

Κεφάλαιο 6. Μόρια

Εδάφια:

- 6.a. Μόρια και μοριακοί δεσμοί
- 6.b. Κβαντομηχανική περιγραφή του χημικού δεσμού
- 6.c. Περιστροφή και ταλάντωση μορίων
- 6.d. Μοριακά φάσματα

6.a. Μόρια και μοριακοί δεσμοί

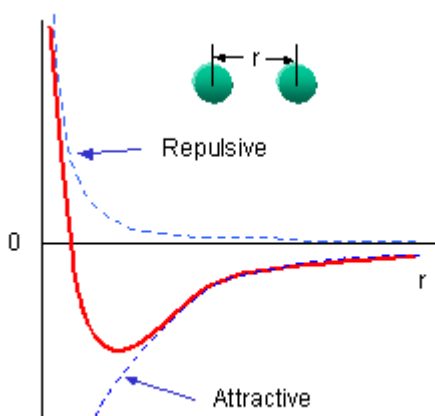
Μόριο ονομάζουμε ένα σύνολο ατόμων που είναι ενωμένα με χημικούς δεσμούς. Τα μόρια υπάρχουν στη φύση γιατί είναι ενεργειακά συμφερότερη κατάσταση από ό,τι τα μεμονωμένα άτομά τους.

Οι ιδιότητες του κάθε μορίου εξαρτώνται από τα άτομα που το αποτελούν και από το είδος των δεσμών μεταξύ τους. Οι δεσμοί αυτοί, όπως θα γίνει φανερό στη συνέχεια, οφείλονται στα εξωτερικά ηλεκτρόνια, τα οποία ονομάζονται και ηλεκτρόνια σθένους (υπεύθυνα για το "σθενος" των ατόμων στο να σχηματίζουν δεσμούς).

Οι δεσμοί ανάμεσα στα άτομα του μορίου οφείλονται σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων αυτών. Οι δυνάμεις αυτές είναι συνδυασμός απωστικών και ελκτικών δυνάμεων (λόγω άπωσης των ομώνυμων φορτίων και έλξης των ετερόνυμων φορτίων των ατόμων). Το δυναμικό σε ένα διατομικό μόριο, ως συνάρτηση της απόστασης των πυρήνων, μπορεί να προσεγγιστεί από την έκφραση

$$U(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m} \quad (1)$$

(άθροισμα ενός ελκτικού και ενός απωστικού όρου), και έχει τη μορφή που δείχνεται στο Σχ. 1. Στην (1) r είναι η απόσταση μεταξύ των πυρήνων, n και m είναι μικροί ακέραιοι και A και B σταθερές.



Σχ. 1: Τυπική μορφή μοριακού δυναμικού.

Το δυναμικό U είναι αρνητικό (ελκτικό) ή θετικό (απωστικό) ανάλογα με την απόσταση ανάμεσα στα άτομα. Η θέση ισορροπίας του μορίου (απόσταση ισορροπίας των ατόμων του) είναι στο ελάχιστο του δυναμικού (τότε η συνολική δύναμη (=παράγωγος του δυναμικού)

είναι μηδέν). Παρατηρήστε την ομοιότητα του μοριακού δυναμικού κοντά στο ελάχιστό του με το δυναμικό αρμονικού ταλαντωτή.

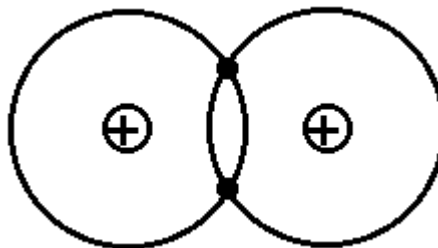
Η λεπτομερής περιγραφή των δεσμών (μηχανισμών σύνδεσης) των ατόμων για το σχηματισμό μορίου είναι πολύπλοκο πρόβλημα που εμπεριέχει αλληλεπιδράσεις πολλών σωματιδίων. Μπορούμε παρόλα αυτά να περιγράψουμε τους δεσμούς χρησιμοποιώντας μερικά απλοποιημένα μοντέλα, που αναπαράγουν αρκετά ικανοποιητικά τα βασικά χαρ/κά των διαφόρων ειδών δεσμού. Οι μοριακοί δεσμοί μπορούν να καταταγούν σε μια από τις παρακάτω κατηγορίες:

1. Ιοντικός ή ετεροπολικός δεσμός
2. Ομοιοπολικός δεσμός
3. Δεσμός Υδρογόνου
4. Δεσμός Van der Waals

Στον **ιοντικό δεσμό** ένα εξωτερικό ηλεκτρόνιο ενός ατόμου, το οποίο είναι χαλαρά δέσμιο (βλέπει τον πυρήνα ισχυρά θωρακισμένο από το νέφος των εσωτερικότερων ηλεκτρονίων), προσχωρεί σε ένα άλλο άτομο (το οποίο το δέχεται ευχαρίστως γιατί έτσι συμπληρώνει τις στοιβάδες του και γίνεται σταθερότερο). Τα δύο αυτά άτομα γίνονται έτσι ιόντα και κρατιούνται ενωμένα λόγω της ηλεκτροστατικής τους έλξης.

