

ΨΗΦΙΑΚΟ ΥΠΟΣΤΗΡΙΚΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

Οι Εκδόσεις Παπαζήση, με την εμπειρία των 90 και πλέον χρόνων τους στον χώρο του βιβλίου, πρωτοπορούν προσφέροντας μοναδικό ψηφιακό εκπαιδευτικό υποστηρικτικό υλικό για τα πανεπιστημιακά συγγράμματα των εκδόσεων.



Εκπαιδευτικό υλικό για τους διδάσκοντες

Για να έχουν πρόσβαση οι διδάσκοντες στο ψηφιακό υποστηρικτικό υλικό, θα πρέπει να εγγραφούν στην ακόλουθη ιστοσελίδα: <https://elearning-papazissi.gr/>

Το υποστηρικτικό υλικό –αναλόγως το σύγγραμμα/μάθημα– περιλαμβάνει:

- Το Εγχειρίδιο του Διδάσκοντα, το οποίο περιέχει πρόσθετο υλικό για κάθε κεφάλαιο του συγγράμματος
- Διαφάνειες σε PowerPoint για χρήση στην αίθουσα διδασκαλίας, συμπληρωματικά προς το περιεχόμενο κάθε κεφαλαίου
- Τράπεζα Θεμάτων (Test Bank)
- Συμπληρωματικό υλικό από τους συγγραφείς του συγγράμματος
- Οπτικοακουστικό υλικό

Συμπληρωματικό υλικό για τους φοιτητές

Ψηφιακά διατίθεται συμπληρωματικό υλικό και για τους φοιτητές, οι οποίοι θα πρέπει επίσης να εγγραφούν στην ακόλουθη ιστοσελίδα: <https://elearning-papazissi.gr/>







ΑΡΧΕΣ
ΣΥΓΧΡΟΝΗΣ
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΠΑΠΑΖΗΣΗ ΑΕΒΕ
Αθανάσιος Τσεκούρας
Αρχές Σύγχρονης Φυσικοχημείας
G. A. D. Ritchie και D. S. Sivia
T. P. Softley
John M. Brown
Gary Attard και Colin Barnes
M. Brouard

ISBN: 978-

Copyright © 2023:

Εκδόσεις Παπαζήση ΑΕΒΕ
Νικηταρά 2 & Εμμ. Μπενάκη, 106 78 Αθήνα
τηλ.: 210-3822496, 210-3838020, fax: 210-3809150
site: www.papazissi.gr • e-mail: papazisi@otenet.gr
Υποκατάστημα: Σιατίστης 7, 546 31 Θεσσαλονίκη
τηλ.: 2310-227410 • e-mail: papazisi.km@gmail.com

Εκτύπωση-Βιβλιοδεσία:

INFORM ΛΥΚΟΣ (ΕΛΛΑΣ) ΑΕ
VES Company ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΤΕΧΝΕΣ
Στυλ. Γονατά 23, Περιστέρι 12133
Τηλ.: 210 5711 700, Fax: 210 5740 447
email: ves4@ves.gr • site: www.ves.gr

Απαγορεύεται η μερική ή ολική αναδημοσίευση του έργου αυτού, καθώς και η αναπαραγωγή του με οποιοδήποτε μέσο χωρίς σχετική άδεια του Εκδότη.

ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΤΣΕΚΟΥΡΑΣ

ΑΡΧΕΣ
ΣΥΓΧΡΟΝΗΣ
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ



ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΠΑΠΑΖΗΣΗ
ΑΘΗΝΑ 2023



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η Φυσικοχημεία είναι ένας θεμελιώδης κλάδος της Χημείας που εξηγεί τα φαινόμενα της Χημείας βασιζόμενη στις αρχές της Φυσικής. Μερικά στοιχεία Φυσικοχημείας διδάσκονται στο λύκειο, ενώ στα πανεπιστήμια ένα πολύ μεγάλο μέρος της Γενικής Χημείας είναι ύλη Φυσικοχημείας. Υπάρχει μεγάλος αριθμός βιβλίων, κυρίως ξενόγλωσσων, που προσπαθούν να συμπεριλάβουν σε ένα τόμο πληθώρα κεφαλαίων. Λόγω της τάσης πολλών συγγραμμάτων (και αντίστοιχων μαθημάτων) να απλοποιούν το περιεχόμενο, πολλές σημαντικές γνώσεις δεν προσφέρονται στα πιο διαδεδομένα βιβλία. Ο εκδοτικός οίκος Oxford University Press εξέδωσε περί τα 100 τεύχη στην σειρά Oxford Chemistry Primers (OCP) (Εκκινητές Χημείας) που καλύπτουν ισάριθμα κεφάλαια της Χημείας στο σύνολό της. Το παρόν βιβλίο αποτελεί μετάφραση πέντε τευχών με αντικείμενο σημαντικά, αλλά όχι τόσο διαδεδομένα κεφάλαια της Φυσικοχημείας: Βασικές αρχές Φυσικής, Ατομική και Μοριακή Φασματοσκοπία, Δυναμική Αντιδράσεων και Μελέτες Επιφανειών. Ένα ζήτημα που διατρέχει σχεδόν όλα τα τμήματα του έργου είναι οι τεχνικές κενού που είναι απαραίτητες σε αντίστοιχες μελέτες. Επίσης σε ποικίλο βαθμό είναι η διείσδυση της κβαντικής θεωρίας, η οποία είναι απολύτως απαραίτητη στην φασματοσκοπία, αλλά και σε όλα τα άλλα κεφάλαια. Τα κεφάλαια είναι εντελώς ανεξάρτητα καθότι προέρχονται από αυτοτελείς εκδόσεις. Όλα έχουν εκτενή βιβλιογραφία για να εμβαθύνει ο αναγνώστης ή να αναζητήσει τις πηγές θεμελιωδών πειραμάτων. Η ύλη και το επίπεδο του βιβλίου επιτρέπουν την μελέτη του από φοιτητές Χημείας, Φυσικής, Επιστήμης Υλικών, και άλλων συναφών κλάδων σε όλα τα επίπεδα των σπουδών τους. Η μετάφραση προχώρησε σταδιακά και δεν έγινε για εκδοτικό, αλλά καθαρά εκπαιδευτικό σκοπό. Πολλά από τα θέματα που εξετάζονται στο βιβλίο έχουν αποτελέσει ερευνητικό αντικείμενο του μεταφραστή με αποτέλεσμα να αποφεύγονται οι δυσνόητες διατυπώσεις από ατυχείς αποδόσεις λεκτικών σχημάτων ή συρραφή τεχνικών όρων. Ευχαριστίες απευθύνονται στον εκδοτικό οίκο Παπαζήση και το προσωπικό του που ενεθάρρυνε και ολοκλήρωσε αυτή την έκδοση.

Αθανάσιος Α. Τσεκούρας

Ιούνιος 2023

Τμήμα Χημείας

Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος

vii

ΜΕΡΟΣ I

Θεμέλια της Φυσικής για Χημικούς 1

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

2

1. Κλασική μηχανική

2

1.1 Εισαγωγή

2

1.2 Οι νόμοι κινήσεως του Newton

3

1.2.1 Ο πρώτος νόμος

3

1.2.2 Ο δεύτερος νόμος

4

1.2.3 Ο τρίτος νόμος

5

1.3 Ένα κινηματικό παράδειγμα: βλήματα

5

1.4 Διατήρηση της ορμής

7

1.5 Έργο, ενέργεια και ισχύς

8

1.5.1 Έργο

8

1.5.2 Δυναμική ενέργεια

9

1.5.3 Κινητική ενέργεια

10

1.5.4 Διατήρηση της ενέργειας

11

1.5.5 Ισχύς

12

1.6 Πεδία, δυναμικά και ευστάθεια

12

1.7 Κυκλική κίνηση

14

1.7.1 Κεντρομόλος δύναμη

14

1.7.2 Γωνιακή ταχύτητα, και επιτάχυνση,

15

1.7.3 Περιστροφή άκαμπτου σώματος

16

1.8 Περιορισμοί της κλασικής μηχανικής

18

1.8.1 Σχετικιστική μηχανική

18

1.8.2 Κβαντική μηχανική

20

2 Κύματα και δονήσεις

20

2.1 Εισαγωγή

20

2.2 Απλή αρμονική κίνηση

20

2.2.1 Ελεύθερες ταλαντώσεις

21

2.2.2 Ταλαντώσεις με απόσβεση

22

2.2.3 Εξαναγκασμένες ταλαντώσεις

23

2.3 Συζευγμένοι ταλαντωτές και κανονικοί τρόποι ταλαντώσεως

24

2.3.1 Διατομικά μόρια και ανηγμένη μάζα

24

2.3.2 Γραμμικό τριατομικό μόριο

25

2.3.3 Ανάλυση κανονικών τρόπων δονήσεων

26

2.4 Κυματική κίνηση

28

2.4.1 Η κυματική εξίσωση

28

2.4.2 Η αρχή της επαλληλίας ή υπερθέσεως

30

2.4.3 Στάσιμα κύματα

30

2.4.4 Διακροτήματα	31
3 Κβαντική μηχανική	31
3.1 Εισαγωγή	31
3.2 Μερικά πρώτα περίεργα	31
3.2.1 Η φύση του φωτός	31
3.2.2 Η φύση της ύλης	32
3.2.3 Η υπεριώδης καταστροφή	33
3.3 Η κβαντική υπόθεση	35
3.3.1 Ο νόμος του Planck	35
3.3.2 Γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες	36
3.3.3 Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο	37
3.3.4 Το φαινόμενο Compton	38
3.3.5 Το μήκος κύματος de Broglie	38
3.3.6 Το άτομο του Bohr	39
3.4 Πιο αυστηρή κβαντομηχανική	39
3.5 Σωματίδιο σε κουτί	41
3.6 Σχετικιστική κβαντική μηχανική	42
3.7 Άλυτα ζητήματα της κβαντικής μηχανικής	42
4. Κινητική θεωρία των αερίων	43
4.1 Εισαγωγή	43
4.2 Η πίεση ενός αερίου	43
4.3 Οι κατανομές ταχυτήτων Maxwell-Boltzmann	44
4.4 Συγκρούσεις	45
4.5 Θεωρία συγκρούσεων	46
4.6 Πραγματικά αέρια	48
4.7 Μεταφορικές ιδιότητες	49
4.7.1 Εκροή	50
4.7.2 Ιξώδες	50
4.7.3 Διάχυση	51
5. Στατικός ηλεκτρισμός	53
5.1 Εισαγωγή	53
5.2 Ο νόμος του Coulomb (Κουλόμπ)	53
5.3 Το πρότυπο Bohr για το άτομο του υδρογόνου	54
5.4 Το ιοντικό πρότυπο	55
5.5 Αλληλεπιδράσεις διπόλων	56
5.5.1 Ηλεκτρικό πεδίο και δυναμικό εξαιτίας ενός ηλεκτρικού διπόλου	57
5.5.2 Ηλεκτρικό δίπολο σε ηλεκτρικό πεδίο	58
5.5.3 Αλληλεπιδράσεις διπόλου – διπόλου	59
5.5.4 Αλληλεπίδραση διπόλου – επαγόμενου διπόλου	59
5.5.5 Αλληλεπίδραση επαγόμενου διπόλου – επαγόμενου διπόλου	60
5.6 Μαγνητοστατική	60
6 Ηλεκτρομαγνητισμός	61
6.1 Εισαγωγή	61
6.2 Η μαγνητική δύναμη μεταξύ στοιχείων ρεύματος	61
6.2.1 Μαγνητικό πεδίο ενός στοιχείου ρεύματος	62
6.2.2 Μαγνητική ροή και πυκνότητα ροής	62
6.3 Παραδείγματα	63

6.3.1	Μαγνητικά πεδία λόγω ρευματοφόρων αγωγών	63
6.3.2	Μαγνητικό πεδίο κυκλικού βρόχου	64
6.4	Η ροπή δυνάμεως σε βρόχο ρεύματος και σε μαγνητικό δίπολο	65
6.5	Δυνάμεις επί απομονωμένων φορτισμένων σωματιδίων σε μαγνητικό πεδίο	65
6.5.1	Κίνηση φορτισμένων σωματιδίων σε πεδία E και B	66
6.5.2	Φαινόμενο Hall	67
6.6	Ο νόμος του Faraday	67
6.6.1	Παραδείγματα	68
6.7	Οι μαγνητικές ιδιότητες των υλικών	69
6.7.1	Παραμαγνητισμός	69
6.7.2	Διαμαγνητισμός	70
6.7.3	Σιδηρομαγνητισμός	71
6.8	Χρήσεις μαγνητικών πεδίων στη φασματοσκοπία	72
6.8.1	Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR)	72
6.8.2	Το φαινόμενο Zeeman	74
7.	Οπτική	74
7.1	Εισαγωγή	74
7.2	Ενέργεια και ορμή	75
7.3	Ανάκλαση και διάθλαση	76
7.3.1	Οι νόμοι της ανακλάσεως και της διαθλάσεως	76
7.3.2	Η αρχή του Fermat	79
7.4	Συμβολή	80
7.4.1	Το πείραμα διπλής σχισμής του Young	81
7.4.2	Το συμβολόμετρο του Michelson	82
7.4.3	Συμβολή από λεπτά υμένα	83
7.5	Περιθλάση	83
7.5.1	Η μονή σχισμή	84
7.5.2	Η διπλή σχισμή	85
7.5.3	Πολλαπλές σχισμές	86
7.5.4	Φράγματα περιθλάσεως	86
7.5.5	Διαχωριστική ικανότητα ενός φράγματος	87
7.5.6	Εφαρμογές της περιθλάσεως	88
	<i>Λύσεις ασκήσεων</i>	89

ΜΕΡΟΣ II

Ατομική Φασματοσκοπία 91

	ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ	92
1	Κβαντική μηχανική και φως	92
1.1	Ο σκοπός και η πρακτική της φασματοσκοπίας	92
1.2	Η φύση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας	94
1.3	Λείζερ και εξαναγκασμένη εκπομπή	97
1.4	Κυματομηχανική περιγραφή του ατόμου	99
1.5	Στροφορμή	103
2	Η δομή και το φάσμα του ατόμου του υδρογόνου	108
2.1	Πρακτική φασματοσκοπία εκπομπής	108
2.2	Η εξίσωση Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου	109
2.3	Οι κυματοσυναρτήσεις	111

2.4	Οι κβαντικοί αριθμοί	114
2.5	Η λύση της εξίσωσης Schrödinger	115
2.6	Πληθυσμιακοί παράγοντες	116
2.7	Κανόνες επιλογής	117
2.8	Κβαντομηχανική διατύπωση των κανόνων επιλογής	118
2.9	Το φάσμα του ατόμου του υδρογόνου	120
2.10	Σύζευξη τροχιάς και σπιν	121
2.11	Ποσοτική περιγραφή της σύζευξης τροχιάς και σπιν	125
2.12	Μια εφαρμογή στην χημική δυναμική αντιδράσεων	127
2.13	Προβλήματα	128
3.	Τα φάσματα των μετάλλων αλκαλίων	129
3.1	Πρακτική φασματοσκοπία	129
3.2	Οι ενεργειακές στάθμες πολυηλεκτρονιακών ατόμων	129
3.3	Ηλεκτρονιακή απεικόνιση και η αρχή αποκλεισμού του Pauli	131
3.4	Φάσματα πολυηλεκτρονιακών ατόμων	132
3.5	Διείσδυση και προάσπιση	132
3.6	Τα φάσματα των μετάλλων των αλκαλίων	134
3.7	Το κβαντικό έλλειμμα	135
3.8	Ενέργειες μεταπτώσεων και ο προσδιορισμός ενεργειών ιοντισμού	136
3.9	Ψύξη ατόμων νατρίου με λείζερ	137
3.10	Προβλήματα	138
4	Το φάσμα του ατόμου του ηλίου	139
4.1	Ολική στροφορμή σπιν – απλές και τριπλές καταστάσεις	139
4.2	Το φάσμα του ηλίου	140
4.3	Σύζευξη τροχιάς-σπιν	141
4.4	Κυματοσυναρτήσεις σπιν και η αρχή του Pauli	143
4.5	Η σπή Fermi	145
4.6	Τα ολοκληρώματα ανταλλαγής και Coulomb	146
4.7	Αλληλεπίδραση απεικονίσεων και διπλές διεγέρσεις	147
4.8	Λείζερ II – αναστροφή πληθυσμών στο λείζερ He-Ne	149
4.9	Προβλήματα	151
5.	Τα φάσματα πολυηλεκτρονιακών ατόμων	152
5.1	Σύζευξη τροχιακής στροφορμής	152
5.2	Σύζευξη Russel-Saunders	152
5.3	Σύζευξη jj	157
5.4	Τα φαινόμενα Zeeman και Stark	159
5.5	Ποσοτική περιγραφή του φαινομένου Zeeman	161
5.6	Μαγνητικός συντονισμός λείζερ	164
5.7	Υπέρλεπτη υφή	164
5.8	Το ατομικό ρολόι	166
5.9	Τα μέταλλα μεταπτώσεως	167
5.10	Φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία ατόμων	170
5.11	Καταστάσεις Rydberg και αυτοϊοντισμός	173
5.12	Προβλήματα	175
	<i>Βιβλιογραφία</i>	176

ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ**Μοριακή Φασματοσκοπία 179**

<i>ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ</i>	180
1. Ακτινοβολία και ύλη	180
1.1 Εισαγωγή	180
1.2 Το στοιχειώδες πείραμα φασματοσκοπίας	181
1.3 Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία	182
1.4 Η αλληλεπίδραση μεταξύ ακτινοβολίας και ύλης	183
1.5 Μονάδες ενέργειας στην φασματοσκοπία	184
2. Κβάντωση και μοριακές ενεργειακές στάθμες	185
2.1 Εισαγωγή	185
2.2 Η εξίσωση Schrödinger	186
2.3 Μοριακές κυματοσυναρτήσεις: Διαχωρισμός Born-Oppenheimer	188
2.4 Η αρχή αποκλεισμού του Pauli: πυρηνικά στατιστικά βάρη	190
3. Πιθανότητα μεταπτώσεως και κανόνες επιλογής	194
3.1 Φασματοσκοπικές μεταπτώσεις	194
3.2 Χαλάρωση μέσω ακτινοβολίας: Οι συντελεστές Einstein A και B	195
3.3 Συντελεστές απορροφήσεως	197
3.4 Φασματοσκοπικοί κανόνες επιλογής και εντάσεις	198
4. Περιστροφική φασματοσκοπία	201
4.1 Εισαγωγή	201
4.2 Η χαμιλτονιανή περιστροφής: ιδιοτιμές και ιδιοδιανύσματα	202
4.3 Κυματοσυναρτήσεις περιστροφής, μορφή και συμμετρία	204
4.4 Κανόνες επιλογής και το περιστροφικό φάσμα	205
4.5 Φυγοκεντρική παραμόρφωση	207
4.6 Προσδιορισμός μήκους δεσμών· δονητικός μέσος όρος	210
4.7 Το φαινόμενο Stark: μόρια σε ηλεκτρικά πεδία	211
5. Δονητική φασματοσκοπία	213
5.1 Εισαγωγή	213
5.2 Ο απλός αρμονικός ταλαντωτής: αναγωγή σε μορφή ενός σώματος	215
5.3 Ιδιοτιμές και ιδιοσυναρτήσεις του απλού αρμονικού ταλαντωτή	217
5.4 Ο κβαντικός αρμονικός ταλαντωτής: μη κλασική συμπεριφορά	219
5.5 Δονητικοί κανόνες επιλογής και φάσμα απλού αρμονικού ταλαντωτή	220
5.6 Ο αναρμονικός ταλαντωτής	222
5.7 Ενεργειακές στάθμες δονούμενου περιστροφέα	224
5.8 Το φάσμα περιστροφής – δονήσεως	228
6. Φασματοσκοπία Raman	232
6.1 Εισαγωγή	232
6.2 Η φύση της αλληλεπίδρασης στην σκέδαση Raman: κανόνες επιλογής	233
6.3 Περιστροφική φασματοσκοπία Raman	236
6.4 Δονητικό φάσμα Raman	238
7. Ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία	239
7.1 Εισαγωγή	239
7.2 Περιγραφή των ηλεκτρονιακών καταστάσεων	240

7.3 Η δονητική και περιστροφική δομή των ηλεκτρονιακών καταστάσεων	251
7.4 Μεταπτώσεις στην ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία: κανόνες επιλογής	252
7.5 Η δονητική υφή (ταινιών) ενός ηλεκτρονιακού φάσματος	254
7.6 Διάσπαση και προδιάσπαση	258
8. Φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία	262
8.1 Εισαγωγή	262
8.2 Αρχές της φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας	263
8.3 Παράδειγμα ενός φωτοηλεκτρονιακού φάσματος: μοριακό άζωτο	267
8.4 Αυτοϊοντισμός	268
8.5 Φασματοσκοπίας μηδενικής κινητικής ενέργειας ηλεκτρονίων (ZEKE)	269
<i>Βιβλιογραφία</i>	271

ΜΕΡΟΣ IV

Επιφάνειες 273

<i>ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ</i>	274
1. Προσρόφηση αερίων σε επιφάνειες στερεών	274
1.1 Μερικοί βασικοί ορισμοί	274
1.2 Η ισόθερμη προσροφήσεως κατά Langmuir	275
1.3 Θερμότητα προσροφήσεως	279
1.4 Περαιτέρω συζήτηση σχετικά με τις ισόθερμες προσροφήσεως	281
1.5 Δεσμοί προσροφόμενων μορίων με επιφάνειες στερεών	283
1.6 Κινητική προσροφήσεως σε επιφάνειες	285
1.7 Η μελέτη καλά καθορισμένων επιφανειών	291
1.8 Επιφάνειες μονοκρυστάλλων	292
1.9 Προετοιμασία και διατήρηση επιφανειών ατομικής καθαρότητας	297
1.10 Το πρόβλημα της επιφανειακής ευαισθησίας	299
1.11 Η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων με την ύλη	300
1.12 Ευκινησία σε δύο διαστάσεις	302
1.13 Πλευρικές αλληλεπιδράσεις (δυνάμεις μεταξύ προσροφημένων μορίων)	305
1.14 Επίδραση πλευρικών αλληλεπιδράσεων στην κατανομή των προσροφωμένων	307
1.15 Ονοματολογία υπερκείμενων δομών	309
2. Φασματοσκοπικές τεχνικές για την μελέτη των επιφανειών στερεών	311
2.1 Φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία ακτίνων X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)	313
2.2 Ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία Auger (AES)	317
2.3 Σκέδαση ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (LEED)	322
2.4 Μικροσκοπίες σαρώσεως	332
2.5 Μεταβολές έργου εξαγωγής	337
2.6 Υπεριώδης φασματοσκοπία φωτοεκπομπής (UPS)	341
2.7 Προγραμματισμένη θερμική εκρόφηση (TPD)	347

2.8	Μοριακές δέσμες	352
2.9	Δονητική φασματοσκοπία	355
2.9.1	Υπέρυθρη φασματοσκοπία ανακλάσεως – απορροφήσεως (Reflection – absorption infrared spectroscopy, RAIRS)	356
2.9.2	Φασματοσκοπία απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίων υψηλής διακριτικής ικανότητας (High resolution electron energy loss spectroscopy, HREELS)	357
3.	Λυμένα παραδείγματα και προβλήματα	359
	<i>Βιβλιογραφία</i>	370
ΜΕΡΟΣ V		
Δυναμική Αντιδράσεων 371		
<i>ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ</i>		
		372
1	Εισαγωγή	372
1.1	Στοιχειώδεις αντιδράσεις έναντι σύνθετων αντιδράσεων	372
1.2	Στοιχειώδεις διεργασίες	372
1.3	Κινητική και δυναμική αντιδράσεων	373
1.4	Από ενεργές διατομές σε σταθερές ταχύτητας	377
2.	Επιφάνειες δυναμικής ενέργειας	380
2.1	Υπολογισμός επιφανειών δυναμικής ενέργειας	380
2.2	Τύποι επιφανειών δυναμικής ενέργειας	382
2.3	Πειραματικές μετρήσεις επιφανειών δυναμικής ενέργειας	386
2.4	Κίνηση πάνω στην επιφάνεια	388
3.	Η διαφορική ενεργός διατομή	391
3.1	Ελαστική σκέδαση	391
3.2	Σκέδαση αντιδράσεως	396
3.3	Περιπτώσεις	402
3.4	Στερεοχημεία	406
4.	Ενεργός διατομή συγκεκριμένης καταστάσεως	407
4.1	Πειραματικές επισημάνσεις	407
4.2	Πρότυπα χρήσεως και αποσβέσεως ενέργειας	409
4.3	Κινηματικοί περιορισμοί	414
4.4	Περιπτώσεις	419
5.	Μικροκανονικές σταθερές ταχύτητας	421
5.1	Η συσσωρευτική πιθανότητα αντιδράσεως	421
5.2	Η θεωρία μεταβατικής καταστάσεως (TST) και $N\ddagger(\epsilon)$	424
5.3	$k(\epsilon)$ για μονομοριακές αντιδράσεις	428
5.4	Μέτρηση του $k(\epsilon)$	434
6.	Θερμικές σταθερές ταχύτητας	435
6.1	Κανονική θεωρία μεταβατικής καταστάσεως (CTST)	435
6.2	Μονομοριακές αντιδράσεις με θερμική ενεργοποίηση	442
<i>Παραρτήματα</i>		
		448
A.1	Κλασική ελαστική σκέδαση δύο ατόμων	448
A.2	Κβαντομηχανική ενεργός διατομή αντιδράσεως	450
A.3	Συσσωρευτική πιθανότητα αντιδράσεως	451
	Βιβλιογραφία	452
	Παραπομπές	453



ΜΕΡΟΣ

Θεμέλια της Φυσικής για Χημικούς

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Ο Newton (Νιούτον ή Νεύτωνας) (1642-1727) έγινε καθηγητής της έδρας Lucas στο Καίμπριτζ σε ηλικία 27 ετών όπου παρέμεινε επί 30 χρόνια πριν διοριστεί Διευθυντής του Βασιλικού Νομισματοκοπείου. Παρόλο που η συνεισφορά του στα Μαθηματικά και την Φυσική ήταν σημαντικότερη, τα κυριότερα ενδιαφέροντά του ήταν η αλχημεία και οι απόκρυφες επιστήμες.

Η Φυσική είναι σημαντική σε όλη τη διάρκεια των σπουδών κάθε χημικού. Μια διαυγής κατανόηση των βασικών εννοιών της φυσικής είναι απαραίτητη για την εκτίμηση της ποικιλίας των συνήθων φυσικοχημικών φαινομένων, από την περίθλαση των ακτίνων χ μέχρι τον μαγνητικό πυρηνικό συντονισμό.

Αυτός ο Εκκινητής επιδιώκει να συμπληρώσει τα προπτυχιακά μαθήματα της χημείας καλύπτοντας τις πτυχές της φυσικής οι οποίες αποτελούν στοιχειώδεις γνώσεις για ένα ενεργό χημικό. Το κείμενο ξεκινά με την εξέταση κλασικής και κβαντικής μηχανικής πράγμα που επιτρέπει την εισαγωγή της κβαντικής μηχανικής σε πρώιμο στάδιο. Συχνά η κβαντική μηχανική αφήνεται για τα τελευταία στάδια του μαθήματος της φυσικής, όμως εμείς θεωρούμε ότι οι φοιτητές πρέπει να εξοικειώνονται με αυτές τις έννοιες όσο το δυνατό νωρίτερα διότι η κβαντική μηχανική θεμελιώνει το μεγαλύτερο μέρος της σύγχρονης θεωρίας της χημείας.

Οι έννοιες οι οποίες παρουσιάζονται στα πρώτα κεφάλαια αναπτύσσονται ακολούθως για να εξετασθούν τα παραδοσιακά θέματα φυσικής όπως η κινητική θεωρία, ο στατικός ηλεκτρισμός και ο μαγνητισμός. Αυτά τα θέματα καλύπτονται έχοντας κατά νου τον προπτυχιακό χημικό και εστιάζονται στις πτυχές που είναι πιο συναφείς με την χημεία. Για παράδειγμα, στο κεφάλαιο του στατικού ηλεκτρισμού παρουσιάζονται οι μοριακές αλληλεπιδράσεις, ένα θέμα που σπάνια καλύπτεται σε εισαγωγικά βιβλία φυσικής, ενώ η σημαντική τεχνική του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού εξετάζεται σε βάθος στο κεφάλαιο του μαγνητισμού.

Η οπτική συχνά αγνοείται στα προπτυχιακά μαθήματα της χημείας παρόλο που μια ευρεία θεμελίωση στο θέμα είναι απαραίτητη για την πλήρη κατανόηση πολλών τεχνικών που βασίζονται σε lasers και χρησιμοποιούνται στην σύγχρονη φυσικοχημεία.

Ελπίζουμε ότι εκτός από βιβλίο φυσικής για πρωτοετείς χημικούς θα γίνει και χρήσιμο βοήθημα αναφοράς των φοιτητών σε όλες τις φάσεις της σταδιοδρομίας τους στο πανεπιστήμιο.

Είμαστε υπόχρεοι στον Ben Bakowski ο οποίος αφιέρωσε πολύ από τον πολύτιμο χρόνο του σχεδιάζοντας και μορφοποιώντας την πλειονότητα των σχημάτων – σας ευχαριστούμε. Επίσης θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον Rob Peverall για την κριτική ανάγνωση του κειμένου και τον Hugh Berry που έλεγξε τις λύσεις των ασκήσεων. Τέλος ευχαριστούμε τον Richard Compton για την υπομονή του και τον ενθουσιασμό του καθόλη τη διάρκεια του έργου. ■

G.A.D. Ritchie
D.S. Sivia

1. ΚΛΑΣΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

1.1 Εισαγωγή

Το Λεξικό της Αγγλικής της Οξφόρδης περιγράφει την Φυσική ως «την επιστημονική μελέτη των ιδιοτήτων και αλληλεπιδράσεων ύλης και ενέργειας». Μια σημαντική πτυχή της μελέτης αυτής είναι η επιθυμία να κατανοήσουμε ένα ευρύ πεδίο από ποικίλα φαινόμενα με βάση μερικούς απλούς «νόμους της φύσης». Ένας από τους πρώτους ανθρώπους που σημείωσαν σημαντική επιτυχία σε αυτή

την προσπάθεια ήταν ο Sir Isaac Newton, οποίος μπόρεσε να ερμηνεύσει γιατί τα μήλα πέφτουν στο έδαφος και πώς οι πλανήτες περιφέρονται γύρω από τον ήλιο με μια θεωρία περί παγκοσμίου έλξεως. Ξεκινούμε, λοιπόν, την μελέτη της Φυσικής με την εργασία του Newton για τις δυνάμεις και την κίνηση· αυτό το θέμα ονομάζεται συνήθως κλασική ή Νευτώνια μηχανική.

1.2 Οι νόμοι κινήσεως του Newton

1.2.1 Ο πρώτος νόμος

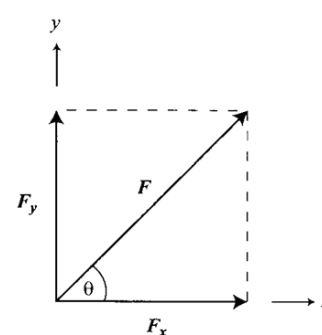
Ένα σώμα παραμένει ακίνητο ή κινείται με σταθερή ταχύτητα σε ευθεία γραμμή εκτός αν ασκείται επάνω του κάποια δύναμη. Ο πρώτος νόμος παρέχει τον ορισμό της δύναμης: αυτή η οποία προκαλεί σε ένα σώμα αλλαγή της ταχύτητάς, του ή της διεύθυνσης κινήσεώς του. Με απλά λόγια, «σπρώχνει ή τραβάει».

Δεν είναι πολύ δύσκολο να φανταστούμε ότι μια δύναμη η οποία ασκείται κατά μήκος της διεύθυνσεως κινήσεως προκαλεί αλλαγή της ταχύτητας, ενώ η αντίστοιχη σκουντιά σε κάθετη διεύθυνση θα αλλάξει την τροχιά. Η εξάρτηση από την διεύθυνση της δυνάμεως μας δηλώνει ότι πρόκειται για *διανυσματικό* μέγεθος, το οποίο ορίζεται από το μέτρο και την διεύθυνση· σε αντιδιαστολή η μάζα είναι *μονόμετρο* μέγεθος με μόνη την πρώτη ιδιότητα του «μέτρου» (ή πόσο βαρύ ή ελαφρό είναι κάτι). Η διατύπωση του πρώτου νόμου μπορεί να γίνει πιο λακωνική κάνοντας χρήση του όρου ομοιόμορφη *διανυσματική ταχύτητα*. Αναλυτικότερα, 10 μέτρα ανά δευτερόλεπτο (m/s ή m s^{-1}) είναι το μέτρο της ταχύτητας, ενώ 10 m s^{-1} προς τα ανατολικά είναι διανυσματική ταχύτητα.

Δεν θα προχωρήσουμε σε λεπτομερή συζήτηση περί διανυσμάτων, ή άλλα θέματα εφαρμοσμένων μαθηματικών, σε αυτό το βιβλίο (παραπέμπουμε τον αναγνώστη στους Εκκινητές 77 και 82 των Sivia και Rawlings), αλλά θα προσπαθήσουμε να παρεμβάλλουμε σύντομες υπομνήσεις των συναφών ιδιοτήτων σε κατάλληλους χρόνους.

Ένα διάνυσμα \mathbf{F} παριστάνεται γραφικώς με ένα βέλος του οποίου το μήκος αντιστοιχεί στο μέτρο του διανύσματος $|\mathbf{F}|$ και η αιχμή δηλώνει την κατεύθυνση. Αν το διάνυσμα ανήκει στο επίπεδο x - y (ώστε να είναι εύκολο να το σχεδιάσουμε στο χαρτί), μπορεί να *αναλυθεί* σε δυο συνιστώσες οι οποίες είναι κάθετες μεταξύ τους. Χρησιμοποιώντας τις διευθύνσεις x (για την οριζόντια) και y (για την κατακόρυφη) ως αναφορά, μπορούμε να εκφράσουμε το \mathbf{F} ως (F_x, F_y) , όπου F_x και F_y είναι απλοί αριθμοί· ειδικότερα, αν το \mathbf{F} σχηματίζει γωνία θ (αντίθετα από τη φορά κινήσεως των δεικτών του ωρολογίου) με τον άξονα x , από στοιχειώδη τριγωνομετρία προκύπτει ότι $F_x = |\mathbf{F}| \cos \theta$ και $F_y = |\mathbf{F}| \sin \theta$. Κάνοντας χρήση της ταυτότητας $\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1$, προκύπτει ότι το μέτρο $|\mathbf{F}|$ δίνεται από την τετραγωνική ρίζα του $F_x^2 + F_y^2$. Δύο διανύσματα θεωρούνται ίσα αν έχουν ίδια μέτρο και κατεύθυνση· αυτό ισοδυναμεί με την απαίτηση οι αντίστοιχες συνιστώσες να είναι ίσες.

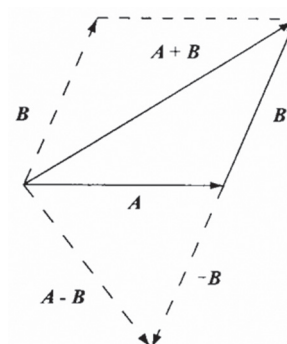
Τα διανύσματα προστίθενται γραφικά με διαδοχική τοποθέτηση της ουράς ενός βέλους στην αιχμή του άλλου κατά τρόπο που το άθροισμα να είναι η συνισταμένη μετακίνηση από την αρχή μέχρι το τέρμα· αλγεβρικά, αυτό ισοδυναμεί με πρόσθεση χωριστά των επιμέρους συνιστωσών των προστιθέμενων διανυσμάτων. Η αφαίρεση είναι απλώς ειδική περίπτωση πρόσθεσης όπου ένα αρνητικό διάνυσμα έχει το ίδιο μέτρο και αντίθετη κατεύθυνση από το αντίστοιχο θετικό. Πολλαπλασιασμός και διαίρεση ενός διανύσματος με ένα αριθμό είναι απλή πράξη με αποτέλεσμα μόνο την μεταβολή του μέτρου, αλλά όχι της διεύθυνσης (με αλλαγή προσήμου, αν ο αριθμός είναι αρνητικός). Το γινόμενο δύο διανυσμάτων είναι περιπλοκότερο και αναβάλλουμε την εξέτασή του για κατάλ-



$$\mathbf{F} = (F_x, F_y) = F_x \mathbf{i} + F_y \mathbf{j}$$

όπου $F_x = |\mathbf{F}| \cos \theta$
και $F_y = |\mathbf{F}| \sin \theta$
ή $|\mathbf{F}|^2 = F_x^2 + F_y^2$.

$$\mathbf{A} = \mathbf{B} \text{ αν } A_x = B_x, A_y = B_y, \text{ κ.ο.κ}$$



$$\begin{aligned} \mathbf{C}=\mathbf{A}\pm\mathbf{B} &\rightarrow C_x=A_x\pm B_x, \\ &C_y=A_y\pm B_y, \\ &\text{κ.ο.κ} \\ \mathbf{C}=\mu\mathbf{A} &\rightarrow C_x=\mu A_x, \\ &C_y=\mu A_y, \\ &\text{κ.ο.κ} \end{aligned}$$

ληλα σημεία του κεφαλαίου. Πάντως μπορούμε να πούμε κατηγορηματικά ότι διαίρεση διανύσματος με διάνυσμα δεν ορίζεται· κατόπιν τούτου δεν πρέπει να εμφανίζεται ποτέ αυτή η πράξη στους υπολογισμούς μας.

Τέλος, μπορούμε να παραφράσουμε τον πρώτο νόμο κινήσεως του Newton λέγοντας ότι «απαιτείται μια δύναμη για να μεταβληθεί η (διανυσματική) ταχύτητα, ενός σώματος». Ένα ακίνητο σώμα αποτελεί ειδική περίπτωση όπου το μέτρο της ταχύτητας συμβαίνει να είναι μηδέν. Πράγματι, η μελέτη του συνιστά χωριστό κλάδο της μηχανικής που ονομάζεται *στατική* (σε αντιδιαστολή προς την *δυναμική*)· είναι σημαντική στον υπολογισμό της αντοχής των υλικών που χρειάζονται για να μην καταρρεύσει μια γέφυρα ή της τραχύτητα μιας επιφάνειας ώστε να μην γλιστρήσει μια ακουμπισμένη σκάλα κ.ο.κ. Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο φυσικά η συνισταμένη δύναμη σε ένα σώμα πρέπει να είναι μηδέν προκειμένου να παραμείνει ακίνητο· αυτό αποτελεί τη βάση της *στατικής*.

1.2.2 Ο δεύτερος νόμος

$$\text{Ορμή } \mathbf{p} = m\mathbf{v}$$

Η δύναμη η οποία ασκείται σε ένα σώμα είναι ανάλογη του ρυθμού μεταβολής της ορμής. Ο δεύτερος νόμος είναι μια ποσοτική σχέση μεταξύ του μεγέθους και του αποτελέσματος μιας δύναμης. Για να εκτιμηθεί αυτό όμως πρέπει πρώτα να καταλάβουμε τι σημαίνει ορμή.

Στην καθημερινή γλώσσα μιλούμε μερικές φορές για μια κίνηση η οποία αποκτά ορμή από μόνη της· αναφερόμαστε σε τάσεις που καθίστανται ολοένα και δυσκολότερο να αντιμετωπιστούν ή να σταματήσουν. Μια απλή φυσική εικόνα με παρόμοια χαρακτηριστικά είναι ενός αυτοκινήτου ή φορτηγού με χαλασμένα φρένα που δεν μπορεί να σταματήσει στον κατήφορο. Εύκολα καταλαβαίνουμε ότι η προσπάθεια που απαιτείται για να ελέγξουμε το όχημα είναι μεγαλύτερη όσο πιο γρήγορα κινείται ή όσο πιο βαρύ είναι αυτό· συνεπώς δεν είναι παράλογος ο ορισμός της ορμής ενός σώματος ως το γινόμενο μάζας και ταχύτητας. Όπως η ταχύτητα \mathbf{v} , και σε αντίθεση με την μάζα m που είναι μονόμετρο μέγεθος, η ορμή \mathbf{p} είναι διάνυσμα επίσης που ορίζεται από το μέτρο και την κατεύθυνση.

Επιστρέφοντας στον δεύτερο νόμο του Newton μπορούμε να το ορίσουμε μαθηματικά ως εξής:

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \frac{d}{dt}(m\mathbf{v}) \quad (1.1)$$

όπου d/dt είναι ο διαφορικός τελεστής που δηλώνει «ρυθμό μεταβολής συναρτήσει του χρόνου του ...» και εμείς αντικαταστήσαμε την αναλογία με ισότητα θεωρώντας ότι η δύναμη, η μάζα και η ταχύτητα δίνονται σε κατάλληλες μονάδες του διεθνούς συστήματος μονάδων (SI) (newtons N, χιλιόγραμμα kg, μέτρα ανά δευτερόλεπτα m s^{-1} αντίστοιχα). Αν η μάζα του σώματος δεν μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της κίνησης, ώστε να ισχύει $dm/dt=0$, τότε η Εξ. (1.1) απλοποιείται στην πιο γνωστή μορφή:

$$\mathbf{F} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = m\mathbf{a} \quad (1.2)$$

όπου $\mathbf{a}=d\mathbf{v}/dt$, ο ρυθμός μεταβολής της διανυσματικής ταχύτητας συναρτήσει του χρόνου, είναι η *επιτάχυνση*.

Στο Γυμνάσιο μαθαίνουμε συνήθως τον δεύτερο νόμο της κίνησης του Νεύτωνα ως «δύναμη = μάζα • επιτάχυνση». Η παραπάνω συζήτηση δείχνει πως

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{p}}{dt} &= \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta \mathbf{p}}{\delta t} \\ &= \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\mathbf{p}(t+\delta t) - \mathbf{p}(t)}{\delta t} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_x &= m a_x, \\ F_y &= m a_y, \\ &\text{κ.ο.κ.} \end{aligned}$$

αυτό μεν είναι εν γένει σωστό, αλλά πρέπει να θυμόμαστε ότι η δύναμη και η επιτάχυνση είναι διανύσματα· ως εκ τούτου η Εξ. (1.2) παράγει χωριστές σχέσεις για κάθε μια από τις συνιστώσες της. Επίσης πρέπει να έχουμε στο νου την προϋπόθεση της αμετάβλητης μάζας και να προσθέτουμε έναν όρο $v \, dm/dt$ στο δεξί μέρος της Εξ. (1.2) αν είναι απαραίτητο (π.χ. για ένα πύραυλο όπου είναι σημαντική η κατανάλωση του καυσίμου).

Ο δεύτερος νόμος κινήσεως του Νεύτωνα μας λέει ότι για την ίδια εφαρμοζόμενη δύναμη το μέγεθος της επιτάχυνσης ενός σώματος είναι αντιστρόφως ανάλογο της μάζας του. Γι' αυτό μοτοσικλέτες με μετρίου μεγέθους μηχανές μπορούν να προσπερνούν εύκολα τα περισσότερα αυτοκίνητα και γι' αυτό τα αγωνιστικά αυτοκίνητα κατασκευάζονται από τα ελαφρότερα (αλλά ανθεκτικά) υλικά. Παρεμπιπτόντως η μεταβολή της ορμής ενός σώματος καλείται *ώθηση* και αποδεικνύεται εύκολα ότι η Εξ. (1.1) με ολοκλήρωση ως προς το χρόνο δίνει $\int F dt$:

$$\int_{t_1}^{t_2} F dt = [m \mathbf{v}]_{t_1}^{t_2} = m (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \quad (1.3)$$

όπου γράφοντας τον όρο στο άκρο δεξιά υποθέσαμε ότι $dm/dt=0$. Αν η ίδια η δύναμη συμβαίνει να είναι σταθερή, τότε η Εξ. (1.3) ανάγεται στην «δύναμη \times χρόνο = μάζα \cdot μεταβολή της ταχύτητας». Έτσι για να επιστρέψουμε μια μπάλλα του τένις στον αντίπαλό μας με μεγάλη ταχύτητα μπορούμε είτε να εξασφαλίσουμε μια σύντομη αλλά ισχυρή επαφή με τη ρακέτα είτε ένα πιο ήπιο χτύπημα διατηρώντας όμως την επαφή μεταξύ μπάλλας και ρακέτας επί μακρύτερο χρονικό διάστημα.

1.2.3 Ο τρίτος νόμος

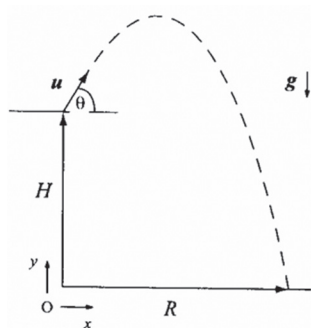
Για κάθε δράση υπάρχει ίση και αντίθετη αντίδραση. Ο τρίτος νόμος είναι μια πρόταση σχετική με την φύση των δυνάμεων καθότι αυτές μεταδίδουν την αμοιβαία αλληλεπίδραση μεταξύ δύο σωμάτων. Αν η γη διατηρείται στην τροχιά της γύρω από τον ήλιο εξαιτίας της έλξης του τραβώντας μας προς το κέντρο του ηλιακού συστήματος, τότε και ο ήλιος δέχεται μια (βαρυντική) έλξη ίσου μεγέθους προς τη γη· η επίδραση αυτής της δύναμης στον ήλιο είναι πολύ μικρότερη από την επίδραση στη γη φυσικά χάρη στην τεράστια διαφορά μαζών (παράγοντας μεγαλύτερος από εκατό χιλιάδες).

Παρομοίως η προώθηση μιας σφαίρας τυφεκίου συνοδεύεται από ανάκρουση του όπλου. Πράγματι η αίσθηση του βάρους που νοιώθουμε είναι αποτέλεσμα του σπρωξίματος του εδάφους στις σόλες των παπουτσιών μας καθώς η βαρύτητα μας τραβά προς το κέντρο της γης. Θα είχαμε μόνο το ένα έκτο του κανονικού μας βάρους (μετρημένο σε Newtons) πάνω στη σελήνη διότι είναι σώμα μικρότερο από τη γη, αν και η μάζα μας (σε χιλιόγραμμα) θα ήταν η ίδια· σε ελεύθερη πτώση όπου τίποτα δεν πιέζει τα πόδια μας θα συμπεριφερόμασταν ως αβαρείς.

Βάρος, η δύναμη, $\mathbf{W} = m \mathbf{g}$ (N)
όπου m = μάζα (kg)
και $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$, είναι η επιτάχυνση λόγω της βαρύτητας

1.3 Ένα κινηματικό παράδειγμα: βλήματα

Ας υποθέσουμε ότι εκτοξεύεται βλήμα από πυροβολείο παραλιακού οχυρού το οποίο βρίσκεται σε ύψος H μέτρα ψηλότερα από την επιφάνεια της θάλασσας· αν η ταχύτητα, του βλήματος καθώς βγαίνει από την κάννη του κανονιού είναι u (m s^{-1}) και σχηματίζει γωνία θ ως προς το οριζόντιο επίπεδο, πόσο μακριά (R) θα φτάσει πριν βυθιστεί στο νερό;



Επιλέγουμε ως η αρχή (0,0) των αξόνων τη βάση του οχυρού στην επιφάνεια της θάλασσας με x και y να δηλώνουν την οριζόντια και την κατακόρυφη μετατόπιση. Εφαρμόζοντας τον δεύτερο νόμο κίνησης του Newton στην ανοδική κατεύθυνση έχουμε:

$$-mg = m \frac{d^2 y}{dt^2} \quad (1.4)$$

όπου η δύναμη, απλώς το βάρος του βλήματος, είναι αρνητική διότι η βαρύτητα είναι προς τα κάτω και η επιτάχυνση είναι ίση με την δεύτερη παράγωγο του y ως προς το χρόνο t ($a_y = dv_y/dt$ και $v_y = dy/dt$). Διαγράφοντας την m από την Εξ. (1.4) και ολοκληρώνοντας δυο φορές ως προς t λαβαίνουμε:

$$\frac{dy}{dt} = u_y - gt \quad \text{και} \quad y = u_y t - \frac{1}{2}gt^2 + H \quad (1.5)$$

όπου u_y είναι μια σταθερά ίση με την αρχική κατακόρυφη ταχύτητα του βλήματος, $u \sin \theta$ από στοιχειώδη τριγωνομετρία, και θέσαμε $t=0$ στην αρχή θέτοντας τη δεύτερη σταθερά ολοκληρώσεως ίση με H . Η μαθηματική συνθήκη για την σύγκρουση με το έδαφος είναι $y=0$ · σε συνδυασμό με την Εξ. (1.5) αυτό μας οδηγεί στην δευτεροβάθμια εξίσωση ως προς το χρόνο μέχρι την σύγκρουση:

$$\frac{1}{2}gt^2 - (u \sin \theta)t - H = 0$$

Αν και τυπικά υπάρχουν δυο λύσεις ως προς t , μόνο η μια αυτή με τη θετική τετραγωνική ρίζα έχει φυσική σημασία (με $t > 0$). Επομένως

$$t = \frac{u \sin \theta + \sqrt{u^2 \sin^2 \theta + 2gH}}{g} \quad (1.6)$$

Αφού δεν ασκείται καμιά δύναμη σε οριζόντια διεύθυνση, η οριζόντια συνιστώσα του δεύτερου νόμου του Newton ανάγεται στην:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = 0$$

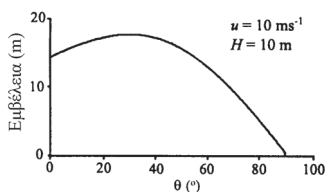
Ολοκληρώνοντας δυο φορές και χρησιμοποιώντας τις οριακές συνθήκες $dx/dt = u_x = u \cos \theta$ και $x=0$ όταν $t=0$, λαβαίνουμε:

$$x = (u \cos \theta)t$$

Έτσι η αντικατάσταση του t από την εξίσωση 1.6 οδηγεί στο αποτέλεσμα ότι η απόσταση βολής ή το βεληνεκές R , είναι:

$$R = \frac{u \cos \theta}{g} \left[u \sin \theta + \sqrt{u^2 \sin^2 \theta + 2gH} \right] \quad (1.7)$$

Αν απαιτείται, μπορεί να υπολογισθεί η γωνία που δίνει το μεγαλύτερο βεληνεκές λύνοντας την εξίσωση $dR/d\theta = 0$. Ενώ η διαφορίση είναι απλή, αν και κάπως μπερδεμένη, η εύρεση των τιμών της θ που επαληθεύουν την $dR/d\theta = 0$ δεν είναι εύκολη. Η ειδική περίπτωση όπου $H=0$ μπορεί να λυθεί αναλυτικά, διότι η Εξ. (1.7) απλοποιείται προς την $R = u^2 \sin 2\theta / g$ · τότε $\theta = 45^\circ$ δίνει $R_{\max} = u^2 / g$



1.4 Διατήρηση της ορμής

Στην παράγραφο 1.2.1 παρατηρήσαμε ότι ο πρώτος νόμος του Νεύτωνα σημαίνει πως ένα σώμα κινείται με σταθερή ταχύτητα όταν δεν ασκείται επάνω του καμιά δύναμη. Η ολοκλήρωση του δεύτερου νόμου ως προς το χρόνο, που ορίζεται μαθηματικά στην Εξ. (1.1), αποδεικνύει ότι

$$\mathbf{p} = m \mathbf{v} = \text{σταθερά}$$

εφόσον $\mathbf{F} = 0$. Αν και δεν είναι ιδιαίτερος χρήσιμη σχέση για ένα απομονωμένο σώμα, αποτελεί μια σημαντική ιδιότητα όταν συνειδητοποιήσουμε ότι η συνολική ορμή ενός συνόλου αλληλεπιδρώντων σωμάτων διατηρείται πάντα αν δεν ασκείται καμιά εξωτερική συνολική δύναμη.

Αυτό φαίνεται σε σύστημα N σωματίων· σημειώνουμε το καθένα με ένα δείκτη έτσι ώστε το $i^{\text{στό}}$ να έχει ορμή \mathbf{p}_i . Αν η \mathbf{F}_i δηλώνει την εξωτερική δύναμη η οποία ασκείται στο $i^{\text{στό}}$ σωματίο και \mathbf{F}_{ij} είναι η δύναμη που ασκείται από το $j^{\text{στό}}$ στο $i^{\text{στό}}$ σωματίο, τότε ο δεύτερος νόμος του Νεύτωνα για το συστατικό αυτό είναι:

$$\mathbf{F}_i + \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij} = \frac{d\mathbf{p}_i}{dt}$$

όπου το άθροισμα περιλαμβάνει όλες τις εσωτερικές αλληλεπιδράσεις. Προσθέτοντας N εξισώσεις για $i = 1, 2, 3 \dots, N$, προκύπτει:

$$\sum_{i=1}^N \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i + \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij} \right)$$

Σύμφωνα με τον τρίτο νόμο του Νεύτωνα, $\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji}$: επομένως ο δεξιότερος όρος δίνει μηδέν και η εξίσωση κινήσεως ανάγεται στην:

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \right) = \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \right) \tag{1.8}$$

όπου κάναμε χρήση της γραμμικής ιδιότητας του διαφορικού τελεστή d/dt για να γράψουμε το άθροισμα των παραγώγων ως παράγωγο του αθροίσματος στην αριστερή πλευρά. Αν το σύστημα είναι απομονωμένο, έτσι ώστε να μην υπάρχει συνολική εξωτερική δύναμη στα N σωματίδια (δηλ. $\sum \mathbf{F}_i = 0$), τότε η ολοκλήρωση της Εξ. (1.8) ως προς το χρόνο δίνει:

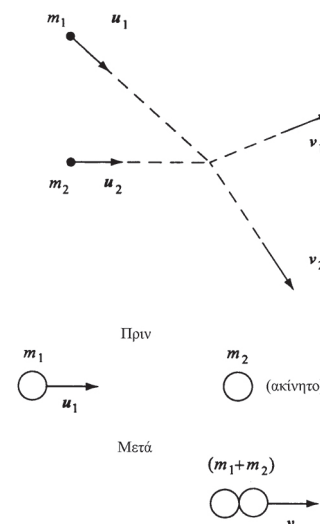
$$\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i = \sum_{i=1}^N m \mathbf{v}_i = \text{σταθερά} \tag{1.9}$$

Με άλλα λόγια, η ολική γραμμική ορμή διατηρείται.

Ως ειδικό παράδειγμα της εξίσωσης (1.9) ας εξετάσουμε ένα σύστημα δύο σωματίων με μάζες m_1 και m_2 τα οποία συγκρούονται με ταχύτητες, \mathbf{u}_1 και \mathbf{u}_2 , και απομακρύνονται με ταχύτητες \mathbf{v}_1 και \mathbf{v}_2 . Η συνολική αρχική ορμή είναι $m_1 \mathbf{u}_1 + m_2 \mathbf{u}_2$, ενώ κατά την απομάκρυνση είναι $m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2$. Επομένως, σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ορμής ένας περιορισμός στην κίνηση δίνεται από τη σχέση:

$$m_1 \mathbf{u}_1 + m_2 \mathbf{u}_2 = m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2 \tag{1.10}$$

Εξαιρετικά απλή περίπτωση της παραπάνω διαδικασίας συμβαίνει όταν το σωματίο 2 είναι αρχικά ακίνητο ($\mathbf{u}_2 = 0$) και τα δύο κολλούν μαζί κατά τη σύγκρουση, ή συσσωματώνονται, έτσι ώστε $\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}$ τότε η Εξ. (1.10) απλοποιείται στην:



$$m_1 \mathbf{u}_1 = (m_1 + m_2) \mathbf{v}$$

Επομένως, η αρχική και η τελική ταχύτητα είναι συγγραμμικές (δηλ. μια ευθεία σύγκρουση), αλλά η ταχύτητα προωθήσεως μειώνεται κατά τον παράγοντα $m_1/(m_1+m_2)$.

Τέλος, ας θυμηθούμε ότι η Εξ. (1.8) παράγει μια μικρή παραλλαγή της (1.3) αν το σύστημά μας δεν είναι απομονωμένο από εξωτερικές επιδράσεις:

$$\int_{t_1}^{t_2} \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \right) dt = \left[\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \right]_{t_1}^{t_2}$$

Άρα, η ολική μεταβολή της ορμής είναι πάντα ίση με την εφαρμοζόμενη ώθηση (εξ ορισμού), αλλά η τελευταία είναι μηδέν απουσία συνισταμένης εξωτερικής δυνάμεως.

1.5 Έργο, ενέργεια και ισχύς

1.5.1 Έργο

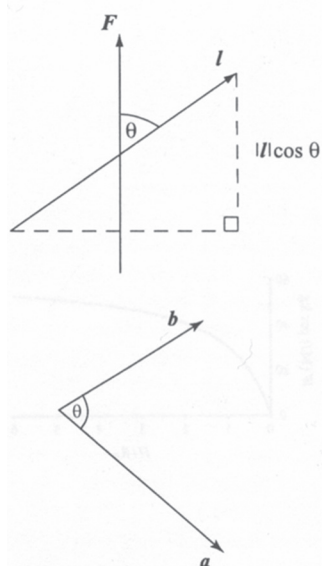
Το σήκωμα ενός βαρέως αντικειμένου είναι συνήθως δύσκολη διαδικασία που απαιτεί μεγάλη προσπάθεια την οποία θα χαρακτηρίζαμε ως «δύσκολο έργο»! Στην Φυσική και τη Χημεία ο όρος έργο έχει πολύ συγκεκριμένη και ποσοτική έννοια: είναι «μετατόπιση σε μια αντιτιθέμενη δύναμη». Αν η δύναμη \mathbf{F} έχει σταθερό μέτρο και ασκείται σε σταθερή διεύθυνση, και μετακινούμαστε κατά απόσταση l σε ευθεία γραμμή αντίθετα από τη δύναμη, τότε το έργο που παράγουμε ορίζεται ως ίσο προς $|\mathbf{F}| l$ newton μέτρα (N m) ή joules (J) (τζουλς): με άλλα λόγια, «δύναμη \cdot απόσταση». Αντιστρόφως, αν μετατιθέμεθα κατά l κατά μήκος της διεύθυνσης της \mathbf{F} , τότε $|\mathbf{F}| l$ είναι το έργο που παράγεται από την δύναμη (κι όχι από εμάς).

Όταν κάνουμε μια προσπάθεια δεν είναι απαραίτητο η \mathbf{F} και το διάνυσμα της μετατόπισης l να είναι παράλληλα (ή αντιπαράλληλα). Αν διαφέρει ο προσανατολισμός τους κατά γωνία θ , αλλά ασκούνται ομοιόμορφα, τότε το έργο που παράγεται δίνεται από τη σχέση $|\mathbf{F}| |l| \cos\theta$: αυτό συμβαίνει διότι η συνιστώσα της μετατόπισης στην διεύθυνση της δύναμης είναι $|l| \cos\theta$ (βάσει στοιχειώδους τριγωνομετρίας). Εναλλακτικά, μπορούμε να φανταστούμε το γινόμενο $|\mathbf{F}| \cos\theta$ ως τη συνιστώσα της δύναμης κατά μήκος της μετατόπισης. Και στις δυο περιπτώσεις το έργο W που παράγεται μπορεί να γραφεί ως εσωτερικό γινόμενο των διανυσμάτων \mathbf{F} και l :

$$W = -\mathbf{F} \cdot l \quad (1.11)$$

Το εσωτερικό γινόμενο είναι ένας τρόπος πολλαπλασιασμού δύο διανυσμάτων \mathbf{a} και \mathbf{b} όπως υπαινιχθήκαμε στην παράγραφο 1.2.1: το αποτέλεσμα είναι μονόμετρο μέγεθος με μέτρο $|\mathbf{a}| |\mathbf{b}| \cos\theta$, όπου θ είναι η γωνία μεταξύ τους. Ως προς τις συνιστώσες των \mathbf{a} και \mathbf{b} (a_x, a_y, \dots) και (b_x, b_y, \dots) το εσωτερικό γινόμενο δίνεται από το άθροισμα $a_x b_x + a_y b_y + \dots$. Είτε από την φυσική ερμηνεία είτε από τον ορισμό των συνιστωσών, το εσωτερικό γινόμενο φαίνεται ότι αντιμετατίθεται, δηλ. $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}$. Επισημαίνουμε ότι στην Εξ. (1.11) το W είναι θετικό όταν γίνεται από εμάς: είναι αρνητικό όταν απλώς ανταποκρινόμαστε στην επίδραση μιας δύναμης.

Γενικά, ούτε η μετατόπιση ούτε η διεύθυνση της δύναμης είναι κατά μήκος σταθερής διεύθυνσεως: πράγματι, το μέτρο της \mathbf{F} μπορεί να ποικίλει επίσης.



Παρόλα αυτά μπορούμε να υπολογίσουμε το έργο που παράγεται διαιρώντας τη διαδρομή σε μικρά ευθύγραμμα τμήματα $d\mathbf{l}$ και αθροίζοντας τις συμμετοχές $\delta W = -\mathbf{F} \cdot d\mathbf{l}$. Έτσι η απλή περίπτωση της Εξ. (1.11) αντικαθίσταται από το επικαμπύλιο ολοκλήρωμα:

$$W = -\lim_{\delta l \rightarrow 0} \sum \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = - \int_{\text{διαδρομή}} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} \quad (1.12)$$

Η έννοια του παραπάνω ολοκληρώματος θα γίνει πιο κατανοητή από τα επόμενα παραδείγματα.

1.5.2 Δυναμική ενέργεια

Η δυναμική ενέργεια είναι κυριολεκτικά η ικανότητα ενός σώματος ή συστήματος να παράγει έργο λόγω της τοποθεσίας του, της θέσεώς του ή της καταστάσεώς του. Για παράδειγμα, μια πέτρα στην κορυφή ενός βράχου ή το νερό στην κορυφή ενός καταρράκτη περιέχουν πολλή δυναμική ενέργεια χάρη στην ικανότητα που έχουν να κάνουν μεγάλη ζημιά ή να κινήσουν μια ηλεκτρογεννήτρια. Παρομοίως, ένα εκτεταμένο ελατήριο αποθηκεύει δυναμική ενέργεια η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκτοξεύσει αντικείμενα όταν αποδεσμευτεί η τάση. Ας δούμε πρώτα την δυναμική ενέργεια λεπτομερώς.

Κοντά στην επιφάνεια της γης η επιτάχυνση της βαρύτητας είναι περίπου σταθερή· έχει μέτρο $g (= 9.8 \text{ m s}^{-1})$ και ασκείται προς το κέντρο της γης. Επομένως σύμφωνα με τον δεύτερο νόμο του Νεύτωνα η δύναμη που ασκείται σε ένα αντικείμενο μάζας M (kg) είναι απλώς το βάρος του Mg (N), που το έλκει προς τα κάτω. Αν το σηκώσουμε κατακόρυφα, η δυναμική του ενέργεια V (J) σε ύψος H (m) από το έδαφος είναι ίση με το έργο που πρέπει να κάνουμε για να το υψώσουμε ως εκεί· χρησιμοποιώντας την Εξ. (1.12) προκύπτει:

$$V = \int_{h=0}^{h=H} Mg \, dh = [Mgh]_0^H = MgH \quad (1.13)$$

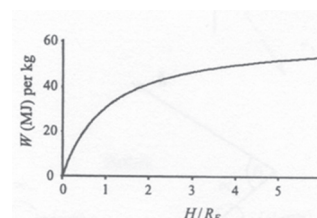
όπου αντικαταστήσαμε $\mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = Mg \, dh$, διότι η δύναμη είναι Mg προς τα κάτω και η στοιχειώδης μετατόπιση dh προς τα πάνω (δηλ. $\theta = 180^\circ$). Αυτό συμφωνεί με την διαίσθησή μας ότι η προσπάθεια που απαιτείται για να υψωθεί κάτι εξαρτάται από το πόσο βαρύ είναι και πόσο μακριά χρειάζεται να το μεταφέρουμε.

