

- Προσέγγιση Born- Oppenheimer:

- η φύση του χημικού δεσμού H_2^+ , πρόβλημα κβαντομηχανικής
- προσέγγιση Born- Oppenheimer. (διαχωρισμός, πυρηνικής- ηλεκτρονιακής κίνησης)
 - επίλυση ηλεκτρονιακής συνιστώσας-καμπύλες δυναμικής ενέργειας
- δεσμικά τροχιακά (περίσσεια ηλεκτρονιακού φορτίου στη διαπυρηνική περιοχή)
 - χρήση θεωρίας M.O (Mulliken) LCAO
- διαθέσιμα μοριακά τροχιακά – ηλεκτρονική διάταξη διατομικών

- Διατομικά μόρια- Περιστροφή

- Σταθερός περιστροφέας (rigid rotator)
 - Φυγόκεντρη παραμόρφωση

- Διατομικά μόρια- Δόνηση

- Αρμονικός ταλαντωτής
- Δυναμικό Morse – αναρμονικότητα
- αλληλεπίδραση Δονητικής – περιστροφικής κίνησης

Προσέγγιση Born – Oppenheimer:

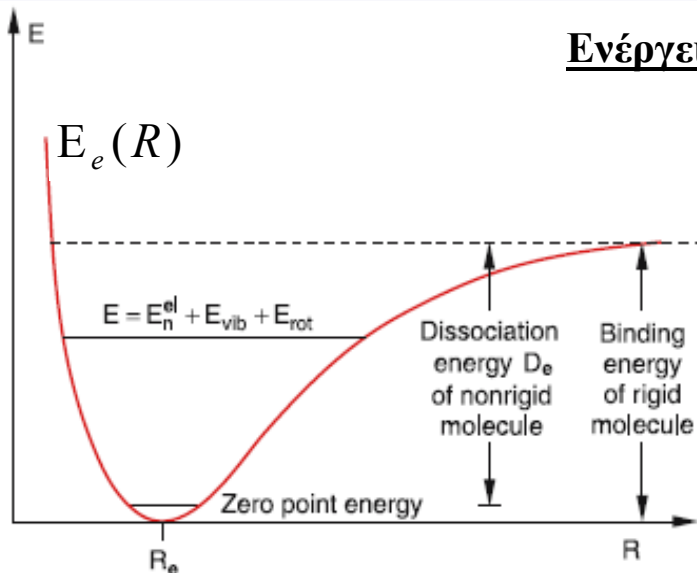
- Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger γίνεται αγνοώντας την κίνηση των πυρήνων και θεωρώντας δεδομένη την απόσταση μεταξύ τους. Διαχωρισμός της πυρηνικής & ηλεκτρονιακής κίνησης \Rightarrow η κυματοσυνάρτηση γράφεται ως γινόμενο $\Psi_e(r; R)\Phi(R)$

$$H_e \Psi_e(r; R) = E_e(R) \Psi_e(r; R) \left(\begin{array}{l} H_e: \text{ περιλαμβάνει όρους κινητικής ενέργειας \& \\ \text{ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις } e^-e^-, e^- \text{-πυρήνων,} \\ \text{πυρήνων - πυρήνων.} \end{array} \right)$$

- Ο υπολογισμός επαναλαμβάνεται θεωρώντας κάθε φορά διαφορετική ενδο-ατομική απόσταση (R).

\Rightarrow Για κάθε R προκύπτουν λύσεις $\Psi_E(r; R)$ όπου r οι συντεταγμένες των e^- & $E(R)$ οι ιδιοτιμές της ενέργειας. Η γραφική παράσταση των λύσεων $E(R)$ συναρτήσει της απόστασης R ονομάζονται “καμπύλες Δυναμικής

Ενέργειας”



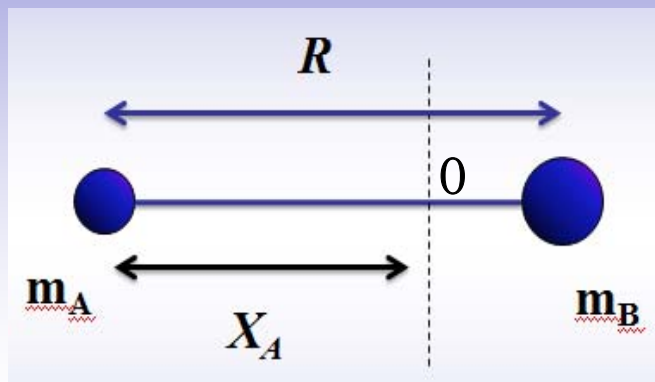
$$\Rightarrow \{H_N + E_e(R)\} \Phi(R) = \mathbf{E} \Phi(R)$$

Καθορίζουν το δυναμικό μέσα στο οποίο κινούνται οι πυρήνες

Η συνολική ενέργεια (ηλεκτρονιακή + περιστροφική + δονητική) είναι ανεξάρτητη του R.

Διατομικά μόρια – κίνηση πυρήνων

$$\Rightarrow \{H_N + E_e(R)\} \Phi(R) = E\Phi(R)$$



$$\Rightarrow \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_e(R) \right\} \Phi(R) = E\Phi(R)$$

Το δυναμικό μέσα στο οποίο κινούνται οι πυρήνες εξαρτάται μόνο από την ενδο-ατομική απόσταση και όχι από τον προσανατολισμό του μορίου στο χώρο

\Rightarrow Συνεπώς θα χρησιμοποιήσουμε σφαιρικές συντεταγμένες (R, θ, ϕ) .

“Ο” κέντρο μάζας: $m_A X_A = m_B X_B = m_B (R - X_A)$

$$\Rightarrow X_A = \frac{m_B}{m_A + m_B} R \quad \& \quad X_B = \frac{m_A}{m_A + m_B} R$$

$$\Rightarrow \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right) + E_e(R) \right\} \Phi(R) = E\Phi(R)$$

$$\Rightarrow \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{J^2}{2\mu R^2} + E_e(R) \right\} \Phi(R) = E\Phi(R)$$

$$\Phi(R) = R(R) Y_{j M_j}(\theta, \phi) \Rightarrow \frac{J^2}{2\mu R^2} Y_{j M_j} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} Y_{j M_j}$$

Διατομικά μόρια – κίνηση πυρήνων

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{J^2}{2\mu R^2} + E_e(R) \right\} \Phi(R) = E\Phi(R)$$

$$\frac{J^2}{2\mu R^2} Y_{jM_j} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} Y_{jM_j}$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + E_e(R) \right\} R(R) = ER(R)$$

- αφορά την γωνιακή εξάρτηση της κυματοσυνάρτησης & περιγράφει την περιστροφή του μορίου
- εξαρτάται από την τιμή της απόστασης R, η οποία καθώς το μόριο δονείται μεταβάλλεται

U1

η ακτινική συνιστώσα της κυματοσυνάρτησης καθορίζεται από την τιμή της στροφορμής, δηλαδή από το πόσο γρήγορα περιστρέφεται το μοριακό σύστημα.

