



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Ενότητα 6

Αναρμονικότητα και διάσπαση μορίων

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. **ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ**
Φ. Νταής
Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2001
4. **PHYSICAL CHEMISTRY: A Molecular Approach**
D.A. McQuarrie, J.D. Simon
University Science Books, Sausalito, California, 1997
5. **PRINCIPLES OF PHYSICAL CHEMISTRY**, 2nd Edition
H. Kuhn, H.-D. Forsterling, D.H. Waldeck
John Wiley & Sons, Inc., 2000

6

Αναρμονικότητα και Διάσπαση Μορίων

Αναρμονικότητα και διάσπαση μορίων

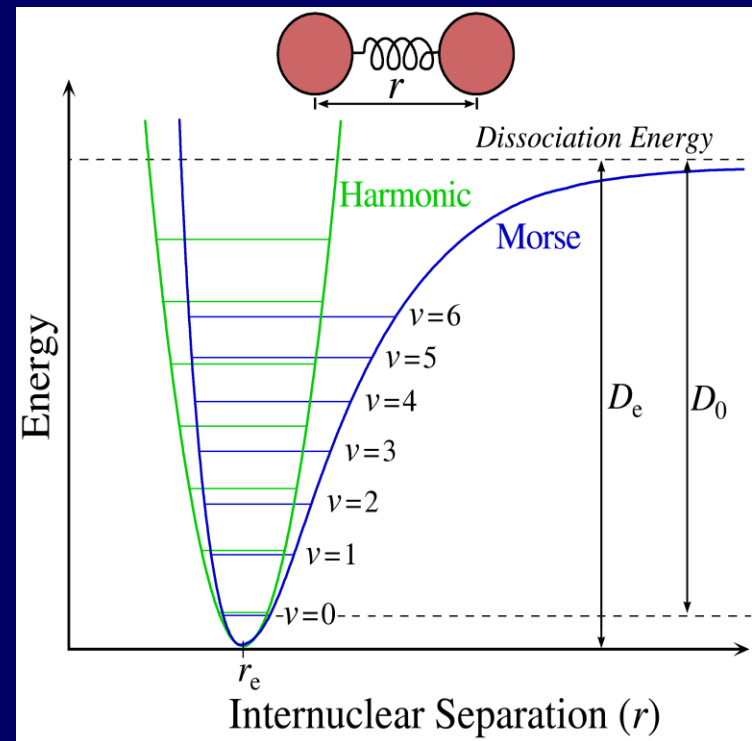
Το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή περιγράφει ικανοποιητικά τα φάσματα υπερύθρου των διατομικών μορίων. **Δεν μπορεί** όμως να εξηγήσει δύο σημαντικές πειραματικές παρατηρήσεις:

1. Τα διατομικά μόρια **διασπώνται**, όταν απορροφήσουν ενέργεια μεγαλύτερη από μια ορισμένη τιμή.
2. Στα φάσματα υπερύθρου εμφανίζονται **περισσότερες** από μια κορυφές.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Τα πραγματικά μόρια χαρακτηρίζονται από **αναρμονικότητα**.

[Image.url](#)



Δονητικές στάθμες και επιτρεπτές μεταπτώσεις αρμονικού ταλαντωτή

Αναρμονικότητα και διάσπαση μορίων

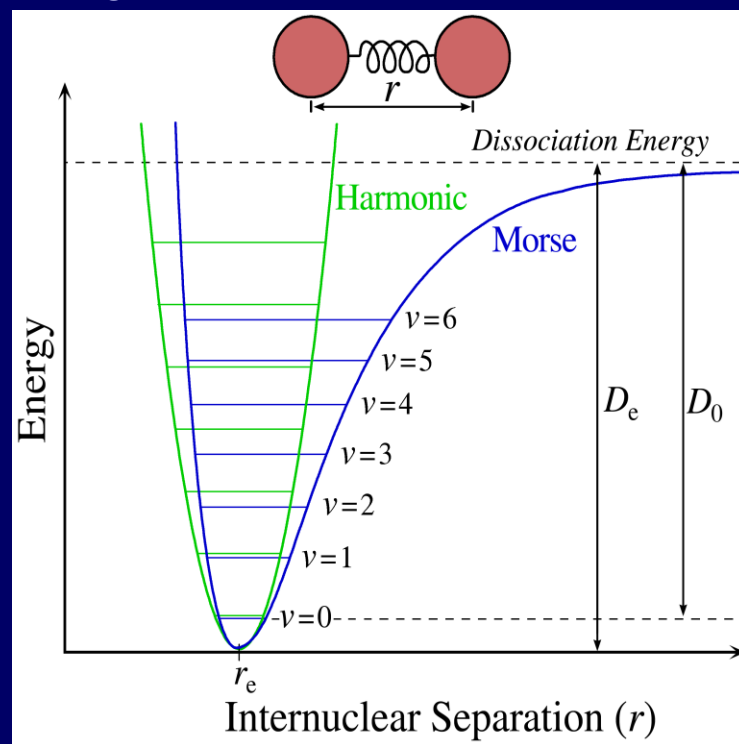
Η αναρμονικότητα της δόνησης οφείλεται στο γεγονός ότι ο δεσμός των πραγματικών μορίων είναι ελαστικός, **όχι όμως ομογενής**, ώστε να υπακούει πλήρως το νόμο του Hooke για οποιαδήποτε μεταβολή του μήκους του δεσμού του.

Για μεγάλους κβαντικούς αριθμούς (**μεγάλες μετατοπίσεις**), οι ελκτικές δυνάμεις εξασθενούν με αποτέλεσμα το μόριο να επανέρχεται με δυσκολία στη θέση ισορροπίας.

Όταν αυξάνεται η μετατόπιση, η σταθερά δύναμης **k** γίνεται μικρότερη και σε κάποιο σημείο τόσο μικρή ώστε να μην απομένουν πλέον ελκτικές δυνάμεις ανάμεσα στα δύο άτομα.

Στην περίπτωση αυτή ο δεσμός παύει να υφίσταται και το μόριο **διασπάται**.

[Image.url](#)



Δονητικές στάθμες και επιτρεπτές μεταπτώσεις αρμονικού ταλαντωτή

Αναρμονικότητα και διάσπαση μορίων

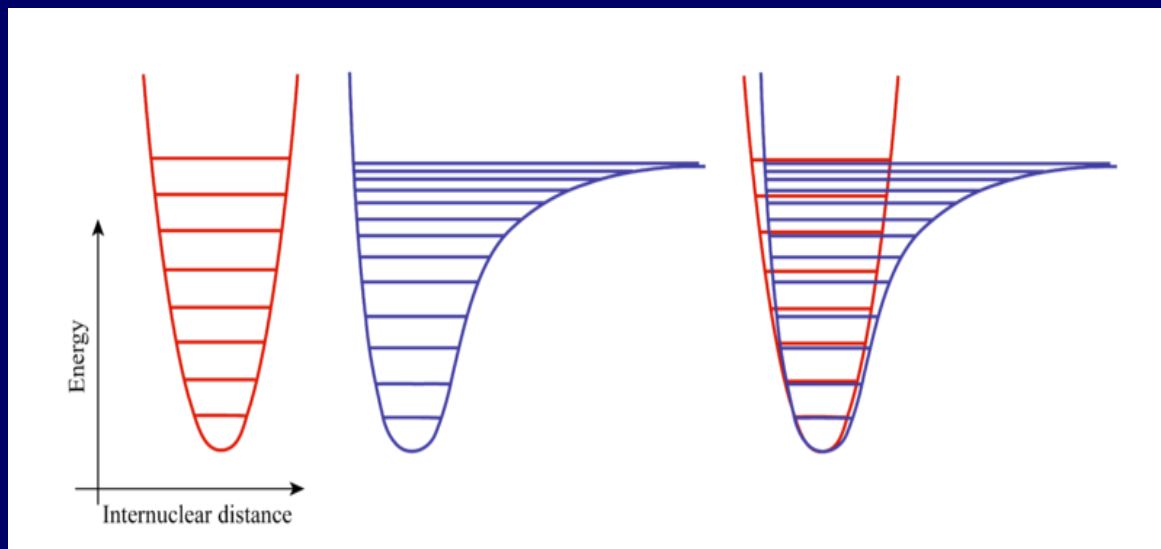
Η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας ως προς το μήκος του δεσμού πραγματικού διατομικού μορίου που εκτελεί αναρμονική ταλάντωση περιγράφεται από την **δυναμική καμπύλη Morse**.

$$V = hcD_e \left[1 - e^{-a(R-R_e)} \right]^2$$

[Image.url](#)

D_e ($D_{ισορ}$) είναι το ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας στη θέση ισορροπίας R_e ($R_{ισορ}$)

$$a = \left(\frac{\mu}{2hcD_e} \right)^{1/2} \times \omega$$



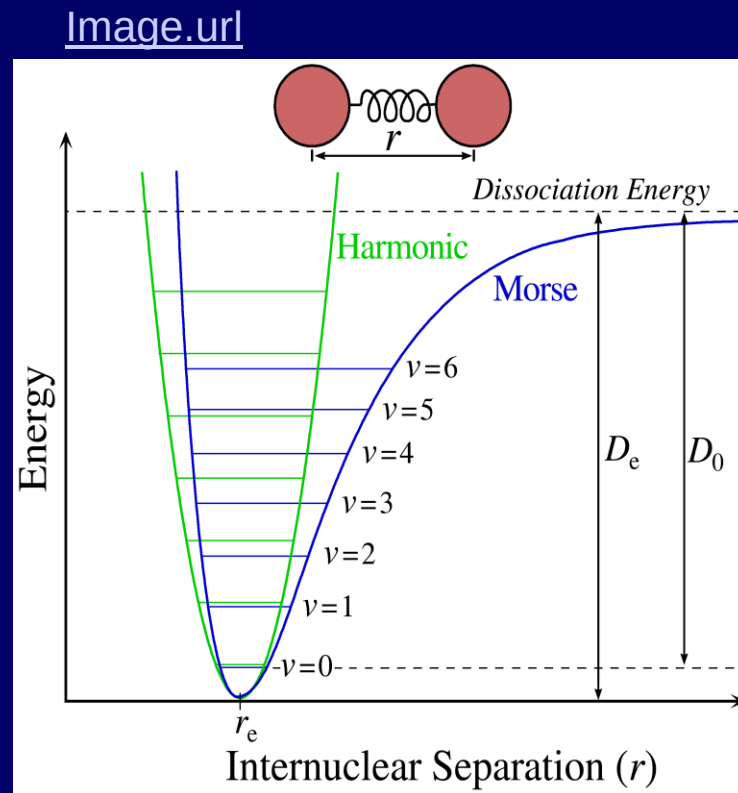
Καμπύλη δυναμικής ενέργειας Morse
για πραγματικό διατομικό μόριο

Αναρμονικότητα και διάσπαση μορίων

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.



Καμπύλη δυναμικής ενέργειας Morse για πραγματικό διατομικό μόριο

Αναρμονικότητα και διάσπαση μορίων

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

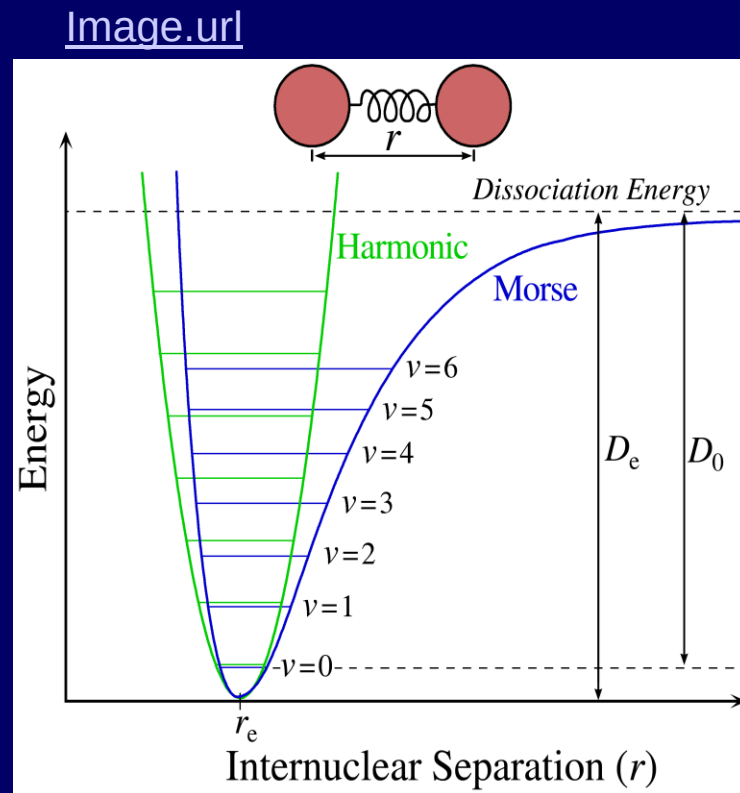
Η ενέργεια στο σημείο αυτό σχετίζεται με τη **διάσπαση** των μορίων.

