

Μόρια
Διάκριση II #

Τι είναι τα μόρια;

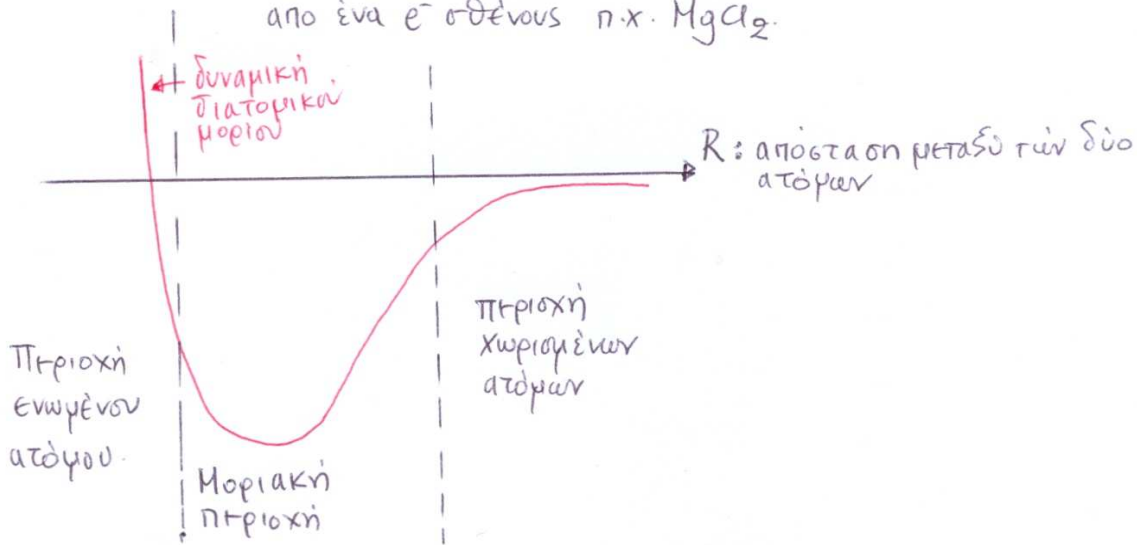
Γιατί κυριαρχούν γύρω μας;

Πόσο μεγάλα είναι; Πόσο βαρεια είναι; Τι σχήμα έχουν;

Πώς σχηματίζονται; → Μοριακοί δεσμοί → Διάκριση από διαμοριακές δυνάμεις.
(Δεσμοί υδρογόνου, Van der Waals)

Ιοντικός δεσμός: Η περίπτωση των NaCl (βλ. Serway)

συνήθιστη στη βάση Zeff.
Ιοντικοί δεσμοί σχηματίζονται και με άτομα πάλι έχουν περισσότερα από ένα e^- σθένους π.χ. $MgCl_2$.



Ομοιοπολικός δεσμός: Με τον ιοντικό δεσμό αδυνατούμε να ερμηνεύσουμε το σχηματισμό μορίων, ακόμη και των απλούστερων όπως το H_2 .

Ας δούμε την περίπτωση των H_2 . Όταν τα δύο άτομα H έρθουν κοντά, το e^- καθενός ατόμου ($1s$) θα "κινείται" περισσότερο στο μεταξύ των δύο πρωτονίων χώρο. (θα "ξοδίζει" περισσότερο χρόνο στη περιοχή αυτή λόγω της έλξης των δύο πυρήνων). Αυτό συνεπάγεται διακρίση των δύο πυρήνων, οι οποίοι μπορούν πλέον να έρθουν πιο κοντά και μάλιστα σε απόσταση $R < R_1 + R_2$. Βεβαίως αυτή η προσέγγιση των πυρήνων σε κάποια θέση R σταματά καθώς αρχίσει να κυριαρχεί η απώθηση των πυρήνων.

κβαντικά: Η περίπτωση των απλούστερων μορίων: H_2^+ δηλ. ένα e^- . Κλασικά το e^- θα



παρέμενε ενοποιημένο σε έναν πυρήνα, οπότε δεν θα υπήρχε μοριακός δεσμός. κβαντικά όμως το e^- μέσω φαινομένου σήραγγας μπορεί να περνά από το εσωτερικό φράγμα δυναμικού, με πιθανότητα $T \approx e^{-2k_2 L}$ όπου $k_2 = \sqrt{2m(V-E)}$.