• Προσέγγιση σταθερού περιστροφέα (rigid rotator) $\Leftrightarrow R = \text{σταθερό} = R_e$.

Η δονητική ενέργεια είναι μηδενική \Rightarrow

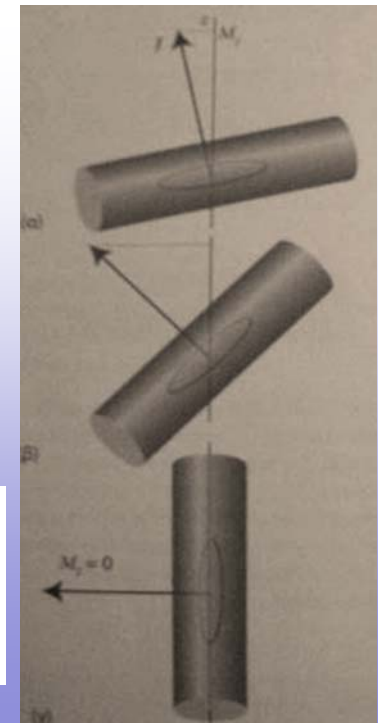
$$\left\{ \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} + E_e(R) \right\} R(R) = ER(R)$$

$$\Rightarrow \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} = E - E_e(R) \Rightarrow E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2}$$

$$J = 0, 1, 2, \dots, J$$

$$M_j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J \Leftrightarrow 2J + 1$$

M_j η προβολή της στροφορμής ως προς αυθαίρετο άξονα (σύστημα αναφοράς εργαστηρίου) απουσία πεδίου.
Προφανώς το διάνυσμα J είναι κάθετο στο μοριακό άξονα.



Διαφάνεια 4

U1

UOI; 23/4/2015

Διατομικά μόρια – περιστροφική κίνηση-rigid rotor

• Προσέγγιση σταθερού περιστροφέα (rigid rotator) $\Leftrightarrow R = \text{σταθερό} = R_e$.

$$\Rightarrow E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \quad \left(\Leftrightarrow E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{J^2}{2I} \right)$$

$$\Rightarrow E_{rot} = BJ(J+1) \quad \Rightarrow B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

Σταθερά περιστροφής – χαρακτηριστική του μορίου (μάζα, μήκος δεσμού)

B : μονάδες ενέργειας (J) στο SI
($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{Js}$ & I σε $\text{kg} \cdot \text{m}^2$)

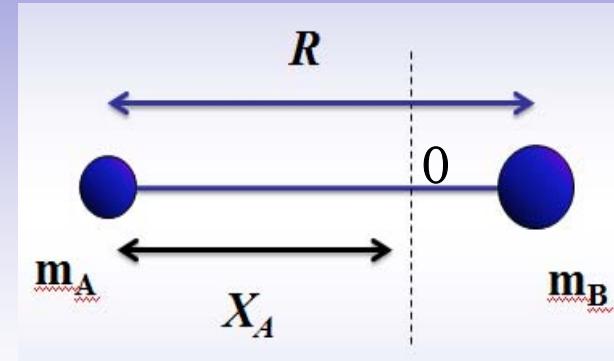
B : εναλλακτικά στη φασματοσκοπία χρησιμοποιούνται μονάδες αντιστρόφου μήκους κύματος (cm^{-1} κυματάριθμοι).

$$\nu(\text{Hz}) = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} \quad \text{*μονάδα συχνότητας}$$

$$\Rightarrow E = hc \left(\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right) \bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) \quad \text{π.χ } 1 \text{cm}^{-1}$$

$$E = 4.135 \cdot 10^{-15} \text{eV} \cdot \text{s} \times 2.998 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}} \times 1 \text{cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow 1 \text{cm}^{-1} \Leftrightarrow E = 1.23984 \cdot 10^{-4} \text{eV} \quad \& 1 \text{eV} = 8065.55 \text{cm}^{-1}$$



$$m_A X_A = m_B X_B = m_B (R - X_A)$$

$$\Rightarrow X_A = \frac{m_B}{m_A + m_B} R \quad \& \quad X_B = \frac{m_A}{m_A + m_B} R$$

$$I = m_A X_A^2 + m_B X_B^2 = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} R^2$$

$$\Rightarrow \bar{B}(\text{cm}^{-1}) = \frac{h^2}{8\pi^2 c I}$$

μονάδες
ενέργειας

Επίσης απαντάται σε μονάδες συχνότητας: $\Rightarrow \bar{B}(\text{cm}^{-1}) = \frac{h}{8\pi^2 c I}$

τότε: $\Rightarrow E_{rot} = \bar{B} h \cdot c (\text{cm}^{-1} \text{s}) J(J+1)$

Διατομικά μόρια – rigid rotor

$$E_{rot} = BJ(J+1)$$

Αριθμητικό παράδειγμα: H_2 η ανηγμένη μάζα θα είναι $M_H/2 = 8.35 \times 10^{-28} \text{Kg}$ το φυσικό μήκος δεσμού στη βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση $R_e = 0.742 \times 10^{-10} \text{m}$.
 $\Rightarrow I = 4.60 \times 10^{-48} \text{Kgm}^2$ & $E_{rot}(J) = 1.2 \times 10^{-21} J(J+1) \text{Joule} = 7.49 J(J+1) \text{meV}$.
Η σταθερά περιστροφής $B_e = 60.8 \text{cm}^{-1}$.

