



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Ενότητα 9

Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία

Δημήτρης Κονταρίδης
Αναπληρωτής Καθηγητής

Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Ενδεικτική βιβλιογραφία

1. **ΑΤΚΙΝΣ, 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

9

Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία

Εισαγωγή

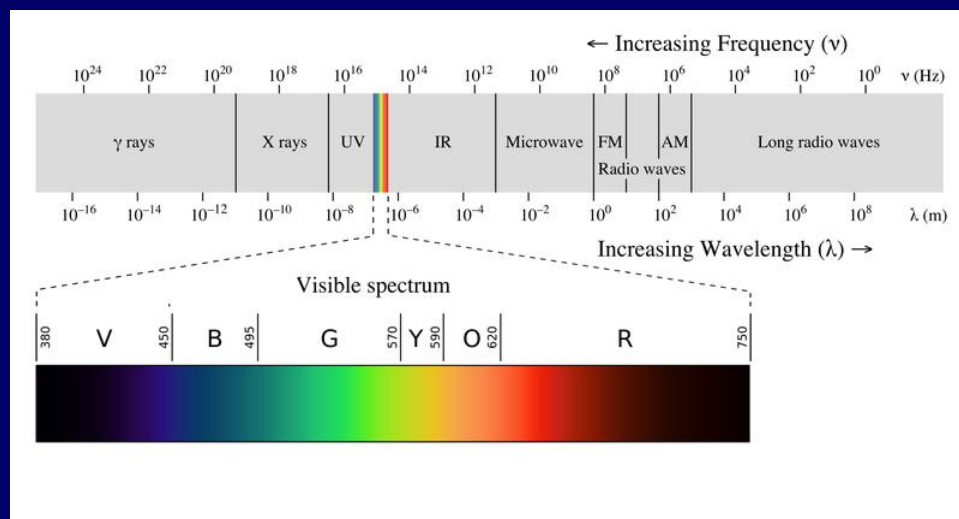
Στην ενότητα αυτή θα συζητηθούν τα φάσματα **υπεριώδους-ορατού** (UV-visible) ή **ηλεκτρονικά φάσματα** διατομικών και πολυατομικών μορίων.

Θα εξεταστεί η εκπομπή και η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η οποία εκτείνεται σε μήκος κύματος από τα 800 nm έως 10 nm περίπου και προκαλεί μεταπτώσεις των **εξωτερικών ηλεκτρονίων** (ηλεκτρονίων σθένους) των μορίων.

Η περιοχή υπεριώδους-ορατού μπορεί να διαιρεθεί σε τρεις υποπεριοχές:

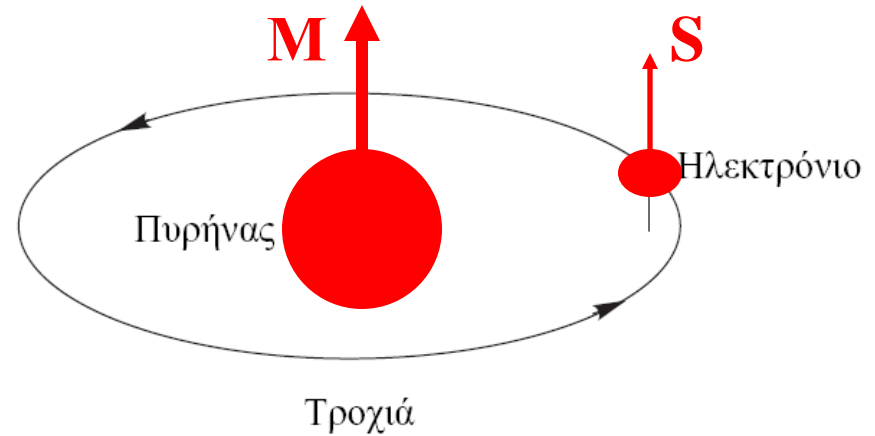
[Image.url](#)

- **ορατό** (800 – 400 nm)
- **εγγύς υπεριώδες** (400 – 200 nm)
- **άπω υπεριώδες** (200 – 10 nm)



Ιδιότητες του ηλεκτρονίου – Στροφορμή

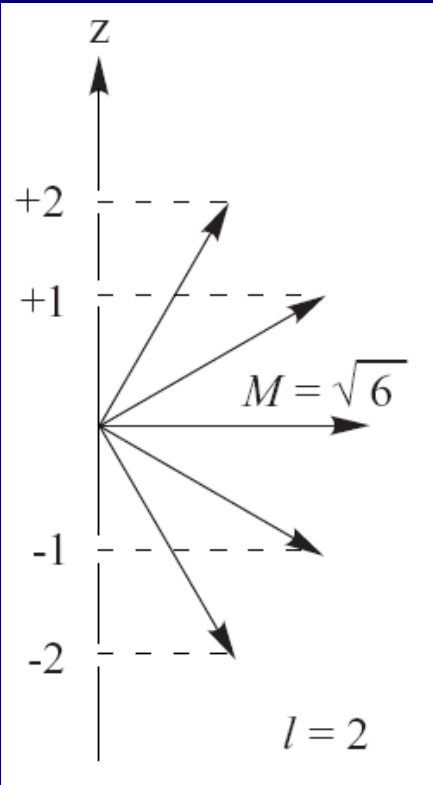
Σύμφωνα με το μοντέλο του Bohr για τη **δομή του ατόμου**, το ηλεκτρόνιο κινείται γύρω από τον πυρήνα σε συγκεκριμένες (επιτρεπτές) τροχιές. Στις τροχιές αυτές, το ηλεκτρόνιο χαρακτηρίζεται από την **ενέργεια** και τη **στροφορμή** του.



Η **ενέργεια** του ηλεκτρονίου είναι κβαντωμένη και η τιμή της σε κάθε τροχιά καθορίζεται από τον κύριο κβαντικό αριθμό, n , ο οποίος σχετίζεται με το “μέγεθος” των τροχιών.

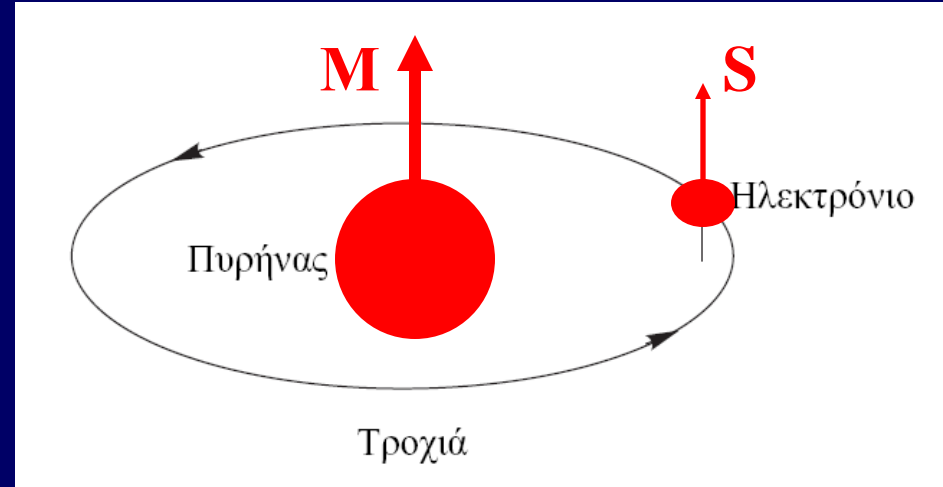
Η **τροχιακή στροφορμή** είναι ένα διάνυσμα, το οποίο χαρακτηρίζεται από τιμή και προσανατολισμό. Η τιμή της τροχιακής στροφορμής, M , είναι κβαντωμένη και καθορίζεται από τον δευτερεύοντα (αξιμουθιακό) κβαντικό αριθμό, l ($0, 1, 2, 3, \dots, n-1$)

Ιδιότητες του ηλεκτρονίου – Στροφορμή



$$M = \hbar\sqrt{l(l+1)}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

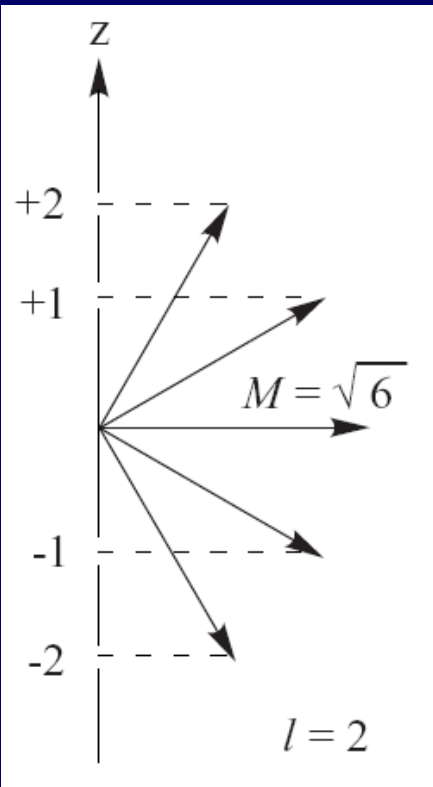


Για παράδειγμα, για $l=2$, η τιμή της τροχιακής στροφορμής είναι:

$$M = \hbar\sqrt{6}$$

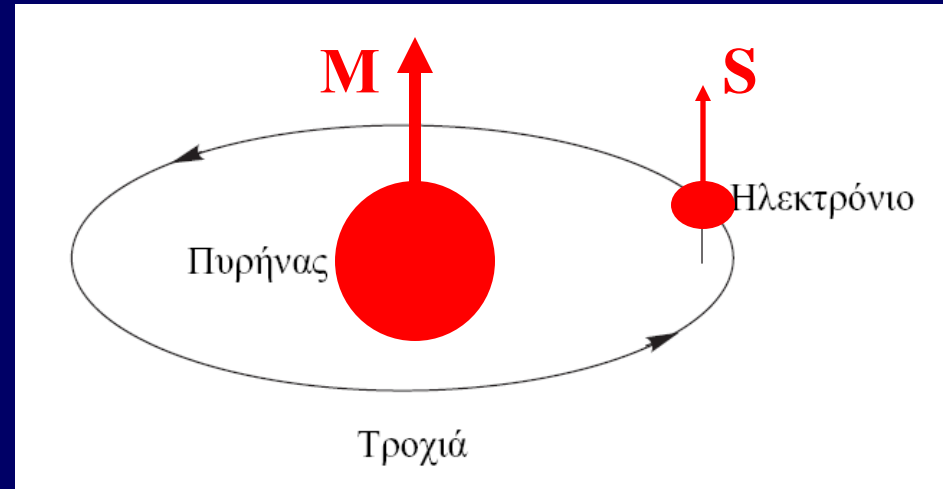
Η **τροχιακή στροφορμή** είναι ένα διάνυσμα, το οποίο χαρακτηρίζεται από τιμή και προσανατολισμό. Η τιμή της τροχιακής στροφορμής, M , είναι κβαντωμένη και καθορίζεται από τον δευτερεύοντα (αζιμουθιακό) κβαντικό αριθμό, l (0, 1, 2, 3, ..., n-1)