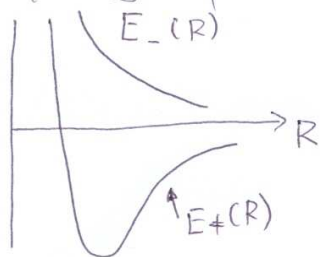
Εάν το e^- εκτείνεται και στα δύο πυρήνια δυναμικών, είναι ότι μειώνεται η ενέργεια (βλ. σωμάτιο σε πηγάδι δυναμικών)

- Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και με βάση τις σχέσεις αβεβαιότητας $\Delta p \Delta x \geq \hbar$. (Εάν το e^- "πηδά" και από δύο πυρήνια συνεπώς στη μοχάλωση το Δx οπότε μικραίνει Δp)
- Εάν κάνουμε ένα βήμα εμπρός, θα δούμε ότι με βάση το φασματικό σήμα μας μπορούμε να καταλάβουμε γιατί κατά το σχηματισμό μορίων με πολυηλεκτρονιακά άτομα, τα ηλεκτρόνια πω συμμετέχουν στο μοριακό δεσμό είναι τα ηλεκτρόνια σθένους.

Την καμώλη της δυναμικής ενέργειας μπορούμε να την προσδιορίσουμε με ακρίβεια για μόρια όπως H_2^+ , H_2 , ... Για τον προσδιορισμό της ενέργειας έχουν αναπτυχθεί διαφορετικές τεχνικές πω διαφοροποιούνται και ως προς το τρόπο πω προσεγγίζουν το δέμα (μοριακή πηλοχή). Εάν προσεγγίζουν την μοριακή πηλοχή από τη μεριά των ενωμένων ατόμων (προσεγγιστική μοριακών τροχιακών, MO) ή από τη μεριά των χωρισμένων ατόμων (θεωρία δεσμού σθένους) Με απόλυτη σιτορία για τη περίπτωση των H_2 θα μπορούσαμε να πλησιάσουμε το δέμα μέσω της θεωρίας δεσμού σθένους (valence bond) ως εξής: Αρχικά τα άτομα H χωρισμένα, με το e^- τους σε 1s τροχιακό ως το αποδώσουμε ως φ_A και φ_B . Με το συμβολισμό $\varphi_A(1)$ εννοούμε ότι το e^- βρίσκεται στο τροχιακό φ του πυρήνα A. Όταν τα άτομα εισέλθουν στη μοριακή πηλοχή, τότε $\psi = \varphi_A(1)\varphi_B(2)$ αλλά επειδή ταυτά $\Rightarrow \psi = c_1\varphi_A(1)\varphi_B(2) + c_2\varphi_B(1)\varphi_A(2)$ λόγω συμμετρίας στην περίπτωση των H_2 προκύπτει ότι $c_1^2 = c_2^2 \Rightarrow c_1 = \pm c_2$ οπότε

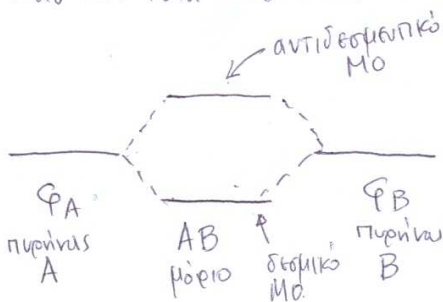
$$\psi_{\pm} = \varphi_A(1)\varphi_B(2) \pm \varphi_B(1)\varphi_A(2)$$

Όμως τις φ τις γνωρίζουμε επ' ακριβώς (για 1s για H) οπότε (μίσω θεωρίας μοριακών) μπορούμε να προσδιορίσουμε την ενέργεια



δηλαδή η ψ_+ αντιστοιχεί σε δέμα κατάσωση και η ψ_- σε αντιδραστική.