Προφανώς η σταθερά περιστροφής και η περιστροφική ενέργεια μειώνεται καθώς αυξάνεται η μάζα των ατόμων π.χ HCl : για το ισότοπο Cl_{35} - $\mu_{35} = (35/36)M_H = 0.9722M_H = 1.62357 \times 10^{-27} \text{Kg}$. $R_e = 1.274 \times 10^{-10} \text{m} \Rightarrow I_{35} = 2.635 \times 10^{-47} \text{Kgm}^2$

$$\Rightarrow E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar(J \cdot s)^2}{2I(\text{Kg} \cdot \text{m}^2)} = 2.1102 \times 10^{-22} J(J+1) \text{Joule}$$

$$\Rightarrow E_{rot}^{35} = J(J+1)1.317 \text{meV} \quad \Rightarrow E_{rot}^{35} = J(J+1)10.62 \text{cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow B_e^{35} = 10.62 \text{cm}^{-1}$$

Για το ισότοπο Cl_{37} - $\mu_{37} = (37/38)M_H = 0.9736M_H = 1.62605 \times 10^{-27} \text{Kg}$. $R_e = 1.274 \times 10^{-10} \text{m}$
 $\Rightarrow I_{37} = 2.639 \times 10^{-47} \text{Kgm}^2$

$$\Rightarrow E_{rot}^{37} = 2.1070 \times 10^{-22} J(J+1) \text{Joule}$$

$$\Rightarrow E_{rot}^{37} = J(J+1)1.315 \text{meV} \quad \Rightarrow E_{rot}^{37} = J(J+1)10.60 \text{cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow B_e^{37} = 10.60 \text{cm}^{-1}$$

Διατομικά μόρια – rigid rotor

$$E_{rot} = BJ(J + 1)$$

Λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά δεδομένα για διατομικά μόρια \Rightarrow η ενέργεια για τα πρώτα περιστροφικά επίπεδα είναι: $\sim(1 - 100)\text{cm}^{-1} \Leftrightarrow (10^{-1} - 10)\text{meV}$

Η περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που αντιστοιχεί σε περιστροφικές μεταβάσεις είναι: $(10^{10} - 10^{12})\text{Hz}$ σε μονάδες συχνότητας ή $1\text{cm} - 100\mu\text{m}$ σε μονάδες μήκους κύματος (μικροκύματα)

Σε αντίθεση με τις ηλεκτρονιακές καταστάσεις, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ διαδοχικών περιστροφικών επιπέδων αυξάνεται καθώς το αντίστοιχος κβαντικός αριθμός (J) αυξάνεται.

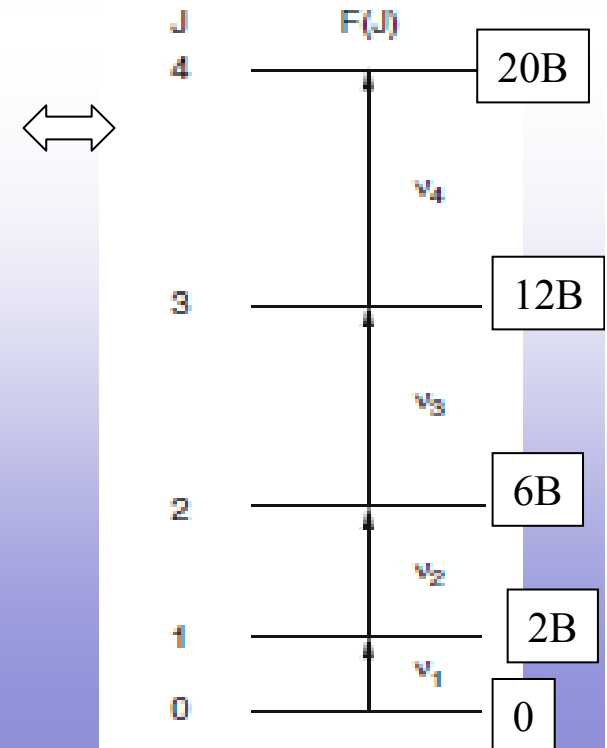
Σε θερμοκρασία δωματίου $KT \sim 25\text{meV}$ ($\sim 200\text{cm}^{-1}$) \Rightarrow ένα μοριακό δείγμα σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας θα περιλαμβάνει μόρια τα οποία αντιστοιχούν σε διαφορετικά J .

Η κατανομή του αριθμού μορίων (N_J) στα επιμέρους επίπεδα (J) περιγράφεται από την κατανομή Boltzman:

$$\frac{N_J}{N} = (2J + 1) \frac{e^{-\frac{E_{rot}(J)}{KT}}}{\sum_J (2J + 1) e^{-\frac{E_{rot}(J)}{KT}}}$$

$2J+1 \rightarrow$ ο εκφυλισμός του κάθε επιπέδου “ J ”. (στατιστικό βάρος)

Molecule	R_e / pm	B_e
H ₂	74.16	60.8
Li ₂	267.3	0.673
N ₂	109.4	2.01
O ₂	120.7	1.45
I ₂	266.6	0.037
H ³⁵ Cl	127.4	10.59
D ³⁵ Cl	127.4	5.45
ICl	232.1	0.114
CO	112.8	1.931
NO	115.1	1.705



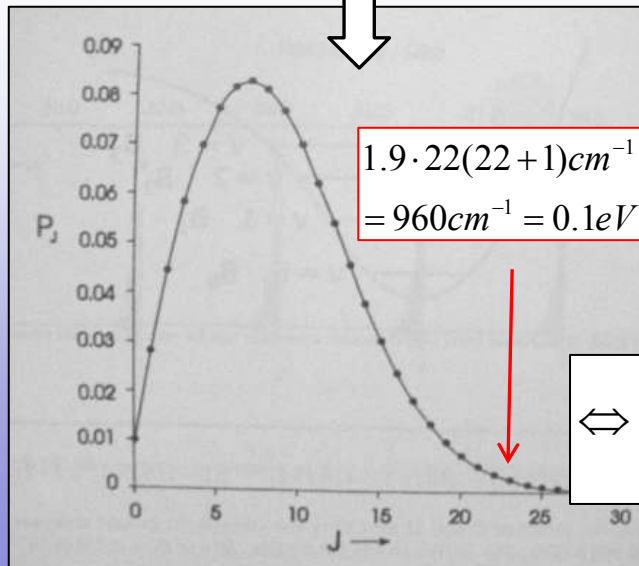
Διατομικά μόρια – rigid rotor

$$\frac{N_J}{N_o} = (2J+1)e^{-\frac{E_{rot}(J)}{KT}}$$

$$\frac{\partial(N_J/N_o)}{\partial J} = 0$$

$$\Leftrightarrow J_{max} = \sqrt{\frac{KT}{2B}} - \frac{1}{2}$$

π.χ για την περίπτωση του CO $\Rightarrow J_{max} = 7$ ($\sim 100\text{cm}^{-1}$).



$$q = \sum_J (2J+1)e^{-\frac{E_{rot}(J)}{KT}}$$

$$= \sum_J (2J+1)e^{-\frac{BJ(J+1)}{KT}}$$

υπό την προϋπόθεση ότι $BJ(J+1) \ll KT$

$$\approx \int_0^{\infty} (2J+1)e^{-\frac{BJ(J+1)}{KT}} dJ = \int_0^{\infty} (2J+1)e^{-\frac{B(J^2+J)}{KT}} dJ$$

$$\Rightarrow q = \sum_J (2J+1)e^{-\frac{BJ(J+1)}{KT}} \approx \frac{KT}{\sigma B}$$

Όπου σ διορθωτικός παράγοντας: $\sigma=2$ για ομο-ατομικά & $\sigma=1$ για έτερο-ατομικά.