Ιδιότητες του ηλεκτρονίου – Στροφορμή



$$M = \hbar\sqrt{l(l+1)}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$



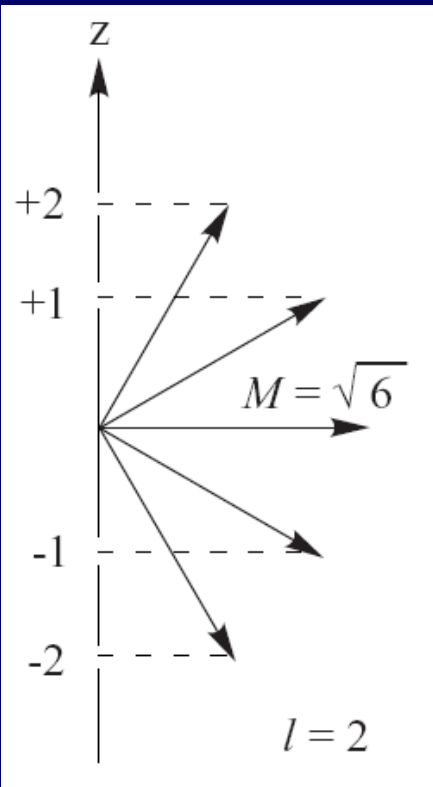
Για παράδειγμα, για $l=2$, η τιμή της τροχιακής στροφορμής είναι:

$$M = \hbar\sqrt{6}$$

Η τροχιά του ηλεκτρονίου επιτρέπεται να έχει **συγκεκριμένους προσανατολισμούς** ως προς έναν άξονα αναφοράς, ο οποίος καθορίζεται από κάποιο μαγνητικό πεδίο.

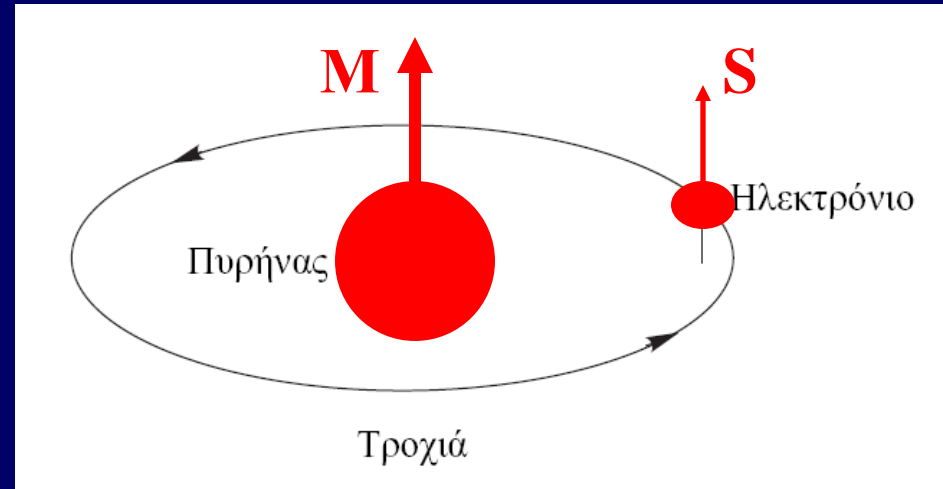
Οι επιτρεπτοί προσανατολισμοί της τροχιακής στροφορμής καθορίζονται από τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό, m_l ($2l+1$ τιμές)

Ιδιότητες του ηλεκτρονίου – Στροφορμή



$$M = \hbar\sqrt{l(l+1)}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$



Το πλήθος των $2l+1$ τιμών είναι γνωστό ως **πολλαπλότητα** ή εκφυλισμός του τροχιακού.

Οι τιμές των συνιστωσών είναι: $M_Z = \hbar m_l$

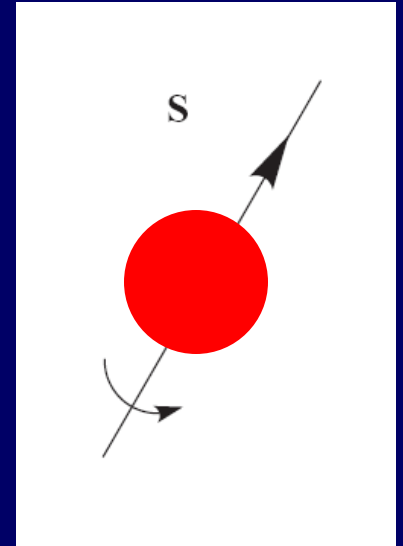
Η τροχιά του ηλεκτρονίου επιτρέπεται να έχει **συγκεκριμένους προσανατολισμούς** ως προς έναν άξονα αναφοράς, ο οποίος καθορίζεται από κάποιο μαγνητικό πεδίο.

Οι επιτρεπτοί προσανατολισμοί της τροχιακής στροφορμής καθορίζονται από τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό, m_l ($2l+1$ τιμές)

Ιδιότητες του ηλεκτρονίου – Ιδιοστροφορμή

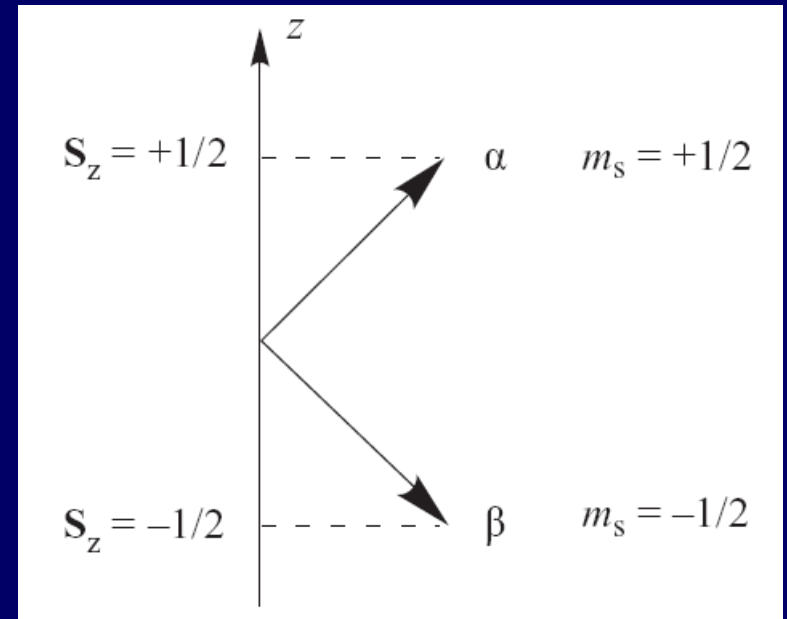
Το ηλεκτρόνιο, εκτός από την τροχιακή στροφορμή, παρουσιάζει την ιδιότητα της **ιδιοστροφορμής** (spin). Το **spin** οφείλεται στην αυτοστροφή του ηλεκτρονίου γύρω από ένα φανταστικό άξονα.

Το spin είναι ένα διάνυσμα συγγραμικό με τον άξονα περιστροφής, το οποίο χαρακτηρίζεται από δύο ιδιότητες, την **τιμή** και τον **προσανατολισμό**.



Η τιμή του spin, **S**, καθορίζεται από τον κβαντικό αριθμό του spin, **s**, ο οποίος για το ηλεκτρόνιο έχει μια και μόνη τιμή (**1/2**) και υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$S = \hbar \sqrt{s(s+1)} = \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} = \hbar \sqrt{\frac{3}{4}}$$

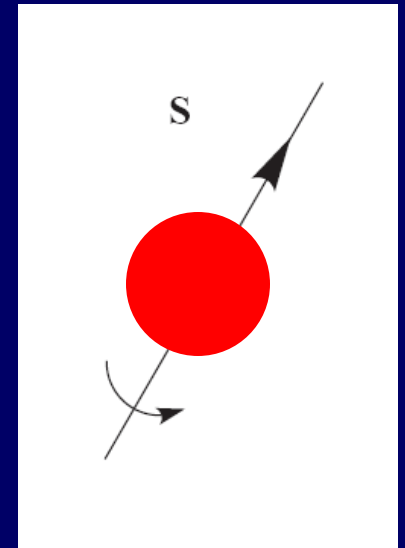


Ιδιότητες του ηλεκτρονίου – Ιδιοστροφορμή

Ο **προσανατολισμός** του spin ως προς τον άξονα αναφοράς **z** καθορίζεται από το μαγνητικό αριθμό του spin, **m_s** , ο οποίος παίρνει μόνο δύο τιμές, $+1/2$ και $-1/2$.