Ο τύπος της Εξ. (1.13) μπορεί να επεκταθεί σε αυθαίρετη απόσταση από την επιφάνεια της γής χρησιμοποιώντας τη γενική μορφή του νόμου του Νεύτωνα για τη βαρύτητα: αυτός ορίζει ότι η αμοιβαία έλξη δύο σωμάτων με μάζες M_1 και M_2 τα οποία απέχουν μεταξύ τους απόσταση r δίνεται από:

$$F = \frac{G M_1 M_2}{r^2} \quad (1.14)$$

όπου G είναι η παγκόσμια σταθερά της βαρύτητας ($6.672 \times 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{ kg}^{-2}$). Αν $M_1 = M_E$ είναι η μάζα της γης, τότε η Εξ. (1.12) δίνει το έργο που παράγεται κατά την ύψωση ενός σώματος μάζας M από το έδαφος, όπου $r = R_E$, σε απόσταση H πάνω από την επιφάνεια, έτσι ώστε $r = R_E + H$, όπως:

$$W = \int_{r=R_E}^{r=R_E+H} \frac{GM_E M}{r^2} \, dr = \left[-\frac{GM_E M}{r} \right]_{R_E}^{R_E+H} = GM_E M \left[\frac{1}{R_E} - \frac{1}{R_E + H} \right] \quad (1.15)$$



Αν το αντικείμενο υψώνεται λίγο σε σχέση με την ακτίνα της γης, $H \ll R_E$, τότε το διωνυμικό ανάπτυγμα $(R_E + H)^{-1} = R_E^{-1} (1 - H/R_E)$ οδηγεί στην ανάκτηση της Εξ. (1.13): $W = M g H$ όπου $g = G M_E / R_E^2$.

Τέλος, ας θεωρήσουμε την δυναμική ενέργεια αποθηκευμένη σε ένα ελατήριο. Σύμφωνα με τον νόμο του Hooke (Χουκ), το μέτρο της δύναμης F που ασκείται από το ελατήριο όταν είναι συμπιεσμένο ή εκτεταμένο κατά μήκος x από την «φυσική» του κατάσταση δίνεται από την

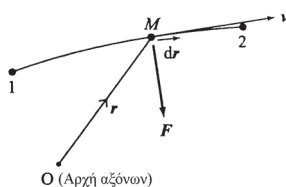
$$F = k x$$

όπου k (N m^{-1}) ονομάζεται η σταθερά του ελατηρίου. Το έργο που παράγεται κατά την έκταση του ελατηρίου κατά X είναι συνεπώς

$$W = \int_{x=0}^{x=X} kx \, dx = \left[k \frac{x^2}{2} \right]_0^X = \frac{1}{2} kX^2 \quad (1.16)$$

που είναι ίσο με την αποθηκευμένη δυναμική ενέργεια V (J).

1.5.3 Κινητική ενέργεια



Κινητική ενέργεια είναι η ενέργεια που συνδέεται με την κίνηση. Διαισθητικά θα νομίζαμε ότι εξαρτάται από την μάζα και την ταχύτητα του αντικειμένου· αλλά ποιά είναι η ακριβής σχέση;

Υποθέστε ότι ένα σωματίο μάζας M βρίσκεται σε θέση \mathbf{r} ως προς την αρχή κάποιου συστήματος αναφοράς και κινείται με ταχύτητα \mathbf{v} κατά μήκος μιας διαδρομής από το σημείο 1 (στο \mathbf{r}_1) προς το σημείο 2 (στο \mathbf{r}_2). Αν ασκείται επάνω του δύναμη \mathbf{F} , τότε ο δεύτερος νόμος κινήσεως του Νεύτωνα στην Εξ. (1.2) ορίζει ότι

$$\mathbf{F} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt}$$

Σύμφωνα με το στοιχειώδη απειροστικό λογισμό η μικρή μεταβολή στην θέση ενός σωματίου, $d\mathbf{r}$, που επέρχεται σε ένα μικρό χρονικό διάστημα, dt , δίνεται από:

$$d\mathbf{r} = \mathbf{v} \, dt$$

Συνδυάζοντας τους δύο παραπάνω τύπους για τον υπολογισμό του έργου dW που παράγεται από τη δύναμη, παίρνουμε:

$$dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = M d\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = \frac{M}{2} d(v^2)$$

όπου χρησιμοποιήσαμε το αποτέλεσμα του διανυσματικού λογισμού

$$d(\mathbf{v}^2) = d(\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}) = \mathbf{v} \cdot d\mathbf{v} + d\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = 2d\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}$$

Ολοκληρώνοντας το dW μεταξύ των άκρων 1 και 2, βρίσκουμε ότι το παραγόμενο έργο ή η μεταβολή της κινητικής ενέργειας ανάγεται σε:

$$W = \int_1^2 dW = \frac{M}{2} \int_1^2 d(v^2) = \frac{M}{2} [v^2]_1^2 = \frac{M}{2} [v_2^2 - v_1^2]$$

Ο τύπος της διαφοράς μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η κινητική ενέργεια (KE, σε joules) μάζας M (kg) κινούμενης με ταχύτητα v (m s^{-1}) είναι:

$$KE = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{p^2}{2M} \quad (1.17)$$

όπου $\mathbf{p} = M \mathbf{v}$ είναι η γραμμική ορμή, έτσι ώστε $p^2 = \mathbf{p} \cdot \mathbf{p} = M^2 v^2$.

1.5.4 Διατήρηση της ενέργειας

Ένα από τα πιο χρήσιμα μέσα στη Φυσική για την εκτέλεση ποσοτικών υπολογισμών είναι «αρχές διατηρήσεως». Συναντήσαμε ένα παράδειγμα στην παράγραφο 1.4, τη διατήρηση της ορμής, η οποία προέκυψε από τον δεύτερο και τον τρίτο νόμο κινήσεως του Νεύτωνα. Ίσως η πιο θεμελιώδης όλων αυτών των κανόνων ή εμπειρικών υποθέσεων είναι η διατήρηση της ενέργειας: *Η ενέργεια μπορεί να μετασχηματιστεί από μια μορφή σε άλλη, αλλά δεν μπορεί να παραχθεί ή να καταστραφεί*. Με άλλα λόγια, η ολική ενέργεια ενός συστήματος παραμένει σταθερή.

Ας θεωρήσουμε μια συγκεκριμένη αλλά απλή περίπτωση: ένα αντικείμενο μάζας M πέφτει υπό την επίδραση της βαρύτητας g κοντά στο έδαφος ξεκινώντας από την ακινησία σε ύψος H . Ορίζοντας την κατακόρυφη μετατόπιση y και ακολουθώντας τις Εξ. (1.4) και (1.5) με $u_y = 0$, έχουμε:

$$y = H - \frac{1}{2} g t^2 \quad \text{και} \quad \frac{dy}{dt} = v = -gt$$

Έτσι το άθροισμα της δυναμικής (PE) και της κινητικής (KE) ενέργειας σε χρόνο t μεταξύ 0 και $\sqrt{2H/g}$ δίνεται από:

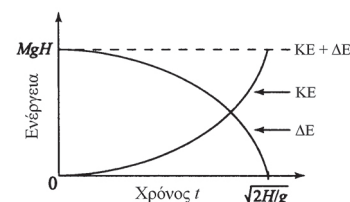
$$\text{Ολική ενέργεια} = PE + KE = Mgy + \frac{1}{2} Mv^2 = MgH$$

Επομένως η ολική ενέργεια του αντικειμένου είναι σταθερή κατά τη διάρκεια της πτώσης και ίση με την αρχική PE ίση με MgH καθώς μειώνεται το ύψος, το ίδιο συμβαίνει με την PE, αλλά με ισοδύναμη αύξηση της KE. Αυτό που συμβαίνει όταν χτυπά στο έδαφος εξαρτάται από το υλικό του αντικειμένου και του εδάφους (και τις μηχανικές τους ιδιότητες). Στην μια ακραία περίπτωση, η κρούση μπορεί να είναι τέλεια ελαστική, με αποτέλεσμα το αντικείμενο να αρχίσει να κινείται ανοδικά προς το σημείο εκκινήσεώς του χάνοντας έτσι κινητική ενέργεια (KE) και αποκτώντας δυναμική (PE)· φθάνοντας στο μέγιστο θα αρχίσει να πέφτει πάλι και θα επαναληφθεί όλος ο κύκλος. Μια επίσης ιδανική, αλλά αντίθετη, περίπτωση είναι αυτή της πλαστελίνης η οποία απλώς θα κολλήσει στο έδαφος κατά την κρούση. Δοθέντος ότι το αντικείμενο δεν θα έχει χάσει την δυναμική του ενέργεια και δεν θα έχει πλέον κινητική, το φαινομενικό έλλειμμα της ενέργειας θα έχει απορροφηθεί ως *εσωτερική ενέργεια* με την οποία θα έχουν θερμανθεί (ελαφρά) το έδαφος και το αντικείμενο. Συνήθως παρατηρείται ενδιάμεση συμπεριφορά η οποία συνίσταται από μια σειρά από αναπηδήσεις μειούμενου ύψους, με αποτέλεσμα ένα ορισμένο κλάσμα της κινητικής ενέργειας να μετατρέπεται σε εσωτερική ενέργεια κατά την κρούση.

Ενώ η ολική ενέργεια ενός απομονωμένου συστήματος διατηρείται πάντα, εξαιτίας της απόδειξης του Einstein (Άινσταϊν) ότι μεταβολές της μάζας κατά τις πυρηνικές αντιδράσεις μπορούν να θεωρηθούν ως μορφή ενέργειας σύμφωνα με την σχέση $E = Mc^2$ (όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός, $3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$), υπάρχει συχνά ειδικό ενδιαφέρον για την κινητική ενέργεια. Αν η αλληλεπίδραση στην Εξ. (1.10) ήταν ελαστική, για παράδειγμα, τότε οι ταχύτητες θα ικανοποιούσαν και τον περιορισμό:

$$m_1 u_1^2 + m_2 u_2^2 = m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2$$

όπου $u_i^2 = \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_i$, $v_i^2 = \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i$ κ.ο.κ. είναι μονόμετρα όπως η ενέργεια. Η περίπτωση όπου τα δύο σώματα κολλούν μαζί λέγεται εντελώς πλαστική. Η ενδιάμεση



Άσκηση 1.1 Ένας πυρήνας A με μάζα $2m$ κινείται με ταχύτητα u και συγκρούεται με στάσιμο πυρήνα B μάζας $10m$. Η σύγκρουση είναι μη ελαστική. Μετά την κρούση ο πυρήνας A φαίνεται να ταξιδεύει με ταχύτητα v_1 σε 90° ως προς την αρχική του διεύθυνση κινήσεως, ενώ ο B με ταχύτητα v_2 σε γωνία θ ($\sin \theta = 3/5$) ως προς την αρχική διεύθυνση του A.

(α) Τι μέγεθος έχουν οι v_1 και v_2 ως προς την u ;

(β) Τι κλάσμα της αρχικής κινητικής ενέργειας κερδίζεται ή χάνεται εξ αιτίας της κρούσεως;

κατάσταση καθορίζεται από τον *συντελεστή αποκαταστάσεως* ο οποίος είναι το αντίθετο του λόγου των σχετικών ταχυτήτων που είναι κάθετες στο επίπεδο της επαφής πριν και μετά την κρούση:

$$\varepsilon = - \frac{(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)_\perp}{(\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1)_\perp}$$

Μία ελαστική κρούση αντιστοιχεί σε $\varepsilon=1$ και μια εντελώς πλαστική έχει $\varepsilon=0$. Διάφοροι βαθμοί ελαστικότητας καλύπτονται από το διάστημα $0 < \varepsilon < 1$.

Η γενικότητα της αρχής διατήρησης της ενέργειας διαπιστώνεται από το γεγονός ότι εμφανίζεται με διάφορους μανδύες στην επιστήμη. Για παράδειγμα, ο πρώτος νόμος της Θερμοδυναμικής, οι κύκλοι Born-Haber (Μπορν-Χάμπερ) και Hess (Χεσ) στη Χημεία δεν είναι παρά αναδιατυπώσεις της ίδιας αρχής.

1.5.5 Ισχύς

Αν και η έννοια της ενέργειας μας δηλώνει πόσο έργο υπάρχει ή μπορεί να παραχθεί, δεν μας δίνει καμιά ένδειξη του πόσο γρήγορα μπορεί να εκτελεστεί η σχετική διεργασία. Η χρονική πτυχή ενσωματώνεται στον όρο *ισχύς*, ο οποίος ορίζεται ως ο ρυθμός παραγωγής έργου. Σε μαθηματική απεικόνιση τότε

$$P(t) = \frac{dW}{dt} \text{ και } W = \int_{t_1}^{t_2} P(t) dt$$

όπου η ισχύς είναι η παράγωγος του παραγόμενου έργου ως προς το χρόνο και αντιστρόφως το έργο (που παράγεται μεταξύ δύο χρόνων, t_1 και t_2) είναι το ολοκλήρωμα της ισχύος. Η μέση ισχύς είναι απλώς το συνολικό έργο δια τη διάρκεια της διαδικασίας. Η κανονική μονάδα ισχύος είναι το watt (W) το οποίο είναι ισοδύναμο με joules ανά δευτερόλεπτο ($J s^{-1}$). Μία μονάδα γνωστή από τις προδιαγραφές αυτοκινήτων είναι ο ίππος (hp), όπου $1 \text{ hp} = 746 \text{ W}$. Επισημαίνουμε ότι η πιο κοινή μονάδα ενέργειας είναι η *θερμίδα* (cal), η οποία χρησιμοποιείται κακώς αντί του kcal (ή 1000 cal) και ισούται περίπου με 4.2 J . 1 cal ορίζεται τυπικά ως η ενέργεια που απαιτείται για την αύξηση της θερμοκρασίας 1 cm^3 νερού κατά 1°C .

1.6 Πεδία, δυναμικά και ευστάθεια

Στην Εξ. (1.14) γνωρίσαμε τον νόμο της βαρύτητας του Νεύτωνα. Ήταν ένα παράδειγμα δράσεως από απόσταση, δοθέντος ότι δεν υπάρχει καμιά φαινόμενη επαφή μεταξύ των δύο σωμάτων τα οποία έλκονται αμοιβαία. Σε τέτοιες περιπτώσεις είναι χρήσιμη η εισαγωγή της έννοιας του *πεδίου δυνάμεως*. Η ιδέα είναι πιθανόν γνωστή όπως το σχέδιο το οποίο σχηματίζεται από ρινίσματα σιδήρου σκορπισμένα σε χαρτί πάνω από μια μαγνητική ράβδο τα οποία δίνουν μια οπτική ένδειξη των γραμμών του μαγνητικού πεδίου. Ένα μικρό αντικείμενο το οποίο υπόκειται στην επίδραση του μαγνητικού πεδίου θα κινηθεί κατά μήκος των γραμμών του πεδίου όταν τοποθετηθεί κοντά στον μαγνήτη.

Υπάρχει φυσικά στενή σχέση μεταξύ ενός πεδίου και μιας δυνάμεως: ουσιαστικά πρόκειται για μια κανονικοποίηση ή αλλαγή κλίμακας. Δηλαδή, ένα βαρυτικό πεδίο g ορίζεται ως η δύναμη ανά μονάδα μάζας ($N \text{ kg}^{-1}$) την οποία δέχεται ένα αντικείμενο:

$$g = F / M \quad (1.18)$$

και ένα ηλεκτρικό πεδίο E είναι η δύναμη ανά μονάδα φορτίου (Q):

$$\mathbf{E} = \mathbf{F} / M \tag{1.19}$$

το οποίο μετρείται σε newtons ανά coulomb (N C⁻¹). Συνδυάζοντας τις Εξ. (1.14) και (1.18) βρίσκουμε ότι το πεδίο εξαιτίας ενός σώματος με μάζας M_1 δίνεται από:

$$\mathbf{g} = - \frac{GM_1}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{r} \tag{1.20}$$

όπου το διάνυσμα \mathbf{r} είναι η μετάθεση ως προς την αρχή από το κέντρο της M_1 και $r = |\mathbf{r}|$: το αρνητικό πρόσημο δηλώνει ότι η δύναμη είναι ελκτική καθώς κατευθύνεται προς τη M_1 .

Όπως είναι καμιά φορά χρήσιμο να σκεφτόμαστε ένα πεδίο αντί μια δύναμη, έτσι υπάρχει ένα ανάλογο (μονόμετρο) μέγεθος για την δυναμική ενέργεια: πρόκειται για το *δυναμικό* ή την δυναμική ενέργεια ανά μονάδα μάζας (J kg⁻¹), ή ανά μονάδα φορτίου (J C⁻¹), για παράδειγμα. Το βαρυτικό δυναμικό ϕ που αντιστοιχεί στο πεδίο της Εξ. (1.20) μπορεί να προσδιοριστεί από την Εξ. (1.15) μετά από λίγη σκέψη ως:

$$\phi = -G M_1 / r \tag{1.21}$$

Αν το αρνητικό πρόσημο φαίνεται παράξενο, μπορεί να γίνει κατανοητό ως εξής: έστω ότι η M_1 αντιστοιχεί στην μάζα της γης έτσι ώστε η δυναμική ενέργεια V ενός αντικειμένου μάζας M_2 σε απόσταση H από το έδαφος σε $r = R_E$ δίνεται από:

$$V = \phi M_2 = -G M_1 M_2 / (R_E + H)$$

Αυτό είναι λογικό διότι η δυναμική ενέργεια όταν $H \rightarrow \infty$ είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ό,τι όταν $H \rightarrow 0$: απλώς το V ή το ϕ ορίζονται 0 σε άπειρη απόσταση, ώστε να είναι αρνητικά σε πεπερασμένες τιμές του r .

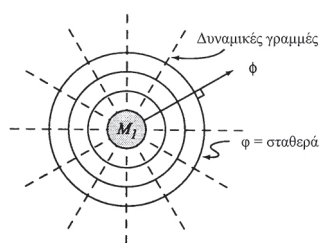
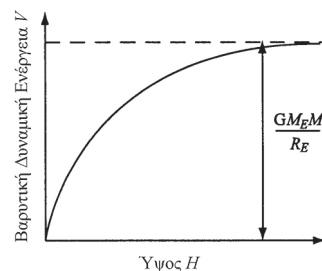
Πέρα από την περιπλοκή ότι το πεδίο είναι διανυσματικό μέγεθος και το δυναμικό μονόμετρο, το \mathbf{g} στην Εξ. (1.20) θυμίζει την παράγωγο του ϕ στην Εξ. (1.21) διότι $d/dr (1/r) = -1/r^2$. Η σχέση που τα συνδέει προκύπτει ότι είναι:

$$\mathbf{g} = -\nabla\phi \tag{1.22}$$

όπου ∇ είναι ο διανυσματικός διαφορικός τελεστής. Για μονοδιάστατο πρόβλημα με μια οριζόντια συντεταγμένη r , η Εξ. (1.22) απλοποιείται σε $g = -d\phi/dr$. Σε δυο διαστάσεις γίνεται $\mathbf{g} = (g_r, g_\theta) = (\partial\phi/\partial r, 1/r \partial\phi/\partial\theta)$ σε πολικές συντεταγμένες (r, θ) και $\mathbf{g} = (g_x, g_y) = (\partial\phi/\partial x, \partial\phi/\partial y)$ σε καρτεσιανές συντεταγμένες (x, y). Το σύμβολο ∂ παριστάνει την *μερική παράγωγο* έτσι ώστε $\partial\phi/\partial r$ να είναι η παράγωγος του ϕ ως προς το r ενώ το θ θεωρείται σταθερό· κ.ο.κ.· αντί να επεκτείνουμε τις σχέσεις για το ∇ σε ανώτερες διαστάσεις, μπορούμε να πάρουμε μια φυσική ερμηνεία του διανύσματος της βαθμίδας θεωρώντας ισοδυναμικές καμπύλες σταθερού ϕ και τις δυναμικές γραμμές. Σύμφωνα με την Εξ. (1.21), το ϕ εξαρτάται μόνο από την απόσταση από το κέντρο M_1 : έτσι οι γραμμές σταθερού ϕ είναι ομόκεντροι κύκλοι. Η διεύθυνση του $\nabla\phi$ δηλώνει την πλευρά προς την οποία αυξάνει πιο γρήγορα το ϕ και το μέγεθος μας πληροφορεί πόσο γρήγορα γίνεται αυτό. Έτσι το διάνυσμα της βαθμίδας δείχνει ακτινωτά προς τα έξω και είναι κάθετο προς τις ισοδυναμικές γραμμές. Οι δυναμικές γραμμές είναι στραμμένες προς τα μέσα, αφού είναι ίσες με $-\nabla\phi$, τονίζοντας την ελκτική φύση της βαρύτητας.

Η διαφορική σχέση μεταξύ δυναμικού και πεδίου στην Εξ. (1.22), ή ισοδυναμώς μεταξύ δυναμικής ενέργειας και δυνάμεως, ισχύει γενικά και έχει ειδική σημασία ως προς την διατήρηση της ενέργειας. Αν το πεδίο μπορεί να εκφρασθεί

Άσκηση 1.2 Η ακτίνα της γης στον ισημερινό και τους πόλους είναι 6378 km και 6357 km αντίστοιχα. Υπολογίστε την διαφορά της έντασης του πεδίου βαρύτητας στους πόλους και τον ισημερινό. Η μάζα της γης είναι 6×10^{24} kg.

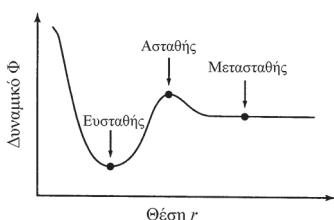


Ο νόμος του Hess είναι άμεση συνέπεια του γεγονότος ότι η ενθαλπία και η εντροπία είναι καταστατικά συναρτήσεις

ως διανυσματική παράγωγος μιας μονόμετρης συνάρτησης (το δυναμικό) τότε η αντίστοιχη δύναμη είναι «συντηρητική». Δηλαδή, αν παραγάγουμε ορισμένο έργο για τη μετακίνηση ενός αντικειμένου από θέση Α σε Β, τότε θα ανακτήσουμε ίση ενέργεια από το πεδίο αν επιτρέψουμε στη δύναμη να επαναφέρει το αντικείμενο από το Β στο Α: δεν υπάρχει απώλεια ενέργειας ως θερμότητα, όπως π.χ. σε ένα σύστημα με τριβές. Οι μαθηματικές σχέσεις που απαιτούνται για να αποδειχθεί αυτό το αποτέλεσμα είναι ουσιαστικά ίδιες με αυτές που χρειάζονται για την επαλήθευση ενός «πλήρους διαφορικού» και συνδέουν μια αντίστοιχη «καταστατική συνάρτηση» στη Χημεία. Με άλλα λόγια, το ολοκλήρωμα του $\mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$ από το Α στο Β είναι ανεξάρτητο του δρόμου, ή ισοδυνάμως,

$$\oint \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = 0 \quad (1.23)$$

όπου \oint είναι ένα κλειστό «ολοκλήρωμα» και παριστάνει ένα ολοκλήρωμα κατά μήκος ενός κλειστού δρόμου.



Το τελευταίο θέμα που πρέπει να εξετάσουμε σε αυτό το τμήμα είναι η «ευστάθεια». Υποθέστε ότι υπάρχει ένα σωματίδιο σε ορισμένο δυναμικό $\phi(r)$, όπου θα χειριστούμε το πρόβλημα σε μία διάσταση για λόγους απλότητας. Υπάρχουν θέσεις ή τιμές r όπου μπορεί να παραμείνει σε ακινησία; Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο κινήσεως του Νεύτωνα, αυτό θα συμβεί μόνο αν η συνισταμένη δύναμη είναι μηδέν. Επομένως, ακολουθώντας την Εξ. (1.22) πρέπει $d\phi/dr = 0$, ή τα στάσιμα σημεία του δυναμικού. Αν το δυναμικό είναι τοπικό ελάχιστο, ούτως ώστε $d^2\phi/dr^2 > 0$ με $d\phi/dr = 0$, τότε αυτό ονομάζεται σημείο *ευσταθούς ισορροπίας*: το σωματίδιο επανέρχεται στη στάσιμη τιμή του r , αν του δοθεί ένα μικρό σπρώξιμο. Αντιστρόφως, οποιαδήποτε διατάραξη ενισχύεται αν $d^2\phi/dr^2 < 0$ διότι ένα τέτοιο μέγιστο είναι σημείο *ασταθούς ισορροπίας*. Η περίπτωση όπου $d^2\phi/dr^2 = 0$ και $d\phi/dr = 0$ δεν είναι τόσο απλή και πρέπει να εξετάζεται προσεκτικά κατά περίπτωση.

1.7 Κυκλική κίνηση

Ίσως η απλούστερη και πιο κοινή μορφή μη ευθύγραμμης κίνησης είναι αυτή που ακολουθεί κυκλική καμπύλη. Η τροχιά των πλανητών περί τον ήλιο ή της σελήνης περί την γή για παράδειγμα είναι σχεδόν κυκλικές (αν και γενικότερα είναι ελλειπτικές) και το πρότυπο Bohr του ατόμου είχε τα ηλεκτρόνια να γυρίζουν γύρω από τον πυρήνα σε κυκλικές πορείες. Σε αυτό το τμήμα θα εξετάσουμε την ειδική περίπτωση περιστροφικής ή κυκλικής κινήσεως.

1.7.1 Κεντρομόλος δύναμη

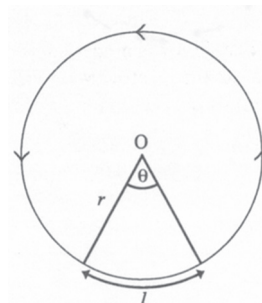
Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο κινήσεως του Νεύτωνα οποιαδήποτε απόκλιση από την κίνηση σε ευθεία γραμμή είναι ένδειξη μη μηδενικής εξωτερικής δυνάμεως. Ειδικότερα, η κυκλική κίνηση απαιτεί μια δύναμη που να ασκείται από το κέντρο, δηλαδή *κεντρομόλο*, η οποία θα τραβά συνεχώς το περιστρεφόμενο σώμα προς το εστιακό σημείο. Στο αστρικό διάστημα αυτή παρέχεται από τη βαρύτητα και στο πρότυπο του Bohr από την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ αρνητικά φορτισμένων ηλεκτρονίων και του θετικά φορτισμένου πυρήνα.

Ως παιδιά όλοι έχουμε περιστρέψει ένα κουβά ή άλλο σκεύος δεμένο στο χέρι μας με ένα νήμα. Η κεντρομόλος εδώ προσφέρεται από την τάση του νή-

ματος. Το χέρι μας όμως νοιώθει το τράβηγμα προς τα έξω· αυτό δεν είναι παρά ο τρίτος νόμος κινήσεως του Νεύτωνα στην πράξη.

1.7.2 Γωνιακή ταχύτητα, και επιτάχυνση,

Ας περιοριστούμε για λόγους απλότητας στην κυκλική κίνηση με σταθερή ταχύτητα. Αυτή ορίζεται σε περιστροφές ή κύκλους ανά δευτερόλεπτο και είναι γνωστή ως *συχνότητα*· συμβολίζεται με το f και μετριέται σε hertz (Hz, χερτζ). Άλλος τρόπος να προσδιορίσουμε την ταχύτητα περιστροφής είναι σε ακτίνια ανά δευτερόλεπτα (rad s^{-1}), όπου ένα ακτίνιο είναι μια αδιάστατη μονάδα γωνίας· η γωνία τυπικά ορίζεται ως ο λόγος του μήκους τόξου l και γωνίας θ προς την ακτίνα r του τόξου, $\theta = l/r$, ώστε να υπάρχουν 2π ακτίνια σε μια πλήρη περιστροφή (ή 360°). Επομένως η συχνότητα σε hertz, f , μπορεί να μετατραπεί σε *γωνιακή ταχύτητα* ή κυκλική συχνότητα σε ακτίνια ανά δευτερόλεπτο, ω , μέσω της $\omega = 2\pi f$.



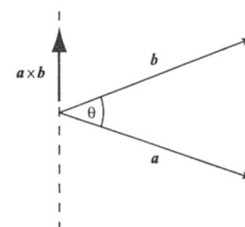
Όμως συνήθως μετρούμε την ταχύτητα, v ενός σώματος σε μέτρα ανά δευτερόλεπτο· πώς συνδέεται αυτή με την f και την ω ; Η v είναι η διανυθείσα απόσταση, ή το τόξο μήκους l , δια τον απαιτηθέντα χρόνο t . Έτσι έχουμε $v=l/t$ και $l=r\theta$ (όπου θ σε rad) και παίρνουμε:

$$v = r \theta/t = \omega r \tag{1.24}$$

όπου $\omega = \theta/t$ (rad s^{-1}). Όπως έχουμε δει πολλές φορές σε αυτό το κεφάλαιο, σχέσεις που γνωρίζουμε από το λύκειο είναι ειδικές περιπτώσεις πιο γενικών διανυσματικών σχέσεων. Αυτό ισχύει και για την Εξ. (1.24) η οποία θα μπορούσε να γραφεί:

$$\mathbf{v} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r} \tag{1.25}$$

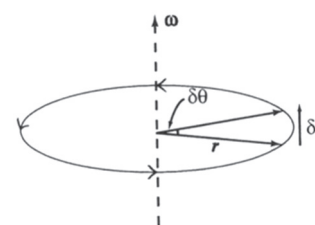
οπότε η ταχύτητα \mathbf{v} είναι το *εξωτερικό γινόμενο* των διανυσμάτων της κυκλικής συχνότητας και της μετατόπισης, $\boldsymbol{\omega}$ και \mathbf{r} αντίστοιχα. Το εξωτερικό γινόμενο είναι ένα άλλο είδος πολλαπλασιασμού δύο διανυσμάτων, \mathbf{a} και \mathbf{b} , που υπαινίχθει στην παράγραφο 1.2.1· σε αντίθεση με το εσωτερικό γινόμενο της παραγράφου 1.5.1, που είναι μονόμετρο μέγεθος, αυτό δίνει διάνυσμα. Το μέτρο του $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$ είναι $|\mathbf{a}| |\mathbf{b}| \sin\varphi$, όπου φ είναι η γωνία μεταξύ των \mathbf{a} και \mathbf{b} , και η διεύθυνσή του είναι κάθετη και στα δυο διανύσματα και με φορά που δίνεται από τον κανόνα του δεξιόστροφου κοχλία. Δηλαδή, το λύγισμα των δακτύλων του δεξιού μας χεριού ταιριάζει με την φορά στροφής από το \mathbf{a} στο \mathbf{b} , τότε ο εκτεταμένος αντίχειρας δείχνει την κατεύθυνση του $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$. Δεν είναι δύσκολο να δει κανείς ότι δεν ισχύει η μεταθετική ιδιότητα για το εξωτερικό γινόμενο αφού $\mathbf{a} \times \mathbf{b} = -\mathbf{b} \times \mathbf{a}$. Το διάνυσμα της κυκλικής συχνότητας ορίζεται επίσης από τον κανόνα του δεξιόστροφου κοχλία, εφόσον το $\boldsymbol{\omega}$ είναι κατά μήκος του άξονα περιστροφής.



Η επιτάχυνση, $\mathbf{a} = d\mathbf{v}/dt$, του περιστρεφόμενου σώματος μπορεί να προσδιορισθεί με παραγωγή της Εξ. (1.25) ως προς τον χρόνο:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \frac{d\mathbf{r}}{dt}$$

όπου κάναμε χρήση του δεδομένου ότι σταθερή κυκλική συχνότητα συνεπάγεται $d\boldsymbol{\omega}/dt = 0$, αλλιώς θα υπήρχε επιπλέον όρος, $d\boldsymbol{\omega}/dt \times \mathbf{r}$ στο δεξί μέλος. Επειδή η μεταβολή το διανύσματος μετατόπισης $d\mathbf{r}$ σε στοιχειώδες χρονικό διάστημα dt είναι εφαπτόμενη στην κυκλική τροχιά, το $\boldsymbol{\omega} \times d\mathbf{r}/dt$ δείχνει προς το κέντρο κατά μήκος της ακτίνας· συνεπώς η επιτάχυνση είναι κεντρομόλος. Επίσης καθώς



το ω και dr/dt είναι κάθετα μεταξύ τους ($\varphi = 90^\circ$), το μέτρο της επιτάχυνσης απλοποιείται σε $|\omega| |dr/dt|$: το πρώτο είναι απλώς ω , ενώ το δεύτερο είναι dl/dt στο όριο $dt \rightarrow 0$. Αντικαθιστώντας $l = r\theta$ και χρησιμοποιώντας $d\theta/dt = \omega$, βρίσκουμε ότι:

$$a = \omega r \frac{d\theta}{dt} = \omega^2 r = \frac{v^2}{r} \quad (1.26)$$

όπου αντικαταστήσαμε $\omega = v/r$ από την Εξ. (1.24) για να καταλήξουμε στο δεξί μέλος.

Για μια απλή εφαρμογή της Εξ. (1.26) ας εκτιμήσουμε την μάζα της γής M_E . Αν εφαρμόσουμε τον δεύτερο νόμο κινήσεως του Νεύτωνα επί της σελήνης, έχουμε:

$$\frac{GM_E M_m}{R^2} = M_m \omega^2 R$$

όπου η δύναμη του αριστερού μέλους προέρχεται από την Εξ. (1.14), με M_E την μάζα της σελήνης και R την απόστασή της από τη Γή ($\approx 400\,000$ km), και η επιτάχυνση στο δεξί μέλος από τη σχέση (1.26). Απαλείφοντας την M_m θέτοντας $\omega = 2\pi/T$, όπου T είναι ο χρόνος περιφοράς της σελήνης γύρω από τη Γη (περίπου ένας μήνας), βρίσκουμε:

$$M_E = \frac{4\pi R^3}{GT^2} \approx 6 \times 10^{24} \text{ kg}$$

με την παγκόσμια σταθερά έλξεως $G = 6.672 \times 10^{-11} \text{ Nm}^2 \text{ kg}^{-2}$ και με R και T σε μέτρα και δευτερόλεπτα αντίστοιχα.

1.7.3 Περιστροφή άκαμπτου σώματος

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε ένα στερεό αντικείμενο με σταθερό άξονα να το διαπερνά: πώς μπορούμε να το κάνουμε να περιστραφεί; Βεβαίως ασκώντας μια δύναμη περιστροφής! Με ορολογία απλής δυνάμεως, F , δίνουμε μια ώθηση στο σώμα σε απόσταση από τον άξονα: αν συμβολίσουμε με r αυτή την απόσταση, τότε το διάνυσμα της περιστρέφουσας δύναμης ή της ροπής Γ ορίζεται ως:

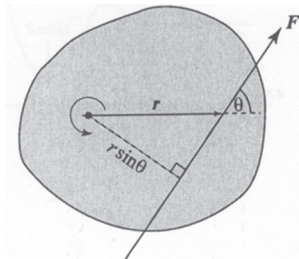
$$\Gamma = r \times F \quad (1.27)$$

Αυτό είναι λογικό διότι το σώμα περιστρέφεται ταχύτερα καθώς αυξάνεται το μέγεθος της F ή καθώς αυξάνεται η απόσταση της ευθείας της δυνάμεως από τον άξονα περιστροφής: ειδικότερα, δεν επάγεται καμμία περιστροφή αν ωθούμε μέσω του άξονα. Η ροπή μετριέται σε newton metres (Nm).

Όταν προσπαθούμε να στρέψουμε κάτι, όπως την στρόφιγγα της βρύσης, το κάνουμε πιέζοντας σε αντίθετες κατευθύνσεις στις άκρες της λαβής. Αν το μέγεθος των αντιπαράλληλων δυνάμεων είναι το ίδιο, F , και η απόσταση μεταξύ τους d , τότε η συνισταμένη ροπή αυτού του ζεύγους δυνάμεων (όπως είναι γνωστή) είναι $F d$ (Nm). Αυτό εξάγεται εύκολα από την αθροιστική ιδιότητα των διανυσμάτων, όπου

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 = r_1 \times F_1 + r_2 \times F_2$$

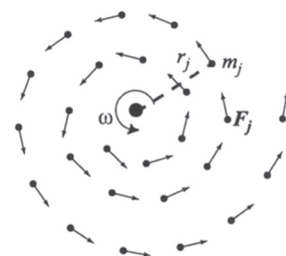
Μπορούμε να αναπαριστούμε ένα στερεό σώμα ως ένα σύνολο πολλών μικρών σωματίων και να εφαρμόζουμε τον δεύτερο νόμο του Νεύτωνα σε κάθε ένα από αυτά. Αν το $j^{\text{στό}}$ έχει μάζα m_j , και περιστρέφεται περί τον άξονα με γω-



νιακή ταχύτητα ω (ίδια για καθετί στο στερεό σώμα) σε ακτινική απόσταση r_j , τότε έχουμε:

$$F_j = m_j \frac{d\omega}{dt} r_j$$

όπου F_j είναι η εφαπτομενική συνιστώσα της εξωτερικής δύναμης στο $j^{\text{στό}}$ σωματίο και χρησιμοποιήσαμε την σχετική επιτάχυνση ως $r_j d\omega/dt$ από την παράγραφο 1.7.2· ο τελευταίος όρος, που δίνει την επιτρόχια επιτάχυνση, είχε αγνοηθεί νωρίτερα όταν εξετάζαμε την ομοιόμορφη κυκλική κίνηση ($\omega = \text{σταθερή}$), ενώ τώρα μηδενίζεται η συνεισφορά του $\omega dr_j/dt$ (r_j είναι σταθερό). Πολλαπλασιάζοντας την παραπάνω έκφραση με r_j και αθροίζοντας για όλα τα σωματία, βρίσκουμε ότι η ολική ροπή δίνεται από:



$$\Gamma = \sum_j \Gamma_j = \sum_j r_j F_j = \frac{d\omega}{dt} \sum_j m_j r_j^2$$

Αν και χρησιμοποιήσαμε εξαιρετικά απλό συλλογισμό για να καταλήξουμε σε αυτή τη σχέση, μας επιτρέπει να διατυπώσουμε ένα πιο γενικό διανυσματικό αποτέλεσμα:

$$\Gamma = I \frac{d\omega}{dt} \tag{1.28}$$

όπου το μονόμετρο μέγεθος I ονομάζεται *ροπή αδρανείας* και ορίζεται από:

$$I = \sum_j m_j r_j^2 = \iiint_{\text{σωμα}} \rho(x, y, z) (x^2 + y^2) dx dy dz \tag{1.29}$$

όπου ο άξονας περιστροφής κείται κατά μήκος του άξονα z και περνά από την αρχή των αξόνων $(0,0,0)$ και ρ είναι η πυκνότητα του στερεού σώματος (kg m^{-3}) ως συνάρτηση της θέσεως. Καθώς η ρ είναι συνήθως σταθερή και το στερεό έχει συχνά υψηλή συμμετρία, το τριπλό ολοκλήρωμα της Εξ. (1.29) μπορεί να αναχθεί σε πιο οικεία μονοδιάστατη σχέση (ως συνάρτηση της ακτινικής απόστασης r).

Όπως προκύπτει από την Εξ. (1.28), υπάρχει αναλογία μεταξύ των σχέσεων γραμμικής και κυκλικής κίνησης: η δύναμη αντικαθίσταται από τη ροπή, η μάζα από την ροπή αδρανείας και η γραμμική από την γωνιακή ταχύτητα. Έτσι, η Εξ. (1.28) είναι το περιστροφικό ανάλογο του δεύτερου νόμου του Νεύτωνα. Παρομοίως, η *στροφορμή* L , η οποία ορίζεται ως η ροπή της γραμμικής ορμής $r_j \times (m_j v_j)$ για το σωματίο j , προκύπτει ότι είναι ίση με $I\omega$.

$$L = \sum_j m_j r_j \times (\omega \times r_j) = I\omega \tag{1.30}$$

Όπως και στη γραμμική περίπτωση της παραγράφου 1.4, η ολική στροφορμή ενός συστήματος διατηρείται, εφόσον δεν ασκείται καμιά εξωτερική ροπή. Αυτό εκμεταλλεύονται οι παγοδρόμοι οι οποίοι αλλάζουν την ταχύτητα περιστροφής τους εκτεινόμενοι ή ορθούμενοι για να μεταβάλουν την ροπή αδρανείας τους. Άλλο ενδιαφέρον παράδειγμα αποτελούν η περιστρεφόμενη γη και η σελήνη: η γη επιβραδύνεται και χάνει στροφορμή λόγω της «τριβής» της παλίρροιας γεγονός που αντισταθμίζεται από την σταδιακή αύξηση της απόστασης των δύο σωμάτων.

Συνεχίζοντας τις αναλογίες, η κινητική ενέργεια λόγω περιστροφής $\sum m_j v_j^2 / 2$ αποδεικνύεται ότι είναι:

$$a \times (b \times c) = (a \cdot c)b - (a \cdot b)c$$

και $a \cdot b = 0$ αν $a \perp b$

$$KE_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I} \quad (1.31)$$

όπου $\omega^2 = \omega \cdot \omega$ και $L^2 = \mathbf{L} \cdot \mathbf{L} = I^2 \omega^2$. Η ολική κινητική ενέργεια σώματος συνεπώς δίνεται από το άθροισμα των Εξ. (1.17) και (1.31):

$$KE = KE_{lin} + KE_{rot} = \frac{1}{2} Mv^2 + \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (1.32)$$

Η σχέση για το έργο ζεύγους δυνάμεων θυμίζει το αντίστοιχο γινόμενο «δύναμη \times απόσταση» της παραγράφου 1.5.1· συγκεκριμένα «ροπή \times γωνία περιστροφής».

Άσκηση 1.3 Με δεδομένο ότι το μήκος δεσμού του H_2 είναι 75 pm, υπολογίστε την ροπή αδρανείας του. Αν η μέση κινητική ενέργεια του H_2 σε $T = 300$ K είναι kT , όπου k είναι η σταθερά Boltzmann, προσδιορίστε την μέση στροφορμή του μορίου.

Τέλος, ας επισημάνουμε ότι η Εξ. (1.32) μας θυμίζει ότι η γενική κίνηση ενός εκτενούς σώματος είναι η συνισταμένη γραμμικών και περιστροφικών δυνάμεων. Επομένως η συνθήκη ισορροπίας (στατική) είναι ότι η ολική δύναμη και η ολική ροπή πρέπει να είναι μηδέν. Ένα χρήσιμο θεώρημα αναφέρει ότι μια περίπλοκη συμπεριφορά, όπου μπορεί να αλλάζει συνεχώς ο άξονας περιστροφής, μπορεί να αναλυθεί σε σημειακή κίνηση του κέντρου μάζας $\bar{\mathbf{r}}$, όπου

$$\bar{\mathbf{r}} = \frac{\sum m_j \mathbf{r}_j}{\sum m_j} = \frac{\iiint (x, y, z) \rho(x, y, z) dx dy dz}{\iiint \rho(x, y, z) dx dy dz} \quad (1.33)$$

και περιστροφή γύρω από αυτό.

1.8 Περιορισμοί της κλασικής μηχανικής

Έχουμε καλύψει πλέον τα περισσότερα από τα κύρια κεφάλαια της κλασικής μηχανικής όπως αναπτύχθηκαν από τον Νεύτωνα. Εναλλακτικές, αλλά ισοδύναμες εκφράσεις προτάθηκαν αργότερα από τους Lagrange (Λαγκράντζ) και Hamilton (Χάμιλτον)· αν και αυτές αποτελούν πολύ χρήσιμες αναδιατυπώσεις καθεαυτές, ειδικά σε πιο θεωρητικό επίπεδο, ας στραφούμε εν συντομία στους περιορισμούς της κλασικής μηχανικής.

1.8.1 Σχετικιστική μηχανική

Αν δυο τραίνα σταθμεύουν δίπλα-δίπλα και ένα ετοιμάζεται να αναχωρήσει, οι επιβάτες καμιά φορά δυσκολεύονται να καταλάβουν ποιο κινείται πριν διακρίνουν την (ακίνητη) αποβάθρα ή το περιβάλλον· είναι ένα από τα απλούστερα παραδείγματα αυτού που ονομάζουμε «σχετική κίνηση». Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, ο Albert Einstein αναρωτιόταν πώς θα φαινόταν το τι συμβαίνει στον κόσμο μας σε δυο παρατηρητές οι οποίοι κινούνται ο ένας ως προς τον άλλο· ο ένας θα μπορούσε να στέκεται στην αποβάθρα, ας πούμε, και ο άλλος παρατηρητής να είναι επιβάτης στην υπερταχεία. Ξεκίνησε με την ειδική, και μάλλον απλούστερη περίπτωση όπου έχουμε σταθερή ταχύτητα· από αυτό προέκυψε ο όρος *ειδική σχετικότητα*.

Σύμφωνα με την κλασική μηχανική, η απάντηση δίνεται από τον *μετασχηματισμό του Γαλιλαίου*. Αν ένα αντικείμενο κινείται με ταχύτητα, u παράλληλα προς τις (ευθύγραμμες) σιδηροτροχιές, όπως φαίνεται από ένα στάσιμο παρατηρητή, τότε ο επιβάτης του τραίνου που ταξιδεύει με ταχύτητα v θα έβλεπε κάτι να χάνεται με ταχύτητα $v-u$ ή $v+u$ ανάλογα με το αν κινούνται προς ίδια ή αντίθετη κατεύθυνση αντίστοιχα. Αυτό είναι προφανές και συμφωνεί με την καθη-

μερινή εμπειρία. Ατυχώς η κοινά αποδεκτή άποψη δεν συμφωνεί με πειραματικά αποτελέσματα αν η σχετική κίνηση πλησιάζει την ταχύτητα του φωτός $c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$. Για παράδειγμα, η ταχύτητα του φωτός μετρημένη από στάσιμη πηγή στο εργαστήριο είναι ακριβώς ίση αν η πηγή είναι ηλεκτρόνιο το οποίο μας πλησιάζει σχεδόν με ταχύτητα c καθώς διαγράφει κυκλική τροχιά μέσα σε σύγχροντρο· σύμφωνα με τον μετασχηματισμό του Γαλιλαίου θα έπρεπε να μετρήσουμε $\approx 2c$ στην δεύτερη περίπτωση!

Για να δημιουργήσει την γενίκευση του μετασχηματισμού του Γαλιλαίου ο οποίος θα ίσχυε και για σχετικιστικές ταχύτητες, $v \rightarrow c$, ο Einstein διατύπωσε δυο βασικές υποθέσεις (ή αξιώματα): (i) οι νόμοι της φυσικής εμφανίζονται ίδιοι σε όλους τους παρατηρητές οι οποίοι κινούνται με σταθερή ταχύτητα (δηλαδή κανένα πείραμα δεν μπορεί να διακρίνει απόλυτη κίνηση): (ii) η ταχύτητα του φωτός στο κενό είναι πάντα η ίδια (δηλαδή c). Αυτό οδηγεί στη χρήση του μετασχηματισμού Lorentz (Λόρεντζ), ο οποίος λέει ότι ένα γεγονός το οποίο παρατηρείται σε θέση (x, y, z) και χρόνο t στο εργαστήριο θα βρεθεί σε θέση (x', y', z') και χρόνο t' σε σύστημα αναφοράς το οποίο έχει σχετική ταχύτητα v κατά μήκος του άξονα x , όπου οι δύο συντεταγμένες συνδέονται με τις σχέσεις

$$x' = \gamma (x - vt), \quad t' = \gamma (t - vx/c^2), \quad y' = y \quad \text{και} \quad z' = z \quad (1.34)$$

και $\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$ είναι ο παράγοντας Lorentz. Σε καθημερινές ταχύτητες $v \ll c$ και $\gamma \rightarrow 1$, οπότε ο μετασχηματισμός Lorentz μεταπίπτει στον μετασχηματισμό του Γαλιλαίου ($x' = x - vt$ και $t' = t$) και η κλασική μηχανική είναι κατάλληλη. Καθώς η v πλησιάζει την ταχύτητα του φωτός, $v \rightarrow c$, $\gamma \gg 1$ και η σχετικιστική επίδραση γίνεται πιο σημαντική.

Εκτός από τον μετασχηματισμό συντεταγμένων οι συνέπειες της ειδικής σχετικότητας μπορούν να διατυπωθούν με πιο φυσικούς όρους. Παρατηρείται συρρίκνωση του μήκους κατά μήκος της κινήσεως: ράβδος μήκους l_0 μετρείται ίση με l_0/γ από παρατηρητή που κινείται με σχετική ταχύτητα v . Αντιθέτως, ο χρόνος επιμηκύνεται από t_0 σε ακίνητο σύστημα αναφοράς σε $t_0\gamma$ σε κινούμενο. Αυτά τα συμπεράσματα προκύπτουν από την Εξ. (1.34), όπως και οι μετασχηματισμοί της ταχύτητας

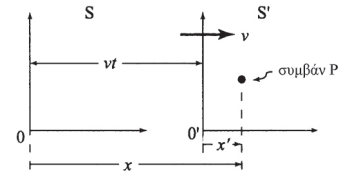
$$u'_x = \frac{u_x - v}{1 - u_x v/c^2}, \quad u'_y = \frac{u_y - v}{1 - u_y v/c^2}, \quad u'_z = \frac{u_z - v}{1 - u_z v/c^2} \quad (1.35)$$

όπου $u_x = dx/dt$, $u_y = dy/dt$ και ούτω καθεξής, όμως είναι λιγότερο προφανές ότι και η μάζα αυξάνεται σύμφωνα με τη σχέση $m = m_0\gamma$. Πάντως η αντικατάσταση της σταθερής μάζας ηρεμίας m_0 από την αντίστοιχη σχετικιστική m μας επιτρέπει να διατηρήσουμε τη μορφή των σχέσεων της κλασικής κινήσεως. Έτσι η ορμή $\mathbf{p} = m \mathbf{u} = m_0 \gamma \mathbf{u}$ και ο γενικευμένος δεύτερος νόμος του Νεύτωνα γίνεται:

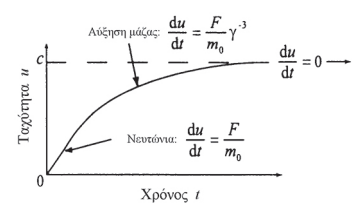
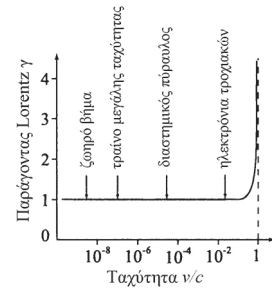
$$\mathbf{F} = \frac{d}{dt} (m\mathbf{u}) = \frac{d}{dt} (m_0\gamma\mathbf{u}) \quad (1.36)$$

Αν το αντικείμενο δέχεται σταθερή ώθηση, τότε αποδεικνύεται ότι αρχικά θα επιταχύνεται ομοιόμορφα σύμφωνα με την κλασική μηχανική· όμως καθώς πλησιάζει την ταχύτητα του φωτός γίνεται βαρύτερο αντί ταχύτερο.

Ο Einstein μπόρεσε να εξαγάγει τη σχέση μεταξύ μάζας και ενέργειας, όπου η ολική ενέργεια E σχετιζόμενη με σωματίο σχετικιστικής μάζας m είναι $E = mc^2 = m_0 \gamma^2 c^2$. Δοθέντος ότι το σωματίο σε ηρεμία έχει $E = m_0 c^2$, η κινητική ενέργεια



Τα δύο συστήματα συντεταγμένων τα οποία χρησιμοποιούνται στον μετασχηματισμό Lorentz.



Άσκηση 1.4 Ο μέσος χρόνος ζωής ενός μιονίου σε ακινησία είναι 2.2 μs. Αν ο χρόνος ζωής τους μετρείται στο εργαστήριο 7.9 μs, υπολογίστε την ταχύτητα και την κινητική ενέργεια των μιονίων. Η μάζα του μιονίου είναι 207 φορές η μάζα του ηλεκτρονίου.

δίνεται από τη σχέση $KE = (m - m_0) c^2 = (\gamma - 1) m_0 c^2$ στο κλασικό όριο με $v \ll c$ ή $\gamma \rightarrow 1$, ανάγεται στην γνωστή μορφή $m v^2/2$. Μπορεί ναδειχθεί περαιτέρω ότι η διατήρηση ορμής και ενέργειας είναι ισοδύναμη με τη διατήρηση της σχετικιστικής μάζας· πράγματι μπορούν να συνδυαστούν σε μια αμετάβλητη ποσότητα:

$$E^2/c^2 - p^2 = m_0^2 c^2 \quad (1.37)$$

όπου $p^2 = \mathbf{p} \cdot \mathbf{p}$, το οποίο έχει την ίδια τιμή σε όλα τα συστήματα αναφοράς διότι το δεξί μέρος είναι σταθερά.

Η γενική θεωρία της σχετικότητας, η οποία χαλαρώνει τις ειδικές συνθήκες για ομοιόμορφη κίνηση, είναι πέραν των επιδιώξεων του παρόντος κειμένου. Ας πούμε απλώς ότι παρέχει μια θεωρία της βαρύτητας βασισμένη στην αρχή της ισοδυναμίας σύμφωνα με την οποία οι δυνάμεις της βαρύτητας δεν διακρίνονται από δυνάμεις λόγω επιταχυνόμενων συστημάτων αναφοράς· και πάλι οδηγεί συνήθως σε ασήμαντες αποκλίσεις από την νευτώνια βαρύτητα, αλλά σε σημαντικές διαφορές υπό ακραίες συνθήκες πυκνότητας μάζας (όπως κοντά σε άστρο που κατέρρευσε ή σε μαύρη τρύπα).

1.8.2 Κβαντική μηχανική

Εκτός από τις περιοχές με ταχύτητες σαν του φωτός και τη γειτονία υπερβαρέων μαζών η κλασική μηχανική φαίνεται να είναι ακατάλληλη στην κατανόηση φαινομένων ατομικής κλίμακας. Αυτό μας φέρνει στον κόσμο της κβαντικής μηχανικής, ένα θέμα το οποίο θα εξετάσουμε σε βάθος στο Κεφάλαιο 3.

2 ΚΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΔΟΝΗΣΕΙΣ

2.1 Εισαγωγή

Πίνακας 2.1 Οι σταθερές δυνάμεως μερικών διατομικών μορίων

Μόριο	$k / \text{N m}^{-1}$
H ₂	510
HCl	478
N ₂	2243
O ₂	1142
CO	1857

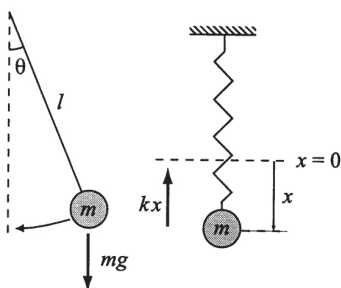
Μια από τις πιο κοινές μορφές μηχανικής συμπεριφοράς είναι η περιοδική κίνηση· δηλαδή μια ενέργεια που επαναλαμβάνεται σε τακτικά διαστήματα. Αυτό περιλαμβάνει την αιώρηση ενός εκκρεμούς και τους ρυθμισμούς μιας λίμνης για παράδειγμα, καθώς και τους τρόπους δονήσεως των μορίων και τις κυματικές ιδιότητες της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η καλύτερη αναπαράσταση των ταλαντούμενων χαρακτηριστικών δίνεται από την απλή αρμονική κίνηση (ΑΑΚ), η οποία χρησιμοποιείται συχνά ως εξιδανικευμένο πρότυπο για να αναλυθούν πραγματικά φαινόμενα.

2.2 Απλή αρμονική κίνηση

Στην παράγραφο 1.6 παρατηρήσαμε ότι ένα σώμα σε ευσταθή ισορροπία επιστρέφει προς τη θέση ισορροπίας αν σπρωχθεί από αυτήν. Αν η ένταση της υποκείμενης δυνάμεως επαναφοράς, F , είναι ανάλογη της απομακρύνσεως από την ισορροπία, x , τότε η προκύπτουσα κίνηση λέγεται απλή αρμονική. Μαθηματικά, αυτό ορίζεται από

$$F = -kx \quad (2.1)$$

όπου k είναι μια (θετική) σταθερά με μονάδες N m^{-1} και η F θεωρείται μονόμετρο μέγεθος για απλότητα υποθέτοντας ότι έχει μη μηδενική συνιστώσα κατά μήκος του x .



Ένα στοιχειώδες παράδειγμα της Εξ. (2.1) δίνεται με ένα ελατήριο το οποίο ακολουθεί τον νόμο του Hooke, τον οποίο συναντήσαμε στην παράγραφο 1.5.2, με k την σταθερά του ελατηρίου. Ένα εκκρεμές με μικρή ώθηση επίσης ικανοποιεί την Εξ. (2.1), διότι η εφαπτομενική δύναμη επαναφοράς σε απόκλιση θ (ακτίνια) από την κατακόρυφο ισούται με την αντίστοιχη συνιστώσα του βάρους του σώματος:

$$F = -m g \theta \tag{2.2}$$

όπου κάναμε χρήση της σχέσης $\sin\theta \approx \theta$ για $\theta \ll 1$.

2.2.1 Ελεύθερες ταλαντώσεις

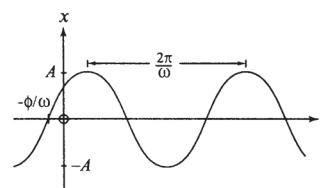
Χρησιμοποιώντας τον δεύτερο νόμο κίνησης του Νεύτωνα η Εξ. (2.1) γράφεται ως μια ισοδύναμη διαφορική εξίσωση

$$\frac{d^2 x}{d t^2} = -\frac{k}{m} x \tag{2.3}$$

η οποία έχει τη λύση

$$x = A \sin(\omega t + \varphi) \tag{2.4}$$

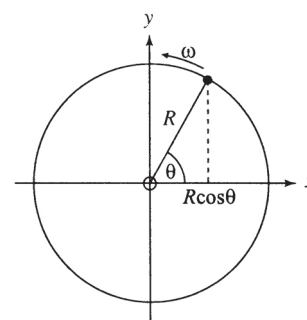
όπου $\omega^2 = k/m$. A και φ είναι σταθερές οι οποίες προσδιορίζονται από τις οριακές συνθήκες, όπως είναι οι τιμές των x και dx/dt σε $t = 0$. Η πρώτη και η δεύτερη παράγωγος του x , dx/dt και d^2x/dt^2 , δίνουν την ταχύτητα και την επιτάχυνση του σώματος. Η περιοδικότητα της ΑΑΚ εντοπίζεται στον ημιτονοειδή όρο, ο οποίος επαναλαμβάνεται κάθε $2\pi/\omega$ δευτερόλεπτα (όταν η ω είναι σε rad s^{-1}). Η μέγιστη απομάκρυνση από την ισορροπία είναι $x = \pm A$, όπου το A αναφέρεται ως το πλάτος της ταλάντωσης. Οποιαδήποτε χρονική μετατόπιση στην Εξ. (2.4) ως προς την $x = A \sin(\omega t)$, όπου το x αυξάνεται καθώς περνά από την αρχή των μεταβλητών ($x = 0, t = 0$), ενσωματώνεται στην σταθερά φάσης φ με $x = A \sin(\omega t + \varphi)$. Η σύγκριση ημιτόνων και συνημιτόνων δείχνει ότι αυτή μπορεί να γραφεί και ως $x = A \cos(\omega t + \Phi)$ όπου $\Phi = \varphi - \pi/2$.



Η έννοια της περιόδου, $2\pi/\omega$, ή κυκλική συχνότητα ω (rad s^{-1}), θυμίζει την κυκλική κίνηση την οποία είδαμε στην παράγραφο 1.7.2. Πραγματικά, οι εξισώσεις της ΑΑΚ συναντώνται όταν η ομοιόμορφη κυκλική τροχιά ενός σώματος προβάλεται στο άξονα των x . Ξεκινώντας για παράδειγμα από την $x = R \cos\theta$, μπορεί να αποδειχθεί εύκολα ότι:

$$\frac{d^2 x}{d t^2} = -\omega^2 x \tag{2.5}$$

χρησιμοποιώντας τις $d^2\theta/dt^2 = \omega$ και $d\theta/dt^2 = d\omega/dt = 0$. Αυτό μας λέει αμέσως ότι ο σταθερός παράγοντας στην Εξ. (2.3), k/m , ισούται με το τετράγωνο της κυκλικής συχνότητας. Στην περίπτωση του εκκρεμούς με μήκος l , η επιτρόχια επιτάχυνση δίνεται από την $l d^2\theta/dt^2$. αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί από την παράγραφο 1.7.2 ως η συνιστώσα $d\omega/dr \times r$ του dv/dt , αλλά απαιτεί προσεκτική σκέψη. Ο δεύτερος νόμος του Νεύτωνα και η Εξ. (2.2) οδηγούν στην



$$\frac{d^2 \theta}{d t^2} = -\frac{g}{l} \theta \tag{2.6}$$

με $\omega^2 = g/l$ και είναι ανεξάρτητη από τη μάζα του βαριδίου.

Η εικόνα σωματίου το οποίο κινείται σε κύκλο θυμίζει τον γεωμετρικό τόπο ενός μιγαδικού αριθμού σε διάγραμμα Argand του οποίου το μέτρο είναι σταθερό, αλλά το όρισμα αυξάνεται σταθερά. Συγκεκριμένα, αν

$$Z = Ae^{i(\omega t + \phi)} \quad (2.7)$$

όπου $i^2 = -1$, τότε το πραγματικό μέρος του Z , $\text{Re}(Z)$, και το φανταστικό μέρος, $\text{Im}(Z)$, παράγουν ΑΑΚ, διότι είναι οι συνιστώσες x και y ενός διδιάστατου διαγράμματος (με $z = x + iy$) αντίστοιχα. Αυτό βασίζεται στην σημαντική σχέση ότι

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i \sin\theta \quad (2.8)$$

Κατά βάση, ο μιγαδικός αριθμός Z στην Εξ. (2.7) ικανοποιεί την διαφορική εξίσωση για ΑΑΚ: $d^2Z/dt^2 = -\omega^2Z$.

Αν και η δημιουργία του φανταστικού αριθμού i φαίνεται συχνά ως τεχνητή εκ πρώτης, η προκύπτουσα άλγεβρα των μιγαδικών αριθμών καταλήγει να παρέχει ένα ισχυρό μαθηματικό εργαλείο για προχωρημένη επιστημονική ανάλυση. Μπορούμε να δούμε την αξία της ακόμη και στη διαδικασία επίλυσης της διαφορικής εξίσωσης δευτέρας τάξεως

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2x = 0$$

η οποία είναι ίδια με την Εξ. (2.5), με δοκιμαστική λύση της μορφής $x = ae^{pt}$ όπου a και p είναι σταθερές. Η αντίστοιχη βοηθητική εξίσωση είναι τότε $p^2 + \omega^2 = 0$ ή $p = \pm i\omega$, με γενική λύση

$$x = \alpha e^{i\omega t} + \beta e^{-i\omega t}$$

όπου α και β πρέπει να προσδιοριστούν από τις οριακές συνθήκες. Χρησιμοποιώντας την Εξ. (2.8) και την συζυγή της, $e^{-i\theta} = \cos\theta - i\sin\theta$, το x μπορεί να γραφεί ως

$$x = C \cos(\omega t) + D \sin(\omega t)$$

όπου οι σταθερές C και D συνδέονται με τα α και β . Η ισοδυναμία αυτής και της Εξ. (2.4) επιβεβαιώνεται με ανάπτυξη αθροίσματος τόξων του $\sin(\omega t + \phi)$ η οποία δίνει $\sin(\omega t)\cos(\phi) + \cos(\omega t)\sin(\phi)$, ούτως ώστε $C = A\sin\phi$ και $D = A\cos\phi$. Αξίζει να αναπτύξουμε την Εξ. (2.7) ως:

$$Z = Be^{i\omega t} \quad (2.9)$$

όπου $B = Ae^{i\phi}$ είναι «μιγαδικό εύρος» · το μέγεθος των ταλαντώσεων είναι τότε $|B|$, με φάση $\arg(B)$ και κυκλική συχνότητα ω .