για την περίπτωση του CO
 $R_e = 1.128\text{\AA}$:

$$\mu = \frac{M_C \cdot M_O}{M_C + M_O} = \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} M_H$$

$$\Rightarrow \mu = 1.144 \times 10^{-26} \text{ Kg}$$

$$I = \mu R_e^2 = 1.455 \times 10^{-46} \text{ Kg} \cdot \text{m}^2$$

$$|J| = I\omega = \sqrt{J_{max}(J_{max}+1)}\hbar$$

$$\Leftrightarrow I \frac{2\pi}{T_{rot}(J_{max})} = \sqrt{J_{max}(J_{max}+1)}\hbar$$

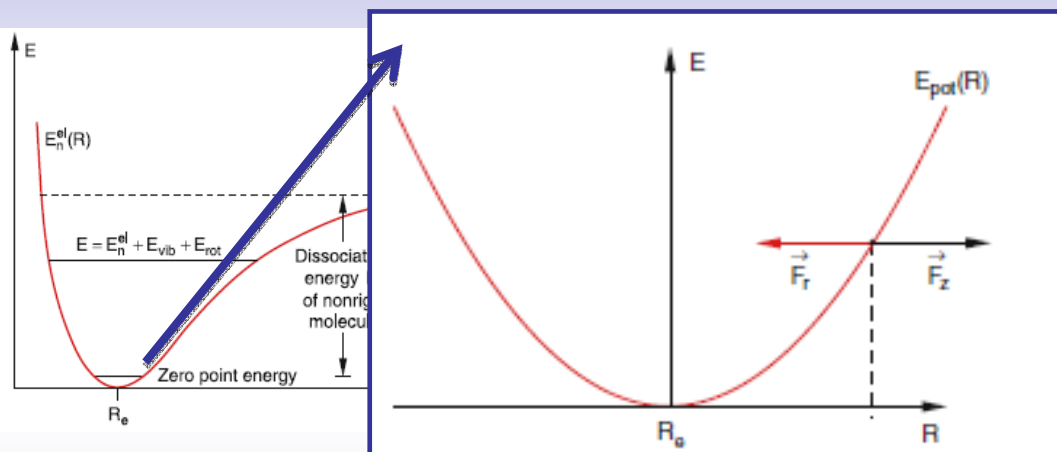
$$\Leftrightarrow T_{rot}(J_{max}) = \frac{2\pi I}{\sqrt{J_{max}(J_{max}+1)}\hbar}$$

$$\Leftrightarrow T_{rot}^{CO}(J_{max}) = \frac{8.6 \text{ ps}}{\sqrt{J_{max}(J_{max}+1)}} \sim 1.1 \text{ ps}, (T_{max}^{J=1} \sim 6 \text{ ps} \ \& \ T_{max}^{J \sim 22} \sim 400 \text{ fs})$$

για το H_2 : $T_{rot}(J_{max}=1) \sim 390 \text{ fs}$

Διατομικά μόρια – ελαστικός περιστροφάς

Στην πραγματικότητα για τα μόρια που περιστρέφονται με μεγάλη γωνιακή ταχύτητα (“μεγάλες” τιμές J), η διαπυρηνική απόσταση αυξάνεται λόγω φυγόκεντρης παραμόρφωσης \Rightarrow η ροπή αδραειάς αυξάνεται & η περιστροφική ενέργεια μειώνεται σε σχέση με τις προβλέψεις για το σταθερό περιστροφή.



Φυγόκεντρη: $F_c = -\mu\omega^2 R$

Δύναμη επαναφοράς
(αποτέλεσμα της μορφής
της Δυναμικής ενέργειας):

$$F_\varepsilon = -\frac{\partial E_{pot}}{\partial R}$$

Στην περιοχή $R \sim R_e$: $|R - R_e| \ll R_e$

$$E_{pot}(R) = E_{pot}(R_e) + \frac{1}{1!} \left(\frac{\partial E_{pot}}{\partial R} \right)_{R_e} (R - R_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 E_{pot}}{\partial^2 R} \right)_{R_e} (R - R_e)^2 + \dots$$

Στην περιοχή $R \sim R_e$ η Δυναμική ενέργεια \equiv παραβολή

$$\Rightarrow F_\varepsilon = -\frac{\partial^2 E_{pot}}{\partial^2 R} = -k(R - R_e)$$

$$F_\varepsilon = F_c \Leftrightarrow \mu\omega^2 R = \mu \frac{J^2}{(\mu R^2)^2} R = \frac{J(J+1)\hbar^2}{\mu R^3} = k(R - R_e)$$

$$\Rightarrow R = R_e + \frac{J(J+1)\hbar^2}{k\mu R^3} \quad \text{Φυγόκεντρη παραμόρφωση της διαπυρηνικής απόστασης:}$$

Διατομικά μόρια – ελαστικός περιστροφάς

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}$$

$$f(R)_{R_e} = \left(\frac{1}{R^2} \right)_{R_e} \Rightarrow \frac{1}{R^2} = \frac{1}{R_e^2} - \frac{2}{R_e^3}(R - R_e) + \dots$$

$$\& R = R_e + \frac{J(J+1)\hbar^2}{k\mu R^3} \Rightarrow R - R_e \sim \frac{J(J+1)\hbar^2}{k\mu R_e^3}$$

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} - \frac{J^2(J+1)^2\hbar^4}{k\mu^2 R_e^6}$$

$$E_{rot} = B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2$$

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} \& D_e = \frac{\hbar^4}{k\mu^2 R_e^6}$$

Η φυγόκεντρη παραμόρφωση οδηγεί σε αύξηση της ροπής αδρανείας & μείωση της περιστροφικής ενέργειας του επιπέδου J κατά $\Delta E(J)$.