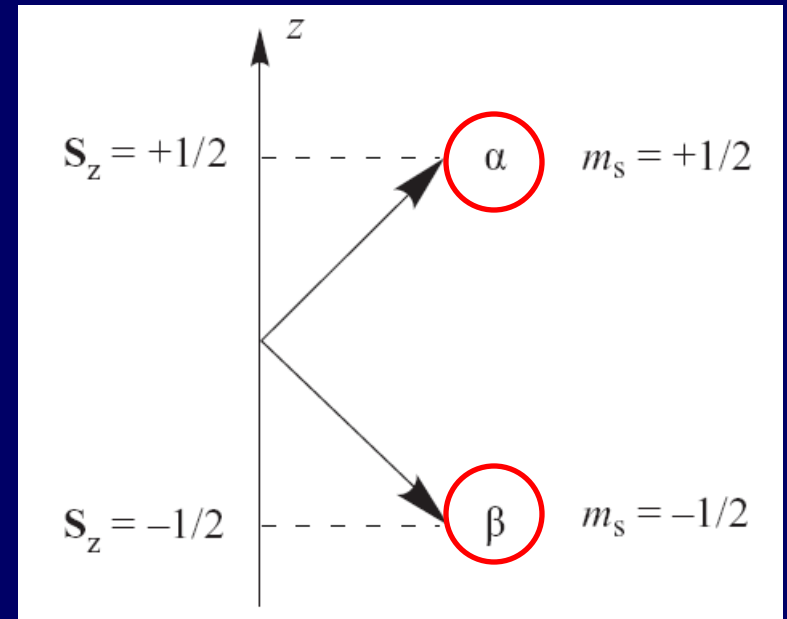
Οι **τιμές** των συνιστωσών του spin στον άξονα των **z** συμβολίζονται με **S_z** και δίνονται από την εξίσωση:

$$S_z = \hbar m_s$$



Η τιμή του spin, **S** , καθορίζεται από τον κβαντικό αριθμό του spin, **s** , ο οποίος για το ηλεκτρόνιο έχει μια και μόνη τιμή ($1/2$) και υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$S = \hbar \sqrt{s(s+1)} = \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} = \hbar \sqrt{\frac{3}{4}}$$

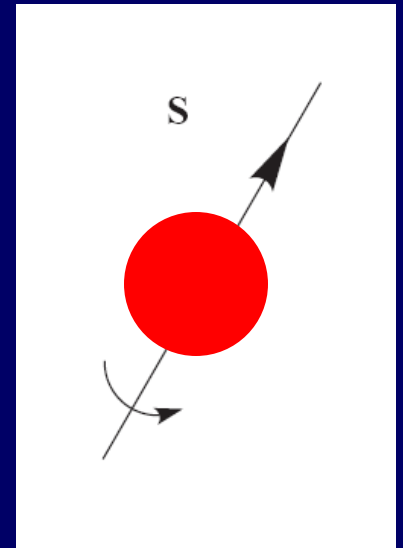


Ιδιότητες του ηλεκτρονίου – Ιδιοστροφορμή

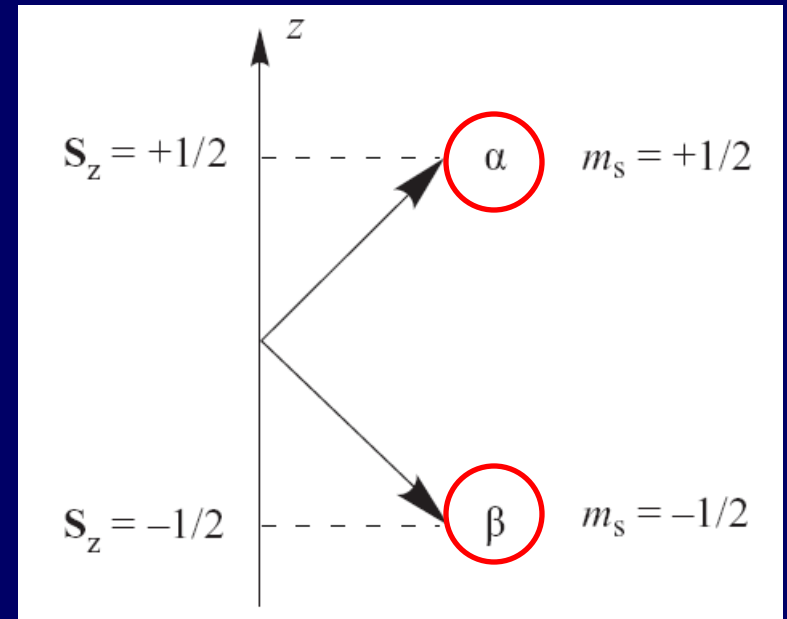
Ο **προσανατολισμός** του spin ως προς τον άξονα αναφοράς z καθορίζεται από το μαγνητικό αριθμό του spin, m_s , ο οποίος παίρνει μόνο δύο τιμές, $+1/2$ και $-1/2$.

Οι **τιμές** των συνιστωσών του spin στον άξονα των z συμβολίζονται με S_z και δίνονται από την εξίσωση:

$$S_z = \hbar m_s$$



Ηλεκτρόνια τα οποία χαρακτηρίζονται από τον ίδιο μαγνητικό κβαντικό αριθμό spin, m_s , λέγεται ότι έχουν **παράλληλα** spin, ενώ στην αντίθετη περίπτωση τα spin είναι **αντι-παράλληλα**.



Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση και καταστάσεις

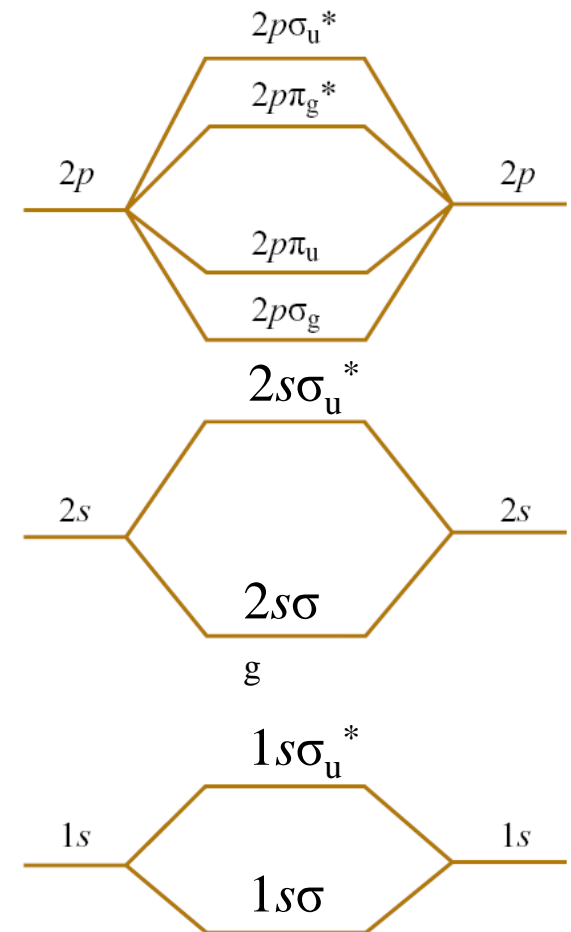
Ο σχηματισμός του χημικού δεσμού γίνεται με την επικάλυψη ατομικών τροχιακών και την τοποθέτηση ηλεκτρονίων στα προκύπτοντα **δεσμικά** και **αντιδεσμικά** τροχιακά.

Τα **μοριακά τροχιακά** ταξινομούνται κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας και τα ηλεκτρόνια κατανέμονται σε αυτά σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli και τον κανόνα του Hund.

Η αλληλεπικάλυψη δύο ατομικών τροχιακών **ns** ($n=1,2,3, \dots$) δημιουργεί ένα δεσμικό **$ns\sigma_g$** και ένα αντιδεσμικό **$ns\sigma_u^*$** μοριακό τροχιακό

Οι δείκτες “**g**” (gerade-άρτιος) και “**u**” (ungerade-περιττός) υποδηλώνουν τη συμμετρία των μοριακών τροχιακών ως προς κέντρο συμμετρίας.

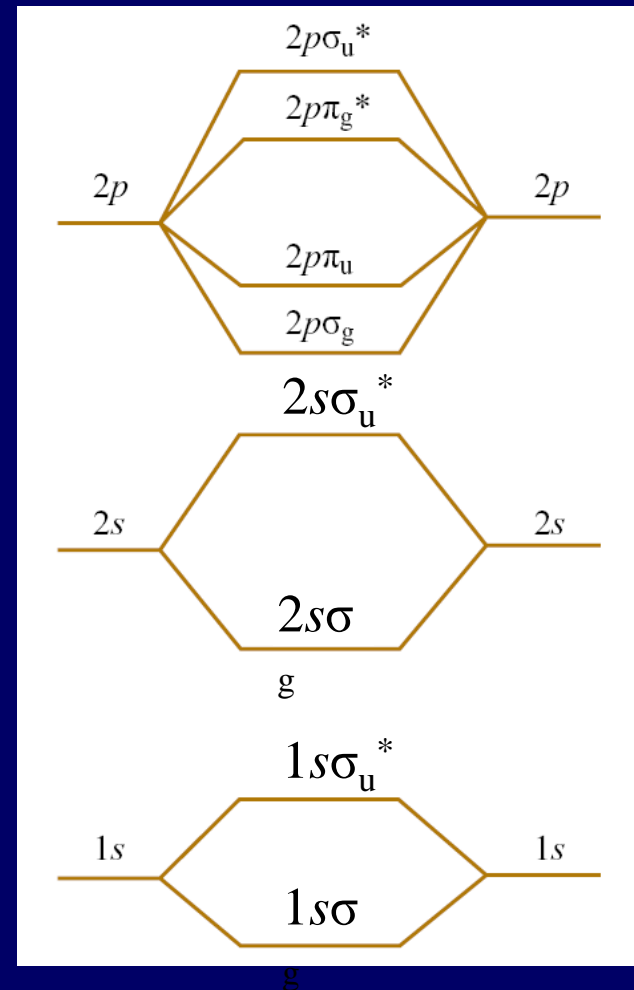
[Image.url](#)



Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση και καταστάσεις

Οι **κυματοσυναρτήσεις** που περιγράφουν μοριακά τροχιακά μπορεί να είναι συμμετρικές (**g**), όταν δεν αλλάζει το πρόσημό τους μετά την αναστροφή ως προς κέντρο συμμετρίας, ή αντισυμμετρικές (**u**) όταν αλλάζει πρόσημο.

Οι δείκτες “**g**” (gerade-άρτιος) και “**u**” (ungerade-περιττός) υποδηλώνουν τη συμμετρία των μοριακών τροχιακών ως προς κέντρο συμμετρίας.



Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση και καταστάσεις

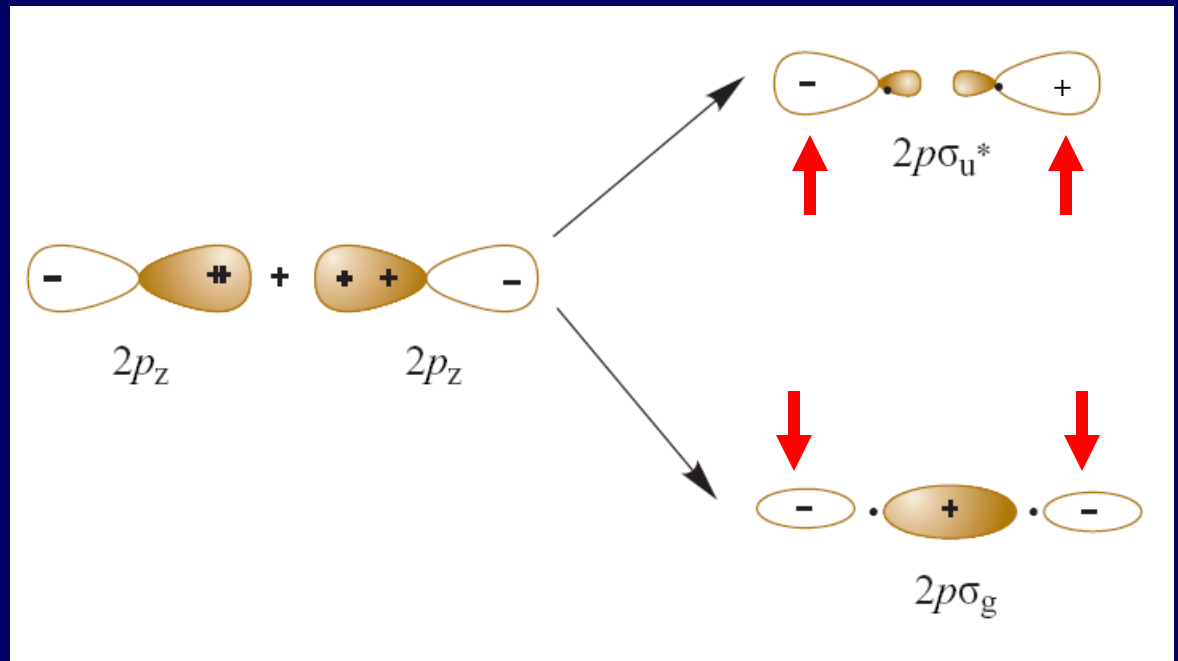
Οι **κυματοσυναρτήσεις** που περιγράφουν μοριακά τροχιακά μπορεί να είναι συμμετρικές (g), όταν δεν αλλάζει το πρόσημό τους μετά την αναστροφή ως προς κέντρο συμμετρίας, ή αντισυμμετρικές (u) όταν αλλάζει πρόσημο.

Για παράδειγμα, όταν δύο ατομικά τροχιακά p (p_z) αλληλεπικαλύπτονται κατά μήκος του άξονα του μορίου (**γραμμική αλληλεπικάλυψη**), σχηματίζονται μοριακά τροχιακά σ , τα οποία συμβολίζονται με $np\sigma_g$ για το δεσμικό μοριακό τροχιακό και $np\sigma_u^*$ για το αντιδεσμικό τροχιακό, αντίστοιχα.

[Image.url](#)

Στο δεσμικό τροχιακό η κυματοσυνάρτηση **δεν αλλάζει** πρόσημο στους δύο ακραίους λοβούς του τροχιακού.

Στο αντιδεσμικό τροχιακό η κυματοσυνάρτηση **αλλάζει** πρόσημο από τον ένα λοβό στον άλλο.



Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση και καταστάσεις

Όταν τροχιακά p (p_x ή p_y) αλληλεπικαλύπτονται κάθετα προς τον άξονα του μορίου (πλευρική αλληλεπικάλυψη), σχηματίζονται μοριακά τροχιακά π , τα οποία συμβολίζονται γενικά με $\eta\rho\pi_u$ για το δεσμικό μοριακό τροχιακό και $\eta\rho\pi_g^*$ για το αντιδεσμικό τροχιακό, αντίστοιχα.

Άτομα, τα οποία συνδέονται με δεσμικά τροχιακά π , λέμε ότι σχηματίζουν π δεσμούς.

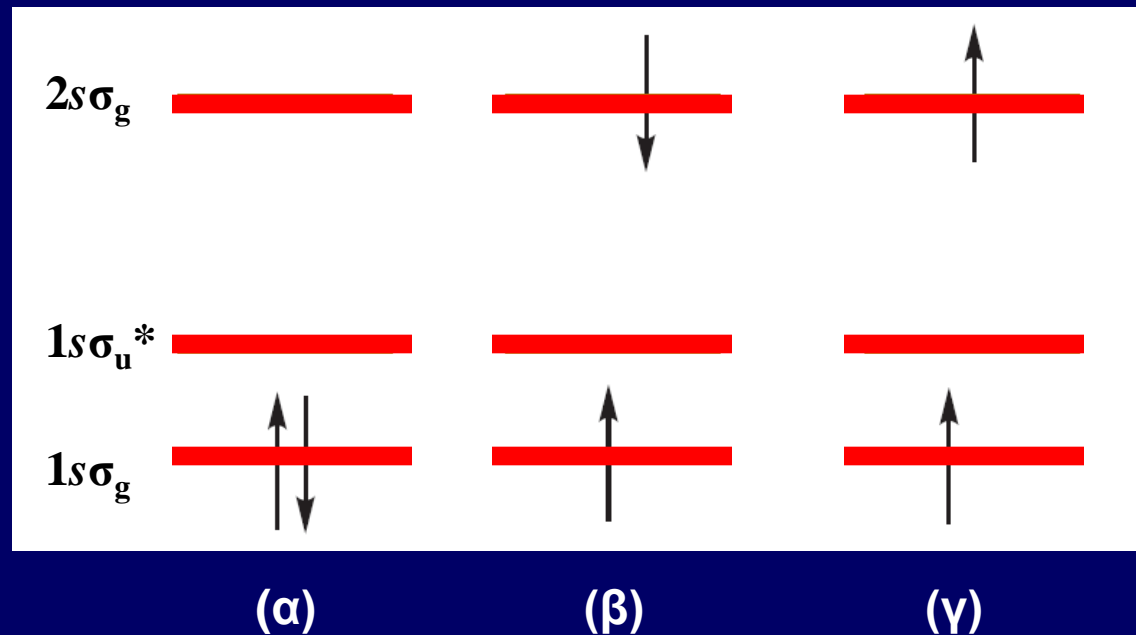
Η συμμετρία “g” ή “u” αναφέρεται **πάντα** σε ομοατομικά, διατομικά μόρια, επειδή τα ετεροατομικά μόρια δεν έχουν κέντρο συμμετρίας.

Ηλεκτρονική διαμόρφωση και καταστάσεις

Η ηλεκτρονική διαμόρφωση των μορίων προκύπτει από την κατανομή των ηλεκτρονίων στα μοριακά τροχιακά, η οποία γίνεται σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli και τον κανόνα του Hund.

Για παράδειγμα, η ηλεκτρονική διαμόρφωση του μορίου H_2 στη θεμελιώδη κατάσταση είναι $(1s\sigma_g)^2$, ενώ η διαμόρφωση $(1s\sigma_g)^1(2s\sigma_g)^1$ αντιστοιχεί στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση.

Θεμελιώδης (α) και διεγερμένες (β, γ) ηλεκτρονικές καταστάσεις για το μόριο του H_2



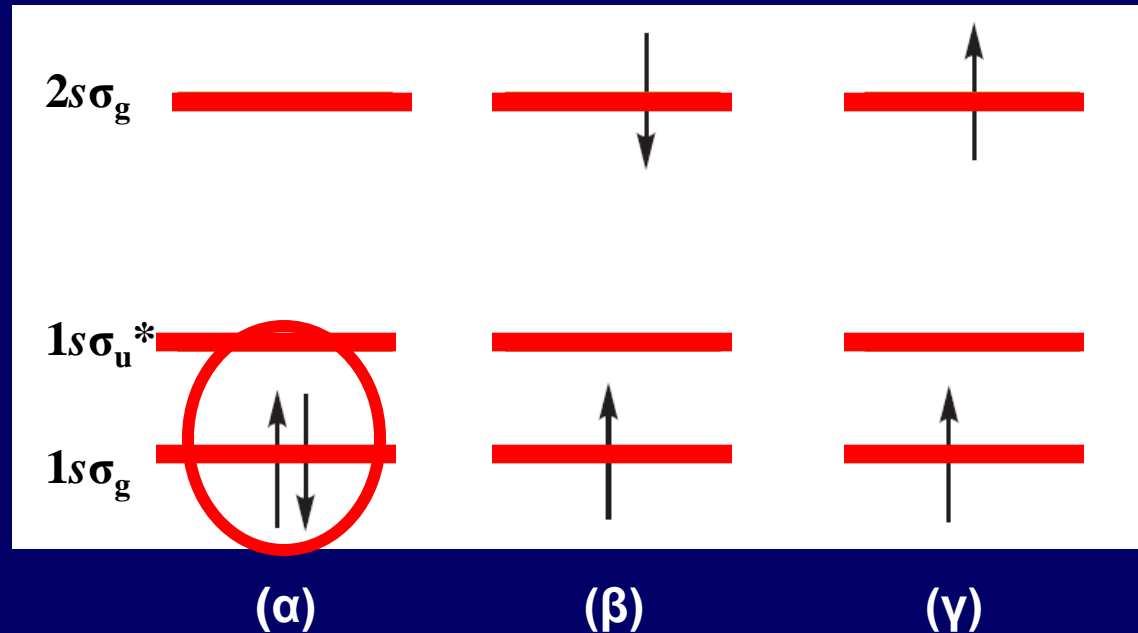
Ηλεκτρονική διαμόρφωση και καταστάσεις

Με την ηλεκτρονική φασματοσκοπία μελετάμε τα αποτελέσματα των μεταβάσεων ηλεκτρονίων μεταξύ μοριακών τροχιακών.

Η ενέργεια του μορίου καθορίζεται από την ηλεκτρονική του κατάσταση

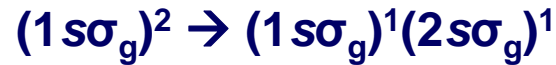
Παράδειγμα. Η ηλεκτρονική διαμόρφωση του μορίου του υδρογόνου στη θεμελιώδη κατάσταση είναι η $(1s\sigma_g)^2$, δηλαδή το H_2 έχει δύο ηλεκτρόνια στο δεσμικό τροχιακό $1s\sigma_g$.

Σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli, τα δύο ηλεκτρόνια, εφόσον βρίσκονται στο ίδιο τροχιακό, έχουν αντιπαράλληλα spin.