Παράδειγμα ιοντικού δεσμού έχουμε στο NaCl, για το σχηματισμό του οποίου το τελευταίο ηλεκτρόνιο του Na ($Z=11$) (σε ποια στοιβάδα βρίσκεται;) συλλαμβάνεται από το Cl ($Z=17$), συμπληρώνοντας την τελευταία ημικατελημμένη στάθμη του. Η απόσταση ισορροπίας (απόσταση πυρήνων) του μορίου του NaCl είναι 0,24 nm και η ενέργεια διάσπασής του (ίση με την ενέργεια που κερδίζεται κατά το σχηματισμό του μορίου) είναι 4,2 eV.

Στον **ομοιοπολικό δεσμό** δεν έχουμε προσχώρηση των ηλεκτρονίων σθένους από το ένα άτομο στο άλλο, αλλά έχουμε μάλλον μοίρασμα των ηλεκτρονίων μεταξύ των ατόμων (κοινοκτημοσύνη). Τα ηλεκτρόνια, π.χ. σε ένα διατομικό μόριο, έλκονται ταυτόχρονα από τους πυρήνες και των δύο ατόμων και αυτή η έλξη είναι που κρατάει τα άτομα ενωμένα. Το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια αξιοποιούν την έλξη και των δύο πυρήνων ταυτόχρονα κάνει το μόριο είναι ενεργειακά συμφερότερη κατάσταση (περισσότερη έλξη \rightarrow περισσότερη αρνητική (χαμηλότερη) ενέργεια). Παράδειγμα ομοιοπολικού δεσμού είναι ο δεσμός μεταξύ όμοιων ατόμων, π.χ. στο μόριο H_2 , βλ. Σχ. 2.

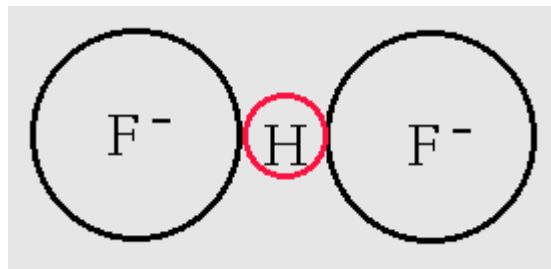


Σχ. 2: Ομοιοπολικός δεσμός στο μόριο του H_2 .

Για την καλύτερη κατανόηση του ομοιοπολικού δεσμού κοιτάτε και το επόμενο εδάφιο, «Κβαντομηχανική περιγραφή του χημικού δεσμού».

Ο **δεσμός Υδρογόνου** είναι εξαιρετικά ασθενής αλλά με πολύ μεγάλη βιολογική σημασία, επειδή είναι ο δεσμός που συνδέει τμήματα πολύ βασικών βιολογικών μορίων (π.χ. στο DNA

τις στροφές της έλικας). Στο δεσμό Υδρογόνου δύο αρνητικά ιόντα κρατιούνται ενωμένα μέσω της έλξης και των δύο με το πρωτόνιο του ατόμου του Η. Π.χ. στο ιόν του HF_2^- , βλ. Σχ. 3.



Σχ. 3: Ο δεσμός Υδρογόνου στο ιόν του HF_2^- . Η ενέργεια σύνδεσης του ιόντος είναι 0.1 eV.

Οι **δεσμοί Van der Waals** είναι ασθενέστεροι από όλους τους παραπάνω δεσμούς. Είναι κυρίως δεσμοί μεταξύ μορίων (ή ατόμων που δεν συνδέονται με ιοντικούς ή ομοιοπολικούς δεσμούς) για το σχηματισμό της στερεάς, υγρής ή αέριας ύλης. Οφείλονται στις αδύναμες ηλεκτροστατικές έλξεις ανάμεσα στα ουδέτερα αυτά μόρια. Οι δυνάμεις Van der Waals είναι τριών ειδών:

- *Δύναμη διπόλου-διπόλου*: Αλληλεπίδραση μορίων με μόνιμη διπολική ροπή (λόγω της ανομοιόμορφης κατανομής φορτίου στο κάθε μόριο). Το μόριο αλληλεπιδρά με το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται από το άλλο μόριο. Η εξάρτηση της δύναμης αυτής από την απόσταση μεταξύ των μορίων είναι της μορφής $F \propto 1/r^7$.
- *Δύναμη διπόλου - διπόλου εξ επαγωγής*: Το ηλεκτρικό πεδίο του ενός μορίου-διπόλου πολώνει το δεύτερο μόριο \rightarrow αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου εξ επαγωγής. Η εξάρτηση της δύναμης αυτής από την απόσταση μεταξύ των μορίων είναι της μορφής $F \propto 1/r^7$.
- *Δύναμη διασποράς*: Δύναμη μεταξύ μη πολικών μορίων. Λόγω της ανομοιόμορφης κατανομής φορτίου στο κάθε μόριο τα φορτία του ενός, όταν τα μόρια έλθουν κοντά, "βλέπουν" τα φορτία του άλλου.