$\Delta E(J)$ ανάλογο:

$$\sim (J(J+1))^2$$

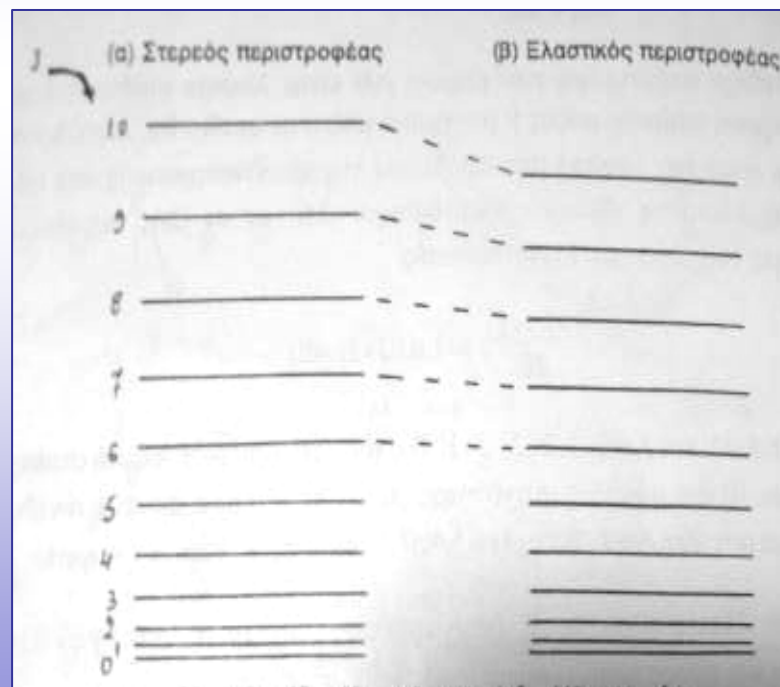
\sim της σταθεράς φυγόκεντρης παραμόρφωσης

D_e , η οποία είναι της τάξης $\sim 10^{-4} B_e$

($\Delta E \sim 10\% E_{rot}$ για $J > 10$)

\sim αντιστρόφως ανάλογο της ισχύος του δεσμού (K)

(ισχυρός δεσμός $K = 1000 \text{ N/m}$).



Διατομικά μόρια – Δονητική κίνηση-μη-περιστρεφόμενο μόριο

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + E_e(R) \right\} R(R) = ER(R)$$

$$\Phi(R) = R(R) Y_{j M_j}(\theta, \phi)$$

Για μη-περιστρεφόμενο μόριο ($J=0$) οι λύσεις της $R(R)$ θα είναι οι δονητικές ιδιο-συναρτήσεις.

- καθορίζονται από τις καμπύλες δυναμικής ενέργειας

Δονητικές ιδιο-συναρτήσεις:

$$R(v, R) = e^{-\frac{\pi\omega_0}{hR}} \cdot H_v(R)$$

$$E_{pot}(R) = E_{pot}(R_e) + \frac{1}{1!} \left(\frac{\partial E_{pot}}{\partial R} \right)_{R_e} (R - R_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 E_{pot}}{\partial^2 R} \right)_{R_e} (R - R_e)^2 + \dots$$

Υπό την προσέγγιση παραβολικής εξάρτησης του E_{pot} από τη δια-πυρηνική απόσταση, οι λύσεις ταυτίζονται με αυτές του αρμονικού ταλαντωτή

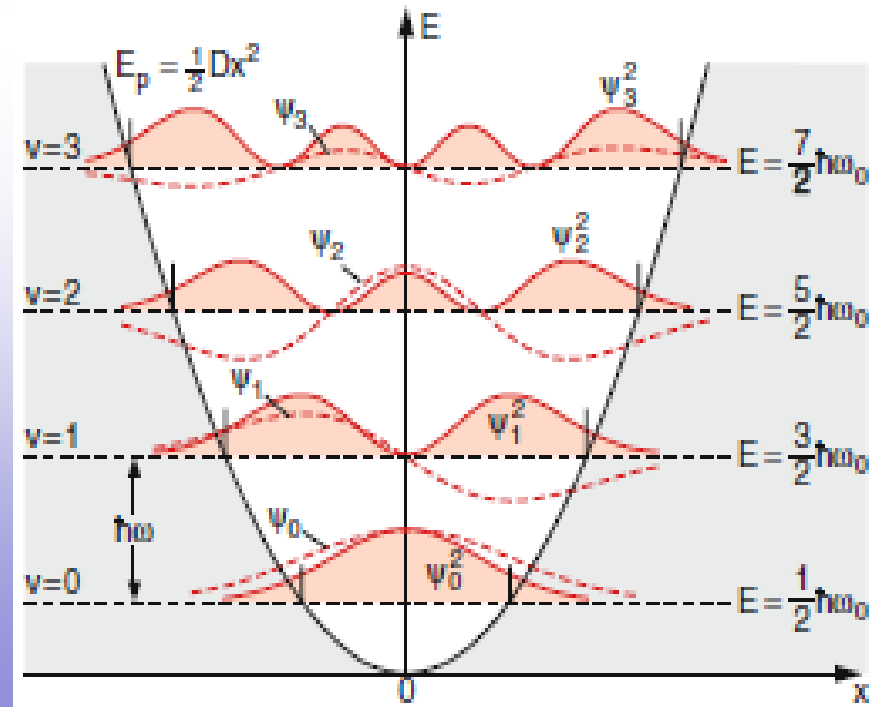
$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{2} k(R - R_e)^2 \right\} R(R) = ER(R)$$

$$\Rightarrow E_{vib}(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0 \quad \text{όπου: } v = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{όπου: } \omega_0 = 2\pi \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

- απόσταση μεταξύ διαδοχικών επιπέδων: $\hbar\omega_0$

- ενέργεια “μηδενός” $0.5\hbar\omega_0$



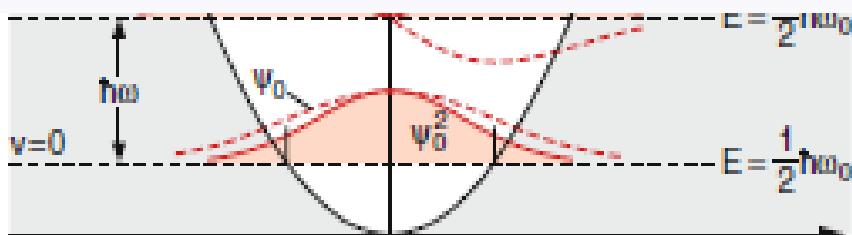
Δονητική κίνηση-αρμονικός ταλαντωτής

Σύγκριση κλασικού – κβαντομηχανικού
αρμονικού ταλαντωτή:

- ενέργεια “μηδενός”
(επιβάλλεται από την αρχή
αβεβαιότητας)

$$E(v=0) = 0.5\hbar\omega_0$$

- Για $v=0$ η κβαντομηχανική προβλέπει Ψ_0^2 πυκνότητα πιθανότητας, η οποία παρουσιάζει γκαουσιανή κατανομή γύρω από τη θέση ισορροπίας.



