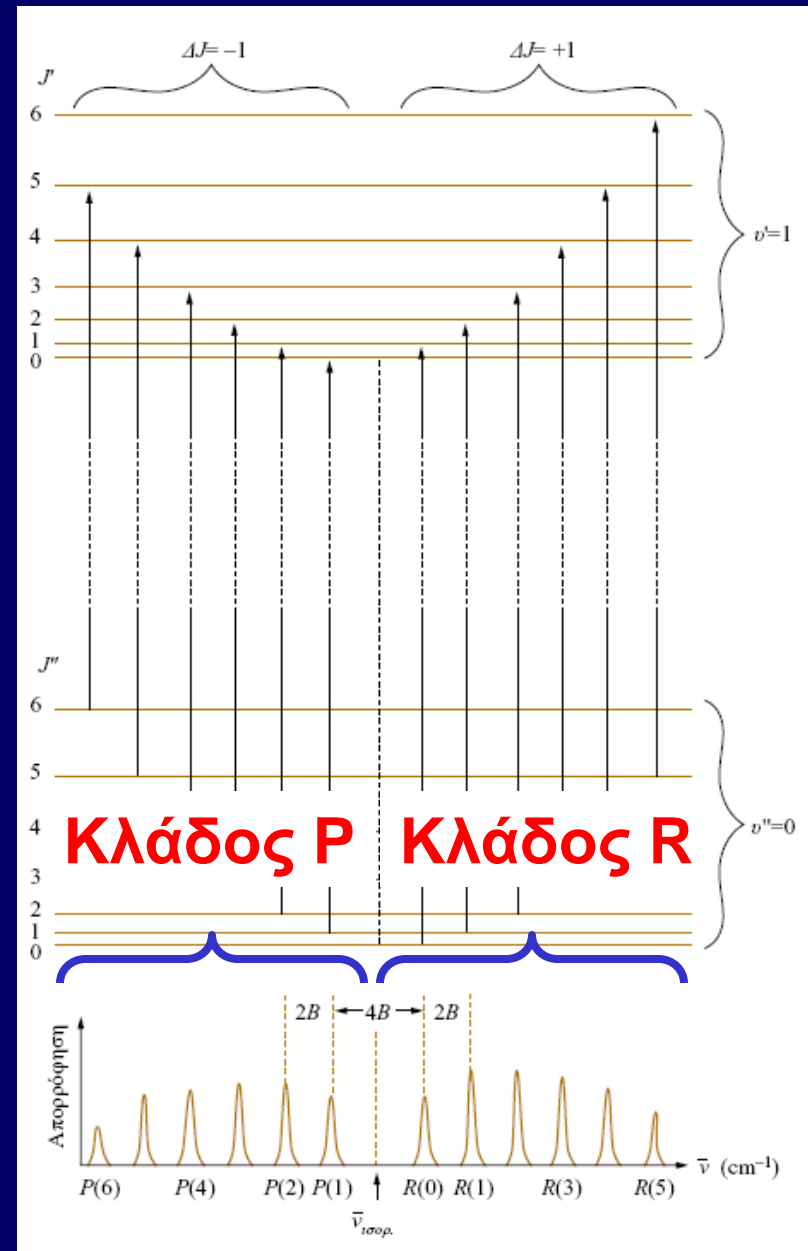
Τον κλάδο **P** (P-branch)