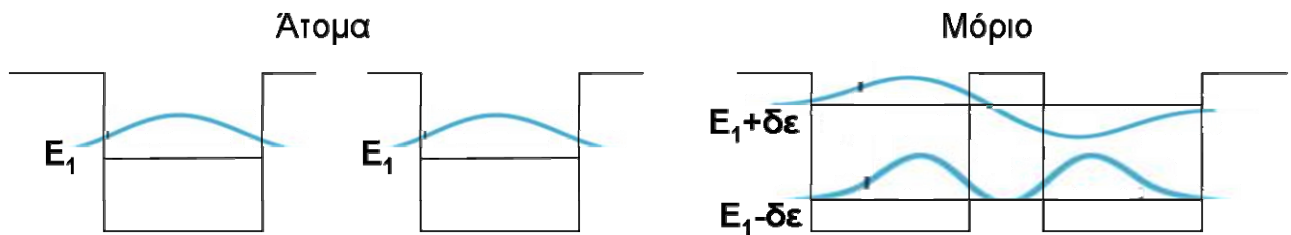
Οι δεσμοί Van der Waals είναι αυτοί που καθορίζουν αν μια ουσία θα είναι υγρή ή αέρια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μια ουσία που αποτελείται από μη πολικά μόρια περιμένουμε να είναι αέρια (π.χ. H_2) ενώ μια ουσία που αποτελείται από πολικά μόρια θα είναι υγρή (π.χ. H_2O).

6.b. Κβαντομηχανική περιγραφή του χημικού δεσμού

Σε κάθε μεμονωμένο άτομο τα ηλεκτρόνια σθένους έλκονται από το "ενεργό" πυρηνικό φορτίο του ατόμου, παραμένοντας δέσμια στο άτομο. Άρα τα ηλεκτρόνια μπορούν να προσεγγιστούν με σωματίδια παγιδευμένα σε ένα πηγάδι δυναμικού (το οποίο για ποιοτική περιγραφή μπορεί να θεωρηθεί τετραγωνικό). Θα χρησιμοποιήσουμε την προσέγγιση αυτή για να μελετήσουμε κβαντομηχανικά το σχηματισμό του μορίου του H_2 .

Κατά το σχηματισμό του H_2 δύο πηγάδια δυναμικού έρχονται κοντά το ένα στο άλλο. Στην περίπτωση αυτή δίδεται η δυνατότητα στα ηλεκτρόνια του ενός ατόμου να μεταπηδήσουν και στο άλλο άτομο (γιατί;). Η επιπλέον ηλεκτροστατική έλξη που δέχονται τα ηλεκτρόνια του κάθε ατόμου από το δεύτερο άτομο έχει ως αποτέλεσμα την τροποποίηση του δυναμικού

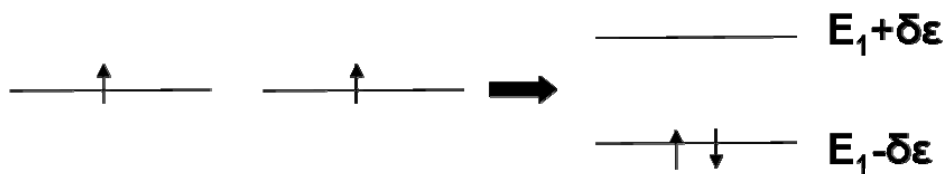
του συστήματος και άρα και των ενεργειακών του καταστάσεων, σε σχέση με τις καταστάσεις των δύο μεμονωμένων ατόμων. Η τροποποίηση αυτή φαίνεται στο Σχ. 4.



Σχ. 4: Η ένωση δύο ατόμων H για το σχηματισμό του H₂. Φαίνονται οι ενεργειακές στάθμες που προκύπτουν καθώς και οι αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις.

Οι δύο νέες καταστάσεις (μοριακές στάθμες) που προκύπτουν από τις στάθμες E₁ (Σχ. 4) έχουν ενέργεια E₁-ΔE και E₁+ΔE, όπου το ΔE (θετικό) είναι τόσο μεγαλύτερο όσο μεγαλύτερη είναι η δυνατότητα μεταπήδησης του ηλεκτρονίου από το ένα άτομο στο άλλο (ή, πιο μαθηματικά, όσο μεγαλύτερη είναι η επικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων των δύο ατομικών σταθμών, για τη δεδομένη απόσταση των ατόμων).

Ο εποικισμός των μοριακών σταθμών από τα ηλεκτρόνια των ατόμων γίνεται και εδώ χρησιμοποιώντας την αρχή του Pauli. Στο Σχ. 5 φαίνεται ο εποικισμός αυτός για το μόριο του H₂.



Σχ. 5: Ο εποικισμός των μοριακών σταθμών στο μόριο του H₂.