2.2.2 Ταλαντώσεις με απόσβεση

Οι ταλαντώσεις που εκφράζονται από τις Εξ. (2.4) ή (2.9) εκτελούνται επ' άπειρον μετά την εκκίνησή τους. Αυτό γίνεται κατανοητό φυσικά από το γεγονός ότι δεν υπάρχει μηχανισμός απώλειας της ενέργειας στο σύστημα και επιβεβαιώνεται αλγεβρικά αποδεικνύοντας ότι η ολική ενέργεια ($KE + \Delta E$) διατηρείται:

$$\frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} kx^2 = \frac{A^2}{2} \left[\omega^2 m \cos^2(\omega t + \phi) + k \sin^2(\omega t + \phi) \right] = \frac{1}{2} A^2 \omega^2 m$$

δοθέντος ότι $\omega^2 = k/m$ και $\sin^2\theta + \sin^2\theta = 1$. Όσο χρόνο η ενέργεια συνεχώς εναλλάσσεται μεταξύ κινητικής και δυναμικής ενέργειας το άθροισμά τους είναι ανεξάρτητο του χρόνου.

Το πλάτος των ταλαντώσεων σε ένα πραγματικό σύστημα σαν το εκκρεμές ελαττώνεται και αυτό μπορεί να περιγραφεί εισάγοντας ένα όρο κατανάλωσης της ενέργειας ανάλογο με την ταχύτητα, dx/dt , στην Εξ. (2,5):

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2x - 2q \frac{dx}{dt} \tag{2.10}$$

όπου τοποθετήθηκε ο συντελεστής 2 για να απλοποιηθεί η ακόλουθη επεξεργασία και $q > 0$. Μπορούμε να φανταστούμε ότι η Εξ. (2.10) παριστάνει ένα «σώμα σε ελατήριο» τοποθετημένο μέσα σε ένα δοχείο με σιρόπι (ή άλλο παχύρευστο υγρό). Με δοκιμαστική λύση της μορφής $x = ae^{pt}$, η βοηθητική εξίσωση γίνεται τώρα $p^2 + 2qp + \omega^2 = 0$ και έχει τις μιγαδικές λύσεις $p = -q \pm (q^2 - \omega^2)^{1/2}$. Έτσι η γενική λύση είναι:

$$x = e^{-qt} \left[\alpha e^{+i\sqrt{q^2 - \omega^2}t} + \beta e^{-i\sqrt{q^2 - \omega^2}t} \right] \tag{2.11}$$

Αν $q = 0$, ώστε να απλοποιηθεί η Εξ. (2.10) στην (2.5), τότε η Εξ. (2.11) δίνει την ελεύθερη ΑΑΚ της παραγράφου 2.2.1: $x = \alpha e^{i\omega t} + \beta e^{-i\omega t} = A \sin(\omega t + \varphi)$. Αν $0 < q < \omega$, παίρνουμε ΑΑΚ με απόσβεση: $x = [\alpha e^{i\omega t} + \beta e^{-i\omega t}] e^{-qt} = A e^{-qt} \sin(\omega_0 t + \varphi)$, όπου $\omega_0^2 = \omega^2 - q^2$. Δηλαδή, η ταλάντωση έχει κυκλική συχνότητα $(\omega^2 - q^2)^{1/2}$, αλλά ένα εύρος το οποίο φθίνει εκθετικά με τον χρόνο. Αν το σιρόπι είναι τόσο παχύρευστο ώστε $q > \omega$, τότε υπάρχει μόνο απόσβεση και καθόλου ταλαντώσεις: $x = \alpha e^{-(q+\omega_0)t} + \beta e^{-(q-\omega_0)t}$ όπου $q_0 = (q^2 - \omega^2)^{1/2} < q$. Τέλος, η ειδική περίπτωση όπου $q = \omega$ δίνει κρίσιμη απόσβεση και ενδιαφέρει τους κατασκευαστές μηχανισμών απόσβεσης κρούσεων: $x = (\alpha + \beta) e^{-qt}$, έτσι ώστε να υπάρχει ταχεία απόσβεση προς το $x = 0$.

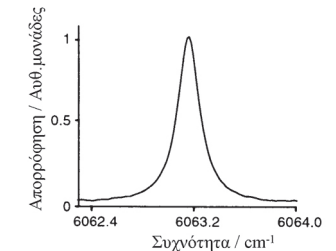
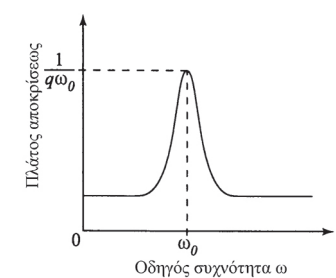
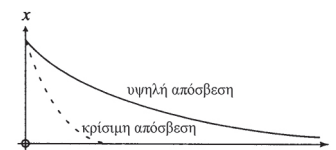
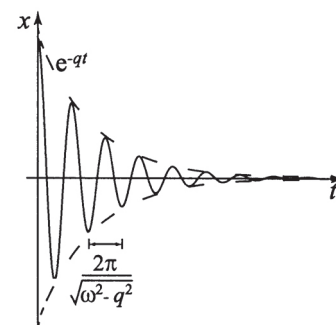
2.2.3 Εξαναγκασμένες ταλαντώσεις

Για να ξεπεραστεί η απώλεια εύρους λόγω τριβής και αντίστασης του αέρα καθώς σπρώχνουμε ένα παιδί που κάνει κούνια, δίνουμε περιοδικές ωθήσεις. Αυτό αποτελεί καθημερινό παράδειγμα αυτού που ονομάζεται *εξαναγκασμένη ΑΑΚ*. Αντί να τραβούμε προς τα κάτω την μάζα η οποία κρέμεται από το ταβάνι με ένα ελατήριο και να την αφήσουμε να κινηθεί ελεύθερα, το σημείο αναρτήσεως ταλαντώνεται με συγκεκριμένη συχνότητα ω . Πώς αντιδρά το σύστημα;

Λοιπόν, αν ω_0 είναι η ιδιοσυχνότητα του συστήματος μάζα και ελατήριο ($\omega_0 = (k/m)^{1/2}$), και υπόκειται στη δράση μιας αποσβεστικής δύναμης που ορίζεται με q , τότε η εξίσωση κινήσεως χαρακτηρίζεται από μια μη ομογενή διαφορική εξίσωση.

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2q \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \sin(\omega t) \tag{2.12}$$

Αυτή έχει την ίδια βοηθητική εξίσωση όπως η εξίσωση (2.10) και οδηγεί σε μια φθίνουσα συμπληρωματική συνάρτηση της Εξ. (2.11). Το συγκεκριμένο ολοκλήρωμα μπορεί να προσδιορισθεί δοκιμάζοντας $x = C \cos(\omega t) + D \sin(\omega t)$ στην Εξ. (2.12), όπου C και D είναι σταθερές. Οι ενδιάμεσες πράξεις απλουστεύονται αν χρησιμοποιήσουμε τον εναλλακτικό τρόπο επεξεργασίας με μιγαδικούς αριθμούς και δοκιμάσουμε $Z = B e^{i\omega t}$ ως λύση της $d^2Z/dt^2 + 2q dZ/dt + \omega_0^2 Z = e^{i\omega t}$. αυτό δίνει



Μία απλή γραμμή περιστροφής-δονήσεως στο υπέρτονο φάσμα υπερέθρου του CO.

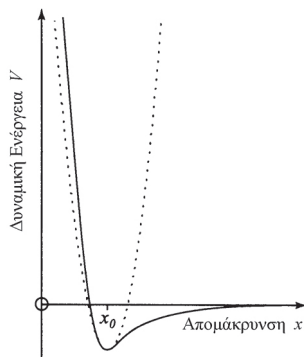
$$B = (\omega_0^2 - \omega^2 + iq\omega)^{-1}$$

Σύμφωνα με την σύντομη συζήτηση περί μιγαδικού πλάτους στο τέλος της παραγράφου 2.2.1, το μέγεθος της συνισταμένης εξαναγκασμένης ταλαντώσεως με συχνότητα ω είναι:

$$|B| = \sqrt{BB^*} = \left((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 q^2 \right)^{-1/2} \quad (2.13)$$

όπου B^* είναι μιγαδικός συζυγής του B . Έτσι το $|B|$ έχει την μέγιστη τιμή όταν $\omega = \omega_0$, ίση με $1/(q\omega_0)$, και μειώνεται καθώς αυξάνεται η διαφορά $\omega_0^2 - \omega^2$. Η αύξηση της αποκρίσεως καθώς η οδηγούσα συχνότητα πλησιάζει την ιδιοσυχνότητα ονομάζεται *συντονισμός*, και παίζει σημαντικό ρόλο στην επιστήμη. Συνδέεται με τον τρόπο που συντονίζονται στους σταθμούς τα ραδιόφωνα και οι τηλεοράσεις και μας δίνει την δυνατότητα να καταλάβουμε την φυσική αιτία των γραμμών απορροφήσεως στο υπέρυθρο φάσμα ενός μορίου, κ. ο. κ.

2.3 Συζευγμένοι ταλαντωτές και κανονικοί τρόποι ταλαντώσεως



Ένα δυναμικό Lennard-Jones (συνεχής) και ένα αρμονικό (διακεκομμένη)

Οι τρόποι δονήσεως των μορίων γίνονται κατανοητοί αν θεωρήσουμε ότι συμπεριφέρονται ως ένα σύνολο σημειακών μαζών ενωμένων με ελατήρια. Μαθηματικώς, αυτό ισοδυναμεί με την μελέτη ενός συνόλου συζευγμένων απλών αρμονικών ταλαντωτών. Είναι ένα λογικό πρότυπο αν τα πλάτη των ταλαντώσεων είναι μικρά διότι η ανάπτυξη σε *σειρά Taylor* δεύτερου βαθμού της δυναμικής ενέργειας (ανάλογη του x^2 ή παραβολική) γύρω από τη θέση ισορροπίας θα είναι καλή προσέγγιση σε ένα φρέαρ δυναμικής ενέργειας τύπου *Lennard-Jones* (Λένναρντ-Τζόουνς) ($x^{-12} - x^{-6}$) γύρω από το ελάχιστο· για μεγάλα πλάτη, γίνονται σημαντικές οι αναρμονικότητες, οι οποίες εμποδίζουν τα άτομα να επικαλύπτονται και επιτρέπουν την διάσπαση των δεσμών.

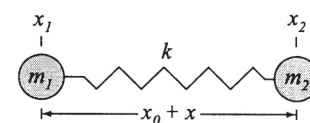
2.3.1 Διατομικά μόρια και ανηγμένη μάζα

Στην παράγραφο 2.2, εξετάσαμε την περίπτωση μιας μάζας που κρέμεται από ελατήριο στερεωμένο στο ταβάνι ως ένα από τα απλούστερα παραδείγματα απλού αρμονικού ταλαντωτή. Ο αντίστοιχος, πλέον στοιχειώδης απλός αρμονικός ταλαντωτής στην Χημεία είναι ένα διατομικό μόριο. Θα εξετάσουμε την περίπτωση συναρτήσεως δύο μαζών, m_1 και m_2 , οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ένα ελατήριο που έχει ακαμψία k κατά τον νόμο του Hooke.

Δοθέντος ότι ενδιαφερόμαστε μόνο για την ταλάντωση του μορίου και όχι για την συνολική μεταφορική κίνηση ή την περιστροφή, ας ορίσουμε την απόσταση των ατόμων ως $x_0 + X$, όπου x_0 παριστάνει την ισορροπία και X την απομάκρυνση από αυτήν. Τότε, εφαρμόζοντας τον δεύτερο νόμο κινήσεως του Νεύτωνα για τις μάζες m_1 και m_2 αντίστοιχα, με συντεταγμένες, x_1 και x_2 , προκύπτει:

$$kX = m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} \quad (2.14a)$$

$$-kX = m_2 \frac{d^2x_2}{dt^2} \quad (2.14\beta)$$



Αφαιρώντας την Εξ. (2.14α) από την (2.14β) και χρησιμοποιώντας τη σχέση $x_2 - x_1 = x_0 + X$ έτσι ώστε $d^2x_2/dt^2 - d^2x_1/dt^2 = d^2X/dt^2$, προκύπτει η εξίσωση της ΑΑΚ για την διατάραξη X :

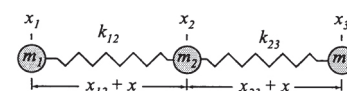
$$\frac{d^2X}{dt^2} = -\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)kX \quad (2.15)$$

Πράγματι, αυτή είναι όμοια με την προγενέστερη περίπτωση της Εξ. (2.3) εκτός από το ότι η αρχικά μία μάζα έχει αντικατασταθεί από την $\mu = m_1m_2/(m_1+m_2)$. Αν οι δυο μάζες είναι ίσες, τότε η μ είναι ίση με το μισό καθεμιάς. Όταν ένα άτομο είναι πολύ ελαφρότερο από το άλλο, η μ λαβαίνει την τιμή του ασήμαντου συστατικού· αυτό είναι κατανοητό θεωρώντας ότι το βαρύ συστατικό λειτουργεί ως ακλόνητη βάση και το ελαφρότερο εκτελεί ΑΑΚ. Εξαιτίας της σχέσεως της μ με τα m_1 και m_2 , η μ ονομάζεται *ανηγμένη μάζα*.

Άσκηση 2.1 Το υπέρυθρο φάσμα του $^{75}\text{Br}^{19}\text{F}$ αποτελείται από μία έντονη γραμμή στα 380 cm^{-1} . Υπολογίστε την σταθερά δυνάμεως του $^{75}\text{Br}^{19}\text{F}$.

2.3.2 Γραμμικό τριατομικό μόριο

Ένα λίγο πιο ενδιαφέρον παράδειγμα είναι οι δονήσεις εκτάσεως ενός γραμμικού τριατομικού μορίου. Συμβολίζουμε τις τρεις μάζες m_1 , m_2 και m_3 με συντεταγμένες x_1 , x_2 και x_3 , τις σταθερές των ελατηρίων k_{12} , k_{23} και τις αποστάσεις ισορροπίας x_{12} και x_{23} . Όπως προηγουμένως, είναι χρήσιμο να ορίσουμε $x_2 - x_1 = x_{12} + X$ και $x_3 - x_2 = x_{23} + Y$ έτσι ώστε τα X και Y να παριστάνουν τις επιμηκύνσεις των ελατηρίων. Εφαρμόζοντας τον δεύτερο νόμο κινήσεως του Νεύτωνα για m_1 , m_2 και m_3 αντίστοιχα έχουμε:



$$k_{12}X = m_1 \frac{d^2x_1}{dt^2} \quad (2.16\alpha)$$

$$k_{23}Y - k_{12}X = m_2 \frac{d^2x_2}{dt^2} \quad (2.16\beta)$$

$$-k_{23}Y = m_3 \frac{d^2x_3}{dt^2} \quad (2.16\gamma)$$

Αυτές οι σχέσεις μπορούν να συνδυαστούν σε δύο για τις δεύτερες παραγωγούς των X και Y αφαιρώντας την Εξ. (2.16β) από την (2.16α) και την Εξ. (2.16γ) από την (2.16β)

$$\frac{k_{23}Y}{m_2} - k_{12}X \frac{(m_1 + m_2)}{m_1m_2} = \frac{d^2X}{dt^2} \quad (2.17\alpha)$$

$$\frac{k_{12}Y}{m_2} - k_{23}X \frac{(m_2 + m_3)}{m_2m_3} = \frac{d^2Y}{dt^2} \quad (2.17\beta)$$

Προσεκτική παρατήρηση των Εξ. (2.17α) και (2.17β) δείχνει ότι υπάρχουν δύο γραμμικοί συνδυασμοί των X και Y , $\alpha X + \beta Y$ όπου α και β είναι σταθερές που ικανοποιούν την:

$$\frac{d^2}{dt^2}(\alpha X + \beta Y) = -\omega^2(\alpha X + \beta Y) \quad (2.18)$$

ώστε οι σύνθετοι τρόποι που χαρακτηρίζονται από $\alpha X + \beta Y$ να εκτελούν ΑΑΚ με συχνότητα ω .

Αντί να επιλύσουμε την Εξ. (2.18) ως προς α , β και ω , με βάση τις Εξ. (2.17) για τρεις αυθαίρετες μάζες και δύο διαφορετικά ελατήρια, ας απλοποιήσουμε την ανάλυση περιορίζόμενοι στην ειδική περίπτωση όπου $m_1 = m_3 = m$ και $k_{12} = k_{23} = k$: αυτό μας περιορίζει σε μόρια όπως $O=C=O$, ενώ εξαιρεί π.χ. το HCN . Αν ορίσουμε $m_2 = M$, οι Εξ. (2.17) μετατρέπονται στις:

$$\frac{k}{M}(Y - X) - k \frac{X}{m} = \frac{d^2 X}{dt^2} \quad (2.19\alpha)$$

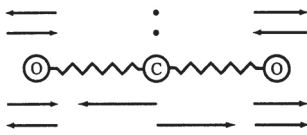
$$-\frac{k}{M}(Y - X) - k \frac{Y}{m} = \frac{d^2 Y}{dt^2} \quad (2.19\beta)$$

Η πρόσθεση και η αφαίρεση κατά μέλη των Εξ. (2.19α) και (2.19β) οδηγεί στις:

$$\frac{d^2}{dt^2}(X + Y) = -\frac{k}{m}(X + Y) \quad (2.20\alpha)$$

$$\frac{d^2}{dt^2}(X - Y) = -\left(\frac{1}{m} + \frac{2}{M}\right)k(X - Y) \quad (2.20\beta)$$

Επομένως έχουμε δύο αναλυτικές εκφράσεις του τύπου της Εξ. (2.18), με $\alpha = \pm\beta$.



Ο πρώτος τρόπος δονήσεως είναι πιο κατανοητός: $X + Y = x_3 - x_1 - (x_{12} + x_{23})$ ή αλλιώς η διατάραξη της απόστασης των δύο ίσων μαζών ταλαντώνεται με περίοδο ΑΑΚ ίση με $2\pi(m/k)^{1/2}$. Με άλλα λόγια, το κεντρικό άτομο παραμένει ακίνητο (ως προς τα άλλα δύο) ως ακλόνητη βάση, ενώ τα περιφερειακά άτομα δονούνται με την αναμενόμενη συχνότητα $(k/m)^{1/2}$, όπου και τα δύο είτε πλησιάζουν είτε απομακρύνονται μεταξύ τους την ίδια στιγμή. Η δεύτερη λύση χρειάζεται περισσότερη σκέψη: $X - Y = 2x_2 - x_3 - x_1 - (x_{12} - x_{23})$ ή η διαφορά των διαταράξεων εκατέρωθεν της κεντρικής μάζας ταλαντώνεται με περίοδο ΑΑΚ ίση με $2\pi(mM/(2m+M)k)^{1/2}$. Δηλαδή, τα περιφερειακά άτομα δονούνται κινούμενα ταυτόχρονα προς την ίδια κατεύθυνση και αντίθετα από το μεσαίο άτομο.

2.3.3 Ανάλυση κανονικών τρόπων δονήσεων

Αφού επεξεργαστήκαμε λεπτομερώς δύο από τα απλούστερα παραδείγματα μοριακών δονήσεων, ας σκιαγραφήσουμε την διαδικασία ανάλυσης της γενικής περιπτώσεως. Αν υπάρχουν N άτομα σε ένα μόριο που εξετάζουμε, το πρώτο πράγμα είναι να ετοιμάσουμε τον κατάλογο με όλες τις συντεταγμένες, $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$, οι οποίες παριστάνουν τις αποκλίσεις από την ισορροπία. Τότε η εφαρμογή του δεύτερου νόμου κινήσεως του Νεύτωνα για κάθε άτομο παρέχει N συζευγμένες (διανυσματικές) διαφορικές εξισώσεις: αυτές μπορούν να γραφούν συνοπτικά με συμβολισμό πινάκων και διανυσμάτων:

$$\mathbf{M}\mathbf{X} = \frac{d^2 \mathbf{X}}{dt^2} \quad (2.21)$$

όπου \mathbf{M} είναι ένας τετραγωνικός πίνακας του οποίου τα στοιχεία περιέχουν μάζες και σταθερές ελατηρίων, ενώ \mathbf{X} είναι ένα διάνυσμα, ή πίνακας μιας στήλης,

των διαταραχών των ατομικών συντεταγμένων. Αφού αναζητούμε λύσεις για ταλαντώσεις ΑΑΚ, είναι σκόπιμο να δοκιμάσουμε λύση της μορφής $\mathbf{X} = \mathbf{X}_0 e^{i\omega t}$ όπου το \mathbf{X}_0 είναι ανεξάρτητο του χρόνου t . Αυτή οδηγεί στην εξίσωση ιδιοτιμής:

$$\mathbf{M}\mathbf{X}_0 = -\omega^2\mathbf{X}_0 \tag{2.22}$$

όπου το μονόμετρο ω^2 και το διάνυσμα \mathbf{X}_0 που την ικανοποιούν είναι η ιδιοτιμή και το *ιδιοδιάνυσμα* του \mathbf{M} αντίστοιχα. Πράγματι, αφού κάθε ατομική διατάραξη απαιτεί τρεις συντεταγμένες, η Εξ. (2.22) έχει $3N$ λύσεις: ένα σύνολο αρμονικών συχνοτήτων οι οποίες μπορούν να προσδιορισθούν αναζητώντας τις λύσεις του πολυωνύμου που δίνεται από την *χαρακτηριστική εξίσωση*

$$\det(\mathbf{M} + \omega^2\mathbf{I}) = 0 \tag{2.23}$$

όπου \mathbf{I} είναι η ταυτότητα ή μοναδιαίος πίνακας ίδιας τάξεως με τον \mathbf{M} ($3N \times 3N$), και \det σημαίνει *ορίζουσα*. Αντικατάσταση κάθε τιμής ω_j , με $j = 1, 2, 3, \dots, 3N$, στην Εξ. (2.22) αποφέρει τα αντίστοιχα ιδιοδιανύσματα $(\mathbf{X}_0)_j$.

Στην συλλογιστική των μοριακών δονήσεων, οι λύσεις της Εξ. (2.22) είναι γνωστές ως *κανονικοί τρόποι δονήσεως*. Τα $(\mathbf{X}_0)_j$, τα οποία είναι διαφορετικοί γραμμικοί συνδυασμοί των αρχικών διανυσμάτων μετατοπίσεως $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$, παριστάνουν ένα σύστημα συντεταγμένων στο οποίο οι εξισώσεις κινήσεως είναι αποσυζευγμένες: καθεμιά ικανοποιεί την δική της εξίσωση ΑΑΚ, με την δική της συχνότητα. Δεν γίνεται καμμία ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ των κανονικών τρόπων δονήσεως με την πάροδο του χρόνου, με αποτέλεσμα η ολική να είναι το άθροισμα κάθε μέρους.

Ως ένα απλό, αλλά συγκεκριμένο παράδειγμα της γενικής μεθόδου ας ξαναδούμε την περίπτωση του διατομικού μορίου της παραγράφου 2.3.1. Αν ορίσουμε x_1 και x_2 ως τις μετατοπίσεις των m_1 και m_2 από την ισορροπία κατά μήκος του δεσμού, σύγκριση των Εξ. (2.14) και (2.21) δείχνει ότι ο σχετικός πίνακας 4×4 είναι:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} -k/m_1 & k/m_1 \\ k/m_2 & -k/m_2 \end{pmatrix}$$

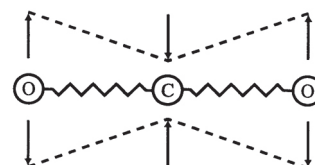
Από την Εξ. (2.23), επομένως, οι κανονικοί τρόποι δονήσεως δίνονται από:

$$\det \begin{pmatrix} \omega^2 - k/m_1 & k/m_1 \\ k/m_2 & \omega^2 - k/m_2 \end{pmatrix} = \left(\omega^2 - \frac{k}{m_1}\right) \left(\omega^2 - \frac{k}{m_2}\right) - \frac{k^2}{m_1 m_2} = 0$$

Αυτό απλοποιείται σε $\omega^2[\omega^2 - k(1/m_1 + 1/m_2)] = 0$, ώστε $\omega = 0$ ή $\omega = (k/\mu)^{1/2}$ όπου $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$. Συνεπώς, με την βοήθεια της Εξ. (2.22), ξαναβρίσκουμε το αποτέλεσμα της ανηγμένης μάζας μ για την κίνηση $(x_1, x_2) \propto (1, -m_1/m_2)$. Όμως προηγουμένως δεν είχαμε την λύση $\omega = 0$! Αυτό συμβαίνει διότι είναι συνδυασμένη με την μεταφορική κίνηση, καθώς ο τρόπος $(x_1, x_2) \propto (1, 1)$, τον οποίο εξαιρέσαμε ωρύτερα ως μη ενδιαφέροντα κατά την διαμόρφωση του προβλήματος.

Πρέπει να επισημάνουμε ότι εξετάζοντας μόνο μετατοπίσεις κατά μήκος των δεσμών, x_1 και x_2 , η ανάλυση περιορίστηκε στις δονήσεις εκτάσεως. Αν είχαμε επιτρέψει διαταράξεις σε κάθετες διευθύνσεις, y_1, y_2, z_1 , και z_2 , θα υπήρχαν $3 \times 2 = 6$ λύσεις στην Εξ. (2.22) για το διατομικό μόριο. Όμως μόνο μια θα ήταν μη μηδενική, με τρεις από τις πέντε να αντιστοιχούν στην μεταφορική κίνηση κατά μήκος των αξόνων x, y και z : οι άλλες δύο περιγράφουν περιστροφές γύρω από τους άξονες y και z . Είναι όντως γενικό συμπέρασμα ότι ένα μόριο που αποτε-

Όταν $\omega^2 = 0$, η Εξ. (2.22) απλοποιείται στην $x_1 = x_2$.
Όταν $\omega^2 = k/\mu$, η Εξ. (2.22) γίνεται $x_1/m_2 = -x_2/m_1$.



λείται από N άτομα έχει $3N - 6$ τρόπους δονήσεως· αν είναι γραμμικό, ο αριθμός είναι $3N - 5$ (διότι η ροπή αδρανείας γύρω από τον μοριακό άξονα είναι πολύ μικρή). Για την περίπτωση του $O=C=O$, συνεπώς, θα υπάρχουν $3 \times 3 - 5 = 4$ τρόποι. Βρήκαμε μόνο δύο στην παράγραφο 2.3.2 διότι η επεξεργασία μας αποσκοπούσε αποκλειστικά στις δονήσεις εκτάσεως. Οι άλλες δύο είναι δονήσεις κάμψεως στις εγκάρσιες διευθύνσεις y και z · έχουν μικρότερη συχνότητα, που δηλώνει ότι η σταθερά δυνάμεως είναι μικρότερη για αυτούς τους τρόπους δονήσεως, δοθέντος ότι είναι ευκολότερο να παραμορφώσει κάμψεις ένα μόριο με κάμψη παρά με έκταση.

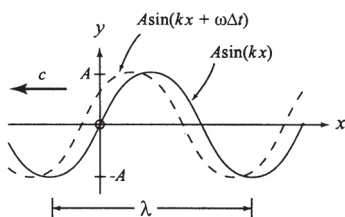
2.4 Κυματική κίνηση

Εκτός από την απλή αρμονική κίνηση, ένας άλλος τύπος περιοδικής κίνησης που συναντάται συχνά στην επιστήμη είναι η κυματική κίνηση· η τελευταία έχει πολλά κοινά με τα μαθηματικά της ΑΑΚ, αν και είναι λίγο πιο περίπλοκη λόγω του μεγάλου αριθμού εμπλεκόμενων μεταβλητών. Για το εκκρεμές, π.χ., η τάλαντωση περιγράφεται με την μετατόπιση της μάζας ως συνάρτησης του χρόνου· ένα κύμα σε μια χορδή, όμως, χαρακτηρίζεται ως διατάραξη π.χ. στην διεύθυνση y , η οποία προκαλείται στο σημείο x κατά μήκος της τη στιγμή t . Με άλλα λόγια, $x = x(t)$ για την ΑΑΚ, όπως στην Εξ. (2.4), ενώ $y = y(x,t)$ για ένα κύμα.

2.4.1 Η κυματική εξίσωση

Ακολουθώντας την παράγραφο 2.2.1, δεν είναι παράλογο να αναμένουμε ότι η λύση του «αρμονικού» κύματος θα είναι της μορφής:

$$y = A \sin(\omega t + Kx) \quad (2.24)$$



όπου ω είναι η κυκλική συχνότητα, όπως και πριν, και K μια σταθερά. Για καθορισμένη θέση κατά μήκος της χορδής, $y = A \sin(\omega t + \varphi)$ · δηλ. η χρονική διακύμανση είναι ημιτονοειδής με πλάτος A , συχνότητα ω και φάση φ . Παρομοίως για ορισμένη χρονική στιγμή t , $y = A \sin(Kx + t)$, οπότε μια φωτογραφία της χορδής θα έδειχνε μια ημιτονοειδή καμπύλη του y με το x . Η αντίστοιχη εικόνα ύστερα από λίγο χρόνο Δt θα είχε μορφή $y = A \sin(Kx + t + \omega \Delta t)$, η οποία είναι ταυτόσημη με την προηγούμενη εικόνα εκτός από μια μετακίνηση προς τα αριστερά κατά $\omega \Delta t / 2\pi$ του μήκους κύματος λ , εξαιτίας της αλλαγής στον συντελεστή της φάσεως. Μια ακολουθία από τέτοιες φωτογραφίες μπορεί να υποθεθεί ότι αποτελούν καρέ μιας κινηματογραφικής ταινίας, όπου φαίνεται ότι η Εξ. (2.24) παριστάνει μια ημιτονοειδή καμπύλη, $y = y A \sin(Kx)$, η οποία μετακινείται από τα δεξιά προς τα αριστερά· για αυτό τον λόγο ονομάζεται *τρέχον ή προοδεδόν κύμα*.

Το μήκος κύματος, λ , ορίζεται ως η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών ισοδύναμων σημείων πάνω στην καμπύλη· η απόσταση από τη μία κορυφή στην επόμενη ή μεταξύ διαδοχικών ελαχίστων, για παράδειγμα. Αυτό μεταφράζεται ως συνθήκη ότι $K\lambda = 2\pi$ radians, και δείχνει ότι το K είναι ανάλογο προς το αντίστροφο του λ .

$$K = 2\pi / \lambda \quad (2.25)$$

Το K είναι γνωστό ως *κυματαριθμός*, και συνήθως δίνεται σε cm^{-1} . Όπως στην παράγραφο 2.2.1, η παρατήρηση του χρονικού παράγοντα φάσεως,

Άσκηση 2.2 Υπολογίστε την συχνότητα δονήσεως του H_2 χρησιμοποιώντας την σταθερά δυνάμεως που δίνεται στον Πίνακα 2.1 και από αυτήν εκτιμήστε την περίοδο της δονήσεως.

$\omega T = 2\pi$ radians, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η περίοδος T είναι αντιστρόφως συνδεδεμένη με την συχνότητα:

$$T = 2\pi / \omega = 1 / f \tag{2.26}$$

όπου f είναι σε hertz αν ω είναι σε rad s^{-1} . Δοθέντος ότι T είναι ο χρόνος που απαιτείται για να διανύσει το κύμα ένα μήκος κύματος, η ταχύτητά του δίνεται από την:

$$c = \lambda / T = f\lambda = \omega / K \tag{2.27}$$

όπου χρησιμοποιήσαμε τις Εξ. (2.25) και (2.26).

Η αντίστοιχη της Εξ. (2.24), ένα κύμα που ταξιδεύει από αριστερά προς τα δεξιά, προκύπτει αφαιρώντας τους δύο παράγοντες στον ημιτονοειδή όρο

$$y = A \sin(\omega t - Kx) \tag{2.28}$$

ή $y = A \sin(Kx - \omega t)$. Και πάλι, όπως και στην ΑΑΚ, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε συμβολισμούς μιγαδικών αριθμών για να παραστήσουμε κύματα:

$$y = A e^{i(\omega t + Kx)} \quad \text{ή} \quad y = A e^{i(\omega x - Kx)}$$

όπου και το πραγματικό και το φανταστικό μέρος παράγουν τρέχοντα κύματα και το A μπορεί να είναι τώρα μιγαδικό. Το μέτρο $|A|$ δίνει το πλάτος και το όρισμα $\arg(A)$ τον παράγοντα φάσεως.

Η μερική διαφορική εξίσωση που περιγράφει την κυματική κίνηση μπορεί να εξαχθεί από τον δεύτερο νόμο κινήσεως του Νεύτωνα και λαβαίνει την μορφή

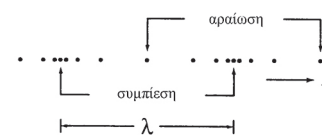
$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \tag{2.29}$$

όπου c είναι η ταχύτητα του κύματος. Μέχρι στιγμής θεωρούσαμε το y ως μετακίνηση μιας χορδής κάθετα προς το μήκος της x : έτσι το θεωρήσαμε *εγκάρσιο κύμα*. Για ηχητικά κύματα όμως το y παριστάνει την πίεση του αέρα ως συνάρτηση θέσεως και χρόνου: έτσι οι εναλλασσόμενες συμπίεσεις και αραιώσεις που αποτελούν το ηχητικό κύμα συνιστούν *ταλαντώσεις κατά μήκος της διεύθυνσεως της κίνησης* και πρόκειται για *παράδειγμα διαμήκους κύματος*.

Η ταχύτητα των κυμάτων καθορίζεται από την τετραγωνική ρίζα του λόγου ενός όρου ελαστικότητας, ο οποίος χαρακτηρίζει την δύναμη επαναφοράς, και ενός όρου όμοιου με μάζα. Συνεπώς, η ταχύτητα των εγκάρσιων κυμάτων σε τεταμένη χορδή με τάση q και μάζα ανά μονάδα μήκους μ είναι $c = (q/\mu)^{1/2}$. για διαμήκη κύματα κατά μήκος μαζών που ενώνονται με ελατήρια, $c = L(k/m)^{1/2}$ όπου L είναι η απόσταση μεταξύ των μαζών, k η σταθερά του ελατηρίου και m η τιμή κάθε μάζας: $c = (E/\rho)^{1/2}$ σε λεπτή συμπαγή ράβδο, όπου E είναι το *μέτρο του Young* και ρ η πυκνότητα, ενώ $c = (B/\rho)^{1/2}$ σε αέριο όπου B είναι *μέτρο του όγκου* (το οποίο συνήθως προσεγγίζεται από το p/γ όπου p είναι η πίεση και γ ο λόγος των κύριων θερμοχωρητικοτήτων C_p/C_v).

Αν και τα κύματα σε χορδή είναι τα απλούστερα για μελέτη, περιορίζονται σε μια μόνο διάσταση. Αυτός ο περιορισμός μπορεί να αφαιρεθεί γενικεύοντας την Εξ. (2.29) σε:

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \tag{2.30}$$

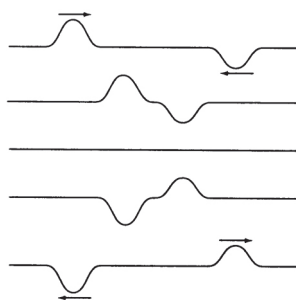


όπου ∇^2 είναι μια πολυδιάστατη εκδοχή του τελεστή δεύτερης παραγώγου $\partial^2/\partial x^2$, και ψ είναι η οντότητα η οποία κυμαίνεται ως συνάρτηση του διανύσματος θέσεως \mathbf{r} και του χρόνου: $\psi = \psi(\mathbf{r}, t)$. Σε δύο διαστάσεις που εφαρμόζεται για κυματισμούς σε λίμνη ή για δονήσεις τυμπάνου, για παράδειγμα, $\nabla^2 \psi = \partial^2 \psi / \partial x^2 + \partial^2 \psi / \partial y^2$ σε καρτεσιανές συντεταγμένες. Οι πολικές συντεταγμένες είναι πιο βολικές για προβλήματα με κυκλική συμμετρία, αλλά οι εκφράσεις του $\nabla^2 \psi$ είναι περιπλοκότερες. Η γενίκευση των λύσεων τρέχοντος κύματος είναι απλή κατά το ότι το Kx αντικαθίσταται από το εσωτερικό γινόμενο $\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}$ αναλυτικά, σε μιγαδική γραφή

$$\psi = A e^{i(\omega t + \mathbf{K} \cdot \mathbf{r})}$$

Ο κυματαριθμός τώρα λέγεται *κυματάνυσμα*, \mathbf{K} το πλάτος εξακολουθεί να συνδέεται με το λ μέσω της Εξ. (2.25) $|\mathbf{K}| = 2\pi/\lambda$, και η διεύθυνση δίνει τον προσανατολισμό της διαδόσεως του κύματος.

2.4.2 Η αρχή της επαλληλίας ή υπερθέσεως



Ένα πράγμα που διακρίνει την συμπεριφορά των κυμάτων από αυτήν σωματιδίων ή άκαμπτων σωμάτων είναι ο τρόπος με τον οποίο αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Τα σωματάρια αναπηδούν ή κολλούν μεταξύ τους όταν συγκρούονται, ενώ τα κύματα περνούν ανεμπόδιστα. Αν και εμφανίζονται ενδιαφέροντα φαινόμενα στον χώρο επικαλύψεως, τα χαρακτηριστικά των δυο κυμάτων μετά την αλληλεπίδραση είναι ίδια όπως πριν την προσέγγιση.

Μαθηματικώς, η συνισταμένη διατάραξη ψ εξαιτίας του συνδυασμού διαφόρων κυμάτων $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$, είναι απλώς το άθροισμά τους:

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \dots \quad (2.31)$$

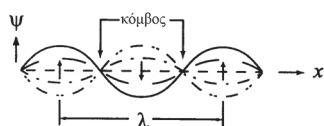
Το ευκολότερο είναι να σκεφθεί κανείς δύο, $\psi = \psi_1 + \psi_2$: όπου οι κορυφές και οι κοιλάδες του ψ_1 συναντώνται με αυτές του ψ_2 αντίστοιχα, γίνεται ενίσχυση λόγω *εποικοδομητικής συμβολής*: όπου υπάρχει αναντιστοιχία, έτσι ώστε τα ψηλά σημεία του ψ_1 επικαλύπτονται με τα χαμηλά του ψ_2 , υπάρχει μια τελική μείωση του πλάτους του κύματος λόγω *καταστροφικής συμβολής*.

Αφήνουμε την λεπτομερή συζήτηση για τα κυματικά φαινόμενα όπως ανάκλαση, διάθλαση και περίθλαση για το Κεφάλαιο 7 περί Οπτικής: το φως ή η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μπορεί να θεωρηθεί ως εγκάρσιο τρέχον κύμα από αμοιβαία κάθετα ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο. Ας επισημάνουμε όμως ότι η ενέργεια που μεταφέρεται από το κύμα είναι ανάλογη με το τετράγωνο του πλάτους, $|\psi|^2 = \psi \psi^*$ σε μιγαδική γραφή, και συνήθως προσδιορίζει τι μετρείται πειραματικά: για την περίπτωση με δύο συνιστώσες, αυτό είναι $|\psi_1 + \psi_2|^2$.

2.4.3 Στάσιμα κύματα

Ως ειδικό παράδειγμα της αρχής της υπερθέσεως ας εξετάσουμε τι συμβαίνει όταν συνδυάζονται δύο πανομοιότυπα τρέχοντα κύματα τα οποία διαδίδονται σε αντίθετες κατευθύνσεις. Σύμφωνα με τις Εξ. (2.24) και (2.31) έχουμε

$$\begin{aligned} \psi &= A [\sin(\omega t + Kx) + \sin(\omega t - Kx)] \\ &= 2A \sin(\omega t) \cos(Kx) \end{aligned} \quad (2.32)$$



όπου η απλοποίηση προκύπτει από την κατάλληλη τριγωνομετρική σχέση παραγοντοποίησης. Η αποσύζευξη των όρων του x και του t στην Εξ. (2.32) σημαίνει ότι όλα τα σημεία κατά μήκος της «χορδής» κινούνται πάνω-κάτω εν

φάσει, αλλά με διαφορετικά πλάτη. Συγκεκριμένα η ταλάντωση είναι μέγιστη όταν $Kx = n\pi$, όπου n ακέραιος, και μηδέν όταν $Kx = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi$ · χρησιμοποιώντας την Εξ. (2.25), αυτό μεταφράζεται σε *αντικόμβους* σε $x = n\lambda/2$ και *κόμβους* σε $x = (2n+1)\lambda/4$ αντίστοιχα. Μία ταινία στον χρόνο δείχνει ότι το σχήδιο των κυμάτων δεν μετακινείται προς τα αριστερά ή δεξιά· αυτό λέγεται *στάσιμο κύμα*, με μήκος κύματος το οποίο είναι διπλάσιο από την απόσταση μεταξύ διαδοχικών κόμβων ή αντικόμβων.

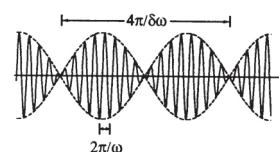
Αν και δημιουργήσαμε το στάσιμο κύμα με υπέρθεση δύο τρεχόντων κυμάτων, θα μπορούσαμε επίσης να φτάναμε εκεί κατευθείαν με επίλυση της Εξ. (2.29) λαμβάνοντας υπόψη τις οριακές συνθήκες ότι δεν επιτρέπεται μετακίνηση στα δύο άκρα: $y(0) = y(L) = 0$, π.χ. όπως σε μια χορδή βιολιού μήκους L σταθεροποιημένη και στα δύο άκρα, δίνοντας $\lambda = 2L/n$ για $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

2.4.4 Διακροτήματα

Όταν παίζονται ταυτόχρονα δύο νότες με συχνότητες που διαφέρουν λίγο, αλλά έχουν παρόμοια πλάτη, η ένταση αυξομειώνεται αργά και λέμε ότι ακούγονται διακροτήματα. Μπορούμε να αναλύσουμε την περίπτωση σχετικά εύκολα, αλλά χρησιμοποιώντας την Εξ. (2.27) είναι βολικότερο να γράψουμε $\omega t + Kx$ ως $\omega(t+x/c)$ · τότε έχουμε:

$$\begin{aligned}\psi &= A \sin \left[\omega \left(t + \frac{x}{c} \right) \right] + A \sin \left[(\omega + \delta\omega) \left(t + \frac{x}{c} \right) \right] \\ &= 2A \sin \left[\omega \left(t + \frac{x}{c} \right) \right] \cos \left[\frac{\delta\omega}{2} \left(t + \frac{x}{c} \right) \right]\end{aligned}$$

όπου υποθέσαμε ότι η διαφορά συχνότητας $\delta\omega \ll \omega$. Το γινόμενο στην Εξ. (2.33) παράγει το αρχικό κύμα με πλάτος διαμορφωμένο σε συχνότητα $\delta\omega/2$. Σε αυτή την αργά μεταβαλλόμενη περιβάλλουσα οφείλεται η προέλευση των διακροτημάτων.



3 ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

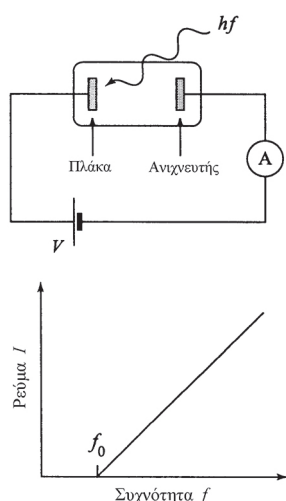
3.1 Εισαγωγή

Στην παράγραφο 1.8 εξετάσαμε τις θεωρίες της σχετικότητας του Einstein ως απαραίτητες εξελίξεις για να ξεπεραστούν ορισμένοι περιορισμοί της κλασικής μηχανικής που παρατηρήθηκαν κατά το τέλος του 19^{ου} αιώνα. Σε αυτό το κεφάλαιο θα ασχοληθούμε με μια άλλη σημαντική πτυχή της εξέλιξης της Φυσικής και της Χημείας: τη γέννηση της *κβαντικής θεωρίας* για την ικανοποιητική ερμηνεία φαινομένων σε ατομική κλίμακα.

3.2 Μερικά πρώτα περίεργα

3.2.1 Η φύση του φωτός

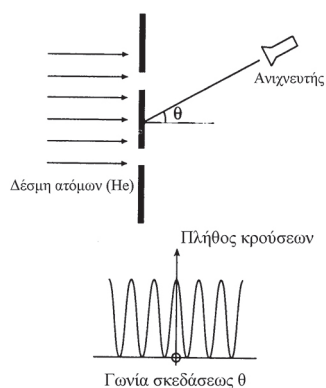
Η φύση του φωτός αποτέλεσε αιτία αντιπαράθεσων μεταξύ των επιστημόνων. Κατά τον 17^ο αιώνα για παράδειγμα, ο Hooke (Χουκ) υποστήριζε την κυματική θεωρία του Huygens (Χούχενς), ενώ ο Newton είχε την δική του *σωματιδιακή*



θεωρία η οποία εξέταζε το φως ως ένα συρμό μικροσκοπικών σωματιδίων κινούμενων με μεγάλη ταχύτητα σε ευθείες γραμμές. Ενώ και οι δύο θεωρίες μπορούσαν να ερμηνεύσουν φαινόμενα όπως η σκίαση, η ανάκλαση και η διάθλαση, η κυματική θεωρία έπασχε από το γεγονός ότι απαιτούσε συμβατικά την ύπαρξη του ασύλληπτου μέσου διαδόσεως που ονομαζόταν *αιθέρας*. Παρόλα αυτά το κυματικό πρότυπο κέρδιζε έδαφος καθώς ανακαλύπτονταν νέα φαινόμενα συμβολής, όπως η περίθλαση, διότι αυτά ερμηνεύονταν πιο εύκολα με κύματα παρά με σωματίδια. Το ζήτημα φάνηκε ότι διευθετήθηκε χάρη στα πειράματα του Foucault (Φουκώ) της δεκαετίας το 1860, όπου η ταχύτητα του φωτός στο νερό βρέθηκε μικρότερη απ' ό,τι στον αέρα, σε πλήρη αντίθεση με την σωματιδιακή θεωρία, και στην ανάπτυξη της ηλεκτρομαγνητικής θεωρίας κυμάτων ακτινοβολίας από τον Maxwell (Μάξουελ), η οποία απηλλάγη από την ανάγκη υπάρξεως του αιθέρα.

Όπως συμβαίνει συχνά στην επιστήμη όμως, μόλις φάνηκε ότι συμπληρώθηκαν όλα τα κομμάτια του αινίγματος, κάτι εντελώς αναπάντεχο εμφανίζεται που μας υποχρεώνει να αναθεωρήσουμε τις απόψεις μας. Μια σειρά από τέτοιες παρατηρήσεις έλαβαν χώρα στο τέλος του 19^{ου} και στις αρχές του 20^{ου} αιώνα. Μία από αυτές ήταν η ανακάλυψη από τον Hertz (Χερτζ) του *φωτοηλεκτρικού φαινομένου* το 1887, αν και έπρεπε να περιμένει την καθιέρωση των ηλεκτρονίων του J. J. Thomson (Τόμσον) και τον Einstein (Αϊνστάϊν) για να ερμηνευθεί. Π.χ. όταν πέφτει υπεριώδες φως από λάμπα ατμών υδραργύρου σε αρνητικά φορτισμένη μεταλλική επιφάνεια (π.χ. ψευδάργυρο), εκλύονται ηλεκτρόνια· ή τουλάχιστον μπορεί να παρατηρηθεί διέλευση ρεύματος μέσω κατάλληλου κυκλώματος. Διαπιστώθηκε έτσι ότι: α) το φωτορεύμα είναι ανάλογο της έντασης του προσπίπτοντος φωτός, β) τα φωτοηλεκτρόνια εκπέμπονται με εύρος κινητικών ενεργειών όπου το μέγιστο αυξάνεται με την συχνότητα, αλλά είναι ανεξάρτητο από την ένταση, γ) υπάρχει ένα ελάχιστο ή κατώφλι συχνοτήτων κάτω από το οποίο δεν εκπέμπονται καθόλου ηλεκτρόνια, δ) το φωτορεύμα αρχίζει μόλις φωτισθεί η μεταλλική επιφάνεια. Ενώ το πρώτο σημείο είναι αναμενόμενο από την κυματική θεωρία, η εξάρτηση των β) και γ) από την συχνότητα αντί την ένταση είναι σε διάσταση με αυτήν. Η τελική παρατήρηση είναι ακόμη πιο παράξενη διότι ένα κύμα το οποίο διαδίδεται πάνω στην πλάκα θα χρειαζόταν σημαντικό χρονικό διάστημα (ώρες αντί μικρό κλάσμα του δευτερολέπτου) πριν συσσωρευθεί επαρκής ενέργεια που να επιτρέψει να διαφύγουν ηλεκτρόνια από το μέταλλο. Όλα τείνουν να δείχνουν προς αλληλεπιδράσεις εντοπισμένων σωματιδίων, οπότε μάλλον η σωματιδιακή θεωρία δεν ήταν τελικά εντελώς νεκρή!

3.2.2 Η φύση της ύλης



Όμοια με το φως, η φύση της ύλης υπήρξε αντικείμενο υποθέσεων και μελέτης διαμέσου των αιώνων. Η φιλοσοφία της γης, του αέρα, της φωτιάς και του νερού ίσως ήταν η πιο δημοφιλής, αλλά και πολλοί εξέτασαν ένα ατομικό πρότυπο των βασικών άμτητων συστατικών του σύμπαντος· ένας από τους παλαιότερους υποστηρικτές ήταν ο Λεύκιππος, δάσκαλος του Δημοκρίτου, περί το 430 π.Χ. Ακόμη και μετά την τομή των ατόμων, τα παραγόμενα πρωτόνια και ηλεκτρόνια εξακολουθούν να θεωρούνται σωματιδιακής φύσεως: κινούνται σε ευθείες γραμμές, αλλά μπορούν να επιταχυνθούν από ηλεκτρικά ή μαγνητικά πεδία, να συγκρουστούν και να καταμετρηθούν. Ήταν μεγάλη έκπληξη όταν το 1927 οι Davidson και Germer ανακάλυψαν ότι τα ηλεκτρόνια μπορούν να υποστούν περίθλαση από κρυσταλλικό πλέγμα όπως οι ακτίνες χ. Επομένως, όχι μόνο τα κύματα μπορούν να συμπεριφερθούν ως σωματίδια, αλλά και τα σωματίδια μπορούν να λάβουν χαρακτηριστικά κυμάτων.

Η προηγούμενη παρατήρηση προκάλεσε περισσότερα πειράματα τα οποία επιβεβαίωσαν την παράξενη δυαδικότητα κύματος και σωματιδίου. Για παράδειγμα, αρκετοί γνωρίζουν το πείραμα περιθλάσεως από διπλή σχισμή του Young (Γιανγκ): όταν φως (ενός μήκους κύματος) διέρχεται από δύο κοντινές στενές σχισμές, εμφανίζονται σε απομακρυσμένη οθόνη σειρές από ομοιόμορφες φωτεινές και σκοτεινές ταινίες. Όταν μια δέσμη ατόμων ηλίου κατευθύνεται σε παρόμοια διάταξη δύο οπών, ο αριθμός των διερχόμενων ατόμων ποικίλει ανάλογα με την γωνία σκεδάσεως με τον ίδιο τρόπο. Επιπλέον, το αποτέλεσμα αυτό παρατηρείται ακόμη κι αν περνά μόλις ένα άτομο κάθε φορά· είναι σαν το μοναδικό άτομο να περνά και από τις δύο σχισμές ταυτόχρονα και να συμβάλλει με τον εαυτό του.

3.2.3 Η υπεριώδης καταστροφή

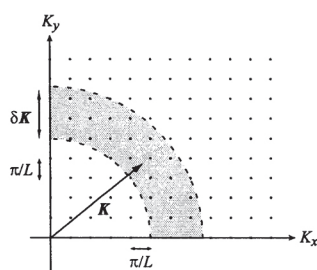
Όταν τα στερεά θερμαίνονται σε φούρνο (κάτω από το σημείο τήξεώς τους) φέγγουν με χρώμα χαρακτηριστικό της θερμοκρασίας T του υλικού και όχι της συστάσεώς του· πραγματικά, συχνά μιλάμε για πράγματα τα οποία είναι ερυθροπυρωμένα ή λευκοπυρωμένα. Η φωτεινή φύση του φαινομένου και η ενιαία συμπεριφορά με την θερμοκρασία το καθιστούν ενδιαφέρον αντικείμενο μελέτης.

Το 1879, ο Stefan (Στέφαν) ανακάλυψε ότι η ολική ενέργεια που εκπέμπεται από ένα αντικείμενο είναι ανάλογη του T^4 , όπου η θερμοκρασία είναι σε kelvin (K). Η μονάδα αυτή μας δίνει την λεγόμενη *απόλυτη θερμοκρασία*, η οποία διαφέρει από την κλίμακα Κελσίου με μια απλή μετάθεση κατά 273· δηλ. $T(K) = T(^{\circ}C) + 273$. Ο νόμος του Stefan (δηλ. η παρατήρησή του) ερμηνεύθηκε ακολούθως θεωρητικά από τον Boltzmann (Μπόλτσμαν) το 1884. Περίπου 10 χρόνια αργότερα ο Wien (Βιν) προέβλεψε ότι το μήκος κύματος λ_{\max} στο οποίο εκπέμπεται η περισσότερη ενέργεια ήταν αντιστρόφως ανάλογο της T · αυτό επιβεβαιώθηκε πειραματικά από τους Lummer και Pringsheim το 1899. Ενώ ο Boltzmann και ο Wien έκαναν πρόοδο στην κατανόηση της θερμικής εκπομπής βασιζόμενοι κυρίως στην θερμοδυναμική, απείχαν από τον στόχο να έχουν μια λεπτομερή εικόνα του φάσματος ενεργειών $E(\lambda, T)$ · με άλλα λόγια, πώς η εκπεμπόμενη ενέργεια κατανέμεται με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας στην εκάστοτε θερμοκρασία.

Με την πρόσφατη ανάπτυξη της θεωρίας των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων του Maxwell, η χρήση της φαινόταν ως σημαντικό συστατικό για την εμβάθυνση στην θερμική εκπομπή. Για την διευκόλυνση της αναλύσεως, καθιερώθηκε η έννοια ενός ιδανικού απορροφητή επονομαζόμενου μέλαν (μαύρο) σώμα· αυτό υποτίθεται ότι απορροφά όλη την προσπίπτουσα ακτινοβολία κάθε μήκους κύματος και γι' αυτό θα φαινόταν μαύρο. Με την «θεωρία των εναλλαγών» του Prénost που προτάθηκε το 1792 η ίδια οντότητα θα ήταν επίσης τέλειος εκπομπός που ακτινοβολεί ενέργεια σε όλα τα μήκη κύματος. Αυτό είναι απαραίτητο για να επιτευχθεί θερμική ισορροπία ή εξίσωση θερμοκρασιών μεταξύ ενός μικρού σώματος και του περιβάλλοντός του (ακόμη και στο κενό), διότι προϋποτίθεται ισορροπία μεταξύ της εκπεμπόμενης και της απορροφούμενης ακτινοβολίας. Μια καλή πρακτική προσέγγιση μέλανος σώματος επιτυγχάνεται με μια κενή κοιλότητα, με αδρά μαύρα εσωτερικά τοιχώματα και μια μικρή οπή: το μικρό άνοιγμα λειτουργεί ως μέλαν σώμα, δοθέντος ότι κάθε ακτινοβολία που περνά από αυτό έχει μικρή πιθανότητα να διαφύγει. Όταν θερμαίνεται το σώμα σε ομοιόμορφη θερμοκρασία, φερ' ειπείν, με θερμαντικό στοιχείο τυλιγμένο γύρω από αυτό, ακτινοβολία μέλανος σώματος διαφεύγει από την οπή· με αυτό το σκεπτικό λέγεται και *ακτινοβολία κοιλότητας*.

Υπάρχουν πολλοί τρόποι για να επεξεργασθεί κανείς το αναμενόμενο φάσμα ενεργειών $E(\lambda, T)$. Ο απλούστερος ίσως είναι να θεωρήσουμε ότι τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα ανακλώνται στο εσωτερικό ενός κύβου με μήκος ακμής L . Αν τα τοιχώματα θεωρηθούν αγωγία ή μεταλλικά, τότε η ηλεκτροστατική θεωρία προβλέπει ότι το πλάτος των κυμάτων πρέπει να είναι μηδέν στα τοιχώματα (διότι εξ ορισμού ένας αγωγός δεν μπορεί να έχει μέσα του ηλεκτρικό πεδίο). Η περίπτωση μοιάζει αυτή των ταλαντώσεων μιας χορδής βιολιού που αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.4.3· με άλλα λόγια, έχουμε στάσιμα κύματα στην κοιλότητα. Η σχετική συνθήκη εκεί ήταν $\lambda = 2L/n$, όπου $n = 1, 2, 3, 4, \dots$. Ακολουθώντας την Εξ. (2.30), η ανάλυση μπορεί να επεκταθεί στον τρισδιάστατο κύβο μας με χρήση κυματανύσματος

$$K = (K_x, K_y, K_z) = (n_x, n_y, n_z)\pi / L \quad (3.1)$$



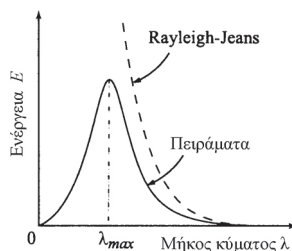
αντί του κυματάριθμου $K = |K| = 2\pi/\lambda$. Μια συγκεκριμένη δόνηση προσδιορίζεται από 3 θετικούς ακεραίους n_x, n_y, n_z .

Έχοντας θέσει ένα απλό πλαίσιο εργασίας για το πρόβλημα μπορούμε να προχωρήσουμε με τον υπολογισμό. Η ενέργεια η οποία θα εκπέμπεται μεταξύ των μηκών κύματος λ και $\lambda + \delta\lambda$, όπου $\delta\lambda$ είναι μια πολύ μικρή μεταβολή, θα είναι ίση με το γινόμενο του αριθμού των τρόπων κυματισμού στο διάστημα $\delta\lambda$ επί την μέση ενέργειά τους $\varepsilon(\lambda, T)$. Αν παραστήσουμε τους επιτρεπτούς τρόπους δονήσεως με τις θέσεις τους (K_x, K_y, K_z) σε ένα τρισδιάστατο διανυσματικό χώρο, τότε προκύπτει ένα κυβικό πλέγμα σημείων τα οποία απέχουν μεταξύ τους π/L κατά μήκος των αξόνων K . Το πλήθος των τρόπων δονήσεως μεταξύ K και $K + \delta K$, N_K , είναι απλώς ο όγκος ενός λεπτού φλοιού ακτίνας K και πάχους δK διαιρεμένος δια το μικρό στοιχείο όγκου $(\pi/L)^3$:

$$N_K \propto K^2 \delta K \quad (3.2)$$

διότι η επιφάνεια σφαίρας είναι $4\pi r^2$. Αυτός ο αριθμός μπορεί να μετατραπεί σε ισοδύναμο για μήκος κύματος, N_λ , με χρήση της σχέσεως $K = 2\pi/\lambda$ και του γεγονότος ότι $\delta K = -2\pi/\lambda^2 \delta\lambda$ από στοιχειώδη διαφορίση:

$$N_\lambda \propto \delta\lambda / \lambda^4 \quad (3.3)$$



Η υπεριώδης καταστροφή

Σύμφωνα με το Κεφάλαιο 2, η ενέργεια ενός κύματος ή δονήσεως είναι ανάλογη του τετραγώνου του πλάτους της ταλαντώσεως και ανεξάρτητη από το μήκος κύματος. Επομένως θα αναμέναμε η μέση ενέργεια ανά τρόπο δονήσεως να είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας: $\varepsilon(T)$. Όπως θα δειχθεί στην περίπτωση ενός ιδανικού αερίου στο επόμενο κεφάλαιο, η θεωρία της θερμοδυναμικής μας λέει ότι η ε είναι όντως ανάλογη της T . Άρα η πρόβλεψη για το φάσμα μέλανος σώματος βάσει της κλασικής φυσικής είναι:

$$E(K, T) \propto K^2 T \delta K \quad \text{ή} \quad E(\lambda, T) \propto T \delta\lambda / \lambda^4 \quad (3.4)$$

όπου πολλαπλασιάσαμε τις Εξ. (3.2) και (3.3) επί $\varepsilon \propto T$. Το αποτέλεσμα είναι γνωστό ως σχέση Rayleigh – Jeans και προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Ρέυλεϋ το 1900.

Με έλεγχο προκύπτει ότι υπάρχουν σοβαρά προβλήματα με την Εξ. (3.4) καθότι δεν αναπαράγει τα πειραματικά δεδομένα. Ουσιαστικά είναι μια φθίνουσα συνάρτηση του μήκους κύματος αντί να εμφανίζει μέγιστο στη θέση που προβλέπει ο νόμος του Wien. Ενώ υπάρχει συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα

για μεγάλα μήκη κύματος, η απόκλιση γίνεται εμφανέστερη για μικρότερα λ . Επειδή αυτά βρίσκονται στο υπεριώδες άκρο του ορατού φάσματος, δόθηκε το όνομα «υπεριώδης καταστροφή». Η εντυπωσιακή έκφραση δεν είναι άτοπη, διότι η Εξ. (3.4) προβλέπει ότι η ολική εκπεμπόμενη ενέργεια, όταν προστεθεί η συνεισφορά όλων των μηκών κύματος, είναι άπειρη:

$$E_{total}(T) = \int_0^{\infty} E(\lambda, T) d\lambda \propto T \int_0^{\infty} d\lambda / \lambda^4 \rightarrow \infty$$

Αν και το απογοητευτικό αποτέλεσμα προκάλεσε ερωτήματα ως προς την ορθότητα της θεωρίας των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων του Maxwell, και της θερμοδυναμικής ακόμη, οδήγησε τον Planck (Πλανκ) στην ανακάλυψη της κβαντικής θεωρίας.

3.3 Η κβαντική υπόθεση

3.3.1 Ο νόμος του Planck

Αντί να χρησιμοποιήσει την κλασική υπόθεση του Rayleigh ότι η ενέργεια των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία T του μέλανος σώματος, το 1901 ο Planck πρότεινε ότι περιορίζεται σε ακέραια πολλαπλάσια του hf :

$$\varepsilon = \varepsilon(n, f) = n h f \quad (3.5)$$

όπου $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, h είναι η σταθερά του Planck (6.626×10^{-34} J s) και f η συχνότητα. Όμως σύμφωνα με τον Boltzmann, η πιθανότητα να βρεθεί ένα θερμοδυναμικό σύστημα σε ισορροπία σε μια κατάσταση με ενέργεια ε δίνεται από την:

$$p(\varepsilon) = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (3.6)$$

όπου η $k = 1.38066 \times 10^{-23}$ J K⁻¹ είναι γνωστή ως σταθερά Boltzmann· αυτό μπορεί ακόμη και να εκληφθεί ως ο μικροσκοπικός ορισμός της θερμοκρασίας. Αγνοήσαμε τον παράγοντα Boltzmann στην παράγραφο 3.2.3 διότι όλα τα στάσιμα κύματα ήταν εξ ίσου πιθανά, με ίση ενέργεια ανάλογη της T . Χρησιμοποιώντας την Εξ. (3.6) για να υπολογίσουμε κανονικά την μέση ενέργεια ανά τρόπο δονήσεως, $\langle \varepsilon \rangle$, αναπαράγεται πάλι το αποτέλεσμα του Rayleigh:

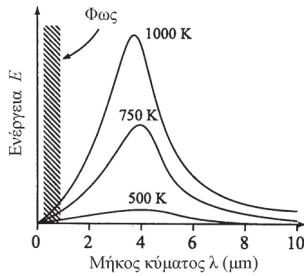
$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon p(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^{\infty} p(\varepsilon) d\varepsilon} = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon} = kT \quad (3.7)$$

όπου το τελικό αποτέλεσμα απαιτεί παραγοντική ολοκλήρωση στον αριθμητή.