Κλαδος R: $\bar{\nu}_R = \bar{\nu}_{ισορ.} + 2B(J''+1)$

Όταν $\Delta J = J' - J'' = +1$, $J'' = 0, 1, 2, 3, \dots$

Κλαδος P: $\bar{\nu}_P = \bar{\nu}_{ισορ.} - 2BJ''$

Όταν $\Delta J = J' - J'' = -1$, $J'' = 1, 2, 3, \dots$



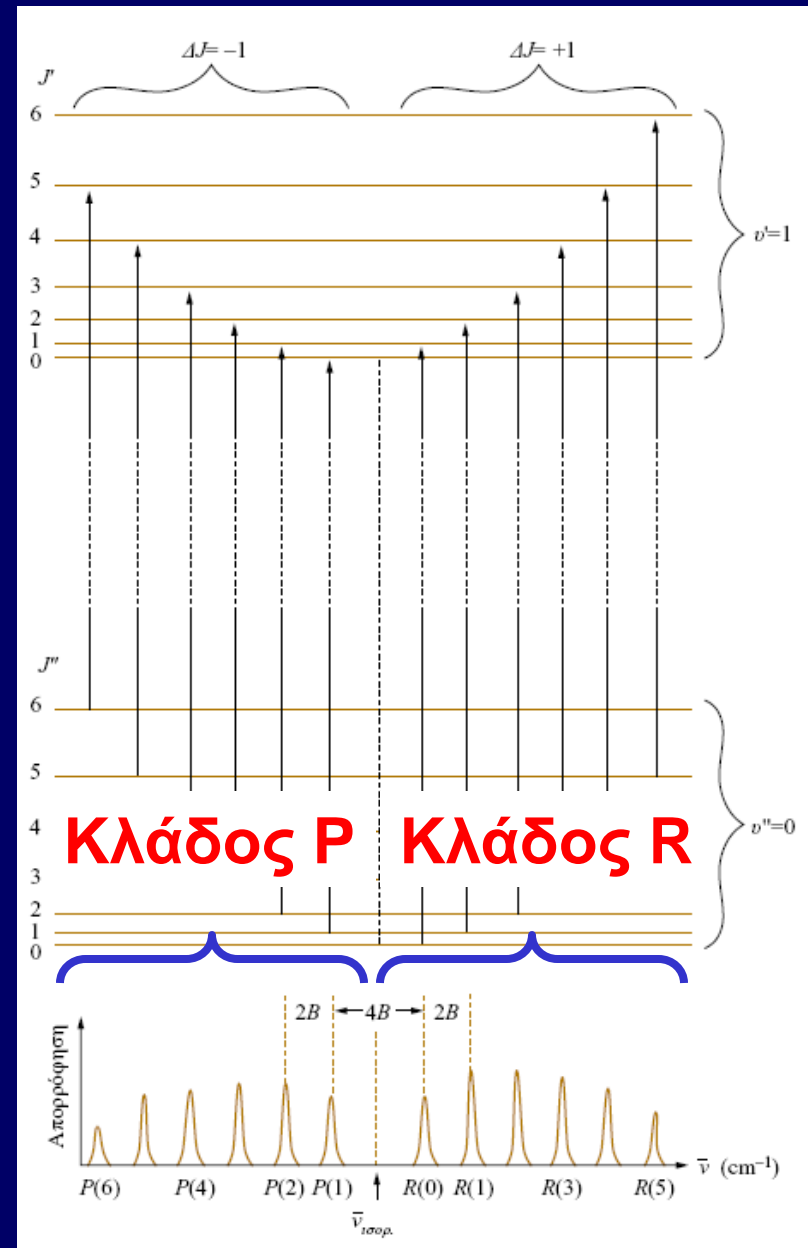
Λεπτή υφή φάσματος υπερύθρου

Κλάδος **R** : $\bar{\nu}_R = \bar{\nu}_{ισορ.} + 2B(J''+1)$

Κλάδος **P** : $\bar{\nu}_P = \bar{\nu}_{ισορ.} - 2BJ''$

Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει εύκολα ότι η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών κορυφών είναι ίση με **2B**.

Από την απόσταση μεταξύ των κορυφών στο φάσμα δόνησης - περιστροφής μπορεί να υπολογιστεί η σταθερά περιστροφής, **B**, και επομένως το **μήκος του δεσμού**.



Λεπτή υφή φάσματος υπερύθρου

Οι κορυφές του κάθε κλάδου ονομάζονται χρησιμοποιώντας το αντίστοιχο σύμβολο (**R** ή **P**) και σε παρένθεση τη στάθμη περιστροφής από την οποία πραγματοποιείται η μετάπτωση.

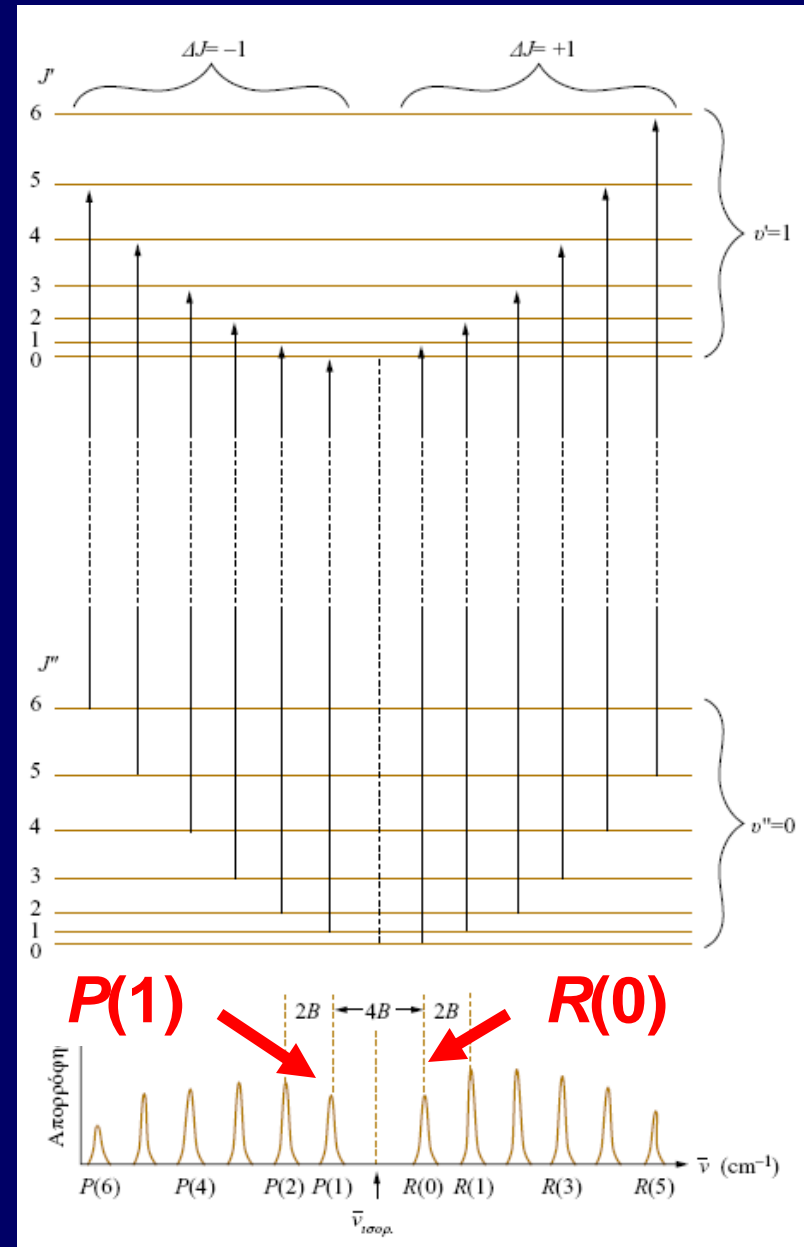
Η πρώτη κορυφή του κλάδου **R**, **R(0)** εμφανίζεται σε συχνότητα:

$$\bar{\nu}_{R(0)} = \bar{\nu}_{\text{ισορ.}} + 2B$$

Η πρώτη κορυφή του κλάδου **P**, **P(1)** εμφανίζεται σε συχνότητα:

$$\bar{\nu}_{P(1)} = \bar{\nu}_{\text{ισορ.}} - 2B$$

Το κενό μεταξύ των κορυφών **R(0)** και **P(1)**, εύρους **4B**, ονομάζεται **αρχή της ζώνης απορρόφησης**.