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 υπερύθρου** ή

(β) με **θερμοχημικές μεθόδους**



Καμπύλη δυναμικής ενέργειας Morse για πραγματικό διατομικό μόριο

Αναρμονικότητα και διάσπαση μορίων

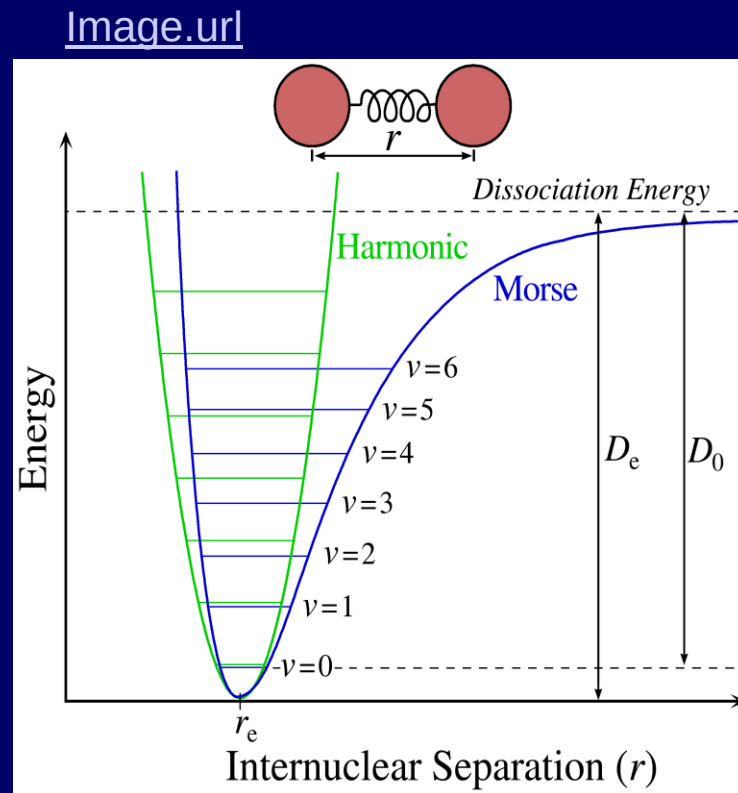
Η **φασματοσκοπία** μετρά την ενέργεια, D_0 , από το χείλος της καμπύλης μέχρι τη μηδενική στάθμη, ενώ η **θερμοχημεία** μετρά την ενέργεια $D_{ισορ}$ (ή D_e).

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 την αύξηση του κβαντικού αριθμού v .

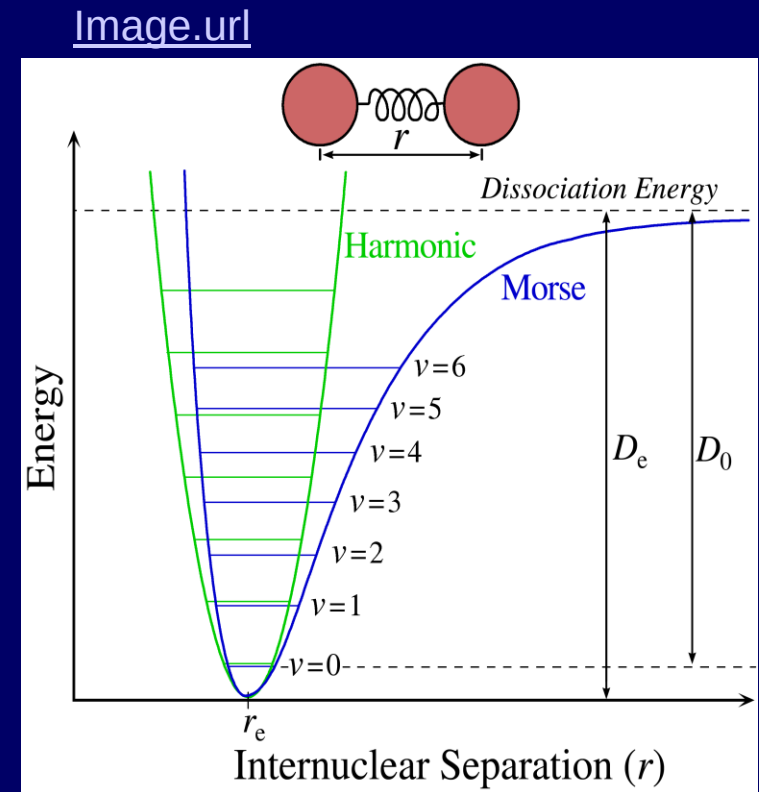


Αναρμονικότητα και διάσπαση μορίων

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

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

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 $\chi_{\text{ισορ.}}$ (ή x_e) ονομάζεται σταθερά αναρμονικότητας, είναι θετική και μικρή σε μέγεθος ($\chi_{\text{ισορ.}} \sim 0.01$).

Από την επίλυση της εξίσωσης του Schrodinger προκύπτουν οι σχέσεις:

Ενέργεια:

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

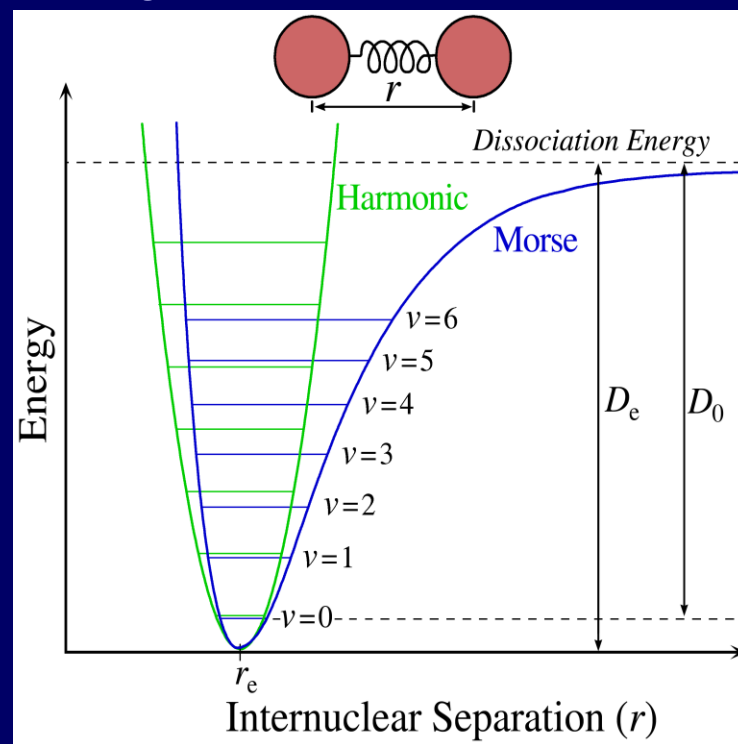
Συχνότητα:

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

Κανόνας επιλογής:

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

[Image.url](#)



Αναρμονικότητα και διάσπαση μορίων

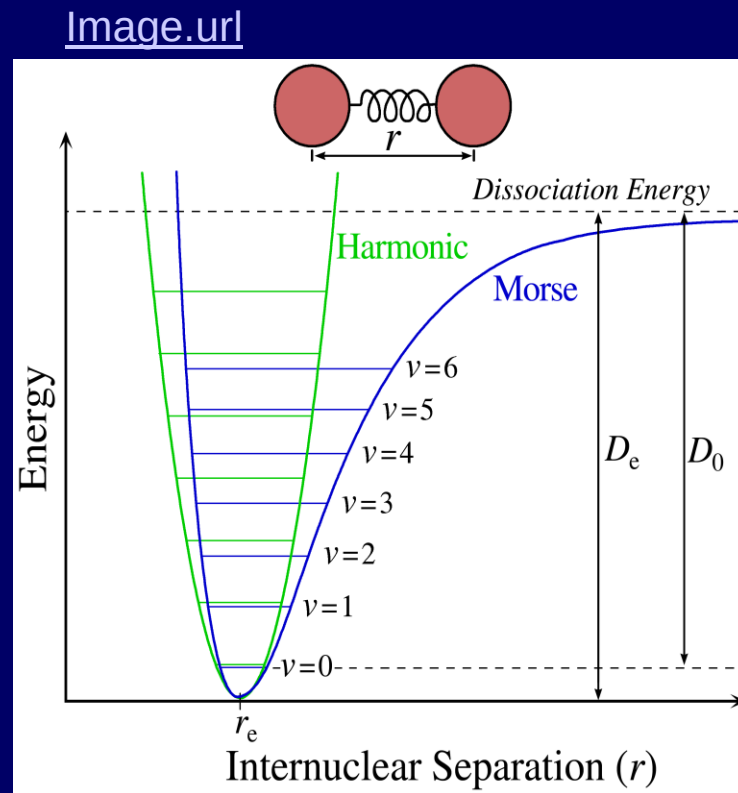
Ο κανόνας επιλογής για τον αναρμονικό ταλαντωτή επιτρέπει μεταπτώσεις με $\Delta v > \pm 1$.

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

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 υπερύθρου.

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



Αναρμονικότητα και διάσπαση μορίων

Θεωρώντας ότι όλες οι μεταπτώσεις ξεκινούν από τη στάθμη $\nu=0$, μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε τις συχνότητες μετάπτωσης:

$$\Delta\nu = +1 \quad (\text{θεμελιώδης: } \nu=1 \leftarrow \nu=0)$$

$$\nu_{\text{ισορ.}} (1 - 2\chi_{\text{ισορ.}})$$

$$\Delta\nu = +2 \quad (1\text{η αρμονική } \nu=2 \leftarrow \nu=0)$$

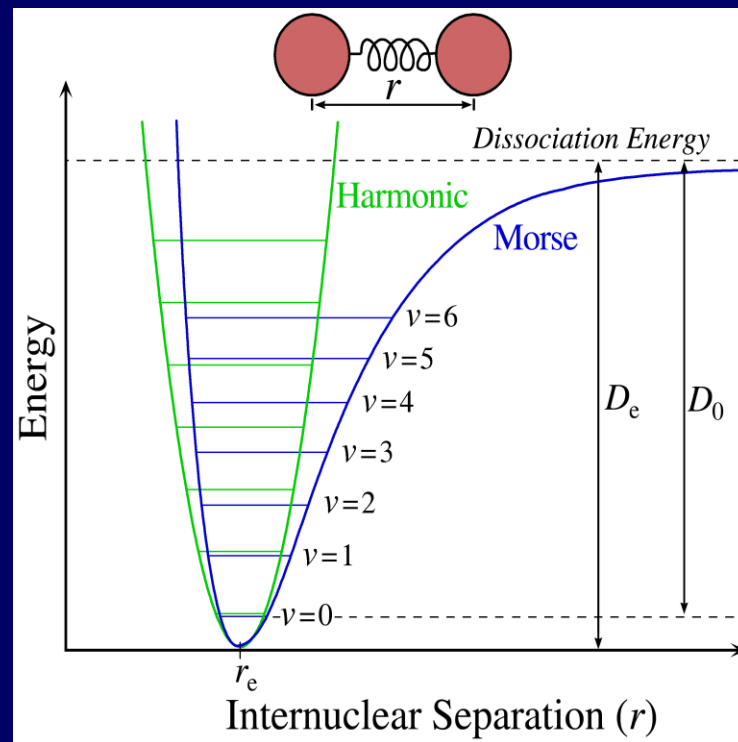
$$2\nu_{\text{ισορ.}} (1 - 3\chi_{\text{ισορ.}})$$

$$\Delta\nu = +3 \quad (2\text{η αρμονική } \nu=3 \leftarrow \nu=0)$$

$$3\nu_{\text{ισορ.}} (1 - 4\chi_{\text{ισορ.}})$$

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

[Image.url](#)



Αναρμονικότητα και διάσπαση μορίων

$$\Delta v = +1 \quad \nu_{ισορ.} (1 - 2\chi_{ισορ.})$$

$$\Delta v = +2 \quad 2\nu_{ισορ.} (1 - 3\chi_{ισορ.})$$

$$\Delta v = +3 \quad 3\nu_{ισορ.} (1 - 4\chi_{ισορ.})$$

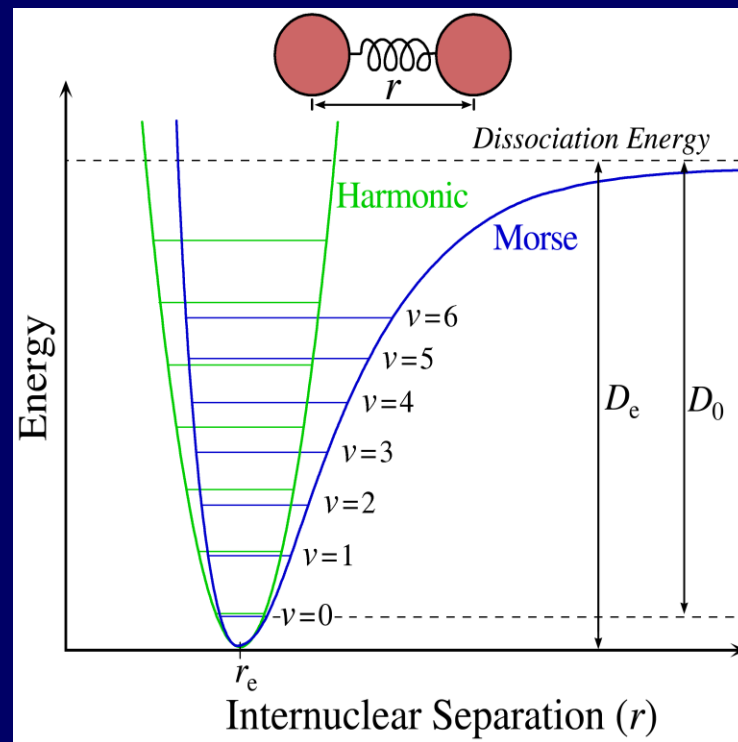
Επειδή η σταθερά αναρμονικότητας είναι πολύ μικρή (~ 0.01), συχνά αγνοείται, οπότε οι συχνότητες των παραπάνω μεταπτώσεων γίνονται:

$$\nu_{ισορ.}, 2\nu_{ισορ.}, 3\nu_{ισορ.}$$

Οι συχνότητες των αρμονικών είναι ακέραια πολλαπλάσια της συχνότητας της θεμελιώδους μετάπτωσης.

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

[Image.url](#)



Παράδειγμα

Ο κυματάριθος δόνησης του δεσμού, $\bar{\nu}_{\text{ισορ.}}$, και το γινόμενο $\chi_{\text{ισορ.}} \cdot \bar{\nu}_{\text{ισορ.}}$ για το μόριο NaI βρέθηκαν να είναι ίσα με 286 cm^{-1} και $0,750 \text{ cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας τα μοντέλα του αρμονικού και του αναρμονικού ταλαντωτή, να υπολογιστούν:

(α) η ενέργεια (J ανά μόριο) και ο κυματάριθος των 5 πρώτων σταθμών δόνησης του μορίου.

(β) η διαφορά ενέργειας μεταξύ των διαδοχικών σταθμών δόνησης.