Χρησιμοποιώντας την κβαντική υπόθεση του Planck της Εξ. (3.5), ότι η ενέργεια παρέχεται σε διακριτά πακέτα, η μέση ενέργεια ανά τρόπο δονήσεως δίνεται από τον λόγο των αθροισμάτων

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n p(\varepsilon_n)}{\sum_{n=0}^{\infty} p(\varepsilon_n)} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nhf \exp\left(-\frac{nhf}{kT}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nhf}{kT}\right)} = \frac{hf}{\exp\left(-\frac{hf}{kT}\right) - 1} \quad (3.8)$$

όπου η τελευταία απλοποίηση απαιτεί την χρήση του τύπου για το άθροισμα άπειρης γεωμετρικής σειράς και την παράγωγό της ως προς hf/kT . Πολλαπλασιάζοντας την Εξ. (3.8) με τον αντίστοιχο αριθμό στάσιμων κυμάτων με συχνότητες μεταξύ f και $f+df$, $N_f \propto f^2 df$ από την Εξ. (3.2) διότι ο κυματριθμός, είναι ανάλογος της f (από την παράγραφο 2.4.1), προκύπτει ο νόμος του Planck για φασματική εκπομπή μέλανος σώματος:



$$E(f, T) \propto \frac{f^3}{\exp\left(\frac{hf}{kT}\right) - 1} \delta f \quad \text{ή} \quad E(\lambda, T) \propto \frac{\delta \lambda}{\lambda^5 \left(\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1\right)} \quad (3.9)$$

Ο τύπος των Rayleigh – Jeans της Εξ. (3.4) μπορεί να θεωρηθεί ως οριακή περίπτωση της Εξ. (3.9) όταν $kT \gg hf$, διότι τότε το $\exp(hf/kT)$ προσεγγίζεται από την γραμμική σειρά Taylor $1 + hf/kT$ και η Εξ. (3.8) δίνει $\langle \varepsilon \rangle \approx kT$ όπως η Εξ. (3.7). Περιττεύει να πούμε ότι η Εξ. (3.9) είναι σε καλή συμφωνία με τις πειραματικές παρατηρήσεις· επίσης οδηγεί στους νόμους των Stefan και Wien.

3.3.2 Γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες

Όταν ένα σώμα θερμαίνεται, ανεβαίνει η θερμοκρασία του. Αυτό περιγράφεται ποσοτικά με την *γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα*, η οποία είναι το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για ανέβει η θερμοκρασία ενός γραμμομορίου του υλικού κατά 1 K. Εξετάζοντας τους διάφορους τρόπους με τους οποίους μπορεί να απορροφηθεί η παρεχόμενη ενέργεια σε μοριακό επίπεδο καταλήγουμε σε πρόβλεψη της θερμοχωρητικότητας. Ας κάνουμε τον υπολογισμό για μονοατομικά και διατομικά αέρια και για στερεά.

Σε ένα «ιδανικό αέριο» δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των απομονωμένων σωματιδίων. Έτσι ο μόνος μηχανισμός για εσωτερική ενέργεια σε ένα μονοατομικό αέριο είναι η ομοιόμορφη κίνηση των ατόμων σε τρισδιάστατο χώρο· με άλλα λόγια, κινητική ενέργεια $mv^2/2 = m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2$. Σύμφωνα με τον νόμο *ισοκατανομής της ενέργειας*, που τον συναντήσαμε εμμέσως μεταξύ των Εξ. (3.3) και (3.4) και στην Εξ. (3.7), η μέση ενέργεια κάθε βαθμού ελευθερίας σε ένα θερμοδυναμικό σύστημα σε ισορροπία σε θερμοκρασία T είναι $kT/2$. Η εσωτερική ενέργεια, U , ενός γραμμομορίου μονοατομικού αερίου είναι επομένως τρία επί $N_A kT/2$ όπου N_A είναι η σταθερά του Avogadro (6.02×10^{23})· δηλ. $U = 3RT/2$, όπου $R = N_A k = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ η σταθερά των αερίων. Παραγωγίζοντας την U ως προς T , θα περιμέναμε την γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα να είναι $dU/dT = 3R/2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Αυτή η τιμή διαπιστώνεται ότι συμφωνεί καλά με πειραματικές μετρήσεις.

Για ένα διατομικό αέριο υπάρχουν δύο τρόποι περιστροφής και ένας δονήσεως διαθέσιμοι για εσωτερική ενέργεια επιπλέον των τριών μεταφορικών. Περιστροφή γύρω από τον άξονα του μορίου που ίσως αφελώς να συμπεριλαμβάναμε δεν είναι διαθέσιμη διότι η αντίστοιχη ροπή αδρανείας είναι οριακά μικρή. Δοθέντος ότι η δονητική διέγερση αποτελεί μια διαρκή εναλλαγή κινητικής και δυναμικής ενέργειας, συνδέεται με δύο βαθμούς ελευθερίας. Έτσι η ολική

εσωτερική ενέργεια $U = (3+2+2)RT/2 = 7RT/2$ και η αναμενόμενη θερμοχωρητικότητα είναι $dU/dT = 7R/2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Αν και αποτελεί καλή προσέγγιση για υψηλές θερμοκρασίες, η απόκλιση είναι σημαντική προς χαμηλότερες τιμές σε χαμηλές T . Η ερμηνεία της ανωμαλίας βρίσκεται πάλι στην κβαντική υπόθεση του Planck, όπου οι επιτρεπτές τιμές ενέργειας περιστροφής και δονήσεως είναι διακριτές. Διαισθητικά μπορεί να καταλάβει κανείς ότι οι περιστροφές διεγείρονται με μικροκύματα και οι δονήσεις με υψηλότερης συχνότητας υπέρυθρη ακτινοβολία. Έτσι, όπως με την ακτινοβολία μέλανος σώματος, ορισμένοι τρόποι παγώνουν αν η θερμική ενέργεια kT είναι πολύ χαμηλότερη από το κατώφλι συχνότητάς τους hf με λιγότερους βαθμούς ελευθερίας διαθέσιμους για εσωτερική ενέργεια σε χαμηλές θερμοκρασίες η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα είναι αντίστοιχα μειωμένη.

Τέλος, ας εξετάσουμε την περίπτωση ενός στερεού. Άτομα σε τρισδιάστατο πλέγμα δεν έχουν την ελευθερία να διαχέονται όπως τα μόρια σε ένα αέριο ούτε έχουν τρόπους περιστροφής· το μόνο που μπορούν να κάνουν είναι να δονούνται. Η παλινδρομική κίνηση μπορεί να είναι σε οποιαδήποτε από τις ανεξάρτητες διευθύνσεις (x , y , ή z) και καθεμιά συνδέεται με ενέργεια kT και η μέση εσωτερική ενέργεια ενός γραμμομορίου ατόμων είναι $U = 3N_A kT$. επομένως η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα ενός πλέγματος αναμένεται να είναι $dU/dT = 3R \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Όπως στο διατομικό αέριο, η πρόβλεψη είναι σε καλή συμφωνία σε υψηλές θερμοκρασίες (γεγονός που επιβεβαιώνεται από μετρήσεις των Dulong και Petit το 1819), αλλά πολύ μεγάλες για χαμηλές T .

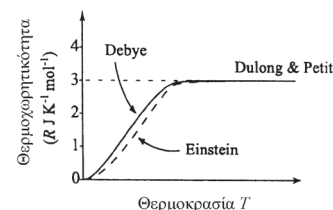
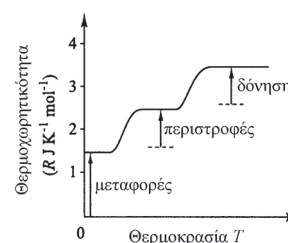
Το 1907 ο Einstein πρότεινε ερμηνεία για το πρόβλημα η οποία βασίζεται στην κβαντική ερμηνεία το Planck. Επεσήμανε ότι η μέση ενέργεια, $\langle \epsilon \rangle$, ενός αρμονικού ταλαντωτή συχνότητας f είναι η ίδια όπως για την ακτινοβολία μέλανος σώματος στην Εξ. (3.8) και έτσι η ολική ενέργεια για ένα σύνολο $3N_A$ τέτοιων τρόπων δονήσεως:

$$U = \frac{3N_A hf}{\exp\left(-\frac{hf}{kT}\right) - 1} \quad (3.10)$$

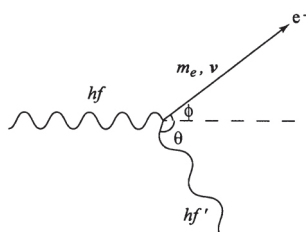
Από αυτή την σχέση μπορεί να αποδειχθεί ότι η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα, dU/dT , τείνει στην κλασική τιμή των $3R$ όταν $kT \gg hf$, αλλά ελαττώνεται σύμφωνα με την $3R(hf/kT)^2 \exp(-hf/kT)$ στο όριο $kT \ll hf$. Αν και επρόκειτο για τεράστια βελτίωση έναντι του νόμου των Dulong και Petit, δεν συμφωνούσε λεπτομερώς με την ανάλογη του T^3 συμπεριφορά που είχε παρατηρηθεί πειραματικά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο Debye γενίκευσε το απλό πρότυπο του Einstein το 1912 δεχόμενος την ύπαρξη φάσματος διαφορετικών συχνοτήτων ταλαντωτή μεταξύ 0 και f_{max} : αν και η συχνότητα αποκοπής επιλέγεται για να γίνει το σύνολο των δονήσεων $3N_A$, μπορεί να δικαιολογηθεί από φυσική άποψη διότι δεν είναι εφικτά μήκη κύματος μικρότερα από τις διατομικές αποστάσεις. Όχι μόνο εξακολουθεί να ανακτά το κλασικό όριο $3RT$ όταν $kT \gg hf_{max}$, αλλά δίνει και την επιθυμητή σχέση $dU / dT \propto T^3$ καθώς $T \rightarrow 0$. Παρεμπιπτόντως, οι συνολικές δονητικές διεγέρσεις των ατόμων σε ένα πλέγμα λέγονται *φωνόνια*.

3.3.3 Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Στην παράγραφο 3.2.1 επισημάναμε ότι η ανακάλυψη του φωτοηλεκτρικού φαινομένου από τον Hertz ήταν ένδειξη σωματιδιακής συμπεριφοράς του φωτός. Με την επακόλουθη καθιέρωση του ηλεκτρονίου του J. J. Thomson και της



Άσκηση 3.1 Όταν το λίθιο ακτινοβολείται με φως μήκους κύματος $\lambda = 300 \text{ nm}$, η κινητική ενέργεια των εκτινασσομένων ηλεκτρονίων είναι $2.95 \times 10^{-19} \text{ J}$. Χρησιμοποιήστε αυτά τα δεδομένα για να υπολογίσετε το κατώφλι συχνότητας και το έργο εξαγωγής του λιθίου.



κβαντικής υποθέσεως του Planck ο Einstein έδωσε μια ποσοτική ερμηνεία του φαινομένου το 1905. Υπέθεσε ότι ένα σωματίδιο του φωτός, ένα φωτόνιο, μπορούσε να προκαλέσει την εξαγωγή ενός ηλεκτρονίου από την επιφάνεια του μετάλλου αν η ενέργειά του hf ήταν αρκετά μεγάλη ώστε να επιτρέψει στο ηλεκτρόνιο να υπερβεί το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο μέσα στο μέταλλο· ονομάζοντας αυτό το κατώφλι ενέργειας *έργο εξαγωγής*, W , οποιαδήποτε περίσσεια, $hf - W$, θα ήταν διαθέσιμη για το ηλεκτρόνιο ως κινητική ενέργεια. Έτσι η μέγιστη ταχύτητα, v_{max} , του διαφεύγοντος ηλεκτρονίου καθορίζεται από την αρχή διατήρησης της ενέργειας:

$$m_e v_{max}^2 / 2 = hf - W = h(f - f_0) \quad (3.11)$$

όπου m_e είναι η μάζα του ηλεκτρονίου (9.1095×10^{-31} kg) και f_0 η ελάχιστη συχνότητα του φωτός που απαιτείται για την ροή φωτοηλεκτρικού ρεύματος (δηλ. $W = hf_0$). Η εγκυρότητα της Εξ. (3.11) επιβεβαιώθηκε πειραματικά από πολλές μελέτες, κυρίως των Houghes το 1912 και Millikan το 1916.

3.3.4 Το φαινόμενο Compton

Η πιο άμεση απόδειξη της σωματιδιακής φύσεως του φωτός ήρθε από την εργασία του Α. Η. Compton (Κόμτον) το 1922, ο οποίος μελέτησε τα χαρακτηριστικά μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων χ που σκεδαζόταν μέσα σε ένα λεπτό φύλλο μετάλλου. Σύμφωνα με την κλασική κυματική εικόνα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας χ έπρεπε να ποικίλλει με την γωνία σκεδάσεως (όπως $1 + \cos^2\theta$) αλλά το μήκος κύματός της δεν έπρεπε να μεταβληθεί. Όμως ο Compton βρήκε ότι εκτός από ακτινοβολία με το αρχικό μήκος κύματος, υπήρχε συνιστώσα της οποίας η συχνότητα μειωνόταν με την αύξηση της γωνίας σκεδάσεως. Όταν το πρόβλημα αναλύθηκε ως σύγκρουση σκληρών σφαιρών μπιλιάρδου μεταξύ φωτονίου και ηλεκτρονίου, οι αρχές διατήρησης ενέργειας και ορμής οδήγησαν σε προβλέψεις που συμφωνούσαν με τα πειραματικά ευρήματα. Η αλλαγή μήκους κύματος, $\delta\lambda$, συνδέεται με την γωνία σκεδάσεως, θ , μέσω της σχέσεως:

$$\delta\lambda = \lambda_c(1 - \cos\theta)$$

όπου λ_c είναι γνωστό ως μήκος κύματος Compton του ηλεκτρονίου και ισούται με $h/m_e c = 2.426$ pm.

3.3.5 Το μήκος κύματος de Broglie

Άσκηση 3.2 Υπολογίστε το μήκος κύματος de Broglie ενός θερμικού νετρονίου.

Στο κεφάλαιο 1 μάθαμε ότι η ορμή και η κινητική ενέργεια ενός σωματιδίου με μάζα m και ταχύτητα v είναι mv και $mv^2/2$ αντίστοιχα· αυτό μπορεί να εφαρμοσθεί στο ηλεκτρόνιο της σκεδάσεως Compton, για παράδειγμα. Για το φωτόνιο συχνότητας f , η κβαντική υπόθεση του Planck δίνει την ενέργεια ως $E = hf$ αλλά ποια είναι η ορμή του; Σύμφωνα με την Ειδική Θεωρία της Σχετικότητας του Einstein, η ενέργεια του φωτονίου δίνεται επίσης από την σχέση $E = mc^2$, όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός. Εξισώνοντας τις δύο εκφράσεις για την E , βρίσκουμε ότι η ορμή $p = mc$ κατά την διεύθυνση διαδόσεως του φωτός δίνεται από την σχέση:

$$p = hf/c = h/\lambda \quad (3.12)$$

η οποία μπορεί να γραφεί κανονικά σε διανυσματική μορφή ως $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{K}$ όπου $\hbar = h/2\pi$ και \mathbf{K} είναι το κυματόνυσμα, που συναντήσαμε στο τέλος της παραγράφου 2.4.3.

Το ενδιαφέρον με την Εξ. (3.12) είναι ότι συνδέει μια πολύ σωματιδιακή ιδιότητα, την ορμή, με μια χαρακτηριστικά κυματική ιδιότητα (λ). Αν και προέκυψε από εξέταση των φωτονίων, παρακίνησε τον de Broglie (ντε Βρέιγ) να σκεφθεί ότι μπορεί να είναι γενικά αλήθεια: το 1923 διατύπωσε την άποψη ότι σωματίδια με ορμή p θα μπορούσαν να συνδυάζονται με μήκος κύματος $\lambda = h/p$. Το λεγόμενο μήκος κύματος de Broglie επιβεβαιώθηκε αργότερα σε πειράματα περιθλάσεως ηλεκτρονίων.

3.3.6 Το άτομο του Bohr

Μετά την ανακάλυψη των ηλεκτρονίων ή καθοδικών ακτίνων από τον J. J. Thomson και τα πειράματα των Geiger (Γκίιγκερ) και Marsden (Μάρσντεν) σκεδάσεως (βαρέων, ταχέων και θετικά φορτισμένων) *σωματιδίων άλφα* από λεπτά φύλλα μετάλλου, ο Rutherford (Ράδερφορντ) κατέληξε στην πρόταση ότι η δομή του ατόμου συνίσταται από ηλεκτρόνια τα οποία διαγράφουν τροχιές γύρω από ένα συμπυκνωμένο θετικό πυρηνικό φορτίο, όπως οι πλανήτες που περιφέρονται γύρω από τον ήλιο. Αν και η ιδέα μπορούσε να ερμηνεύσει αρκετά από τα γνωστά αποτελέσματα, είχε ένα σοβαρό ελάττωμα: κλασικώς ένα επιταχυνόμενο φορτίο θα εξέπεμπε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, χάνοντας έτσι ενέργεια και θα κατέληγε στον πυρήνα.

Το 1913 ο Bohr προχώρησε σε μια σημαντική τροποποίηση σύμφωνα με την κβαντική υπόθεση του Planck. Εισηγήθηκε ότι τα ηλεκτρόνια είναι «σταθερά» όσο η στροφορμή τους ήταν ίση με ακέραιο πολλαπλάσιο του $h/2\pi$, και ότι εξέπεμπε ακτινοβολία μόνο όταν γινόταν μετάπτωση μεταξύ δύο διακριτών επιτρεπτών τροχιών. Αφήνουμε τις λεπτομέρειες του σχετικού υπολογισμού για το Κεφάλαιο 5, αλλά δηλώνουμε ότι το πρότυπο του Bohr αποδίδει επακριβώς το παρατηρούμενο φάσμα των γραμμών εκπομπής/απορροφήσεως των υδρογονοειδών ατόμων (δηλ. ένα μονό ηλεκτρόνιο περιφερόμενο γύρω από συμπυκνωμένο θετικό φορτίο).

3.4 Πιο αυστηρή Κβαντομηχανική

Με την επιτυχία της απλής αλλά επαναστατικής κβαντικής υποθέσεως του Planck ήρθε η επιθυμία να γίνει κατανοητή η νέα Φυσική σε βαθύτερο επίπεδο. Αυτό δεν προερχόταν μόνο από μια περιέργεια να κατανοήσουμε την προέλευση της κβαντώσεως σε διάφορα φυσικά συστήματα υπό μελέτη, αλλά από την ανάγκη για ένα πιο συστηματικό πλαίσιο που θα επέτρεπε την εφαρμογή της θεωρίας σε μεγαλύτερο εύρος προβλημάτων. Ενώ το πρότυπο του Bohr μπορούσε να προβλέψει το φάσμα των διακριτών γραμμών των υδρογονοειδών ατόμων, για παράδειγμα, απόπειρες να το επεκτείνουν σε πιο περίπλοκες δομές, ακόμη και στο μοριακό υδρογόνο (H_2), απέδειχθησαν ανεπιτυχείς.

Η τεχνική ανάπτυξη της κβαντομηχανικής προωθήθηκε ταυτόχρονα, αλλά ανεξάρτητα από τον Schrödinger (Σραίντινγκερ) και τον Heisenberg (Χάιζενμπεργκ) στα μέσα της δεκαετίας του 1920. Εμπνευσμένος από την επιτυχία της θεωρίας των υλικών κυμάτων του de Broglie ο Schrödinger θεώρησε ότι οι μαθηματικές μέθοδοι της κυματικής θεωρίας θα μπορούσαν να εφαρμοσθούν σε όλα τα μικροσκοπικά συστήματα υπό τρεις προϋποθέσεις:

(i) η κυκλική συχνότητα, ω , ερμηνεύεται μέσω της $E = \hbar\omega$, όπου E είναι η ενέργεια (και $\hbar = h/2\pi$)

(ii) το κυματόνυσμα, \mathbf{K} , συνοδεύεται από ορμή $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{K}$

(iii) η παλινδρομική κίνηση που προκύπτει από την επίλυση της κυματικής εξίσωσης έπρεπε να θεωρηθεί ως «πλάτος πιθανότητας».

Για να εστιάσουμε στο τελευταίο σημείο, αν $\Psi(\mathbf{r}, t)$ είναι η μεταβλητή μετατόπισης στην κυματική εξίσωση ως συνάρτηση της θέσεως \mathbf{r} και του χρόνου t , τότε $|\Psi|^2 = \Psi\Psi^*$ είναι η *πυκνότητα πιθανότητας*. Δηλ. η πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε ένα μικρό (τρισεδιάστατο) όγκο $d^3\mathbf{r}$ γύρω από την θέση \mathbf{r} και στο χρονικό διάστημα μεταξύ t και $t + dt$, για παράδειγμα, ισούται με $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r} dt$, όπου η κυματοσυνάρτηση Ψ αντιστοιχεί στο σύστημα υπό εξέταση.

Αν και οι παραπάνω προϋποθέσεις αποτελούν ουσιαστικά κριτήρια για την γενίκευση και ερμηνεία των υλικών κυμάτων, ποια είναι η εξίσωση η οποία πρέπει να επιλυθεί για τον προσδιορισμό της $\Psi(\mathbf{r}, t)$; Ο Schrödinger πρότεινε την

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (3.13)$$

όπου m είναι η μάζα του σχετικού σωματιδίου, $V = V(\mathbf{r}, t)$ είναι το δυναμικό στο οποίο βρίσκεται και $\nabla^2 \Psi$ απλοποιείται σε $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$ για μονοδιάστατο πρόβλημα κατά μήκος του άξονα των x (οπότε $\Psi = \Psi(x, t)$ και $V = V(x, t)$). Αυτή είναι η λεγόμενη *χρονικώς εξαρτημένη εξίσωση Schrödinger* και διατηρεί μια θέση στην κβαντική μηχανική αντίστοιχη του δεύτερου νόμου του Νεύτωνα στην κλασική Φυσική. Αν και δεν μπορεί να αποδειχθεί, μπορεί να δικαιολογηθεί ή να γίνει αποδεκτή με πολλούς τρόπους (ένας από τους οποίους ώθησε τον Schrödinger να κάνει ένα τεράστιο άλμα και να την εισαγάγει)· οι διάφορες εναλλακτικές εξαρτώνται βασικά από επιχειρήματα τα οποία υποθέτουν μια λύση επίπεδου κύματος, $\Psi \propto \exp[i(\omega t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{r})]$, για ένα ελεύθερο σωματίδιο ($V = 0$), εμμέσως ενσωματώνουν τις σχέσεις $E = \hbar\omega$ και $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{K}$ και εφαρμόζουν την διατήρηση της ενέργειας ($E = V + p^2/2m$).

Όπως ο δεύτερος νόμος κινήσεως του Νεύτωνα εφαρμόζεται συνήθως με την μορφή $\mathbf{F} = m \mathbf{a}$ αντί $F = \frac{dp}{dt} = \frac{d(mv)}{dt}$ υποθέτοντας ότι $dm/dt = 0$ στις περισσότερες περιπτώσεις, έτσι κι η εξίσωση Schrödinger συνήθως εφαρμόζεται ως εξής:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi = E\Psi \quad (3.14)$$

όπου $\Psi = \Psi(\mathbf{r})$. Αυτή είναι γνωστή ως *χρονικώς ανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger* και μπορεί να προκύψει από την Εξ. (3.13) όταν το δυναμικό δεν μεταβάλλεται με τον χρόνο, έτσι ώστε $V = V(\mathbf{r})$, παρατηρώντας ότι η κυματοσυνάρτηση μπορεί πάντα να γραφεί σε χωριζόμενη μορφή $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\exp(iEt/\hbar)$. Οι λύσεις $\psi(\mathbf{r})$ της Εξ. (3.14) ονομάζονται *στάσιμες καταστάσεις* και αντιστοιχούν σε καταστάσεις που έχουν καθορισμένη (σταθερή) ενέργεια E .

Αντίθετα από τον Schrödinger που ανέπτυξε την κβαντική μηχανική μέσω αναλογίας προς τα κύματα, ο Heisenberg παρήγαγε ανεξάρτητα ένα ισοδύναμο πλαίσιο το οποίο χρησιμοποιούσε την πιο απόλυτη μαθηματική δομή της θεωρίας των τελεστών. Σύμφωνα με αυτή την άποψη, για παράδειγμα, η Εξ. (3.14) εξετάζεται ως εξίσωση ιδιοτιμής (αντί στάσιμου κύματος):

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.15)$$

N. J. B. Green, *Quantum Mechanics 1: Foundations*, OCP 48.
N. J. B. Green, *Quantum Mechanics 2: The Toolkit*, OCP 65
Μέρος II αυτού του βιβλίου
W. G. Richards and P. R. Scott, *Energy levels in atoms and molecules*, OCP 26

όπου $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$ είναι η Χαμιλτονιανή ή ο τελεστής της ολικής ενέργειας με ιδιοτιμές E και ιδιοσυναρτήσεις (ή ιδιοδιανύσματα) ψ . Αντί να ασχοληθούμε βαθύτερα με τα τεχνικά ζητήματα της κβαντομηχανικής, ας αναδείξουμε την χρήση της εξετάζοντας μια πολύ στοιχειώδη περίπτωση· περισσότερες λεπτομέρειες, συνέπειες και πρακτικές εφαρμογές μπορούν να βρεθούν σε πληθώρα βιβλίων Φυσικοχημείας.

3.5 Σωματίδιο σε κουτί

Ας υποθέσουμε ότι ένα σωματίδιο με μάζα m έχει παγιδευθεί σε απείρως βαθύ μονοδιάστατο δυναμικό με ορθογωνικό σχήμα και πλάτος L : μαθηματικώς αυτό μπορεί να αντιστοιχεί σε $V = 0$ για $0 < x < L$ και $V \rightarrow \infty$ οπουδήποτε αλλού. Για να προσδιορίσουμε την κυματοσυνάρτηση του σωματιδίου, $\psi(x)$, πρέπει να λύσουμε την Εξ. (3.14) μέσα στο κουτί και να χρησιμοποιήσουμε το γεγονός ότι $\psi = 0$ έξω από αυτό (γιατί θα μπορούσε μόνο να διαφύγει αν είχε άπειρη ενέργεια):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \tag{3.16}$$

όπου η μερική παράγωγος $\partial^2 \Psi / \partial x^2$ έχει αντικατασταθεί από μια κανονική παράγωγο εφόσον $\psi = \Psi(x)$. Η εξίσωση Schrödinger λύνεται εύκολα σε αυτή την περίπτωση αφού με μικρή αλλαγή η Εξ. (3.16) δίνει την διαφορική εξίσωση του ΑΑΤ που συναντήσαμε στο Κεφάλαιο 2· η γενική λύση μπορεί να γραφεί ως:

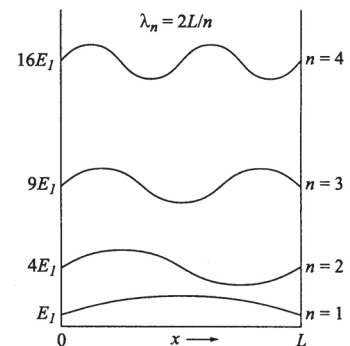
$$\psi = A \sin(\Omega x) + B \cos(\Omega x) \tag{3.17}$$

όπου $\Omega^2 = 2mE/\hbar^2$. Εφαρμόζοντας την οριακή συνθήκη $\psi = 0$, όταν $x = 0$, η Εξ. (3.17) δίνει $B = 0$ και $\psi = 0$ όταν $x = L$ σημαίνει ότι $A \sin(\Omega L) = 0$. Αυτό οδηγεί στην ύπαρξη ομάδας διακριτών λύσεων, $\psi_n = A_n \sin(\Omega_n x)$ για $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, που ικανοποιούν την $\Omega_n L = n\pi$ $n = 0$ και $A_n = 0$ δεν είναι επιτρεπτές διότι η $\psi(x) = 0$ παντού δεν επιδέχεται πιθανοτική ερμηνεία. Το τελευταίο απαιτεί η κυματοσυνάρτηση να μπορεί να κανονικοποιηθεί με την έννοια ότι $\int |\Psi(x)|^2 dx = 1$, όπου το ολοκλήρωμα είναι επί όλων των τιμών του x . Για το παράδειγμα αυτό, το ολοκλήρωμα καθορίζει με μοναδικό τρόπο τις τιμές των συντελεστών $A_n = (2L)^{1/2}$.

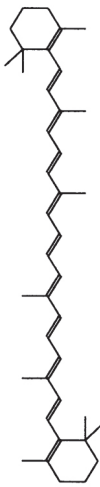
Αν και αυτό το παράδειγμα χρήσεως της εξισώσεως Schrödinger είναι σχεδόν τετριμμένο, παρόλα αυτά αναδεικνύει μερικά γενικά χαρακτηριστικά της κβαντομηχανικής ανάλυσης. Πρώτ' απ' όλα, η κβάντωση των επιτρεπτών ενεργειών είναι φυσική συνέπεια την εφαρμογής των οριακών ή φυσικών συνθηκών:

$$E_n = \frac{\Omega_n^2 \hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \tag{3.18}$$

όπου ο (θετικός) ακέραιος n , που χαρακτηρίζει τις διακριτές λύσεις, συνήθως ονομάζεται *κβαντικός αριθμός*. Οι αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις για ένα ηλεκτρόνιο σε ένα σφαιρικά συμμετρικό φρέαρ δυναμικού, $V = V(|r|)$, όπως αυτό που σχηματίζεται από ένα θετικό πυρηνικό φορτίο σε υδρογονοειδές άτομο, χρειάζεται 3 δείκτες για να ορισθούν· αυτοί συνδέονται με τον *κύριο*, τον *τροχιακό* και τον *μαγνητικό κβαντικό αριθμό*, n , l και m .



Οι ενεργειακές στάθμες και οι κυματοσυναρτήσεις για ένα σωματίδιο σε μονοδιάστατο κουτί.



β-Καροτένιο

Δεύτερον, η ενέργεια της κατώτερης ή θεμελιώδους στάθμης είναι μεγαλύτερη από μηδέν σε αντίθεση με το κλασικό σωματίδιο σε ηρεμία· η μετάθεση αυτή του ελαχίστου λέγεται *ενέργεια μηδενός*. Υπάρχει επίσης απόκλιση από την κλασική συμπεριφορά σε σχέση με το πού μπορεί να βρεθεί το σωματίδιο μέσα στο κουτί, καθότι η πυκνότητα πιθανότητας, $|\Psi|^2$, δεν είναι ομοιόμορφη (ή ανεξάρτητη του x). Τέλος, αν και εξετάσαμε μόνο ένα εξιδανικευμένο πρόβλημα-παιχνίδι, η αναμενόμενη αντίστροφη σχέση μεταξύ ενεργειακών σταθμών και του μήκους του κουτιού παραμένει σε ισχύ και παρατηρείται σε πραγματικά συστήματα. Ένα παράδειγμα είναι το κοκκινωπό χρώμα των οργανικών μορίων με μια εκτενή αλυσίδα *συζυγιακών δεσμών*· ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το β-καροτένιο που βρίσκεται στα καρότα.

Θα έπρεπε να επισημάνουμε εν παρόδω ότι η Εξ. (3.18) θα μπορούσε να προκύψει κατευθείαν από το κριτήριο του de Broglie κάνοντας χρήση του γεγονότος ότι το L πρέπει να είναι ίσο με ακέραιο πολλαπλάσιο του μισού μήκους κύματος για να διατηρηθούν στάσιμα κύματα μέσα στο κουτί. Δηλ. $\lambda_n = 2L/n$, έτσι ώστε $E_n = P_n^2/2m = (h/\lambda_n)^2 = n^2 h^2/8mL^2$.

3.6 Σχετικιστική κβαντική μηχανική

Όλη η συζήτηση σε αυτό το κεφάλαιο εμμέσως υπέθετε ότι οι περιπτώσεις που εξετάζονται είναι μη σχετικιστικές. Με άλλα λόγια, τα σωματίδια κινούνται πολύ πιο αργά από την ταχύτητα του φωτός· ή ότι οι ενέργειές τους είναι ασήμαντες σε σχέση με αυτήν που συνδέεται με την μάζα ηρεμίας τους. Αν και το θέμα της σχετικιστικής κβαντικής μηχανικής είναι πέρα από τις επιδιώξεις του βιβλίου αυτού, θα πρέπει να ξέρουμε ότι το 1928 ο Dirac ήταν σε θέση να συγκεράσει τις ιδέες της ειδικής σχετικότητας και της κβαντικής μηχανικής και να λάβει το *spin* του ηλεκτρονίου ως αυτόματη και αναγκαία συνέπεια.

3.7 Άλυτα ζητήματα της κβαντικής μηχανικής

Για περαιτέρω συζήτηση ο αναγνώστης μπορεί να καταφύγει στα επόμενα άρθρα:

L.E. Ballentine (1970), "The statistical interpretation of quantum mechanics", *Rev. Mod. Phys.* 43, 358-381

E.T. Jaynes (1990), "Probability in quantum theory", in *Complexity, entropy and the Physics of information* (ed. W. H. Zurek), Addison-Wesley.

Ενώ κανείς δεν αμφισβητεί τους εμφανείς περιορισμούς της κλασικής μηχανικής ή την επιτυχία της κβαντικής θεωρίας στο να βοηθήσει να τους ξεπεράσει, υπήρχαν πάντα επιφυλάξεις της τελευταίας ως προς την ερμηνεία της. Ακόμη κι αυτοί που συνέβαλαν στην θεμελίωση του πεδίου, όπως ο Planck, ο Einstein, ο de Broglie και ο Schrödinger, είχαν σοβαρές ανησυχίες σχετικά με τον τρόπο που αναπτύχθηκε και αρκετοί επέμεναν μέχρι το τέλος ότι η κβαντική μηχανική ήταν μια ατελής θεωρία. Άλλοι, όπως ο Bohr και ο Heisenberg, στην λεγόμενη ερμηνεία της Κοπεγχάγης, δεν είχαν τέτοια προβλήματα. Με την επιτυχία κάθε νέας εφαρμογής, το ζήτημα της ερμηνείας εμφανίζεται λιγότερο σημαντικό και υποχωρεί από το προσκήνιο, οπότε η ερμηνεία της Κοπεγχάγης κερδίζει έδαφος ελλείψει αντιπάλου.

Αν και λίγα σύγχρονα διδακτικά βιβλία της κβαντικής μηχανικής αναφέρουν τις μεγάλες αντιπαραθέσεις του παρελθόντος, δεν σημαίνει ότι όλα τα ζητήματα έχουν επιλυθεί· μάλιστα ο Ballentine έχει ισχυρισθεί ότι η καθιερωμένη αντίληψη ότι ο Bohr κατάφερε να απαντήσει ικανοποιητικά σε όλες τις επιφυλάξεις του Einstein συντηρείται κυρίως με επίκληση απόψεων του Einstein οι οποίες αποδίδονται στον Bohr.

Ο Jaynes διετύπωσε την άποψη ότι οι θέσεις του Bohr και του Einstein μπορούν να συμβιβασθούν αν εξετασθούν οι απόψεις τους με πρίσμα επιστημολογικό και οντολογικό αντίστοιχα. Αυτή η διάκριση μεταξύ Φύσεως και των γνώσεών μας περί Φύσεως με τη σειρά της εξαρτάται από την άποψή μας για το τι παριστάνει η ίδια η πιθανότητα. Η τελευταία υπήρξε επίσης αντικείμενο αντιπαραθέσεων, αλλά μπορεί κάλλιστα να βρίσκεται στην βάση μιας καλύτερης κατανόησης της κβαντικής μηχανικής· όντως έχει μεγάλη βαρύτητα στην προέγγισή μας της στατιστικής μηχανικής.

4. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

4.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα δούμε πώς η κλασική μηχανική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή σχέσεων για την πίεση και την θερμοκρασία ενός αερίου συναρτήσει της μάζας και της ταχύτητας των συστατικών του. Θα υποθέσουμε ότι το αέριο αποτελείται από σωματίδια τα οποία συμπεριφέρονται ως σκληρές σφαίρες, καταλαμβάνουν ασήμαντο όγκο και βρίσκονται σε μια κατάσταση συνεχούς τυχαίας κινήσεως· επιπλέον οι δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων θεωρούνται ασήμαντες ώστε η μόνη αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων να περιορίζεται σε ελαστικές συγκρούσεις. Ένα τέτοιο υποθετικό αέριο ονομάζεται τέλει αέριο και υπακούει στον νόμο

$$PV = nRT = nN_A kT \quad (4.1)$$

όπου P είναι η πίεση του αερίου, V ο όγκος του δοχείου του, T η απόλυτη θερμοκρασία του αερίου, n ο αριθμός των moles του αερίου και R , k και N_A η παγκόσμια σταθερά των αερίων, η σταθερά Boltzmann (Μπόλτςμαν) και η σταθερά Avogadro (Αβογκάντρο) αντίστοιχα. Ξεκινούμε θεωρώντας την μικροσκοπική εικόνα για την πίεση.

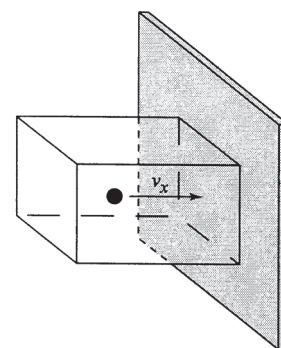
4.2 Η πίεση ενός αερίου

Η πίεση ενός αερίου είναι συνέπεια της δυνάμεως την οποία ασκούν τα σωματίδια του αερίου στα τοιχώματα του δοχείου. Η πίεση ορίζεται ως η δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας και έχει μονάδες Nm^{-2} . Δοθέντος ότι η δύναμη είναι ο ρυθμός μεταβολής της ορμής, όταν υπολογίζουμε την πίεση, πρέπει να λάβουμε υπόψη μας την μεταβολή της ορμής κάθε σωματιδίου που συγκρούεται με το τοίχωμα και το πλήθος των συγκρούσεων ανά μονάδα επιφάνειας στη μονάδα του χρόνου.

Θεωρήστε σωματίδιο μάζας m που κινείται στην διεύθυνση x με ταχύτητα, v_x το οποίο υφίσταται ελαστική σύγκρουση με τοίχωμα επιφάνειας A . Ας υποθέσουμε ότι η πιθανότητα ένα σωματίδιο να κινείται με ταχύτητα μεταξύ v_x και $v_x + dv_x$ δίνεται από την κανονικοποιημένη κατανομή πιθανότητας $f(v_x)$ · η συναρτησιακή μορφή της κατανομής αυτής θα εξετασθεί στην παράγραφο 4.3. Η μεταβολή της ορμής κατά την σύγκρουση είναι $mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$. Κάθε σωματίδιο μέσα σε όγκο $v_x A$ γειτονικό του τοιχώματος που έχει συνιστώσα ταχύτητας v_x προς το τοίχωμα θα το χτυπήσει μέσα σε ένα δευτερόλεπτο. Εφόσον υπάρχουν εξ ορισμού $v_x A(N/V)f(v_x)dv_x$ τέτοια μόρια μέσα στον όγκο αυτό, ο

Πίνακας 4.1 Χρήσιμες φυσικές σταθερές

Μέγεθος	Τιμή
Σταθερά των αερίων, R	$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Σταθερά Boltzmann, k_B	$1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Σταθερά Avogadro, N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$



Μια κανονικοποιημένη κατανομή πιθανότητας $f(x)$ έχει την ακόλουθη ιδιότητα

$$\int f(x) dx = 1$$

όπου το ολοκλήρωμα εκτείνεται σε όλες τις πιθανές τιμές του x .

Για μια συνεχή και κανονικοποιημένη κατανομή πιθανότητας $f(x)$, η μέση τιμή του x ορίζεται ως

$$\langle x \rangle = \int xf(x) dx$$

και η μέση τετραγωνική τιμή από την

$$\langle x^2 \rangle = \int x^2 f(x) dx$$

Πίνακας 4.2 Επιλογή από μέσες τετραγωνικές ταχύτητες σε 298 K.

Άτομο / μόριο	v_{rms} (ms^{-1})
He	1360
Ar	430
N ₂	515
CO ₂	410

Ένα διατομικό μόριο έχει μόνο δύο περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας διότι η περιστροφή γύρω από τον άξονα του δεσμού του μορίου έχει μηδενική ροπή αδρανείας. Η μέση περιστροφική κινητική ενέργεια ενός διατομικού μορίου είναι συνεπώς kT .

Το θεώρημα ισοκατανομής αποτυγχάνει να προβλέψει την δονητική θερμοχωρητικότητα ελαφρών διατομικών μορίων τα οποία έχουν υψηλές συχνότητες δονήσεως. Για παράδειγμα η δονητική συνεισφορά στην θερμοχωρητικότητα του H₂ είναι ουσιαστικά μηδενική σε 298 K, ενώ η ισοκατανομή προβλέπει συνεισφορά $R J K^{-1} mol^{-1}$.

αριθμός των μορίων τα οποία χτυπούν την μοναδιαία επιφάνεια του τοιχώματος ανά μονάδα χρόνου είναι $v_x N f(v_x) dv_x / V$. Άρα η ολική πίεση δίνεται από την

$$P = \int_0^{\infty} (2mv_x) \left(\frac{v_x N f(v_x)}{V} \right) dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} (mv_x) \left(\frac{v_x N f(v_x)}{V} \right) dv_x = \left(\frac{N}{V} \right) m \langle v_x^2 \rangle$$

Η κίνηση των σωματιδίων είναι τυχαία και έτσι η μέση τιμή του v_x^2 είναι ίδια με την μέση τιμή που αντιστοιχεί για την ίδια ποσότητα στους άξονες y και z :

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

Το τετράγωνο του μέτρου της ταχύτητας ενός σωματιδίου δίνεται από $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ οπότε. Επομένως $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$

$$P = \frac{1}{3} \left(\frac{N}{V} \right) m \langle v^2 \rangle \quad (4.2)$$

το οποίο συνδέει την μακροσκοπική ποσότητα πίεση με την μικροσκοπική ιδιότητα της μέσης τετραγωνικής ταχύτητας των σωματιδίων. Συνδυάζοντας την προηγούμενη σχέση με τον νόμο των ιδανικών αερίων μπορούμε να συσχετίσουμε την θερμοκρασία ενός αερίου με την μέση τετραγωνική ταχύτητα, v_{rms} , των σωματιδίων του

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (4.3)$$

Η μέση κινητική ενέργεια των σωματιδίων στο αέριο είναι

$$\langle KE \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (4.4)$$

Άρα η θερμοκρασία ενός αερίου είναι μέτρο της μέσης μεταφορικής κινητικής ενέργειας των σωματιδίων του. Αυτό το συμπέρασμα είναι ένα παράδειγμα της ισοκατανομής της ενέργειας, ένα κλασικό θεώρημα σύμφωνα με το οποίο η μέση ενέργεια κάθε βαθμού ελευθερίας είναι $kT/2$ ανά σωματίδιο. Για την περίπτωση ενός μονοατομικού αερίου υπάρχουν 3 βαθμοί ελευθερίας που αντιστοιχούν σε κίνηση κατά μήκος των τριών αμοιβαία κάθετων αξόνων x , y και z και έτσι η ολική μέση κινητική ενέργεια αναμένεται να είναι $3kT/2$ σύμφωνα με τα παραπάνω. Παρομοίως, αναμένουμε ότι μέση περιστροφική ενέργεια ενός περιστρεφόμενου μορίου θα είναι $3kT/2$ καθότι το μόριο έχει τρεις άξονες περιστροφής. Η μέση δονητική ενέργεια ενός δεσμού όμως θα είναι kT διότι αν και πρόκειται για ένα μόνο βαθμό ελευθερίας, η δόνηση έχει κινητική και δυναμική ενέργεια.

4.3 Οι κατανομές ταχυτήτων Maxwell-Boltzmann

Μέχρι στιγμής έχουμε εξαγάγει μια έκφραση για την πίεση συναρτήσει της μέσης τετραγωνικής ταχύτητας των σωματιδίων ενός αερίου χωρίς να εξετάζουμε την ακριβή συναρτησιακή μορφή της κατανομής των ταχυτήτων τους. Σύμφωνα με την συνταγή Boltzmann της Εξ. (3.6), η μονοδιάστατη κατανομή ταχύτητας $f(v_x)$ είναι

$$f(v_x) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x \quad (4.5)$$

όπου ο προεκθετικός όρος είναι η σταθερά κανονικοποίησης. Η κατανομή ταχυτήτων είναι συμμετρική και έχει μέγιστο για $v_x = 0$, καθότι οι συνιστώσες της ταχύτητας μπορεί να έχουν θετικές και αρνητικές τιμές. Η κατανομή εξαρτάται από την θερμοκρασία του αερίου και την μοριακή μάζα του.

Οι τρεις συνιστώσες της ταχύτητας, v_x, v_y, v_z , είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους και έτσι η κοινή πιθανότητα $f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$ να βρεθεί ένα σωματίδιο να έχει ταχύτητα με συνιστώσες στο διάστημα από v_x ως $v_x + dv_x$, από v_y ως $v_y + dv_y$, από v_z ως $v_z + dv_z$ είναι απλώς το γινόμενο των επιμέρους πιθανοτήτων για κάθε συνιστώσα να είναι σε αυτό το διάστημα

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

Οπότε, χρησιμοποιώντας την $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$, έχουμε

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv_x dv_y dv_z$$

Αν ενδιαφερόμαστε μόνο για το μέτρο της ταχύτητας και όχι την διεύθυνση της κινήσεως, τότε πρέπει να ολοκληρώσουμε την τρισδιάστατη κατανομή ταχυτήτων ως προς όλες τις διευθύνσεις ταχύτητας. Σε σφαιρικές πολικές συντεταγμένες ο προσανατολισμός του διανύσματος της ταχύτητας ορίζεται από τις πολικές γωνίες (θ, φ) και το διαφορικό στοιχείο του όγκου $dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi$ είναι ίσο με $4\pi v^2 dv$ όταν ολοκληρωθεί για όλες τις γωνίες. Έτσι

$$f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv \quad (4.6)$$

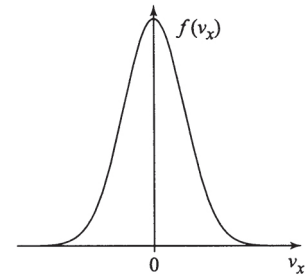
Αυτή είναι η κατανομή ταχυτήτων Maxwell-Boltzmann όπου $f(v)$ είναι το κλάσμα των σωματιδίων με ταχύτητες μεταξύ v και $v + dv$. Το κύριο χαρακτηριστικό της κατανομής των μέτρων της ταχύτητας είναι ότι το μέγιστο μετακινείται προς υψηλότερες ταχύτητες και γίνεται ευρύτερη καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία του αερίου ή καθώς γίνονται ελαφρότερα τα σωματίδια (γιατί αυτά κινούνται κατά μέσο όρο πιο γρήγορα από τα βαρύτερα). Η κατανομή χαρακτηρίζεται από διάφορες ταχύτητες όπως η πιο πιθανή, v_p , η μέση, $\langle v \rangle$, και η μέση τετραγωνική, v_{rms} .

4.4 Συγκρούσεις

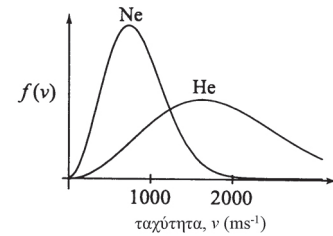
Τώρα που έχουμε μια έκφραση για την μέση ταχύτητα, των σωματιδίων του αερίου, $\langle v \rangle$, μπορούμε να υπολογίσουμε τον αριθμό των συγκρούσεων ανά μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου, Z , που γίνονται στα τοιχώματα του δοχείου της παραγράφου 4.2. Το μόνο που χρειάζεται να κάνουμε είναι να υπολογίσουμε την μέση τιμή της $v_x N f(v_x)/V$ για τις τιμές του v_x

$$Z = \frac{N}{V} \int_0^\infty v_x f(v_x) dv_x = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_0^\infty v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

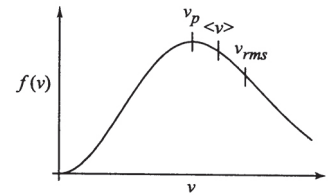
Στην παράγραφο 4.3 είδαμε ότι $\langle v \rangle = (8kT/\pi m)^{1/2}$ οπότε



Η μονοδιάστατη κατανομή ταχυτήτων Maxwell-Boltzmann.



Η κατανομή μέτρων ταχυτήτων Maxwell-Boltzmann.



Πίνακας 4.3 Ταχύτητες που χαρακτηρίζουν την κατανομή Maxwell-Boltzmann

Ταχύτητα	Έκφραση
πιο πιθανή, v_p	$v_p = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$
μέση, $\langle v \rangle$	$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$
μέση τετραγωνική, v_{rms}	$v_{rms} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$

Άσκηση 4.1 Δείξτε ότι η πιο πιθανή ταχύτητα μορίου αερίου σε θερμοκρασία T είναι $(2kT/m)^{1/2}$.

Άσκηση 4.2 Η κατανομή ταχυτήτων μπορεί να μετατραπεί σε κατανομή κινητικής ενέργειας χρησιμοποιώντας την αντικατάσταση $E = \frac{1}{2}mv^2$ και $dE = mv dv$. Η ενεργειακή κατανομή που προκύπτει είναι

$$f(E) = 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \sqrt{E} e^{-E/kT}$$

Δείξτε ότι η κατανομή κινητικής ενέργειας αναπαράγει την ισοκατανομή της μέσης ενέργειας, $\langle E \rangle = 3/2kT$. Θα χρειασθείτε το ολοκλήρωμα

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} a^{-5/2}$$

Περαιτέρω συζήτηση για επιφάνειες μπορείτε να βρείτε στο Μέρος IV αυτού του βιβλίου.

$$Z = \frac{1}{4} \left(\frac{N}{V} \right) \langle v \rangle = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (4.7)$$

Η παραπάνω σχέση είναι εξαιρετικά χρήσιμη και σημαντική για μεγάλο αριθμό εφαρμογών όπως η επιφανειακή κατάλυση και ο υπολογισμός μεταφορικών ιδιοτήτων. Για παράδειγμα, για να μελετήσουμε την χημεία σε στερεές επιφάνειες είναι απαραίτητο να διατηρούμε τις επιφάνειες καθαρές χρησιμοποιώντας συσκευές υψηλού κενού. Κύρια πρόσμιξη στον ανοξείδωτο χάλυβα είναι το CO και έτσι μια επιφάνεια που τοποθετείται σε θάλαμο υψηλού κενού από ανοξείδωτο χάλυβα μολύνεται από μόρια CO τα οποία διαρκώς βομβαρδίζουν την επιφάνεια. Ο ρυθμός του βομβαρδισμού υπολογίζεται εύκολα χρησιμοποιώντας την Εξ. (4.7) για το Z. Αν υποθέσουμε ότι όλα τα μόρια που χτυπούν την επιφάνεια προσκολλώνται εκεί, τότε ο αριθμός των μορίων που προσροφώνται στην επιφάνεια σε θερμοκρασία δωματίου (300 K) είναι $= 3.8 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ αν η πίεση είναι 10^{-6} Torr ($760 \text{ Torr} = 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Nm}^{-2}$). Συνήθως μια επιφάνεια με εμβαδό 1 cm^2 περιέχει περίπου 10^{15} άτομα και έτσι σε πίεση 10^{-6} Torr ολόκληρη η επιφάνεια θα έχει καλυφθεί μέσα σε 2.6 s! Ένας προφανής τρόπος για την επιμήκυνση της κλίμακας των χρόνων είναι να μειωθεί η πίεση περαιτέρω και πιέσεις γύρω στα 10^{-10} Torr ή και λιγότερο είναι εφικτές σε συσκευές υπερυψηλού κενού. Σε τέτοιες χαμηλές πιέσεις όλη η επιφάνεια καλύπτεται σε περίπου 7.3 ώρες. Σημειώστε ότι ο υπολογισμός αναφέρεται στο συγκεκριμένο μόριο CO και ότι άλλα μόρια θα δώσουν ποικίλους χρόνους για την κάλυψη της επιφάνειας.

4.5 Θεωρία συγκρούσεων

Οι ταχύτητες των χημικών αντιδράσεων, εξαρτώνται εγγενώς από τον ρυθμό των μοριακών συγκρούσεων. Σε αυτή την παράγραφο θα καταλήξουμε σε εκφράσεις για τον αριθμό των συγκρούσεων στις οποίες μετέχει ένα μόριο ανά μονάδα χρόνου και θα τον συνδέσουμε με την ταχύτητα μιας αντιδράσεως. Ξεκινούμε υποθέτοντας ότι τα μόρια είναι σκληρές ομογενείς σφαίρες οι οποίες δεν αλληλεπιδρούν παρά μόνον όταν βρίσκονται σε απόσταση d , γνωστή ως διάμετρο συγκρούσεως. Για να απλοποιήσουμε τον υπολογισμό του ρυθμού συγκρούσεων θα θεωρήσουμε ότι όλα τα μόρια είναι ακίνητα εκτός από ένα το οποίο κινείται με σχετική ταχύτητα $v_{rel} = v_a - v_b$. Ορίζοντας ότι μια σύγκρουση έχει συμβεί αν το μόριο A φτάσει σε απόσταση $d = r_a + r_b$ από το B, η *διατομή συγκρούσεως* (ή ενεργός διατομή) είναι $\sigma = \pi d^2$.

Σε ένα δευτερόλεπτο το μόριο A σαρώνει έναν όγκο συγκρούσεως ίσο με $v_{rel} \pi d^2$ και υφίσταται $(N_B/V) v_{rel} \pi d^2$ συγκρούσεις, όπου N_B είναι ο αριθμός των μορίων B που βρίσκονται μέσα στον όγκο V . Καθώς υπάρχουν επίσης N_A μόρια A στον ίδιο όγκο, ο ολικός αριθμός των συγκρούσεων ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα όγκου, Z_v , είναι

$$Z_v = \sigma v_{rel} \left(\frac{N_A}{V} \right) \left(\frac{N_B}{V} \right) \quad (4.8)$$

Από την κατανομή ταχυτήτων Maxwell – Boltzmann, η v_{rel} υπολογίζεται ως

$$v_{rel} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}}$$

Πίνακας 4.4 Επιλογή από ενεργές διατομές συγκρούσεων.

Άτομο / μόριο	σ (nm ²)
He	0.21
Ar	0.36
H ₂	0.27
N ₂	0.43
CO ₂	0.52

όπου μ είναι η *ανηγμένη μάζα* των συγκρουόμενων μερών.

Οι ταχύτητες αντιδράσεων είναι συνήθως πολύ μικρότερες από τις προβλέψεις μας που βασίζονται μόνο στην συχνότητα συγκρούσεων και πρέπει να εξετασθεί η ύπαρξη δυνατών ενεργειακών φραγμάτων. Όταν τα μόρια αντιδρούν τα ηλεκτρόνια σθένους τους υφίστανται ανακατανομές και αυτό απαιτεί την κατανάλωση ενέργειας: μόνο τα μόρια που έχουν επαρκή κινητική ενέργεια (κατά μήκος της διεύθυνσεως προσεγγίσεως) για να υπερπηδήσουν το φράγμα θα αντιδράσουν. Για ένα δείγμα σε θερμική ισορροπία ο αριθμός τέτοιων μορίων συνδέεται με το ύψος του φράγματος E_a με έναν όρο $\exp(-E_a/kT)$, οποίος προκύπτει άμεσα από την κατανομή Boltzmann. Η E_a είναι γνωστή ως *ενέργεια ενεργοποίησης*. Αν τώρα θεωρήσουμε ότι μόνο οι συγκρούσεις με ενέργεια μεγαλύτερη από E_a οδηγούν σε αντίδραση, έχουμε την ακόλουθη έκφραση για την σταθερά ταχύτητας, k'

$$k' = \sigma v_{rel} \left(\frac{N_A}{V} \right) \left(\frac{N_B}{V} \right) \exp \left(- \frac{E_a}{kT} \right)$$

όπου N_A/V και N_B/V είναι συγκεντρώσεις, έτσι ώστε η ταχύτητα μιας διμοριακής αντιδράσεως να έχει την μορφή

$$k' = k_r [A][B] \quad \text{όπου} \quad k_r = \sigma v_{rel} \exp \left(- \frac{E_a}{kT} \right) \quad (4.9)$$

Η Εξ. (4.9) έχει την ίδια μορφή με την *εξίσωση Arrhenius* και ενσωματώνει έναν όρο ο οποίος λαμβάνει υπόψη του τον ρυθμό συγκρούσεων των αντιδρώντων και έναν όρο ο οποίος καθορίζει τον αριθμό των μορίων τα οποία μπορούν να υπερβούν με επιτυχία ένα ενδεχόμενο ενεργειακό φράγμα. Σε κανονικές θερμοκρασίες η αναλογία των συγκρούσεων με επαρκή ενέργεια είναι εν γένει μικρός και έτσι η εξίσωση Arrhenius προβλέπει ταχύτητα πολύ μικρότερη από το Z_v . Η εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας k_r από την θερμοκρασία καθορίζεται κυρίως από τον εκθετικό όρο. Για παράδειγμα, για μια χαρακτηριστική τιμή ενέργειας ενεργοποίησης 60 kJ mol^{-1} , η ταχύτητα αντιδράσεως θα διπλασιασθεί για αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 K γύρω στην θερμοκρασία δωματίου αν και η συχνότητα συγκρούσεων μεταβάλλεται μόνο κατά τον συντελεστή $(310/300)^{1/2} \approx 1.02$.

Πίνακας 4.5 Μερικές χαρακτηριστικές τιμές ταχύτητας διμοριακών αντιδράσεων

Αντίδραση	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$10^{-11} A_{\text{exp}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$10^{-11} A_{\text{calc}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	P
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	0	0.24	1.1	0.22
$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	102	0.094	0.59	0.16
$\text{F}_2 + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{FCIO}_2 + \text{F}$	35.6	3.2×10^{-4}	0.50	6.4×10^{-4}

Σε πολλές περιπτώσεις η θεωρία συγκρούσεων είναι πολύ απλουστευτική και οι πειραματικά προσδιορισμένοι συντελεστές A διαφέρουν ριζικά από τις υπολογισμένες τιμές που βασίζονται σε δεδομένα ενεργών διατομών συγκρούσεων που προέκυψαν από μετρήσεις ιξώδους. Η απόκλιση μεταξύ θεωρίας και πειράματος χαρακτηρίζεται από τον *στερεοχημικό παράγοντα*, P , ο οποίος είναι ο λόγος της πειραματικά προσδιορισμένης τιμής του A , A_{exp} , προς την θεωρητική τιμή, A_{calc} . Η θεωρία συγκρούσεων δεν λαμβάνει υπόψη της το γεγονός ότι σε πολλές αντιδράσεις απαιτείται τα μόρια να προσεγγίσουν σε προτιμώμενους προσανατολισμούς για να επιτρέψουν την μετακίνηση ηλεκτρονίων και την θραύση και σχηματισμό δεσμών. Καθώς αυξάνεται η πολυπλοκότητα των αντι-

Για συγκρούσεις μεταξύ όμοιων μορίων η έκφραση για την συχνότητα συγκρούσεων τροποποιείται στην

$$Z_v = \frac{\sigma v_{rel}}{2} \left(\frac{N_A}{V} \right)^2$$

για να εξασφαλίσουμε ότι δεν μετρούμε κάθε σύγκρουση δυο φορές.

Άσκηση 4.3 Υπολογίστε τον ολικό αριθμό συγκρούσεων ανά δευτερόλεπτο που συμβαίνουν σε 1 mol Ar σε 1000 K και 1 atm .

Αρχικά ο Arrhenius εισήγαγε την έκφραση ταχύτητας $k_r = A \exp(-E_a/kT)$ όπου ο προεκθετικός όρος A θεωρείτο ανεξάρτητος της θερμοκρασίας. Η κινητική θεωρία δείχνει ότι ο προεκθετικός όρος σv_{rel} όντως εξαρτάται από την $T^{1/2}$ για συγκρούσεις μεταξύ σκληρών σφαιρών.

Περαιτέρω συζήτηση για τις θεωρίες ταχυτήτων αντιδράσεων υπάρχουν στο Μέρος V του βιβλίου αυτού.

Άσκηση 4.4 Η σταθερά ταχύτητας για την αντίδραση $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ είναι $1.2 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ σε 580 K . Σε 700 K η σταθερά ταχύτητας είναι $2.5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. Χρησιμοποιήστε την εξίσωση Arrhenius για να εκτιμήσετε την τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης.

Άσκηση 4.5 Ο πειραματικά μετρημένος παράγοντας A για την αντίδραση $\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}$ σε 300 K είναι $4.0 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Υπολογίστε τον στερεοχημικό παράγοντα για την αντίδραση δοθέντος ότι η διάμετρος συγκρούσεως του NO και του Cl_2 είναι 370 pm και 540 pm αντίστοιχα.

δράσεων μειώνεται η πιθανότητα τα μόρια να έχουν την σωστή διάταξη και ο στερεοχημικός παράγοντας μειώνεται. Η τροποποιημένη έκφραση είναι

$$k_r = \sigma_r v_{rel} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

όπου σ_r είναι η ενεργός διατομή της αντιδράσεως και σχετίζεται με την ενεργό διατομή συγκρούσεων με $\sigma_r = P \sigma$.

Τώρα που υπολογίσαμε την συχνότητα συγκρούσεων, μπορούμε να προσδιορίσουμε πόσο μακριά ταξιδεύουν τα μόρια κατά μέσο όρο μεταξύ συγκρούσεων. Αυτό είναι γνωστό ως μέση ελεύθερη διαδρομή του μορίου, λ , και δίνεται από τη σχέση

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{z} \quad (4.10)$$

Άσκηση 4.6 Στην επιφάνεια του Τιτάνα, του μεγαλύτερου δορυφόρου του Κρόνου, η ατμόσφαιρα που αποτελείται κυρίως από N_2 βρίσκεται σε 95 K και 1.5 bar. Ποια είναι η μέση ελεύθερη διαδρομή υπό αυτές τις συνθήκες;

όπου z είναι ο αριθμός των συγκρούσεων που υφίσταται ένα μόριο ανά δευτερόλεπτο. Σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι της τάξεως των 100 nm. Αυτή η τιμή είναι η αιτία της αργής διαχύσεως των αερίων. Αν μια φιάλη αρώματος ανοιχθεί στην μια γωνία ενός δωματίου, για παράδειγμα, η οσμή δεν φθάνει στην άλλη γωνία αμέσως παρά την μεγάλη μέση ταχύτητα, των μορίων του αερίου. Ο λόγος για αυτό είναι ότι τα μόρια υφίστανται πολλές συγκρούσεις που κάνουν την κίνηση των μορίων του αρώματος χαοτική και καθιστούν τον ρυθμό διαχύσεως πολύ μικρότερο από τις ταχύτητες των μορίων. Χρησιμοποιώντας $\langle v \rangle = (8kT/\pi m)^{1/2}$ και η Εξ. (4.8) (για την περίπτωση του αριθμού των συγκρούσεων τις οποίες υφίσταται ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα όγκου) μετατρέπεται σε

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \left(\frac{V}{N}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \left(\frac{kT}{P}\right) \quad (4.11)$$

και βλέπουμε ότι η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι αντιστρόφως ανάλογη της πίεσεως.