Μοριακά Φάσματα

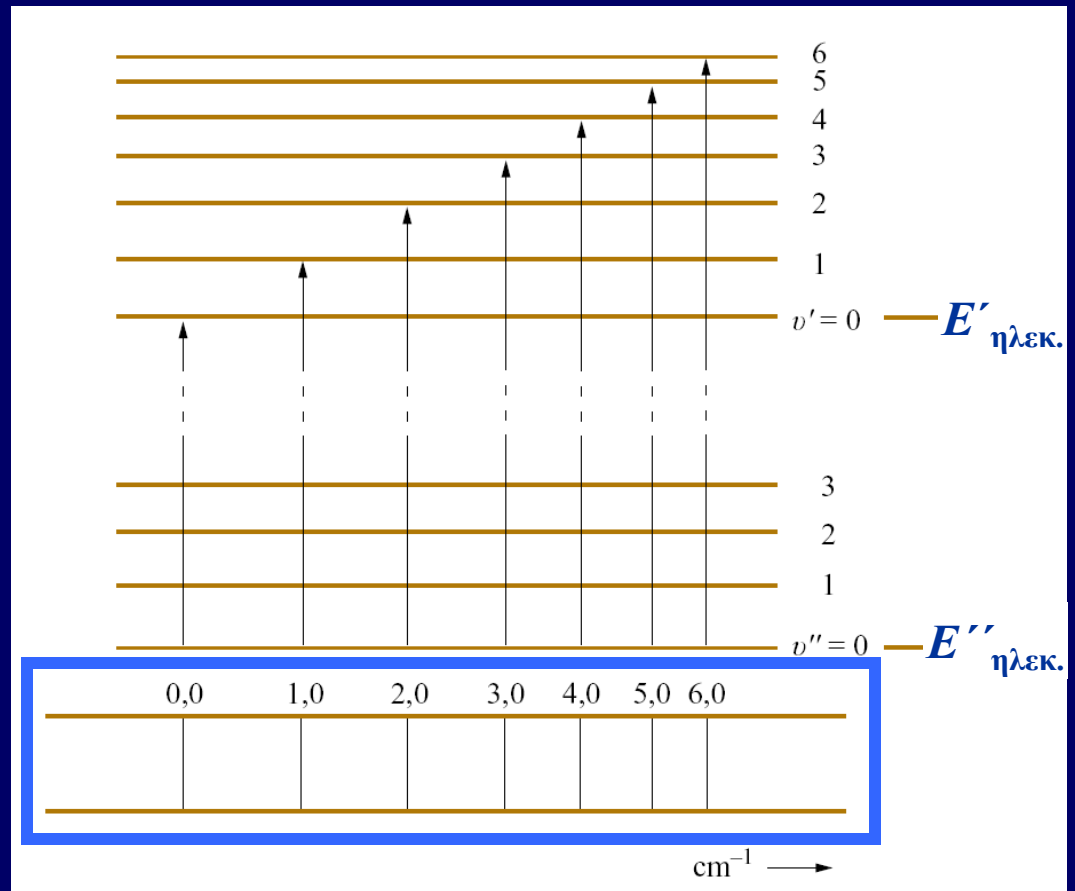
Ηλεκτρονικά φάσματα

Ταινίες απορρόφησης – Αρχή Frank-Condon

Οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις μπορεί να συνοδεύονται από μεταβολές στις δονητικές και περιστροφικές στάθμες.

Εάν ληφθεί υπόψη μόνο η παρουσία δονητικών (και όχι περιστροφικών) σταθμών, οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις και το φάσμα θα έχουν τη μορφή του σχήματος.

Η ομάδα των μεταπτώσεων αυτών ονομάζεται **ταινία απορρόφησης** ή **διαδοχή ν'**



Ταινία απορρόφησης ή διαδοχή ν'