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

$$\nu_v = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \nu_{\text{ισορ.}}$$

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

$$E = h\nu$$

Παράδειγμα

Ο κυματάριθος δόνησης του δεσμού, $\bar{\nu}_{ισορ.}$, και το γινόμενο $\chi_{ισορ.} \cdot \bar{\nu}_{ισορ.}$ για το μόριο NaI βρέθηκαν να είναι ίσα με 286 cm^{-1} και $0,750 \text{ cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας τα μοντέλα του αρμονικού και του αναρμονικού ταλαντωτή, να υπολογιστούν:

(α) η ενέργεια (J ανά μόριο) και ο κυματάριθος των 5 πρώτων σταθμών δόνησης του μορίου.

(β) η διαφορά ενέργειας μεταξύ των διαδοχικών σταθμών δόνησης.

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

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

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

$$E = h\nu$$

αρμονικός ταλαντωτής				αναρμονικός ταλαντωτής		
v	E_v	$\bar{\nu}_v$	ΔE	E_v	$\bar{\nu}_v$	ΔE
0	0,284	143		0,284	142,8125	
1	0,853	429	0,569	0,850	427,3125	0,566
2	1,421	715	0,568	1,412	710,3125	0,562
3	1,990	1001	0,569	1,972	988,7500	0,560
4	2,558	1287	0,568	2,528	1271,8100	0,556

Παράδειγμα

(γ) Να υπολογιστεί η φασματοσκοπική ενέργεια διάσπασης, D_0 , εάν η θερμοχημική ενέργεια διάσπασης είναι ίση με 27.000 cm^{-1} .

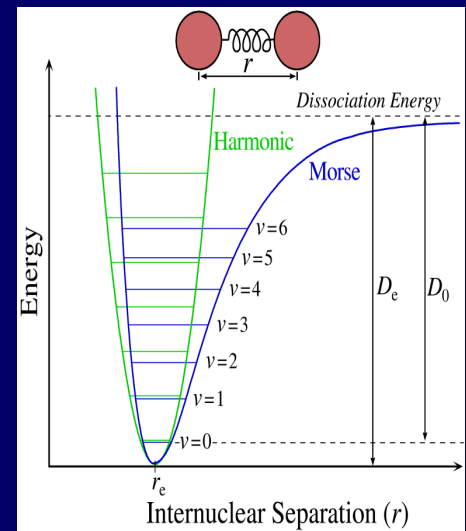
(δ) Υποθέτοντας ότι όλες οι θεμελιώδεις και αρμονικές μεταπτώσεις είναι πιθανές, πόσες κορυφές αναμένονται στα φάσματα το αρμονικού και αναρμονικού ταλαντωτή;

$$D_0 = D_{\text{ισορ.}} - \frac{1}{2} h \nu_{\text{ισορ.}} = \dots = 5,356 \times 10^{-19} \text{ J} / \text{μόριο}$$

Στο φάσμα του αρμονικού ταλαντωτή περιμένουμε μία και μόνο κορυφή, εφόσον οι αρμονικές μεταπτώσεις είναι απαγορευμένες ($\Delta v = \pm 1$).

Στο φάσμα του αναρμονικού ταλαντωτή, εκτός από την κορυφή της θεμελιώδους μετάπτωσης $\nu_{\text{ισορ.}}$, θα παρατηρηθούν και οι αρμονικές 2ν , 3ν , κ.λ., μικρότερης έντασης.

[Image.url](#)



Η σύγκλιση των ενεργειακών σταθμών

Τα επιτρεπτά ενεργειακά επίπεδα (σε cm^{-1}) υπολογίζονται από την εξίσωση:

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \bar{\nu}_e$$

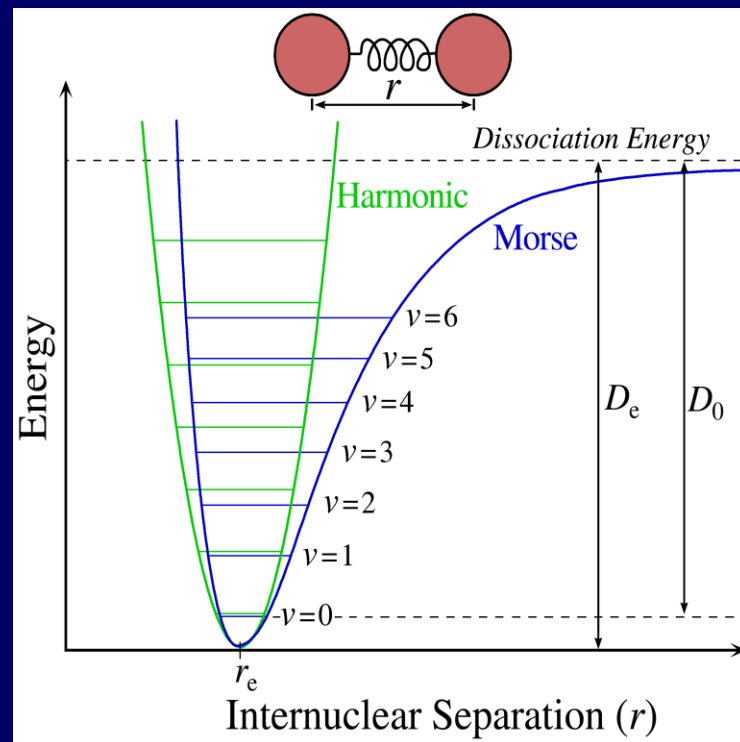
Η σταθερά αναρμονικότητας, x_e , συνδέεται με την ενέργεια διάσπασης D_e μέσω της σχέσης:

$$x_e = \frac{\bar{\nu}}{4D_e}$$

Ο δεύτερος όρος της εξίσωσης για το $G(v)$ γίνεται ολοένα και πιο σημαντικός με αύξηση του v .

Σαν αποτέλεσμα, οι ενεργειακές στάθμες συγκλίνουν για μεγάλους κβαντικούς αριθμούς v .

[Image.url](#)



Σχέση μεταξύ της ενέργειας διάσπασης D_0 και της ελάχιστης ενέργειας D_e

Η σύγκλιση των ενεργειακών σταθμών

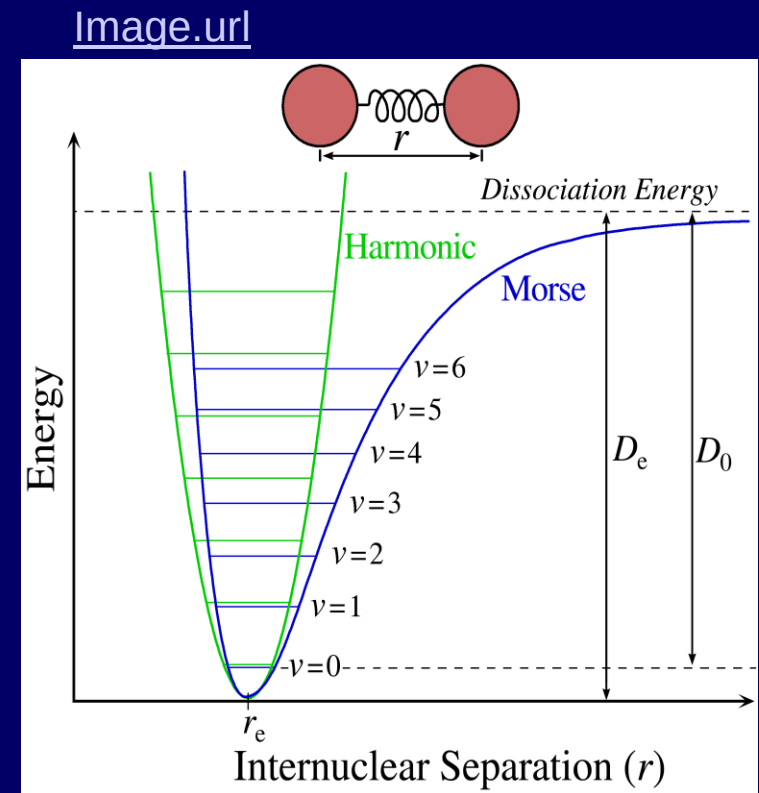
Τα επιτρεπτά ενεργειακά επίπεδα (σε cm^{-1}) υπολογίζονται από την εξίσωση:

$$G(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu}_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \bar{\nu}_e$$

Παρουσία αναρμονικότητας, ο κυματαριθμός των μεταβάσεων με ($\Delta\nu=+1$) δίνεται από τη σχέση:

$$G(\nu+1) - G(\nu) :$$

$$\Delta G_{\nu+\frac{1}{2}} = \bar{\nu}_e - 2(\nu+1)x_e \bar{\nu}_e$$



Σχέση μεταξύ της ενέργειας διάσπασης D_0 και της ελάχιστης ενέργειας D_e

Η προέκταση Birge-Sponer

Όταν είναι ανιχνεύσιμες αρκετές δονητικές μεταβάσεις, η ενέργεια διάσπασης D_0 του δεσμού μπορεί να υπολογιστεί γραφικά με την προέκταση Birge-Sponer.

Το βάθος D_e του πηγαδιού διαφέρει από το D_0 κατά την ενέργεια μηδενικού σημείου:

$$D_e \approx D_0 + \frac{1}{2} \nu$$

Η προέκταση Birge-Sponer βασίζεται στο ότι το άθροισμα των αποστάσεων $\Delta G_{v+1/2}$ των διαδοχικών επιπέδων από την ενέργεια D_0 ως το όριο διάσπασης δίνει την ενέργεια διάσπασης.

Η προέκταση Birge-Sponer

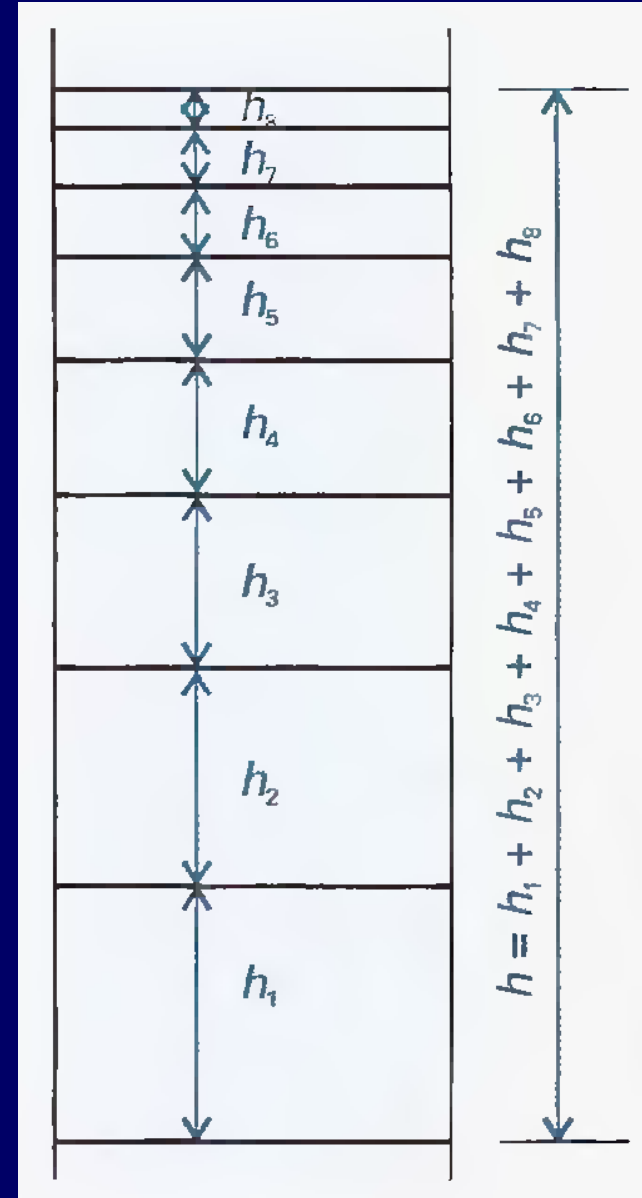
$$D_0 = \Delta G_{1/2} + \Delta G_{3/2} + \Delta G_{5/2} + \dots \Rightarrow$$

$$D_0 = \sum_v \Delta G_{v+1/2}$$

Οι διαδοχικοί όροι φθίνουν γραμμικά και, επομένως, το μέρος του φάσματος που δε μπορεί να μετρηθεί μπορεί να εκτιμηθεί με γραμμική προέκταση.

Η προέκταση Birge-Sponer βασίζεται στο ότι το άθροισμα των αποστάσεων $\Delta G_{v+1/2}$ των διαδοχικών επιπέδων από την ενέργεια D_0 ως το όριο διάσπασης δίνει την ενέργεια διάσπασης.

Εικόνα1



Η προέκταση Birge-Sponer

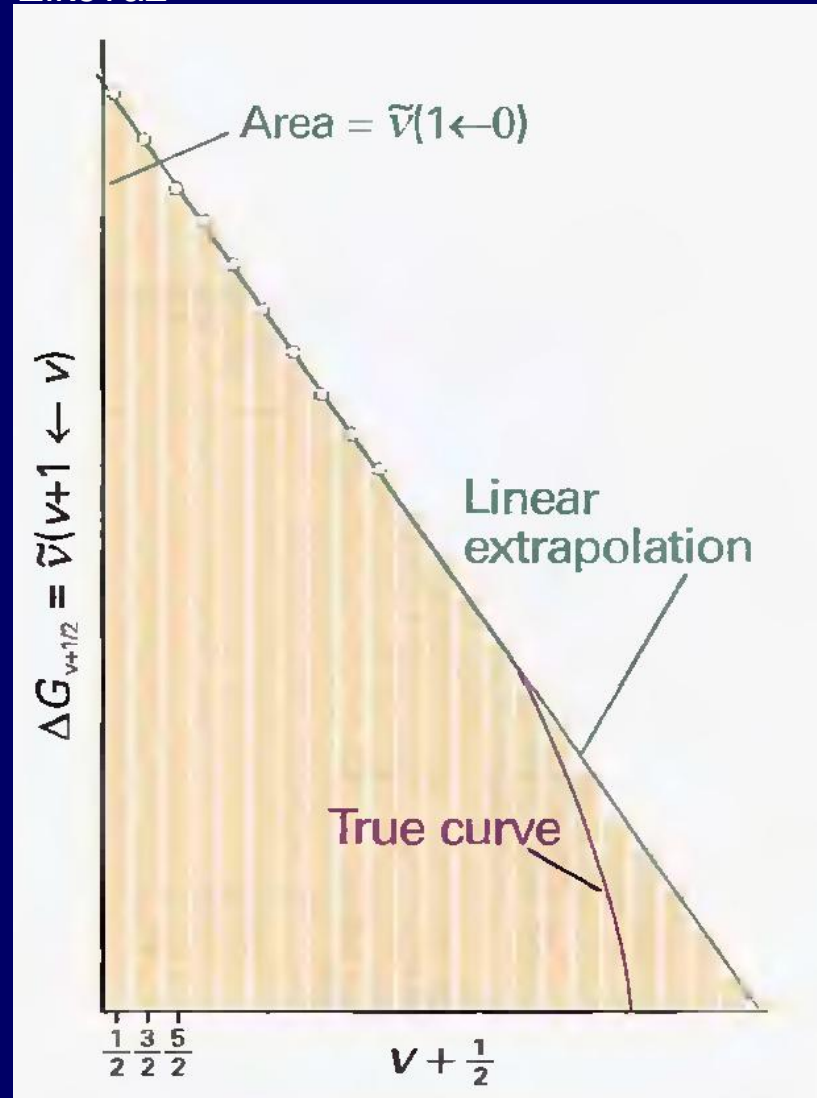
$$D_0 = \Delta G_{1/2} + \Delta G_{3/2} + \Delta G_{5/2} + \dots \Rightarrow$$

$$D_0 = \sum_v \Delta G_{v+1/2}$$

Οι διαδοχικοί όροι φθίνουν γραμμικά και, επομένως, το μέρος του φάσματος που δε μπορεί να μετρηθεί μπορεί να εκτιμηθεί με γραμμική προέκταση.