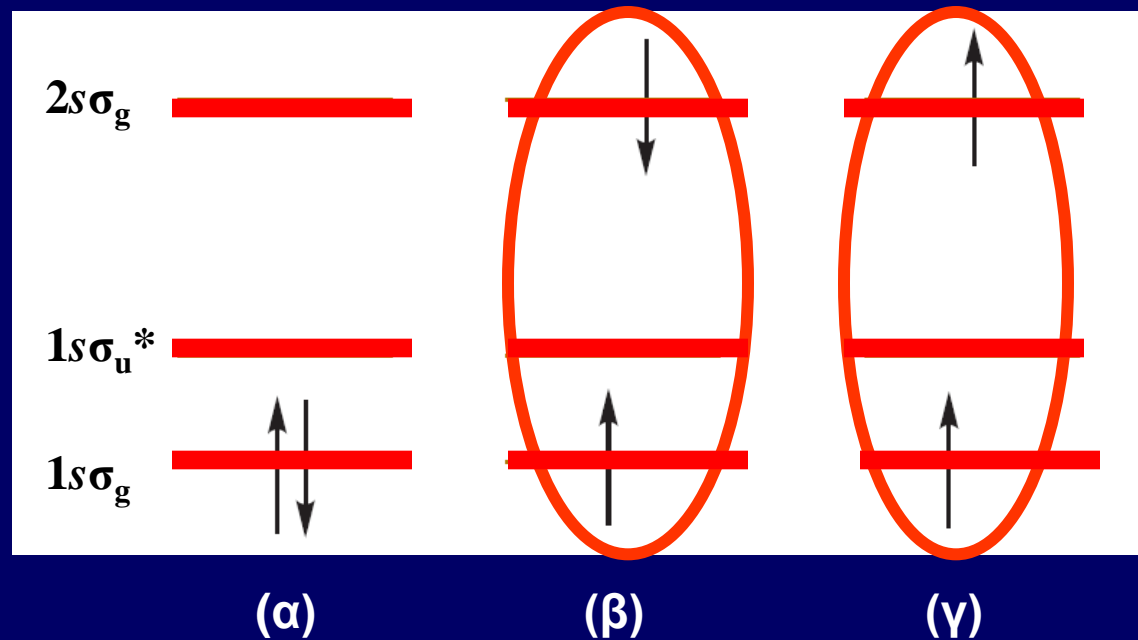
Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση και καταστάσεις

Το ένα από τα δύο ηλεκτρόνια του μορίου μπορεί να απορροφήσει ενέργεια και να μεταβεί από το δεσμικό τροχιακό $1s\sigma_g$ στο δεσμικό τροχιακό $2s\sigma_g$ με υψηλότερη ενέργεια:



Το διεγερμένο ηλεκτρόνιο μπορεί να διατηρήσει ή να αλλάξει τον προσανατολισμό του.

Αν και η ηλεκτρονική **διαμόρφωση** του μορίου στις περιπτώσεις β και γ είναι η ίδια, η **ενέργειά** του είναι διαφορετική.

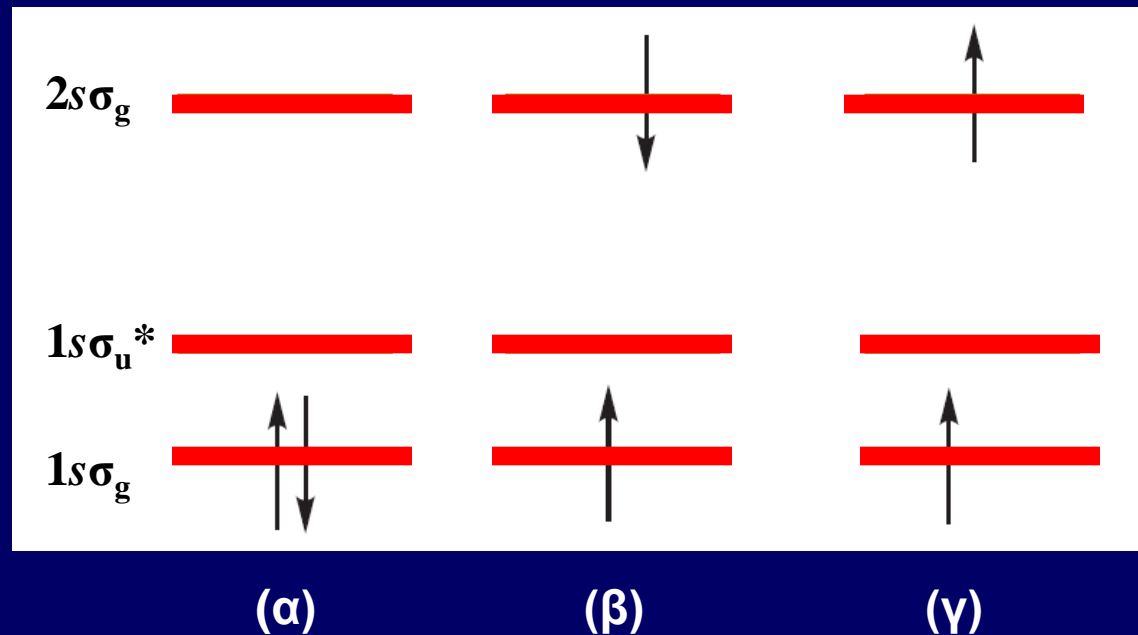


Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση και καταστάσεις

Η **διευθέτηση** των ηλεκτρονίων στις περιπτώσεις “**β**” και “**γ**” ορίζει δύο διαφορετικές ηλεκτρονικές καταστάσεις.

Η κατάσταση “**β**” ονομάζεται **απλή κατάσταση** και έχει μεγαλύτερη ενέργεια από την κατάσταση “**γ**”, η οποία ονομάζεται **τριπλή κατάσταση**.

Θεμελιώδης (α) και διεγερμένες (β, γ) ηλεκτρονικές καταστάσεις για το μόριο του H_2



Ηλεκτρονικές στάθμες διατομικών μορίων

Κάθε ηλεκτρόνιο ενός μορίου χαρακτηρίζεται από το δικό του **spin**, καθώς και από τη δική του **τροχιακή στροφορμή**.

Τα μεγέθη, τα οποία χαρακτηρίζουν την ηλεκτρονική κατάσταση ενός διατομικού μορίου είναι η **ολική τροχιακή στροφορμή** και η **πολλαπλότητα του spin**. Η ηλεκτρονική στάθμη χαρακτηρίζεται από το **ολικό spin**.

Τα ηλεκτρόνια στο διατομικό μόριο ευρίσκονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου των δύο πυρήνων και υπόκεινται σε αλληλεπιδράσεις, οι οποίες είναι γνωστές ως **συζεύξεις**.

Αποτέλεσμα των συζεύξεων είναι να προστίθενται αλγεβρικά τα ανύσματα της τροχιακής στροφορμής των ηλεκτρονίων. Η απόλυτη τιμή της συνισταμένης είναι η **ολική τροχιακή στροφορμή**.

Με τον ίδιο τρόπο, προκύπτει ότι η **ολική ιδιοστροφορμή** (ολικό spin) είναι η συνισταμένη των ιδιοστροφορμών όλων των ηλεκτρονίων.

Επειδή οι τιμές και οι προσανατολισμοί των στροφορμών για κάθε ηλεκτρόνιο είναι **κβαντωμένες ιδιότητες**, συμπεραίνεται ότι οι αντίστοιχες ιδιότητες των **ολικών στροφορμών** θα είναι επίσης κβαντωμένες.

Ηλεκτρονικές στάθμες διατομικών μορίων

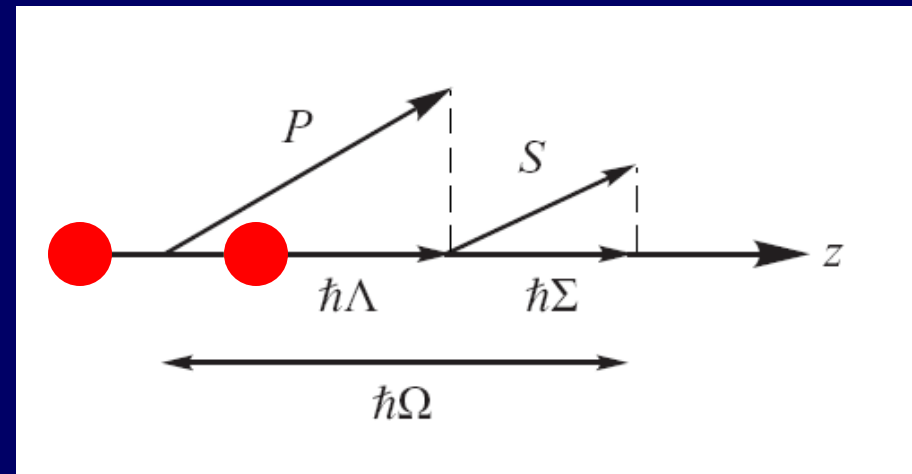
Ολική τροχιακή στροφορμή

Εκείνο που ενδιαφέρει την ηλεκτρονική φασματοσκοπία είναι ο προσανατολισμός και το μέγεθος της συνιστώσας της ολικής τροχιακής στροφορμής P , ως προς ένα άξονα αναφοράς Z .

Στα διατομικά μόρια ως άξονας αναφοράς λαμβάνεται ο **μοριακός άξονας**, με τον οποίο συμπίπτει το αξονικά συμμετρικό πεδίο των πυρήνων.

Η συνιστώσα της ολικής τροχιακής στροφορμής P_z κατά το μοριακό άξονα καθορίζεται από τον ολικό κβαντικό αριθμό Λ :

$$P_z = \hbar\Lambda$$



Ολικές στροφορμές και οι συνιστώσες τους στο μοριακό άξονα

Ηλεκτρονικές στάθμες διατομικών μορίων

Ολική τροχιακή στροφορμή

Οι δυνατές τιμές του Λ ορίζονται από τη σχέση:

$$\Lambda = \left| \sum_i (\pm \lambda_i) \right|$$

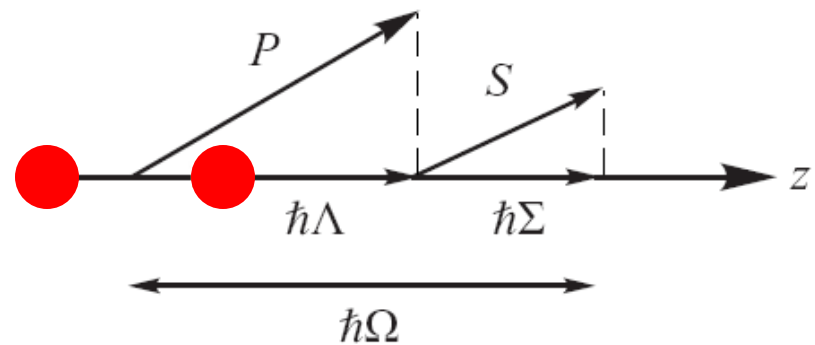
$$\lambda_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

λ_i είναι οι κβαντικοί αριθμοί, οι οποίοι καθορίζουν τη συνιστώσα της τροχιακής στροφορμής για κάθε **μεμονωμένο** ηλεκτρόνιο i στον άξονα του μορίου.

Η τιμή του Λ είναι ίση με το άθροισμα των τιμών των λ όλων των ηλεκτρονίων στο μόριο.