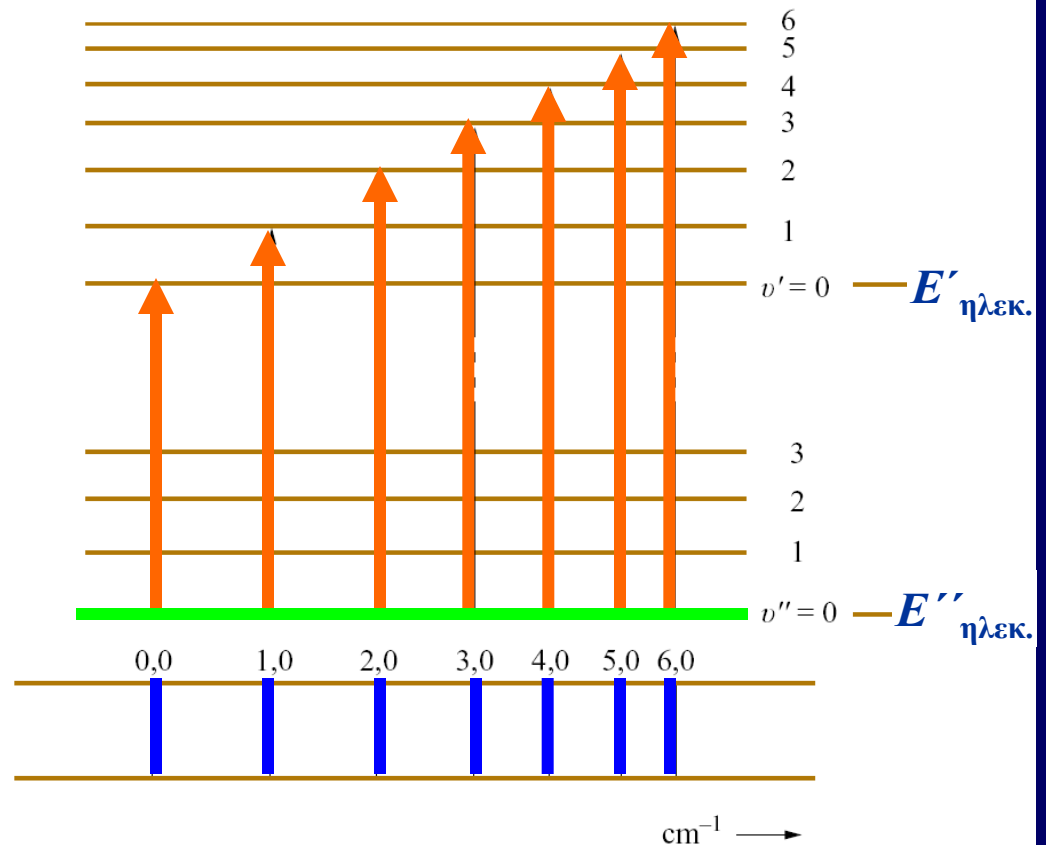
Ταινίες απορρόφησης – Αρχή Frank-Condon

Από το σχήμα, προκύπτουν τα παρακάτω:

Δεν υπάρχει κανόνας επιλογής για τις μεταπτώσεις $u' \leftarrow u''$.

Όλες οι μεταπτώσεις γίνονται από τη δονητική στάθμη $u''=0$, γιατί σε θερμοκρασία δωματίου τα μόρια βρίσκονται στη θεμελιώδη στάθμη.

Οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ των σταθμών u' είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες μεταξύ των σταθμών u'' . Αυτό αντικατοπτρίζεται στην **απόσταση** μεταξύ των κορυφών στη ζώνη απορρόφησης του ηλεκτρονικού φάσματος.

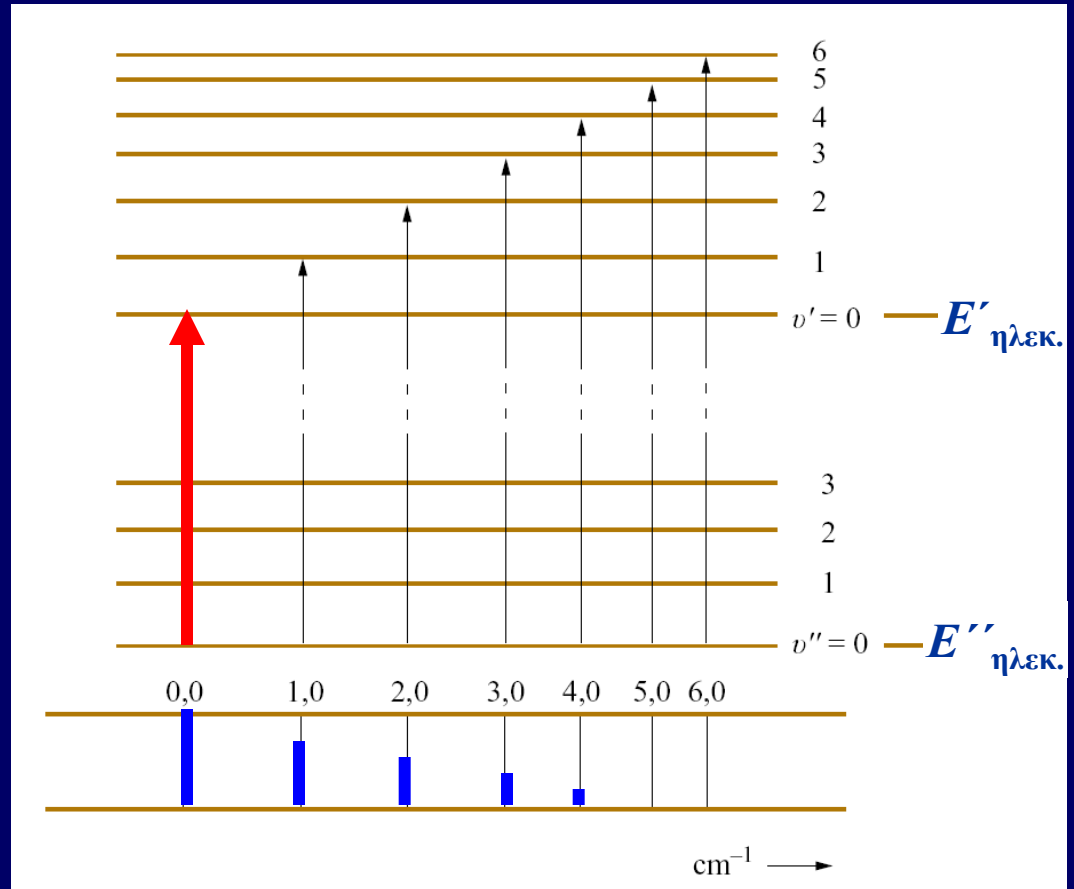


Ταινία απορρόφησης ή διαδοχή u'