4.6 Πραγματικά αέρια

Σε όλη την μέχρι τώρα εξέταση θεωρούσαμε ότι τα σωματίδια του αερίου έχουν μόνο κινητική ενέργεια και ότι δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων εκτός αν απέχουν λιγότερο από την διάμετρο συγκρούσεως. Στην πραγματικότητα τα σωματίδια του αερίου αλληλεπιδρούν και υπάρχει η σχετική δυναμική ενέργεια. Γι' αυτό θα έπρεπε να περιμένουμε ιδανική συμπεριφορά μόνο σε χαμηλές πιέσεις ή υψηλές θερμοκρασίες. Οι διαμοριακές δυνάμεις είναι παρούσες και μπορεί να είναι ελκτικές ή απωστικές. Ο van der Waals δημιούργησε μια τροποποιημένη εκδοχή του νόμου των ιδανικών αερίων για να συμπεριλάβει αυτές τις αλληλεπιδράσεις

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (4.12)$$

όπου n είναι ο αριθμός των γραμμομορίων του αερίου. Η παράμετρος a αναπαριστά όλες τις ελκτικές δυνάμεις, ενώ η b λαμβάνει υπόψιν την άπωση. Η φυσική

βάση για την τροποποίηση είναι ότι οι ελκτικές δυνάμεις θα μειώνουν την πίεση του αερίου προκαλώντας ελάττωση του αριθμού των συγκρούσεων ανά μονάδα χρόνου με τα τοιχώματα του δοχείου. Η μείωση αυτή θα εξαρτάται από τον αριθμό των μορίων στα τοιχώματα του δοχείου και από το πλήθος των πλησιέστερων γειτόνων τους, άρα η επίδραση θα είναι ανάλογη του n^2/V^2 . Τα μόρια του αερίου έχουν πεπερασμένο μέγεθος και γι' αυτό ο όγκος που είναι διαθέσιμος είναι μικρότερος από τον όγκο του δοχείου. Ο όγκος των μορίων εξαρτάται από τις απωστικές δυνάμεις. Γενικά το b αυξάνεται με την περιπλοκότητα του μορίου. Σε μεγάλες αποστάσεις υπάρχει ασθενής ελκτική δύναμη μεταξύ των μορίων η οποία ακολουθεί νόμο αντίστροφης δύναμης: $F \propto r^{-6}$ (βλέπε Κεφάλαιο 5). Σε μικρές αποστάσεις, όπου η κατανομή των ηλεκτρονίων των μορίων αρχίζει να επικαλύπτεται, η δύναμη καθίσταται έντονα απωστική.

Η απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά ενός αερίου μπορεί να οριστεί με τον *συντελεστή συμπίεστικότητας*, $Z = PV/RT$. Ο Z μετρείται διατηρώντας το αέριο σε σταθερή θερμοκρασία και μετρώντας τον όγκο ως συνάρτηση της πίεσης. Ο ιδανικός συντελεστής πρέπει να είναι πάντα μονάδα υπό όλες τις συνθήκες. Σε υψηλές πιέσεις ο συντελεστής συμπίεστικότητας για όλα τα αέρια είναι μεγαλύτερος της μονάδας, καθώς επικρατούν οι απωστικές δυνάμεις. Σε μέτριες πιέσεις ο Z μπορεί να είναι μικρότερος της μονάδας, καθώς επικρατούν σταδιακά οι ελκτικές δυνάμεις. Σε χαμηλές πιέσεις τα μόρια είναι σπανίως σε επαφή και έτσι συμπεριφέρονται ιδανικά. Υπό ορισμένες συνθήκες οι ελκτικές και οι απωστικές δυνάμεις εξισορροπούνται και το πραγματικό αέριο συμπεριφέρεται ιδανικά – η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει αυτό ονομάζεται *θερμοκρασία Boyle* (T_b). Μια έκφραση για την θερμοκρασία Boyle προκύπτει από ανάπτυξη την εξισώσεως van der Waals:

$$PV - bP + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT$$

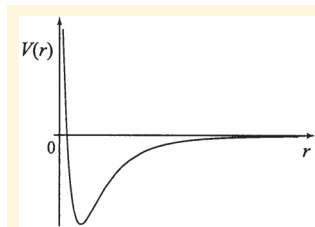
Αγνοώντας τον πολύ μικρό όρο ab , έχουμε

$$PV - \left(b - \frac{a}{RT}\right)P = RT$$

Η μη ιδανική συμπεριφορά παριστάνεται από τον όρο $b - a/RT$, ο οποίος μηδενίζεται όταν $T = T_b = a/Rb$. Σε υψηλές πιέσεις, όπου $b \gg a/RT$, η έλλειψη ιδανικότητας οφείλεται αποκλειστικά στις απωστικές δυνάμεις καθώς τα μόρια αποκτούν σταδιακά επαρκή κινητική ενέργεια για να εισχωρούν περαιτέρω στην ηλεκτρονιακή δομή των άλλων μορίων. Η τιμή του b συνδέεται εύκολα με το μέγεθος των μορίων αν θεωρηθεί ότι είναι σφαίρες διαμέτρου d . Όταν συγκρούονται δύο μόρια, ο όγκος που αποκλείεται λόγω της παρουσίας του άλλου είναι $4/3\pi d^3$. αυτή είναι η τιμή ανά ζεύγος, που δίνει $2/3\pi d^3$ ανά μόριο. Άρα οι αποκλειόμενοι είναι 4 φορές ο πραγματικός όγκος των μορίων ($4/3\pi(d/2)^3$). Οι μετρημένες τιμές του b για μονατομικά μόρια όπως το He είναι σε καλή συμφωνία με τις ενεργές διατομές συγκρούσεως που προσδιορίζονται από μελέτες ιξώδους, αλλά η προσέγγιση είναι λιγότερο επιτυχής για διατομικά μόρια.

4.7 Μεταφορικές ιδιότητες

Μέχρι τώρα θεωρούσαμε ένα αέριο σε συνθήκες ισορροπίας. Αν μια ιδιότητα του αερίου, όπως η θερμοκρασία και η συγκέντρωση, δεν είναι ομοιογενής, τότε

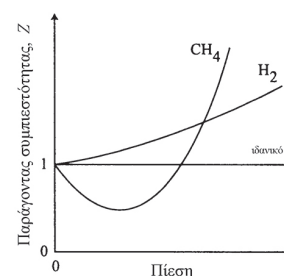


Η δυναμική ενέργεια μπορεί συχνά να περιγραφεί από την συνάρτηση

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

όπου ϵ είναι το βάθος του φρέατος και σ η διαπυρηνική απόσταση στην οποία το δυναμικό είναι μηδέν. Η συνάρτηση αυτή είναι γνωστή ως δυναμικό Lennard-Jones ή δυναμικό (12,6). Η επικάλυψη των ηλεκτρονιακών νεφών είναι υπεύθυνη για την απωστική αλληλεπίδραση και μια εναλλακτική αναπαράσταση για το απωστικό μέρος του διαμοριακού δυναμικού (r^{-12}) είναι η συνάρτηση $e^{-r/\sigma}$ η οποία αντικατοπτρίζει την εξασθένιση της ατομικής κυματοσυναρτήσεως σε μεγάλες αποστάσεις.

Χαρακτηριστικές τιμές για σ και ϵ στο He είναι $\sigma = 0.26$ nm και $\epsilon = 0.085$ kJ mol⁻¹. Σε θερμοκρασία δωματίου $RT = 2.5$ kJ mol⁻¹ η θερμική ενέργεια είναι πολύ μεγαλύτερη από το δυναμικό του φρέατος για σχηματισμό του He₂ και έτσι το διμερές δεν υφίσταται σε θερμοκρασία δωματίου.

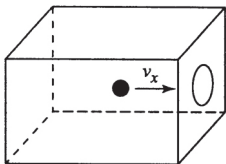


Πίνακας 4.6 Οι σταθερές van der Waals για επιλεγμένα αέρια

Άτομο / Μόριο	$a/\text{dm}^3 \text{ atm mol}^{-2}$	$100b/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$
He	0.03412	2.370
H ₂	0.2444	2.661
O ₂	1.360	3.183
N ₂	1.390	3.913
CO ₂	3.592	4.267

θα υπάρξει ροή ή μεταφορά της ιδιότητας στην κατεύθυνση που θα οδηγήσει σε ομοιογένεια (αν δοθεί επαρκής χρόνος). Ο υπολογισμός των μεταφορικών ιδιοτήτων μπορεί να πραγματοποιηθεί εύκολα με την θεωρία συγκρούσεων.

4.7.1 Εκροή



Αν ένα αέριο περιορισμένο σε ένα δοχείο υπό πίεση p και θερμοκρασία T χωρίζεται από ένα κενό με μια μικρή οπή διατομής A , τότε ο ρυθμός με τον οποίο διαφεύγουν τα μόρια από το δοχείο ισούται με το ρυθμό με τον οποίο συγκρούονται με την οπή. Αυτή η διεργασία ονομάζεται εκροή. Κάθε φορά που ένα μόριο κτυπά την οπή επιφάνειας A διαφεύγει, έτσι ο αριθμός των σωματιδίων του δοχείου μειώνεται με τον χρόνο ως ακολούθως:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{4} \left(\frac{N}{V} \right) \langle v \rangle A \quad (4.13)$$

Αυτή είναι μια διαφορική εξίσωση πρώτης τάξεως με λύση

$$N(t) = N_0 e^{-kt}$$

όπου $k = \frac{\langle v \rangle A}{4V}$

Άσκηση 4.7 Θεωρήστε O_2 μέσα σε δοχείο 200 cm^3 απ' όπου διαφεύγει μέσω οπής διαμέτρου $100 \mu\text{m}$ σε 300 K . Υπολογίστε τον χρόνο που απαιτείται για να μειωθεί η πίεση του O_2 στο μισό της αρχικής τιμής.

και N_0 είναι ο αριθμός των σωματιδίων μέσα στο κουτί σε $t = 0$. Επομένως η σταθερά του ρυθμού εκροής, k , είναι ανάλογη προς $m^{-1/2}$. Αυτό είναι γνωστό ως *Νόμος εκροής του Graham*. Βαρύτερα αέρια διαφεύγουν πιο αργά από ελαφρότερα αέρια. Αυτό είναι διαισθητικά αυτονόητο καθώς, σε ορισμένη θερμοκρασία, όλα τα αέρια έχουν την ίδια μέση μεταφορική ενέργεια (από την ισοκατανομή της ενέργειας), και έτσι ελαφρότερα μόρια ταξιδεύουν ταχύτερα και έχουν υψηλότερο ρυθμό συγκρούσεων με την οπή. Αυτό είναι ο λόγος που η εκροή χρησιμοποιείται για τον εμπλουτισμό σπάνιων ισοτόπων αερίων που αποτελούνται από μίγμα ισοτόπων.

Πρέπει να επισημάνουμε ότι το μέγεθος της οπής πρέπει να είναι πολύ μικρότερο από την μέση ελεύθερη διαδρομή του αερίου δείγματος για να ισχύει η παραπάνω ανάλυση. Αν είναι πολύ μεγαλύτερη από το λ , τότε τα μόρια θα συμμετέχουν σε πολλές συγκρούσεις κατά την διόδο από την οπή και στο δοχείο διαμορφώνεται υδροδυναμική ροή προς την οπή οδηγώντας στον σχηματισμό πίδακα του διαφεύγοντος αερίου. Τότε ο ρυθμός εκροής καθίσταται πρόβλημα της υδροδυναμικής και η κινητική θεωρία δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το υπολογισμό του.

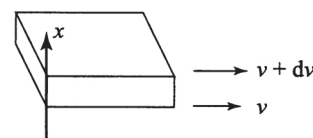
4.7.2 Ιξώδες

Ιξώδες είναι η μεταφορά ορμής. Θεωρήστε δύο στρώματα αερίου τα οποία κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες: τα μόρια μέσα στα στρώματα κινούνται τυχαία (λόγω θερμικής κινήσεως) σε σχέση με την κίνηση της μάζας και μερικά διαχέονται από το ένα στρώμα στο άλλο. Αυτή η ανταλλαγή σωματιδίων μεταφέρει ορμή μέσω των ορίων μεταξύ των στρωμάτων και τελικά καθιστά ίσες τις ταχύτητες και των δύο στρωμάτων. Οι δυνάμεις του ιξώδους είναι δυνάμεις τριβής που επιδιώκουν να κάνουν όλα τα μέρη του αερίου/ρευστού να κινούνται με την ίδια ταχύτητα.

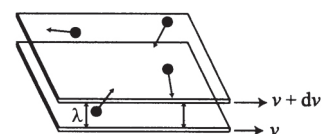
Θεωρήστε δύο στρώματα μορίων, σε θέσεις x και $x+dx$, που κινούνται με ταχύτητες v και $v+dv$ αντίστοιχα, ορίζοντας επομένως μια βαθμίδα ταχύτητας,

dv/dx . Ο Νεύτωνας έδειξε ότι δύναμη τριβής μεταξύ στρωμάτων είναι ανάλογη του dv/dx και της επιφάνειας επαφής μεταξύ τους:

$$F = \eta A \frac{dv}{dx} \tag{4.14}$$



όπου το η είναι γνωστό ως *ιζώδες* (ή συντελεστής ιζώδους). Αν τα στρώματα χωρίζονται από την μέση ελεύθερη διαδρομή, λ , και θεωρήσουμε ότι όλα τα μόρια τα οποία μετακινούνται μεταξύ αυτών κάνουν μια κίνηση μήκους λ , τότε η διαφορά των ταχυτήτων και ορμών μεταξύ των δύο στρωμάτων (ανά κίνηση) είναι:



$$\Delta v = \lambda \left(\frac{dv}{dx} \right) \text{ και } \Delta p = m \lambda \left(\frac{dv}{dx} \right)$$

Ο αριθμός των κινήσεων σε χρονικό διάστημα Δt και στις δύο κατευθύνσεις είναι $2ZA\Delta t$ όπου Z είναι ο αριθμός των συγκρούσεων ανά δευτερόλεπτο ανά μονάδα επιφάνειας όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 4.4. Επομένως, η ολική μεταφορά ορμής ανά μονάδα χρόνου είναι

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \langle v \rangle A m \lambda \left(\frac{dv}{dx} \right)$$

Σύγκριση με την Εξ. (4.14) οδηγεί στην

$$\eta = \frac{N \langle v \rangle m \lambda}{2V} = \frac{1}{2} \rho \langle v \rangle \lambda \tag{4.15}$$

όπου ρ είναι η πυκνότητα του αερίου. Το *ιζώδες* ενός αερίου σε ορισμένη θερμοκρασία είναι ανεξάρτητο της πίεσης – αν και ο αριθμός των μορίων ανά μονάδα όγκου που είναι διαθέσιμα για την μεταφορά της ορμής αυξάνεται με την πίεση. Επίσης το *ιζώδες* του αερίου αυξάνεται με την θερμοκρασία διότι αυξάνεται η ταχύτητα των μορίων. Η παρατήρηση αυτή είναι σε αντίθεση με την εμπειρία μας στα υγρά, διότι σε εκείνο το περιβάλλον το *ιζώδες* καθορίζεται από τις ελκτικές δυνάμεις. Στα υγρά τα μόρια απαιτούν ενέργεια για να ξεφύγουν από τους γείτονές τους προκειμένου να ρεύσουν και αυτή η ενέργεια είναι περισσότερο διαθέσιμη σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ας σημειωθεί ότι δοθέντος ότι το η εξαρτάται από το λ , πρέπει επίσης να εξαρτάται από το σ , άρα οι μετρήσεις *ιζώδους* μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση μοριακών μεγεθών.

Άσκηση 4.8 Ο συντελεστής ιζώδους για το Ar σε 300 K είναι 2.29×10^{-5} Pa s. Υπολογίστε την ενεργό διατομή συγκρούσεων του Ar.

Άσκηση 4.9 Ο συντελεστής ιζώδους για το D₂ σε 293 K και ατμοσφαιρική πίεση είναι το 54% του συντελεστή ιζώδους του He μετρημένου σε 500 K. Υπολογίστε τον λόγο των διαμέτρων του D₂ προς του He.

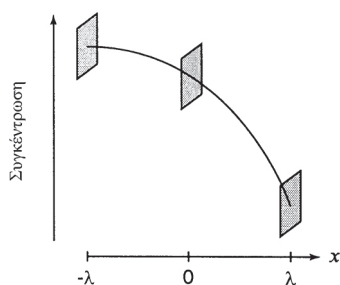
4.7.3 Διάχυση

Διάχυση είναι η μεταφορά ύλης και συμβαίνει κατά μήκος μιας βαθμίδας συγκεντρώσεως μέχρι η σύνθεση του συστήματος να γίνει ομοιογενής. Ο ρυθμός μεταφοράς είναι γνωστός ως ροή μάζας J και, όπως αναμένεται από την συζήτησή μας για το *ιζώδες*, εξαρτάται από την βαθμίδα συγκεντρώσεως

$$J = -D \frac{dc}{dx} \tag{4.16}$$

Αυτή είναι γνωστή ως ο *πρώτος νόμος διαχύσεως του Fick*. D είναι ο συντελεστής διαχύσεως με το αρνητικό πρόσημο να εξασφαλίζει ότι το D είναι θετικό.

Ας θεωρήσουμε μια βαθμίδα συγκεντρώσεως μεταξύ τριών περιοχών οι οποίες χωρίζονται από απόσταση λ : βρίσκονται στις θέσεις $x = -\lambda, 0$ και λ αντί-



στοιχα. Μόρια διαχέονται από το $A_{-\lambda}$ προς το A_0 , όπου ο αριθμός στο $A_{-\lambda}$, $N_{-\lambda}$, δίνεται από την

$$N_{-\lambda} = N_0 - \lambda \left(\frac{dN}{dx} \right)_0$$

όπου η παράγωγος υπολογίζεται στο $x = 0$. Ο αριθμός των μορίων που ταξιδεύουν από $x = -\lambda$ στο $x = 0$ είναι $\frac{1}{4}(N_{-\lambda}/V)\langle v \rangle At$ και έτσι η ροή από αριστερά προς τα δεξιά, J_{LR} , είναι

$$J_{LR} = \frac{1}{4} \frac{N_{-\lambda}}{V} \langle v \rangle$$

Παρομοίως η ροή από δεξιά προς τα αριστερά, J_{RL} , πρέπει να είναι

$$J_{RL} = \frac{1}{4} \frac{N_{\lambda}}{V} \langle v \rangle$$

Συνεπώς, η ολική ροή, J , είναι

$$J = J_{LR} - J_{RL} = -\frac{1}{2} \lambda \langle v \rangle \left(\frac{dN}{dx} \right)$$

Σύγκριση αυτής με την Εξ. (4.16) οδηγεί στην

$$D = \frac{1}{2} \lambda \langle v \rangle$$

Αυτός ο υπολογισμός δεν λαμβάνει υπόψιν το γεγονός ότι τα μόρια μπορεί να ξεκινήσουν από χώρο κοντά στο A_0 , αλλά μπορεί να συγκρουστούν πολλές φορές πριν φθάσουν στο A_0 . Αν λάβουμε υπόψιν και την τυχαία κίνηση προκύπτει

$$D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \quad (4.17)$$

Αυτές οι εκφράσεις για τις ελεγχόμενες από διάχυση σταθερές ταχύτητας ισχύουν μόνο για αντιδράσεις με ουδέτερα αντιδρώντα.

Ο συντελεστής διαχύσεως μειώνεται καθώς αυξάνεται η πίεση, διότι η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων μειώνεται, και αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, διότι τότε τα μόρια κινούνται ταχύτερα κατά μέσο όρο.

Η διάχυση είναι επίσης πολύ σημαντική στα διαλύματα καθώς η ταχύτητα πολλών αντιδράσεων, καθορίζεται από τον ρυθμό με τον οποίο συναντώνται τα μόρια. Η σταθερά διαχύσεως εξαρτάται από τους συντελεστές διαχύσεως κάθε αντιδραστηρίου, οι οποίοι είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, του μεγέθους των μορίων και του ιξώδους του διαλύτη εντός του οποίου γίνεται η αντίδραση. Η εξίσωση Stokes-Einstein συνδέει τον συντελεστή διαχύσεως, D , με το ιξώδες του διαλύτη, η , και την υδροδυναμική ακτίνα του αντιδραστηρίου, R :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (4.18)$$

Λαμβάνοντας υπόψιν τον νόμο του Fick οδηγούμαστε στην ακόλουθη έκφραση για την σταθερά ταχύτητα υπό τον έλεγχο της διαχύσεως, k_d ,

$$k_d = 4\pi R^* D N_A \quad (4.19)$$

Πίνακας 4.7 Μερικοί συντελεστές διαχύσεως σε 298 K

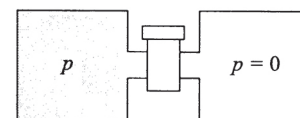
Μόρια/ Ιόντα σε υγρά	$D / (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$
I_2 σε εξάνιο	4.05×10^{-5}
H_2 σε CCl_4	9.75×10^{-5}
O_2 σε CCl_4	3.82×10^{-5}
CH_4 σε CCl_4	2.89×10^{-5}
H^+ σε H_2O	9.31×10^{-5}
Li^+ σε H_2O	1.03×10^{-5}
Na^+ σε H_2O	1.33×10^{-5}

όπου $D = D_A + D_B$ είναι το άθροισμα των συντελεστών διαχύσεως των αντιδρώντων και R^* είναι η κρίσιμη απόσταση στην οποία όλα τα μόρια του αντιδραστήριου B που περιβάλλουν το A αντιδρούν έτσι ώστε η συγκέντρωση του B σε αυτό το σημείο να είναι μηδέν. Με την προσέγγιση ότι $R_A = R_B = R^*/2$, και χρησιμοποιώντας την Εξ. (4.18), έχουμε

$$k_d = \frac{8RT}{3\eta} \quad (4.20)$$

που δείχνει ότι σε πρώτη προσέγγιση η σταθερά ταχύτητας υπό τον έλεγχο της διαχύσεως εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία και το ιξώδες του διαλύτη και όχι από την ταυτότητα των αντιδρώντων. Ενώ ογκώδη αντιδρώντα διαχέονται πιο αργά από μικρότερα, έχουν μεγαλύτερες υδροδυναμικές ακτίνες και ενεργές διατομές σε συγκρούσεις· έτσι το μέγεθος των αντιδρώντων δεν υπεισέρχεται στην Εξ. (4.20). Λαμβάνοντας ως τυπική τιμή για την κρίσιμη απόσταση 0.5 nm και μια σταθερά διαχύσεως των $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, η σταθερά ταχύτητας υπολογίζεται σε $k_d = 3.8 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Είτε στην αέρια φάση είτε σε διάλυμα, τα μόρια διαχέονται πάντα κατά μήκος της βαθμίδας συγκεντρώσεως. Για παράδειγμα, θεωρήστε την περίπτωση δύο φιαλών που συνδέονται με κλειστό διακόπτη. Αν η μία φιάλη περιέχει αρχικά ποσότητα αερίου, αλλά η άλλη είναι κενή, τότε, όταν ανοίξει ο διακόπτης, το αέριο θα διαχυθεί από την μία φιάλη στην άλλη και οι πιέσεις θα εξισωθούν. Σε αυτή την περίπτωση τα μόρια κατανέμονται τυχαία σε όγκο μεγαλύτερο από τον αρχικό και αυξάνουν την εντροπία τους (που αποτελεί μέτρο της αταξίας του αερίου). Αυτό είναι παράδειγμα του *Δεύτερου Νόμου της Θερμοδυναμικής*, σύμφωνα με τον οποίο: *αυθόρμητες διεργασίες είναι αυτές στις οποίες αυξάνεται η εντροπία του σύμπαντος*. Η εμπειρία δείχνει ότι η αντίστροφη διεργασία δεν συμβαίνει· θα επρόκειτο για μη αυθόρμητη διεργασία με αρνητική μεταβολή εντροπίας.



Για περαιτέρω συζήτηση της εντροπίας και γενικότερα της θερμοδυναμικής βλ. Price, *Thermodynamics of chemical processes*, OCP 56

5. ΣΤΑΤΙΚΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΣ

5.1 Εισαγωγή

Μια θεμελιώδης ιδιότητα των ηλεκτρονίων και πρωτονίων είναι το φορτίο. Τα φορτισμένα σωματίδια είναι φορτισμένα είτε θετικά είτε αρνητικά και πειράματα δείχνουν ότι όμοια φορτία απωθούνται, ενώ αντίθετα φορτία έλκονται. Αυτές οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ευθύνονται για την ύπαρξη των μορίων και τις χημικές και θερμοδυναμικές τους ιδιότητες.

5.2 Ο νόμος του Coulomb (Κουλόμπ)

Αρχίζουμε εξετάζοντας τις απλούστερες ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις: αυτές μεταξύ δύο απομονωμένων φορτισμένων σωματίων των οποίων το μέγεθος συγκρίνεται με την μεταξύ τους απόσταση. Ο Coulomb (Κουλόμπ) απέδειξε πειραματικά ότι το μέγεθος της δύναμης, F , μεταξύ δύο φορτισμένων σωματίων είναι ανάλογη του γινομένου των δύο φορτίων, q_1 και q_2 αντίστοιχα, και αντίστροφως ανάλογη του τετραγώνου της αποστάσεώς τους, r :

Η διηλεκτρική σταθερά ενός μέσου συνήθως εκφράζεται ως $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ όπου ϵ_0 είναι η θεμελιώδης σταθερά γνωστή ως διηλεκτρική σταθερά του κενού και ϵ_r είναι η σχετική διηλεκτρική σταθερά. Το ϵ_0 έχει τιμή $8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$. $\epsilon_r > 1$ και έτσι το δυναμικό αλληλεπιδράσεως στο μέσο μειώνεται σε σχέση με το κενό. Μια συνέπεια της μειωμένης ιοντικής αλληλεπιδράσεως είναι η μεγάλη ποικιλία στις ταχύτητες ιοντικών αντιδράσεων σε διαλύματα διαφορετικών διαλυτών.

Πίνακας 5.1 Μερικές σχετικές διαπερατότητες

Μόριο	ϵ_r
CCl ₄	2.2
C ₆ H ₆	2.3
C ₂ H ₅ OH	24.3
CH ₃ OH	32.6
H ₂ O	78.5

Σημειώστε την υψηλή τιμή του ϵ_r για το H₂O. Η αλληλεπίδραση Coulomb μειώνεται πολύ από την τιμή της στο κενό όταν υπάρχουν ιόντα σε διάλυμα και γι' αυτό το H₂O είναι καλός διαλύτης.

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left(\frac{q_1 q_2}{r^2} \right) \quad (5.1)$$

Η δύναμη είναι διάνυσμα συγγραμμικό με την διαπυρηνική απόσταση. Αν τα σημειακά φορτία έχουν το ίδιο πρόσημο, η δύναμη είναι απωστική· αλλιώς είναι ελκτική. Το μέγεθος της δυνάμεως μεταξύ των σωματιών εξαρτάται από το μέσο στο οποίο βρίσκονται τα φορτία και αυτό λαμβάνεται υπόψιν στον παράγοντα ϵ ο οποίος είναι γνωστός ως διηλεκτρική σταθερά του μέσου. Η επίδραση των ηλεκτροστατικών δυνάμεων περιγράφεται μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου. Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, E , σε ένα συγκεκριμένο σημείο του χώρου ορίζεται ως η δύναμη που ασκείται σε θετικό δοκιμαστικό φορτίο το οποίο βρίσκεται στο συγκεκριμένο σημείο του χώρου. Η δύναμη την οποία δέχεται το δοκιμαστικό φορτίο q είναι $F = qE$, και έτσι το ηλεκτρικό πεδίο E είναι διάνυσμα παράλληλο στην δύναμη F . Από τον νόμο του Coulomb στη θέση r σε σχέση με ένα απομονωμένο φορτίο q_1 το οποίο βρίσκεται στην αρχή των αξόνων είναι

$$E = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0 r^2} \mathbf{r} \quad (5.2)$$

Συνδεδεμένο εγγενώς με την ηλεκτροστατική δύναμη είναι το ηλεκτροστατικό δυναμικό V . Το ηλεκτροστατικό δυναμικό σε ένα σημείο μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο ορίζεται ως το έργο που παράγεται κατά την μεταφορά ενός θετικού μοναδιαίου φορτίου από το άπειρο στο σημείο αυτό. Η κλασική μηχανική παρέχει τον σύνδεσμο μεταξύ της δυνάμεως και του δυναμικού (Εξ. (1.22))

$$\mathbf{F} = \nabla V \quad (5.3)$$

Επομένως, το ηλεκτροστατικό δυναμικό είναι

$$V = -\int_{\infty}^r \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (5.4)$$

και έτσι η δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασεως, U , ενός φορτίου q_2 με ένα φορτίο q_1 είναι

$$U = q_2 V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Δοθέντος ότι το ηλεκτροστατικό δυναμικό είναι βαθμωτό μέγεθος, το ολικό ηλεκτροστατικό δυναμικό λόγω μιας σειράς φορτίων είναι απλώς το αλγεβρικό άθροισμα των επιμέρους συνεισφορών. Ακολουθώς, για τον χειρισμό περίπλοκων περιπτώσεων είναι ευκολότερο να ξεκινήσει κανείς από το δυναμικό αντί από το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου E . Η αλληλεπίδραση Coulomb έχει μεγάλη εμβέλεια και εξακολουθεί να ασκεί επίδραση σε αποστάσεις που είναι πολύ πέρα από οποιεσδήποτε άλλες διαμοριακές δυνάμεις.

5.3 Το πρότυπο Bohr για το άτομο του υδρογόνου

Το πρότυπο του Bohr για το άτομο του υδρογόνου συνίσταται από ένα ηλεκτρόνιο μάζας m_e που κινείται σε κυκλική τροχιά ακτίνας r γύρω από ένα πρωτόνιο. Η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του ηλεκτρονίου και του πρωτονίου παρέχει την κεντρομόλο δύναμη που απαιτείται για να διατηρηθεί το ηλεκτρόνιο σε τροχιά

Άσκηση 5.1 Σε ορθογωνικό σύστημα συντεταγμένων ένα φορτίο 2×10^{-8} C τοποθετείται στην αρχή των αξόνων και ένα φορτίο -2×10^{-8} C τοποθετείται στο σημείο $x = 6$ m, $y = 0$. Ποιο είναι το μέτρο και η διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου στα (α) $x = 3$ m, $y = 0$ και (β) $x = 3$ m, $y = 4$ m;

Άσκηση 5.2 Συγκρίνετε το μέτρο των ηλεκτροστατικών και βαρυτικών δυνάμεων μεταξύ του πρωτονίου και του ηλεκτρονίου στο άτομο του υδρογόνου.

Μια επιβεβαίωση της μεγάλης εμβέλειας αυτών των δυνάμεων είναι η έντονα μη ιδανική συμπεριφορά ακόμη και πολύ αραιών διαλυμάτων ηλεκτρολυτών. Περαιτέρω συζήτηση για ηλεκτρολυτικά διαλύματα υπάρχει στο Compton & Sanders, *Electrode potentials*, OCP 41.

$$F = \frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Η κινητική ενέργεια, KE, είναι

$$KE = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

και η ολική ενέργεια, E_{tot} , ενός περιφερόμενου ηλεκτρονίου είναι απλώς το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας:

$$E_{tot} = KE + PE = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

Ο Bohr διατύπωσε την υπόθεση ότι το ηλεκτρόνιο επιτρέπεται να είναι μόνο σε τροχιές που έχουν στροφορμή, L , η οποία είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του $\hbar/2\pi$. Έτσι η συνθήκη για σταθερή τροχιά είναι

$$L = m_e v r = n\hbar \tag{5.5}$$

Συνεπώς, μπορούμε να γράψουμε την κινητική ενέργεια ως

$$KE = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{8\pi^2 m_e r^2}$$

Συγκρίνοντας τις δύο εκφράσεις της κινητικής ενέργειας έχουμε

$$r = \frac{n^2 \hbar^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2}$$

Το ανωτέρω αποτέλεσμα είναι λογικό από φυσική άποψη καθώς προβλέπει ότι η ακτίνα της τροχιάς πρέπει να αυξάνεται με το n όπου n είναι γνωστό ως ο κύριος κβαντικός αριθμός. Επομένως η ολική ενέργεια, $E_{tot}(n)$, είναι

$$E_{tot}(n) = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{\mathfrak{R}}{n^2} \tag{5.6}$$

όπου \mathfrak{R} είναι γνωστό ως σταθερά Rydberg (Ρύντμπεργκ).

5.4 Το ιοντικό πρότυπο

Με τη χρήση απλών ηλεκτροστατικών επιχειρημάτων μπορεί να εκτιμηθεί η ενέργεια πλέγματος σε ιοντικά στερεά. Θεωρήστε ένα κατιόν σε ένα ιοντικό πλέγμα – η δυναμική ενέργεια του κατιόντος, U^+ , είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπιδράσεως με όλα τα άλλα ανιόντα και κατιόντα στο πλέγμα και μπορεί να εκφρασθεί ως

$$U^+ = \left(\frac{z_+ e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \sum_i \frac{z_i}{r_{+i}} = \left(\frac{z_+ e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \right) \sum_i \frac{z_i}{A_{+i}}$$

όπου z_+ είναι το φορτίο του κατιόντος και r_{+i} είναι η απόσταση μεταξύ του κατιόντος και ενός ιόντος i με φορτίο $z_i e$ εντός του πλέγματος. Αν η ελάχιστη

Χρησιμοποιώντας την σχέση de Broglie στην Εξ. (5.5) καταλήγουμε στην συνθήκη ότι η περιφέρεια τροχιάς με ακτίνα r πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος, λ ,

$$mvr = pr = \frac{nh}{2\pi}$$

και

$$2\pi r = \frac{nh}{p} = n\lambda$$

Για να είμαστε αυστηρά ακριβείς δεν πρέπει να χρησιμοποιούμε m_e αλλά την ανηγμένη μάζα του συστήματος ηλεκτρονίου-πρωτονίου, μ .

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e$$

Η Εξ. (5.6) μας επιτρέπει να ερμηνεύσουμε το ατομικό φάσμα του υδρογόνου, δοθέντος ότι οι διακριτές συχνότητες του φωτός οι οποίες απορροφώνται πρέπει να αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις μεταξύ δύο ενεργειακών σταθμών με κύριους κβαντικούς αριθμούς n_1 και n_2 αντίστοιχα.

Άσκηση 5.3 Υπολογίστε την τιμή της σταθεράς Rydberg για το άτομο του υδρογόνου και την συχνότητα της μεταπτώσεως $n = 1 \rightarrow n = 2$. Υπολογίστε την ενέργεια ιοντισμού του ατόμου. Πώς συγκρίνεται η τιμή αυτή με την ενέργεια ιοντισμού του Li^{2+} ;

Πίνακας 5.2 Επιλογή σταθερών Madelung.

Πλέγμα	M
ορυκτό αλάτι	1.748
CsCl	1.773
σφαλερίτης	1.638
βουρτσιτής	1.641
φθορίτης	1.519

απόσταση μεταξύ του κατιόντος και ενός ανιόντος είναι r_0 , τότε οι αποστάσεις r_i μπορούν να γραφούν ως $r_{+i} = A_{+i} r_0$ όπου A_{+i} είναι απλώς ένας αριθμός που εξαρτάται από την κρυσταλλική δομή. Μια παρόμοια έκφραση, U , ισχύει για ένα ανιόν και έτσι η ολική δυναμική ενέργεια, U_{tot} , του κρυστάλλου που περιέχει ένα mole ιόντων είναι απλώς $U_{tot} = (U^+ + U^-)N_{Av}/2$ όπου η διαίρεση διά 2 αποφεύγει την διπλή καταμέτρηση κάθε αλληλεπιδράσεως μεταξύ ιόντων. Επομένως

$$U_{tot} = \left(\frac{N_{Av} z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \right) M \quad (5.7)$$

όπου

$$M = \frac{1}{2} \sum_i \left[\left(\frac{z_i}{z_-} \right) \left(\frac{1}{A_{+i}} \right) + \left(\frac{z_i}{z_+} \right) \left(\frac{1}{A_{-i}} \right) \right]$$

Άσκηση 5.4 Δείξτε ότι η συνθήκη $dE/dr_0 = 0$ οδηγεί στην επόμενη έκφραση για το B :

$$B = \frac{N_{Av} e^2 M r^* e^{-\frac{r_0}{r^*}}}{4\pi\epsilon_0 r_0^2}$$

Άσκηση 5.5 Υπολογίστε την μοριακή ενέργεια πλέγματος του CsCl δοθέντος ότι $r^* = 40$ pm και $r_0 = 360$ pm.

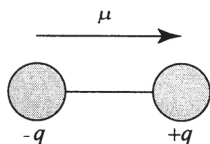
Ο όρος M του αθροίσματος είναι γνωστός ως *σταθερά Madelung* και καθορίζεται καθαρά από την κρυσταλλική δομή. Τα ανιόντα και τα κατιόντα δεν συνενώνονται παρόλο που το ηλεκτροστατικό δυναμικό μεταξύ τους είναι ελκτικό, διότι υπάρχει η μικρής εμβέλειας άπωση μεταξύ τους η οποία παίρνει τη μορφή $B \exp(-r_0/r^*)$ όπου B και r^* είναι σταθερές για συγκεκριμένη ένωση. Συνεπώς, η ολική ενέργεια του πλέγματος, $E(r_0)$, είναι

$$E(r_0) = - \left(\frac{N_{Av} e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{M}{r_0} \right) + B e^{-\frac{r_0}{r^*}}$$

Στην γεωμετρία ισορροπίας του πλέγματος, $dE/dr_0 = 0$, που οδηγεί στην ακόλουθη έκφραση για την γραμμομοριακή ενέργεια πλέγματος

$$E = - \left(\frac{N_{Av} e^2 M}{4\pi\epsilon_0 r_0} \right) \left(1 - \frac{r^*}{r_0} \right)$$

Η εμβέλεια της απωστικής αλληλεπιδράσεως, r^* , μπορεί να προσδιορισθεί από μελέτες κρυσταλλικής συμπίεστικότητας, ενώ το r_0 μπορεί να προσδιορισθεί από μελέτες σκεδάσεως ακτίνων χ (βλ. Κεφ. 7). Στην περίπτωση του NaCl για παράδειγμα, το οποίο έχει δομή ορυκτού αλάτος, $r_0 = 282$ pm και $r^* = 32$ pm. Η υπολογισμένη τιμή για την ενέργεια πλέγματος είναι -763 kJ mol⁻¹, το οποίο συμφωνεί καλά με την πειραματικά προσδιορισμένη τιμή των -768 kJ mol⁻¹.

**Πίνακας 5.3** Επιλογή διπολικών ροπών.

Μόριο	μ / D
CO	0.1
HF	1.9
HCl	1.1
H ₂ O	1.9
CH ₃ Cl	1.9

5.5 Αλληλεπιδράσεις διπόλων

Το επόμενο βήμα σε περιπλοκότητα μετά τα απομονωμένα φορτία είναι τα ηλεκτρικά δίπολα. Ένα ηλεκτρικό δίπολο ορίζεται ως δύο φορτία q και $-q$ που απέχουν απόσταση $2d$. Το ηλεκτρικό δίπολο χαρακτηρίζεται από το διάνυσμα της διπολικής ροπής μ , το οποίο έχει μέτρο $2dq$ και φορά από το $-q$ προς το q . Οι διπολικές ροπές μετρούνται σε debyes, D, όπου $1 D = 3.336 \times 10^{-30}$ C m. Σε μόρια οι διπολικές ροπές είναι αποτέλεσμα της ασυμμετρίας του φορτίου και γι' αυτό όλα τα ετεροπυρηνικά διατομικά μόρια έχουν μόνιμη διπολική ροπή. Η ηλεκτρική διπολική ροπή πολυατομικών μορίων μπορεί, σε μεγάλο βαθμό, να εξηγηθεί με τις συνεισφορές των διπολικών ροπών των επιμέρους δεσμών.

5.5.1 Ηλεκτρικό πεδίο και δυναμικό εξαιτίας ενός ηλεκτρικού διπόλου

Το ηλεκτρικό πεδίο και το δυναμικό τα οποία οφείλονται σε ένα ηλεκτρικό δίπολο υπολογίζονται εύκολα με τις Εξ. (5.2) και (5.4) αντίστοιχα.

(α) Στον άξονα του διπόλου

Το ολικό δυναμικό στο σημείο Α το οποίο βρίσκεται πάνω στον άξονα της διπολικής ροπής και σε απόσταση r από το κέντρο του διπόλου δίνεται από το άθροισμα των δυναμικών εξαιτίας του κάθε φορτίου του διπόλου:

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r+d} - \frac{1}{r-d} \right)$$

Θεωρώντας ότι η απόσταση των φορτίων στο δίπολο, $2d$, είναι πολύ μικρότερη από την απόσταση του κέντρου του διπόλου από το σημείο Α τότε

$$V \approx \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{-2d}{r^2} \right) = -\frac{\mu}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Η δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης, U , για ένα ιόν με φορτίο Q με ένα δίπολο είναι απλώς

$$U = -\frac{\mu Q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \tag{5.8}$$

και είναι πολύ παρεμφερής με το δυναμικό Coulomb μεταξύ δύο ιόντων εκτός από το ότι μειώνεται ταχύτερα με την αύξηση της αποστάσεως μεταξύ ιόντος και διπόλου. Το αποτέλεσμα είναι λογικό διότι καθώς απομακρύνεται το ιόν από το δίπολο, τα δύο φορτία του διπόλου *συγχωνεύονται* (από τη σκοπιά του ιόντος) και παράγουν μια ουδέτερη οντότητα. Το ηλεκτρικό πεδίο κατά την διεύθυνση του διπόλου δίνεται από

$$E = -\frac{dV}{dr} = \frac{\mu}{2\pi\epsilon_0 r^3} \tag{5.9}$$

(β) Στην μεσοκάθετο του διπόλου

Το ολικό ηλεκτρικό δυναμικό σε σημείο Α το οποίο βρίσκεται στην μεσοκάθετο του διπόλου είναι μηδέν καθώς οι συνεισφορές του θετικού και του αρνητικού φορτίου αλληλοαναιρούνται· όμως το ηλεκτρικό πεδίο στο Α δεν είναι μηδέν. Το ολικό ηλεκτρικό πεδίο στο σημείο Α είναι το διανυσματικό άθροισμα των συνιστωσών E_1 από το φορτίο $+q$ και E_{-1} από το φορτίο $-q$ · καθεμιά μπορεί να αναλυθεί σε συνιστώσες κάθετες, E_{\perp} , και παράλληλες, E_{\parallel} , στον άξονα του διπόλου. Η συνισταμένη E_{\perp} είναι μηδέν, αλλά η ολική E_{\parallel} δεν μηδενίζεται και έχει μέγεθος:

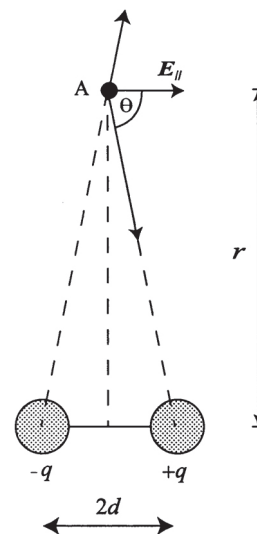
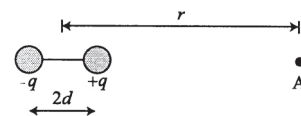
$$E_{\parallel} = 2 \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right) \sin \theta = \frac{\mu}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

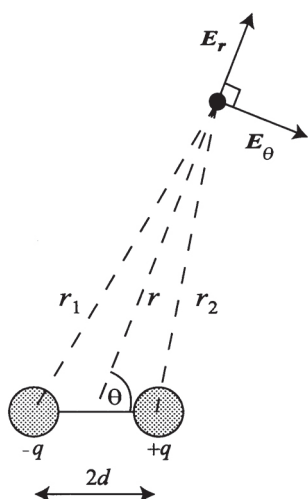
(γ) Γενική περίπτωση

Πάλι το δυναμικό μπορεί να υπολογισθεί από την έκφραση

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

Με την προσέγγιση ότι $r \gg 2d$, έχουμε





$$V = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r-d\cos\theta} - \frac{1}{r+d\cos\theta} \right)$$

Η παράλειψη όρων μεγάλης τάξεως στην προηγούμενη έκφραση οδηγεί στην εξής μορφή για το δυναμικό

$$V = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2d\cos\theta}{r^2 - d^2\cos^2\theta} \right) = -\frac{\mu\cos\theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Παρατηρήστε ότι η έκφραση αυτή είναι συνεπής με τα αποτελέσματα των παραγράφων (α) και (β) όπου $\theta = 0^\circ$ και 90° αντίστοιχα. Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου στην ακτινική διεύθυνση, E_r , είναι

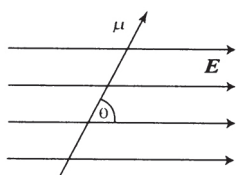
$$E_r = -\left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_\theta = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2\mu\cos\theta}{r^3} \right)$$

Μια αύξηση ds σε διεύθυνση κάθετη προς το διάνυσμα r είναι $ds = r d\theta$ και έτσι η εγκάρσια συνιστώσα του ηλεκτρικού πεδίου, E_θ , είναι

$$E_\theta = -\left(\frac{\partial V}{\partial s} \right)_r = -\frac{1}{r} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\mu\sin\theta}{r^3} \right)$$

Πάλι το αποτέλεσμα απλοποιείται στις ειδικές περιπτώσεις που εξετάζονται στις παραγράφους (α) και (β) και η ολική ένταση του ηλεκτρικού πεδίου είναι το διανυσματικό άθροισμα των E_r και E_θ .

5.5.2 Ηλεκτρικό δίπολο σε ηλεκτρικό πεδίο



Θεωρήστε ένα δίπολο σε ομογενές ηλεκτρικό πεδίο το οποίο προσανατολίζεται σε γωνία θ ως προς την διεύθυνση του πεδίου. Κάθε άκρο του διπόλου υφίσταται ίσες και αντίθετες δυνάμεις λόγω του ηλεκτρικού πεδίου και δεν υπάρχει συνολική δύναμη στο δίπολο. Όμως στο δίπολο ασκείται ροπή, Γ . Αυτή η ροπή δρα ώστε να περιστρέψει την διπολική ροπή έτσι ώστε να προσανατολισθεί με τις γραμμές του ηλεκτρικού πεδίου. Το μέγεθος και η διεύθυνση της δύναμεις στρέψεως δίνεται από το εξωτερικό γινόμενο (βλ. Κεφ. 1)

$$\Gamma = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{E} \quad (5.10)$$

Το έργο, W , της στροφής του διπόλου από γωνία θ_1 σε γωνία θ_2 είναι

$$W = -\int_{\theta_1}^{\theta_2} \mu E \sin\theta d\theta = \mu E (\cos\theta_2 - \cos\theta_1)$$

Το έργο αποτελεί την μεταβολή της ηλεκτρικής δυναμικής ενέργειας του διπόλου μέσα στο πεδίο (δηλ. $W = \Delta U = U_2 - U_1$), και έτσι η δυναμική ενέργεια του διπόλου στο ηλεκτρικό πεδίο δίνεται από την

$$U = -\mu E \cos\theta = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} \quad (5.11)$$

Η κατάσταση χαμηλότερης δυναμικής ενέργειας έχει $\theta = 0$ και το δίπολο κείται κατά μήκος της διεύθυνσεως του ηλεκτρικού πεδίου.

5.5.3 Αλληλεπιδράσεις διπόλου – διπόλου

Εξετάζουμε τώρα την ενέργεια αλληλεπιδράσεως δύο διπόλων τα οποία έχουν κάποια αυθαίρετο προσανατολισμό μεταξύ τους. Το ηλεκτρικό πεδίο του διπόλου 2 εξαιτίας του διπόλου 1, E_1 , στην διεύθυνση του διπόλου 2 είναι

$$E_1 = E_r \cos \theta - E_\theta \sin \theta = \frac{\mu_1}{4\pi\epsilon_0 r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (5.12)$$

και η ενέργεια αλληλεπιδράσεως μεταξύ των δύο διπόλων είναι

$$U = -\mu_2 E_1 = \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (5.13)$$

Η αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου εξαρτάται από τον προσανατολισμό. Όταν τα δίπολα διευθετούνται συγγραμμικά $\theta = 0$ και $U = -\mu_1 \mu_2 / (2\pi\epsilon_0 r^3)$. Σε αντίθεση, αν τα δίπολα έχουν θέση ώστε $\theta = \pi/2$ τότε $U = +\mu_1 \mu_2 / (4\pi\epsilon_0 r^3)$ και έτσι η πιο ευσταθής διαμόρφωση είναι η συγγραμμική.

Η Εξ (5.13) εφαρμόζεται μεταξύ πολικών μορίων τα οποία έχουν σταθερό προσανατολισμό όπως στην στερεή φάση και χαρακτηριστικές ενέργειες αλληλεπιδράσεως είναι της τάξεως 2-5 kJ mol⁻¹. Σε διάλυμα τα μόρια περιστρέφονται ή ανατρέπονται και η αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου αποτελεί μέσο όρο όλων των προσανατολισμών. Αν όλοι οι προσανατολισμοί ήταν εξίσου πιθανοί, τότε η μέση τιμή της αλληλεπιδράσεως θα ήταν μηδέν. Στην πραγματικότητα όμως προσανατολισμοί χαμηλότερης ενέργειας είναι πιο πιθανοί και έτσι η αλληλεπίδραση είναι μη μηδενική και συνήθως 0.2-1.0 kJ mol⁻¹. Ο υπολογισμός της ενέργειας αλληλεπιδράσεως περιστρεφόμενων διπόλων έχει πολλές λεπτομέρειες για να δοθεί εδώ, αλλά είναι σημαντικό να εκτιμήσουμε το τελικό αποτέλεσμα:

$$U = -\frac{C}{r^6} \quad (5.14)$$

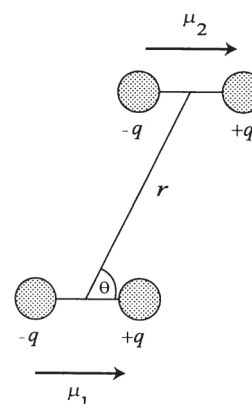
Η μέση συμπεριφορά λόγω περιστροφής τετραγωνίζει την εξάρτηση της αλληλεπιδράσεως από το r και κατ' ουσία την μειώνει. Η σταθερά C εξαρτάται αντίστροφα από την θερμοκρασία καθότι αυξημένη θερμοκή κίνηση τείνει να κάνει πιο τυχαίους τους προσανατολισμούς των διπόλων.

5.5.4 Αλληλεπίδραση διπόλου – επαγόμενου διπόλου

Ένα ηλεκτρικό πεδίο E μπορεί να επαγάγει διπολική ροπή, μ_{ind} , σε ένα άτομο ή μη πολικό μόριο αλληλεπιδρώντας με αυτό και παραμορφώνοντας την ηλεκτρονιακή κατανομή σε ένα άτομο ή μόριο. Η επαγόμενη διπολική ροπή είναι ανάλογη της εντάσεως του εφαρμοζόμενου πεδίου και η σταθερά αναλογίας ονομάζεται *πολωσιμότητα* a και έτσι

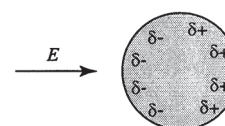
$$\mu_{ind} = \alpha E \quad (5.15)$$

Η πολωσιμότητα ενός ατόμου ή μορίου συνδέεται άμεσα με το πόσο ισχυρά αλληλεπιδρούν τα πυρηνικά φορτία με την ηλεκτρονιακή κατανομή καθότι αυτό είναι που καθορίζει τον βαθμό στον οποίο μπορεί να παραμορφωθεί η ηλεκτρονιακή κατανομή από ένα εφαρμοζόμενο πεδίο. Γενικά, ελαφρά άτομα ή μόρια με λίγα ηλεκτρόνια έχουν χαμηλές πολωσιμότητες, ενώ μεγάλα συστήματα με πολλά ηλεκτρόνια όπου η ηλεκτρονιακή κατανομή είναι πιο διάχυτη εμφανίζουν μεγάλες πολωσιμότητες. Το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να οφείλεται



Για να υπολογισθεί σωστά ο μέσος όρος εφ' όλων των προσανατολισμών, πρέπει κάθε προσανατολισμός να λάβει στατιστικό βάρος ανάλογα με την ενέργεια κάθε προσανατολισμού χρησιμοποιώντας τον παράγοντα Boltzmann $e^{-U/kT}$, όπου U είναι η ενέργεια αλληλεπιδράσεως, k η σταθερά Boltzmann και T η απόλυτη θερμοκρασία.

Άσκηση 5.6 Εκτιμήστε το μέτρο της ελκτικής ηλεκτροστατικής ενέργειας μεταξύ δύο ουδέτερων μορίων με ίσες διπολικές ροπές, 1 D, όταν τα μόρια απέχουν 0.3 nm σε συγγραμμική διαμόρφωση. Συγκρίνετε αυτή την τιμή με την μέση κινητική ενέργεια ενός αερίου σε 300 K.



Άσκηση 5.7 Συγκρίνετε τις πολωσιμότητες των He, Cl⁻, Ar και K⁺.

σε άλλο μόριο και έτσι ένα πολικό μόριο με διπολική ροπή μ_1 μπορεί να επαγάγει ένα δίπολο μ_{2ind} σε μη πολικό μόριο. Αυτό είναι γνωστό ως αλληλεπίδραση διπόλου – επαγόμενου διπόλου. Ο υπολογισμός της ενέργειας αλληλεπιδράσεως επιτυγχάνεται θέτοντας $\theta = 0$ στην Εξ. (5.13)

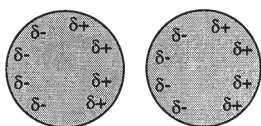
$$U = -\frac{\mu_1 \mu_{2ind}}{2\pi\epsilon_0 r^3}$$

Με την Εξ. (5.12) για το ηλεκτρικό πεδίο λόγω μόνιμου διπόλου έχουμε

$$U = -\left(\frac{\mu_1}{2\pi\epsilon_0 r^3}\right)^2 \alpha_2 = -\frac{C}{r^6} \quad (5.16)$$

όπου α_2 είναι η πολωσιμότητα του μορίου 2. Η αλληλεπίδραση διπόλου – επαγόμενου διπόλου είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία και δεν μηδενίζεται κατά μέσο όρο λόγω ανατροπής των μορίων διότι το επαγόμενο δίπολο ακολουθεί την κίνηση του μόνιμου διπόλου (το επαγόμενο δίπολο συσχετίζεται έντονα με την κίνηση του επάγοντος). Βέβαια η αλληλεπίδραση είναι μικρή και σβήνει γρήγορα με το r .

5.5.5 Αλληλεπίδραση επαγόμενου διπόλου – επαγόμενου διπόλου



Πίνακας 5.4 Επιλογή όγκων πολωσιμότητας, $\alpha' = a/4\pi\epsilon_0$.

Ατομο/Μόριο	$\alpha' / 10^{-30} \text{ m}^3$
He	0.21
Ne	0.40
Ar	1.64
Xe	4.04
CH ₄	2.60
CCl ₄	10.50

Άσκηση 5.8 Υπολογίστε την ενέργεια της αλληλεπιδράσεως διασποράς μεταξύ δύο μορίων CH₄ τα οποία απέχουν 0.4 nm δοθέντος ότι το δυναμικό ιοντισμού του CH₄ είναι 12.704 eV.

Δύο άτομα ή μη πολικά μόρια επίσης αλληλεπιδρούν μέσω των παροδικών διπόλων τους. Ένα μη πολικό μόριο εμφανίζει ένα στιγμιαίο δίπολο εξαιτίας στιγμιαίων μεταβολών στις συντεταγμένες των ηλεκτρονίων και το μόριο μπορεί να αποκτήσει μια στιγμιαία διπολική ροπή μ_1^* η οποία θα επαγάγει μια στιγμιαία διπολική ροπή σε ένα δεύτερο μόριο μ_2^* . Το αποτέλεσμα είναι μια αλληλεπίδραση επαγόμενου διπόλου – επαγόμενου διπόλου η οποία εξαρτάται από τις πολωσιμότητες και των δύο μορίων. Η αλληλεπίδραση είναι στιγμιαία και παρόλο που το δίπολο στο μόριο 1 είναι παροδικό, η αλληλεπίδραση θα διαρκέσει καθώς το επαγόμενο δίπολο στο μόριο 2 θα επαγάγει μια μεταβολή στην παροδική διπολική ροπή του μορίου 1 και ούτω καθ' εξής. Τα δύο δίπολα συσχετίζονται και η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση δεν δίνει μέσο όρο μηδέν. Η αλληλεπίδραση εμφανίζεται μεταξύ *οποιαδήποτε* μορίων ή ατόμων. Μια προσεγγιστική έκφραση δίνεται από τον τύπο του London (Λόντον) της Εξ. (5.14) όπου

$$C = \frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{I_1 I_2}{(I_1 + I_2)}$$

όπου I_1 και I_2 είναι οι ενέργειες ιοντισμού των δύο μορίων. Η αλληλεπίδραση έχει πάλι την γνωστή μορφή r^{-6} . Χαρακτηριστικές τιμές ενέργειας για αυτή την αλληλεπίδραση (γνωστή επίσης ως αλληλεπίδραση *διασποράς* ή *van der Waals*) είναι 5 kJ mol⁻¹. Η πειραματική επιβεβαίωση αυτής της αλληλεπιδράσεως έρχεται από τον σχηματισμό συσσωμάτων ευγενών αερίων.

5.6 Μαγνητοστατική

Το μαγνητικό ανάλογο της ηλεκτρικής διπολικής ροπής είναι η μαγνητική διπολική ροπή, m , με πιο γνωστό παράδειγμα τον μόνιμο μαγνήτη. Ένας μαγνήτης έχει δύο πόλους επονομαζόμενους βόρειο και νότιο. Σε απόλυτη αναλογία προς τα ηλεκτρικά φορτία, όμοιοι πόλοι απωθούν αλλήλους, ενώ ετερόνυμοι έλκονται.

Με το μαγνητικό δίπολο συνδέεται ένα μαγνητικό πεδίο που χαρακτηρίζεται από την πυκνότητα μαγνητικής ροής \mathbf{B} . Όπως η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο ηλεκτρικών διπόλων εξαρτάται από τον προσανατολισμό, έτσι και για δύο μαγνητικά δίπολα

$$U \propto \frac{m_1 m_2}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

Επίσης ανάλογη προς την ηλεκτρική περίπτωση είναι η ροπή, Γ , την οποία δέχεται ένα μαγνητικό δίπολο σε ένα μαγνητικό πεδίο και η δυναμική του ενέργειας, U , μέσα στο πεδίο

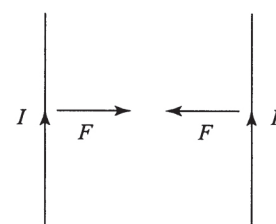
$$\Gamma = \mathbf{m} \times \mathbf{B} \text{ και } U = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$$

Στο επόμενο κεφάλαιο θα δούμε ότι τα μαγνητικά πεδία προκύπτουν από κίνηση φορτίων.

6 ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ

6.1 Εισαγωγή

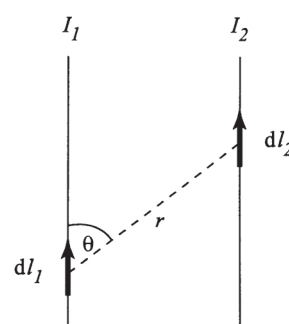
Στο προηγούμενο κεφάλαιο εξετάσαμε την ηλεκτρική δύναμη μεταξύ ακίνητων φορτίων. Τώρα θα δούμε τα μαγνητικά φαινόμενα που εμφανίζονται με κινούμενα φορτία. Η πειραματική παρατήρηση ότι δυο αγωγοί που διαρρέονται από ρεύμα ασκούν αμοιβαία δύναμη οδήγησε τους Biot (Μπιό) και Savart (Σαβάρ) στην διαμόρφωση μαθηματικής σχέσης που επιτρέπει τον υπολογισμό της πυκνότητας μαγνητικής ροής για οποιοδήποτε συνδυασμό αγωγών. Τέτοια κοινά παραδείγματα μελετώνται στο κεφάλαιο αυτό. Σε εκτενή πεδία οι βρόχοι ρεύματος συμπεριφέρονται ως μαγνητικά δίπολα και εμφανίζουν ιδιότητες ανάλογες με τα ηλεκτρικά δίπολα. Εισάγεται ο κλασικός υπολογισμός για ένα ατομικό μαγνητικό δίπολο και συνδέεται με την στροφορμή του ηλεκτρονίου. Τέτοιες μικροσκοπικές μαγνητικές ροπές χρησιμοποιούνται για την ερμηνεία των μακροσκοπικών ιδιοτήτων των μαγνητικών υλικών.



Δύο παράλληλοι αγωγοί με ομόρροπο ρεύμα έλκονται αμοιβαία.

6.2 Η μαγνητική δύναμη μεταξύ στοιχείων ρεύματος

Θεωρήστε δύο παράλληλα σύρματα, τα οποία διαρρέονται από ρεύματα I_1 και I_2 , αντίστοιχα, και απέχουν στο κενό απόσταση r . Ο Ampère (Αμπέρ) διαπίστωσε πειραματικά ότι τα δύο σύρματα έλκονται αν τα ρεύματα είναι ομόρροπα και απωθούνται όταν τα φορτία κινούνται προς αντίθετες κατευθύνσεις. Το μέγεθος της δύναμης εξαρτάται από την τιμή του ρεύματος και την απόσταση των σύρματων. Ο Αμπέρ συμπέρανε ότι για ρεύμα I_1 το οποίο διέρχεται από απείρως μικρό μήκος σύρματος dl_1 , γνωστό ως στοιχείο ρεύματος, παράλληλο σε ένα άλλο στοιχείο ρεύματος $I_2 dl_2$ και σε απόσταση r , το μέγεθος της δύναμης μεταξύ τους, dF , είναι



$$dF = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r^2} I_1 dl_1 I_2 dl_2 \sin \theta \tag{6.1}$$

όπου μ_0 είναι θεμελιώδης σταθερά γνωστή ως *διαπερατότητα του κενού* και έχει τιμή $4\pi \times 10^{-7} \text{ J s}^2 \text{ C}^{-2} \text{ m}^{-1}$. Δεν είναι πειραματικά εφικτό να υπάρξουν απομονωμένα στοιχεία ρεύματος και γι' αυτό για να χρησιμοποιήσουμε την Εξ. (6.1) και να βρούμε την ολική δύναμη, η dF πρέπει να ολοκληρωθεί για όλη την διαδρομή των I_1 και I_2 . Αυτή η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο αγωγών θυμίζει τον τρόπο με τον οποίο δρουν αμοιβαία δύο σημειακά φορτία μέσω ενός μεσολαβητή ηλεκτρικού πεδίου. Παρατηρήστε τις ομοιότητες μεταξύ της Εξ.(6.1) και του νόμου του Κουλόμπ στην Εξ. (5.1).

6.2.1 Μαγνητικό πεδίο ενός στοιχείου ρεύματος

Ας επανεξετάσουμε την προηγούμενη περίπτωση σε σχέση με το μαγνητικό πεδίο, μια διανυσματική οντότητα \mathbf{B} λόγω ενός στοιχείου ρεύματος και την επακόλουθη δύναμη σε ένα άλλο στοιχείο ρεύματος τοποθετημένο μέσα στο πεδίο. Οι Biot (Μπιό) και Savart (Σαβάρ) έδειξαν ότι τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούσαν να ερμηνευθούν αν κάθε στοιχείο ρεύματος (που είναι διανυσματικό μέγεθος) συνεισφέρει $d\mathbf{B}$ στο ολικό μαγνητικό πεδίο

$$d\mathbf{B} = \frac{\mu_0 I d\mathbf{l} \times \mathbf{r}}{4\pi r^2} \quad (6.2)$$

όπου $\hat{\mathbf{r}}$ είναι μοναδιαίο διάνυσμα στην διεύθυνση του \mathbf{r} . Εξ ορισμού, το $d\mathbf{B}$ είναι κάθετο στο διάνυσμα θέσεως \mathbf{r} και στο στοιχείο του ρεύματος. Το ολικό μαγνητικό πεδίο υπολογίζεται με ολοκλήρωση εφ' όλης της διαδρομής του ρεύματος. Αν το μαγνητικό πεδίο εξαιτίας του ρεύματος I_1 είναι \mathbf{B}_1 τότε η δύναμη $d\mathbf{F}$ επί του στοιχείου ρεύματος $I_2 d\mathbf{l}$ είναι

$$d\mathbf{F} = I_2 d\mathbf{l} \times \mathbf{B}_1$$

η οποία είναι κάθετη στο στοιχείο ρεύματος και στο μαγνητικό πεδίο. Η γενική έκφραση για την δύναμη που ασκείται από ευθύγραμμο σύρμα με ρεύμα μήκους l είναι

$$\mathbf{F} = \mathbf{l} \times \mathbf{B} \quad (6.3)$$

6.2.2 Μαγνητική ροή και πυκνότητα ροής

Το διάνυσμα \mathbf{B} , το οποίο είναι μέτρο της εντάσεως και της διεύθυνσεως του μαγνητικού πεδίου, ονομάζεται *πυκνότητα μαγνητικής ροής*. Στο SI η μονάδα του είναι το tesla, όπου $1 \text{ T} = 1 \text{ J A}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Η πυκνότητα της μαγνητικής ροής της Γης είναι $\approx 5 \times 10^{-5} \text{ T}$. Αντιθέτως, πολύ ισχυροί ηλεκτρομαγνήτες παράγουν πυκνότητες μαγνητικής ροής περίπου 10 T. Σχετική με το \mathbf{B} είναι η μαγνητική ροή, Φ , διαμέσου μιας επιφάνειας A . Η μαγνητική ροή είναι μονόμετρο μέγεθος και ορίζεται ως

$$\Phi = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A} \quad (6.4)$$

όπου το διάνυσμα \mathbf{A} έχει την διεύθυνση της κάθετη στην επιφάνεια A . Η μονάδα της μαγνητικής ροής είναι το Weber (Wb) και ένα Tesla ισοδυναμεί με ένα Weber ανά τετραγωνικό μέτρο (Wb m^{-2}). Απλή εφαρμογή της Εξ. (6.4) είναι η περίπτωση ενός σπειράματος το οποίο διαρρέεται από ρεύμα και του οποίου η επιφάνεια είναι κάθετη στην μαγνητική ροή. Σε αυτή την περίπτωση η ροή είναι απλώς $B A$. Αν το σπείραμα περιστραφεί κατά 90° εντός του πεδίου όμως τότε η ροή μέσω του σπειράματος είναι μηδέν.