Από το Σχ. 5 φαίνεται γιατί ο σχηματισμός του μορίου του H₂ είναι συμφερότερη κατάσταση σε σχέση με δύο μεμονωμένα άτομα H. Γιατί;

Εν γένει, σε ένα μόριο, από κάθε ατομική στάθμη προκύπτουν τόσες μοριακές στάθμες όσος είναι και ο αριθμός των ατόμων που αποτελούν το μόριο. Η κατάληψη των σταθμών γίνεται με βάση την αρχή του Pauli. Όταν η προκύπτουσα κατάσταση δεν συμφέρει ενεργειακά τα άτομα δεν σχηματίζουν μόριο.

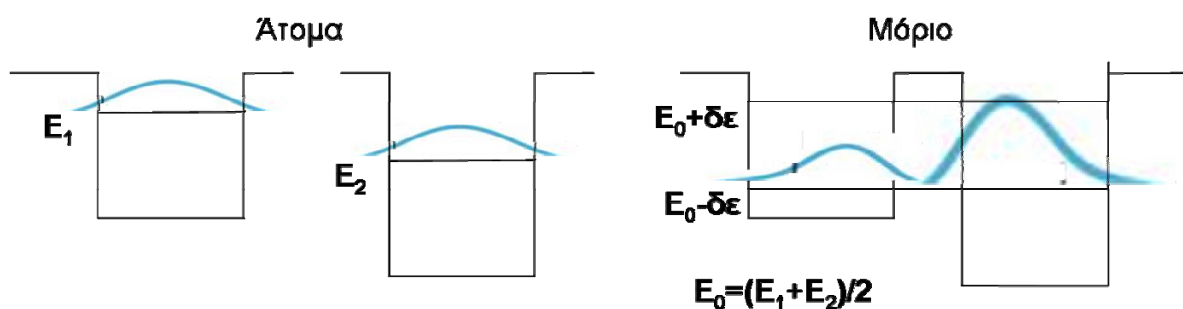
Ερωτήσεις

- Χρησιμοποιώντας τα παραπάνω εξηγήστε γιατί τα εσωτερικά ηλεκτρόνια των ατόμων δεν παίζουν ρόλο στο σχηματισμό μορίων.
- Εξηγήστε γιατί τα ευγενή αέρια δεν σχηματίζουν μόρια.
- Χρησιμοποιήστε την αρχή της αβεβαιότητας για να εξηγήσετε γιατί συμφέρει ενεργειακά το κάθε ηλεκτρόνιο του μορίου να "χρησιμοποιεί" και τα δύο άτομα.
- Με βάση αυτά που είχαμε πει στο φαινόμενο σήραγγας εξηγήστε γιατί όταν δύο άτομα έλθουν κοντά τα ηλεκτρόνιά τους μπορούν να μεταπηδούν από το ένα στο άλλο.

Στο μόριο του H₂ έχουμε τη συνένωση δύο όμοιων ατόμων, δηλαδή δύο όμοιων πηγαδιών δυναμικού. Στην περίπτωση αυτή έχουμε ίση πιθανότητα να βρούμε το κάθε ηλεκτρόνιο

σθένους κοντά στο ένα ή το άλλο άτομο και άρα το μόριο μας είναι **μη πολικό**, δηλαδή το κέντρο "βάρους" τόσο του αρνητικού όσο και του θετικού φορτίου είναι στο κέντρο του μορίου. Ο δεσμός στην περίπτωση αυτή είναι **ομοιοπολικός**, γιατί τα ηλεκτρόνια σθένους τα "μοιράζονται εξίσου" και τα δύο άτομα.

Στις περιπτώσεις όπου το μόριο αποτελείται από ανόμοια άτομα έχουμε συνένωση δύο πηγαδιών δυναμικού διαφορετικού βάθους. Στην περίπτωση αυτή, βλ. Σχ. 6, τα ηλεκτρόνια θα έχουν την τάση να περνούν τον περισσότερο χρόνο της ζωής τους κοντά στο βαθύτερο πηγάδι (στο ισχυρότερο ελκτικό κέντρο). Ως αποτέλεσμα θα έχουμε ένα **πολικό μόριο** (ανομοιόμορφη κατανομή φορτίου στον όγκο του μορίου, αφού τα ηλεκτρόνια σθένους θα βρίσκονται κατά το πλείστον στη γειτονιά του βαθύτερου πηγαδιού, αφήνοντας το πιο ρηχό πηγάδι με περίσσεια θετικού φορτίου). Ο δεσμός στην περίπτωση αυτή είναι κυρίως **ετεροπολικός**.