Τα περισσότερα πραγματικά διαγράμματα αποκλίνουν από το γραμμικό, με αποτέλεσμα η τιμή που προκύπτει για το D_0 να είναι μεγαλύτερη από την πραγματική.

Εικόνα2

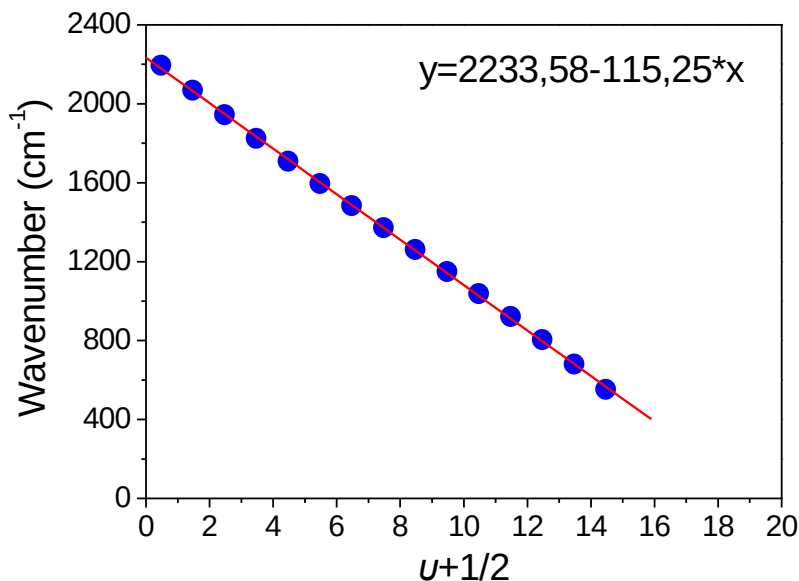


Παράδειγμα

Οι παρατηρούμενες αποστάσεις των δονητικών ενεργειακών επιπέδων του H_2^+ έχουν τις τιμές που φαίνονται στον Πίνακα.

Να υπολογιστεί η ενέργεια διάσπασης του μορίου.

$$D_0 = \sum_v \Delta G_{v+1/2} \quad D_0 = \Delta G_{0+\frac{1}{2}} + \Delta G_{1+\frac{1}{2}} + \Delta G_{2+\frac{1}{2}} + \dots$$



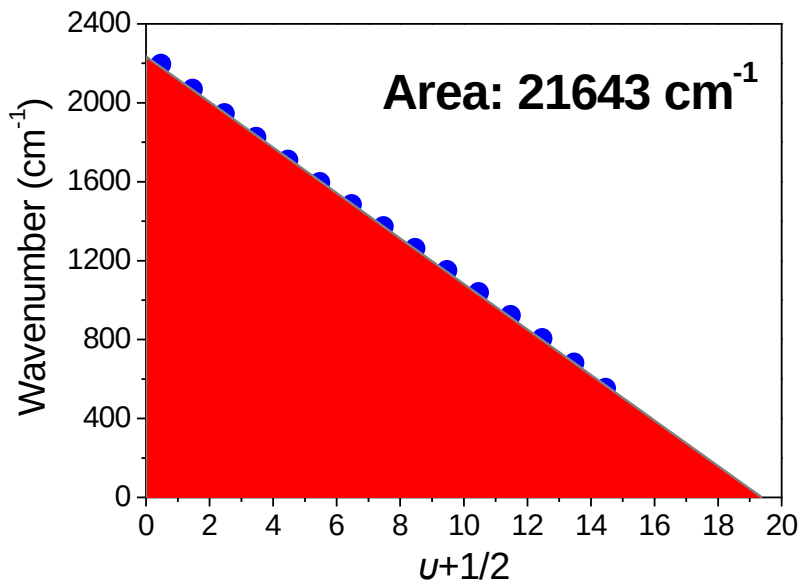
$v+1 \leftarrow v$	ν / cm^{-1}
1 $\leftarrow$ 0	2191
2 $\leftarrow$ 1	2064
3 $\leftarrow$ 2	1941
4 $\leftarrow$ 3	1821
5 $\leftarrow$ 4	1705
6 $\leftarrow$ 5	1591
7 $\leftarrow$ 6	1479
...	1368
	1257
	1145
	1033
	918
	800
	677
	548
	411

Παράδειγμα

Οι παρατηρούμενες αποστάσεις των δονητικών ενεργειακών επιπέδων του H_2^+ έχουν τις τιμές που φαίνονται στον Πίνακα.

Να υπολογιστεί η ενέργεια διάσπασης του μορίου.

$$D_0 = 21643 \text{ cm}^{-1} = 4,30 \times 10^{-19} \text{ J μόριο}^{-1} \Rightarrow D_0 = 259 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$1 \text{ cm}^{-1} = 1,986 \times 10^{-23} \text{ J}$$

$$N_{\text{AV}} = 6,022 \times 10^{23} \text{ μόρια mol}^{-1}$$

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).

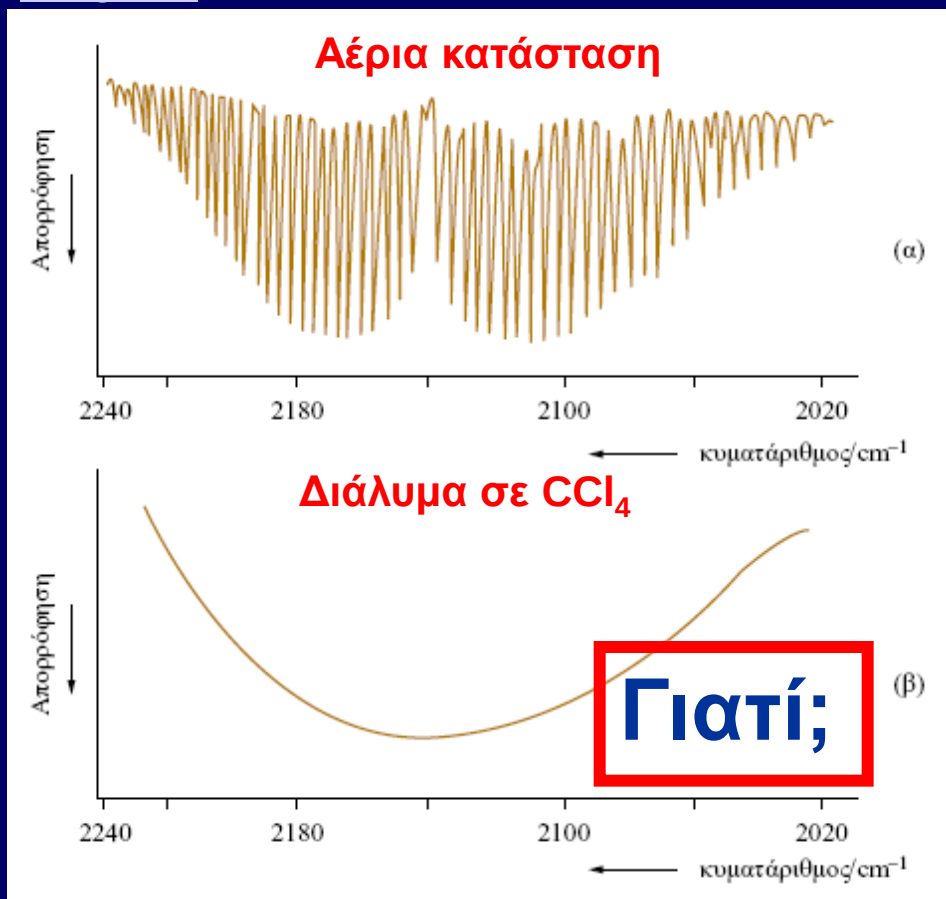
Στα φάσματα του σχήματος, φαίνεται η θεμελιώδης δόνηση του CO:

$$\nu = 1 \leftarrow \nu = 0 \quad (2143 \text{ cm}^{-1})$$

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.

[Image.url](#)



Φάσματα υπερύθρου του CO

Λεπτή υφή φάσματος υπερύθρου

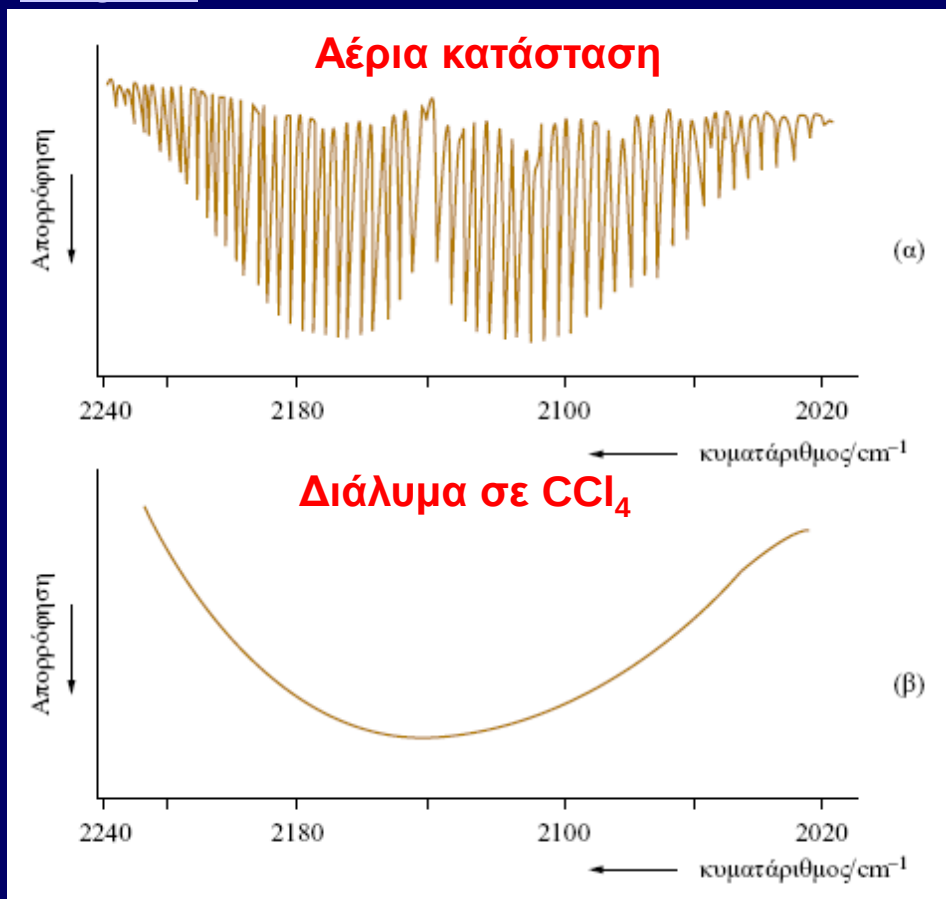
Προφανώς, η σειρά κορυφών στο πάνω φάσμα οφείλεται σε μια σειρά μεταπτώσεων μεταξύ σταθμών με **μικρότερη** ενεργειακή διαφορά από εκείνη μεταξύ των δονητικών σταθμών.

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**.

[Image.url](#)



Φάσματα υπερύθρου του CO

Λεπτή υφή φάσματος υπερύθρου

Στο σχήμα παρουσιάζονται οι μεταπτώσεις μεταξύ σταθμών περιστροφής της θεμελιώδους και 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.