6.3 Παραδείγματα

Σε αυτό το τμήμα θα χρησιμοποιήσουμε τον νόμο των Biot-Savart για να υπολογίσουμε την προκύπτουσα πυκνότητα μαγνητικής ροής B από μερικές απλές πειραματικές διατάξεις.

6.3.1 Μαγνητικά πεδία λόγω ρευματοφόρων αγωγών

Η πυκνότητα μαγνητικής ροής σε σημείο P εξαιτίας οποιουδήποτε στοιχείου ρεύματος κατά μήκος ενός ρευματοφόρου αγωγού έχει μέγεθος

$$dB = \frac{\mu_0 I dl \sin \theta}{4\pi (x^2 + l^2)}$$

και διεύθυνση κάθετη προς το σύρμα και το διάνυσμα μεταξύ του στοιχείου του ρεύματος και του σημείου P. Καθώς $l = x \cot \theta$ και $dl = -x \operatorname{cosec}^2 \theta d\theta$, το dB γίνεται

$$dB = -\frac{\mu I \sin \theta d\theta}{4\pi x}$$

Ολοκληρώνοντας αυτή την έκφραση μεταξύ των ορίων α και β έχουμε

$$B = \frac{\mu_0 I}{4\pi x} (\cos \beta - \cos \alpha)$$

Για ένα απείρως μακρύ σύρμα $\alpha \rightarrow 0$ και $\beta \rightarrow \pi$ και το μέγεθος του B είναι

$$B = \frac{\mu_0 I}{2\pi x} \tag{6.5}$$

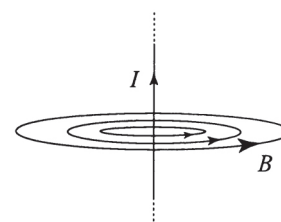
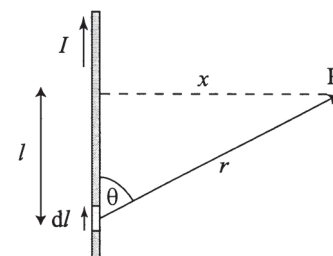
Οι γραμμές του μαγνητικού πεδίου γύρω από τον αγωγό έχουν κυλινδρική συμμετρία. Το μέγεθος και η διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου μπορούν να παρασταθούν με μία σειρά από γραμμές πεδίου κατά τρόπο όμοιο με του ηλεκτρικού πεδίου. Η φορά του πεδίου σε κάποιο σημείο δίνεται από την φορά του βέλους πάνω στη γραμμή και το μέγεθος του πεδίου είναι ανάλογο της πυκνότητας των γραμμών του πεδίου. Ας επισημάνουμε ότι το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο διαφέρουν σε ένα πολύ σημαντικό σημείο: οι μαγνητικές γραμμές δεν έχουν αφετηρία, αντίθετα από τα ηλεκτρικά πεδία (αφετηρίες είναι τα σημειακά φορτία), αλλά είναι συνεχείς και ενώνονται με τον εαυτό τους. Αυτό δηλώνει ότι δεν υπάρχουν ελεύθερα «μαγνητικά φορτία» ή πόλοι.

Τώρα ας θεωρήσουμε την περίπτωση δύο ρευματοφόρων αγωγών. Αν το πρώτο σύρμα φέρει ρεύμα I_1 τότε από την Εξ. (6.5) το μαγνητικό πεδίο σε κάθε σημείο του άλλου αγωγού είναι $\mu_0 I_1 / 2\pi r$. Αν το ρεύμα του αγωγού 2 είναι I_2 , τότε η δύναμη στο μήκος l του αγωγού θα έχει μέγεθος

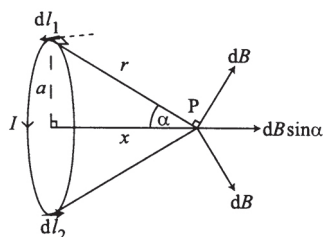
$$F = \frac{\mu_0 I_1 I_2 l}{2\pi r}$$

και κατευθύνεται προς το I_1 . Έτσι η δύναμη ανά μονάδα μήκους είναι

$$\frac{F}{l} = \frac{\mu_0 I_1 I_2}{2\pi r} \tag{6.6}$$



Επομένως οι αγωγοί έλκονται. Η έλξη ή η άπωση μεταξύ δύο ίσων παράλληλων αγωγών αποτελούσε την βάση για τον ορισμό του ampère: Ένα αμπέρ είναι το σταθερό ρεύμα το οποίο, αν διαρρέει δύο παράλληλους αγωγούς άπειρου μήκους και ασήμαντης διατομής οι οποίοι απέχουν ένα μέτρο στο κενό, θα παράγει δύναμη $2 \times 10^{-7} \text{ N m}^{-1}$ μεταξύ των αγωγών. Από αυτό τον ορισμό προκύπτει ότι $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N A}^{-2}$.



Οι συνιστώσες του μαγνητικού πεδίου από δύο στοιχεία ρεύματος σε ένα σπείραμα.

Άσκηση 6.1 Θεωρήστε την περίπτωση όπου δύο πανομοιότυποι βρόχοι που διαρρέονται από ρεύμα τοποθετούνται στον ίδιο άξονα και απέχουν απόσταση ίση η ακτίνα τους. Δείξτε ότι στην μέση της αποστάσεως των δύο βρόχων οι παράγωγοι dB/dt και d^2B/dt^2 είναι μηδέν.

6.3.2 Μαγνητικό πεδίο κυκλικού βρόχου

Θεωρήστε ένα σημείο P το οποίο βρίσκεται πάνω σε γραμμή που περνά από το κέντρο του ρευματοφόρου βρόχου ακτίνας a και είναι κάθετη στο επίπεδό του. Για αυτή την περίπτωση dl και r είναι πάντα αμοιβαία κάθετα έτσι ώστε $\sin\theta = 1$. Τα πεδία εξαιτίας των δύο στοιχείων στο κύκλωμα τα οποία είναι σε ακριβώς αντίθετα σημεία έχουν το ίδιο μέγεθος

$$dB = \frac{\mu_0 I dl}{4\pi (x^2 + a^2)}$$

αλλά διαφορετικές διευθύνσεις. Αναλύοντας κάθε στοιχείο $d\mathbf{B}$ σε δύο συνιστώσες οι οποίες είναι κάθετες και παράλληλες στον άξονα, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι κάθετες συνιστώσες αναιρούνται, ενώ οι παράλληλες προστίθενται. Το ολικό πεδίο είναι τότε

$$B = \int (dB \sin a) dl = \frac{\mu_0 I a}{4\pi (x^2 + a^2)^{3/2}} \int dl$$

Το ολοκλήρωμα του dl γύρω από τον βρόχο είναι απλώς $2\pi a$ οπότε το μέτρο B γίνεται

$$B = \frac{\mu_0 I a^2}{4 (x^2 + a^2)^{3/2}}$$

Στο κέντρο του βρόχου $x = 0$ και η παραπάνω έκφραση απλοποιείται σε

$$B = \frac{\mu_0 I}{2a} \quad (6.7)$$

Εναλλακτικά, αν το σημείο P βρίσκεται μακριά από τον βρόχο, τότε $x \gg a$ και το μέτρο του B είναι

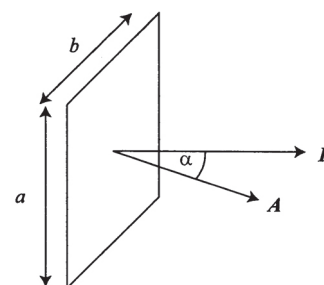
$$B = \frac{\mu_0 2IA}{4\pi x^3} = \frac{\mu_0 m}{2\pi x^3} \quad (6.8)$$

Άσκηση 6.2 Βρείτε την πυκνότητα μαγνητικής ροής στο κέντρο ενός τετράγωνου βρόχου πλευράς 5 cm όταν διαρρέεται από ρεύμα 20 A.

όπου A είναι το εμβαδό του βρόχου. Η ποσότητα IA είναι γνωστή ως *μαγνητική διπολική ροπή*, m , και θα εξετασθεί παρακάτω. Μακριά από τον βρόχο το μαγνητικό πεδίο εξαρτάται μόνο από το εμβαδό του βρόχου και όχι από το σχήμα του. Όπως το ηλεκτρικό πεδίο ηλεκτρικού διπόλου, το πεδίο μειώνεται με το r^{-3} .

6.4 Η ροπή δυνάμεως σε βρόχο ρεύματος και σε μαγνητικό δίπολο

Θεωρήστε ένα ορθογώνιο βρόχο ρεύματος με πλευρές μήκους a και b , ο οποίος είναι προσανατολισμένος μέσα στο μαγνητικό πεδίο έτσι ώστε η επιφάνεια $A = ab$ να έχει κάθετο που σχηματίζει γωνία α με το \mathbf{B} . Αν ο βρόχος έχει ρεύμα I , τότε το μέτρο της δυνάμεως κατά μήκος της πλευράς a είναι $F = IaB$ (το a είναι κάθετο στο \mathbf{B}) και η δύναμη στην απέναντι πλευρά έχει ίδιο μέτρο και αντίθετη κατεύθυνση. Οι δυνάμεις στις πλευρές b έχουν μέτρο $IbB\sin(90^\circ - \alpha) = IbB\cos\alpha$ και είναι ίσες και αντίθετες, πάνω στην ίδια ευθεία, άρα δεν παράγουν τελικό αποτέλεσμα. Αν και η ολική δύναμη πάνω στον βρόχο είναι μηδέν, οι δύο δυνάμεις στις πλευρές μήκους a δεν κείνται στην ίδια ευθεία και σχηματίζουν ζεύγος δυνάμεως. Η ροπή που παρέχεται από το ζεύγος έχει μέτρο την μία δύναμη επί την απόσταση μεταξύ των γραμμών δράσεως των δύο δυνάμεων. Το μέτρο της ροπής, Γ , στον βρόχο είναι



$$\Gamma = (IaB)(b \sin \alpha)$$

Παριστάνοντας την επιφάνεια A με διάνυσμα \mathbf{A} κάθετο στο επίπεδο του βρόχου, η εξίσωση για την ροπή γίνεται:

$$\Gamma = I\mathbf{A} \times \mathbf{B} = \mathbf{m} \times \mathbf{B} \tag{6.9}$$

όπου \mathbf{m} είναι η μαγνητική διπολική ροπή του βρόχου. Το διάνυσμα του μαγνητικού διπόλου είναι κάθετο στο επίπεδο του βρόχου και τείνει να προσανατολισθεί παράλληλα προς την διεύθυνση του εξωτερικού πεδίου με μαγνητική ροπή στρέψεως. Η συμπεριφορά είναι ανάλογη προς αυτή ηλεκτρικού διπόλου σε ηλεκτρικό πεδίο. Το γεγονός ότι ο βρόχος ρεύματος υπόκειται στην ροπή παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και ότι η ροπή είναι ανάλογη του ρεύματος στον βρόχο είναι η βάση για το γαλβανόμετρο, το πιο απλό όργανο μετρήσεως ρεύματος.

6.5 Δυνάμεις επί απομονωμένων φορτισμένων σωματιδίων σε μαγνητικό πεδίο

Η μαγνητική δύναμη σε απομονωμένα κινούμενα φορτία (εκ των οποίων το καθένα έχει φορτίο q) μπορεί να υπολογισθεί τροποποιώντας την Εξ. (6.3). Το ρεύμα σε ένα αγωγό, \mathbf{I} , εξαρτάται από τον αριθμό των φορτίων ανά μονάδα όγκου, n , την μέση ταχύτητά, τους, $\langle \mathbf{v} \rangle$, και την διατομή, A , του αγωγού:

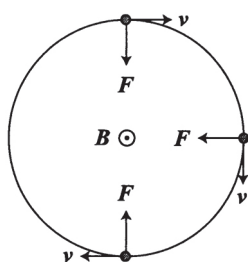
$$\mathbf{I} = nq \langle \mathbf{v} \rangle A$$

Για την περίπτωση ενός μονού φορτίου $n = 1$ και $\langle \mathbf{v} \rangle = \mathbf{v}$ και η Εξ. (6.3) γίνεται

$$\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \tag{6.10}$$

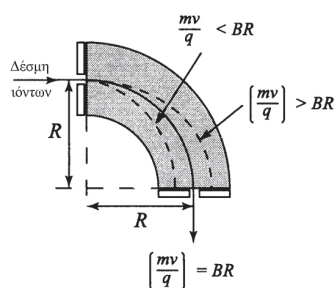
Αυτή είναι η βασική εξίσωση για την μαγνητική δύναμη σε ένα φορτισμένο σωματίδιο κινούμενο μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Η προκύπτουσα δύναμη είναι πάντα κάθετη στην διεύθυνση κινήσεως. Αν το σωματίδιο έχει ταχύτητα, \mathbf{v} , που είναι παράλληλη στο πεδίο \mathbf{B} , η δύναμη επί του σωματιδίου είναι μηδέν και το

Άσκηση 6.3 Θεωρήστε ένα τετράγωνο βρόχο πλευράς 2 cm με 200 σπείρες τοποθετημένο σε ένα ακτινικό μαγνητικό πεδίο 1 T ο οποίος είναι σε θέση να περιστραφεί γύρω από τον κατακόρυφο άξονά του. Ένα ελατήριο παρέχει ροπή αντίρροπη προς την μαγνητική ροπή με αποτέλεσμα μια σταθερή γωνιακή απόκλιση ϕ που αντιστοιχεί σε ορισμένο ρεύμα που διαρρέει το πηνίο. Αν ρεύμα 1 mA προκαλεί γωνιακή απόκλιση 20° ποια είναι η σταθερά στρέψεως, k , του πηνίου;



σωματίδιο θα συνεχίσει να κινείται με σταθερή ταχύτητα στην αρχική διεύθυνση. Όμως, αν το v είναι κάθετο στο B , η μαγνητική δύναμη είναι μη μηδενική και κάθετη και στο v και στο B . Καθώς η δύναμη είναι κάθετη στην ταχύτητα, δεν μπορεί να μεταβάλει το μέτρο της ταχύτητας, αλλά μόνο την διεύθυνσή της. Τα μέτρα των F και v είναι σταθερά και έτσι η τροχιά του σωματιδίου είναι κυκλική. Εξισώνοντας την κεντρομόλο με την μαγνητική δύναμη βρίσκουμε την ακτίνα, r , της τροχιάς:

$$r = \frac{mv}{qB}$$



Σχηματικό διάγραμμα της περιοχής του μαγνητικού πεδίου ενός φασματογράφου μάζας.

Σωματίδια με διαφορετικές τιμές λόγου mv/q κινούνται σε κύκλους με διαφορετικές ακτίνες στο ίδιο ομοιογενές μαγνητικό πεδίο. Αυτό το δεδομένο είναι η αρχή λειτουργίας ενός φασματογράφου μάζας. Στην απλούστερη μορφή του ένας φασματογράφος μάζας αποτελείται από την πηγή ιόντων, ένα αναλύτη και ένα ανιχνευτή. Τα ιόντα παράγονται στην πηγή με πρόσκρουση ηλεκτρονίων ή χημικό ιοντισμό, μετά επιταχύνονται από διαφορά δυναμικού πριν περάσουν στον αναλύτη, ο οποίος αποτελείται από ένα μαγνητικό πεδίο του οποίου η διεύθυνση είναι κάθετη στην ταχύτητα των ιόντων. Μόνο αυτά τα ιόντα που έχουν την σωστή τιμή λόγου mv/q διέρχονται από τον αναλύτη μέσω της περιοριστικής σχισμής εξόδου και προσπίπτουν στον ανιχνευτή. Μεταβολή του μαγνητικού πεδίου ή του επιταχυντικού δυναμικού φέρνει τα διάφορα ιόντα με διαφορετικές τιμές λόγου mv/q με τη σειρά τους στον ανιχνευτή όπου μετρείται ένα ρεύμα ιόντων. Το ρεύμα ιόντων είναι ανάλογο του αριθμού των ιόντων που φθάνουν στον ανιχνευτή και το φάσμα μάζας είναι απλώς το καταγράφημα του ρεύματος ιόντων συναρτήσει του λόγου μάζας προς φορτίο.

Αν το σωματίδιο έχει αρχική ταχύτητα που δεν είναι ούτε παράλληλη ούτε κάθετη στο πεδίο B αλλά σε κάποια αυθαίρετη γωνία, θ , τότε η ταχύτητα μπορεί να αναλυθεί σε συνιστώσα παράλληλη στο B ($v \cos \theta$) και συνιστώσα κάθετη στο B ($v \sin \theta$). Η παράλληλη συνιστώσα παραμένει ανέπαφη από το μαγνητικό πεδίο, ενώ η κάθετη συνιστώσα εμφανίζει κυκλική τροχιά. Η επαλληλία των δύο κινήσεων κάνει το σωματίδιο να κινείται σε ελικοειδή τροχιά.

6.5.1 Κίνηση φορτισμένων σωματιδίων σε πεδία E και B

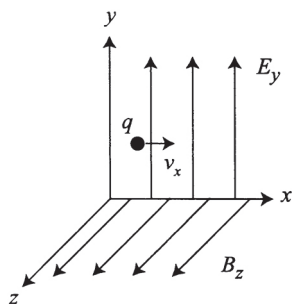
Αν υπάρχουν ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία τότε η ολική δύναμη σε ένα φορτισμένο σωματίδιο είναι

$$F = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (6.11)$$

Αυτή είναι γνωστή ως *δύναμη Lorentz*. Θεωρήστε την περίπτωση όπου το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο είναι κάθετα μεταξύ τους και ορίζουν αντίστοιχα τους άξονες y και z . Αν το σωματίδιο κινείται στην διεύθυνση x , η δύναμη έχει μη μηδενική συνιστώσα στην διεύθυνση y και είναι

$$F_y = q(E - v_x B)$$

Στην ειδική περίπτωση όπου $v_x = E/B$, $F_y = 0$ και το σωματίδιο συνεχίζει να κινείται μέσω του πεδίου με αμετάβλητη ταχύτητα. Αυτή είναι η αρχή λειτουργίας ενός φίλτρου ταχυτήτων το οποίο χρησιμοποιείται σε φασματογράφο μάζας για να επιλέξει ταχύτερες ιόντων πριν εισέλθουν στην περιοχή του αναλύτη.



6.5.2 Φαινόμενο Hall

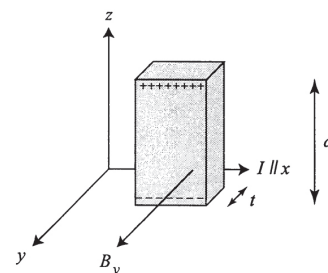
Θεωρήστε ένα σταθερό ρεύμα το οποίο διαρρέει μια επίπεδη λωρίδα αγώγιμου υλικού στην διεύθυνση x . Αν το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται κάθετα στην διεύθυνση του ρεύματος, τότε, αν οι φορείς του φορτίου είναι ηλεκτρόνια, συσσωρεύεται μια περίσσεια αρνητικού φορτίου στην πάνω πλευρά της αγώγιμης λωρίδας, αφήνοντας ένα πλεόνασμα θετικού φορτίου στην κάτω πλευρά. Η συσσώρευση φορτίου θα συνεχισθεί μέχρι η ηλεκτροστατική δύναμη στην διεύθυνση z (qE_z) εξαιτίας της διαφοράς δυναμικού να γίνει ίση και αντίθετη προς την μαγνητική δύναμη qvB . Τότε η διαφορά δυναμικού μεταξύ των απέναντι πλευρών της λωρίδας ονομάζεται ηλεκτρεγερτική δύναμη (HEΔ) Hall (Χωλ), V_H , και δίνεται από την

$$V_H = E_z d = vB_y d$$

όπου d είναι το μήκος της λωρίδας. Το μέτρο του ρεύματος στον αγωγό είναι $I = nevA = nevtd$ όπου t είναι το πλάτος του αγωγού και έτσι η προηγούμενη σχέση μπορεί να γραφεί ως

$$V_H = \frac{BI}{net} \tag{6.12}$$

Το φαινόμενο Hall είναι χρήσιμο καθώς η μέτρησή του επιτρέπει τον καθορισμό της πυκνότητας των φορέων του φορτίου, n . Επιπλέον το πρόσημο των φορέων του φορτίου καθορίζει το πρόσημο του V_H . Μέτρηση του V_H σε ημιαγωγούς είναι αρκετά εύκολη γιατί το n τείνει να είναι αρκετά μικρό, ενώ η αντίστοιχη μέτρηση σε μέταλλα είναι πιο δύσκολη. Για πολλά μέταλλα οι φορείς βρέθηκε ότι είναι ηλεκτρόνια και η πυκνότητα των φορέων είναι σε καλή συμφωνία με τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους τα οποία υπάρχουν στα άτομα του μετάλλου. Όμως υπάρχουν αρκετά παραδείγματα μετάλλων όπως ο ψευδάργυρος και το κάδμιο όπου οι φορείς είναι θετικοί και η αγωγιμότητα προκύπτει από κίνηση θετικών σπών.

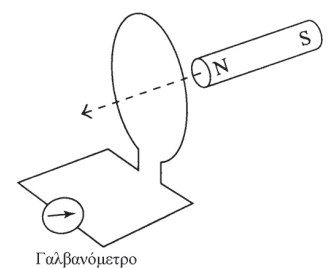


Άσκηση 6.4 Μια χάλκινη λωρίδα πλάτους 1.5 cm και πάχους 1.0 mm τοποθετείται σε μαγνητικό πεδίο με $B = 2.5$ T. Αν ένα ρεύμα 300 A διαρρέει την λωρίδα και $V_H = 30$ μ V, υπολογίστε την πυκνότητα των φορέων του φορτίου, n .

6.6 Ο νόμος του Faraday

Μέχρι τώρα εξετάσαμε μαγνητικά πεδία σταθερά στον χρόνο· τώρα ας δούμε τα φαινόμενα που προκαλούνται από χρονικώς μεταβαλλόμενα μαγνητικά πεδία. Αρχίζουμε εξετάζοντας το απλό κύκλωμα που φαίνεται όπου οι άκρες του βρόχου συνδέονται με γαλβανόμετρο. Το κύκλωμα δεν έχει HEΔ και το γαλβανόμετρο δεν αποκλίνει. Αν όμως ένας ευθύγραμμος μαγνήτης μετακινηθεί προς τον βρόχο, το γαλβανόμετρο αποκλίνει εξαιτίας της κινήσεως αυτής, δηλώνοντας ότι δημιουργήθηκε ένα ρεύμα στο κύκλωμα. Αν ο μαγνήτης είναι ακίνητος, δεν περνά ρεύμα από τον βρόχο, ενώ αν κινηθεί προς την αντίθετη κατεύθυνση, η απόκλιση του γαλβανόμετρου είναι επίσης προς την αντίθετη κατεύθυνση. Το ρεύμα που διαρρέει τον βρόχο ονομάζεται *επαγόμενο ρεύμα* και παράγεται από μια *επαγόμενη HEΔ*, ϵ . Ο Faraday (Φάραντεϊ) συνεπέρανε ότι η επαγόμενη HEΔ είναι ίση με τον ρυθμό μεταβολής της ροής μέσα από το κύκλωμα και ο Lenz (Λεντς) έδειξε ότι η κατεύθυνση είναι τέτοια ώστε να αντιτίθεται στην μεταβολή η οποία την παρήγαγε· αυτό μπορεί να γραφεί μαθηματικά:

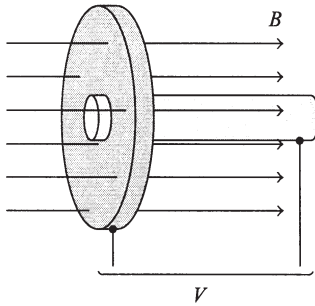
$$\epsilon = - \frac{d\Phi}{dt} \tag{6.13}$$



Επίδειξη της ηλεκτρομαγνητικής επαγωγής.

και είναι γνωστή ως ο νόμος της επαγωγής του Faraday. Αν το πηνίο αποτελείται από N σπείρες, μια ΗΕΔ παράγεται σε κάθε σπείρα και η συνισταμένη ΗΕΔ είναι απλώς N φορές η ΗΕΔ ενός βρόχου. Όταν ο ευθύγραμμος μαγνήτης κινείται προς το πηνίο το επαγόμενο ρεύμα στο πηνίο αντιτίθεται στην μεταβολή δημιουργώντας ένα πεδίο το οποίο αντιτίθεται στην αύξηση της μαγνητικής ροής που προκαλείται από τον μαγνήτη. Έτσι το μαγνητικό πεδίο λόγω του επαγόμενου ρεύματος δείχνει από δεξιά προς τα αριστερά μέσω του επιπέδου του πηνίου. Κλείνουμε την συζήτηση παρουσιάζοντας δύο παραδείγματα χρήσεως του νόμου του Faraday.

6.6.1 Παραδείγματα



(i) Θεωρήστε ένα μεταλλικό δίσκο ακτίνας 10 cm ο οποίος περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα $10\pi \text{ rad s}^{-1}$ περί κεντρικό άξονα ακτίνας 1 cm. Ένα ομοιογενές μαγνητικό πεδίο το οποίο είναι κάθετο στο επίπεδο του δίσκου έχει πυκνότητα ροής 0.04 T. Η ηλεκτρομαγνητική επαγωγή παράγει μια διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ψυκτρών, εκ των οποίων η μία εφάπτεται στην περιφέρεια του δίσκου και η άλλη στον άξονά του. Να υπολογίσετε την τιμή της επαγόμενης διαφοράς δυναμικού.

Λύση: Κατά τη διάρκεια μια περιστροφής του δίσκου κάθε ακτίνα του δίσκου κόβει την ροή μέσα από το επίπεδο του δίσκου και μια ΗΕΔ επάγεται σε κάθε διακριτή ακτίνα. Η ροή που διαπερνά την επιφάνεια του δίσκου εκτός του άξονα είναι

$$\Phi = BA = B\pi(r_2^2 - r_1^2)$$

όπου r_1 είναι η ακτίνα του άξονα και r_2 η ακτίνα του δίσκου. Η συχνότητα περιστροφής είναι 5 Hz, έτσι η ροή μέσα από τον δίσκο κόβεται 5 φορές το δευτερόλεπτο και η διαφορά δυναμικού, V , δίνεται από

$$V = f\Phi = 5 \times 0.04 \times \pi(0.1^2 - 0.01^2) = 6.21 \text{ mV}$$

(ii) Ένα κυκλικό πηνίο με 500 σπείρες, που καλύπτει επιφάνεια 50 cm^2 , περιστρέφεται με ρυθμό 200 στροφές το δευτερόλεπτο περί άξονα κάθετο στο ομοιογενές μαγνητικό πεδίο των 10^{-2} T . Βρείτε μια έκφραση για την ΗΕΔ στο πηνίο οποιαδήποτε στιγμή του χρόνου.

Λύση: Η ροή μέσα από το πηνίο οποτεδήποτε δίνεται από την σχέση

$$\Phi = BA \cos \theta$$

όπου θ είναι η γωνία μεταξύ της διεύθυνσεως του πεδίου και του κάθετου διανύσματος στο επίπεδο του πηνίου. Η γωνιακή συχνότητα της περιστροφής του πηνίου, ω , είναι σταθερή, έτσι ώστε $\theta = \omega t$. Η επαγόμενη ΗΕΔ είναι

$$\varepsilon = -N \frac{d\Phi}{dt} = -NBA \sin \theta \frac{d\theta}{dt} = NBA\omega \sin \omega t$$

και μεταβάλλεται με κυκλική συχνότητα ω και με μέγιστη τιμή 31.4 V.

Γενικά, όταν ένα αγωγίμο πηνίο τοποθετείται σε χρονικά μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, η ροή μέσω του βρόχου μεταβάλλεται και μια επαγόμενη ΗΕΔ θα εμφανισθεί μέσα στον βρόχο. Αυτή η ΗΕΔ θέτει σε κίνηση φορείς φορτίου και επάγει το ρεύμα. Η μεταβαλλόμενη ροή του \mathbf{B} παράγει ένα επαγόμενο ηλεκτρικό πεδίο \mathbf{E} σε όλα τα σημεία γύρω από τον βρόχο. Έτσι ο νόμος του Faraday μας λέει ότι ένα μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο παράγει ηλεκτρικό πεδίο.

6.7 Οι μαγνητικές ιδιότητες των υλικών

Οι μαγνητικές ιδιότητες των μορίων μοιάζουν πολύ με τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Ένα μόριο μπορεί να έχει μια μόνιμη μαγνητική διπολική ροπή και μια που επάγεται από μαγνητικό πεδίο. Όταν ένα μόριο τοποθετείται σε μαγνητικό πεδίο, η πυκνότητα μαγνητικής ροής, \mathbf{B} , μέσα και γύρω από το δείγμα τροποποιείται. Για τα περισσότερα μόρια η πυκνότητα ροής μεταβάλλεται κατά πολύ λίγο, συνήθως περίπου 1 στα $10^3 - 10^5$. Τέτοια υλικά λέγονται είτε *παραμαγνητικά* είτε *διαμαγνητικά*. Σε μερικές ειδικές περιπτώσεις η ένταση του πεδίου μπορεί να αυξηθεί κατά 100 ή και περισσότερο σε σχέση με το κενό και τα περισσότερα από αυτά τα υλικά ονομάζονται *σιδηρομαγνητικά*. Τα σιδηρομαγνητικά, τα παραμαγνητικά και τα διαμαγνητικά υλικά διακρίνονται από την συμπεριφορά τους σε ένα μη ομοιογενές μαγνητικό πεδίο.

Ένα σιδηρομαγνητικό υλικό έλκεται πολύ ισχυρά από το μαγνητικό πεδίο, ενώ ένα παραμαγνητικό υλικό έλκεται, αλλά πολύ λιγότερο. Αντιθέτως, το πεδίο απωθεί ελαφρά ένα διαμαγνητικό δείγμα. Η ερμηνεία της συμπεριφοράς αυτών των υλικών έγκειται στην αλληλεπίδραση των μικροσκοπικών διπολικών ροπών με το μαγνητικό πεδίο στο οποίο τοποθετούνται τα υλικά. Όταν ένα υλικό τοποθετείται σε μαγνητικό πεδίο *μαγνητίζεται* και η μαγνήτιση, \mathbf{M} , ορίζεται ως το μαγνητικό δίπολο ανά μονάδα όγκου. Η μαγνήτιση είναι ανάλογη της αρχικής εντάσεως του μαγνητικού πεδίου, H ,

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$$

όπου η σταθερά αναλογίας, χ , είναι η *μαγνητική επιδεκτικότητα*. Η πυκνότητα μαγνητικής ροής μέσα στο υλικό, \mathbf{B} , συνδέεται με την ένταση του εφαρμοζόμενου πεδίου και με την μαγνήτιση ως εξής

$$\varepsilon = -N \frac{d\Phi}{dt} = -NBA \sin \theta \frac{d\theta}{dt} = NBA\omega \sin \omega t \quad (6.14)$$

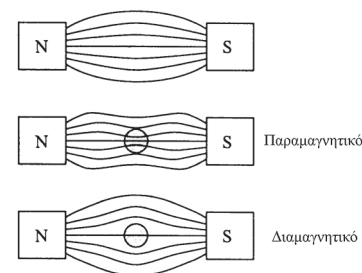
Για ένα παραμαγνητικό υλικό όπου η πυκνότητα του μαγνητικού πεδίου είναι μεγαλύτερη από του κενού, η \mathbf{M} επαυξάνει την \mathbf{H} και $\chi > 0$. Για ένα διαμαγνητικό υλικό $\chi < 0$.

6.7.1 Παραμαγνητισμός

Ένα άτομο μπορεί να έχει μόνιμη μαγνητική διπολική ροπή χάρη στην τροχιακή στροφορμή και στην στροφορμή της αυτοστροφής (spin) των ηλεκτρονίων. Η τροχιακή κίνηση ενός ηλεκτρονίου μπορεί να εξετασθεί κλασικά ως ένας βρόχος ρεύματος με ακτίνα r . Το ρεύμα γύρω από το βρόχο είναι το φορτίου του ηλεκτρονίου, e , διά τον χρόνο μιας περιστροφής, $\tau = 2\pi/rv$. Το μέτρο της προκύπτουσας μαγνητικής ροπής είναι

$$m = IA = \frac{evr}{2}$$

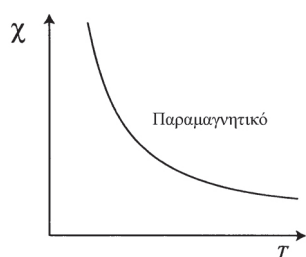
Απουσία μαγνητικού πεδίου, οι μαγνητικές διπολικές ροπές σε ένα αέριο ή υγρό δείγμα είναι προσανατολισμένα τυχαία. Όταν εφαρμοσθεί ένα μαγνητικό πεδίο υπάρχει η τάση τα δίπολα να προσανατολισθούν κατά μήκος του πεδίου, όμοια με την ανάλογη περίπτωση ενός ηλεκτρικού διπόλου, και αυτό παράγει το φαινόμενο του παραμαγνητισμού. Η τροχιακή στροφορμή ενός ηλεκτρονίου είναι $L = m_e vr$ και έτσι η μαγνητική ροπή μπορεί να γραφεί ως



Πίνακας 6.1 Μαγνητικές επιδεκτικότητες σε 298 K.

Υλικό	$\chi / 10^{-6}$
O ₂	+1.8
NO	+0.7
N ₂	-6.2
H ₂ O	-9.1
Al	+20.7
Cr	313
Eu	14800
FeCl ₂ ·H ₂ O	1550

Για το κενό, όπου δεν υπάρχουν μαγνητικά δίπολα, η μαγνήτιση \mathbf{M} πρέπει να είναι μηδέν. Σε αυτή την περίπτωση $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$. $\mu_r = (1 + \chi)$ είναι γνωστό ως η σχετική διαπερατότητα του υλικού. Δοθέντος ότι συνήθως η χ είναι πολύ μικρή, τις περισσότερες φορές $\mu_r = 1$.



Η διακύμανση της παραμαγνητικής επιδεκτικότητας με την θερμοκρασία, $\chi \propto 1/T$, αυτό είναι γνωστό ως ο νόμος του Curie.

Στα μόρια μόνο η μαγνητική ροπή λόγω spin είναι σημαντική εξαιτίας των μεγάλων εσωτερικών ηλεκτρικών πεδίων μέσα στο μόριο τα οποία διατηρούν την τροχιακή στροφορμή σε σταθερό προσανατολισμό. Συνέπεια αυτού είναι ότι οι τροχιακές μαγνητικές ροπές αδυνατούν να ευθυγραμμισθούν σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και έτσι δεν συνεισφέρουν στην επιδεκτικότητα. Μέτρηση της μόνιμης μαγνητικής ροπής ενός μορίου μας λέει πόσα ασύζευκτα spins υπάρχουν στο μόριο.

Για περαιτέρω συζήτηση επί των μαγνητικών ιδιοτήτων των μορίων βλ. Orchard, *Magnetochemistry*, OCP 75

$$m = \frac{e}{2m_e} L \quad (6.15)$$

Η Κβαντομηχανική περιορίζει την τροχιακή στροφορμή σε τιμές $m = \frac{e}{2m_e} L$ και η *τροχιακή μαγνητική ροπή* είναι

$$m = \frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{l(l+1)} = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (6.16)$$

όπου μ_B είναι γνωστή ως *μαγνητόνη Bohr*

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1} \quad (6.17)$$

Έτσι, μια μαγνητική διπολική ροπή των $\sqrt{2}\mu_B$ (που αντιστοιχεί σε $l = 1$) που είναι ευθυγραμμισμένη με μαγνητικό πεδίο των 10 T, έχει δυναμική ενέργεια $U = -mB$ των 1.31×10^{-22} J. Σε 300 K, η θερμική ενέργεια kT είναι 4.1×10^{-21} J και (όπως στην ηλεκτροστατική περίπτωση) η δυναμική ενέργεια ενός μαγνητικού διπόλου μέσα σε μαγνητικό πεδίο είναι πολύ μικρότερη από kT εκτός από πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Η αυξημένη θερμική κίνηση τείνει να δίνει τυχαίους προσανατολισμούς στα μαγνητικά δίπολα και έτσι η παραμαγνητική επιδεκτικότητα ενός υλικού μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

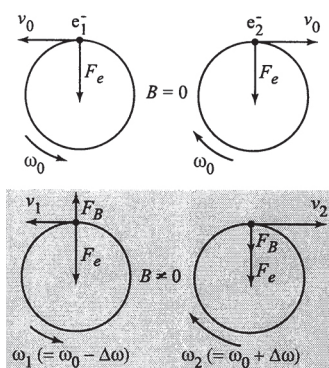
Ένα ηλεκτρόνιο έχει επίσης στροφορμή λόγω spin που δημιουργεί *μαγνητική ροπή λόγω spin*. Η στροφορμή λόγω spin είναι κβαντισμένη σε μονάδες $\sqrt{s(s+1)}\hbar$, και μια παρόμοια έκφραση με την Εξ. (6.16) μπορεί να γραφεί για την μαγνητική ροπή του spin. Πειράματα δείχνουν ότι η μαγνητική ροπή λόγω spin είναι στην πραγματικότητα διπλάσια από τον υπολογισμό μας και έτσι η μαγνητική ροπή λόγω spin, μ_s , είναι

$$\mu_s = 2\mu_B \sqrt{s(s+1)} \quad (6.18)$$

Όταν υπάρχουν περισσότερα από ένα ασύζευκτα ηλεκτρόνια, η μαγνητική ροπή λόγω spin υπολογίζεται χρησιμοποιώντας το S αντί του s στην Εξ. (6.18), όπου S είναι ο κβαντικός αριθμός της στροφορμής του ολικού spin για το άτομο ή το μόριο.

6.7.2 Διαμαγνητισμός

Όταν όλα τα άτομα και μόρια τοποθετηθούν σε ένα μαγνητικό πεδίο αποκτούν επαγόμενη μαγνητική διπολική ροπή η οποία είναι σε κατεύθυνση αντίθετη από το εφαρμοζόμενο πεδίο, σύμφωνα με τον νόμο του Lenz. Αν ένα άτομο ή μόριο δεν έχει μόνιμη μαγνητική ροπή (διότι η ολική στροφορμή τροχιακή και spin είναι μηδέν) και το δείγμα τοποθετηθεί σε μη ομοιογενές μαγνητικό πεδίο, θα δεχθεί δύναμη προς την κατεύθυνση που μειώνεται το πεδίο, δηλ. θα απωθηθεί από το πεδίο. Θεωρήστε την επίδραση της εφαρμογής ενός εξωτερικού πεδίου σε ένα διαμαγνητικό άτομο όπως το ήλιο, του οποίου τα δύο ηλεκτρόνια κινούνται γύρω από τον πυρήνα κατά τρόπο τέτοιο ώστε η μαγνητική διπολική ροπή να είναι μηδέν. Κάθε ηλεκτρόνιο κυκλοφορεί με κυκλική συχνότητα ω_0 και κινείται υπό την επίδραση μιας κεντρικής δυνάμεως, F_g , με ηλεκτροστατική προέλευση. Η εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου δημιουργεί άλλη μια δύναμη, F_B , που δίνεται από την $-e(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$, η οποία ασκείται στο ηλεκτρόνιο. Η F_B είναι κάθετη στην ταχύτητα, του ηλεκτρονίου και είναι είτε παράλληλη είτε αντιπαράλληλη προς την F_E . Όταν εφαρμόζεται το μαγνητικό πεδίο, η κεντρομόλος μεταβάλλεται και η γωνιακή ταχύτητα αλλάζει:



$$F_E \pm F_B = m\omega_0^2 r \pm e\omega r B = m\omega^2 r$$

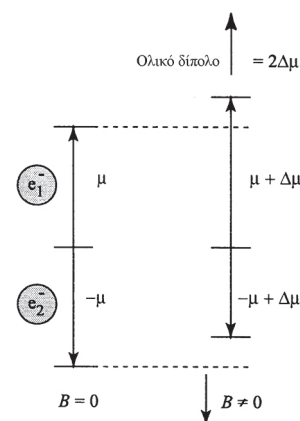
έτσι ώστε

$$\omega^2 \mp \left(\frac{eB}{m}\right)\omega - \omega_0^2 = 0$$

Η νέα γωνιακή ταχύτητα, ω , μπορεί να βρεθεί επιλύοντας την τελευταία εξίσωση υπό την προϋπόθεση ότι $\omega_0 \gg eB/2m_e$ (η συνθήκη αυτή εκπληρώνεται για τα περισσότερα κανονικά μαγνητικά πεδία) και δίνεται από

$$\omega = \omega_0 \pm \frac{eB}{2m_e}$$

Η εφαρμογή ενός μαγνητικού πεδίου προκαλεί αύξηση ή μείωση της γωνιακής ταχύτητας του ηλεκτρονίου, πράγμα που οδηγεί σε αντίστοιχη μεταβολή της τροχιακής μαγνητικής ροπής καθενός ηλεκτρονίου. Αυτό έχει ως συνέπεια την μη αλληλοεξουδετέρωση των δύο ηλεκτρονίων τα οποία περιφέρονται σε αντίθετες κατευθύνσεις και την δημιουργία μιας επαγόμενης ροπής. Αυτή η επαγόμενη ροπή είναι σε αντίθετη κατεύθυνση από το εφαρμοζόμενο πεδίο B και οδηγεί σε απωστική αλληλεπίδραση. Η μεταβολή της γωνιακής συχνότητας του ηλεκτρονίου ($eB/2m_e$) είναι γνωστή ως *συχνότητα Larmor*, ω_L , και η αντίστοιχη μεταβολή της στροφομής του ηλεκτρονίου είναι $m_e\omega_L r^2$. Ο διαμαγνητισμός είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας που εμφανίζεται σε όλα τα άτομα και μόρια, αλλά γενικά υπερκεράζεται από τυχόν παραμαγνητικά φαινόμενα.

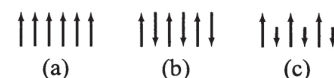


Η επαγόμενη διπολική ροπή είναι αντιπαράλληλη προς το εφαρμοζόμενο πεδίο όπως αναμένεται από τον νόμο του Lenz.

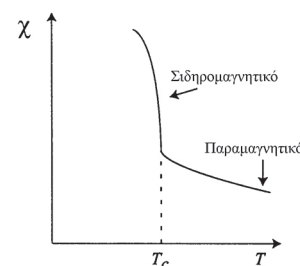
6.7.3 Σιδηρομαγνητισμός

Σιδηρομαγνητικά υλικά όπως ο σίδηρος, το κοβάλτιο και το νικέλιο εμφανίζουν πολύ υψηλά μαγνητικά φαινόμενα και η μαγνήτισή τους δεν είναι γραμμικά ανάλογη του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Σε αυτά τα υλικά οι επιμέρους διπολικές ροπές προσανατολίζονται παράλληλα μεταξύ τους σε περιοχές μακροσκοπικών διαστάσεων που λέγονται *νησίδες* (domains). Ποια είναι η αιτία της ακραίας ευθυγραμμίσεως των μαγνητικών ροπών; Η πιο προφανής αλληλεπίδραση μεταξύ μαγνητικών διπόλων είναι αυτή του μαγνητικού πεδίου ενός διπόλου στον πλησιέστερο γείτονά του. Όμως όπως φαίνεται στην παράγραφο 6.6.1, αυτή είναι πολύ ασθενής αλληλεπίδραση η οποία μπορεί να αγνοηθεί εκτός αν είναι πολύ χαμηλή η θερμοκρασία. Η αλληλεπίδραση μεταξύ διπόλων που ευθύνεται για τον σιδηρομαγνητισμό είναι κβαντομηχανικής φύσεως και ονομάζεται *αλληλεπίδραση ανταλλαγής*. Η αλληλεπίδραση ανταλλαγής καθιστά την ενέργεια δύο γειτονικών διπόλων πολύ μικρότερη όταν αυτά είναι παράλληλα απ' ό,τι με οποιοδήποτε άλλο προσανατολισμό κι έτσι τα δίπολα είναι αναγκασμένα να είναι παράλληλα μεταξύ τους. Η ευθυγράμμιση αυτή υποβαθμίζεται μόνο με θέρμανση του σιδηρομαγνήτη και σε υψηλή θερμοκρασία αυτός εμφανίζει παραμαγνητική συμπεριφορά. Η θερμοκρασία αυτής της μεταπτώσεως είναι γνωστή ως *θερμοκρασία Curie* (Κιουρί).

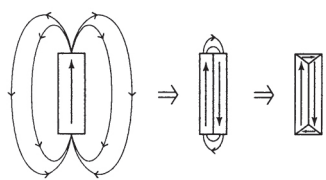
Ένας σιδηρομαγνήτης μπορεί να υπάρχει σε μη μαγνητισμένη κατάσταση διότι υπάρχει έντονη τάση να κατακερματιστεί το υλικό σε μαγνητικές *νησίδες*, η καθεμία με διαφορετική κατεύθυνση μαγνήτισεως με αποτέλεσμα μηδενική μακροσκοπική μαγνήτιση. Οι νησίδες σχηματίζονται παρά το γεγονός ότι στα όριά τους υπάρχουν δίπολα που δεν είναι παράλληλα διότι καθώς αυξάνεται ο αριθμός των νησίδων το μαγνητικό πεδίο εκτός του υλικού μειώνεται και έτσι μειώνεται και η ενέργεια που αποθηκεύεται στο πεδίο. Αυτή η μείωση αντισταθ-



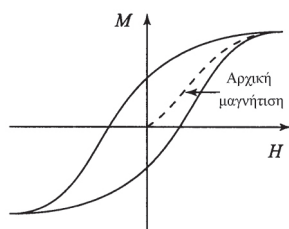
Διαρρυθμίσεις μαγνητικών διπόλων σε α) σιδηρομαγνητικά, β) αντισιδηρομαγνητικά και γ) σιδηρομαγνητικά υλικά.



$\chi(T)$ για ένα σιδηρομαγνήτη.

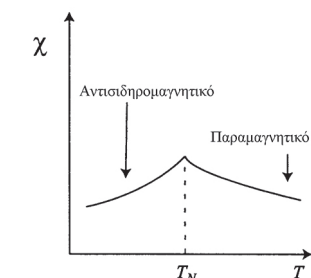


Ο σχηματισμός μαγνητικών περιοχών δείχνει την μείωση της αποθηκευμένης ενέργειας του μαγνητικού πεδίου.



Βρόχος υστερήσεως

Ένας βρόχος υστερήσεως.



$\chi(T)$ για ένα αντισηδηρομαγνήτη.

μίξεται από την ενέργεια που δεσμεύεται για την δημιουργία των τοιχωμάτων των νησίδων. Συνήθεις διαστάσεις των νησίδων είναι 100 nm.

Όταν εφαρμόζεται ένα μαγνητικό πεδίο σε σιδηρομαγνητικό δείγμα, τα τοιχώματα των νησίδων μετακινούνται έτσι ώστε να ευνοηθούν με αύξηση του μεγέθους τους οι νησίδες που έχουν μαγνήτιση παράλληλη με το εξωτερικό πεδίο. Καθώς αυξάνεται η ένταση του εξωτερικού πεδίου, ολόκληρες οι νησίδες περιστρέφονται για να παραλληλισθούν με το εξωτερικό πεδίο. Όταν όλα τα διανύσματα της μαγνήτισεως είναι τέλεια προσανατολισμένα, η μαγνήτιση φτάνει την οριακή τιμή της και το σύστημα είναι *κορεσμένο*. Όταν απομακρυνθεί το εξωτερικό πεδίο, το υλικό τείνει να επανέλθει στην απομαγνητισμένη κατάσταση. Όμως δεν επανέρχεται στο μηδέν διότι τα όρια των νησίδων δεν μπορούν να επανέλθουν στις αρχικές τους θέσεις. Το σύστημα δεν έχει αρκετή ενέργεια για να μετακινήσει τα όρια αυτά πάνω από τα τυχόντα ενεργειακά φράγματα τα οποία μπορεί να οφείλονται σε κρυσταλλικές ατέλειες, προσμίξεις ή αποσπάσεις. Έτσι η καμπύλη απομαγνήτισεως δεν ακολουθεί την ίδια πορεία όπως της μαγνήτισεως. Η διαφορά των καμπυλών μαγνήτισεως και απομαγνήτισεως είναι γνωστή ως *υστέρηση* και μπορεί να είναι αρκετά μεγάλη σε μερικά υλικά και ευθύνεται για την ύπαρξη ισχυρών μόνιμων μαγνητών.

Σε ορισμένα υλικά η αλληλεπίδραση ανταλλαγής οδηγεί σε καταστάσεις όπου οι γειτονικές μαγνητικές ροπές ευθυγραμμίζονται σε αντιπαράλληλη διάταξη. Τέτοια υλικά είναι γνωστά ως *αντισηδηρομαγνητικά*. Τέτοια υλικά εμφανίζουν μικρή μαγνητική συμπεριφορά ώσπου να θερμανθούν πάνω από μια χαρακτηριστική θερμοκρασία, την *θερμοκρασία Néel*, T_N , όπου η αλληλεπίδραση ανταλλαγής υπερκεράζεται από την θερμική κίνηση. Σε θερμοκρασίες πάνω από την T_N , οι αντισηδηρομαγνήτες εμφανίζουν παραμαγνητική συμπεριφορά. Υλικά στα οποία τα διαδοχικά δίπολα είναι ευθυγραμμισμένα αντιπαράλληλα αλλά δεν έχουν ίδιο μέγεθος είναι γνωστά ως *σιδηριμαγνητικά* υλικά τα οποία εμφανίζουν ιδιότητες σαν τα σιδηρομαγνητικά, αλλά σε μικρότερη κλίμακα. Δομικές πληροφορίες για τα μαγνητικά υλικά λαμβάνονται από πειράματα σκεδάσεως νετρονίων. Ένα νετρόνιο έχει μαγνητική ροπή αν και δεν έχει φορτίο και γι' αυτό είναι ευαίσθητο στην κατανομή μαγνητικών διπολικών ροπών μέσα σε ένα υλικό.

6.8 Χρήσεις μαγνητικών πεδίων στη φασματοσκοπία

Κλείνουμε το κεφάλαιο με σύντομη αναφορά στην εφαρμογή μαγνητικών πεδίων σε φασματοσκοπικές μελέτες.

6.8.1 Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR)

Σε προηγούμενη παράγραφο είδαμε ότι το ηλεκτρόνιο διαθέτει στροφορμή λόγω spin και αντίστοιχη μαγνητική ροπή. Άλλα στοιχειώδη σωματίδια όπως τα πρωτόνια και τα νετρόνια έχουν επίσης εγγενές spin και έτσι πολλοί πυρήνες έχουν μη μηδενική στροφορμή λόγω spin, I . Επομένως υπάρχει πυρηνική μαγνητική ροπή, μ , η οποία είναι ανάλογη της πυρηνικής στροφορμής λόγω spin

$$\mu = \gamma I \quad (6.19)$$

Ο κβαντικός αριθμός I του spin ενός πυρήνα έχει είτε ακέραιες είτε ημιακέραιες τιμές.

όπου η σταθερά αναλογίας γ είναι γνωστή ως *γυρομαγνητικός λόγος*. Το μέτρο και η κατεύθυνση της πυρηνικής στροφορμής είναι κβαντισμένα και έτσι η στροφορμή ενός πυρήνα με spin I έχει $2I+1$ προβολές σε αυθαίρετα επιλεγμένο άξονα,

π.χ. τον άξονα z: δηλ. η συνιστώσα z του I , συμβολιζόμενη με I_z είναι κβαντισμένη και δίνεται από την

$$I_z = m_I \hbar \tag{6.20}$$

όπου ο m_I , ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός, έχει $2I+1$ τιμές σε ακέραια βήματα μεταξύ $+I$ και $-I$:

$$m_I = I, I - 1, I - 2, \dots, -I + 1, -I \tag{6.21}$$

Για παράδειγμα, η πυρηνική στροφορμή του πρωτονίου, το οποίο έχει $I = 1/2$, είναι δύο επιτρεπτές διευθύνσεις, $I_z = \pm 1/2 \hbar$. Απουσία μαγνητικού πεδίου όλοι οι προσανατολισμοί του πυρήνα με spin I είναι εκφυλισμένοι: εφαρμογή ενός μαγνητικού πεδίου αίρει τον εκφυλισμό. Η ενέργεια, U , της μαγνητικής ροπής, μ , στο μαγνητικό πεδίο, \mathbf{B} , είναι

$$U = -\mu \cdot \mathbf{B} \tag{6.22}$$

Παρουσία ισχυρού πεδίου, ο άξονας κβαντώσεως z συμπίπτει με την διεύθυνση του πεδίου και το εσωτερικό γινόμενο απλοποιείται σε

$$U = -\mu_z B$$

όπου μ_z είναι η προβολή του μ στο B . Έτσι η ενέργεια δίνεται από την

$$U = -m_I \hbar \gamma B$$

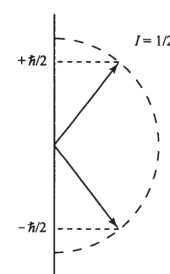
και έτσι η ενέργεια του πυρήνα μετατίθεται κατά ποσό ανάλογο προς την ένταση του μαγνητικού πεδίου, τον γυρομαγνητικό λόγο και την συνιστώσα z της στροφορμής. Οι $2I+1$ καταστάσεις για ένα πυρήνα με spin I που ήταν προηγουμένως εκφυλισμένες απουσία πεδίου είναι τώρα ισαπέχουσες, με ενεργειακό διάκενο $\hbar \gamma B$. Για την περίπτωση του πρωτονίου, η κατάσταση $m_I = +1/2$ βρίσκεται χαμηλότερα από την κατάσταση με $m_I = -1/2$ (ο γ είναι θετικός) και υπάρχει διαφορά πληθυσμών με λίγο περισσότερα spin με $m_I = +1/2$ απ' ό,τι με $m_I = -1/2$ (σε συμφωνία με την κατανομή Boltzmann). Αν το δείγμα υποβληθεί σε ακτινοβολία συχνότητας f τέτοια που να ικανοποιείται η ακόλουθη συνθήκη συντονισμού

$$hf = \hbar \gamma B \tag{6.23}$$

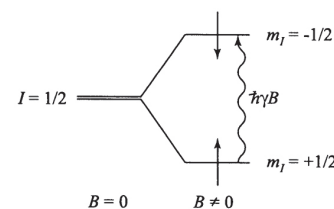
τότε συμβαίνει απορρόφηση και τα spin με $m_I = +1/2$ μεταπίπτουν στην κατάσταση $m_I = -1/2$. Συνήθως οι συχνότητες συντονισμού για ένα πρωτόνιο είναι της τάξεως των 400 MHz, οπότε απαιτούνται ραδιοκύματα για να προκαλέσουν μεταστροφή του spin. Το μαγνητικό πεδίο το οποίο γίνεται αισθητό από ένα πυρήνα σε ένα μόριο διαφέρει από το εφαρμοζόμενο πεδίο και η ακριβής συχνότητα συντονισμού είναι χαρακτηριστική του χημικού περιβάλλοντος του πυρήνα. Στις μελέτες NMR εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο σε δείγμα και παρατηρούνται οι συχνότητες συντονισμού επιμέρους ομάδων πυρήνων μέσα στο μόριο. Το NMR χρησιμοποιείται ευρέως για δομικές και δυναμικές μελέτες, καθότι σχεδόν όλα τα μόρια περιέχουν κάποια άτομα με μη μηδενικό πυρηνικό spin. Συναφής με το NMR είναι η φασματοσκοπία συντονισμού ηλεκτρονιακού spin (ESR), όπου το πεδίο της ακτινοβολίας προκαλεί μεταπτώσεις spin ακριβώς όπως στην προηγούμενη συζήτηση. Η διάσχιση των ενεργειακών καταστάσεων του ηλεκτρονιακού spin μέσα σε μαγνητικό πεδίο είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ό,τι για πυρήνες (εξαιτίας της διαφοράς μεγέθους της μαγνητόνης Bohr και μαγνητόνης πυρήνος)

Πίνακας 6.2 Κβαντικοί αριθμοί πυρηνικού spin και γυρομαγνητικοί λόγοι για μερικά συνηθη νοουκλίδια.

Νουκλίδιο	I	$\gamma/10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$
^1H	$1/2$	26.75
^{13}C	$1/2$	6.73
^{19}F	$1/2$	25.18
^{31}P	$1/2$	10.84
^2H	1	4.11
^{14}N	1	1.93



Κβάντωση χώρου της πυρηνικής στροφορμής.



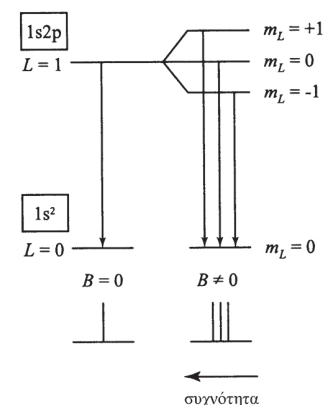
Οι στάθμες ενέργειας του πυρηνικού spin ενός πρωτονίου ($I = 1/2$) μέσα σε μαγνητικό πεδίο.

Περισσότερες πληροφορίες για NMR στο Hore, *Nuclear magnetic resonance*, OCP 32.

Τα ^{12}C και ^{16}O δεν ανιχνεύονται με NMR διότι έχουν $I = 0$.

και έτσι η τεχνική απαιτεί την χρήση μικροκυμάτων για να προκαλέσει μεταπτώσεις. Το ESR χρησιμοποιείται λιγότερο από το NMR διότι η πρώτη τεχνική απαιτεί την παρουσία ασύζευκτου ηλεκτρονίου.

6.8.2 Το φαινόμενο Zeeman



Διάσχιση Zeeman μιας ατομικής γραμμής εκπομπής του ηλίου.

Το φαινόμενο Zeeman (Ζέεμαν) είναι η διάσχιση μιας ατομικής μεταπτώσεως εξαιτίας της εφαρμογής μαγνητικού πεδίου. Θεωρήστε την διαμόρφωση της θεμελιώδους ηλεκτρονιακής καταστάσεως του ηλίου, όπου δύο συζευγμένα ηλεκτρόνια βρίσκονται στο τροχιακό s. Το τροχιακό s έχει κβαντικό αριθμό τροχιακής στροφορμής ίσο με 0 και η συνισταμένη της στροφορμής spin των συζευγμένων ηλεκτρονίων είναι μηδέν. Έτσι το άτομο στην θεμελιώδη ενεργειακή του κατάσταση δεν διαθέτει ατομική μαγνητική διπολική ροπή και δεν αλληλεπιδρά με μαγνητικό πεδίο, πέραν από ένα ασθενές διαμαγνητικό φαινόμενο το οποίο θα αγνοήσουμε. Αν το ήλιο βρίσκεται σε διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση όπου τα δύο ηλεκτρόνια έχουν αντιπαράλληλα spin, αλλά ένα ηλεκτρόνιο είναι στη χαμηλότερης κατάστασης τροχιακό s ενώ το άλλο είναι στο χαμηλότερης κατάστασης τροχιακό p, το άτομο έχει μια ατομική μαγνητική ροπή εξαιτίας της τροχιακής στροφορμής η οποία σχετίζεται με το p ηλεκτρόνιο ($l = 1$). Η ενέργεια αλληλεπιδράσεως με το μαγνητικό πεδίο είναι

$$U = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} = \frac{\mu_B}{\hbar} L_z B$$

Η συνιστώσα z του L ορίζεται από τον κβαντικό αριθμό m_L και έτσι

$$U = m_L \mu_B B$$

Αν $L = 0$ τότε $m_L = 0$ μόνο και δεν γίνεται ενεργειακή μεταβολή όταν εφαρμόζεται το πεδίο. Ακόμη κι όταν $L \neq 0$, η συνιστώσα $m_L = 0$ μιας τέτοιας καταστάσεως μένει ανέπαφη από το πεδίο, αλλά οι ενέργειες των άλλων συνιστωσών m_L μετατίθενται. Τώρα θεωρήστε τον ατομικό φθορισμό από μια διεγερμένη κατάσταση του ηλίου στην θεμελιώδη του. Σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο, η μετάπτωση από την απεικόνιση $1s^1 2p^1$ στην απεικόνιση $1s^2$ συνίσταται από μια γραμμή στο υπεριώδες κενού σε $171129.148 \text{ cm}^{-1}$. Μέσα σε μαγνητικό πεδίο η διεγερμένη κατάσταση διασχίζεται σε τρεις στάθμες με $m_L = -1, 0, +1$. Ο κανόνας επιλογής που καθορίζει τις επιτρεπτές μεταπτώσεις είναι $\Delta m_L = 0, \pm 1$ και έτσι η εκπομπή διασχίζεται σε τρεις κοντινές γραμμές σε 171129.615 , 171129.148 και $171128.681 \text{ cm}^{-1}$ για πεδίο του 1.0 T. Το φαινόμενο Zeeman είναι χρήσιμο για τον προσδιορισμό των ατομικών φασματοσκοπικών όρων.

Περαιτέρω συζήτηση για το φαινόμενο Zeeman θα βρείτε στο Μέρος II του βιβλίου.

7. ΟΠΤΙΚΗ

7.1 Εισαγωγή

Η ταχύτητα, v , ενός κύματος συνδέεται με το μήκος κύματος, λ , και την συχνότητα, f , με τη σχέση $v = f\lambda$.

Ο Maxwell (Μάξγουελ) έδειξε ότι το ορατό φως είναι ένα συστατικό του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος το οποίο περιλαμβάνει επίσης ραδιοκύματα, μικροκύματα, υπέρυθρη ακτινοβολία, υπεριώδη ακτινοβολία, ακτίνες χ και ακτίνες γ . Αν και αυτά τα κύματα έχουν διαφορετικά μήκη κύματος έχουν την ίδια ταχύτητα

στο κενό. Ξεκινούμε εξετάζοντας μερικές από τις ιδιότητες των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων.

Ο νόμος της επαγωγής του Faraday (Φάραντεϋ) ορίζει ότι ένα χρονικά μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο παράγει ένα ηλεκτρικό πεδίο. Ο Maxwell έδειξε ότι υπάρχει και το μαγνητικό αντίστοιχο για τον νόμο του Faraday, δηλ. ένα μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο παράγει μαγνητικό πεδίο, και συνεπέρανε ότι τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα έχουν και ηλεκτρική, \mathbf{E} , και μαγνητική \mathbf{B} συνιστώσα. Ο Maxwell εξήγαγε τις ακόλουθες κυματικές εξισώσεις για τα πεδία \mathbf{E} και \mathbf{B} στο κενό.