Ταινίες απορρόφησης – Αρχή Frank-Condon

Οι κορυφές στο φάσμα **δεν έχουν την ίδια ένταση**. Κάποιες είναι περισσότερο ισχυρές και κάποιες τόσο ασθενείς ώστε δεν παρατηρούνται.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η κορυφή με τη μεγαλύτερη ένταση οφείλεται στη μετάπτωση $v'=0 \leftarrow v''=0$.



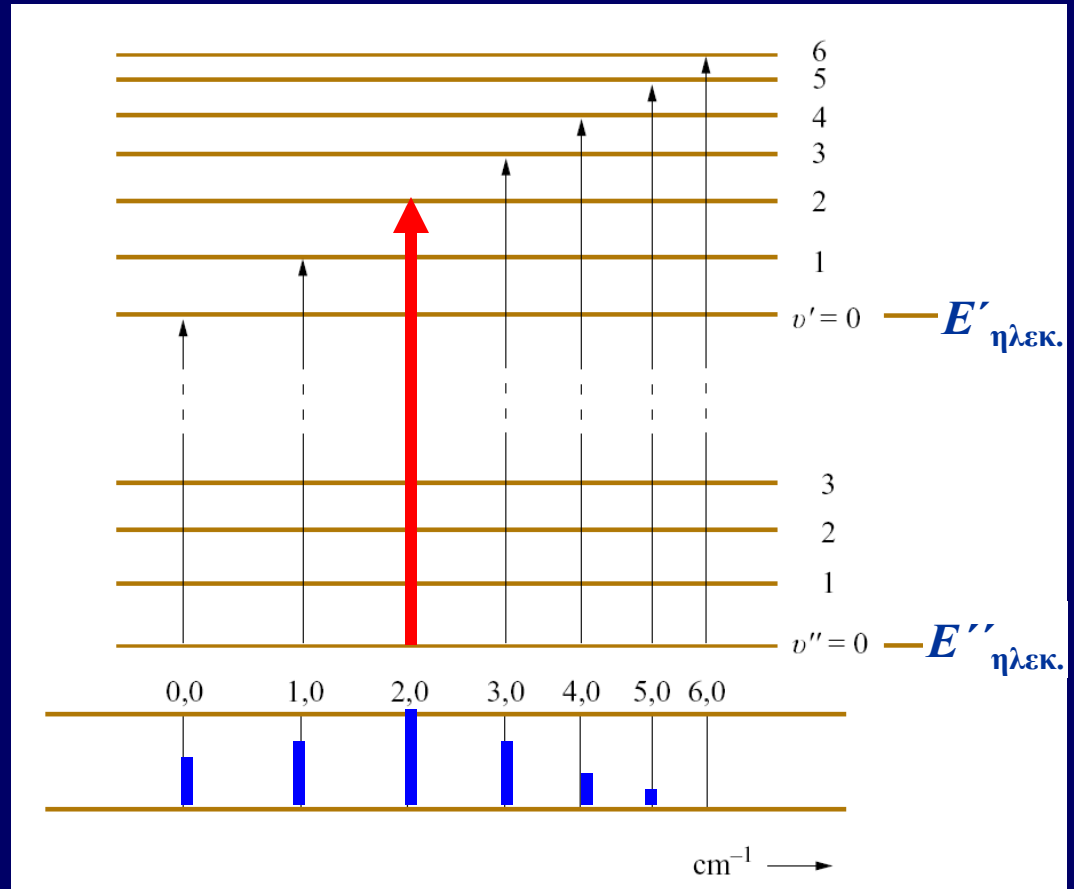
Ταινία απορρόφησης ή διαδοχή v'

Ταινίες απορρόφησης – Αρχή Frank-Condon

Οι κορυφές στο φάσμα **δεν έχουν την ίδια ένταση**. Κάποιες είναι περισσότερο ισχυρές και κάποιες τόσο ασθενείς ώστε δεν παρατηρούνται.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η κορυφή με τη μεγαλύτερη ένταση οφείλεται στη μετάπτωση $v'=0 \leftarrow v''=0$.

Σε άλλα φάσματα, η ένταση των κορυφών αυξάνεται μέχρι ένα μέγιστο για ορισμένη τιμή v' .



Ταινία απορρόφησης ή διαδοχή v'