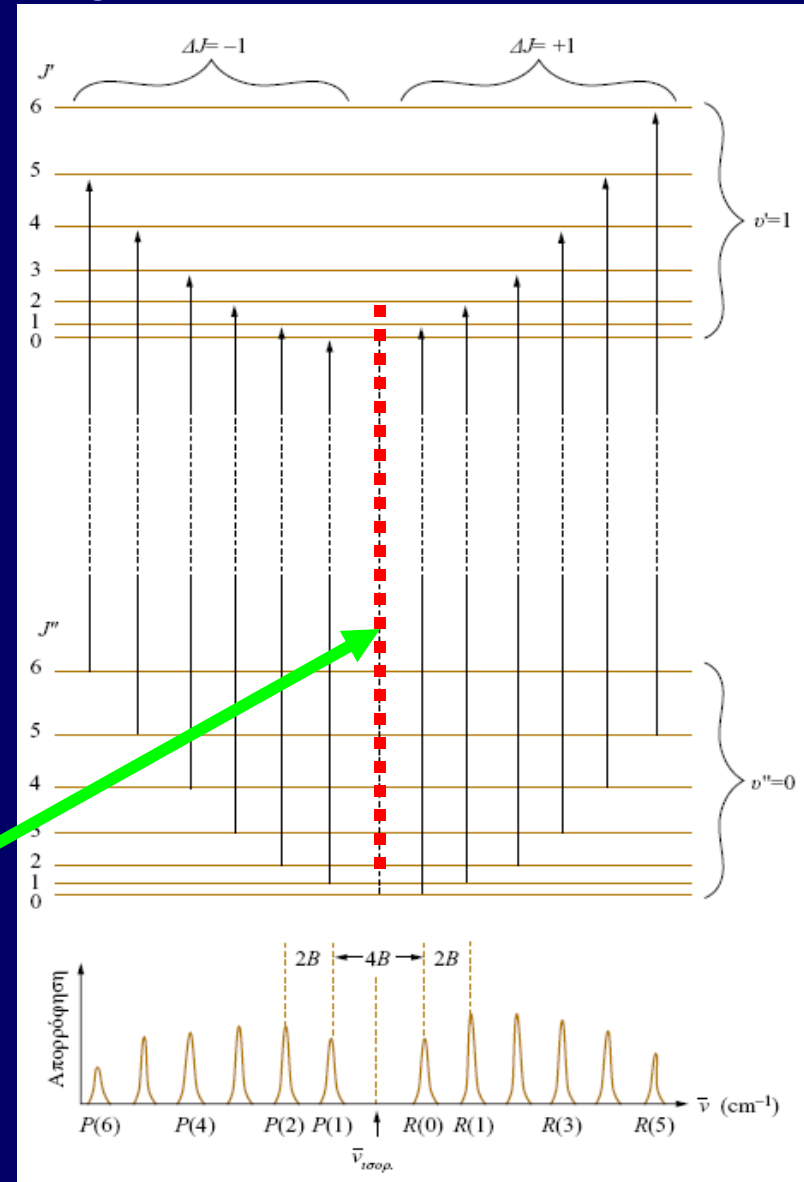
Οι τελευταίες καθορίζονται από τον κανόνα επιλογής

$$\Delta J = \pm 1$$

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

Η μετάπτωση $\Delta J = 0$ επιτρέπεται όταν το διατομικό μόριο έχει στροφορμή γύρω από τον άξονά του (π.χ. κατάσταση $^2\Pi$ του NO).

[Image.url](#)



Λεπτή υφή φάσματος υπερύθρου

Οι μεταπτώσεις που συνοδεύονται από μεταβολή του κβαντικού αριθμού περιστροφής κατά

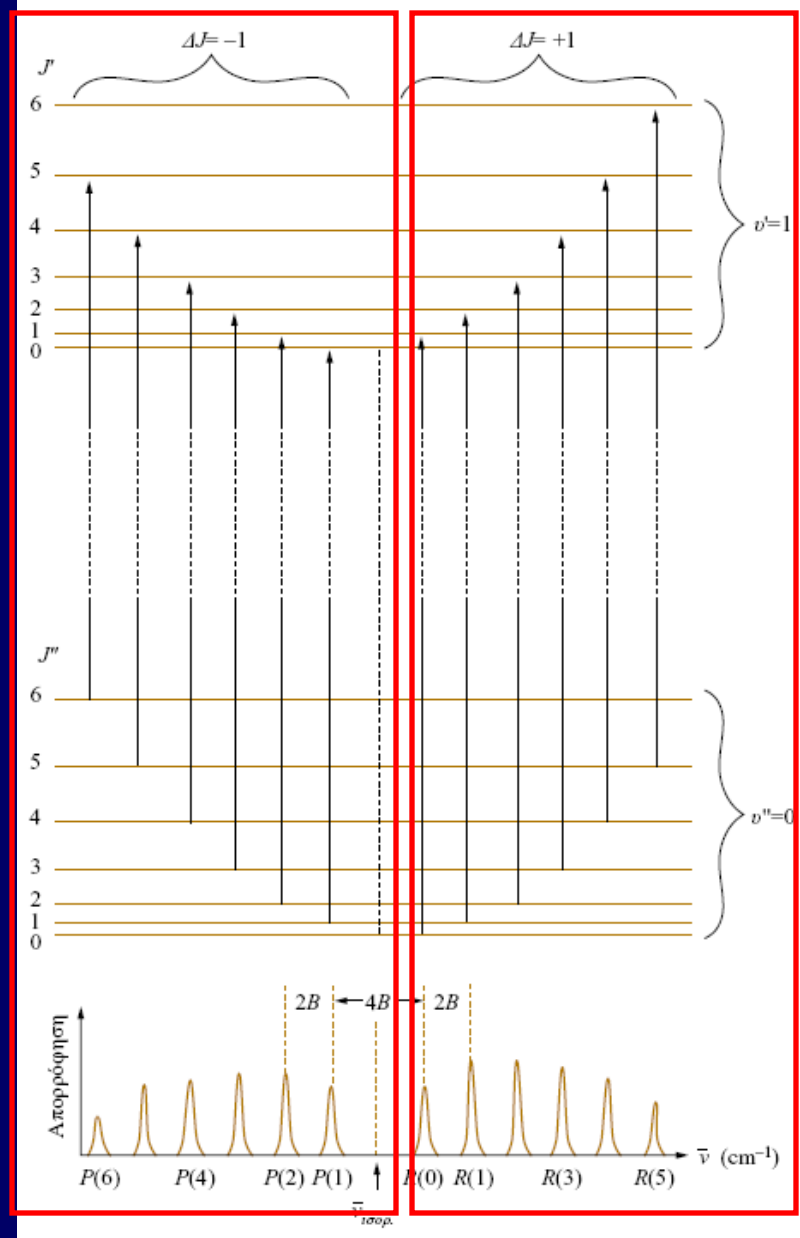
$$\Delta J = -1$$

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

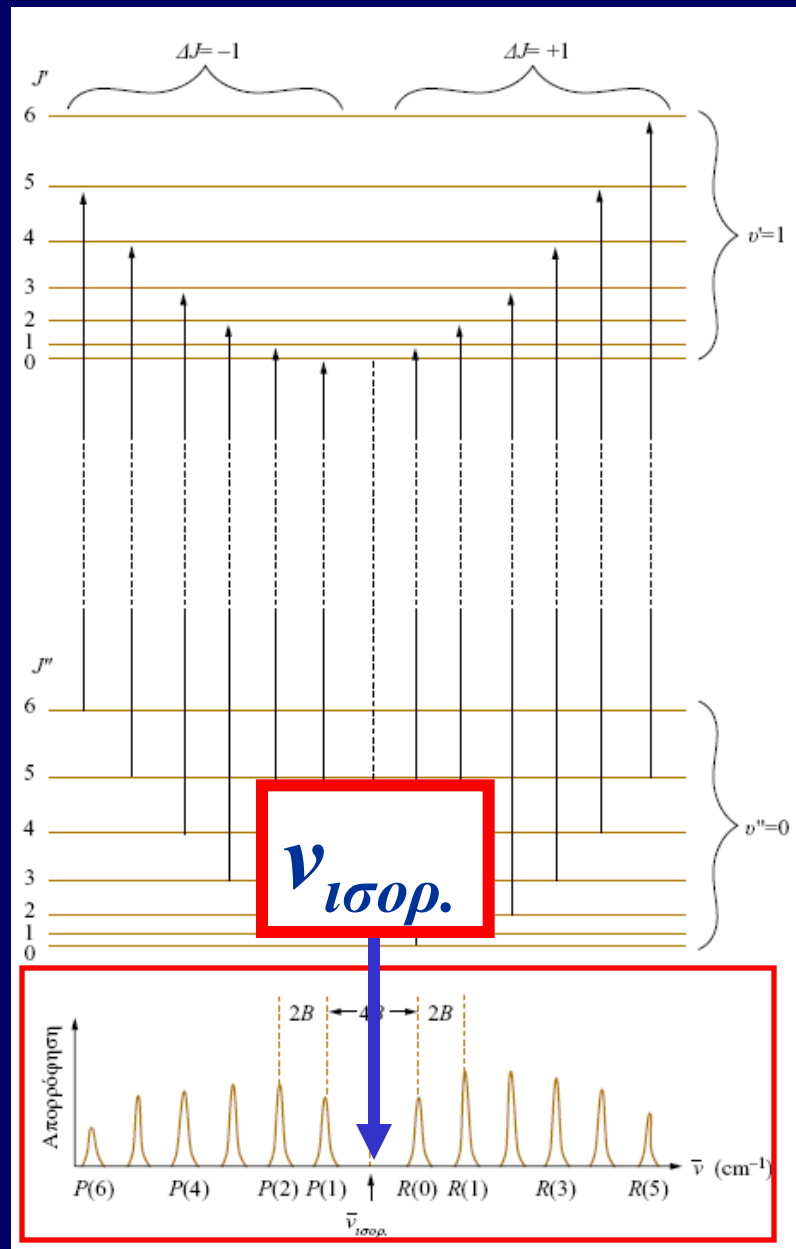
Τελικό αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση **δύο** σειρών κορυφών, οι οποίες είναι **συμμετρικές** ως προς το κέντρο του φάσματος.

Το κέντρο του φάσματος ονομάζεται **αρχή της ζώνης της θεμελιώδους μετάπτωσης** και αντιστοιχεί στην κλασσική 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.

Εξαιρούνται τα διατομικά μόρια που έχουν στροφορμή γύρω από τον άξονά τους.

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)

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

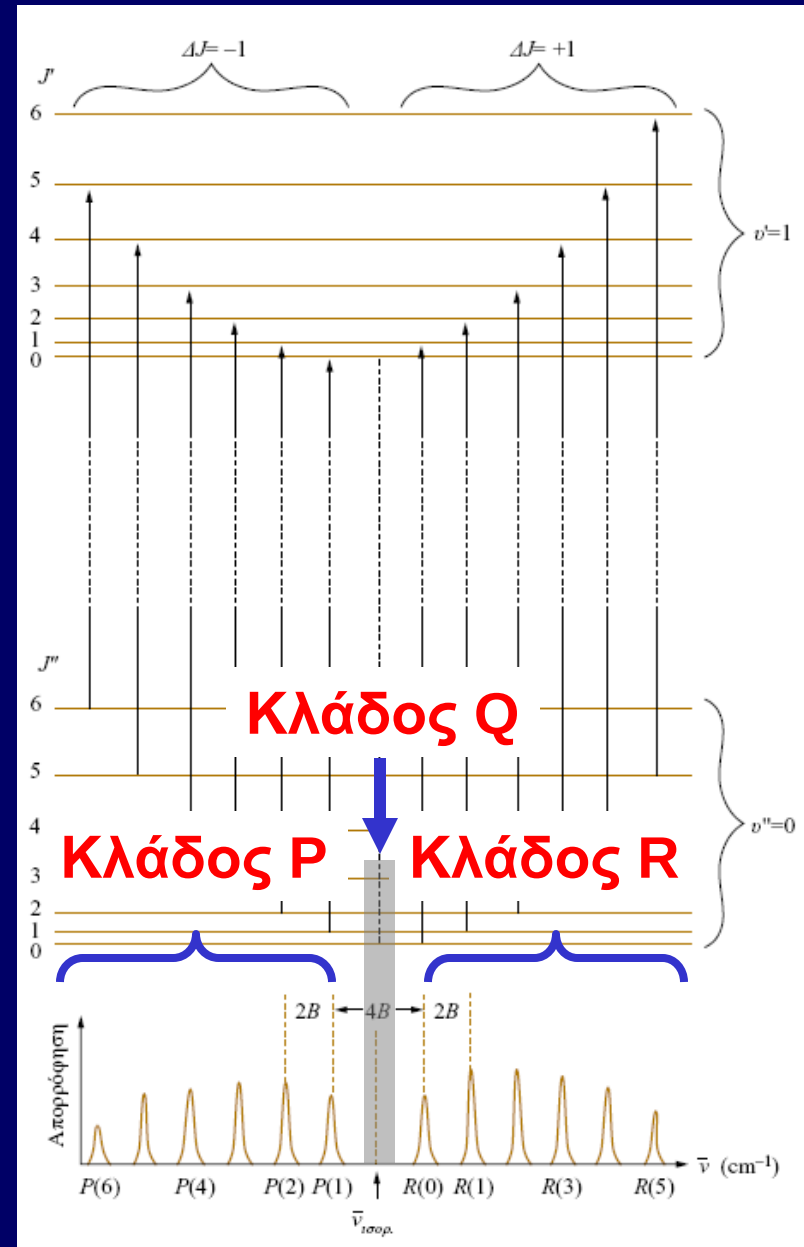
Όταν $\Delta J = J' - J'' = +1$, $J'' = 0, 1, 2, 3, \dots$

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

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

Όταν επιτρέπεται η μετάπτωση $\Delta J = 0$, εμφανίζεται και τρίτος κλάδος, ο **Q**, με

$$\bar{\nu}_Q = \bar{\nu}_{ισορ.}$$



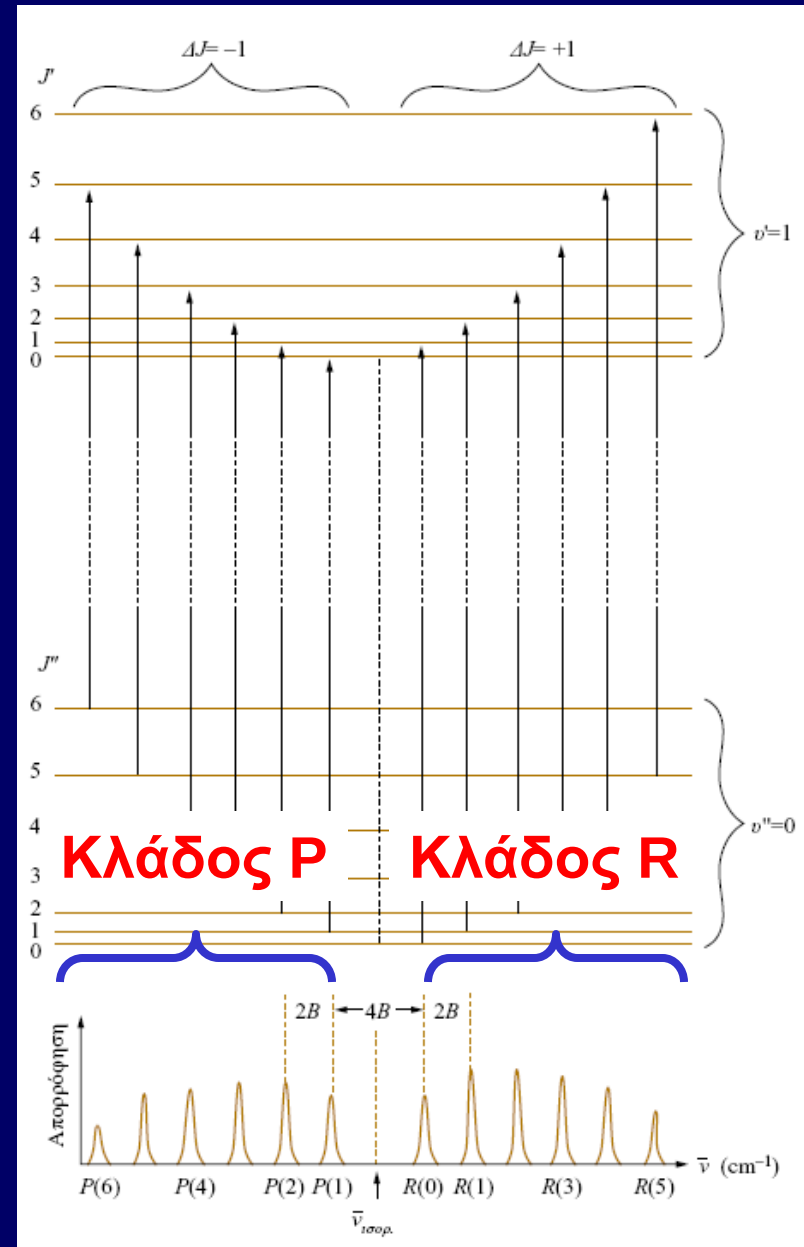
Λεπτή υφή φάσματος υπερύθρου

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.