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad \text{και} \quad \nabla^2 \mathbf{B} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2}$$

Η σύγκριση των παραπάνω εξισώσεων με την κυματική εξίσωση (2.30) στο Κεφάλαιο 2

$$\nabla^2 f = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \tag{7.1}$$

επιτρέπει την ταύτιση της ταχύτητας κάθε συνιστώσας του κύματος ως $v = (\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$. Η ταχύτητα του ηλεκτρομαγνητικού κύματος στο κενό είναι θεμελιώδης σταθερά με τιμή $c \approx 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$. Η απλούστερη λύση για την κυματική εξίσωση είναι ένα ημιτονοειδές κύμα που ταξιδεύει σε μια διάσταση, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2, και έτσι η συνιστώσα του ηλεκτρικού πεδίου ενός επίπεδου ηλεκτρομαγνητικού κύματος που κινείται στην κατεύθυνση \mathbf{K} είναι

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_0 \sin(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \varphi) \tag{7.2}$$

όπου E_0 είναι το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου, \mathbf{K} το κυματόνισμα, ω η κυκλική συχνότητα και φ είναι η φάση του κύματος ως προς την καθαρή ημιτονοειδή συνάρτηση (όπου $\varphi = 0$). Το μαγνητικό πεδίο ικανοποιεί μια παρόμοια σχέση

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = B_0 \sin(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \varphi) \tag{7.3}$$

όπου $B_0 = E_0/c$. Για ένα επίπεδο αρμονικό ηλεκτρομαγνητικό κύμα τα τρία διανύσματα \mathbf{K} , \mathbf{E} και \mathbf{B} είναι αμοιβαία κάθετα μεταξύ τους. Οποιαδήποτε στιγμή t τα διανύσματα \mathbf{E} και \mathbf{B} ορίζουν ένα επίπεδο σταθερής φάσεως που ονομάζεται *μέτωπο κύματος*.

Το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου E_0 είναι διανυσματικό μέγεθος και αν βρίσκεται συνέχεια σε σταθερό επίπεδο τότε το κύμα λέγεται *γραμμικά πολωμένο*. Μια συνήθης πηγή γραμμικά πολωμένου φωτός είναι ένα laser. Αντιθέτως, αν η διεύθυνση του \mathbf{E} αλλάζει τυχαία με τον χρόνο με όλους τους προσανατολισμούς του \mathbf{E} μέσα στο επίπεδο xy εξίσου πιθανούς, τότε το κύμα είναι μη πολωμένο. Ένα παράδειγμα πηγής μη πολωμένου φωτός είναι ένας γλόμπος.

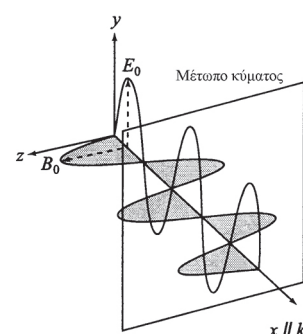
7.2 Ενέργεια και ορμή

Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα μεταφέρουν ενέργεια. Το διάνυσμα Poynting (Πούντινγκ), \mathbf{S} , ορίζει την ροή ενέργειας ως

$$\mathbf{S} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B} \tag{7.4}$$

Οι εξισώσεις του Maxwell για τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα στο κενό:

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \end{aligned}$$



Άσκηση 7.1 Η συνιστώσα του ηλεκτρικού πεδίου ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος δίνεται από την $E_y = 10 \sin(0.5x - 1.5 \times 10^8 t)$. Υπολογίστε την συχνότητα, το μήκος κύματος, την ταχύτητα και το μέτρο του ηλεκτρικού πεδίου του κύματος.

Άσκηση 7.2 Υπολογίστε την ορμή ενός φωτονίου το οποίο έχει συχνότητα 2×10^{19} Hz.

όπου \mathbf{E} και \mathbf{B} είναι τα στιγμιαία διανύσματα του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου. Το διάνυσμα Poynting κείται στην κατεύθυνση διαδόσεως και γι' αυτό είναι παράλληλο με το διάνυσμα \mathbf{K} . Για επίπεδα κύματα η μέση τιμή του διανύσματος Poynting, $\langle \mathbf{S} \rangle$, είναι

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{2\mu_0} \mathbf{E}_0 \times \mathbf{B}_0 = \frac{\mathbf{E}_0^2}{2\mu_0 c} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \mathbf{E}_0^2 c \quad (7.5)$$

Η μέση τιμή της ροής ενέργειας είναι γνωστή ως η μέση ένταση το κύματος και έχει μονάδες W m^{-2} . Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα επίσης μεταφέρουν ορμή. Ο Planck θεώρησε ότι το φως αποτελείται από φωτόνια τα οποία έχουν ενέργεια $E = hf$, όπου f είναι η συχνότητα του φωτός. Επιπλέον, ο de Broglie (ντε Βραγι) έδειξε ότι η ορμή ενός σωματιδίου, p , συνδέεται με το μήκος κύματός του, λ , με την έκφραση $p = h / \lambda$. Έτσι η ορμή ενός φωτονίου είναι

$$p = E / c \quad (7.6)$$

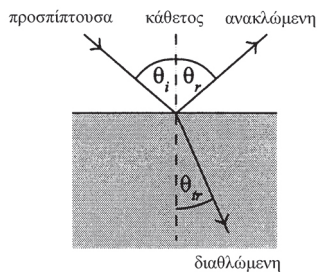
Ο δεύτερος νόμος του Νεύτωνα συνδέει την δύναμη με τον ρυθμό μεταβολής της ορμής, έτσι η δύναμη που ασκείται από ένα φωτόνιο σε ένα αντικείμενο είναι

$$F = \frac{dp}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dE}{dt}$$

Αν το αντικείμενο έχει επιφάνεια A τότε η πίεση που ασκείται από το φωτόνιο είναι

$$P = \frac{1}{cA} \frac{dE}{dt}$$

και λέγεται *πίεση ακτινοβολίας*.



Πίνακας 7.1 Δείκτες διαθλάσεως μερικών κοινών υλικών.

Μέσο	Δείκτης διαθλάσεως
Νερό	1.33
Αιθανόλη	1.36
MgF ₂	1.38
άμορφο SiO ₂	1.46
C ₆ H ₆	1.50
Διαμάντι	2.42

Σημειώστε ότι όλοι αυτοί οι δείκτες διαθλάσεως αναφέρονται σε μήκος κύματος 589.3 nm που είναι η ατομική γραμμή D του νατρίου.

7.3 Ανάκλαση και διάθλαση

Όταν μια ακτίνα φωτός που ταξιδεύει μέσα στον αέρα προσπέσει σε επιφάνεια γυαλιού, ένα μέρος της ακτίνας ανακλάται από την επιφάνεια ενώ το υπόλοιπο εισέρχεται στο γυαλί και αποκλίνει από την αρχική πορεία του. Η τελευταία ακτίνα λέγεται ότι *διαθλάται* και θα εξετάσουμε τώρα αυτή την διαδικασία μαζί με την ανάκλαση. Στην επόμενη συζήτηση θεωρούμε ότι το γυαλί δεν απορροφά καθόλου το φωτεινό κύμα.

7.3.1 Οι νόμοι της ανακλάσεως και της διαθλάσεως

Ο Maxwell έδειξε ότι για ηλεκτρομαγνητικά κύματα που ταξιδεύουν μέσα σε ισότροπα, μη αγωγίμα μέσα με σχετική διηλεκτρική σταθερά, ε_r , και σχετική διαπερατότητα, μ , οι κυματικές εξισώσεις που διέπουν τα \mathbf{E} και \mathbf{B} τροποποιούνται προς

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu_r \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad \text{και} \quad \nabla^2 \mathbf{B} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu_r \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2}$$

Η συνέπεια αυτής της τροποποίησης είναι ότι η ταχύτητα του κύματος, στο μέσο, v , είναι διαφορετική απ' ότι στο κενό και δίνεται από τη σχέση

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r \epsilon_0 \mu_r \mu_0}}$$

Τα πεδία E και B εξακολουθούν να δίνονται από τις Εξ.(7.2) και (7.3) εκτός από το ότι το μέτρο του κυματανύσματος δίνεται από την σχέση $K = \omega/v$ αντί ω/c και έτσι το μήκος κύματος σε κύμα με σταθερή συχνότητα μέσα στο μέσο είναι διαφορετικό απ' ότι όταν το κύμα ταξιδεύει στο κενό. Αυτή είναι η μόνη ιδιότητα του κύματος που αλλάζει: τα πεδία E και B εξακολουθούν να είναι κάθετα στην διεύθυνση διαδόσεως. Διαφορετικά μέσα έχουν διαφορετικές τιμές για ϵ_r και μ_r και έτσι το μήκος κύματος μεταβάλλεται καθώς το κύμα περνά από ένα μέσο σε ένα άλλο. Η μεταβολή στην ταχύτητα και το μήκος κύματος που εξαρτάται από το μέσο χαρακτηρίζεται από τον δείκτη διαθλάσεως του υλικού, n , ο οποίος ορίζεται ως

$$n = c / v \tag{7.7}$$

Θεωρήστε ένα επίπεδο κύμα το οποίο ταξιδεύει στο κενό και προσπίπτει σε μέσο με δείκτη διαθλάσεως n . Το μέτωπο του κύματος του προσπίπτοντος κύματος δηλώνεται με AB ενώ του διαθλώμενου με CD . Η φάση του κύματος είναι σταθερή κατά μήκος του μετώπου του κύματος και έτσι η μεταβολή της φάσεως στο διάστημα AC πρέπει να είναι ίδια με αυτή στο διάστημα BD . Το μήκος κύματος και η ταχύτητα του κύματος μεταβάλλεται καθώς εισέρχεται στο υλικό αλλά η συχνότητα παραμένει ίδια. Έτσι οι φάσεις στα C και D είναι ισοδύναμες αν ο χρόνος που απαιτείται για να διανύσει την απόσταση AC είναι ίδια με τον χρόνο για την απόσταση BD . Για να ισχύει αυτό πρέπει να ικανοποιείται η ακόλουθη συνθήκη:

$$\frac{AC}{v} = \frac{BD}{c}$$

ή ισοδυνάμως

$$\frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_r} = \frac{c}{v} = n$$

Αυτό το αποτέλεσμα είναι γνωστό ως νόμος διαθλάσεως του Snell (Σνελλ). Αν η ακτίνα του φωτός που ταξιδεύει σε ένα μέσο με δείκτη διαθλάσεως n_1 περνά σε δεύτερο μέσο με δείκτη διαθλάσεως n_2 , τότε η γωνία διαθλάσεως συνδέεται με την γωνία προσπτώσεως, θ_1 , ως ακολούθως

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \tag{7.8}$$

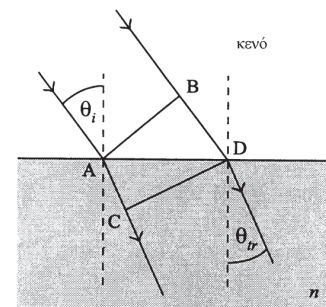
Έτσι μια ακτίνα φωτός θα εκτραπεί προς την κάθετο όταν περνά από τον αέρα στο γυαλί ($n_{\text{γυαλί}} > n_{\text{αέρας}}$).

Αν τώρα εξετάσουμε τα προσπίπτοντα και ανακλώμενα κύματα τότε, αφού ταξιδεύουν στο ίδιο μέσο, το μήκος κύματος πρέπει να είναι σταθερό και έτσι οι γωνίες θ_i και θ_r πρέπει να είναι ίσες. Αυτός είναι ο νόμος της ανακλάσεως:

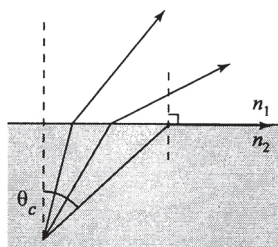
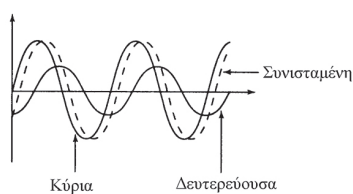
$$\theta_i = \theta_r \tag{7.9}$$

Ο δείκτης διαθλάσεως ενός υλικού εξαρτάται από την συχνότητα. Για παράδειγμα, ο δείκτης διαθλάσεως της ορειάς κρυστάλλου (quartz) είναι 1.64 για κόκκινο φως, αλλά 1.66 για ιώδες, έτσι πρίσματα αυτού του υλικού μπορούν να

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 6, $\mu_r = 1$ και έτσι $n = \sqrt{\epsilon_r}$.



Άσκηση 7.3 Υπολογίστε τον γωνιακό διαχωρισμό μεταξύ ακτίνων κόκκινου και ιώδους φωτός οι οποίες εξέρχονται από γυάλινο πρίσμα γωνίας 60° αν το λευκό φως προσπίπτει στο πρίσμα υπό γωνία 45° .



διαχωρίσουν λευκό φως στα συνιστώντα χρώματά του. Το φαινόμενο λέγεται *διασπορά*. Όταν ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα εισέρχεται σε διηλεκτρικό μέσο το προσπίπτον ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί ταλαντώσεις στα δέσμια ηλεκτρόνια των ατόμων ή μορίων. Τα ηλεκτρόνια μετά εκπέμπουν ενέργεια ως ηλεκτρομαγνητικά κύματα τα οποία έχουν την ίδια συχνότητα με το προσπίπτον κύμα. Αυτά τα *δευτερογενή κύματα* είναι εν φάσει μεταξύ τους, αλλά εκτός φάσεως με το προσπίπτον κύμα. Όμως τα ηλεκτρόνια δεν δονούνται απολύτως εν φάσει με την κινούσα δύναμη του προσπίπτοντος κύματος και το παραγόμενο κύμα υστερεί σε φάση ως προς το προσπίπτον κύμα. Η ταχύτητα του κύματος είναι η ταχύτητα με την οποία διαδίδονται τα μέτωπα του κύματος (τα οποία ορίζουν επιφάνειες με σταθερή φάση) και έτσι η μεταβολή της φάσεως αντιστοιχεί σε μεταβολή της ταχύτητας του κύματος. Καθώς αυξάνεται η συχνότητα του προσπίπτοντος κύματος αυξάνεται και η διαφορά φάσεως μεταξύ πρωτογενούς και δευτερογενούς κύματος και έτσι ο δείκτης διαθλάσεως ενός μέσου εξαρτάται από την συχνότητα.

Θεωρήστε την περίπτωση φωτεινών ακτίνων που ταξιδεύουν σε γυαλί και προσπίπτουν στην διαχωριστική επιφάνεια γυαλιού και αέρα με γωνία θ_i . Καθώς αυξάνεται η γωνία προσπτώσεως θ_i κάποια στιγμή οι διαθλώμενες ακτίνες κατευθύνονται κατά μήκος της επιφάνειας οπότε αντιστοιχεί σε γωνία διαθλάσεως 90° . Για γωνίες προσπτώσεως μεγαλύτερες από αυτή την *οριακή γωνία*, θ_c , δεν υπάρχουν διαθλώμενες ακτίνες και συμβαίνει *ολική εσωτερική ανάκλαση*. Η οριακή γωνία υπολογίζεται θέτοντας $\theta_2 = 90^\circ$ στον νόμο του Snell:

$$\sin \theta_c = n_2 / n_1 \quad (7.10)$$

Άσκηση 7.4 Βρείτε την κρίσιμη γωνία για εσωτερική ανάκλαση στο διαμάντι για την διαχωριστική επιφάνεια διαμαντιού – νερού.

Η ολική εσωτερική ανάκλαση συμβαίνει μόνο όταν το φως ταξιδεύει από μέσο με υψηλό δείκτη διαθλάσεως προς άλλο με μικρότερο δείκτη διαθλάσεως.

Το πλάτος του διαθλώμενου και του ανακλώμενου κύματος εξαρτώνται όχι μόνο από την γωνία προσπτώσεως και τον δείκτη διαθλάσεως, αλλά και από την πόλωση του φωτός σε σχέση με το επίπεδο της μεσεπιφάνειας. Για να απλοποιήσουμε τον υπολογισμό του ανακλώμενου και διαθλώμενου πλάτους ορίζουμε δύο διαφορετικές πολώσεις, σε σχέση με την διαχωριστική επιφάνεια. Αυτές ονομάζονται εγκάρσια ηλεκτρική (EH) πόλωση, στην οποία το ηλεκτρικό διάνυσμα είναι παράλληλο προς το διαχωριστικό επίπεδο, και την εγκάρσια μαγνητική (EM) πόλωση, όπου το μαγνητικό διάνυσμα είναι παράλληλο προς το διαχωριστικό επίπεδο. Οι συντελεστές πλάτους ανακλάσεως και διαπερατότητας, r και t αντίστοιχα, για οποιαδήποτε πόλωση ορίζονται ως

$$r = E_r / E_i \quad \text{και} \quad t = E_t / E_i$$

Οι ενδιαφερόμενοι αναγνώστες αναζητήσουν το Hecht, *Optics* για πιο πλήρη εξέταση των εξισώσεων Fresnel.

Οι εξισώσεις του Maxwell δείχνουν ότι στην μεσεπιφάνεια οι εφαπτομενικές συνιστώσες των \mathbf{E} και \mathbf{B}/μ πρέπει να είναι συνεχείς και οι κάθετες συνιστώσες των $\epsilon\mathbf{E}$ και \mathbf{B} πρέπει να είναι επίσης συνεχείς. Εφαρμόζοντας αυτές τις οριακές συνθήκες για κάθε πόλωση, οι συντελεστές ανακλάσεως μπορούν να γραφτούν ως

Άσκηση 7.5 Να αποδείξετε τις σχέσεις για τους αντίστοιχους συντελεστές διαπερατότητας.

$$r_{TE} = \frac{\cos \theta_i - \sqrt{\eta^2 - \sin^2 \theta_i}}{\cos \theta_i + \sqrt{\eta^2 - \sin^2 \theta_i}} \quad \text{και} \quad r_{TM} = \frac{-\eta \cos \theta_i + \sqrt{\eta^2 - \sin^2 \theta_i}}{\eta \cos \theta_i + \sqrt{\eta^2 - \sin^2 \theta_i}}$$

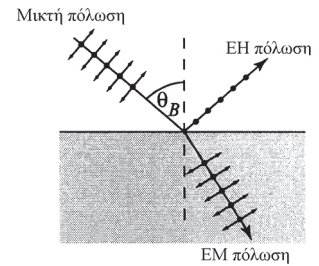
όπου $\eta = n_2 / n_1$.

Για κάθετη πρόσπτωση $\theta_i = \theta_r = 0$ και οι συντελεστές ανακλάσεως απλοποιούνται σε $(1 - \eta) / (1 + \eta)$ · μπορεί να είναι θετικοί ή αρνητικοί ανάλογα με το αν ο λόγος n_2/n_1 είναι μεγαλύτερος ή μικρότερος της μονάδας. Μια αρνητική τιμή για το συντελεστή ανακλάσεως αντιστοιχεί σε αλλαγή φάσεως κατά π για

το ανακλώμενο κύμα σε σχέση με αυτή του προσπίπτοντος κύματος. Μια σημαντική συνέπεια των παραπάνω εξισώσεων Fresnel (Φρενέλ) είναι ότι ο συντελεστής ανακλάσεως για EM πόλωση είναι μηδέν όταν

$$\theta_i = \tan^{-1} \eta \tag{7.11}$$

Αν γραμμικά πολωμένο EM φως προσπίπτει σε γυάλινη πλάκα με παράλληλες έδρες σε γωνία $\tan^{-1}\eta$, δε ανακλάται καθόλου φως από την πρώτη έδρα. Δεν συμβαίνει εσωτερική ανάκλαση στην δεύτερη έδρα και η πλάκα λειτουργεί ως ιδανικό παράθυρο. Αυτή η γωνία προσπτώσεως είναι γνωστή ως γωνία του Brewster (Μπρούστερ), θ_B , και παράθυρα Brewster χρησιμοποιούνται συχνά σε πειράματα με lasers για να ελαχιστοποιηθεί η μείωση της φωτεινής δέσμης. Αν το προσπίπτον φως στην διαχωριστική επιφάνεια με γωνία θ_B έχει συνιστώσες EH και EM (δηλ. μη πολωμένο) η ανακλώμενη ακτίνα θα περιέχει μόνο κύματα για τα οποία το ηλεκτρικό πεδίο ταλαντώνεται κάθετα στο επίπεδο προσπτώσεως (δηλ. πολωμένο φως). Δοθέντος ότι $\tan\theta_B = n_2/n_1$, η εφαρμογή του νόμου του Snell οδηγεί στην συνθήκη ότι $\sin\theta_{tr} = \cos\theta_B$ και τα ανακλώμενα και διερχόμενα κύματα πρέπει να είναι κάθετα. Έτσι το ηλεκτρικό διάνυσμα της διερχόμενης δέσμης είναι παράλληλο προς την διεύθυνση της ανακλώμενης δέσμης.



Άσκηση 7.6 Υπολογίστε την γωνία Brewster αν ο δείκτης διαθλάσεως του γυαλιού είναι 1.5. Ποια είναι η γωνία διαθλάσεως;

7.3.2 Η αρχή του Fermat

Οι νόμοι της ανακλάσεως και της διαθλάσεως μπορούν να εξαχθούν από την αρχή του Fermat (Φερμά) η οποία λέει ότι: η διαδρομή την οποία ακολουθεί μια ακτίνα φωτός μεταξύ δύο σημείων είναι αυτή για την οποία απαιτείται ο ελάχιστος χρόνος.

Θεωρήστε μια φωτεινή ακτίνα που κινείται κατά μήκος της διαδρομής AB και ανακλάται από κάτοπτρο κατά μήκος της BC. Το ολικό μήκος της πορείας, l , είναι

$$l = \sqrt{a^2 + x^2} + \sqrt{b^2 + (d - x)^2}$$

Ο χρόνος που απαιτείται για την διαδρομή ABC είναι $t = l/v$, όπου v είναι η ταχύτητα του κύματος. Η αρχή του Fermat απαιτεί ο χρόνος να είναι ελάχιστος ως προς τις παραλλαγές στο μήκος της πορείας (δηλ. $dt/dx = 0$) και έτσι έχουμε

$$\frac{dt}{dx} = \frac{1}{v} \left(\frac{x}{\sqrt{a^2 + x^2}} - \frac{d - x}{\sqrt{b^2 + (d - x)^2}} \right) = 0$$

Η παραπάνω εξίσωση ικανοποιείται αν

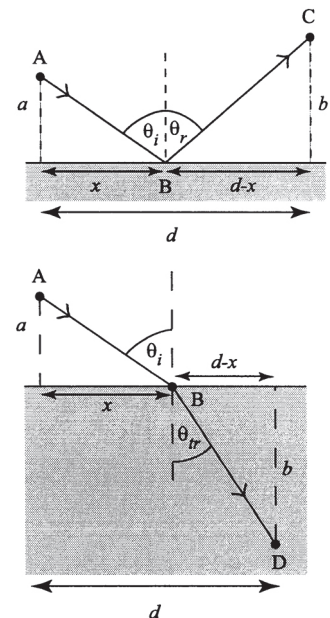
$$\sin\theta_i = \sin\theta_{tr}, \text{ ή } \theta_i = \theta_{tr}$$

που είναι ο νόμος της ανακλάσεως. Ο νόμος της διαθλάσεως μπορεί να εξαχθεί εξετάζοντας την πορεία ABD. Ο χρόνος που απαιτείται για την απόσταση ABD είναι

$$t = \frac{AB}{v_1} + \frac{BD}{v_2}$$

Εφαρμόζοντας το πυθαγόρειο θεώρημα και θέτοντας $dt/dx = 0$ προκύπτει ο νόμος του Snell.

$$\frac{\sin \theta_i}{v_1} = \frac{\sin \theta_{tr}}{v_2}$$



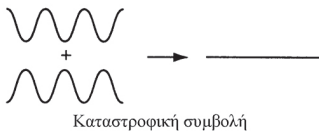
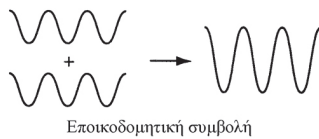
Άσκηση 7.7 Υπολογίστε πόσα μήκη κύματος φωτός των 500 nm χωρούν σε διάκενο 2 m στο κενό. Αν τοποθετήσουμε στο διάκενο μια γυάλινη πλάκα μήκους 20 cm και δείκτη διαθλάσεως 1.5, πόσα κύματα θα χωρούν τώρα στο διάκενο; Μετά υπολογίστε την διαφορά μήκους οπτικής διαδρομής και την διαφορά φάσεως των δύο περιπτώσεων.

Ο χρόνος που απαιτείται για την πορεία ABD μπορεί να ξαναγραφτεί ως

$$t = \frac{l_1}{v_1} + \frac{l_2}{v_2} = \frac{n_1 l_1 + n_2 l_2}{c} = \frac{l}{c}$$

όπου $l = n_1 l_1 + n_2 l_2$ ονομάζεται το μήκος της οπτικής διαδρομής της ακτίνας και ισούται με το μήκος το οποίο το ίδιο πλήθος κυμάτων θα ταξίδευε αν το μέσο ήταν το κενό. Το μήκος της οπτικής διαδρομής **δεν** είναι το ίδιο με το γεωμετρικό μήκος της διαδρομής $l_1 + l_2$: η αρχή του Fermat απαιτεί το μήκος της οπτικής διαδρομής αυτό να είναι ελάχιστο.

7.4 Συμβολή



Όπως έχει συζητηθεί στο Κεφάλαιο 2 η επαλληλία δύο γραμμικά πολωμένων επίπεδων κυμάτων, \mathbf{E}_1 και \mathbf{E}_2 , της ίδιας συχνότητας ω οδηγεί σε ένα κύμα με την ακόλουθη κατανομή ηλεκτρικού πεδίου, \mathbf{E}_{res} :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{res} &= \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_0 \left[\sin(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \varphi_1) + \sin(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \varphi_2) \right] \\ &= 2\mathbf{E}_0 \cos \left[\frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2) \right] \sin \left[\left(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2) \right) \right] \end{aligned} \quad (7.12)$$

Τα μεγέθη φ_1 και φ_2 εισάγονται για να επιτρέψουν οποιαδήποτε διαφορά φάσεως μεταξύ των πηγών των δύο κυμάτων. Το συνιστάμενο κύμα έχει πλάτος $2\mathbf{E}_0 \cos[(\varphi_1 - \varphi_2)/2]$, μια γωνιακή ταχύτητα όμοια με των συνιστώντων κυμάτων και μια νέα φάση που είναι η μέση τιμή των φάσεων των συνιστωσών. Ο παράγοντας πλάτους εξαρτάται από την διαφορά φάσεως $\Delta\varphi = (\varphi_1 - \varphi_2)$ μεταξύ των συνιστωσών: για παράδειγμα, το μεγαλύτερο πλάτος συνισταμένης προκύπτει όταν $\Delta\varphi = 2n\pi$ όπου n ένας ακέραιος και αντιστοιχεί σε ολική *εποικοδομητική συμβολή*: αντιθέτως το συνιστάμενο κύμα θα έχει μηδενικό πλάτος αν $\Delta\varphi = (2n+1)\pi$ και συμβαίνει ολική *καταστροφική συμβολή*. Η ένταση του συνιστάμενου κύματος, I , συνδέεται με το τετράγωνο του πλάτους:

$$I = 4I_0 \cos^2(\Delta\varphi/2) = 2I_0(1 + \cos \Delta\varphi) \quad (7.13)$$

όπου I_0 είναι η ένταση καθενός από τα συνιστώντα κύματα. Ο όρος της συμβολής $2I_0 \cos \Delta\varphi$ καθορίζει αν η συνισταμένη ένταση θα είναι ίση ή μικρότερη από $2I_0$. Αν η διαφορά φάσεως $\Delta\varphi$ δεν μεταβάλλεται με τον χρόνο και τον χώρο, τότε οι δύο πηγές θεωρούνται *σύμφωνες*. Η διαφορά φάσεως εξαρτάται από την διαφορά της οπτικής διαδρομής μεταξύ των δύο ακτίνων και συνεπώς η συνισταμένη ένταση ποικίλει συναρτήσει της θέσεως \mathbf{r} . Οι διακυμάνσεις αυτές είναι οι κροσσοί συμβολής που παρατηρούνται όταν συνδυάζονται δύο σύμφωνες φωτεινές δέσμες. Δεν παρατηρούνται κροσσοί αν τα κύματα δεν είναι σύμφωνα, διότι η διαφορά φάσεως μεταβάλλεται τυχαία συναρτήσει του χρόνου και ο όρος του συνημιτόνου έχει μέσο όρο μηδέν.

Για την πιο γενική περίπτωση όπου τα δύο κύματα έχουν διαφορετικά πλάτη αλλά την ίδια συχνότητα, η συνιστάμενο κύμα θα έχει την ίδια συχνότητα αλλά δεν συμβαίνει ολική καταστροφική συμβολή. Σε αυτή την περίπτωση η ένταση του συνιστάμενου κύματος είναι

Σημειώστε επίσης ότι δεν παρατηρείται συμβολή αν τα δύο κύματα έχουν αμοιβαία κάθετη πόλωση (δηλ. $\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2 = 0$).

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \Delta\varphi$$

Η διαφορά φάσεως προκύπτει από τα συμβάλλοντα κύματα τα οποία διανύουν διαφορετικά μήκη οπτικής διαδρομής. Η διαφορά οπτικής διαδρομής (OPD) μεταξύ των κυμάτων και η διαφορά φάσεών τους συνδέονται:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (OPD) = K (OPD) \tag{7.14}$$

Επομένως η συνθήκη για εποικοδομητική συμβολή μπορεί να αναδιατυπωθεί ως η περίπτωση όπου η OPD μεταξύ των συνιστώντων κυμάτων είναι ακέραιος αριθμός μηκών κύματος. Ας εξετάσουμε τώρα παραδείγματα συμβολής.

7.4.1 Το πείραμα διπλής σχισμής του Young

Θεωρήστε την περίπτωση όπου φως από μια πηγή περνά μέσα από μια οπή και φωτίζει ένα διάφραγμα που αποτελείται από δύο στενές σχισμές, A και B, οι οποίες απέχουν απόσταση d . Αν τοποθετηθεί μια οθόνη σε απόσταση D μετά τις σχισμές, παρατηρείται σχέδιο συμβολής που οφείλεται στην επαλληλία των κυμάτων τα οποία ξεκινούν από τις δύο σχισμές. Οι θέσεις των μεγίστων της κατανομής εντάσεως μπορεί να υπολογισθεί ως εξής: Θεωρήστε ένα σημείο P πάνω στην οθόνη το οποίο απέχει απόσταση AP από την σχισμή A και απόσταση BP από την σχισμή B. Η διαφορά οπτικής διαδρομής μεταξύ των δύο δεσμών BP - AP ισούται με $d\sin\theta$. Για να έχει μέγιστη ένταση στο σημείο P πρέπει οι δύο δέσμες να είναι απολύτως εν φάσει σε αυτό το σημείο και έτσι η συνθήκη για ολική εποικοδομητική συμβολή είναι

$$BP - AP = n\lambda \tag{7.15}$$

Η θέση ενός συγκεκριμένου κροσσού συμβολής πάνω στην οθόνη (π.χ. ο $n^{\text{στος}}$ κροσσός) μπορεί επίσης να υπολογισθεί. Αν ο $n^{\text{στος}}$ κροσσός στο σημείο P απέχει από τον κεντρικό άξονα απόσταση y τότε το πυθαγόρειο θεώρημα επιτρέπει να γραφεί η Εξ. (7.15) ως

$$\sqrt{D^2 + \left(y + \frac{d}{2}\right)^2} - \sqrt{D^2 + \left(y - \frac{d}{2}\right)^2} = n\lambda$$

και μετά να απλοποιηθεί υποθέτοντας ότι $D \gg y$ και d :

$$D \left(\left(1 + \frac{1}{2D^2} \left(y + \frac{d}{2} \right)^2 \right) - \left(1 + \frac{1}{2D^2} \left(y - \frac{d}{2} \right)^2 \right) \right) = n\lambda$$

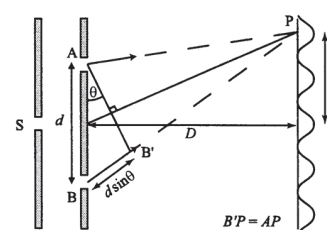
Αυτό οδηγεί στην απλή σχέση

$$\frac{yd}{D} = n\lambda \tag{7.16}$$

ώστε οι φωτεινοί κροσσοί εμφανίζονται στα σημεία

$$y = 0, \pm\lambda D/d, \pm 2\lambda D/d, \dots \tag{7.17}$$

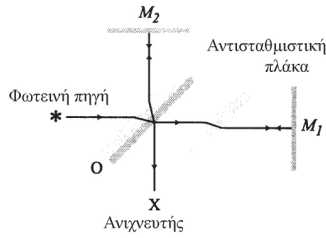
Κοινές πηγές φωτός λειτουργούν με αυθόρμητη εκπομπή και έτσι δεν είναι εφικτή η σύμφωνη λειτουργία δύο διαφορετικών φωτεινών πηγών. Τα lasers όμως βασίζονται στην εξαναγκασμένη εκπομπή για να λειτουργήσουν και μπορούν να παράγουν φωτεινές δέσμες οι οποίες είναι σύμφωνες σε μεγάλο βαθμό και εύκολα παρατηρούνται τα φαινόμενα της συμβολής.



Αν $|x| < 1$ τότε η συνάρτηση $(1+x)^2$ μπορεί να αναπτυχθεί ως εξής:

$$(1+x)^s = 1 + sx + \frac{s(s-1)}{2} x^2$$

Άσκηση 7.8 Αν σε ένα πείραμα Young η οθόνη είναι 2 m από το διάφραγμα, το μήκος κύματος είναι 500 nm και το διάστημα μεταξύ κροσσών είναι 1 mm, ποια είναι η απόσταση των σχισμών;



7.4.2 Το συμβολόμετρο του Michelson

Το πείραμα της διπλής σχισμής του Young είναι ένα παράδειγμα συμβολής με διαίρεση του μετώπου του κύματος. Μια άλλη μέθοδος για ναδειχθεί η συμβολή είναι με διαίρεση του πλάτους, όπου μια μονή δέσμη μπορεί να χωριστεί σε πολλαπλές δέσμες με μερική ανάκλαση. Η πιο κοινή και σημαντική εμφάνιση του τελευταίου είναι στο συμβολόμετρο του Michelson (Μάικελσον) το οποίο λειτουργεί ως εξής: φως από μια πηγή φωτίζει ένα μερικώς ανακλαστικό κάτοπτρο, O, (ιδανικά με 50% ανακλαστικότητα) το οποίο χωρίζει την δέσμη σε δύο μέρη. Οι χωρισμένες δέσμες ανακλώνται πίσω στο O από δύο διαφορετικά κάτοπτρα M_1 και M_2 και ξανασυνδυάζονται στον διαχωριστή της δέσμης σε μια δέσμη η οποία ταξιδεύει προς τον ανιχνευτή X. Μια αντισταθμιστική πλάκα τοποθετείται στην πορεία μιας από τις δύο δέσμες ώστε οι δύο οπτικές διαδρομές να περιλαμβάνουν ίδιου πάχους γυαλί. Μετακινώντας ένα από τα κάτοπτρα αλλάζει η διαμόρφωση των κροσσών στον ανιχνευτή καθώς αυτή εξαρτάται από την διαφορά της πορείας των δύο δεσμών, x . Αν η ένταση της μονοχρωματικής πηγής είναι I_0 , τότε η ολική ένταση των κροσσών $I(x)$ είναι

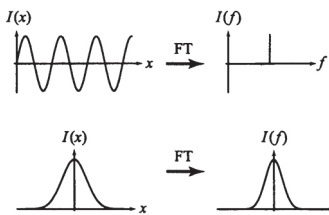
$$I(x) = I_0 (1 + \cos Kx) \quad (7.18)$$

Σημειώστε ότι η Εξ. (7.18) έχει την ίδια συναρτησιακή μορφή με την Εξ. (7.13)

Το διάγραμμα του I συναρτήσεως του x ονομάζεται *συμβολόγραμμα* και είναι απλώς μια συνημιτονοειδής γραμμή για την περίπτωση μονοχρωματικής πηγής. Δοθέντος ότι η διαφορά της πορείας, x , συνδέεται άμεσα με το λ (μέσω του όρου Kx) το συμβολόμετρο του Michelson μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ακριβείς μετρήσεις μήκους. Αν η φωτεινή πηγή είναι πολυχρωματική, τότε η κατανομή εντάσεως στον ανιχνευτή βρίσκεται διαμορφώνοντας την μονοχρωματική κατανομή εντάσεως της Εξ. (7.18) με την φασματική κατανομή της πηγής, $W(K)$, και αθροίζοντας για όλες τις συχνότητες:



$$\begin{aligned} I(x) &= \int_0^{\infty} (1 + \cos Kx) W(K) dK = \int_0^{\infty} W(K) dK + \int_0^{\infty} W(K) \frac{1}{2} (e^{iKx} + e^{-iKx}) dK \\ &= -\frac{1}{2} W_0 + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} W(K) e^{iKx} dK \end{aligned}$$



Ένα ζεύγος συμβολογραμμάτων και οι μετασχηματισμοί Fourier τους.

όπου W_0 είναι η ένταση του συμβολογράμματος για μηδενική διαφορά πορείας μεταξύ των δύο δεσμών. $I(K)$ και $W(K)$ συνιστούν το ζεύγος του μετασχηματισμού Fourier (Φουριέ)

$$W(K) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) e^{-iKx} dx$$

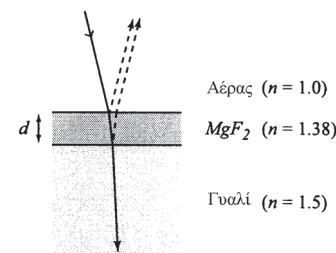
και έτσι καταγράφοντας ένα συμβολόγραμμα μπορούμε να προσδιορίσουμε την φασματική κατανομή του εισερχόμενου φωτός. Το συμβολόμετρο του Michelson καταγράφει ταυτόχρονα όλες τις συνιστώσες συχνότητας της πηγής και έχει επιφέρει επαναστατική πρόοδο σε όλα τα πεδία της φασματοσκοπίας μειώνοντας κατά πολύ τους χρόνους συλλογής δεδομένων. Ένα δεύτερο πλεονέκτημα του συμβολομέτρου του Michelson είναι ότι έχει υψηλότερη οπτική διαπερατότητα από ένα συμβατικό φασματοφωτόμετρο με αποτέλεσμα να μπορούν να μετρηθούν πολύ ασθενείς φωτεινές πηγές.

7.4.3 Συμβολή από λεπτά υμένια

Μια άλλη πρακτική εφαρμογή της συμβολής είναι η παραγωγή αντιανακλαστικών επιστρώσεων σε οπτικά εξαρτήματα. Θεωρήστε μια γυάλινη πλάκα στρωμένη με λεπτό φύλλο του διαφανούς υλικού MgF_2 πάχους d και δείκτη διαθλάσεως n_{MgF_2} . Τι πάχος οπτικής επιστρώσεως θα ελαχιστοποιεί τις ανακλάσεις; Ελάχιστη ανάκλαση παρατηρείται όταν η ακτίνα που ανακλάται στην μεσεπιφάνεια αέρα – MgF_2 συμβάλλει καταστροφικά με την ακτίνα που ανακλάται από την μεσεπιφάνεια MgF_2 – γυαλιού. Υποθέτοντας ότι έχουμε κάθετη πρόσπτωση στο MgF_2 , η OPD μεταξύ αυτών των δύο ακτίνων είναι $2dn_{\text{MgF}_2}$. Δοθέντος ότι η αλλαγή φάσεως κατά π που συνοδεύει την ανάκλαση στην μεσεπιφάνεια των υψηλότερων δεικτών διαθλάσεως μπορεί να αγνοηθεί γιατί και οι δύο δέσμες υφίστανται την ίδια αλλαγή φάσεως, η συνθήκη για καταστροφική συμβολή είναι

$$2dn_{\text{MgF}_2} = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda$$

Για $m = 0$, $\lambda = 600 \text{ nm}$ και $n_{\text{MgF}_2} = 1.38$ το ελάχιστο πάχος για την αντιανακλαστική επίστρωση πρέπει να είναι 109 nm . Η συνθήκη για βέλτιστη αντιανακλαστική συμπεριφορά αποφέρει επίσης μέγιστη διαπερατότητα διότι η ακτίνα που προσπίπτει στην μεσεπιφάνεια MgF_2 -αέρα δεν υφίσταται αλλαγή φάσεως κατά π .



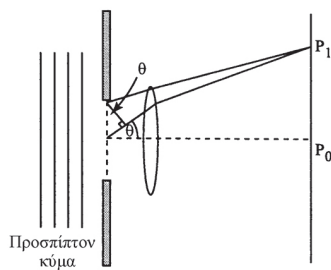
Άσκηση 7.9 Δώστε μια έκφραση για την συνθήκη καταστροφικής συμβολής ως συναρτήσεως της γωνίας προσπίψεως.

7.5 Περίθλαση

Περίθλαση είναι η κάμψη του φωτός στις άκρες αντικειμένων και παρατηρείται εύκολα κοιτώντας μια μακρινή φωτεινή πηγή μέσα από μια σχισμή που αφήνουν δύο δάχτυλα. Περίθλαση είναι εκεί που μέσα στην σκιά ενός φωτιζόμενου αντικειμένου εμφανίζονται εναλλασσόμενους φωτεινούς και σκοτεινούς κροσσούς. Θεωρήστε την περίπτωση όπου φως προσπίπτει σε διάφραγμα αυθαίρετου σχήματος. Το φως το οποίο περνά μέσα από το διάφραγμα και μετά φτάνει σε οθόνη έχει κατανομή εντάσεως η οποία μπορεί να υπολογισθεί με χρήση της αρχής του Huygens (Χόιχενς), σύμφωνα με την οποία κάθε σημείο σε ένα μέτωπο κύματος μπορεί να εκληφθεί ως σημειακή πηγή για την παραγωγή δευτερογενών σφαιρικών κυμάτων. Ύστερα από χρόνο t , η νέα θέση του μετώπου είναι μια επιφάνεια που ορίζεται από την εφαπτομένη των δευτερογενών κυμάτων, την κοινή περιβάλλουσα όπως λέγεται. Έτσι το μέτωπο του κύματος στο διάφραγμα που προκαλεί την περίθλαση μπορεί να θεωρηθεί ως πηγή δευτερογενών σφαιρικών κυμάτων.

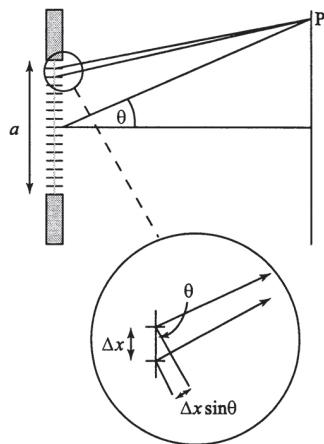
Η ένταση του φωτός στο σημείο P της οθόνης υπολογίζεται με επαλληλία των διαταράξεων των κυμάτων που προκαλούνται από κάθε κύμα που φτάνει στο σημείο P. Τα κύματα που φτάνουν στο σημείο P έχουν διαφορετικά πλάτη και φάσεις δοθέντος ότι τα δευτερογενή κύματα ξεκινούν από μια σειρά θέσεων σε όλη την έκταση του διαφράγματος και το φως δεν φεύγει από το διάφραγμα μόνο σε κάθετη διεύθυνση. Στους επόμενους υπολογισμούς σχεδίων περιθλάσεως υποθέτουμε ότι τα μέτωπα του κύματος που φτάνουν στο διάφραγμα και την οθόνη είναι επίπεδα. Αυτή η ειδική περίπτωση ονομάζεται *περίθλαση Fraunhofer* (Φράουνχοφερ) και επιτυγχάνεται πειραματικά χρησιμοποιώντας δύο συγκεκριμένους φακούς πριν και μετά το διάφραγμα της περιθλάσεως. Αρχίζουμε με το απλούστερο παράδειγμα διαφράγματος – την μονή σχισμή.

7.5.1 Η μονή σχισμή



Θεωρήστε ένα επίπεδο κύμα που προσπίπτει σε στενή σχισμή πλάτους a . Όλες οι ακτίνες που εξέρχονται από την σχισμή φθάνουν στο κέντρο της οθόνης, P_0 , εν φάσει διότι έχουν την ίδια οπτική διαδρομή· παρατηρείται εποικοδομητική συμβολή και το σχέδιο της συμβολής έχει μέγιστη ένταση στο κεντρικό σημείο. Τώρα θεωρήστε ένα άλλο σημείο της οθόνης, P_1 . Οι φωτεινές ακτίνες οι οποίες εξέρχονται από το διάφραγμα σχηματίζουν γωνία θ . Εξετάστε την ακτίνα που ξεκινά από το ανώτερο σημείο της σχισμής και την ακτίνα η οποία ξεκινά από την μέση της σχισμής. Αν η διαφορά της διαδρομής $(a \sin \theta)/2$ μεταξύ αυτών των δύο ακτίνων είναι $\lambda/2$, τότε οι δύο ακτίνες θα φτάσουν στο σημείο P_1 εντελώς εκτός φάσεως και δεν παράγουν καθόλου ένταση σε αυτό το σημείο. Για οποιαδήποτε ακτίνα που ξεκινά από ένα γενικό σημείο στο πάνω μισό της σχισμής θα υπάρχει ένα αντίστοιχο σημείο σε απόσταση $a/2$ στο κάτω μισό της σχισμής που θα μπορεί να δημιουργήσει μια ακτίνα η οποία θα συμβάλει καταστροφικά με αυτήν. Έτσι το σημείο P_1 θα έχει μηδενική ένταση και είναι το πρώτο ελάχιστο στο σχέδιο της περιθλάσεως. Η συνθήκη για το πρώτο ελάχιστο είναι

$$a \sin \theta = \lambda$$



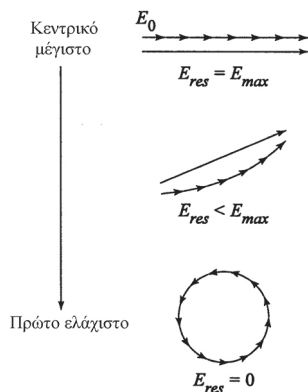
Γενικά ένα ελάχιστο παρατηρείται όταν η διαφορά διαδρομής μεταξύ των ακτίνων στα A και B (τα οποία απέχουν $a/2$) είναι περιττό πλήθος μισών μηκών κύματος· δηλ. $(m-1/2)\lambda/2$, όπου $m = 1, 2, 3, \dots$. Η γενική έκφραση για τα ελάχιστα στο σχέδιο της περιθλάσεως είναι

$$a \sin \theta = m \lambda \quad (7.19)$$

και έτσι για φως με σταθερό μήκος κύματος το κεντρικό μέγιστο γίνεται ευρύτερο καθώς στενεύει η σχισμή. Για παράδειγμα, αν $a = \lambda$ τότε το πρώτο ελάχιστο παρατηρείται σε $\theta = 90^\circ$ και το κεντρικό μέγιστο καλύπτει ολόκληρο το εμπρόσθιο ημισφαίριο· για την περίπτωση ορατού φωτός το πλάτος της σχισμής θα πρέπει να είναι μικρότερο από 600 nm για να μπορεί να παρατηρηθεί αυτό! Μεταξύ των πολλαπλών ελαχίστων στο σχέδιο της περιθλάσεως υπάρχουν μέγιστα στην κατανομή φωτεινής εντάσεως. Εξετάζουμε τώρα τον υπολογισμό αυτής της κατανομής εντάσεως.

Ας χωρίσουμε την μονή σχισμή πλάτους a σε N παράλληλες λωρίδες πλάτους Δx . Κάθε λωρίδα μπορεί να λειτουργεί ως πηγή δευτερογενών κυμάτων τα οποία θα συνεισφέρουν στην ολική ένταση στο P . Θεωρώντας ότι τα πλάτη ηλεκτρικού πεδίου των κυμάτων που φτάνουν στο P από διάφορες λωρίδες είναι ίδια, τα κύματα από διαδοχικές λωρίδες φτάνουν στο P με σταθερή διαφορά φάσεως, $\Delta\varphi$, που καθορίζεται από το $\Delta x \sin \theta$:

$$\Delta\varphi = \left(2\pi/\lambda\right) (\Delta x \sin \theta)$$



Στο σημείο P τα N ηλεκτρικά πεδία του ίδιου πλάτους, συχνότητας και διαφοράς φάσεως $\Delta\varphi$ συνδυάζονται για να σχηματίσουν την συνισταμένη διατάραξη. Το πλάτος της συνισταμένης διαταράξεως βρίσκεται χρησιμοποιώντας *φάσορες*, οι οποίοι αναπαριστούν τα πλάτη του ηλεκτρικού πεδίου των κυμάτων από κάθε λωρίδα ως διανύσματα μέτρου E_0 με διεύθυνση που καθορίζεται από την διαφορά φάσεως. Πρώτα θεωρήστε την περίπτωση όπου το σημείο P είναι στο κέντρο του σχήματος περιθλάσεως και η ολίσθηση φάσεως μεταξύ των διαδοχικών λωρίδων είναι μηδέν. Για αυτό το κεντρικό σημείο, τα N διανύσματα ηλεκτρικού

πεδίου είναι παράλληλα και το πλάτος του συνιστάμενου ηλεκτρικού πεδίου, E_{res} , είναι απλώς το αλγεβρικό άθροισμα όλων των επιμέρους E_0 και έχει μέγιστη τιμή E_{max} . Η περίπτωση όπου το P δεν είναι το κεντρικό σημείο πάνω στην οθόνη μπορεί να ορισθεί με την γωνία μεταθέσεως θ . Σε αυτή την περίπτωση τα N διανύσματα έχουν ακόμη το ίδιο μέτρο αλλά διαφέρουν ως προς τις διευθύνσεις κατά ποσό $\Delta\phi$, και το πλάτος του συνιστάμενου ηλεκτρικού πεδίου είναι μικρότερο από E_{max} . Καθώς εξετάζουμε σημεία όλο και πιο μακριά από το κεντρικό σημείο, ανακλύπτει η οριακή κατάσταση όπου το διάγραμμα με τους φάσορες γίνεται εντελώς κυκλικό και $E_{res} = 0$. Αυτό αντιστοιχεί στο πρώτο ελάχιστο του σχεδίου περιθλάσεως, όπου το κύμα από την ανώτερη λωρίδα βρίσκεται σε αντίθετη φάση σε σχέση με το κύμα του μέσου της σχισμής – οι φάσορες είναι αντιπαράλληλοι. Καθώς αυξάνεται η θ περισσότερο, μεγαλώνει η ολίσθηση φάσεως και το διάγραμμα διαγράφει άλλη μια περιστροφή και εμφανίζεται ένα νέο μέγιστο.

Αν οι λωρίδες μήκους Δx έχουν πραγματικά απειροστό μήκος dx , τότε το τόξο των βελών που σημειώνονται μετατρέπεται σε τόξο κύκλου ακτίνας r . Το μήκος το τόξου είναι E_{max} και η γωνία ϕ είναι η διαφορά φάσεως μεταξύ των κυμάτων από την κορυφή και την βάση της σχισμής. Από την γεωμετρία βλέπουμε ότι η ϕ είναι η γωνία των δύο ακτίνων που σημειώνονται και έτσι

$$E_{res} = 2r \sin(\phi/2)$$

Χρησιμοποιώντας μέτρηση σε ακτίνια, η ϕ συνδέεται με το E_{max} μέσω της

$$\phi = E_{max} / r$$

Συνδυάζοντας τις προηγούμενες τρεις εξισώσεις καταλήγουμε στο αποτέλεσμα

$$E_{res} = E_{max} \left(\frac{\sin \alpha}{\alpha} \right) \quad \text{όπου} \quad \alpha = \frac{\phi}{2} = \frac{\pi a}{\lambda} \sin \theta \quad (7.20)$$

Η κατανομή εντάσεων του περιθλώμενου φωτός, I_{res} , είναι

$$I_{res} = |E_{res}|^2 = I_{max} \left(\frac{\sin \alpha}{\alpha} \right)^2 \quad (7.21)$$

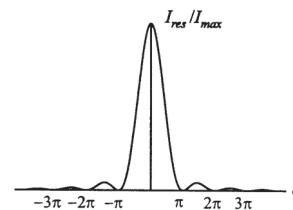
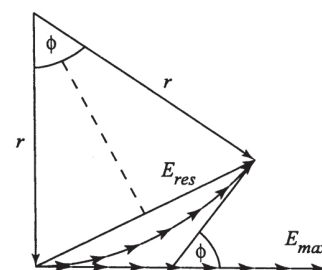
Αυτή η χαρακτηριστική κατανομή είναι γνωστή ως *συνάρτηση sinc*. Η μέγιστη τιμή αυτής της συναρτήσεως εμφανίζεται σε $\theta = 0$ και έχει μηδενική τιμή όταν $\alpha = \pi, 2\pi, \dots, n\pi$. Τα δευτερεύοντα μέγιστα γρήγορα μειώνονται σε ένταση και το σχέδιο της περιθλάσεως είναι μια έντονη κεντρική ταινία με εναλλασσόμενες σκοτεινές και φωτεινές πλευρικές ταινίες μικρότερης εντάσεως. Το πρώτο μέγιστο παρατηρείται όταν $\alpha = \pi$ και

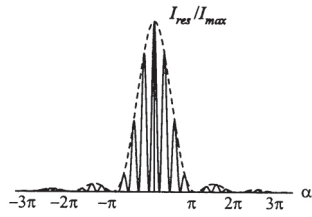
$$\sin \theta = \lambda / a$$

το οποίο είναι το αποτέλεσμα στο οποίο είχαμε καταλήξει στην αρχή αυτής της παραγράφου.

7.5.2 Η διπλή σχισμή

Θεωρήστε ένα διάφραγμα αποτελούμενο από δύο σχισμές πλάτους a οι οποίες απέχουν απόσταση d : αυτό είναι παρόμοιο με την περίπτωση της παραγράφου 7.4.1, εκτός από το ότι οι σχισμές δεν είναι απείρως στενές πλέον. Το πεπερα-





σμένο πλάτος σημαίνει ότι τα κύματα που συμβάλλουν σε σημεία της οθόνης θα έχουν κατανομές εντάσεως που καθορίζονται από το σχέδιο περιθλάσεως κάθε σχισμής. Το συνδυασμένο αποτέλεσμα της συμβολής και της περιθλάσεως οδηγούν σε μια συνολική κατανομή φωτεινής εντάσεως, I_{res} , που δίνεται από την

$$I_{res} = I_{max} \left(\frac{\sin \alpha}{\alpha} \right)^2 \cos^2 \beta \quad (7.22)$$

όπου

$$\alpha = \frac{\pi a}{\lambda} \sin \theta \quad \text{και} \quad \beta = \frac{\pi d}{\lambda} \sin \theta \quad (7.23)$$

Η συνάρτηση sinc της μιας σχισμής διαμορφώνεται από ένα παράγοντα $\cos^2 \beta$ που λαμβάνει υπόψιν του τις συνέπειες της συμβολής μεταξύ των κυμάτων από τα δύο διαφράγματα. Φωτεινοί κροσσοί παρατηρούνται όταν το β είναι μηδέν ή είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του π . Αν οι σχισμές είναι πολύ στενές, τότε παρατηρείται απλή συμβολή διότι $(\sin \alpha / \alpha) \rightarrow 1$ καθώς $\alpha \rightarrow 0$. Στο άλλο όριο του $d \rightarrow 0$, ο όρος της συμβολής τείνει στην μονάδα και η περίθλαση μιας σχισμής έχει βρεθεί και πάλι.

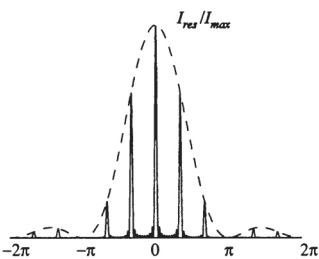
7.5.3 Πολλαπλές σχισμές

Τέλος εξετάζουμε περίθλαση από N σχισμές πλάτους a και απόστασης d (που αποτελεί τη βάση ενός φράγματος περιθλάσεως). Αν προσπέσει μονοχρωματικό φως σε πολλαπλές σχισμές, η κατανομή εντάσεων αποτελείται από σειρά κροσσών συμβολής. Ο γωνιακός διαχωρισμός των κροσσών καθορίζεται (όπως προηγουμένως) από τον λόγο λ/d , ενώ η ένταση κάθε κροσσού καθορίζεται από τον λόγο a/λ . Πρωτεύοντα μέγιστα παρατηρούνται όταν η διαφορά πορείας μεταξύ διαδοχικών σχισμών είναι ακέραιος αριθμός μηκών κύματος

$$d \sin \theta = m\lambda \quad (7.24)$$

Οι θέσεις των μεγίστων αυτών στην κατανομή εντάσεων καθορίζονται μόνο από το λ/d και είναι ανεξάρτητες από το πλήθος των σχισμών, N . Αναφέρουμε χωρίς απόδειξη ότι η κατανομή εντάσεων είναι

$$I_{res} = I_{max} \left(\frac{\sin \alpha}{\alpha} \right)^2 \left(\frac{\sin N\beta}{\sin \beta} \right)^2 \quad (7.25)$$



Και πάλι η συνάρτηση sinc για την περίθλαση από μονή σχισμή εμφανίζεται και σχηματίζει την κοινή περιβάλλουσα του σχεδίου περιθλάσεως, ενώ ο δεύτερος παράγοντας ανακλύπει μέσω της επαλληλίας των N κυμάτων με σταθερές διαφορές φάσεως. Αν θέσουμε $N=2$, η Εξ. (7.25) μεταπίπτει στην εξίσωση για δύο σχισμές. Καθώς μεγαλώνει το N , τα πρωτεύοντα μέγιστα γίνονται στενότερα και το πλήθος των δευτερευουσών κορυφών αυξάνεται. Μέσα στην κοινή περιβάλλουσα της περιθλάσεως τα μέγιστα εμφανίζονται όταν $\beta = 3\pi/2N, 5\pi/2N, \dots$ και τα ελάχιστα εμφανίζονται όταν $\beta = \pi/N, 2\pi/N, \dots, m\pi/N$.

7.5.4 Φράγματα περιθλάσεως

Ένα φράγμα περιθλάσεως αποτελείται από μια σειρά από ισαπέχουσες παράλληλες χαραγές που έχουν χαραχθεί πάνω σε διαφανή ή μεταλλική πλάκα, αναλόγως αν το φράγμα λειτουργεί με διαπερατότητα ή ανάκλαση. Το διάστημα, d ,

είναι εξαιρετικά μικρό και χαρακτηριστικές τιμές είναι $\approx 10^{-6}$ m. Τα μέγιστα στο σχέδιο της περιθλάσεως δίνονται από

$$m\lambda = d (\sin \theta_i - \sin \theta_m) \quad (7.26)$$

όπου m είναι γνωστό ως η τάξη της περιθλάσεως, θ_i είναι η γωνία προσπτώσεως και θ_m η γωνία ανακλάσεως. Για κάθετη πρόσπτωση η έκφραση απλοποιείται στην γνωστή

$$\sin \theta = m\lambda/d$$

Ένα φράγμα περιθλάσεως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό του φωτός στα επιμέρους μήκη κύματος δοθέντος ότι η γωνία περιθλάσεως, θ , είναι συνάρτηση του μήκους κύματος, λ . Παραγωγή της παραπάνω σχέσεως ως προς λ δίνει τον ρυθμό μεταβολής του θ συναρτήσει του λ , $d\theta/d\lambda$, ή την *γωνιακή διασπορά* του φράγματος, ως

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{m}{d \cos \theta} \quad (7.27)$$

Όταν απαιτείται υψηλή διασπορά από το φράγμα, πρέπει να χρησιμοποιείται όσο πιο υψηλή τάξη είναι δυνατό.

Άσκηση 7.10 Ένα φράγμα περιθλάσεως που έχει 10000 χαραγές ανά εκατοστό φωτίζεται κάθετα από φως λάμπας νατρίου. Το φως συνίσταται από δύο κοντινά μήκη κύματος στα 589.0 nm και στα 589.6 nm αντίστοιχα. (α) Υπολογίστε σε ποια γωνία θα εμφανιστεί το μέγιστο πρώτης τάξεως για τα δύο μήκη κύματος. (β) Ποιος είναι ο γωνιακός διαχωρισμός αυτών των μεγίστων;

7.5.5 Διαχωριστική ικανότητα ενός φράγματος

Προκειμένου να διαχωρίσουμε φωτεινά κύματα ελαφρά διαφορετικού μήκους κύματος, πρέπει να είναι όσο το δυνατό πιο στενά τα πρωτεύοντα μέγιστα και των δύο μηκών κύματος. Η ικανότητα διαχωρισμού ενός φράγματος, R , ορίζεται ως

$$R = \lambda/\Delta\lambda \quad (7.28)$$

όπου λ είναι το μέσο μήκος κύματος των δυο μηκών κύματος που πρέπει να διαχωρισθούν και $\Delta\lambda$ είναι η απόστασή τους σε μήκος κύματος. Θεωρήστε δύο διαφορετικά μήκη κύματος λ_1 και λ_2 – τα δύο μήκη κύματος θεωρείται ότι μπορούν να διαχωρισθούν αν το πρωτεύον μέγιστο του σχεδίου περιθλάσεως του ενός μήκους κύματος βρίσκεται στο πρώτο ελάχιστο του άλλου. Η απαίτηση αυτή είναι γνωστή ως *κριτήριο Rayleigh* (Ρέιλεϊ). Η Εξ. (7.27) δείχνει ότι ο γωνιακός διαχωρισμός, $\Delta\theta$, μεταξύ των πρωτευόντων μεγίστων δύο μηκών κύματος που διαφέρουν κατά $\Delta\lambda$ δίνεται από

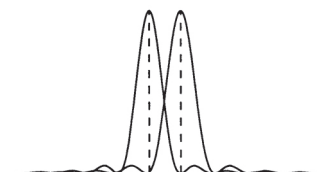
$$\Delta\theta = \frac{m\Delta\lambda}{d \cos \theta}$$

Το κριτήριο Rayleigh εξασφαλίζει ότι το $\Delta\theta$ είναι ίσο με τον γωνιακό διαχωρισμό μεταξύ ενός πρωτεύοντος μεγίστου και του επόμενου ελαχίστου. Για οποιαδήποτε τάξη περιθλάσεως m αυτός ο γωνιακός διαχωρισμός δίνεται από

$$\Delta\theta_m = \frac{\lambda}{Nd \cos \theta}$$

Εξισώνοντας τις δύο προηγούμενες εκφράσεις έχουμε

$$R = \lambda/\Delta\lambda = Nm \quad (7.29)$$

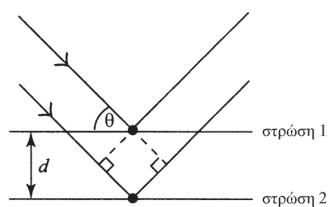


Το κριτήριο Rayleigh

Έτσι η διακριτική ικανότητα ενός φράγματος εξαρτάται από την τάξη της περιθλάσεως και το πλήθος των χαραγών στο φράγμα. Αυτό είναι ευνόητο δοθέντος ότι η διαφορά διαδρομής αυξάνεται με το m και έτσι η γωνιακή διαφορά μεταξύ δύο μηκών κύματος αυξάνεται με υψηλότερης τάξεως φάσματα. Για το κεντρικό μέγιστο, $m = 0$ και η διακριτική ικανότητα του φράγματος είναι μηδέν διότι κανένα μήκος κύματος δεν αποκλίνει σε αυτή την τάξη.