Εάν των ίδια περίπτωση την δώμε μέσω της θεωρίας μοριακών τροχιακών καταλήγουμε

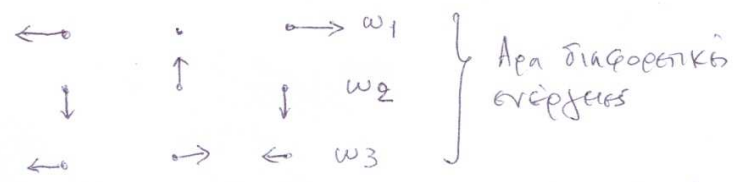


σε ανάλογη εικόνα. Τα ατομικά τροχιακά συζυγούνται και συνιστούν στη διηλεκτρική μοριακών τροχιακών (MO) Αυτή η εικόνα βοηθά να καταλάβουμε την αεχρή ανοικοδόμηση στη μόρια. Καθώς σχηματίζονται τα MO άλλα έχουν δεσμοτικό και άλλα αντιδραστικό χαρακτήρα (σε ανάλυση με τη παραπάνω εικόνα). Σε κάθε MO "έχονται" e^- με αντιπαρεσθητικά σπιν. Για να είναι ένα μόριο σταθερό θα πρέπει τα κατασκευασμένα δεσμοτικά MO να είναι περισσότερα από τα κατασκευασμένα αντιδραστικά MO. (H_2 ; ;)

περισσότερα από τα κατασκευασμένα αντιδραστικά MO. (H_2 ; ;)

Η ενέργεια ενός μορίου δεν περιορίζεται στην ηλεκτρονική ενέργεια (όπως στην περίπτωση των ατόμων). Σε ένα μόριο, οι ατομικοί πυρήνες μπορούν να έχουν μια σχετική (μεταξύ τους) κίνηση ή το όλο σύστημα να περιστρέφεται. Παρατηρούμε ότι η "τοποθέτηση" του συστήματος αναφοράς στο κέντρο μάζας δεν δίνει το πρόβλημα.

Ετσι π.χ σε ένα γραμμικό τριατομικό μόριο

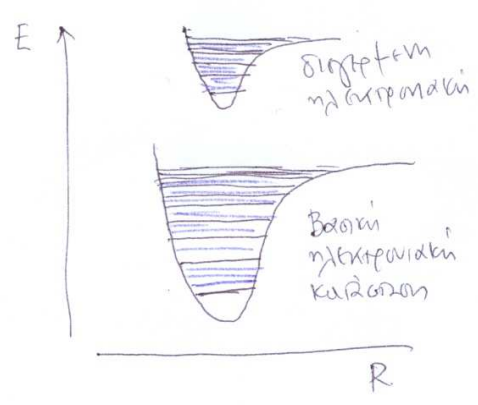


Εν γένει σε μόριο με N άτομα $\Rightarrow (3N-6)$ κανονικοί τρόποι ταλάντωσης ($3N-5$ εάν ένα γραμμικό). (Κανονικός τρόπος ταλάντωσης: ταλάντωση αρμονική σε ίδια συχνότητα και φάση)

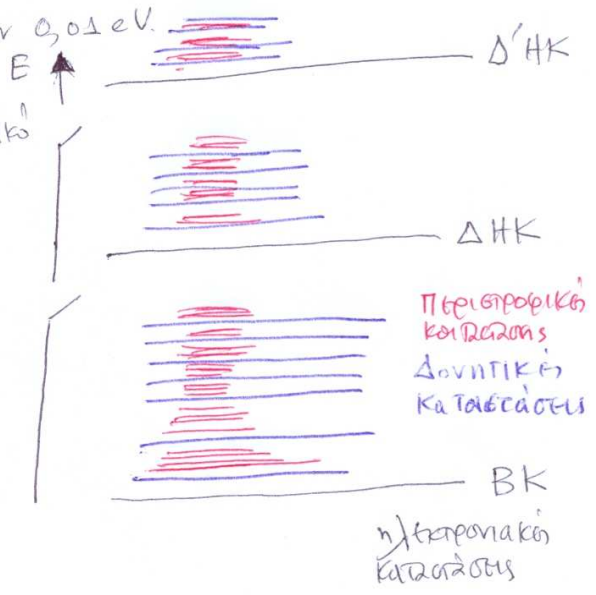
$$H E_M = E_{ηχ} + E_{\text{Δονητική}} + E_{\text{Περιστροφική}}$$

Σε πρώτη προσέγγιση η $E_{\text{ηλεκτρονική}}$ είναι της τάξης των eV , η $E_{\text{Δονητική}}$ της τάξης των $0,1 eV$ και η $E_{\text{Περιστροφική}}$ της τάξης των $0,01 eV$.