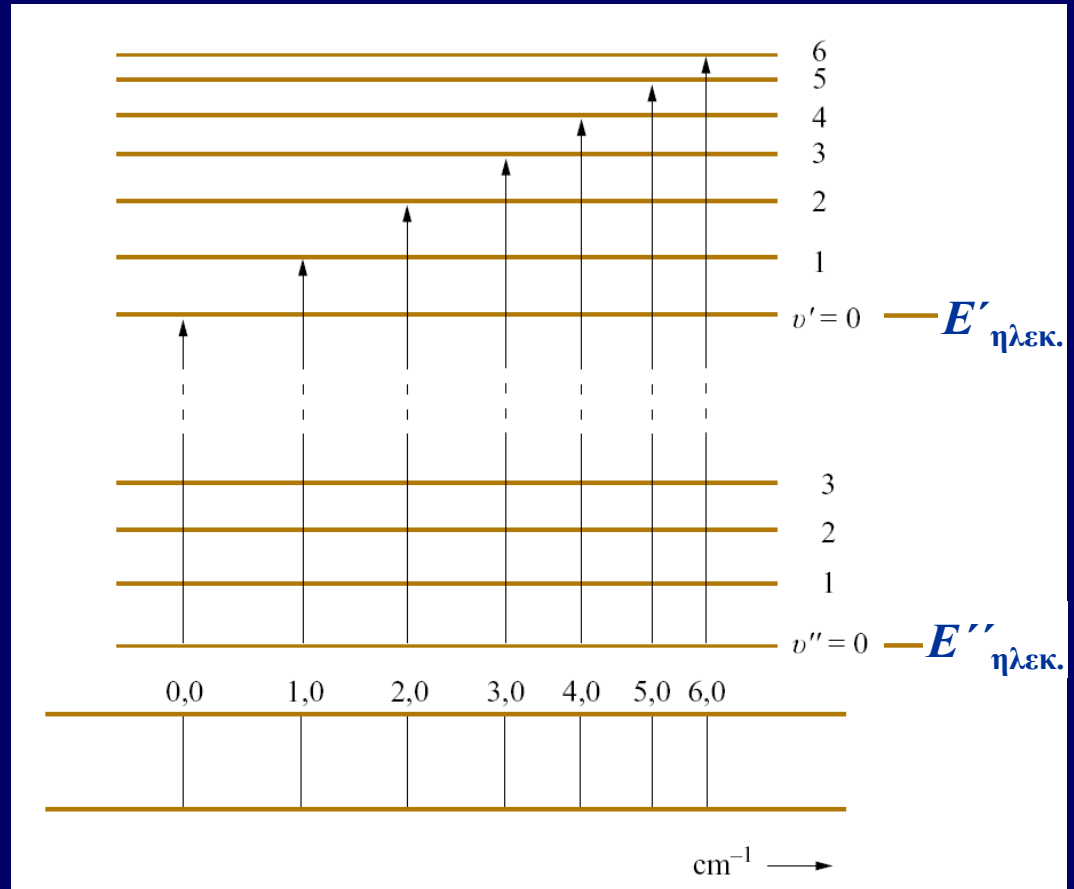
Ταινίες απορρόφησης – Αρχή Frank-Condon

Οι κορυφές στο φάσμα **δεν έχουν την ίδια ένταση**. Κάποιες είναι περισσότερο ισχυρές και κάποιες τόσο ασθενείς ώστε δεν παρατηρούνται.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η κορυφή με τη μεγαλύτερη ένταση οφείλεται στη μετάπτωση $\nu' = 0 \leftarrow \nu'' = 0$.

Σε άλλα φάσματα, η ένταση των κορυφών αυξάνεται μέχρι ένα μέγιστο για ορισμένη τιμή ν' .

Μπορεί επίσης να εμφανιστούν λίγες μόνο γραμμές, οι οποίες ακολουθούνται από μια **συνέχεια** στο φάσμα απορρόφησης.



Ταινία απορρόφησης ή διαδοχή ν'

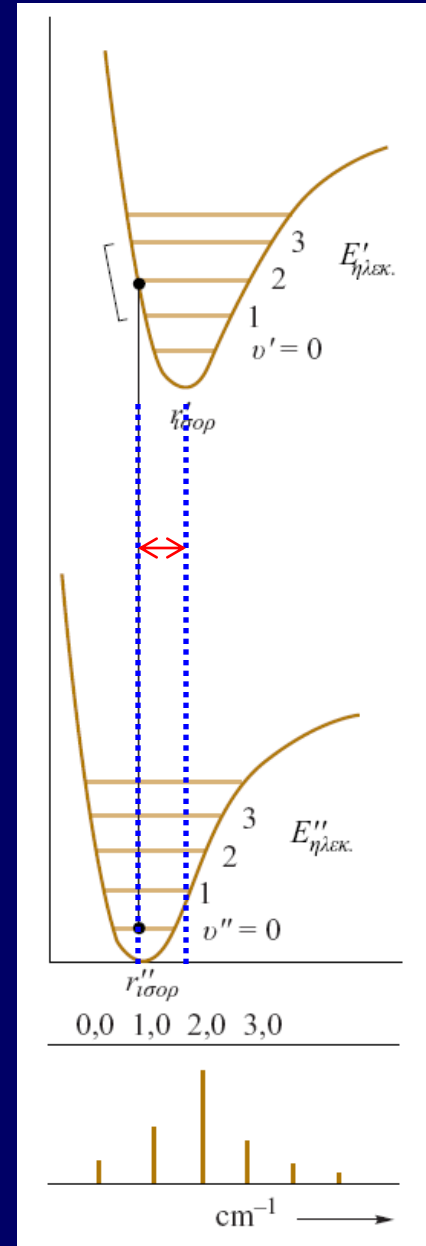
Ταινίες απορρόφησης – Αρχή Frank-Condon

Οι παρατηρήσεις αυτές ερμηνεύτηκαν το 1925 από τους Frank-Condon, οι οποίοι διατύπωσαν την αρχή:

Η ηλεκτρονική μετάπτωση συμβαίνει τόσο γρήγορα, ώστε το μήκος του δεσμού του δονούμενου μορίου δεν μεταβάλλεται αισθητά κατά τη διάρκεια της μετάπτωσης.

Με άλλα λόγια, οι πυρήνες του διατομικού μορίου έχουν την ίδια θέση πριν και μετά την ηλεκτρονική μετάπτωση.