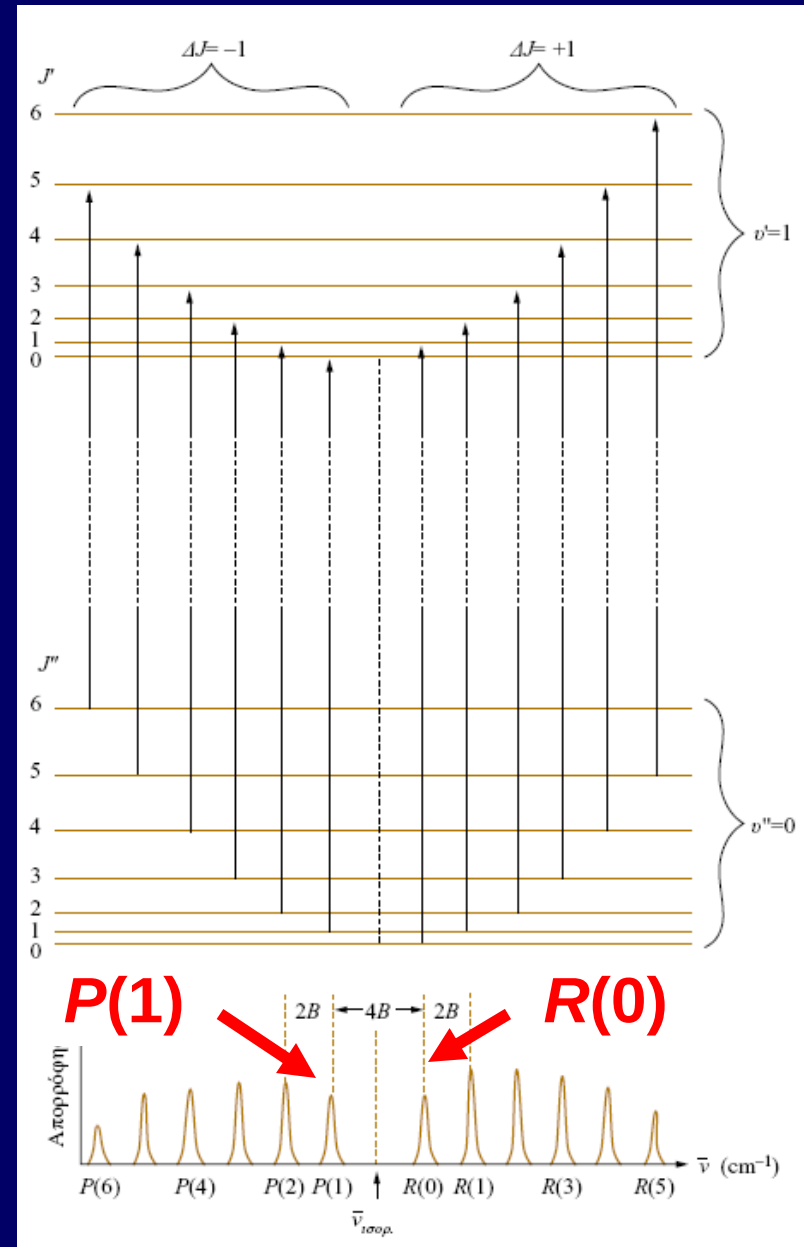
Η πρώτη κορυφή του κλάδου **R**, **R(0)** εμφανίζεται σε συχνότητα:

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

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

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

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



Παράδειγμα

Η απόσταση μεταξύ των κορυφών στο φάσμα δόνησης-περιστροφής του μορίου $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ είναι ίση με $3,8424 \text{ cm}^{-1}$, ενώ η αντίστοιχη απόσταση για το μόριο $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ είναι $3,6734 \text{ cm}^{-1}$. Να υπολογιστούν:

(α) το **μήκος του δεσμού** του μορίου $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$

(β) η **ατομική μάζα** του ^{13}C .

Δίνονται οι ατομικές μάζες των ^{12}C (12 amu) και ^{16}O (15,9940 amu).

Από τα δεδομένα (**2B**) προκύπτει εύκολα πως: $B(^{12}\text{CO}) = 1,9212 \text{ cm}^{-1}$, και $B(^{13}\text{CO}) = 1,8367 \text{ cm}^{-1}$

1. Υπολογισμός της ροπής αδράνειας, **I**
$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$
2. Υπολογισμός της ανηγμένης μάζας του μορίου, **μ**
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$
3. Υπολογισμός του μήκους του δεσμού, **r**
$$I = \mu r^2$$

Παράδειγμα

1. Ροπή αδράνειας του ^{12}CO : $B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \Rightarrow I = \frac{h}{8\pi^2 c B} \Rightarrow$

$$\Rightarrow I = \frac{6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{8 \times (3,14)^2 \times (2,9979 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}) \times (1,9212 \text{ cm}^{-1})} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow I = 14,5857 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

2. Ανηγγμένη μάζα του ^{12}CO :

$$\mu = \frac{m_c m_o}{m_c + m_o} = \frac{12,0000 \times 15,9949}{12,0000 + 15,9949} = 6,8562 \text{ amu}$$

Ατομικές μάζες

^{12}C : 12,0000 amu

^{16}O : 15.9940 amu

1 amu = $1,6605 \times 10^{-27}$ kg

Παράδειγμα

3. Μήκος δεσμού του ^{12}CO :
$$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = 1,1319 \times 10^{-10} \text{ m} = 1,1319 \text{ \AA}$$

(β) Υπολογισμός της ατομικής μάζας του ισοτόπου ^{13}C

Ο υπολογισμός θα γίνει με χρήση της εξίσωσης της ανηγμένης μάζας για διατομικά μόρια:

$$\mu = \frac{m_{^{13}\text{C}} m_{\text{O}}}{m_{^{13}\text{C}} + m_{\text{O}}}$$

Η ανηγμένη μάζα μπορεί να υπολογιστεί από τη ροπή αδράνειας του μορίου ^{13}CO :

$$I = \mu r^2$$

Η ροπή αδράνειας του ^{13}CO μπορεί να υπολογιστεί από τη σταθερά περιστροφής του μορίου:

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

Υποθέτοντας πως το μήκος του δεσμού του CO δεν μεταβάλλεται με την ισοτοπική αντικατάσταση, υπολογίζεται πως $m(^{13}\text{C}) = 13,1670 \text{ amu}$.

Συνδυασμένες διαφορές

Η σταθερά περιστροφής της δονητικά διεγερμένης κατάστασης B_1 είναι στην πραγματικότητα λίγο **μικρότερη** από εκείνη της θεμελιώδους δονητικής κατάστασης B_0 .

Αυτό συμβαίνει διότι το μήκος του δεσμού είναι λίγο μεγαλύτερο στην ανώτερη κατάσταση.

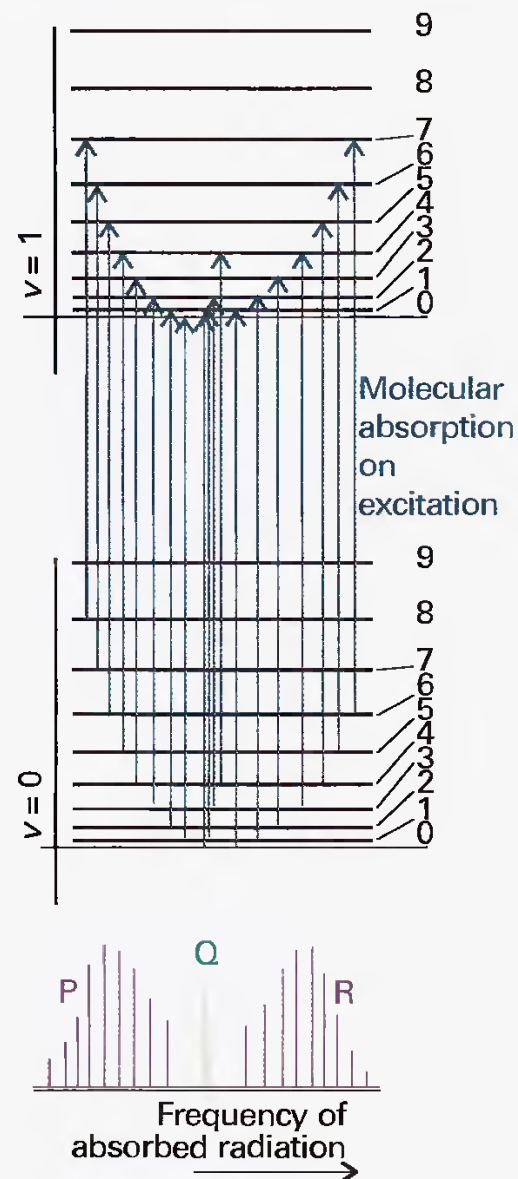
Επομένως:

Ο κλάδος **Q**, όταν υπάρχει, αποτελείται από μια **σειρά** γειτονικών γραμμών.

Οι γραμμές του κλάδου κλάδου **R**, **συγκλίνουν** ελαφρώς με αύξηση του J .

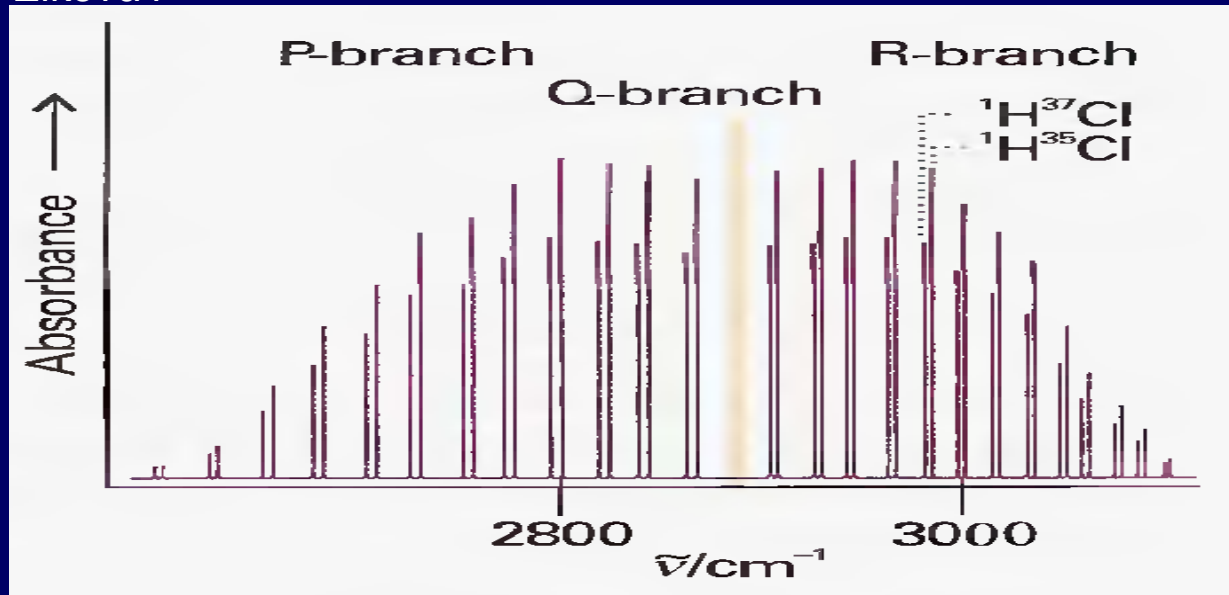
Οι γραμμές του κλάδου κλάδου **P**, **αποκλίνουν** ελαφρώς με αύξηση του J .