Σε διατομικό



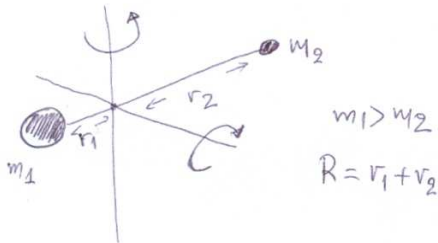
σε πολυατομικό



Μόρια (Διάλεξη 12)

Πηριετροφικὴ κίνηση μωρίων

Δυστορικό μωρίο: Στερεὸς πηριετροφέας



4 εστὴ αδρανείας I

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (r_1 + r_2)^2 = \mu R^2$$

μ : ανηχημένη μάζα

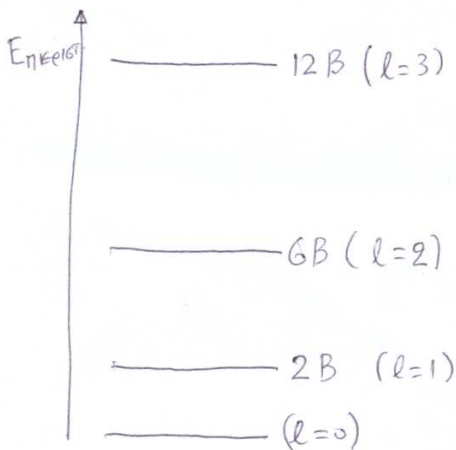
$$L = I\omega$$

$$L = \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar \quad \ell = 0, 1, \dots$$

$$E_{\eta\tau\phi} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I} = \frac{\ell(\ell+1) \hbar^2}{2I} = \hbar^2 B(\ell+1)\ell$$

ὅπου B ἡ πηριετροφικὴ σταθερὰ $B = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I}$ στ H2 ἐνὼ $B(\text{cm}^{-1}) = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 e I}$

Κανόνες ἐπιλογῆς μεταβάσεων μὲταξὺ πηριετροφικῶν καταστάσεων: $\Delta\ell = \pm 1$ οὖνε $\Delta E = \frac{\hbar^2}{2\pi I} (\ell+1)$



Τὸ ΔE κατὰ μὲταβάση μὲ $\Delta\ell = \pm 1$ βρῖσκειται ἐνὼ κὼτα στ ἰσοῦται μὲ $\Delta E = 2\hbar^2 B(\ell+1)$ οὖνε ἡ συχνότητα τῶν φωτονίων πὼν απορροφᾶται (ἐκπηριεφνεται) εἶναι

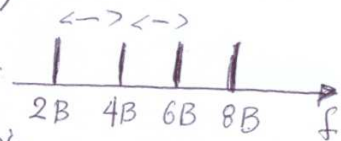
$$f = \frac{\Delta E}{h} = 2B (1 \leftarrow 0)$$

$$= 4B (2 \leftarrow 1)$$

$$= 6B (3 \leftarrow 2)$$

$$= 8B (4 \leftarrow 3)$$

Οὖνε τὸ φάσμα θα εἶναι

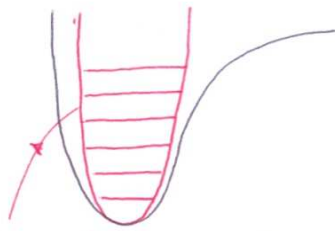


Πηριετροφνται οὖν οἱ φασματικὲς κορυφὲς ἰσοπέχουν καὶ ἡ διαφορά μὲταξὺ πῶν εἶναι $2B$.
(ἡ παρατήρηση ἰσχύει ἐφ' ὅσον δὲν ὑπάρχει φυγοκέντρος παραμῶρφωση δηλ. για μικρὰ ℓ)

Δονητική κίνηση μορίων

Έχουμε απόκλιση από το δυναμικό αρμονικού ταλαντωτή. \Rightarrow αναρρησιότητα

(Τα δονητικά επίπεδα δεν απέχουν ίσα μεταξύ τους και καθώς πάμε σε υψηλότερα διεγερμένα δονητικά καταστάσεις, η μεταξύ τους απόσταση μικραίνει)



δυναμικό αρμονικού ταλαντωτή

κλασικά η f ταλαντώσεως ενός σώματος με m σε ελατήριο με k είναι $f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$

Στην περίπτωση ενός διατομικού με m_1 και m_2 "δέρνεται" με ελατήριο περιμένουμε ότι θα ταλαντώνεται από το κέντρο μάζας και "προς τα έξω" κατά αντίθετη φορά, ώστε η ορμή του συστήματος να διατηρείται, φτάνοντας ταυτόχρονα στο ακραίο σημείο ταλάντωσης και $n f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ με μ : αυξημένη μάζα.