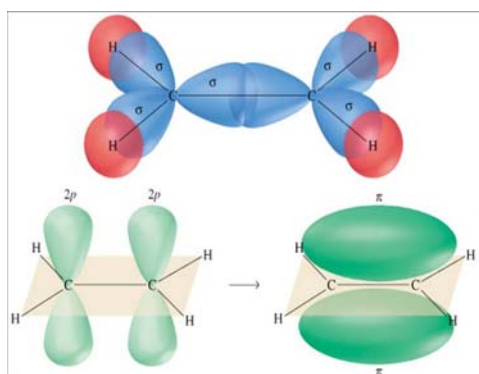


Σχ. 6: Ο σχηματισμός των σταθμών μορίου που αποτελείται από δύο διαφορετικά άτομα (δείχνονται μόνο οι μοριακές στάθμες που προκύπτουν από τις τελευταίες ενοικισμένες ατομικές στάθμες). Εν γένει, η ενέργεια της χαμηλότερης από τις δύο μοριακές στάθμες είναι λίγο μικρότερη από E_2 και της υψηλότερης λίγο μεγαλύτερη από E_1 .

Εφαρμογή

Αναλύστε κβαντομηχανικά τη δομή του μορίου του νερού (H_2O) και εξηγήστε το τριγωνικό σχήμα του, την ικανότητά του να διαλύει τις πολικές ενώσεις (π.χ. αλάτι), τη μεγάλη θερμοχωρητικότητά του και το γεγονός ότι ο πάγος επιπλέει στο νερό.

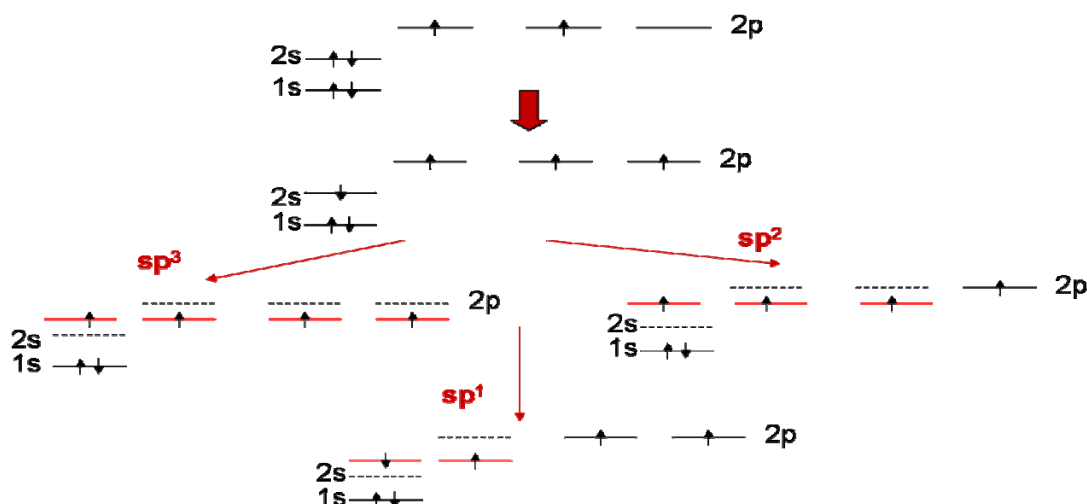
Όσον αφορά τώρα τη μορφή των μοριακών κυματοσυναρτήσεων στο χώρο: Αν οι ατομικές καταστάσεις που "ενώνονται" για να σχηματίσουν τον χημικό δεσμό (ατομικά τροχιακά σθένους) είναι καταστάσεις τύπου s, ή καταστάσεις τύπου p που ενώνονται όπως φαίνεται στο πάνω από τα Σχ. 7 (μετωπικά), η προκύπτουσα κατάσταση έχει συμμετρία περιστροφής γύρω από τον άξονα του μορίου. Ένας τέτοιος δεσμός λέγεται τύπου σ και είναι εξαιρετικά ισχυρός. Αν τα ατομικά τροχιακά σθένους ενώνονται "πλευρικά", δηλ. όπως στο κάτω από τα Σχ. 7, ο δεσμός είναι ασθενέστερος και λέγεται τύπου π.



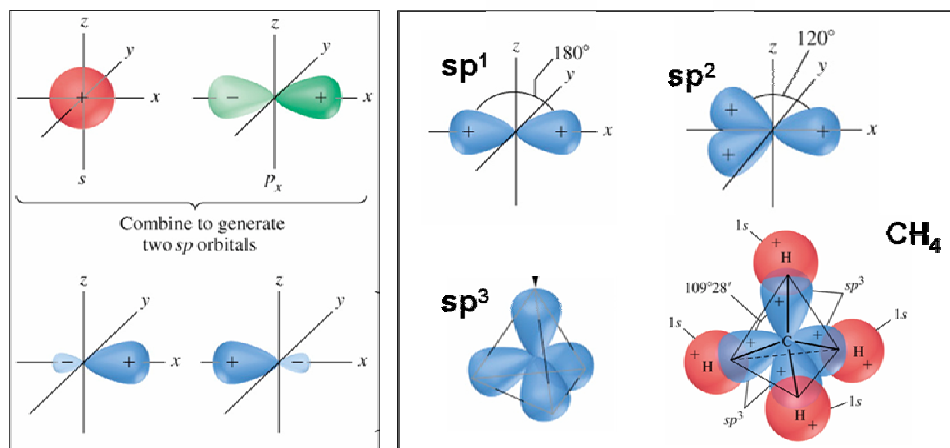
Σχ. 7: Δεσμός τύπου σ (πάνω) και τύπου π (κάτω).