Εικόνα3



Συνδυασμένες διαφορές

Εικόνα4



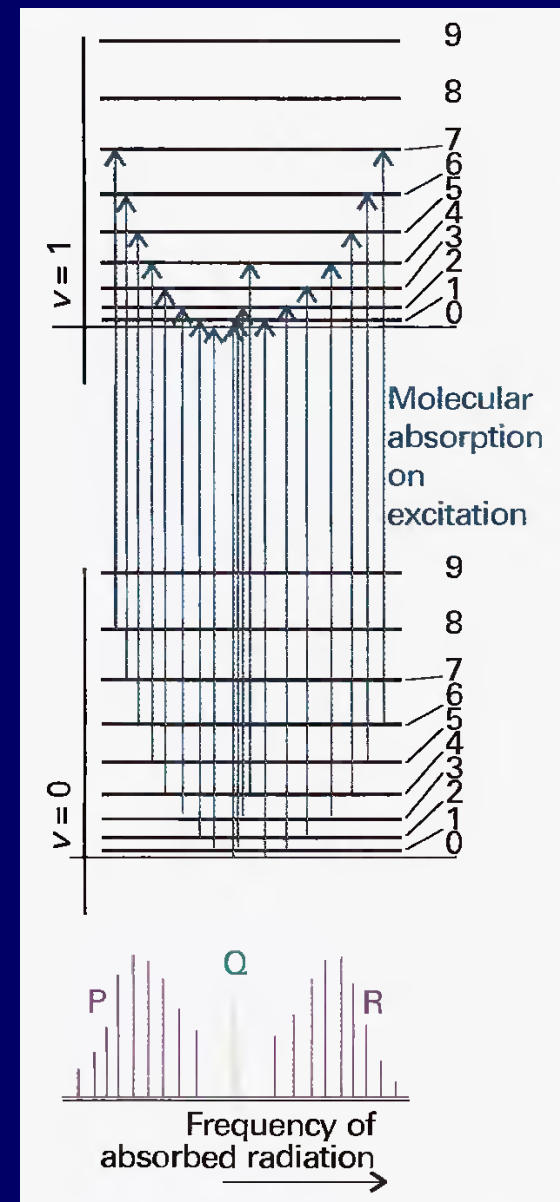
Επομένως:

Ο κλάδος **Q**, όταν υπάρχει, αποτελείται από μια **σειρά** γειτονικών γραμμών.

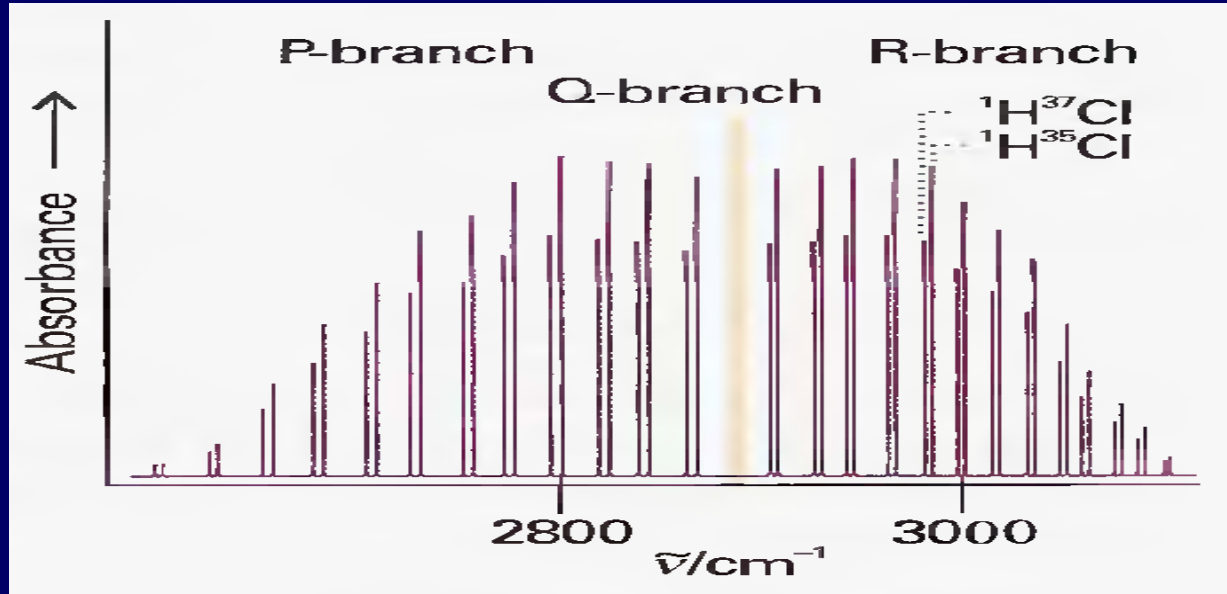
Οι γραμμές του κλάδου **R**, **συγκλίνουν** ελαφρώς με αύξηση του J .

Οι γραμμές του κλάδου **P**, **αποκλίνουν** ελαφρώς με αύξηση του J .

Εικόνα3



Συνδυασμένες διαφορές

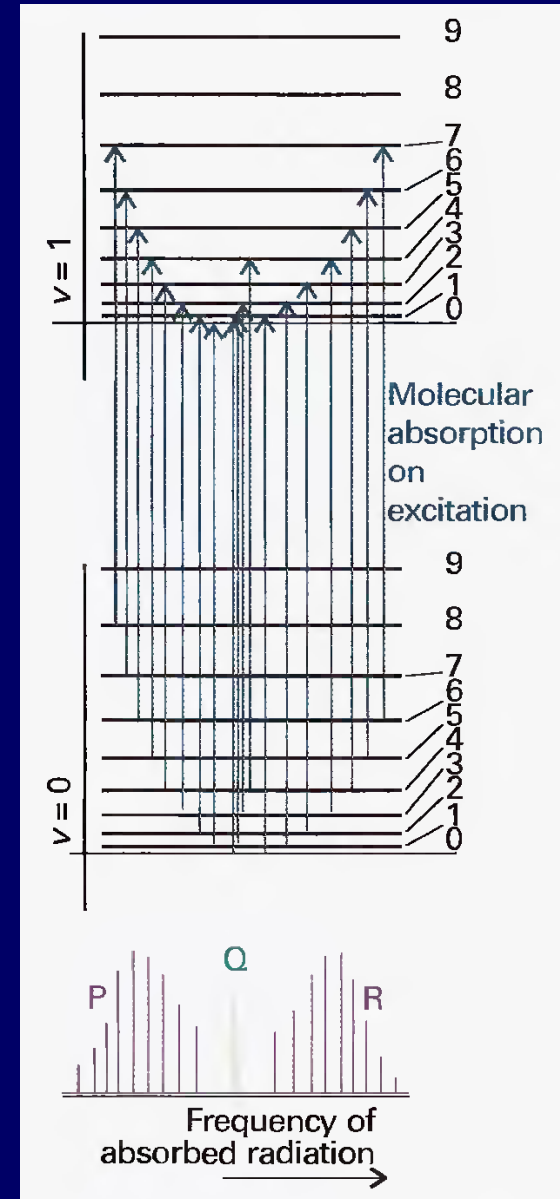


Κυματαριθμοί δόνησης:

$$\nu_P = \nu - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2$$

$$\nu_Q = \nu + (B_1 - B_0)J(J+1)$$

$$\nu_R = \nu + (B_1 + B_0)(J+1) + (B_1 - B_0)(J+1)^2$$



Συνδυασμένες διαφορές

Οι δύο σταθερές μπορούν να προσδιοριστούν με τη μέθοδο των **συνδυασμένων διαφορών**:

Όταν οι μεταβάσεις γίνονται από ή προς μια κοινή κατάσταση, η διαφορά τους εξαρτάται μόνο από τις ιδιότητες της άλλης εμπλεκόμενης κατάστασης.

$$\nu_R(J-1) - \nu_P(J+1) = 4B_0 \left(J + \frac{1}{2} \right)$$

$$\nu_R(J) - \nu_P(J) = 4B_1 \left(J + \frac{1}{2} \right)$$

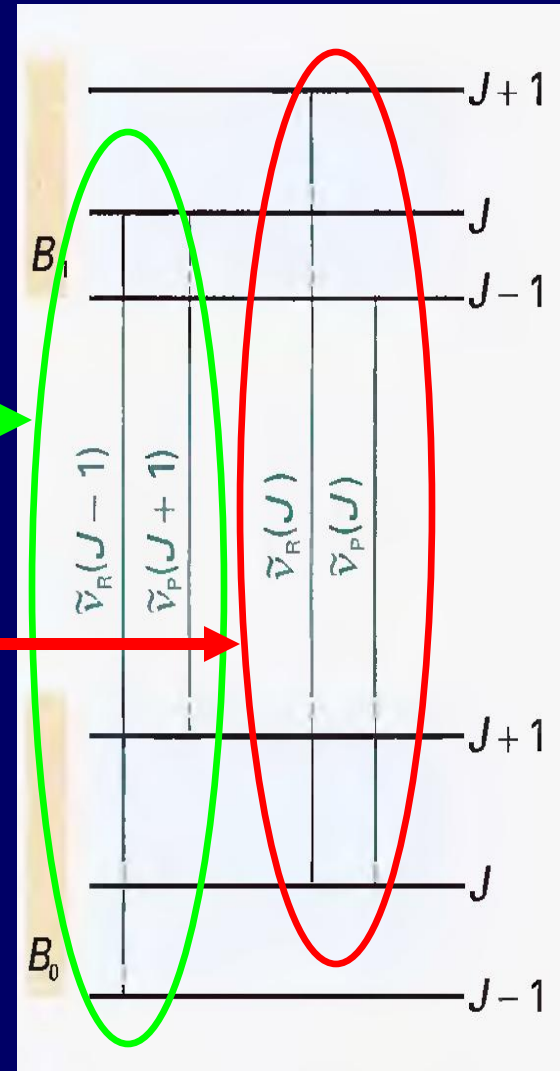
Κυματαριθμοί δόνησης:

$$\nu_P = \nu - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2$$

$$\nu_Q = \nu + (B_1 - B_0)J(J+1)$$

$$\nu_R = \nu + (B_1 + B_0)(J+1) + (B_1 - B_0)(J+1)^2$$

Εικόνα5



Συνδυασμένες διαφορές

Οι δύο σταθερές μπορούν να προσδιοριστούν με τη μέθοδο των **συνδυασμένων διαφορών**:

Όταν οι μεταβάσεις γίνονται από ή προς μια κοινή κατάσταση, η διαφορά τους εξαρτάται μόνο από τις ιδιότητες της άλλης εμπλεκόμενης κατάστασης.

$$\nu_R(J-1) - \nu_P(J+1) = 4B_0 \left(J + \frac{1}{2} \right)$$

$$\nu_R(J) - \nu_P(J) = 4B_1 \left(J + \frac{1}{2} \right)$$

Η **γραφική παράσταση** της συνδυασμένης διαφοράς συναρτήσει του $J+1/2$ πρέπει να είναι ευθεία γραμμή με κλίση $4B_0$ ή $4B_1$, αντίστοιχα.

Κάθε απόκλιση από την ευθεία είναι συνέπεια της φυγόκεντρης παραμόρφωσης, η οποία μπορεί να μελετηθεί με τον τρόπο αυτό.



Φάσματα Raman διατομικών μορίων

Ο **Γενικός Κανόνας Επιλογής** για δονητικές μεταπτώσεις Raman είναι ότι:

η πολωσιμότητα πρέπει να αλλάζει καθώς το μόριο ταλαντώνεται.

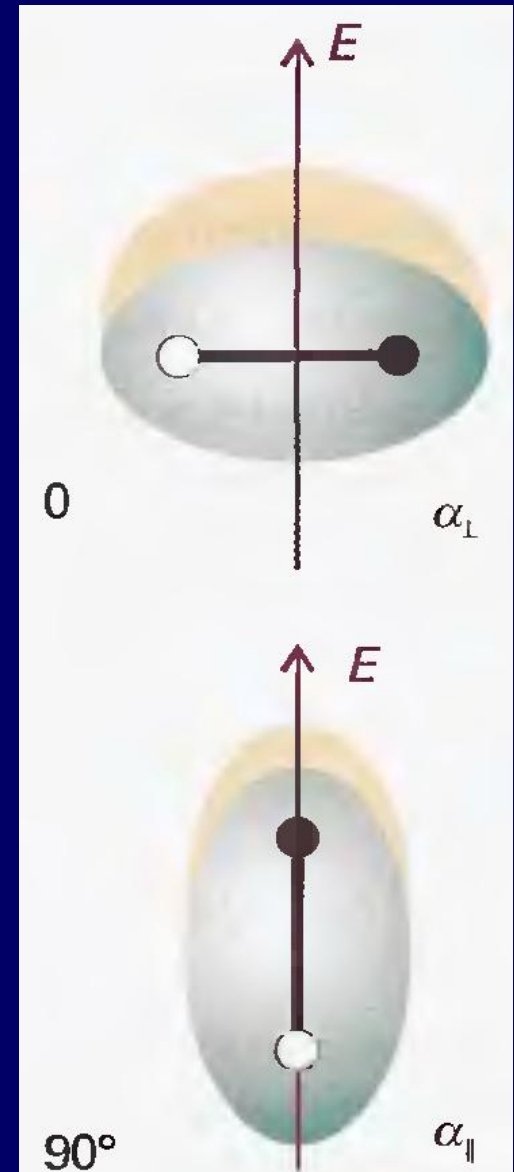
Τόσο τα ομοπυρηνικά όσο και τα ετεροπυρηνικά μόρια επιμηκύνονται και συστέλλονται κατά τη δόνηση, με αποτέλεσμα τη **μεταβολή** της μοριακής πολωσιμότητας.

Επομένως, **και τα δύο είδη** διατομικών μορίων είναι **ενεργά** σε δονητική φασματοσκοπία Raman.