- για κλασικό αρμονικό ταλαντωτή μηδενικής ενέργειας, η αντίστοιχη ποσότητα θα ήταν μία “δ” κατανομή ($R-R_e=0$).

- Η πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα σε συγκεκριμένη διαπυρηνική απόσταση εκφράζεται από το γινόμενο: $|\Psi(x)|^2 dx$

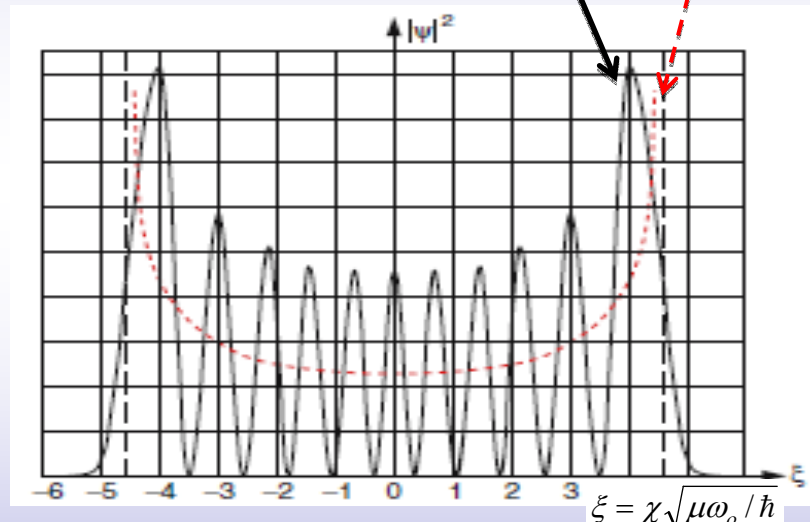
Η πιθανότητα εκφράζει μία στάσιμη κατάσταση:

⇒ Το αποτέλεσμα θα ήταν αυτό σε μία διαδικασία μέτρησης η οποία θα είναι πολύ πιο αργή από τη περίοδο ταλάντωσης.

- για κλασικό αρμονικό ταλαντωτή η πιθανότητα να βρεθεί το σωματίδιο στο διάστημα dx μεγιστοποιείται στις θέσεις ελάχιστης ταχύτητας \equiv σημεία μέγιστης απομάκρυνσης.



- Το ίδιο ισχύει για την κβαντομηχανική περιγραφή με τη διαφορά ότι η πιθανότητα παρουσιάζει “κυματοειδή” μορφή (μαύρη γραμμή $u=10$).



⇒ Αντίθετα σε μία πολύ γρήγορη διαδικασία μέτρησης $dt < T$ (καθορίζει τη χρονική στιγμή t_0) μπορούμε να παρακολουθήσουμε τα στιγμιότυπα της διαπυρηνικής απόστασης ($R-R_e \sim f(dt)$), αλλά η διαδικασία εισάγει αβεβαιότητα στην ενέργεια $> \hbar\omega_0$
 ⇒ η μέτρηση προκαλεί μίξη διαφορετικών καταστάσεων
 ⇒ η χρονική εξέλιξη είναι αποτέλεσμα κυματοπακέτου των καταστάσεων αυτών (διαχωρισμός E_{kin} & E_{pot}).

Πρόβλημα: Για αρμονικό ταλαντωτή αν θέλω να κάνω μία μέτρηση με διακριτική ικανότητα στο χρόνο $dt \sim T/5$. Ποια είναι η αντίστοιχη αβεβαιότητα στην ενέργεια?

$$E_{vib}(v) = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega_o$$

όπου: $v = 0, 1, 2, \dots$

$$\text{όπου: } \omega_o = 2\pi\sqrt{k/\mu}$$

$$\Rightarrow T = \frac{2\pi}{\omega_o} = \sqrt{\mu/k}$$

• Η περίοδος ταλάντωσης εξαρτάται από τη μάζα & τη σταθερά επαναφοράς (ισχύς του δεσμού).

- Τυπικές τιμές: Na_2 $T = 200\text{fs}$, $N_2 = 14\text{fs}$ & $\text{H}_2 = 7.6\text{fs}$ ($< T_{\text{rot}}(J=1) = 390\text{fs}$). Η περίοδος ταλάντωσης είναι ~ 10 - 100 φορές μικρότερη της περιστροφικής.

\Rightarrow προκειμένου να παρακολουθήσει κανείς τη δυναμική ενός δονούμενου μορίου απαιτείται χρονική διακριτική ικανότητα $\sim 1\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$. (*state of the art* εμπορικό σύστημα laser $\sim 4\text{fs}$)

FTL Gaussian παλμός laser :

- αν ΔV (το φασματικό εύρος) & τ η χρονική διάρκεια του παλμού:

$$\Delta V \times \tau \sim 0,404$$

$$\tau = 1\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$$

$$\Delta V \times (10^{-15}\text{s}) \sim 0.404 \Rightarrow \Delta V \sim 0.404 \times 10^{-15}\text{Hz}$$

$$\Rightarrow \Delta E = h \times \Delta V = (4.13 \times 10^{-15}\text{eVs}) \times (0.404 \times 10^{-15}\text{Hz})$$

$$\Rightarrow \Delta E = 1.65\text{eV}$$

Διατομικό μόριο - Δονητική κίνηση- Δυναμικό Morse

$$E_{vib}(v) = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega_o$$

όπου: $v = 0, 1, 2, \dots$

$$\text{όπου: } \omega_o = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\Rightarrow T = \frac{2\pi}{\omega_o} = 2\pi\sqrt{\frac{\mu}{k}}$$

- Η περίοδος ταλάντωσης εξαρτάται από τη μάζα & τη σταθερά επαναφοράς (ισχύς του δεσμού).

- Τυπικές τιμές: Na_2 $T = 200\text{fs}$, $\text{N}_2 = 14\text{fs}$
& $\text{H}_2 = 7.6\text{fs}$ ($< T_{\text{rot}}(J=1) = 390\text{fs}$).
Η περίοδος ταλάντωσης είναι $\sim 10\text{-}100$ φορές μικρότερη της περιστροφικής.

\Rightarrow προκειμένου να παρακολουθήσει κανείς τη δυναμική ενός δονούμενου μορίου απαιτείται χρονική διακριτική ικανότητα $\sim 1\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$. (*state of the art* εμπορικό σύστημα laser $\sim 4\text{fs}$)

Η προσέγγιση παραβολικής μορφής για τις καμπύλες Δυναμικής ενέργειας είναι ρεαλιστική για διαπυρηνικές αποστάσεις $\sim R_e$.