Μια άλλη έννοια που συμπληρώνει και επεκτείνει την παραπάνω κβαντομηχανική περιγραφή του δεσμού και που εξηγεί τη δομή, τη γεωμετρία και τις ενέργειες των οργανικών (κυρίως) μορίων είναι η έννοια του **υβριδισμού**. Υβριδισμός είναι η "τροποποίηση" (ανάμιξη) των ατομικών τροχιακών των ατόμων που συμμετέχουν στον χημικό δεσμό προκειμένου να αξιοποιήσουν καλύτερα την ένωσή τους με το άλλο άτομο (ή τα άλλα άτομα). Τα τροποποιημένα αυτά ατομικά τροχιακά (υβριδικά τροχιακά) αλληλεπιδρούν ισχυρότερα (αλληλοεπικαλύπτονται περισσότερο) κατά το σχηματισμό μορίου, με αποτέλεσμα η προκύπτουσα κατάσταση (μόριο) να έχει χαμηλότερη ενέργεια. Ο υβριδισμός εμφανίζεται κυρίως στον άνθρακα ($Z=6$) και ερμηνεύει τη μεγάλη ποικιλία των δεσμών του.

Τα υβριδικά τροχιακά προκύπτουν από "ανάμιξη" (γραμμικό συνδυασμό των κυματοσυναρτήσεων) των τροχιακών τύπου s και τύπου p . Η διαδικασία αυτή για τον άνθρακα δείχνεται στο Σχ. 8 και η μορφή των υβριδικών τροχιακών στο Σχ. 9.



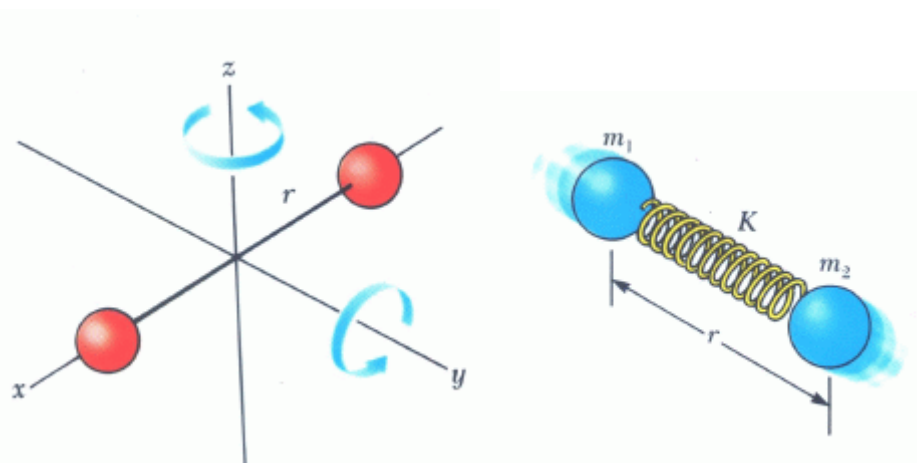
Σχ. 8: Υβριδισμός στο άτομο του άνθρακα ($Z=6$). Πρώτο βήμα είναι η μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από τη στάθμη $2s$ στη $2p$. Αυτό συνεπάγεται δαπάνη ενέργειας (για αυτό και δεν συμβαίνει στην συνήθη, ατομική κατάσταση), η οποία όμως είναι μικρή μπροστά στο μεγαλύτερο ενεργειακό κέρδος που προκύπτει από τον δεσμό (βλέπε και επόμενο σχήμα). Έπειτα, υπάρχει η δυνατότητα είτε μία είτε δύο είτε τρεις p στάθμες να "αναμιχθούν" με την s και τα ηλεκτρόνια σθένους να καταλάβουν τις νέες στάθμες που προέκυψαν από την ανάμιξη (κόκκινες στάθμες στο σχήμα). Ο υβριδισμός λέγεται αντίστοιχα sp^1 , sp^2 , sp^3 .



Σχ. 9: Αριστερά: Υβριδισμένα τροχιακά που προκύπτουν από τη συνένωση s και p. Τα τροχιακά αυτά, λόγω της μεγάλης κατευθυντικότητάς τους, επικαλύπτονται περισσότερο με τα τροχιακά του ατόμου με το οποίο γίνεται ο δεσμός (άρα προσφέρουν μεγαλύτερη δυνατότητα μεταπήδησης ηλεκτρονίων από το ένα άτομο στο άλλο), με αποτέλεσμα μεγαλύτερο ενεργειακό κέρδος κατά τη χημική ένωση από το κέρδος που θα προέκυπτε από μη υβριδισμένα τροχιακά. Δεξιά: Η μορφή των υβριδισμένων τροχιακών μορίου με υβριδισμό sp^1 , sp^2 και sp^3 . Παράδειγμα sp^3 έχουμε στο μεθάνιο (CH_4), η γεωμετρία του οποίου επίσης δείχνεται.