Ο **Ειδικός Κανόνας Επιλογής** για δονητικές μεταβάσεις Raman είναι:

$$\Delta \nu = \pm 1$$

Εικόνα6



Φάσματα Raman διατομικών μορίων

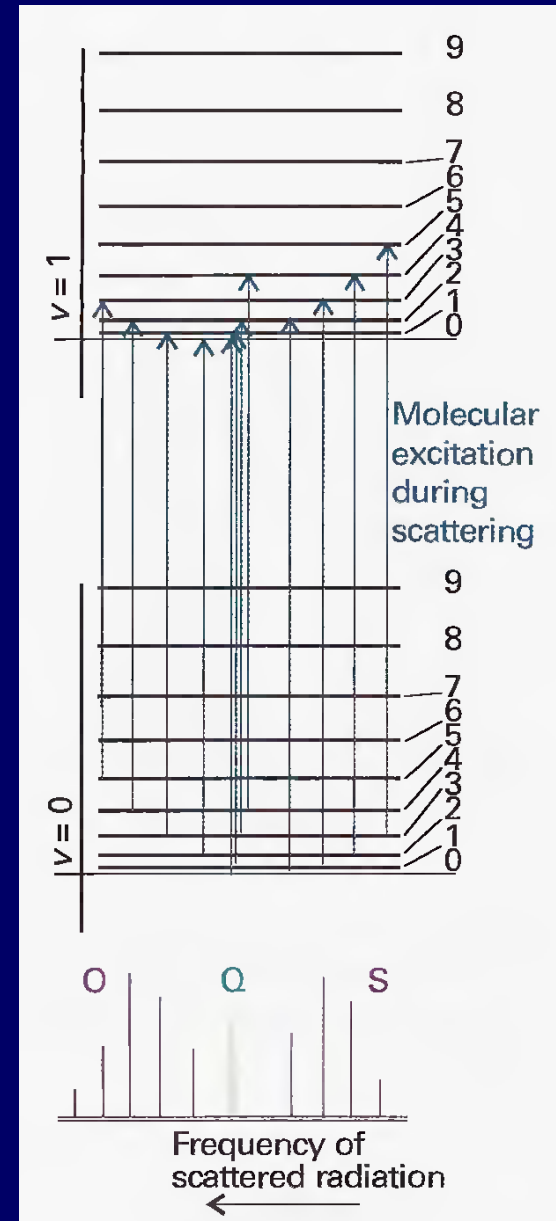
Οι γραμμές **Stokes** ($\Delta\nu = +1$) και **anti-Stokes** ($\Delta\nu = -1$) σε φάσματα αερίων δειγμάτων διαχωρίζονται σε κλάδους, λόγω της υπέρθεσης σε αυτές περιστροφικών μεταπτώσεων.

Ο **Ειδικός Κανόνας Επιλογής** για περιστροφικές μεταβάσεις Raman είναι:

$$\Delta J = 0, \pm 2$$

Ο **Ειδικός Κανόνας Επιλογής** για δονητικές μεταβάσεις Raman είναι:

$$\Delta\nu = \pm 1$$



Φάσματα Raman διατομικών μορίων

Οι γραμμές **Stokes** ($\Delta v = +1$) και **anti-Stokes** ($\Delta v = -1$) σε φάσματα αερίων δειγμάτων διαχωρίζονται σε κλάδους, λόγω της υπέρθεσης σε αυτές περιστροφικών μεταπτώσεων.

Ο **Ειδικός Κανόνας Επιλογής** για περιστροφικές μεταβάσεις Raman είναι:

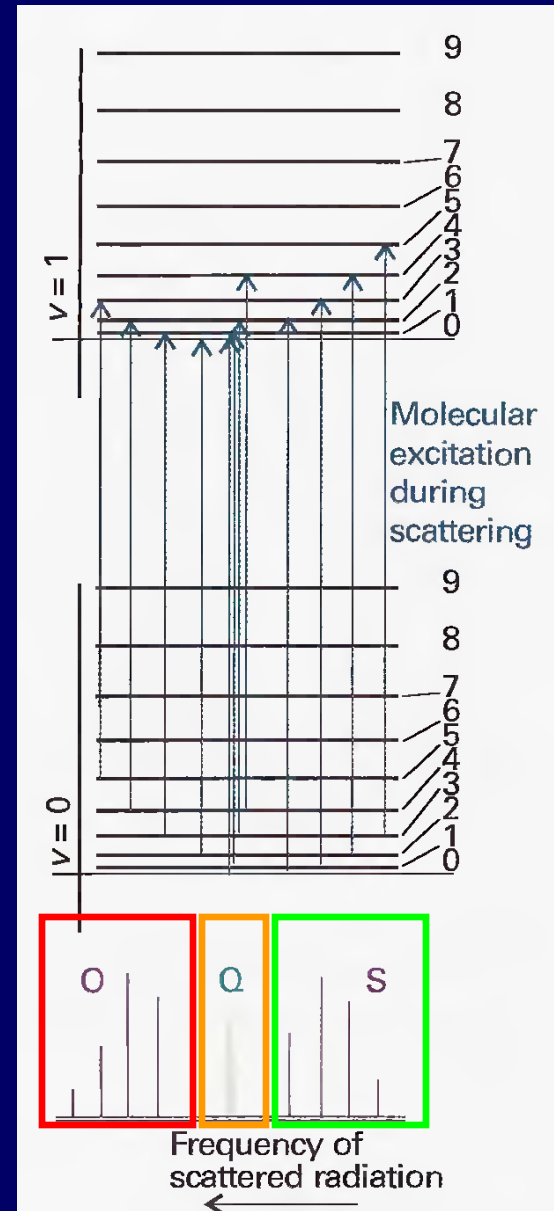
$$\Delta J = 0, \pm 2$$

Ο συνδυασμός δονητικών-περιστροφικών μεταπτώσεων οδηγεί στο σχηματισμό **τριών** κλάδων:

$$\Delta J = -2 \rightarrow \text{κλάδος O} \quad \nu_O(J) = \nu_i - (\nu + 2B - 4BJ)$$

$$\Delta J = 0 \rightarrow \text{κλάδος Q} \quad \nu_Q(J) = \nu_i - \nu$$

$$\Delta J = +2 \rightarrow \text{κλάδος S} \quad \nu_S(J) = \nu_i - (\nu + 6B + 4BJ)$$

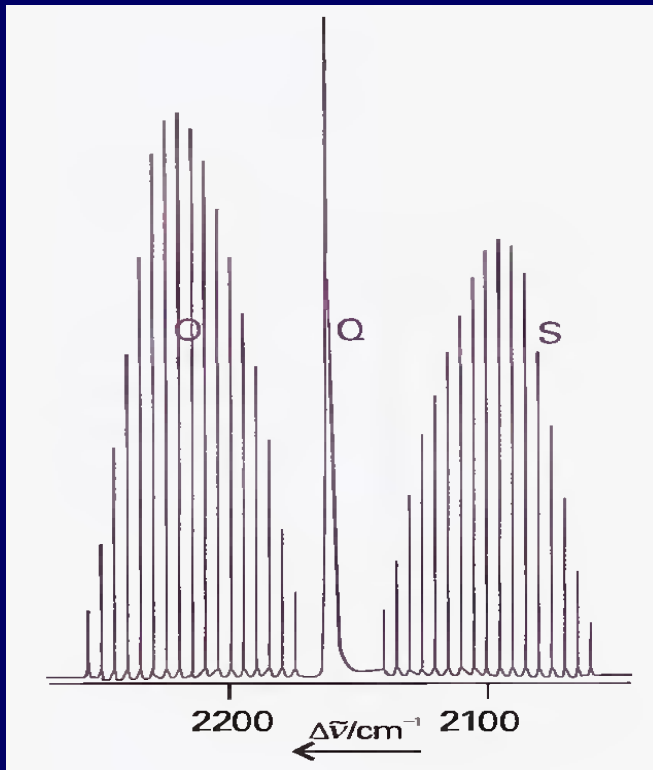


Φάσματα Raman διατομικών μορίων

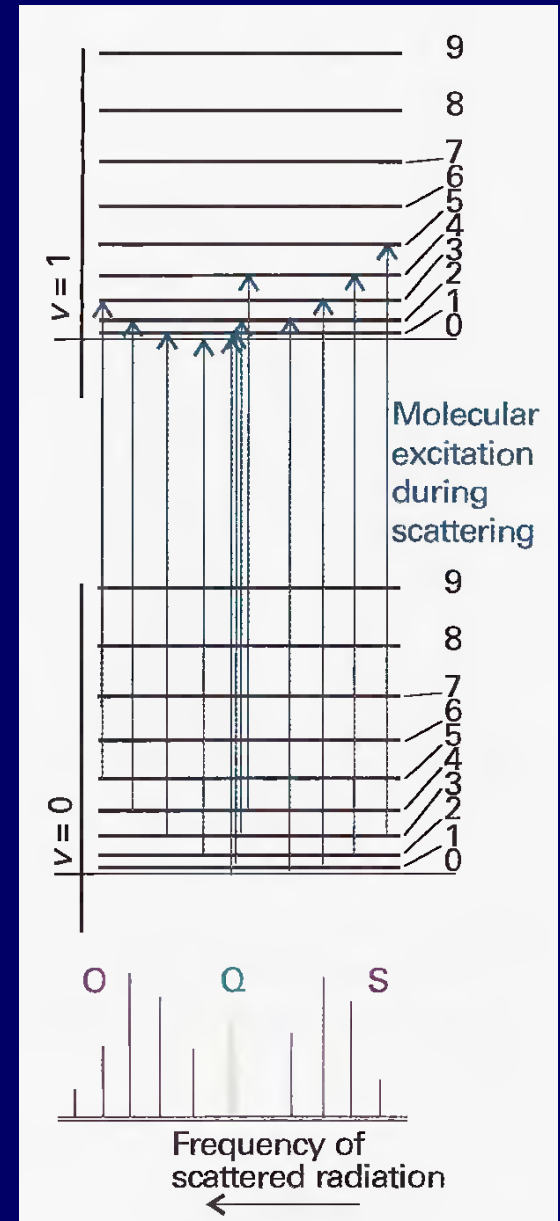
Σε αντίθεση με τη φασματοσκοπία υπερύθρου, ο **κλάδος Q** εμφανίζεται για **όλα** τα γραμμικά μόρια.

Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από δονητικά φάσματα Raman είναι **συμπληρωματικές** εκείνων της φασματοσκοπίας υπερύθρου.

Εικόνα7



Φάσμα Raman δόνησης-περιστροφής του CO



Φασματόμετρα υπερύθρου

Στο εμπόριο διατίθενται τρία είδη οργάνων για μετρήσεις απορρόφησης υπερύθρου:

1. **Όργανα με φράγμα διασποράς** της ακτινοβολίας (όργανα διασποράς) , τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως σε ποιοτικές μετρήσεις.
2. **Πολυπλεκτικά όργανα μετασχηματισμού Fourier**, τα οποία είναι κατάλληλα τόσο για ποιοτικές, όσο και για ποσοτικές μετρήσεις
3. **Μη διασπείροντα φωτόμετρα**, τα οποία έχουν αναπτυχθεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό πολλών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα με φασματοσκοπία απορρόφησης, εκπομπής και ανάκλασης.

Τα περισσότερα σύγχρονα όργανα είναι φασματόμετρα μετασχηματισμού Fourier λόγω της ταχύτητας, της αξιοπιστίας και της ευκολίας χρήσης τους.

Τα όργανα διασποράς χρησιμοποιούνται πλέον μόνο όταν το κόστος είναι πρωτεύον ζήτημα.

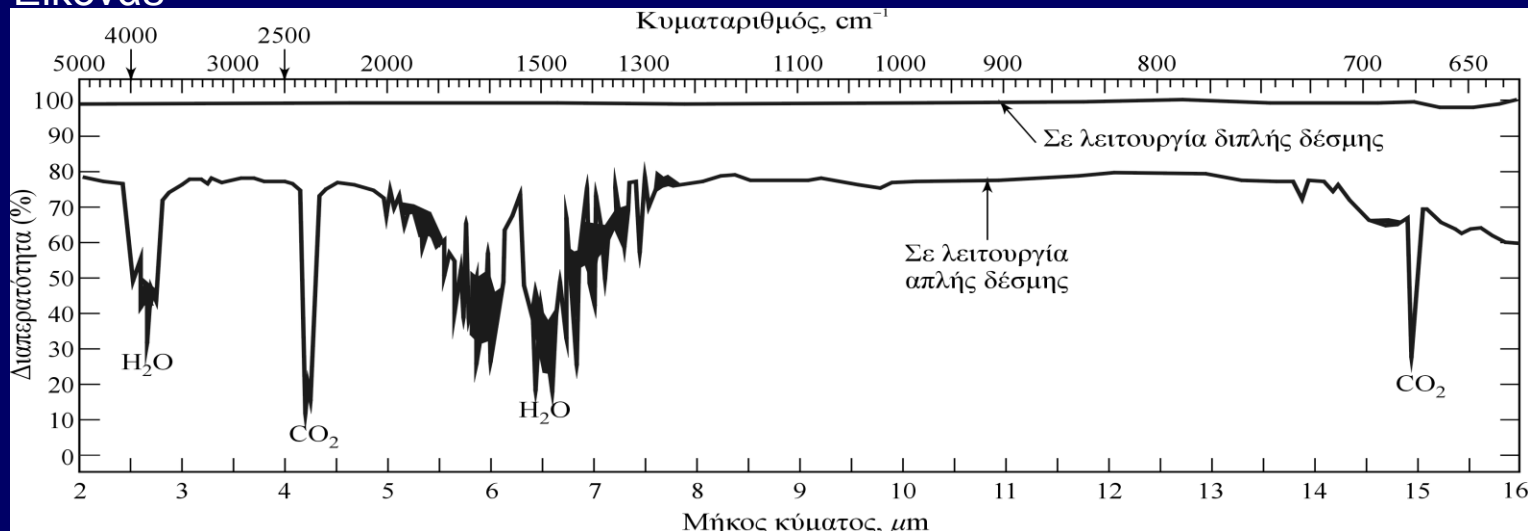
Φασματομέτρα υπερύθρου

Τα διατιθέμενα στο εμπόριο φασματομέτρα υπερύθρου διασποράς είναι συνήθως **διπλής δέσμης**, στα οποία χρησιμοποιούνται φράγματα ανακλαστικού τύπου για τη διασπορά της ακτινοβολίας.

Η χρήση δέσμης αναφοράς στα φασματοφωτόμετρα διπλής δέσμης οδηγεί στη λήψη φασμάτων απαλλαγμένων από παρεμποδίσεις.

Για παράδειγμα, **αντισταθμίζει** σχεδόν τέλεια την απορρόφηση ενώσεων όπως οι υδρατμοί και το ατμοσφαιρικό CO₂.

Εικόνα8



Φάσματα απλής και διπλής δέσμης
των υδρατμών και του CO₂ της ατμόσφαιρας

Αναφορές

Οι εικόνες 1,2,3,4,5,6,7 είναι από το βιβλίο
ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ, P.W. Atkins, J. De Paula
(Atkins' Physical Chemistry, 9th Edition, 2010)
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014

Η εικόνα 8 είναι από το βιβλίο
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. «Μοριακή Φασματοσκοπία». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2173/>

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.