Το δυναμικό Morse ρεαλιστική για δια-πυρηνικές αποστάσεις $\sim R_e$.
(P.M. Morse *Phys. Rev.* **34**, 57, 1929)

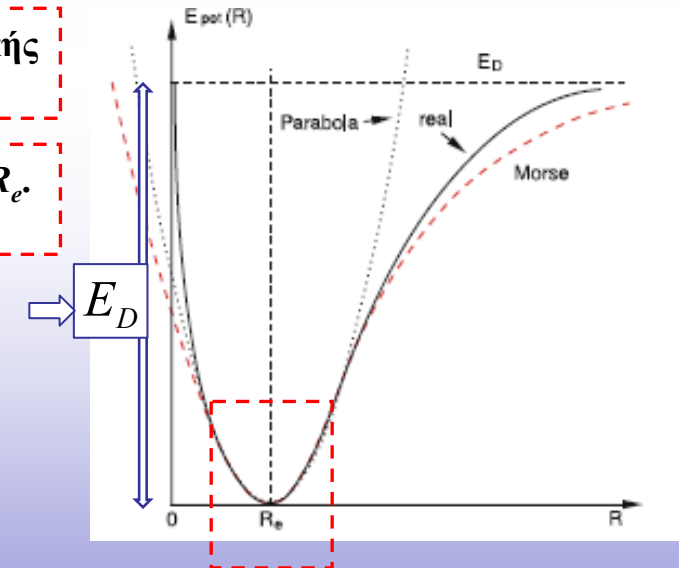
$$E_{pot}(R) = E_D \left[1 - e^{-a(R-R_e)} \right]^2 \quad \text{Όπου: } E_D = E(\infty) - E(R_e) \text{ η ενέργεια δέσμευσης.}$$

\Rightarrow βασική διαφορά: η παραβολική μορφή: $E_{pot}(R \rightarrow \infty) \rightarrow \infty$
Δυναμικό Morse: $E_{pot}(R \rightarrow \infty) \rightarrow E_D$

\Rightarrow βασικό πλεονέκτημα: το Δυναμικό Morse επιτρέπει την αναλυτική λύση για τις δονήσεις διατομικού μορίου:

$$\Rightarrow E_{vib} = \hbar\omega_o \left(v + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega_o x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Όπου: $\omega_o = \alpha \sqrt{2E_D / \mu}$



Αντιστοιχεί σε αρμονικό ταλαντωτή με σταθερά επαναφοράς $k = 2a^2 E_D$

Διατομικό μόριο - Δονητική κίνηση- Δυναμικό Morse

$$E_{pot}(R) = E_D \left[1 - e^{-a(R-R_e)} \right]^2$$

$$\Rightarrow E_{vib} = \hbar\omega_o \left(v + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega_o x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Όπου: $\omega_o x_e = \frac{\hbar\omega_o^2}{4E_D}$ η σταθερά αναρμονικότητας

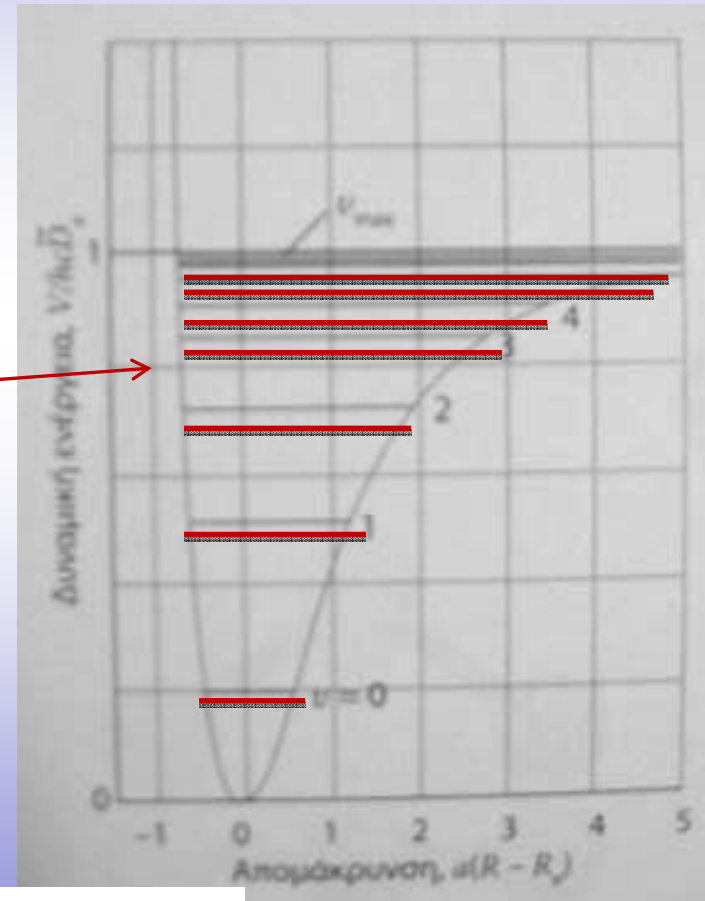
Αριθμητικό παράδειγμα: $H^{35}Cl$ $\omega_o = 2990.946 \text{ cm}^{-1}$
 $\omega_o x_e = 52.8186 \text{ cm}^{-1}$ (τρίτης τάξης διόρθωση $\omega_o y_e = 0.224 \text{ cm}^{-1}$)

$$\Delta E_{vib} = E_{vib}(v+1) - E_{vib}(v) = \hbar\omega_o - \hbar\omega_o [x_e \cdot 2 \cdot (v+1)]$$

- η ενεργειακή απόσταση μεταξύ διαδοχικών δονητικών επιπέδων ($V \rightarrow V+1$) μειώνεται καθώς ο κβαντικός αριθμός V (κβάντα δονητικής διέγερσης) αυξάνεται.

- σε αντίθεση με τον αρμονικό ταλαντωτή υπάρχει πεπερασμένος αριθμός δονητικών καταστάσεων τα οποία “χωράνε” στο πηγάδι δυναμικού ενός δεσμικού μοριακού τροχιακού.