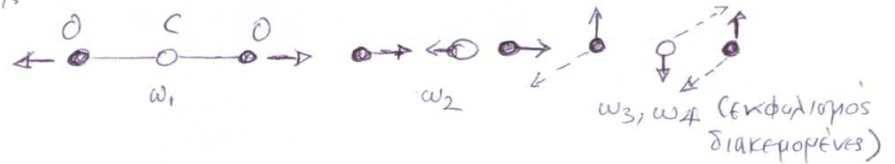
κβαντικά: Αρμονικός ταλαντωτής $\Rightarrow E = (n + \frac{1}{2}) h f$ με $n = 0, 1, 2, \dots$

$$\Rightarrow E_{\text{δον}} = (n + \frac{1}{2}) h \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

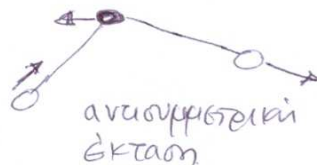
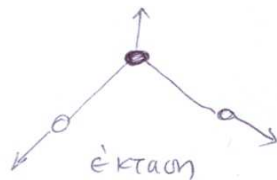
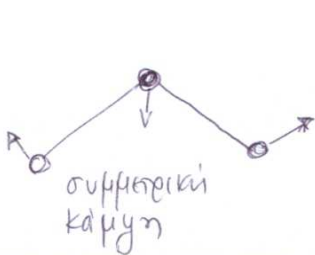
Κανόνες επιλογής: $\Delta n = \pm 1$.

Παραδείγματα κανονικών τρόπων ταλάντωσης

Γραμμικό τριτομικό (CO_2):



H_2O



Όταν κάνουμε ισοτοπική αντικατάσταση σε ένα μόριο, το φηκόστυ μοριακού δασμύ ΔΕΝ αλλάζει

Δονητικό - περιστροφική Διέγερση

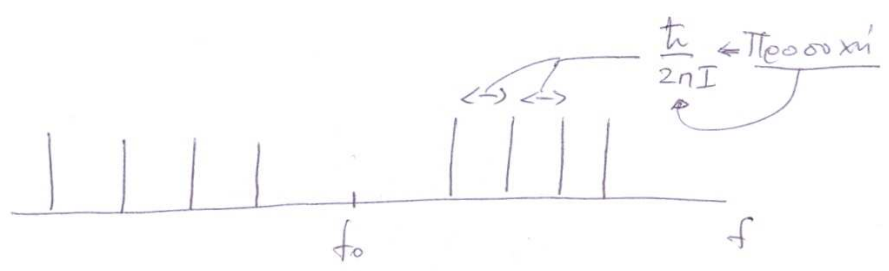
Είναι δυνατό να διεγείρουμε ένα μόριο, με την απορρόφηση φωτονίων κατάλληλης συχνότητας, από δονητικό-περιστροφική κατάσταση σε μία άλλη (δηλ. να έχουμε μισόχρονα αλλαγή και δονητικής αλλά και περιστροφικής κατάστασης)

Κανόνες $\Delta l = \pm 1$

$\Delta l = -1 \Rightarrow$ κλάδος P $\Rightarrow f = f_0 + \frac{h}{2\pi I} (l+1) \quad l=0, 1, 2, \dots$

$\Delta l = +1 \Rightarrow$ κλάδος R $\Rightarrow f = f_0 - \frac{h}{2\pi I} l \quad l=1, 2, \dots$

$\Delta l = 0 \Rightarrow$ κλάδος Q (απουσιάζει σε γραμμικά μόρια, άρα...)



Ηλεκτρονικές Διεγέρσεις

- Διεγέρσεις με φωτόνια της τάξης eV \Rightarrow ορατό/UV-VUV
- Ταινιωτά φάσμα μορίων
- Φωσφιστικά μόρια ~~ως~~ διεγερμένες καταστάσεις
- Φθορισμός / Φωσφορισμός
- Διάσπαση μορίων

ΑΣΚΗΣΕΙΣ