6.c. Περιστροφή και ταλάντωση μορίων

Όταν σε ένα μόριο (το οποίο δεν κινείται ως σύνολο) δίδεται ενέργεια, η ενέργεια αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για να διεγείρει τα ηλεκτρόνιά του, φέρνοντάς τα σε υψηλότερες στάθμες, είτε για να το περιστρέψει (Σχ. 10 - αριστερά), είτε για να το θέσει σε ταλάντωση (Σχ. 10 - δεξιά), δηλαδή για να του αλλάξει είτε ηλεκτρονική, είτε περιστροφική, είτε ταλαντωτική κατάσταση.



Σχ. 10: περιστροφή και ταλάντωση διατομικού μορίου.

Όπως είδαμε πιο πάνω, οι ηλεκτρονικές καταστάσεις των μορίων, οι οποίες προκύπτουν από τις αντίστοιχες ατομικές, είναι κβαντισμένες. Οι ηλεκτρονικές ενέργειες είναι της τάξης των μερικών eV και έτσι τα μόρια σε συνήθεις θερμοκρασίες βρίσκονται στη θεμελιώδη στάθμη τους (γιατί:). Στα επόμενα θα εξετάσουμε τις περιστροφικές και τις ταλαντωτικές ενέργειες και θα δείξουμε ότι είναι επίσης κβαντισμένες.

Μοριακή περιστροφή: Η κβάντωση των περιστροφικών ενεργειών απορρέει από την κβάντωση της στροφορμής, σε συνδυασμό με τη σχέση ενέργειας-στροφορμής,

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I} = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}, \quad l=0,1,2,\dots \quad (2)$$

Η ποσότητα $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$ ονομάζεται ροπή αδράνειας του μορίου (m_i είναι οι μάζες των ατόμων ($i=1,2$) και r_i οι αποστάσεις τους από τον άξονα περιστροφής), και είναι ένα μέτρο της δυσκολίας να τεθεί το σώμα σε περιστροφή, δηλ. το ανάλογο της μάζας για την περιστροφική κίνηση (αναφερόμαστε, χάριν απλότητας, σε διατομικά μόρια). Αν η περιστροφή γίνεται ως προς άξονα που περνάει από το κέντρο μάζας, τότε $I=I_{cm}$, με

$$I_{cm} = \mu R^2, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \quad (3).$$

Στις σχέσεις (3) R είναι η απόσταση ισορροπίας των ατόμων του μορίου και το μ λέγεται ανηγμένη μάζα του μορίου.

Η μετάβαση του μορίου από τη μια περιστροφική κατάσταση στην άλλη με εκπομπή φωτονίου γίνεται υπακούοντας στον κανόνα επιλογής $\Delta l = \pm 1$ (γιατί;).

Η τάξη μεγέθους των περιστροφικών ενεργειών (δηλαδή των ενεργειών των φωτονίων που προέρχονται από μεταβολές της περιστροφικής κατάστασης του μορίου, ή αλλιώς από μεταπτώσεις μεταξύ περιστροφικών επιπέδων) είναι

$$E_{rot} \approx \frac{m_e}{m_p} E_{el} \approx \frac{1}{2000} E_{el} \quad (4).$$

(E_{el} είναι οι ηλεκτρονικές ενέργειες - μερικά eV, m_p και m_e οι μάζες πρωτονίου και ηλεκτρονίου αντίστοιχα.)

Μοριακή ταλάντωση: Στο σύστημα κέντρου μάζας ένα διατομικό μόριο, όσον αφορά την ταλαντωτική του συμπεριφορά, μπορεί να περιγραφεί ως ένα σωματίο μάζας μ που κινείται στο δυναμικό του Σχήματος 1 (εκτελεί μικρές ταλαντώσεις γύρω από το ελάχιστο του

δυναμικού, όπου $U = \frac{1}{2} k r^2$, r είναι η απόσταση των ατόμων). (Αποδείξτε το.) Πρόκειται

δηλαδή για έναν μονοδιάστατο ταλαντωτή μάζας μ και σταθεράς ελατηρίου $k = \mu \omega^2$. (Η σταθερά k εξαρτάται από την ισχύ του ηλεκτροστατικής φύσης μοριακού δεσμού.)

Ένας τέτοιος ταλαντωτής, όπως έχουμε δει σε προηγούμενα κεφάλαια, έχει διακριτό φάσμα, και οι δυνατές ενέργειές του δίδονται από

$$E_{vib} = (v + 1/2) \hbar \omega, \quad v=0,1,2,\dots \quad (5).$$

Σημειώστε ότι ακόμα και στη χαμηλότερη ταλαντωτική κατάσταση, $v=0$, το μόριο δεν ηρεμεί. Η ενέργεια της κατάστασης αυτής λέγεται ενέργεια μηδενικού σημείου.