Η συνιστώσα της ολικής τροχιακής στροφορμής P_z κατά το μοριακό άξονα καθορίζεται από τον ολικό κβαντικό αριθμό Λ :

$$P_z = \hbar \Lambda$$



Ολικές στροφορμές και οι συνιστώσες τους στο μοριακό άξονα

Ηλεκτρονικές στάθμες διατομικών μορίων

Ολική τροχιακή στροφορμή

Οι δυνατές τιμές του Λ ορίζονται από τη σχέση:

$$\Lambda = \left| \sum_i (\pm \lambda_i) \right|$$

$$\lambda_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

λ_i είναι οι κβαντικοί αριθμοί, οι οποίοι καθορίζουν τη συνιστώσα της τροχιακής στροφορμής για κάθε **μεμονωμένο** ηλεκτρόνιο i στον άξονα του μορίου.

Η τιμή του Λ είναι ίση με το άθροισμα των τιμών των λ όλων των ηλεκτρονίων στο μόριο.

Τα ηλεκτρόνια συμβολίζονται με τα μικρά ελληνικά γράμματα, ανάλογα με την τιμή του κβαντικού αριθμού λ :

$$\lambda: 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

$$\text{Σύμβολο: } \sigma, \pi, \delta, \varphi, \dots$$

Ο ολικός κβαντικός αριθμός Λ ορίζει μια ηλεκτρονική στάθμη του μορίου.

Οι μοριακές ηλεκτρονικές στάθμες συμβολίζονται με κεφαλαία ελληνικά γράμματα, ανάλογα με την τιμή του κβαντικού αριθμού Λ :

$$\Lambda: 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$\text{Σύμβολο: } \Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, \dots$$

Ηλεκτρονικές στάθμες διατομικών μορίων

Ολική τροχιακή στροφορμή

Ο κβαντικός αριθμός λ παίρνει πάντοτε δύο τιμές ($\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm \lambda$) εκτός από την περίπτωση όπου $\lambda = 0$.

Αυτό σημαίνει ότι για κάθε τιμή του $\lambda \neq 0$, δύο ηλεκτρονικές καταστάσεις έχουν την **ίδια ενέργεια**, δηλαδή είναι εκφυλισμένες.

Με κλασικούς όρους, ο εκφυλισμός αποδίδεται στο γεγονός ότι το ηλεκτρόνιο μπορεί να περιστραφεί γύρω από το μοριακό άξονα, **δεξιόστροφα** ή **αριστερόστροφα**, χωρίς να μεταβληθεί η ενέργεια.

Όταν $\lambda = 0$, τότε δεν υπάρχει περιστροφή γύρω από τον μοριακό άξονα και επομένως δεν υπάρχει εκφυλισμός των καταστάσεων. Παράδειγμα αποτελεί ένα **ηλεκτρόνιο σ** .

Παράδειγμα

Ποιές είναι οι τιμές του Λ για:

(α) ένα ηλεκτρόνιο σ ,

(β) δύο μη ισοδύναμα ηλεκτρόνια π , δηλαδή ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν δύο διαφορετικά μοριακά τροχιακά π .

Να συμβολιστούν οι προκύπτουσες μοριακές καταστάσεις.

(α) Για ένα ηλεκτρόνιο σ , $\lambda = 0$ Επομένως, $\Lambda = 0$

Η ηλεκτρονική κατάσταση έχει το σύμβολο Σ

(β) Για δύο μη ισοδύναμα ηλεκτρόνια π , $\lambda = \pm 1$

$$\text{Επομένως, } \Lambda = |(+1) + (+1)| = |(-1) + (-1)| = 2$$

$$\Lambda = |(+1) + (-1)| = |(-1) + (+1)| = 0$$

Ο κβαντικός αριθμός Λ παίρνει **πάντοτε** θετικές τιμές:

0, 1, 2, 3, 4, ...

Οι στάθμες με $\Lambda = 2, 0$ συμβολίζονται με Δ και Σ , αντίστοιχα.

Ολική ιδιοστροφομή

Και στην περίπτωση αυτή, αυτό που ενδιαφέρει είναι ο προσανατολισμός και το μέγεθος των συνιστωσών του ολικού spin, \mathbf{S} .

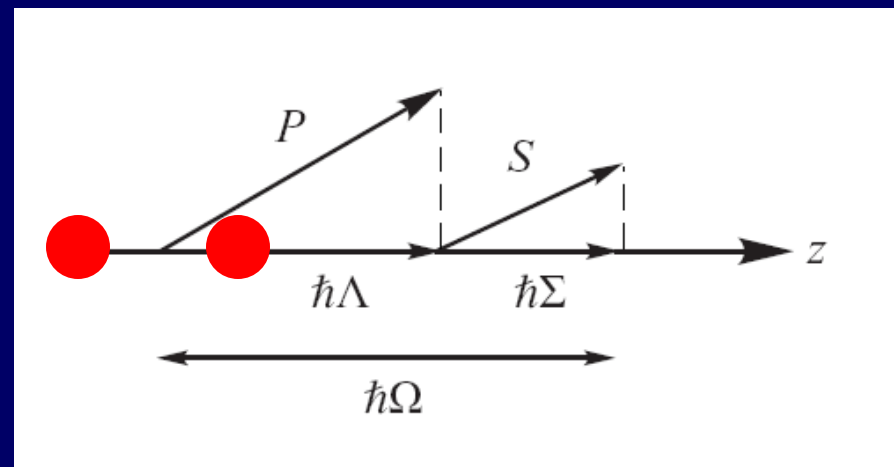
Οι συνιστώσες του ολικού spin, S_z , κατά μήκος του μοριακού άξονα καθορίζονται από τον ολικό κβαντικό αριθμό Σ , σύμφωνα με την εξίσωση:

$$S_z = \hbar \Sigma$$

Οι τιμές του, Σ μπορούν να υπολογιστούν από σειρές, οι οποίες εξαρτώνται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων της ηλεκτρονιακής κατάστασης:

$\Sigma = S, S-1, S-2, \dots, 0$ (άρτιος αριθμός)

$\Sigma = S, S-1, S-2, \dots, 1/2$ (περιττός αριθμός)



Ολικές στροφομές και οι συνιστώσες τους στο μοριακό άξονα

Ολική ιδιοστροφομή

Η τιμή του S υπολογίζεται από το άθροισμα:

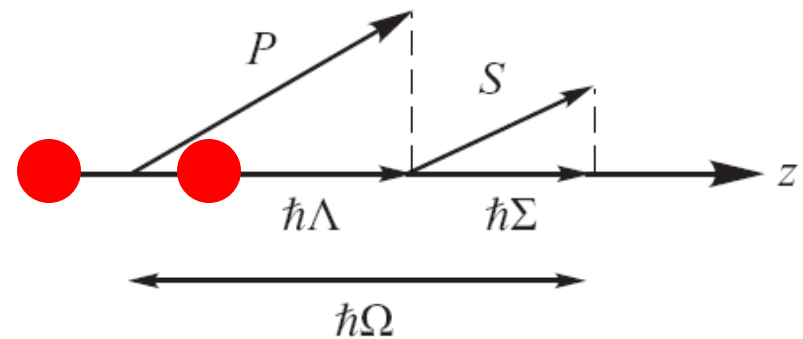
$$S = \sum_i s_i$$

Όπου s_i είναι ο κβαντικός αριθμός του spin για κάθε ηλεκτρόνιο ξεχωριστά, ο οποίος έχει την τιμή $\frac{1}{2}$.

Η μέγιστη τιμή του S είναι το άθροισμα των κβαντικών αριθμών του spin s_i , εφόσον ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin για κάθε ηλεκτρόνιο είναι ο ίδιος, δηλαδή το spin για κάθε ηλεκτρόνιο είναι μόνο α ή μόνο β .

Η τιμή του Σ για το σύνολο των ηλεκτρονίων μπορεί να υπολογιστεί και από τη σχέση:

$$\Sigma = \sum_i (m_s)_i$$



Ολικές στροφομές και οι συνιστώσες τους στο μοριακό άξονα

Παράδειγμα

Ποιές είναι οι τιμές του Σ για:

(α) δύο ηλεκτρόνια σ ,

(β) δύο ηλεκτρόνια π και ένα ηλεκτρόνιο δ ;

(α) Ο αριθμός τών ηλεκτρονίων είναι άρτιος, άρα:

$$S = \sum_i s_i = s_1 + s_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \Rightarrow S = 1$$

$\Sigma = S, S-1, S-2, \dots, 0$ και $\Sigma = 1, 0$

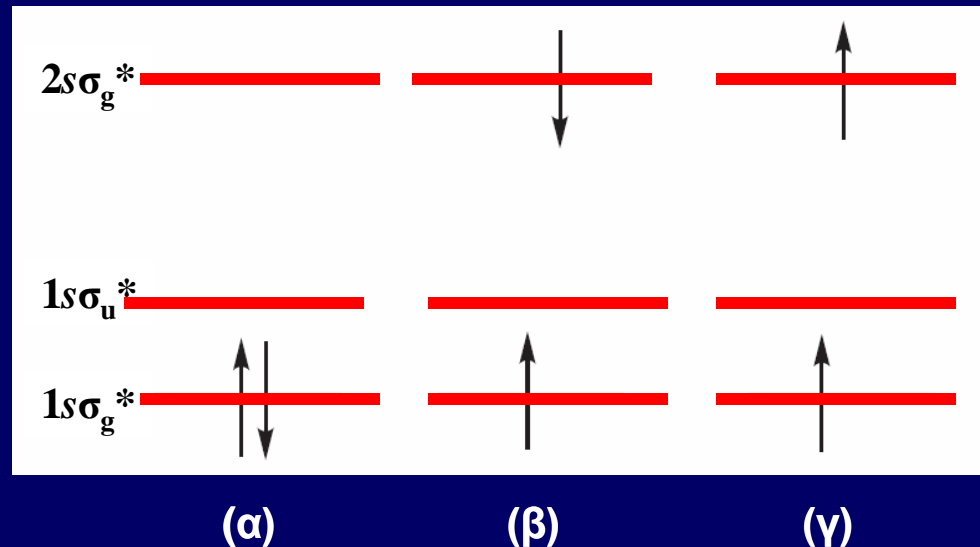
Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τις περιπτώσεις “β” ($\Sigma=0$) και “γ” ($\Sigma=1$) του σχήματος:

Εάν χρησιμοποιηθεί η σχέση:

$$\Sigma = \sum_i (m_s)_i$$

Προκύπτει ότι $\Sigma = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$, και

$$\Sigma = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$



Παράδειγμα

Ποιές είναι οι τιμές του Σ για:

(α) δύο ηλεκτρόνια σ ,

(β) δύο ηλεκτρόνια π και ένα ηλεκτρόνιο δ ;

(β) Ο αριθμός των ηλεκτρονίων είναι περιττός, άρα:

$$S = \sum_i s_i = s_1 + s_2 + s_3 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \Rightarrow S = \frac{3}{2}$$

$\Sigma = S, S-1, S-2, \dots, 1/2$ και $\Sigma = 3/2, 1/2$

Εάν χρησιμοποιηθεί η σχέση:

$$\Sigma = \sum_i (m_s)_i$$

Προκύπτει ότι $\Sigma = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$, και

$$\Sigma = 1/2 + 1/2 - 1/2 = 1/2$$

Η πολλαπλότητα r του ολικού spin δίνεται από την ποσότητα

$$r = 2\Sigma + 1$$

Για $\Sigma = 3/2$:

$$r = 2 \times \left(\frac{3}{2}\right) + 1 = 4$$

Για $\Sigma = 1/2$:

$$r = 2 \times \left(\frac{1}{2}\right) + 1 = 2$$

Παράδειγμα

Ποιές είναι οι τιμές του Σ για: (α) δύο ηλεκτρόνια σ ,
(β) δύο ηλεκτρόνια π και ένα ηλεκτρόνιο δ ;

Η **πολλαπλότητα** του ολικού spin των διατομικών μορίων εξαρτάται από τον **αριθμό των ηλεκτρονίων** και από το **είδος** των κατειλημμένων μοριακών τροχιακών.

Παίρνει θετικές ακέραιες τιμές

Η ηλεκτρονική κατάσταση με πολλαπλότητα **1** ονομάζεται **απλή κατάσταση**, ενώ η κατάσταση με πολλαπλότητα **3** ονομάζεται **τριπλή κατάσταση**.

Η πολλαπλότητα είναι ίση με το πλήθος των μη συζευγμένων ηλεκτρονίων προσαυξημένων κατά μια μονάδα.

Η πολλαπλότητα r του ολικού spin δίνεται από την ποσότητα

$$r = 2\Sigma + 1$$

Για $\Sigma = 3/2$:

$$r = 2 \times \left(\frac{3}{2}\right) + 1 = 4$$

Για $\Sigma = 1/2$:

$$r = 2 \times \left(\frac{1}{2}\right) + 1 = 2$$

Παράδειγμα

Η πολλαπλότητα του ολικού spin υποδηλώνεται με δείκτη πάνω και αριστερά του συμβόλου Λ , π.χ. $^1\Lambda$.

Να συμβολιστούν οι ηλεκτρονιακές στάθμες:

(α) για ένα ηλεκτρόνιο σ και ένα ηλεκτρόνιο π , και

(β) για δύο ηλεκτρόνια π και ένα ηλεκτρόνιο δ .

Πρώτα υπολογίζουμε τους κβαντικούς αριθμούς Λ για τις δύο περιπτώσεις. Οι τιμές του λ για τα ηλεκτρόνια είναι:

$$\sigma: 0$$

$$\pi: \pm 1$$

$$\delta: \pm 2$$

(α) Για ένα ηλεκτρόνιο σ και ένα ηλεκτρόνιο π , έχουμε:

$$\Lambda = |0 + (+1)| = |0 + (-1)| = 1 \Rightarrow \text{στάθμη } \Pi$$

$$\text{Για } r = 1 \rightarrow ^1\Pi$$

$$\text{Για } r = 2 \rightarrow ^3\Pi$$

Παράδειγμα

Να συμβολιστούν οι ηλεκτρονιακές στάθμες:

(α) για ένα ηλεκτρόνιο σ και ένα ηλεκτρόνιο π , και

(β) για δύο ηλεκτρόνια π και ένα ηλεκτρόνιο δ .

Τιμές του λ :

σ :	0
π :	± 1
δ :	± 2

(β) Για δύο ηλεκτρόνια π και ένα ηλεκτρόνιο δ , παίρνουμε όλους τους δυνατούς συνδυασμούς για τον υπολογισμό του Λ :

$$\Lambda = |(+1) + (+1) + (+2)| = |(-1) + (-1) + (-2)| = 4 \Rightarrow \text{στάθμη } \Gamma$$

$$\Lambda = |(+1) + (+1) + (-2)| = |(-1) + (-1) + (+2)| = 0 \Rightarrow \text{στάθμη } \Sigma$$

$$\Lambda = |(+1) + (-1) + (-2)| = |(-1) + (+1) + (-2)| =$$

$$|(+1) + (-1) + (+2)| = |(-1) + (+1) + (+2)| = 2 \Rightarrow \text{στάθμη } \Delta$$

Παράδειγμα

$$S = \sum_i s_i = s_1 + s_2 + s_3 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \Rightarrow S = \frac{3}{2}$$

$$\Sigma = S, S-1, S-2, \dots, 1/2 \quad \text{και} \quad \Sigma = 3/2, 1/2$$

Η πολλαπλότητα r του ολικού spin δίνεται από την ποσότητα

$$r = 2\Sigma + 1$$

$$\text{Για } \Sigma = 3/2: \quad r = 2 \times \left(\frac{3}{2}\right) + 1 = 4$$

$$\text{Για } \Sigma = 1/2: \quad r = 2 \times \left(\frac{1}{2}\right) + 1 = 2$$

$$\Lambda = |(+1) + (+1) + (+2)| = |(-1) + (-1) + (-2)| = 4 \Rightarrow \text{στάθμη } \Gamma$$

$$\Lambda = |(+1) + (+1) + (-2)| = |(-1) + (-1) + (+2)| = 0 \Rightarrow \text{στάθμη } \Sigma$$

$$\Lambda = |(+1) + (-1) + (-2)| = |(-1) + (+1) + (-2)| =$$

$$|(+1) + (-1) + (+2)| = |(-1) + (+1) + (+2)| = 2 \Rightarrow \text{στάθμη } \Delta$$

Για $r = 2, 4$

${}^2\Gamma, {}^4\Gamma$

${}^2\Sigma, {}^4\Sigma$

${}^2\Delta, {}^4\Delta$

Συμβολισμός ηλεκτρονιακών σταθμών

Στην περίπτωση πραγματικών μορίων ο συμβολισμός των ηλεκτρονικών σταθμών εξαρτάται από την ηλεκτρονική διαμόρφωση των **εξωτερικών μοριακών τροχιακών**.

Για παράδειγμα, στο μόριο του οξυγόνου με την ηλεκτρονική διαμόρφωση στη βασική κατάσταση

$$(1s\sigma_g)^2 (1s\sigma_u^*)^2 (2s\sigma_g)^2 (2s\sigma_u^*)^2 (2p\sigma_g)^2 (2p\pi_u)^4 (2p\pi_g^*)^2$$

όλα τα μοριακά τροχιακά μέχρι το **$2p\pi_u$** είναι συμπληρωμένα.

Ο συμβολισμός των ηλεκτρονικών σταθμών εξαρτάται από τα δύο ηλεκτρόνια στο τροχιακό **$2p\pi_g^*$** .

Συμβολισμός ηλεκτρονιακών σταθμών

Για το συμβολισμό των ηλεκτρονικών σταθμών πραγματικών μορίων πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η απαγορευτική αρχή του **Pauli** και ο κανόνας του **Hund**.

Έτσι, από το σύνολο των συμβολισμών που μπορεί να προκύψουν από τις διάφορες τιμές των L και S **μόνο αυτοί που πληρούν** την απαγορευτική αρχή του Pauli και τον κανόνα του Hund θεωρούνται ότι περιγράφουν **πραγματικές** ηλεκτρονικές στάθμες.

Απαγορευτική αρχή του Pauli

Η απαγορευτική αρχή του Pauli υπαγορεύει ότι **μόνο δύο** ηλεκτρόνια με **αντίθετο spin** μπορούν να καταλάβουν το ίδιο τροχιακό.

Ισοδύναμα, δεν μπορούν να υπάρχουν δύο ηλεκτρόνια με τους ίδιους κβαντικούς αριθμούς **n, l, m, s** .

Κάθε μοριακό τροχιακό αντιστοιχεί σε μια **ηλεκτρονιακή** ενεργειακή κατάσταση. Επομένως, κάθε ηλεκτρονιακή κατάσταση μπορεί να δεχθεί δύο ηλεκτρόνια με διαφορετικό spin.

Ο κανόνας του Hund

Σύμφωνα με τον κανόνα του Hund, τα ηλεκτρόνια προτιμούν να έχουν **παράλληλα spin** όταν βρίσκονται σε **διαφορετικά** τροχιακά ή υποστιβάδες.

Ο κανόνας αυτός χρησιμοποιείται για την ταξινόμηση των ηλεκτρονίων σε διαφορετικά τροχιακά.

Ο κανόνας του Hund υπαγορεύει πως τα ηλεκτρόνια γεμίζουν κάθε τροχιακό μιας υποστιβάδας πριν συζευχθούν με ηλεκτρόνια αντιπαράλληλου spin.

Ολική στροφορμή

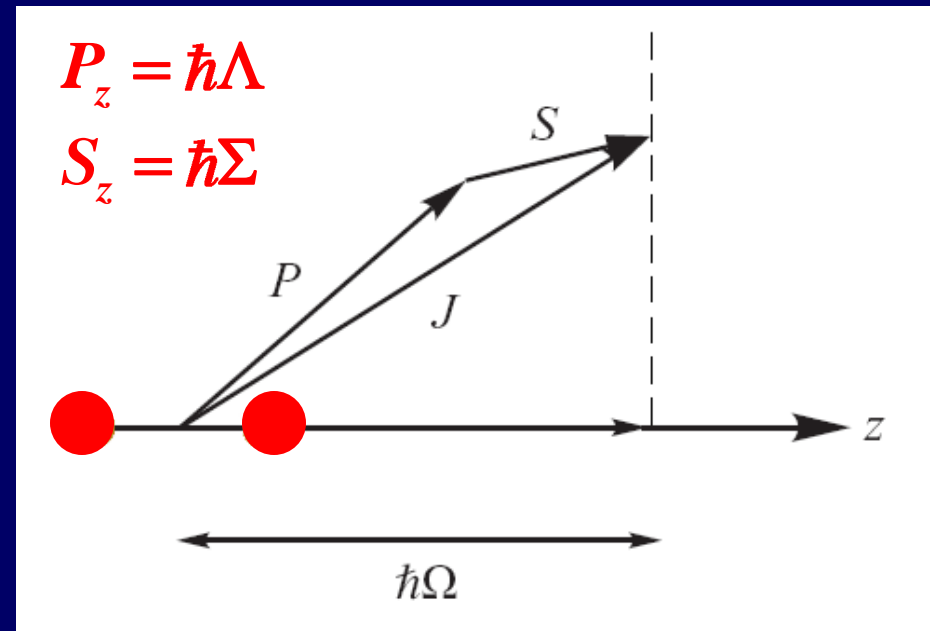
Η ολική στροφορμή, \mathbf{J} , είναι η συνισταμένη της ολικής τροχιακής στροφορμής και του ολικού spin.