μόριο	R_e (Å)	E_D (eV)	a (Å ⁻¹)
H ₂	0.742	4.75	1.941
I ₂	2.66	1.56	1.861
HCl	1.27	4.62	1.874



Μετρώντας πειραματικά τις δονητικές καταστάσεις ενός μορίου μπορεί να υπολογίσει τις παραμέτρους (ω_o , $\omega_o x_e$ – συχνότητα δόνησης, αναρμονικότητα) & να προσδιορίσει τη μορφή του δυναμικού (a , E_D) του αντίστοιχου δεσμικού τροχιακού

Διατομικό μόριο - Δονητική κίνηση

$$\Rightarrow E_{vib} = \hbar\omega_o\left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_o x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

Λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά δεδομένα για διατομικά μόρια \Rightarrow η ενέργεια για τα πρώτα δονητικά επίπεδα είναι: $400 < E_{vib} < 4000 \text{ cm}^{-1} \Leftrightarrow (0.05 - 0.5) \text{ eV}$

Η περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που αντιστοιχεί σε περιστροφικές μεταβάσεις είναι: $(10^{13} - 10^{14}) \text{ Hz}$ σε μονάδες συχνότητας ή $20 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$ σε μονάδες μήκους κύματος (μέσο-υπέρυθρο - υπέρυθρο)

Σε θερμοκρασία δωματίου $KT \sim 201 \text{ cm}^{-1}$ \Rightarrow σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας ο λόγος των μορίων που καταλαμβάνουν την 1^η διεγερμένη κατάσταση (λόγω θερμικών κρούσεων) ως προς τη βασική ($V=0$) θα είναι:

$$\frac{N_{(v=1)}}{N_{(v=0)}} = e^{-\frac{E_1 - E_0}{KT}} \sim e^{-\frac{\hbar\omega_o}{KT}}$$

π.χ για $\hbar\omega_o \sim 400 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow N_{(v=1)} \sim 1\% \cdot N_{(v=0)}$
για $\hbar\omega_o \sim 4000 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow N_{(v=1)} \sim 0.1\% \cdot N_{(v=0)}$

- Σε θερμοκρασία δωματίου τα μόρια που βρίσκονται στη βασική δονητική κατάσταση είναι $> 99\%$ του συνολικού πληθυσμού.

Αλληλεπίδραση περιστροφικής- Δονητικής κίνησης

Μέχρι στιγμής τα δύο είδη κίνησης αντιμετωπίστηκαν ξεχωριστά.

Η συχνότητα ταλάντωσης είναι ~10 -100 φορές μεγαλύτερη της περιστροφής \Rightarrow στη διάρκεια μίας περιστροφής η διαπυρηνική απόσταση εκτελεί 5-100 πλήρης ταλαντώσεις.

Δεδομένου ότι το μέτρο της στροφορμής διατηρείται & $J=I*\omega \Rightarrow$ Τα μεγέθη R , I & ω μεταβάλλονται περιοδικά. Προφανώς, το ίδιο ισχύει για την ενέργεια περιστροφής:

$$E_{rot} = \bar{B}\hbar J(J+1)$$

- λόγω της διαφοράς στη χρονική κλίμακα των δύο κινήσεων έχει νόημα να ορίσουμε τη μέση ενέργεια περιστροφής στο χρόνο μίας δονητικής περιόδου:

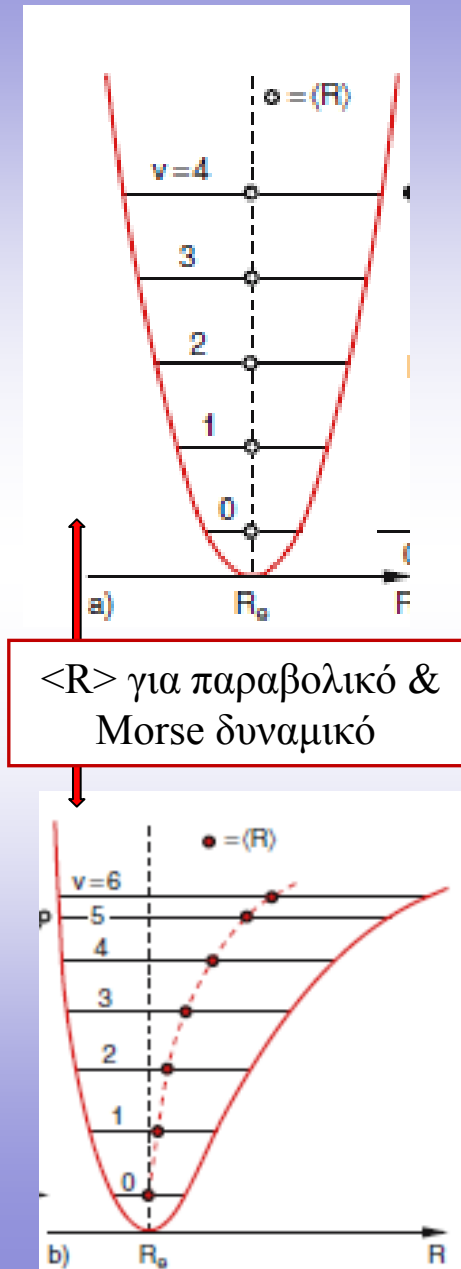
- αρκεί να υπολογίσει κανείς την ποσότητα: για τις στάσιμες δονητικές ιδιο-καταστάσεις

$$\left\langle \frac{1}{R^2} \right\rangle = \int \Psi_{vibr}^*(v) \frac{1}{R^2} \Psi_{vibr}(v) dR$$

- Μέση ενέργεια περιστροφή στο χρόνο μίας δονητικής περιόδου:

$$\langle E_{rot}(v) \rangle = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu} \left\langle \frac{1}{R^2} \right\rangle$$

$$\langle E_{rot}(v) \rangle = \langle B \rangle J(J+1) \text{ \& } \langle B(v) \rangle = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int \Psi_{vib}^*(v) \frac{1}{R^2} \Psi_{vib}(v) dR$$



Αλληλεπίδραση περιστροφικής- Δονητικής κίνησης

$$\langle E_{rot}(v) \rangle = \langle B \rangle J(J+1) \quad \& \quad \langle B(v) \rangle = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int \Psi_{vib}^*(v) \frac{1}{R^2} \Psi_{vib}(v) dR$$

Για το δυναμικό Morse αποδεικνύεται: $\langle B(v) \rangle = B_e - a_e(v + \frac{1}{2})$

$$E_{vibr} + \langle E_{rot}(v) \rangle = \hbar\omega_o(v + \frac{1}{2}) + B_e J(J+1)\hbar^2 - (hc)a_e(v + \frac{1}{2})J(J+1)\hbar^2$$

- αντίστοιχα μπορεί να υπολογισθεί η συνεισφορά όρων μεγαλύτερης τάξης.

$$R = R_e + \frac{J(J+1)\hbar^2}{k\mu R^3} \quad \text{Φυγόκεντρη παραμόρφωση της διαπυρηνικής απόστασης:}$$

$$E_{rot} = B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2$$

$$\langle D_e(v) \rangle = \frac{\hbar^4}{k\mu^2} \int \Psi_{vib}^*(v) \frac{1}{R^6} \Psi_{vib}(v) dR$$