Για τις μεταβάσεις μεταξύ ταλαντωτικών καταστάσεων ισχύει ο κανόνας επιλογής

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

Η τάξη μεγέθους των ταλαντωτικών ενεργειών (ενέργειες από μεταπτώσεις μεταξύ ταλαντωτικών επιπέδων, ή, ισοδύναμα, αλλαγές στην ταλαντωτική κατάσταση του μορίου) είναι

$$E_{\text{vibr}} \approx \sqrt{\frac{m_e}{m_p}} E_d \approx \frac{1}{40} E_d \quad (6).$$

(Αποδείξτε το).

Άσκηση: Αποδείξτε το πρώτο μέλος της (2), την (3), την (4) και την (6).

6.d. Μοριακά φάσματα

Με τον όρο μοριακό φάσμα εννοούμε το σύνολο των συχνοτήτων των φωτονίων που εκπέμπονται κατά τις μεταβάσεις του μορίου από μια κατάσταση σε άλλη. Επειδή στις συνηθισμένες θερμοκρασίες τα ηλεκτρόνια του μορίου είναι "παγωμένα" στη θεμελιώδη τους κατάσταση, οι μεταβάσεις που συνήθως γίνονται θα είναι μεταξύ περιστροφικών και ταλαντωτικών καταστάσεων.

Από τη σχέση που δίνει τις ταλαντωτικές και περιστροφικές επιτρεπτές ενέργειες,

$$E_{\text{rot-vibr}} = E_{l,\nu} = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} + (\nu + 1/2) \hbar\omega \quad (7)$$

σε συνδυασμό με τους κανόνες επιλογής

$$\Delta\nu = \pm 1, \quad \Delta l = \pm 1, \quad (8)$$

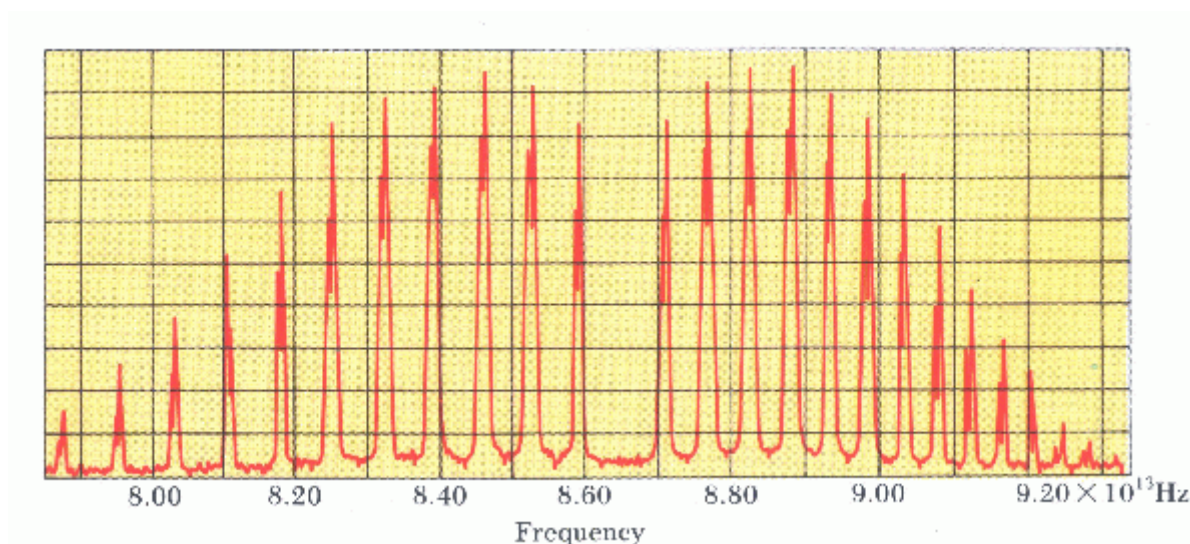
μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι δεν υπάρχουν μοριακές μεταβάσεις που να είναι αμιγώς ταλαντωτικές ή αμιγώς περιστροφικές (θα αντιστοιχούσαν σε $\Delta l=0$ ή $\Delta\nu=0$).

Τα φωτόνια των μοριακών φασμάτων εκπομπής τα οποία προέρχονται από μεταπτώσεις μεταξύ ταλαντωτικών και περιστροφικών καταστάσεων θα έχουν ενέργειες

$$hf = \Delta E = E_{l,\nu} - E_{l+1,\nu-1} = \hbar\omega + l \frac{\hbar^2}{I_{cm}} \quad (l=1,2,\dots),$$

$$hf = \Delta E = E_{l,\nu} - E_{l+1,\nu-1} = \hbar\omega - (l+1) \frac{\hbar^2}{I_{cm}} \quad (l=0,1,2,\dots).$$

Ένα τυπικό μοριακό φάσμα δείχνεται στο Σχ. 11.



Σχ. 11: Μοριακό φάσμα (απορρόφησης) του HCl.

Εφαρμογή: Σχεδιάστε τις πρώτες περιστροφικές και ταλαντωτικές στάθμες διατομικού μορίου και δείξτε με βέλη τις επιτρεπτές αποδιεγέρσεις του μορίου.