Όπως ακριβώς συμβαίνει στα άτομα στοιχείων, έτσι και στα μόρια υπάρχει **αλληλεπίδραση** ή **σύζευξη** μεταξύ της ολικής τροχιακής στροφορμής και του ολικού spin.

Ο προσανατολισμός και η συνιστώσα της ολικής στροφορμής ως προς το μοριακό άξονα J_z περιγράφεται από τον κβαντικό αριθμό Ω :

$$J_z = \hbar\Omega \quad \Omega = |\Lambda \pm \Sigma|$$

Η τιμή του Ω προστίθεται κάτω και δεξιά από το σύμβολο της ηλεκτρονικής κατάστασης: ${}^r\Lambda_{\Omega}$



Σύζευξη ολικής τροχιακής στροφορμής και ολικής ιδιοστροφορμής (spin) διατομικού μορίου

Παράδειγμα

Να συμβολιστούν οι ενεργειακές στάθμες για μια διαμόρφωση με ένα ηλεκτρόνιο σ και ένα ηλεκτρόνιο π .

Για λόγους ευκολίας, τα δεδομένα μπορούν να συγκεντρωθούν σε μορφή Πίνακα, όπως παρακάτω:

Λ	Σ	r	Ω	Σύμβολο στάθμης
1				Π

Υπολογισμός Λ :

Τιμές λ

σ : 0

π : ± 1

$$\Lambda = |0 + (+1)| = |0 + (-1)| = 1$$

Παράδειγμα

Να συμβολιστούν οι ενεργειακές στάθμες για μια διαμόρφωση με ένα ηλεκτρόνιο σ και ένα ηλεκτρόνιο π .

Για λόγους ευκολίας, τα δεδομένα μπορούν να συγκεντρωθούν σε μορφή Πίνακα, όπως παρακάτω:

Λ	Σ	r	Ω	Σύμβολο στάθμης
1	0			Π
1	1			Π

Υπολογισμός S :

Για άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων:

$$S = \sum_i s_i = s_1 + s_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \Rightarrow S = 1$$

$\Sigma = S, S-1, S-2, \dots, 0$

$\Sigma = 0, 1$

Παράδειγμα

Να συμβολιστούν οι ενεργειακές στάθμες για μια διαμόρφωση με ένα ηλεκτρόνιο σ και ένα ηλεκτρόνιο π .

Για λόγους ευκολίας, τα δεδομένα μπορούν να συγκεντρωθούν σε μορφή Πίνακα, όπως παρακάτω:

Λ	Σ	r	Ω	Σύμβολο στάθμης
1	0	1		¹ π
1	1	3		³ π

Πολλαπλότητα (r)

$$r = 2\Sigma + 1$$

$$\text{Για } \Sigma = 0 \rightarrow r = 1$$

$$\text{Για } \Sigma = 1 \rightarrow r = 3$$

Παράδειγμα

Να συμβολιστούν οι ενεργειακές στάθμες για μια διαμόρφωση με ένα ηλεκτρόνιο σ και ένα ηλεκτρόνιο π .

Για λόγους ευκολίας, τα δεδομένα μπορούν να συγκεντρωθούν σε μορφή Πίνακα, όπως παρακάτω:

Λ	Σ	r	Ω	Σύμβολο στάθμης
1	0	1	1	$^1\Pi_1$
1	1	3	2	$^3\Pi_2$
1	1	3	0	$^3\Pi_0$

Ολική στροφορμή (Ω)

Για $\Lambda=1$ και $\Sigma=0 \rightarrow \Omega=1$

$$\Omega = |\Lambda \pm \Sigma|$$

Για $\Lambda=1$ και $\Sigma=1 \rightarrow \Omega=2, 0$

Παράδειγμα

Να συμβολιστούν οι ενεργειακές στάθμες για μια διαμόρφωση με ένα ηλεκτρόνιο σ και ένα ηλεκτρόνιο π .

Για λόγους ευκολίας, τα δεδομένα μπορούν να συγκεντρωθούν σε μορφή Πίνακα, όπως παρακάτω:

Λ	Σ	r	Ω	Σύμβολο στάθμης
1	0	1	1	$^1\Pi_1$
1	1	3	2	$^3\Pi_2$
1	1	3	0	$^3\Pi_0$

Οι στάθμες, οι οποίες προκύπτουν από τους ίδιους ολικούς κβαντικούς αριθμούς Λ και Σ αλλά διαφέρουν ως προς το Ω αποτελούν μια **πλειάδα**.

Συμμετρία

Σε ορισμένες περιπτώσεις, ο συμβολισμός των ηλεκτρονιακών σταθμών των διατομικών μορίων υποδηλώνει τη **συμμετρία** των μοριακών τροχιακών.

Η συμμετρία “gerade” ή “ungerade” υποδηλώνεται με ένα δείκτη **g** ή **u**, ο οποίος μπαίνει κάτω και δεξιά του συμβόλου της ηλεκτρονιακής στάθμης, π.χ. $^1\Sigma_g$, $^2\Pi_u$.

Πολλές φορές, στα διατομικά μόρια δηλώνεται η συμμετρία των μοριακών **τροχιακών σ ως προς το επίπεδο**, το κάθετο στον άξονα του μορίου και διερχόμενο από το κέντρο του.

Εάν το μοριακό τροχιακό είναι συμμετρικό ως προς το επίπεδο, προστίθεται ένα “+” σαν εκθέτης πάνω και δεξιά του συμβόλου Σ της ηλεκτρονικής στάθμης, π.χ. π.χ. $^1\Sigma_g^+$.

Εάν το μοριακό τροχιακό είναι αντισυμμετρικό ως προς το επίπεδο, προστίθεται ένα “-” σαν εκθέτης, π.χ. $^1\Sigma_g^-$.

Παράδειγμα

Να συμβολιστούν οι διεγερμένες ηλεκτρονικές στάθμες:

(α) $(1s\sigma_g)^1(2s\sigma_g)^1$ και (β) $(1s\sigma_g)^1(2p\pi_u)^1$

του μορίου H_2 , λαμβάνοντας υπόψη τη συμμετρία των μοριακών τροχιακών και τον κανόνα του Hund.

$${}^3\Sigma_1$$

(α) Τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν μοριακά τροχιακά “ σ ”, άρα $\Lambda=0$

Η πολλαπλότητα είναι “1” ή “3”;

Θα είναι “3” γιατί τα ηλεκτρόνια έχουν παράλληλο spin (κανόνας του Hund)

$${}^3\Sigma_g^+$$

$r = 2\Sigma + 1$, άρα $\Sigma = 1$

$$\Omega = |\Lambda \pm \Sigma| = |1 \pm 0| = 1$$

Τα μοριακά τροχιακά σ_g είναι συμμετρικά. Η συνολική συμμετρία της ηλεκτρονικής στάθμης είναι επίσης συμμετρική: $g \times g = g$.

Όι κυματοσυναρτήσεις είναι συμμετρικές ως προς το κάθετο επίπεδο (+).

Παράδειγμα

Να συμβολιστούν οι διεγερμένες ηλεκτρονικές στάθμες:

(α) $(1s\sigma_g)^1(2s\sigma_g)^1$ και (β) $(1s\sigma_g)^1(2p\pi_u)^1$

του μορίου H_2 , λαμβάνοντας υπόψη τη συμμετρία των μοριακών τροχιακών και τον κανόνα του Hund.

(β) Η ηλεκτρονική στάθμη είναι “Π” ($\Lambda=1$)

Η πολλαπλότητα θα είναι “3” γιατί τα ηλεκτρόνια έχουν παράλληλο spin (κανόνας του Hund)

$3\Pi_u$

Η συνολική συμμετρία της ηλεκτρονικής στάθμης είναι αντισυμμετρική:

$g \times u = u$.

Δεν υπάρχει συμμετρία ως προς το επίπεδο, άρα δεν χρησιμοποιούνται τα σύμβολα “+” ή “-”.

Κανόνες επιλογής

Οι μεταπτώσεις μεταξύ ηλεκτρονικών σταθμών διατομικού μορίου, συμβαίνουν σύμφωνα με τους παρακάτω κανόνες επιλογής:

$$\Delta L = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta \Omega = 0, \pm 1$$

Είναι η μετάπτωση ${}^3\Sigma_1 \leftrightarrow {}^3\Pi_0$ επιτρεπτή;

$$\Delta L = 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta \Omega = 1$$

ΝΑΙ

Είναι η μετάπτωση ${}^3\Sigma_1 \leftrightarrow {}^1\Pi_0$ επιτρεπτή;

$$\Delta L = 1$$

$$\Delta S = -1$$

$$\Delta \Omega = 1$$

ΟΧΙ

Κανόνες επιλογής

Οι μεταπτώσεις μεταξύ ηλεκτρονικών σταθμών διατομικού μορίου, συμβαίνουν σύμφωνα με τους παρακάτω κανόνες επιλογής:

$$\Delta L = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta \Omega = 0, \pm 1$$

Εάν λάβουμε υπόψη και τη συμμετρία των τροχιακών, τότε δύο ακόμα κανόνες επιλογής ελέγχουν τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις:

$$g \leftrightarrow u$$

και

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$$

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Pi$$

$$\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$$

$$\Sigma^- \leftrightarrow \Pi$$

Αντίθετα, οι παρακάτω μεταπτώσεις θεωρούνται απαγορευμένες:

$$g \leftrightarrow g$$

$$u \leftrightarrow u$$

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$$

Στην περίπτωση αναστροφής ως προς **κέντρο συμμετρίας**, οι επιτρεπτές μεταπτώσεις συμβαίνουν μεταξύ ηλεκτρονικών σταθμών με **διαφορετική συμμετρία**.

Στην περίπτωση συμμετρίας ως προς **επίπεδο**, οι επιτρεπτές μεταπτώσεις συμβαίνουν μεταξύ ηλεκτρονικών σταθμών με την **ίδια συμμετρία**.

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.