Στο σχήμα, η απόσταση $r'_{ισορ.}$ είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την $r''_{ισορ.}$, γιατί ο δεσμός είναι πιο εύκαμπτος στη διεγερμένη στάθμη.



Ταινίες απορρόφησης – Αρχή Frank-Condon

Οι παρατηρήσεις αυτές ερμηνεύτηκαν το 1925 από τους Frank-Condon, οι οποίοι διατύπωσαν την αρχή:

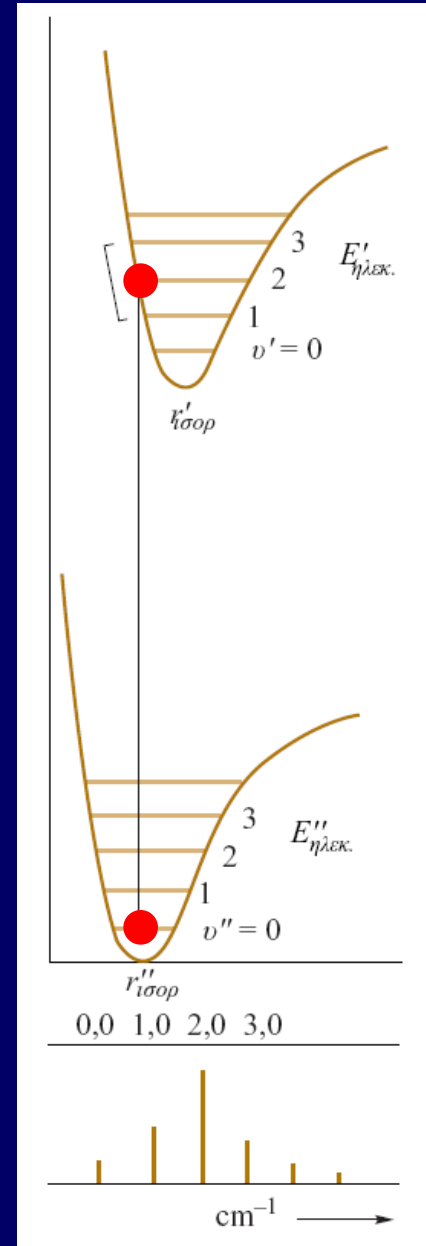
Η ηλεκτρονική μετάπτωση συμβαίνει τόσο γρήγορα, ώστε το μήκος του δεσμού του δονούμενου μορίου δεν μεταβάλλεται αισθητά κατά τη διάρκεια της μετάπτωσης.

Με άλλα λόγια, οι πυρήνες του διατομικού μορίου έχουν την ίδια θέση πριν και μετά την ηλεκτρονική μετάπτωση.

Στο σχήμα, η απόσταση $r'_{ισορ.}$ είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την $r''_{ισορ.}$, γιατί ο δεσμός είναι πιο εύκαμπτος στη διεγερμένη στάθμη.

Για $v=0$, η κβαντομηχανική υποδεικνύει πως η πιο πιθανή θέση του ατόμου είναι στο κέντρο της κίνησής του ($r_{ισορ.}$).

Για $v>0$, το δονούμενο άτομο στο διατομικό μόριο καταναλώνει περισσότερο χρόνο κοντά στην καμπύλη, επειδή εκεί η δυναμική ενέργεια έχει τη μεγαλύτερη τιμή.



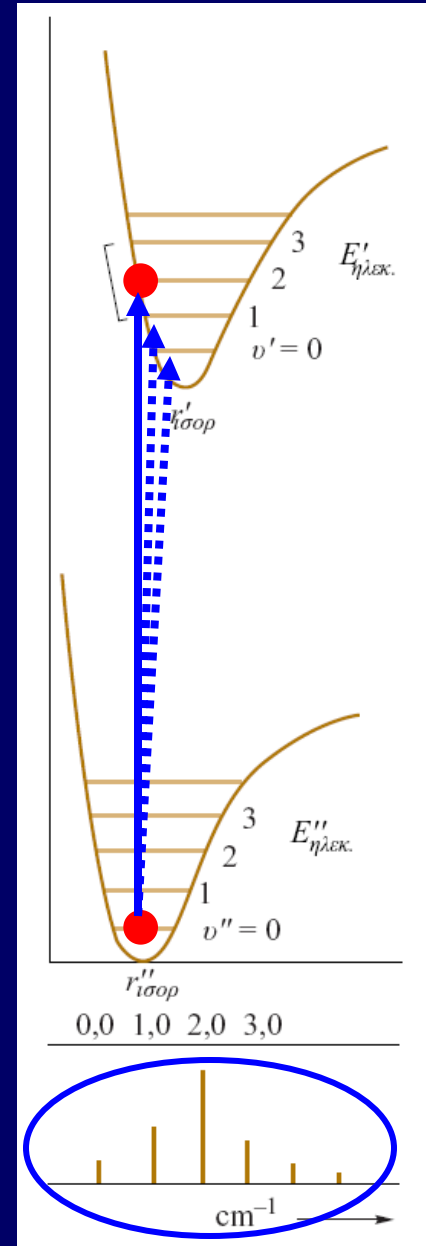
Ταινίες απορρόφησης – Αρχή Frank-Condon

Σύμφωνα με την αρχή Frank-Condon, εάν το μόριο βρίσκεται στη θέση $r''_{ισορ}$ της θεμελιώδους δονητικής στάθμης $v''=0$ και διεγερθεί στην πρώτη ηλεκτρονική στάθμη, **δεν θα πρέπει να μεταβληθεί το μήκος του δεσμού.**

Επομένως, η ηλεκτρονική μετάπτωση θα πρέπει να συμβεί **κατακόρυφα** όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα.

