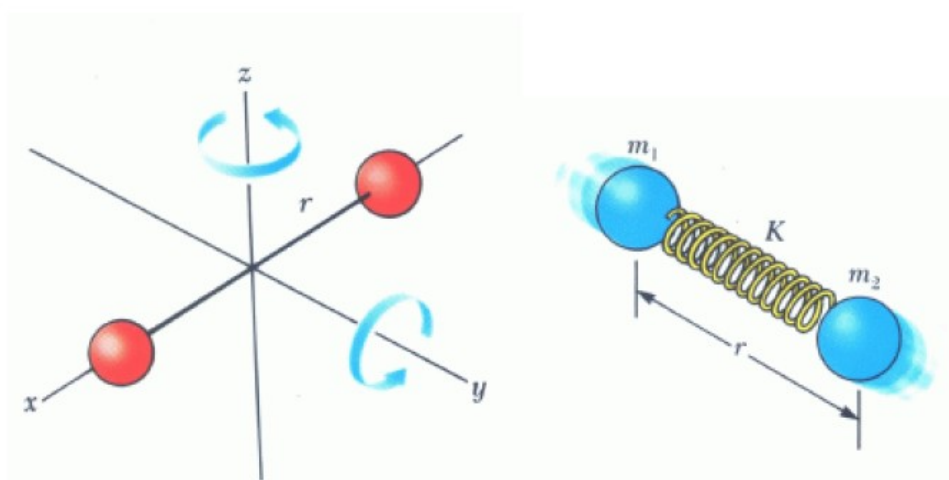


## ΜΟΡΙΑΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

Σε αντίθεση με τα άτομα, τα οποία μπορούν να απορροφήσουν ή να εκπέμψουν ΗΜ ενέργεια μόνο διεγείροντας ή αποδιεγείροντας τα ηλεκτρόνια τους (ηλεκτρονικό φάσμα), τα μόρια μπορούν επίσης να αλληλεπιδράσουν με την ΗΜ ακτινοβολία τιθέμενα σε ταλάντωση – κατά μήκος της ευθείας που συνδέει τα (δύο) άτομα – ή σε περιστροφή γύρω από το κέντρο μάζας τους. Κι επειδή τα κινούμενα σωματίδια σ' αυτή την περίπτωση δεν είναι τα ελαφριά ηλεκτρόνια αλλά οι πολύ βαρύτεροι πυρήνες, τα σχετικά φάσματα (ταλάντωσης και περιστροφής) πέφτουν όχι στο υπεριώδες ή το ορατό (όπως με τα ηλεκτρόνια) αλλά στο (κοντινό και μακρινό) υπέρυθρο.

### 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 ηλεκτρόνια 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.

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

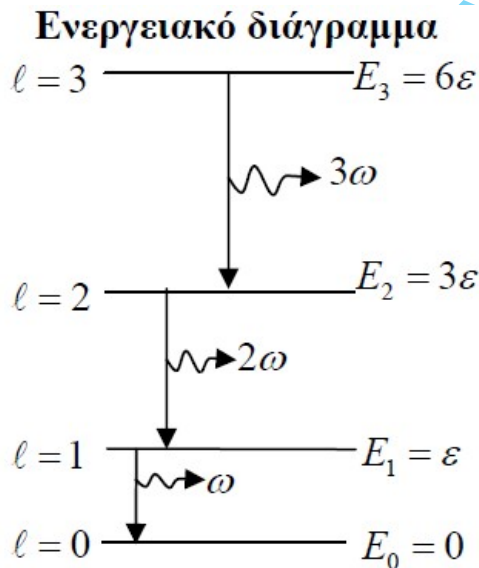
$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I} = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}, \quad l=0,1,2,\dots \quad (2)$$

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, χάρin 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  $\mu$  λέγεται ανηγμένη μάζα του μορίου.

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



Κανόνας επιλογής  $\Delta l = 1$

$$E^{rot} \sim \text{meV} \implies \lambda_r \sim \text{mm}$$

ΜΑΚΡΙΝΟ ΥΠΕΡΥΘΡΟ



**Μοριακή ταλάντωση:** Στο σύστημα κέντρου μάζας ένα διατομικό μόριο, όσον αφορά την ταλαντωτική του συμπεριφορά, μπορεί να περιγραφεί ως ένα σωματίο μάζας  $\mu$  που κινείται

στο δυναμικό  $U = \frac{1}{2}kr^2$ , όπου  $r$  είναι η απόσταση των ατόμων (εκτελεί μικρές ταλαντώσεις γύρω από το ελάχιστο του δυναμικού)

Πρόκειται

δηλαδή για έναν μονοδιάστατο ταλαντωτή μάζας  $\mu$  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

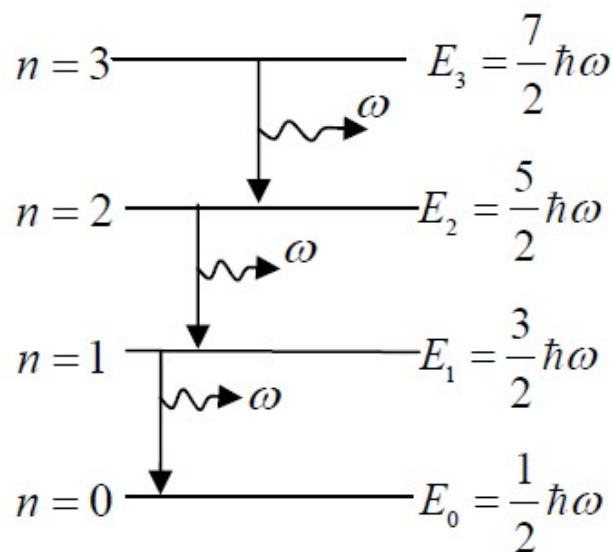
$$E_{vibr} = (\nu + 1/2)\hbar\omega, \quad \nu=0,1,2,\dots \quad (5).$$

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

Για τις μεταβάσεις μεταξύ ταλαντωτικών καταστάσεων ισχύει ο κανόνας επιλογής

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

### Ενεργειακό διάγραμμα



Κανόνας επιλογής  $\Delta n = 1$

$$E^{vibr} \approx E^e / 100 \approx 10^{-1} \text{ eV}$$

ΚΟΝΤΙΝΟ ΥΠΕΡΥΘΡΟ



## 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

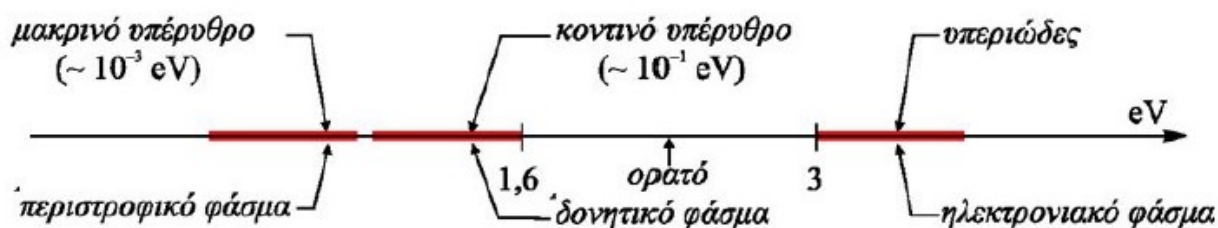
$$\Delta\nu = \pm 1, \quad \Delta l = \pm 1 \quad (8)$$

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

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

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



Συγγραφή – Επιμέλεια: Παναγιώτης Φ. Μοίρας