Επειδή το μήκος του δεσμού κατά την ηλεκτρονική μετάπτωση $v'=2 \leftarrow v''=0$ δεν έχει μεταβληθεί, η μετάπτωση αυτή έχει τη **μεγαλύτερη πιθανότητα** να συμβεί σε σχέση με άλλες μεταπτώσεις.

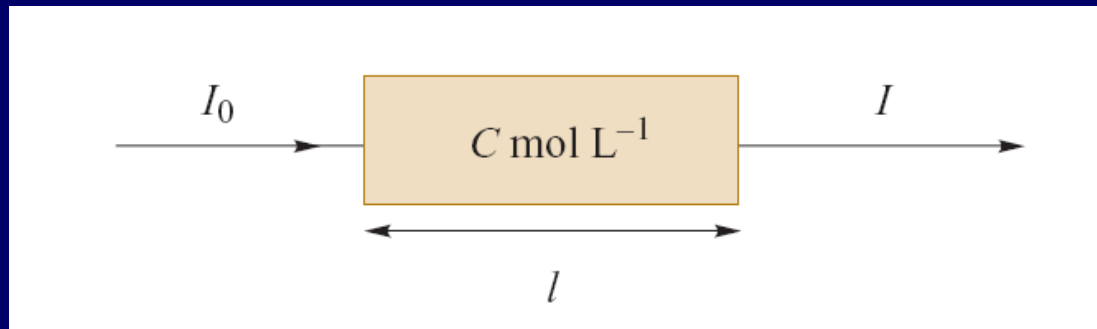
Για το λόγο αυτό, η αντίστοιχη κορυφή στο φάσμα θα έχει τη **μεγαλύτερη ένταση.**



Ένταση κορυφών: Νόμος Beer - Lambert

Η **πιθανότερη** ηλεκτρονική μετάπτωση (αρχή Frank-Condon) καταλήγει στην εμφάνιση κορυφής στο φάσμα με τη **μεγαλύτερη ένταση**.

Η ένταση της κορυφής εξαρτάται και από άλλους παράγοντες, όπως ο **αριθμός** και η **φύση των μορίων** της υπό μελέτη ουσίας.



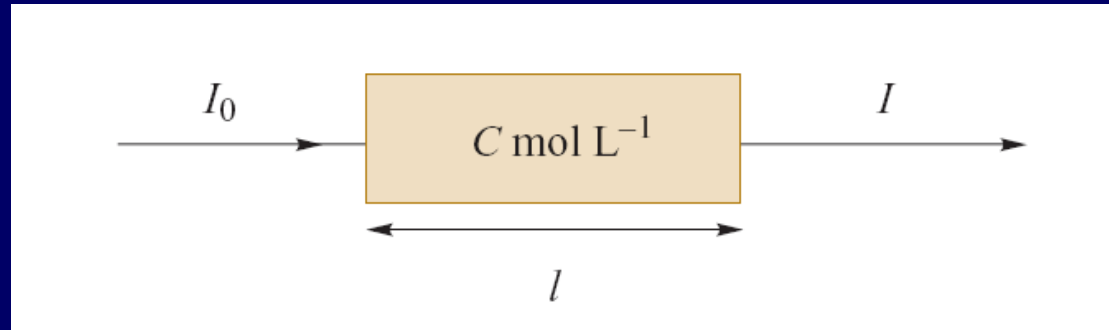
$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon Cl} = T$$

$$-\log T = \varepsilon Cl = A$$

- I_0 : ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας
- I : ένταση διερχόμενης ακτινοβολίας
- C : Συγκέντρωση ουσίας (mol L^{-1})
- l : οπτική διαδρομή μέσα στο διάλυμα (cm)
- ε : μοριακός συντελεστής απόσβεσης ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
- T : διαπερατότητα
- A : απορρόφηση

Ένταση κορυφών: Νόμος Beer - Lambert

$$A = -\log T = \varepsilon Cl$$



- Η απορρόφηση A αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης C της ουσίας στο διάλυμα
- Ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης, ε , εξαρτάται από τις ιδιότητες του μορίου και όχι από τις παραμέτρους της κυψελίδας ή του διαλύματος.
- Όσο πιο μεγάλος είναι ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης, τόσο πιο ισχυρή θα είναι η απορρόφηση της ακτινοβολίας και, επομένως, η ένταση της φασματικής κορυφής.
- Όσο πιο μεγάλος είναι ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης, τόσο πιο μεγάλη η πιθανότητα να συμβεί μια ηλεκτρονική μετάπτωση.
- Όταν $\varepsilon < 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \rightarrow$ κορυφή μέσης έντασης
- Απαγορευμένες μεταπτώσεις: $10^{-3} < \varepsilon < 1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Αναφορές

Σε όσες εικόνες δεν αναφέρεται η προέλευσή τους προέρχονται από τα βιβλία:

I. ΑΤΚΙΝΣ, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ

P.W. Atkins, J. De Paula

(Atkins' Physical Chemistry, 9th Edition, 2010)

Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014

II. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Φ. Νταής, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2001

Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την 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.



Σημείωμα Ιστορικού εκδόσεων έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.

Σημείωμα αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Αναπληρωτής Καθηγητής, Δημήτρης Κονταρίδης. «Φυσικοχημεία Ι». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2172/>

Σημείωμα αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 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-sa/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.