7.5.6 Εφαρμογές της περιθλάσεως

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος της τάξεως των 10^{-10} m. Σε αυτή την περίπτωση ένα κοινό φράγμα περιθλάσεως δεν μπορεί να διαχωρίσει το κεντρικό μέγιστο από το πρώτης τάξεως μέγιστο διότι $\lambda \ll d$. Ένας κρύσταλλος όμως μπορεί να δράσει ως φράγμα περιθλάσεως για ακτίνες X δοθέντος ότι 10^{-10} m είναι συνήθης ατομική απόσταση. Έτσι όταν προσπίπτουν ακτίνες X σε ένα κρύσταλλο, περιθλώνται έντονα σε ορισμένες διευθύνσεις και σχηματίζουν κηλίδες Laue (Λάουε). Εξ ορισμού ένας κρύσταλλος αποτελείται από επαναλαμβανόμενη μοναδιαία κυψελίδα και η μοναδιαία κυψελίδα δρα ως φράγμα περιθλάσεως. Οι ακτίνες X περιθλώνται ουσιαστικά λόγω σκεδάσεως από τα ηλεκτρόνια, έτσι ώστε το σχέδιο της περιθλάσεως να μας δίνει πληροφορίες για την κατανομή ηλεκτρονιακής πυκνότητας στην μοναδιαία κυψελίδα. Θεωρήστε την διδιάστατη διάταξη ατόμων, όπως παριστάνεται στο σχήμα, που παριστάνει ένα στρώμα από τρισδιάστατη διάταξη. Η προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων X ανακλάται εν μέρει από την πάνω γραμμή, και εν μέρει από την δεύτερη. Για να σχηματισθεί κηλίδα Laue πρέπει να συμβεί εποικοδομητική συμβολή μεταξύ των δύο δεσμών και η διαφορά δρόμου μεταξύ τους πρέπει να είναι ακέραιο πλήθος μηκών κύματος



$$m\lambda = 2d \sin \theta \quad (7.30)$$

Αυτή η έκφραση είναι γνωστή ως νόμος του Bragg (Μπραγκ) και επιτρέπει να προσδιορισθούν οι ατομικές αποστάσεις. Σημειώστε ότι σε αυτή την περίπτωση η θ μετρείται από το επίπεδο και όχι από την κάθετο και 2θ είναι η γωνία σκεδάσεως.

Η ένταση του σχεδίου περιθλάσεως εξαρτάται ισχυρά από τον αριθμό των παρόντων ηλεκτρονίων στην μοναδιαία κυψελίδα. Έτσι, η πιθανότητα σκεδάσεως των ακτίνων X αυξάνεται σημαντικά με τον ατομικό αριθμό και γι' αυτό είναι λιγότερο αποτελεσματική η μελέτη δομών με ενώσεις που περιέχουν υδρογόνο και δευτέριο. Όμως η θέση των ελαφρών ατόμων μπορεί να προσδιορισθεί στα στερεά με περίθλαση νετρονίων. Τα νετρόνια εισχωρούν στην ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων και σκεδάζονται από τον πυρήνα γεγονός που οδηγεί σε πιθανότητα σκεδάσεως εν πολλοίς ανεξάρτητη από τον ατομικό αριθμό και έτσι μπορούν να ανιχνευθούν εύκολα ελαφροί πυρήνες. Επιπλέον, δοθέντος ότι το νετρόνιο έχει μαγνητική ροπή, η περίθλαση νετρονίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη μαγνητικών ιδιοτήτων των στερεών. Στην περίπτωση αυτή η μαγνητική σκέδαση συμβαίνει καθώς η μαγνητική ροπή του νετρονίου αλληλεπιδρά με την μόνιμη μαγνητική ροπή του στερεού.

Λύσεις ασκήσεων

1. Κλασική μηχανική

1.1

$$(α) v_1 = -3/4 u$$

$$v_2 = 1/4 u$$

$$(β) \text{Κλάσμα αρχικής ΚΕ που χάθηκε} = 1/8$$

1.2

Πεδίο βαρύτητας στον ισημερινό

$$\text{Ένταση} = -9.841 \text{ m s}^{-2}$$

Πεδίο βαρύτητας στους πόλους

$$\text{Ένταση} = -9.906 \text{ m s}^{-2}$$

1.3

$$I = 4.67 \times 10^{-48} \text{ kg m}^2$$

$$L = 1.97 \times 10^{-34} \text{ kg rad m}^2 \text{ s}^{-1}$$

1.4

$$v = 2.88 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$\text{ΚΕ} = 4.4 \times 10^{-11} \text{ J}$$

2 Κύματα και δονήσεις

2.1

$$k = 129 \text{ N m}^{-1}$$

2.2

$$f = 1.25 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$T = 8 \times 10^{-15} \text{ s}$$

3. Κβαντική μηχανική

3.1

$$W = 3.67 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$F_I = 5.54 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

3.2

$$\lambda = 1.46 \text{ \AA}$$

4. Κινητική θεωρία αερίων

4.3

$$Z_v = 9.98 \times 10^{33} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

4.4

$$E_{act} = 215 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4.5

$$P = 1.9 \times 10^{-2}$$

4.6

$$\lambda = 1.44 \times 10^{-8} \text{ m}$$

4.7

$$\text{χρόνος} = 158.4 \text{ s}$$

4.8

$$\sigma = 0.41 \text{ nm}^2$$

4.9

$$\eta_{H_2} : \eta_{He} = 1.19$$

5. Στατικός ηλεκτρισμός

5.1

$$(α) E = 39.95 \text{ J C}^{-1} \text{ στην θετική κατεύθυνση των } x$$

$$(β) E = 8.63 \text{ J C}^{-1} \text{ στην θετική κατεύθυνση των } x$$

5.2

$$F_{elec.} = (2.3 \times 10^{-28})/r^2 \text{ N}$$

$$F_{grav.} = (1.02 \times 10^{-67})/r^2 \text{ N}$$

$$F_{elec.} / F_{grav.} = 2.25 \times 10^{39}$$

5.3

$$R = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$n = 1 \rightarrow n = 2, f = 2.47 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

$$IP(H) = R$$

$$IP(Li^{2+}) = 4 R$$

5.5

$$E = -607 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5.6

$$U = 7.41 \times 10^{-21} \text{ J}$$

όταν $3/2kT$ στους 300

$$K = 6.21 \times 10^{-21} \text{ J}$$

5.8

$$C = 1.03 \times 10^{-77} \text{ και έτσι}$$

$$U = -1.51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6. Ηλεκτρομαγνητισμός

6.2

$$B = 4.5 \times 10^{-4} \text{ T}$$

6.3

$$\kappa = 2.3 \times 10^{-4} \text{ N m rad}^{-1}$$

6.4

$$n = 1.56 \times 10^{-29} \text{ m}^{-3}$$

7. Οπτική

7.1

$$E_0 = 10 \text{ V m}^{-1}$$

$$\lambda = 12.56 \text{ m}$$

$$f = 2.29 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

$$v = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

7.2

$$p = 4.42 \times 10^{-23} \text{ kg m s}^{-1}$$

7.3

$$\Delta\theta = 3.17^\circ$$

7.4

$$\theta_c = 33.34^\circ$$

7.6

$$\theta_B = 56.31^\circ$$

7.7

4×10^6 μήκη κύματος φωτός των 500 nm
χωρούν σε 2 m υπό κενό

OPL με υάλινη πλάκα = 2.1 m

7.8

$$d = 1 \text{ mm}$$

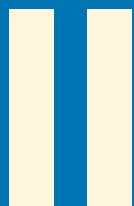
7.10

(a) Μέγιστο πρώτης τάξεως για τα 589 nm = 36.086°

Μέγιστο πρώτης τάξεως για τα 589.6 nm = 36.129°

(b) $\Delta\theta = 0.043^\circ$

ΜΕΡΟΣ



Ατομική Φασματοσκοπία

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Η φασματοσκοπία των ατόμων έχει παίξει αναντικατάστατο ρόλο στην ανάπτυξη των κβαντικών θεωριών ατομικής δομής, εξαιτίας της άμεσης πληροφορίας η οποία παρέχεται από τα φάσματα ατόμων για τις ενεργειακές τους στάθμες. Η κατανόηση του χημικού δεσμού, της δραστηριότητας και της περιοδικότητας μπορούν να θεμελιωθούν πάνω σε ασφαλή κατανόηση της ηλεκτρονιακής δομής. Επομένως το θέμα των ατομικών φασμάτων βρίσκεται στην καρδιά κάθε σύγχρονου πανεπιστημιακού μαθήματος Χημείας. Ο Εκκινήτης προσφέρει μια συστηματική και αυστηρή εισαγωγή στα φάσματα και την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων, αρχίζοντας από το άτομο του υδρογόνου και ακολουθώντας μια λογική σειρά μέσω των μετάλλων των αλκαλίων, του ατόμου του ηλίου μέχρι άτομα με πολλά ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Δίνεται έμφαση στην ερμηνεία των παρατηρούμενων φασμάτων μέσω στοιχειώδους κβαντικής θεωρίας. Περιγράφονται επίσης πειραματικές μέθοδοι και σύγχρονες εφαρμογές για να αναδειχθεί η σημασία της ατομικής φασματοσκοπίας στην τρέχουσα επιστημονική έρευνα και στις τεχνολογικές εξελίξεις. Τα κεφάλαια 1 ως 3 είναι γραμμένα σε εισαγωγικό επίπεδο κατάλληλο για πρωτοετείς φοιτητές (αν και μερικά μέρη, όπως οι ενότητες 2.5, 2.8 και 2.9 είναι προτιμότερο να μετατεθούν για επόμενα έτη), ενώ η ύλη των κεφαλαίων 4 και 5 μπορούν να αποτελέσουν την βάση για μάθημα υψηλότερου επιπέδου.

Είμαι υπόχρεος στον John Freeman για την ετοιμασία των διαγραμμάτων του βιβλίου και στους τριτοετείς φοιτητές στο Merton (1993-94) που λειτούργησαν ως ινδικά χοιρίδια διαβάζοντας το βιβλίο και δοκιμάζοντας τα προβλήματα. ■

Οξφόρδη

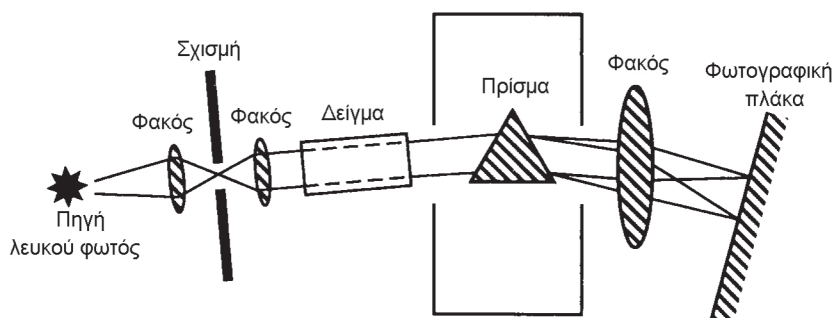
T. P. Softley
Μάιος 1994

1 ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΙ ΦΩΣ

1.1 Ο σκοπός και η πρακτική της φασματοσκοπίας

Η φασματοσκοπία αφορά την μελέτη της αλληλεπίδρασης του φωτός με την ύλη· ένα φάσμα δείχνει πώς ποικίλει αυτή η αλληλεπίδραση με την συχνότητα του φωτός. Συνήθως είτε μετρείται η ένταση του φωτός που διέρχεται μέσα από το δείγμα συναρτήσει της συχνότητας – ένα φάσμα απορρόφησης – ή εναλλακτικά αναλύεται το φως το οποίο εκπέμπεται από ένα δείγμα το οποίο διεγείρεται από μια φλόγα ή μια ηλεκτρική εκκένωση για τις συνιστώσες συχνότητες –

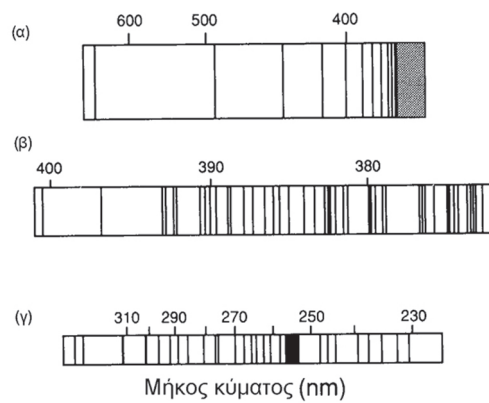
Σχ. 1.1 Λευκό φως, που περιέχει ευρεία περιοχή μηκών κύματος, περνά μέσα από το δείγμα και μετά σε ένα μονοχρωμάτορα. Το πρίσμα (ή εναλλακτικά ένα φράγμα περιθλάσεως) διασπείρει το φως, στέλλοντας διαφορετικά μήκη κύματος σε διαφορετικές διευθύνσεις. Μια φωτογραφική πλάκα καταγράφει την ένταση του φωτός συναρτήσει του μήκους κύματος.



ένα φάσμα εκπομπής. Το Σχ. 1.1 δείχνει διαγραμματικά την κλασική μέθοδο για την λήψη φάσματος απορρόφησης. Η καταγραφή φάσματος εκπομπής λαμβάνεται χρησιμοποιώντας παρόμοια συσκευή, αλλά στην θέση του δείγματος τοποθετείται φλόγα ή εκκένωση και η πηγή του λευκού φωτός δεν χρειάζεται.

Η μεγάλη αξία της φασματοσκοπίας στην χημεία και την φυσική οφείλεται σε τρεις παράγοντες:

1. Ένα φάσμα γενικά έχει έντονα διακριτά χαρακτηριστικά αντί για ομαλές διακυμάνσεις με το μήκος κύματος, όπως φαίνεται από το φάσμα εκπομπής ατομικού υδρογόνου του Σχ. 1.2α. Η διακριτή δομή είναι ιδιαίτερος εμφανής όταν το μέσο που μελετάται συνίσταται από άτομα στην αέρια φάση, αλλά συμβαίνει και με περίπλοκα μόρια στην αέρια φάση και, μερικές φορές, και σε άτομα και μόρια σε συμπυκνωμένες φάσεις.



Σχ. 1.2 Το φάσμα εκπομπής (α) υδρογόνου (β) σιδήρου (γ) υδραργύρου

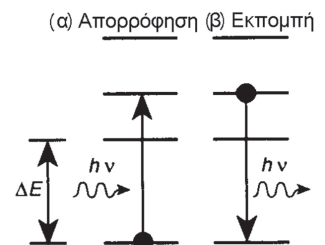
2. Τα διακριτά χαρακτηριστικά γενικά εμφανίζονται σε καλά καθορισμένα σχέδια: τις περισσότερες φορές οι συχνότητες μπορούν να περιγραφούν από απλές μαθηματικές σχέσεις: για παράδειγμα, όλες οι συχνότητες των γραμμών της σειράς Balmer του υδρογόνου (Σχ. 1.2α) δίνονται από την σχέση:

$$\nu = a + \frac{b}{n^2} \tag{1.1}$$

όπου ν είναι η συχνότητα όπου παρατηρείται απορρόφηση, a, b είναι σταθερές και n είναι ένας ακέραιος 3, 4, 5, ...

3. Το σχέδιο των διακριτών γραμμών που παρατηρούνται χαρακτηρίζει πολύ έντονα το είδος των μορίων που τις παράγει και, για τα απλούστερα άτομα, το φάσμα είναι ένα μοναδικό δακτυλικό αποτύπωμα που δηλώνει την παρουσία τους (Σύγκρινε τα φάσματα των H, Fe και Hg στα Σχ. 1.2α, β, γ).

Το ατομικό φάσμα του υδρογόνου και τα φάσματα πολλών άλλων σωματιδίων παρέχουν ισχυρές αποδείξεις για την κβάντωση της ενέργειας. Η κβαντική θεωρία είχε αναπτυχθεί κατά την δεκαετία του 1920 και έδειξε ότι τα ηλεκτρόνια σε άτομα και μόρια δεν μπορούσαν να έχουν οποιαδήποτε ενέργεια, αλλά να βρίσκονται μόνο σε κβαντισμένες διακριτές ενεργειακές καταστάσεις (ή «στάθμες») που είναι χαρακτηριστικές του μελετώμενου σωματιδίου. Τα διακριτά γραμμικά φάσματα των ατόμων και μορίων αντικατοπτρίζουν την διακριτή φύση των ενεργειακών σταθμών. Ένα άτομο μπορεί να χάσει ή να κερδίσει ενέργεια εκπέμποντας ή απορροφώντας φως: καθώς οι ενεργειακές καταστάσεις είναι κβαντισμένες, το άτομο μπορεί να αλλάξει την ενέργειά του κάνοντας ενεργειακά άλματα όπως φαίνεται στο Σχ. 1.3.



Σχ. 1.3 Οι οριζόντιες γραμμές δείχνουν σχηματικά τις κβαντισμένες ενεργειακές στάθμες ενός ατόμου: στο (α) το ηλεκτρόνιο πηδά σε μια υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση και απορροφά ακτινοβολία, ενώ στο (β) πηδά σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη εκπέμποντας ενέργεια.

Στην αρχή του 20ού αιώνα ο Einstein και ο Planck υποστήριξαν ότι υπάρχει ευθεία αναλογία μεταξύ του ενεργειακού άλματος και της συχνότητας ν της ακτινοβολίας που εκπέμπεται ή απορροφάται.

$$\Delta E = h\nu \quad (1.2)$$

h είναι η γνωστή σταθερά του Planck με τιμή 6.626076×10^{-34} J s. Αυτή η απλή σχέση είναι αναμφίβολα η πιο σημαντική στην φασματοσκοπία, διότι παρέχει την σύνδεση μεταξύ του φάσματος και τις υποκείμενες ενεργειακές στάθμες. Μετρώντας τις συχνότητες απορροφίσεως ή εκπομπής μπορούμε να προσδιορίσουμε απευθείας τις διαφορές ενεργειακών σταθμών για τα άτομα που μελετάμε.

Από την προηγούμενη συζήτηση πρέπει να είναι εμφανείς οι ακόλουθες δύο κύριες χρήσεις της φασματοσκοπίας.

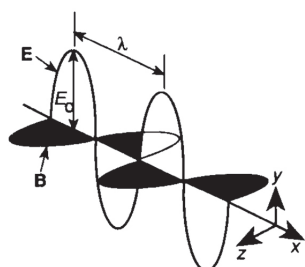
1. Ο προσδιορισμός των ατομικών (ή μοριακών) ενεργειακών σταθμών. Η γνώση των ατομικών ενεργειακών σταθμών είναι προαπαιτούμενο για την κατανόηση πολλών πτυχών χημικής δραστηριότητας και δομής. Επιπλέον, οι ενεργειακές στάθμες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ελεγχθούν οι κβαντικές θεωρίες και να αποκτήσουμε θεμελιώδη κατανόηση των φυσικών νόμων.
2. Η ταυτοποίηση άγνωστων ειδών με την χρήση του χαρακτηριστικού δακτυλικού αποτυπώματος που είναι εγγενές στο φάσμα.

Στα επόμενα κεφάλαια θα φανεί ότι η σύγχρονη φασματοσκοπία προχωρεί πολύ πιο πέρα από αυτούς τους στόχους. Μια εφαρμογή είναι ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων ειδών που απορροφούν ή εκπέμπουν με μέτρηση εντάσεων· η κατανομή ατόμων στις επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις μπορούν συνήθως να προσδιοριστούν με τον ίδιο τρόπο. Η ατομική φασματοσκοπία βρίσκεται πίσω από τους μηχανισμούς μερικών λέιζερ (Παρ. 1.3), την ακριβή μέτρηση συχνοτήτων (Παρ. 5.8), την ψύξη ατόμων σε θερμοκρασίες κάτω από μK (Παρ. 3.9) και ακόμη την αστρονομία ραδιοκυμάτων και ορατού. Επιπλέον, τα εύρη των φασματικών γραμμών μπορούν να προσφέρουν δυναμικές πληροφορίες για τον χρόνο ζωής διεγερμένων ατόμων (Παρ. 5.11).

1.2 Η φύση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Η κλασική θεωρία του φωτός

Η εργασία των Maxwell, Young και άλλων κατά τον 19^ο αιώνα απέδειξαν ότι το φως μπορεί να θεωρηθεί ως μια *ηλεκτρομαγνητική* διατάραξη που διαδίδεται στον χώρο ως κύμα· τα ταλαντούμενα ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο έχουν διεύθυνση κάθετη στην διεύθυνση διαδόσεως του κύματος. Το Σχ. 1.4 δείχνει ένα στιγμιότυπο ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος που κινείται κατά μήκος του θετικού άξονα των x . Η καμπύλη ημιτόνου στο επίπεδο xy παριστάνει το μέγεθος και την διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου σε ορισμένη χρονική στιγμή t συναρτήσει της θέσεως x . Το κάθετο μαγνητικό πεδίο, που δείχνει προς την διεύθυνση των z , παριστάνεται από την σκιασμένη ημιτονοειδή καμπύλη. Μαθηματικά, το μέγεθος του ηλεκτρικού πεδίου E (που ορίζεται ως η ηλεκτροστατική δύναμη σε μοναδιαίο φορτίο) στην προσέγγιση του επίπεδου κύματος δίνεται από την εξίσωση



Σχ. 1.4 Στιγμιότυπο ενός επίπεδου ηλεκτρομαγνητικού κύματος που διαδίδεται στην διεύθυνση x .

$$E = E_0 \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda} (x - ct) \right) \quad (1.3)$$

όπου E_0 είναι το πλάτος του κύματος όπως φαίνεται στο Σχ. 1.4. Η συνολική εικόνα όπως φαίνεται στο σχήμα κινείται προς τα εμπρός με σταθερή ταχύτητα c έτσι ώστε σε μια ορισμένη θέση x το ηλεκτρικό πεδίο να μεταβάλλεται ημιτονοειδώς με τον χρόνο· στο κενό η ταχύτητα είναι ίση με την παγκόσμια σταθερά $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$. Το μήκος κύματος λ ορίζεται ως η απόσταση μεταξύ διαδοχικών μεγίστων (ή οποιοδήποτε άλλο ζεύγος ισοδύναμων σημείων) πάνω στην ημιτονοειδή καμπύλη, ενώ η συχνότητα ν είναι το πλήθος των μεγίστων που περνούν από σταθερό σημείο του χώρου ανά δευτερόλεπτο (μονάδες $\text{Hz} \equiv \text{s}^{-1}$). Για φως στο κενό αυτά τα μεγέθη συνδέονται με την θεμελιώδη σχέση.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1.4)$$

Μια επιπλέον ποσότητα που χρησιμοποιείται συχνά στην φασματοσκοπία είναι ο κυματαριθμός $\tilde{\nu}$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (1.5)$$

για τον οποίο συνήθως χρησιμοποιείται η μονάδα (εκτός SI) cm^{-1} . Η Εξ. (1.2) μπορεί να γραφτεί με τις εναλλακτικές μορφές,

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (1.6)$$

Όταν το κύμα ταξιδεύει μέσω ενός μέσου εκτός από το κενό, η συχνότητα του κύματος παραμένει σταθερή, αλλά η ταχύτητα και το μήκος κύματος μειώνονται· ο δείκτης διαθλάσεως n ορίζεται ως ο λόγος της ταχύτητας του φωτός στο κενό προς την ταχύτητα στο συγκεκριμένο μέσο, c' ,

$$n = \frac{c}{c'} = \frac{\lambda_0}{\lambda} \geq 1 \quad (1.7)$$

όπου λ_0 είναι το μήκος κύματος στο κενό.

Για περιπτώσεις όπου ο παρατηρητής του φωτός (ή η ύλη που αλληλεπιδρά με αυτό) δεν είναι στάσιμος, αλλά κινείται προς ή απομακρύνεται από την πηγή του φωτός με σχετική ταχύτητα v_r , η φαινόμενη συχνότητα ν' στον παρατηρητή αυξάνεται ή μειώνεται σύμφωνα με την σχέση

$$\nu' = \nu \left(1 \pm \frac{v_r}{c} \right)$$

Η μετατόπιση της συχνότητας είναι γνωστή ως *φαινόμενο Doppler*. Μια σημαντική συνέπεια είναι ότι επειδή τα άτομα στην αέρια φάση κινούνται προς όλες τις διευθύνσεις με μια κατανομή σχετικών ταχυτήτων, τα διακριτά χαρακτηριστικά απορροφήσεως δεν θα είναι απείρως στενά, αλλά θα έχουν πεπερασμένο εύρος που αντικατοπτρίζει ένα εύρος μετατοπίσεων Doppler, δηλ. δεν απορροφούν όλα τα άτομα στην ίδια συχνότητα της πηγής, αλλά στην ίδια μετατοπισμένη λόγω φαινομένου Doppler συχνότητα. Στην αστρονομία, η μετατόπιση Doppler των φασματικών χαρακτηριστικών στο φως που εκπέμπουν τα άστρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιοριστεί η σχετική ταχύτητα αυτών των άστρων ως προς την Γη.

Καθώς ταξιδεύει ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα μεταφέρει ενέργεια. Η ένταση ορίζεται ως το ποσό της ενέργειας που περνά μέσα από την μονάδα επιφάνειας στην μονάδα του χρόνου· η ένταση ταλαντώνεται ταχέως καθώς ταλαντώνεται το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου, αλλά κατά μέσο όρο η ένταση I είναι ανάλογη του τετραγώνου του πλάτους του ηλεκτρικού πεδίου E_0

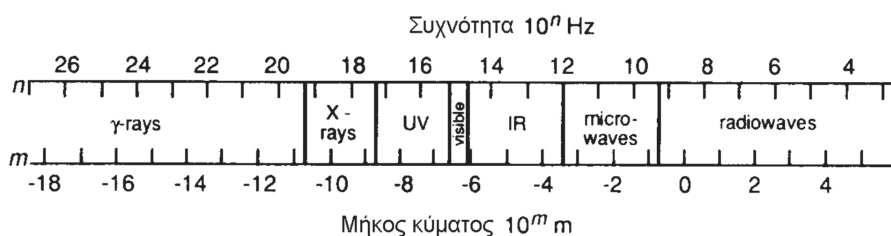
$$I = \frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2 c \quad (1.8)$$

($\epsilon_0 = 8.854187 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ είναι η διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού)

Το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο είναι διανυσματικά μεγέθη· η πόλωση του κύματος αναφέρεται στην διεύθυνση του διανύσματος του ηλεκτρικού πεδίου, το οποίο είναι πάντα κάθετο στην διεύθυνση διαδόσεως. Το φως από μια κοινή λάμπα δεν είναι πολωμένο με την έννοια ότι η διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου μεταβάλλεται γρήγορα και τυχαία στον χώρο (στο επίπεδο yz για κύμα που διαδίδεται στη διεύθυνση x) και η διεύθυνση οδηγεί σε ισότροπη κατανομή. Το φως από ένα λέιζερ είναι κανονικά σχεδόν 100% γραμμικά πολωμένο υπονοώντας ότι το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου δείχνει πάντα προς μια κατεύθυνση.

Αυτές οι απλές έννοιες περιγράφουν τις ιδιότητες της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μια εκπληκτικά ευρεία περιοχή τιμών συχνότητας και μήκους κύματος. Το Σχ. 1.5 παριστάνει το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα, καλύπτοντας από τα ραδιοκύματα μέχρι τις ακτίνες γάμμα, μια έκταση μεγαλύτερη από 20 τάξεις μεγέθους σε συχνότητα. Εμείς θα ασχοληθούμε κυρίως με ορατή και υπεριώδη ακτινοβολία που είναι ένα μικροσκοπικό τμήμα της συνολικής εικόνας. Το κόκκινο φως στην ορατή περιοχή έχει μήκος κύματος περίπου $6 \times 10^{-7} \text{ m}$ (600 nm) που αντιστοιχεί σε συχνότητα $5 \times 10^{14} \text{ Hz}$ (500 THz) ή κυματαριθμό 16666 cm^{-1} .

Σχ. 1.5 Περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος σχεδιασμένες σε λογαριθμική κλίμακα, συναρτήσει συχνότητας και μήκους κύματος



Φωτόνια

Η ερμηνεία του Einstein για την Εξ. (1.2) ήταν ότι το φως δεν θα έπρεπε να εκλαμβάνεται ως συνεχές ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, αλλά ότι αποτελείται από διακριτά πακέτα ενέργειας γνωστά ως *φωτόνια*. Κάθε φωτόνιο έχει ενέργεια

$$E = h\nu \quad (1.9)$$

Ένα φωτόνιο είναι στην πραγματικότητα ένα πολύ μικρό πακέτο ενέργειας – ένα φωτόνιο στην ορατή περιοχή του φάσματος έχει ενέργεια $\sim 3.3 \times 10^{-19} \text{ J}$. Επομένως, το πλήθος των φωτονίων που πέφτουν σε ένα τετραγωνικό μέτρο της επιφάνειας της Γης (ένταση ηλιακού φωτός $\sim 1 \text{ kW m}^{-2}$) είναι περίπου 3×10^{21} ανά δευτερόλεπτο.

Η απορρόφηση και η εκπομπή ακτινοβολίας οφείλεται σε αλληλεπίδραση μεταξύ μεμονωμένων ατόμων (ή μορίων) και μεμονωμένων φωτονίων. Κατά την απορρόφηση ένα φωτόνιο δίνει την ενέργειά του στο άτομο και ουσιαστικά καταστρέφεται στην πορεία (Σχ. 1.3α). Το άτομο διεγείρεται προς μια κατάσταση στην οποία ένα ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη. Η συ-

νολική διεργασία υπακούει στην αρχή διατήρησης της ενέργειας και κατά συνέπεια είναι απαραίτητο η μεταβολή της ενέργειας στο άτομο ΔE να είναι ίση με την ενέργεια του φωτονίου, $h\nu$. Εφόσον υπάρχουν περιορισμένες δυνατές τιμές του ΔE για δεδομένο άτομο με τις διακριτές ενεργειακές του στάθμες, (πραγματικά δεν επιτρέπονται όλες οι μεταπτώσεις, βλ. Παρ. 2.7) η απορρόφηση παρατηρείται σε περιορισμένο αριθμό διακριτών συχνοτήτων. Η εκπομπή είναι το αντίστροφο της παραπάνω διεργασίας, όπου ένα διεγερμένο μόριο χάνει ενέργεια ΔE δημιουργώντας ένα φωτόνιο συχνότητας ν (Σχ. 1.3β).

Η άποψη των Planck και Einstein ότι το φως αποτελείται από φωτόνια σαν μικρά σωματίδια είναι εκ πρώτης αντίθετη με την κλασική κυματική περιγραφή του Maxwell. Όμως η θεμελιώδης σχέση $E = h\nu$ εξακολουθεί να διατηρεί μια ταυτοποίηση με την κυματική περιγραφή του φωτός διότι περιέχει την συχνότητα ν . Επιπροσθέτως, παρόλο που η περιγραφή του φωτονίου είναι απαραίτητη για την περιγραφή της απορροφήσεως και της εκπομπής της ακτινοβολίας, η κυματική περιγραφή φαίνεται να είναι πιο έγκυρη και πιο εύχρηστη για την περιγραφή φαινομένων όπως η διάθλαση και η συμβολή. Το 1923, ο de Broglie χρησιμοποίησε την ειδική θεωρία της σχετικότητας του Einstein σε συνδυασμό με την Εξ. (1.9) για να δείξει ότι κάθε φωτόνιο έχει ορμή p που δίνεται από την

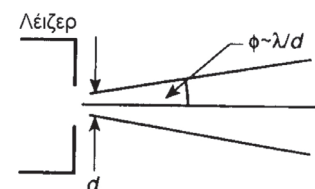
$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.10)$$

Και πάλι η κυματική εικόνα εμφανίζεται μέσω του μήκους κύματος λ . Η ερμηνεία του φαινομενικού παραδόξου κύματος/σωματιδίου απαιτεί επανερμηνεία του πώς αντιλαμβανόμαστε την ηλεκτρομαγνητική κυματοσυνάρτηση, Εξ. (1.3). Στην κβαντική εικόνα του φωτός πρέπει να θεωρήσουμε ότι η κίνηση των φωτονίων καθορίζεται από την κυματοσυνάρτηση έτσι ώστε η πιθανότητα να βρούμε ένα φωτόνιο σε ορισμένο σημείο του χώρου είναι ανάλογη του τετραγώνου του του πλάτους του ηλεκτρικού πεδίου, $E(x, t)^2$. Αυτό δεν είναι παράλογο διότι η κλασική ένταση του φωτός εξαρτάται από το E^2 , ενώ στην κβαντική εικόνα ο ρυθμός μεταφοράς της ενέργειας καθορίζεται από την πυκνότητα των φωτονίων, η οποία πρέπει να είναι ανάλογη της πιθανότητας. Θα επιστρέψουμε σε αυτή την κβαντομηχανική ερμηνεία της κυματοσυναρτήσεως στην Παρ. 1.4. Προηγουμένως όμως θα εξετάσουμε τις ιδιότητες μιας πολύ σημαντικής πηγής φωτός.

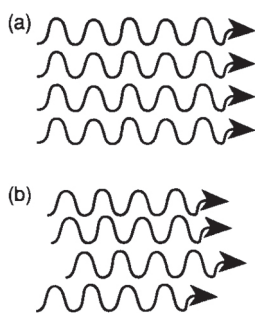
1.3 Λείζερ και εξαναγκασμένη εκπομπή

Το αρκτικόλεξο LASER σημαίνει ενίσχυση φωτός με εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας. Το λέιζερ είναι πηγή φωτός με πολύ ειδικές ιδιότητες που το καθιστούν διάταξη μεγάλης τεχνολογικής σημασίας και καθημερινής χρησιμότητας (π.χ. σε συσκευές CD). Αυτές οι ιδιότητες συνοψίζονται ως ακολούθως:

1. **Μονοχρωματικότητα:** Τα περισσότερα λέιζερ εμφανίζουν μεγάλο βαθμό μονοχρωματικότητας, το οποίο σημαίνει το εύρος των συχνοτήτων που εκπέμπονται από το λέιζερ είναι πολύ στενό. Χαρακτηριστικά ο λόγος του εύρους των συχνοτήτων $\Delta\nu$ προς καθεαυτή την συχνότητα του λέιζερ ν έχει τιμές στο διάστημα 10^{-5} με 10^{-8} . Αυτή η ιδιότητα βρίσκεται σε αντιδιαστολή προς κλασικές φωτεινές πηγές οι οποίες γενικά παράγουν ευρεία περιοχή συχνοτήτων.

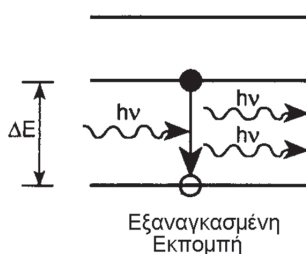


Σχ. 1.6 Η αποκλίνουσα γωνία του κώνου για μια δέσμη λέιζερ με αρχική διάμετρο d .



Σχ. 1.7 (α) Το φως ενός λέιζερ παρουσιάζει σταθερή σχέση φάσεως σε μεγάλη έκταση της δέσμης. (β) Το φως από μια σύγχρονη πηγή εμφανίζει μόνο τυχαίες σχέσεις φάσεως, οι οποίες μεταβάλλονται με τον χρόνο.

- Κατευθυντικότητα:** Τα λέιζερ παράγουν πολύ καλά κατευθυνόμενες δέσμες οι οποίες κάτω από ιδανικές συνθήκες μπορεί να σχηματίζουν γωνία του κώνου αποκλίσεως της τάξεως λ/d (βλ. Σχ. 1.6) όπου λ είναι το μήκος κύματος και d είναι η διάμετρος της δέσμης. Για παράδειγμα, μια δέσμη διαμέτρου 2 mm και μήκους κύματος 500 nm που διανύει απόσταση 1 km θα έφτανε διάμετρο μόνο 50 cm. Τα λέιζερ μπορούν να εστιαστούν σε πολύ μικρότερο σημείο από οποιαδήποτε άλλη πηγή φωτός. Το ελάχιστο μέγεθος του εστιακού σημείου είναι της τάξεως του μήκους κύματος.
- Συγχρονισμός:** η ακτινοβολία που εκπέμπεται από μια πηγή φωτός μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από μεγάλο αριθμό μικρών κυμάτων, το καθένα εκ των οποίων πηγάζει από διαφορετικό άτομο της πηγής· ουσιαστικά, κάθε φωτόνιο περιγράφεται από την δική του μαθηματική κυματοσυνάρτηση. Στο φως του λέιζερ αυτά τα κύματα βρίσκονται *εν φάσει* (Σχ. 1.7α), που σημαίνει ότι τα μέγιστα όλων των κυμάτων εμφανίζονται στην ίδια θέση την ίδια στιγμή. Αυτή η ιδιότητα λέγεται *συγχρονισμός* ή *συμφωνία*. Κανονικές φωτεινές πηγές είναι ασυντόνιστες, δηλ. οι φάσεις όλων των κυμάτων είναι τυχαίες και δεν εμφανίζουν συσχέτιση μεταξύ τους (Σχ. 1.7β).
- Ένταση:** μερικοί τύποι λέιζερ είναι σε θέση να παράγουν φως πολύ μεγάλης ισχύος. Αυτό είναι εν μέρει συνέπεια της ενισχύσεως που συμβαίνει μέσα στο λέιζερ (βλ. παρακάτω), αλλά συνδέεται και με τις ιδιότητες κατευθυντικότητας και εστίασεως (η ένταση ορίζεται ως το ποσό της φωτεινής ενέργειας που περνά από την μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου). Επιπλέον, ορισμένοι τύποι λέιζερ συμπιέζουν χρονικά όλη την ενέργεια σε πολύ βραχείς παλμούς, αυξάνοντας την μέγιστη ένταση. Για παράδειγμα, ένα εμπορικά διαθέσιμο λέιζερ Nd:YAG, που λειτουργεί σε μήκος κύματος 1064 nm, μπορεί να παράγει μέγιστη στιγμιαία ισχύ 10^8 W σε παλμούς διάρκειας 10 ns· αν εστιαστεί σε διάμετρο $1 \mu\text{m}^2$, η ένταση στο εστιακό σημείο θα ήταν 10^{20} W m⁻², δηλ. 10^{17} φορές πιο ισχυρή από την ηλιακή ακτινοβολία στην επιφάνεια της Γης.
- Πόλωση:** Το φως που εκπέμπεται από ένα λέιζερ είναι συνήθως γραμμικά πολωμένο όπως αναφέρθηκε στην Παρ. 1.2.
- Βραχείς παλμοί:** Παρόλο που ορισμένα λέιζερ χαρακτηρίζονται ως *συνεχούς κύματος*, δηλ. εκπέμπουν φως με σταθερή ένταση, άλλοι τύποι παράγουν βραχείς παλμούς φωτός σε τακτικά διαστήματα. Το ρεκόρ βραχύτερων παλμών λέιζερ είναι σήμερα [1994] 4 fs (4×10^{-15} s), αν και πιο κοινά εργαστηριακά λέιζερ παράγουν παλμούς νανοδευτερολέπτων (10^{-15} s) ή πικοδευτερολέπτων (10^{-18} s). Ένας παλμός των 4 ns στην ορατή περιοχή του φάσματος αντιστοιχεί σε μόλις δύο κύκλους του ημιτονοειδούς παλλόμενου ηλεκτρομαγνητικού πεδίου.



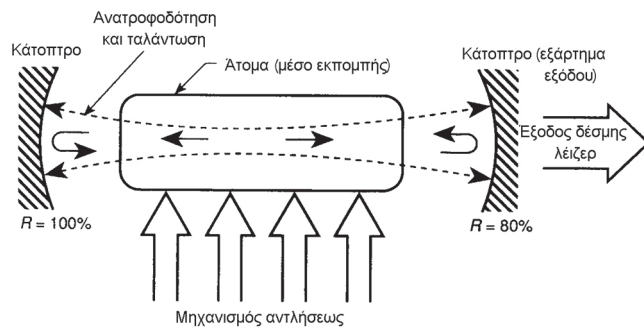
Σχ. 1.8 Εξαναγκασμένη εκπομπή: το άτομο βρίσκεται αρχικά σε μια διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση (οριζόντια γραμμή με μαύρη τελεία), αλλά αναγκάζεται να αποδιεγερθεί από την αλληλεπίδραση με ένα φωτόνιο που ικανοποιεί την συνθήκη συντονισμού $\Delta E = h\nu$.

Οι εντυπωσιακές ιδιότητες της ακτινοβολίας του λέιζερ προκύπτουν κυρίως από τον μηχανισμό *εξαναγκασμένης εκπομπής* που βρίσκεται στην καρδιά του τρόπου λειτουργίας ενός λέιζερ. Έχουμε εξετάσει ήδη σύντομα τις διαδικασίες απορροφήσεως και εκπομπής (βλ. Σχ. 1.3). Η διαδικασία της εκπομπής που φαίνεται εκεί λέγεται ακριβέστερα *αυθόρμητη εκπομπή* (ή *φθορισμός*) κατά την οποία ένα άτομο ή μόριο σε διεγερμένη κατάσταση εκπέμπει αυθόρμητα ένα φωτόνιο σε τυχαία χρονική στιγμή, ενώ το μόριο πέφτει σε κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας. Η απορρόφηση, κατά την οποία ένα μόριο ή άτομο πηδάει σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση μπορεί να συμβεί μόνο όταν ένα φωτόνιο της σωστής συχνότητας αλληλεπιδράσει με το άτομο, οδηγώντας το στην υψηλότερη κατάσταση. Εξαναγκασμένη εκπομπή (Σχ. 1.8) συμβαίνει όταν ένα φωτόνιο

αλληλεπιδρά με ένα άτομο σε υψηλή ενεργειακή κατάσταση οδηγώντας το στην χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση με την εκπομπή ενός *δεύτερου* φωτονίου· το πρώτο φωτόνιο προκαλεί την εκπομπή του δεύτερου φωτονίου. Η διαδικασία απαιτεί και τα δύο φωτόνια να υπακούουν στην συνθήκη συντονισμού $\Delta E = h\nu$. Το δεύτερο φωτόνιο έχει την ίδια διεύθυνση με το πρώτο και είναι εν φάσει με αυτό, πράγμα που σημαίνει ότι παράγεται σύμφωνο φως.

Μέσα σε ένα λέιζερ, ξεκινά μια αλυσίδα συμβάντων εξαναγκασμένης εκπομπής όπου κάθε νέο φωτόνιο προκαλεί την εκπομπή ακόμη ενός φωτονίου από άλλο άτομο. Έτσι συσσωρεύεται φως μέσα στο μέσο με τις προαναφερθείσες ιδιότητες. Η μέγιστη ενίσχυση επιτυγχάνεται τοποθετώντας το μέσο που εκπέμπει ανάμεσα σε δύο καθρέπτες όπως στο Σχ. 1.9, έτσι ώστε το φως να κάνει πολλές διελεύσεις μπρος-πίσω μέσα στο μέσο. Ο ένας καθρέπτης είναι εν μέρει ανακλαστικός, οπότε ένα μέρος του σύμφωνου φωτός εξέρχεται σαν δέσμη υψηλής κατευθυντικότητας.

Ο μηχανισμός του λέιζερ φαίνεται σχεδόν στοιχειώδης, αλλά δεν έχουμε εξετάσει το γεγονός ότι πολλά από τα παραγόμενα φωτόνια θα αλληλεπιδράσουν εν τέλει με μη διεγερμένα άτομα και θα απορροφηθούν. Επομένως, για να καταστεί δυνατή η λειτουργία του λέιζερ χρειάζεται να φτιάξουμε ένα μέσο που έχει περισσότερα άτομα σε διεγερμένη ενεργειακή στάθμη απ' ό,τι σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη· αυτή η περίπτωση είναι ανώμαλη και ονομάζεται *αναστροφή πληθυσμών*. Οι μηχανισμοί για παραγωγή αναστροφής πληθυσμών θα συζητηθούν στην Παρ. 4.8· γενικά απαιτείται προσφορά ενέργειας, πράγμα που σημειώνεται ως «μηχανισμός αντήλθεως» στο Σχ. 1.9.

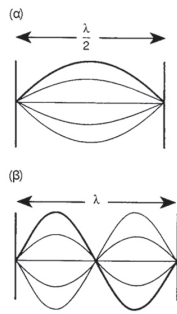


Σχ. 1.9 Σχηματικό διάγραμμα ενός λέιζερ.

1.4 Κυματομηχανική περιγραφή του ατόμου

Η κυματοσυνάρτηση και η εξίσωση Schrödinger

Στην Παρ. 1.2 εξετάσαμε την κβαντομηχανική εικόνα του φωτός, το οποίο αρχικά θεωρήθηκε ότι συμπεριφέρεται ως κύμα, αλλά θα μπορούσαν να του αποδοθούν ταυτόχρονα ιδιότητες σωματιδίου. Η συμπληρωματική ιδέα του de Broglie το 1923 προέβλεπε ότι η κίνηση όλων των σωματιδίων, π.χ. ηλεκτρονίων, πυρήνες, ακόμη και μακροσκοπικά αντικείμενα, τα οποία προηγουμένως υπάκουαν στους νόμους της Νευτώνιας μηχανικής, θα έπρεπε να παριστάνονται με κυματική κίνηση. Ο de Broglie εισηγήθηκε ότι η Εξ. (1.10) θα μπορούσε να επεκταθεί στην κίνηση όλων των σωματιδίων και επομένως προέβλεψε ότι μια δέσμη ηλεκτρονίων θα έπρεπε να έχει κυματικές ιδιότητες, όπως η περίθλαση σε ένα στενό διάφραγμα. Αυτό αποδείχθηκε πειραματικά το 1925 σε ανεξάρτητα πειράματα των Davison/Gerner και των Thompson/Reid.



Σχ. 1.10 Τα στάσιμα κύματα μιας παλλόμενης χορδής: (α) θεμελιώδης δόνηση ($\lambda/2 = l$), (β) πρώτη αρμονική ($\lambda = l$).

Ο Schrödinger συνεπέρανε ότι αν τα ηλεκτρόνια μπορούν να αποκτήσουν κυματικές ιδιότητες, τότε η κίνησή τους πρέπει να περιγράφεται από μια κυματοσυνάρτηση. Ξεκίνησε να αποδείξει ότι τα κύματα για τα ηλεκτρόνια στα άτομα ήταν ανάλογα με *στάσιμα κύματα* μιας παλλόμενης χορδής με ακινητοποιημένα άκρα (βλ. Σχ. 1.10): υπέθεσε ότι η κβάντωση της ενέργειας θα προέκυπτε με τον ίδιο τρόπο όπως η κβάντωση του μήκους κύματος στην παλλόμενη χορδή (ο περιορισμός είναι ότι το μήκος της χορδής πρέπει να ισούται με πολλαπλάσιο του $\lambda/2$). Ήταν ευρέως γνωστό ότι τα κύματα του φωτός, όπως στην Εξ. (1.3) υπακούουν ορισμένες διαφορικές εξισώσεις δευτέρας τάξεως (οι εξισώσεις του Maxwell) και, κάνοντας χρήση της σχέσεως του de Broglie, ο Schrödinger συνεπέρανε ότι τα κύματα των σωματιδίων έπρεπε να είναι λύσεις μιας ανάλογης διαφορικής εξισώσεως δευτέρας τάξεως της μορφής

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right] \Psi = E\Psi, \quad \left(\hbar = \frac{h}{2\pi} \right) \quad (1.11)$$

Ψ είναι η κυματοσυνάρτηση και είναι μια μαθηματική συνάρτηση που εξαρτάται από τις συντεταγμένες θέσεως x, y, z . E είναι η ολική ενέργεια του σωματιδίου (το άθροισμα κινητικής και δυναμικής ενέργειας) και είναι σταθερή ανεξάρτητη από τις συντεταγμένες θέσεως. $V(x, y, z)$ είναι μια συνάρτηση που περιγράφει πώς μεταβάλλεται η δυναμική ενέργεια του σωματιδίου με τις συντεταγμένες και ∇^2 είναι τελεστής διαφορίσεως $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. Η εξίσωση

είναι γραμμένη σε μορφή κατάλληλη για ένα σωματίδιο μάζας m : για περισσότερα σωματίδια πρέπει να προστεθούν επιπλέον όροι στο αριστερό μέλος όπως θα δούμε παρακάτω.

Αυτή η πολύ σημαντική εξίσωση, γνωστή ως εξίσωση Schrödinger, χρησιμοποιείται γενικά για να προκύψουν οι κυματοσυναρτήσεις και οι αντίστοιχες ενέργειες ενός συστήματος. Σημειωτέον ότι κάθε έγκυρη κυματοσυνάρτηση Ψ αντιστοιχεί σε μία συγκεκριμένη τιμή ενέργειας E . Θα φανεί πιο κάτω ότι σε πολλές περιπτώσεις υπάρχει περιορισμένος αριθμός λύσεων Ψ της εξισώσεως, επομένως η ενέργεια είναι κβαντισμένη, δηλ. μπορεί να πάρει μόνο ορισμένες διακριτές τιμές. Αυτή η κβάντωση της ενέργειας προκύπτει κυρίως ως συνέπεια των *οριακών συνθηκών* που επιβάλλονται στο σύστημα όπως θα δούμε σε λίγο. Αυτές οι συνθήκες είναι ανάλογες με την απαίτηση για μια παλλόμενη χορδή το πλάτος της δονήσεως να είναι μηδέν στις δυο άκρες.

Η *κυματοσυνάρτηση* είναι μια μαθηματική συνάρτηση από την οποία είναι δυνατό να εξαγάγουμε πληροφορίες σχετικά με την θέση και την ορμή ενός σωματιδίου ή, πιο γενικά, ενός συνόλου σωματιδίων που συγκροτούν ένα σώμα. Για παράδειγμα, η κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου 1s στο άτομο του υδρογόνου έχει την μορφή

$$\Psi = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-r}{a_0} \right), \quad (1.12)$$

όπου r είναι η απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα ($r = (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$) και a_0 είναι μια σταθερά.

Στην Νευτώνια μηχανική ένα σωματίδιο πρέπει να έχει πάντα μια καλά καθορισμένη θέση και ορμή σε ορισμένη χρονική στιγμή: αντιθέτως, μια από τις βασικές ιδέες στην κυματομηχανική περιγραφή της ύλης είναι ότι δεν μπορούμε

πλέον να ορίσουμε αυτές τις ποσότητες με αυθαίρετη ακρίβεια. Αντ' αυτού μπορούμε μόνο να περιγράψουμε την *πιθανότητα* να βρίσκεται το ηλεκτρόνιο σε ορισμένη θέση στον χώρο ή την πιθανότητα να έχει ορισμένη ορμή. Η αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg εκφράζει την αδυναμία μας να προσδιορίσουμε αυτά τα μεγέθη επακριβώς μέσω της σχέσεως

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.13)$$

Εδώ, Δp_x και Δx είναι τα μέσα σφάλματα (για την ακρίβεια οι μέσες τετραγωνικές αποκλίσεις από την μέση τιμή) τα οποία θα λαβαίναμε προσπαθώντας να μετρήσουμε την συνιστώσα x της ορμής p_x και την θέση x ενός σωματιδίου ταυτόχρονα και συνεπώς παριστάνει την αβεβαιότητα αυτών των μεγεθών.

Η άμεση σύνδεση μεταξύ της κυματοσυνάρτησης και της πιθανότητας προέρχεται από την *ερμηνεία του Born* η οποία εδώ μπορεί να εκφραστεί ως εξής: *Η πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο στο στοιχείο του όγκου dt στην θέση (x, y, z) είναι $P(x, y, z)dt$ όπου*

$$P(x, y, z) = \Psi^*(x, y, z) \Psi(x, y, z) \quad (1.14)$$

$\Psi(x, y, z)$ είναι το πλάτος της κυματοσυναρτήσεως που περιγράφει την κίνηση του ηλεκτρονίου στην θέση x, y, z και Ψ^* είναι η μιγαδική συζυγής της Ψ .

Η ερμηνεία αμέσως επιβάλλει ορισμένους περιορισμούς στην φύση της μαθηματικής συναρτήσεως Ψ . Πρώτον, η Ψ πρέπει να είναι μονότιμη και πεπερασμένη αλλιώς δεν θα ήταν δυνατό να ορίσουμε μοναδική τιμή στην πιθανότητα σε ορισμένη θέση. Δεύτερον, η πιθανότητα να βρεθεί το σωματίδιο κάπου στον χώρο πρέπει να είναι μονάδα· επομένως για να υπακούει στην Εξ. (1.14),

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (1.15)$$

Τρίτον, η απαίτηση η κυματοσυνάρτηση να υπακούει την εξίσωση Schrödinger σημαίνει ότι η δεύτερη παράγωγος της κυματοσυναρτήσεως πρέπει να είναι καλά καθορισμένη και συνεπώς η κυματοσυνάρτηση δεν μπορεί να κάνει άλματα ή μεταβολές κλίσεως· δηλ. πρέπει να είναι *συνεχής*.

Γενικά μπορεί να εξαχθούν πολύ περισσότερες πληροφορίες από την κυματοσυνάρτηση πέρα από απλώς την κατανομή πιθανοτήτων για μια θέση. Αυτό επιτυγχάνεται εύκολα χρησιμοποιώντας τον φορμαλισμό των τελεστών που περιγράφεται πιο κάτω.

ΤΕΛΕΣΤΕΣ

Σύμφωνα με τον μαθηματικό ορισμό του ένας *τελεστής* μετασχηματίζει μια συνάρτηση σε μια άλλη συνάρτηση. Η πράξη «παραγώγισε ως προς το x » που εφαρμόζεται στην συνάρτηση $f(x) = x^2$ την μετασχηματίζει σε μια νέα συνάρτηση $g(x) = 2x$. Με άλλα λόγια,

$$g(x) = \hat{\Omega} f(x), \quad (1.16)$$

όπου $\hat{\Omega}$ είναι ο τελεστής $\equiv \frac{d}{dx}$. Στην κβαντομηχανική όλες οι παρατηρήσιμες

ιδιότητες, όπως θέση, ορμή, στροφορμή και ενέργεια αναπαριστώνται από ένα συγκεκριμένο τελεστή, παραδείγματα των οποίων περιλαμβάνονται στον Πίν.

1.1. Θεωρώντας ότι γνωρίζουμε την κυματοσυνάρτηση που περιγράφει το σύ-

στημα σε συγκεκριμένη χρονική στιγμή (π.χ. η κίνηση του ηλεκτρονίου σε ένα άτομο που προσδιορίστηκε από την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger), μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τους τελεστές για να προσδιορίσουμε ποιες είναι οι αντίστοιχες ποσότητες. Πρώτα πρέπει να βρούμε αν η κυματοσυνάρτηση είναι *ιδιοσυνάρτηση* του συγκεκριμένου τελεστή $\hat{\Omega}$ όπως ορίζεται από την σχέση

$$\hat{\Omega} \Psi = \omega \Psi \quad (1.17)$$

Αν εφαρμόζοντας το $\hat{\Omega}$ στην κυματοσυνάρτηση προκύπτει ω ως *σταθερά* ανεξάρτητη από τις συντεταγμένες θέσεως, τότε η Ψ λέγεται *ιδιοσυνάρτηση* του τελεστή και το ω είναι η *ιδιοτιμή*. Αν η σχέση ισχύει τότε η ιδιοτιμή είναι *ίση* με την τιμή της παρατηρήσιμης ιδιότητας και αυτό το μέγεθος έχει προσδιορισθεί επακριβώς· δηλ. το αποτέλεσμα κάθε μετρήσεως που θα κάναμε αυτής της ιδιότητας θα ήταν ακριβώς η ίδια τιμή ω . Αν, από την άλλη, η σχέση (1.17) δεν ισχύει, τότε το μέγεθος δεν μπορεί να προσδιορισθεί με ακρίβεια· μπορούμε μόνο να ορίσουμε την μέση τιμή του μεγέθους από την *αναμενόμενη τιμή* $\langle \omega \rangle$,

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}. \quad (1.18)$$

Μια σειρά μετρήσεων του μεγέθους θα έδινε διαφορετικό αποτέλεσμα κάθε φορά με μια μέση τιμή ίση με την αναμενόμενη τιμή.

Πίνακας 1.1 Κβαντομηχανικοί τελεστές που αναπαριστούν παρατηρήσιμα μεγέθη

Μέγεθος	Τελεστής	
Θέση	\hat{x}	$x \times$ (πολλαπλασιασμός επί x)
Ορμή (συνιστώσα)	\hat{p}_x	$i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
Στροφορμή (συνιστώσα)	\hat{l}_x	$i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$
Κινητική ενέργεια	\hat{T}	$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$
Δυναμική ενέργεια	\hat{V}	$V(x, y, z)$

Ο Χαμιλτόνιος τελεστής

Η ολική ενέργεια ενός σωματιδίου είναι πάντα καλά καθορισμένη ποσότητα, αρκεί το σύστημα να μην υφίσταται μεταβολή (όπως συμβαίνει κατά την σύγκρουση με άλλο σωματίδιο)· συνεπώς η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει μια *στάσιμη κατάσταση* του συστήματος πρέπει να υπακούει μια εξίσωση ιδιοτιμής για τον τελεστή της ολικής ενέργειας. Η ολική ενέργεια είναι το άθροισμα της δυναμικής και της κινητικής ενέργειας και ο τελεστής που αναπαριστά την ολική ενέργεια ονομάζεται *χαμιλτόνιος* \mathcal{H} (σημειώστε ότι η δυναμική και η κινητική ενέργεια δεν διατηρούνται καθεμιά χωριστά).

$$\mathcal{H} \Psi = E \Psi. \quad (1.19)$$

όπου $\mathcal{H} = \hat{T} + \hat{V}$ είναι το άθροισμα του τελεστή κινητικής ενέργειας \hat{T} και του τελεστή δυναμικής ενέργειας \hat{V} . Χρησιμοποιώντας τους τελεστές του Πίν. 1.1 προκύπτει η εξίσωση Schrödinger για την κίνηση ενός σωματιδίου,

$$(\hat{T} + \hat{V}) \Psi = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right] \Psi = E\Psi \quad (1.20)$$

1.5 Στροφορμή

Κλασική στροφορμή

Κλασικώς η στροφορμή ενός σωματιδίου \mathbf{l} ορίζεται από την εξίσωση

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}, \quad (1.21)$$

όπου \mathbf{r} είναι το διάνυσμα θέσεως και \mathbf{p} το διάνυσμα της ορμής (βλ. Σχ. 1.11). Για ένα σύστημα σωματιδίων η ολική στροφορμή \mathbf{L} είναι

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i. \quad (1.22)$$

Η στροφορμή συνδέεται άμεσα με την δύναμη (ακριβέστερα την «ροπή») που χρειάζεται να ασκηθεί για να παύσει το σώμα να περιστρέφεται. Για ένα άκαμπτο σώμα που περιστρέφεται γύρω από σταθερό άξονα, η εξίσωση απλοποιείται προς

$$L = I\omega, \quad (1.23)$$

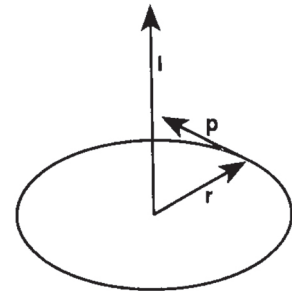
όπου I είναι η ροπή αδράνειας, $I = \sum_i m_i r_i^2$ το άθροισμα διατρέχει όλα τα σωματίδια μάζας m_i που αποτελούν το σώμα και που απέχουν απόσταση r_i από τον σταθερό άξονα και ω είναι η γωνιακή ταχύτητα (rad s^{-1}). Μιλώντας αυστηρότερα η στροφορμή είναι διανυσματικό μέγεθος, όπως ορίζεται από την Εξ. (1.21)· η Εξ. (1.23) απλώς μας δίνει το μέτρο αυτού του διανύσματος. Η διεύθυνση του διανύσματος είναι παράλληλη στην διεύθυνση του άξονα περιστροφής και, κατά συνθήκη, ένας παρατηρητής κοιτώντας προς το διάνυσμα της στροφορμής θα δει περιστροφή αντίθετη από των δεικτών του ρολογιού.

Ένα ηλεκτρόνιο που περιφέρεται γύρω από ένα άτομο δεν περιορίζεται σε περιστροφή γύρω από ένα άξονα, αλλά ακολουθεί μια τροχιά τέτοια ώστε ο άξονας περιστροφής να μεταβάλλεται με τον χρόνο. Για να αντιμετωπίσουμε αυτή την κατάσταση χρειάζεται να ορίσουμε ένα σταθερό σύστημα αξόνων x, y, z , και τότε σε κάθε στιγμή μπορούμε να προσδιορίσουμε τις συνιστώσες του διανύσματος της στροφορμής l_x, l_y, l_z κατά μήκος των τριών αμοιβαία κάθετων αξόνων. Η ολική στροφορμή ορίζεται τότε ως το διάνυσμα \mathbf{l} όπου

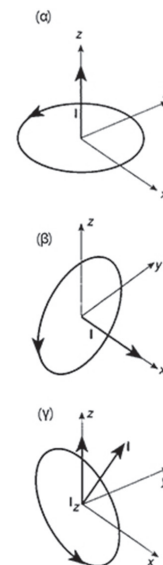
$$\mathbf{l} = l_x \mathbf{i} + l_y \mathbf{j} + l_z \mathbf{k} \quad (1.24)$$

όπου $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ είναι μοναδιαία διανύσματα κατά μήκος των αξόνων x, y, z αντίστοιχα. Άρα για να δώσουμε μια παραστατική εικόνα, ένας τεχνητός δορυφόρος της Γης που ακολουθεί τον ισημερινό θα είχε $l_x = l_y = 0, l_z = |\mathbf{l}|$, ενώ αν ακολουθούσε ένα μεσημβρινό θα είχε $l_y = l_z = 0, l_x = |\mathbf{l}|$ (βλ. Σχ. 1.12). Προφανώς υπάρχουν κι άλλες κυκλικές τροχιές για τις οποίες και οι τρεις συνιστώσες θα είναι μη μηδενικές (Σχ. 1.12γ). Χρησιμοποιώντας κανόνες πολλαπλασιασμού διανυσμάτων από την Εξ. (1.21) καταλήγουμε στις

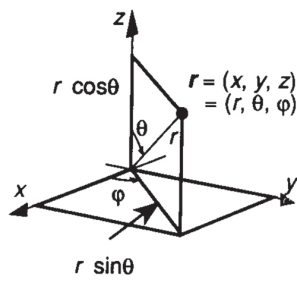
$$l_x = yp_z - zp_y, \quad l_y = zp_x - xp_z, \quad l_z = xp_y - yp_x \quad (1.25)$$



Σχ. 1.11 Ο κλασικός ορισμός της στροφορμής, που παριστάνεται από ένα διάνυσμα \mathbf{l} κάθετο στο επίπεδο της περιστροφής.



Σχ. 1.12 Διανύσματα στροφορμής για
(α) $l_x = l_y = 0, l_z = |\mathbf{l}|$
(β) $l_y = l_z = 0, l_x = |\mathbf{l}|$
(γ) $l_x \neq l_y \neq l_z \neq 0$.



Σχ. 1.13 Σφαιρικές πολικές συντεταγμένες: r είναι η απόσταση του σωματιδίου από την αρχή των αξόνων, θ η γωνία ως προς τον άξονα z και φ είναι η γωνία ως προς τον άξονα x της προβολής του διανύσματος \mathbf{r} στο επίπεδο xy . Ο μετασχηματισμός σε καρτεσιανές συντεταγμένες είναι: $x = r \sin\theta \cos\varphi$, $y = r \sin\theta \sin\varphi$, $z = r \cos\theta$.

Το μέτρο της ολικής στροφορμής είναι

$$l = \sqrt{l_x^2 + l_y^2 + l_z^2} \quad (1.26)$$

Κβαντομηχανική στροφορμή

Στην κβαντομηχανική λαβαίνουμε τελεστές για τις συνιστώσες της στροφορμής αντικαθιστώντας τα x και p_x , κλπ. με τους αντίστοιχους τελεστές που δίνονται στον Πίν. 1.1, π.χ.

$$l_x = \frac{\hbar}{i} \left[x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right] \quad (1.27)$$

Δεν μπορούμε να ορίσουμε τελεστή για το ίδιο το l , διότι δεν μπορούμε να πάρουμε την τετραγωνική ρίζα ενός τελεστή όπως υποδεικνύεται από την Εξ. (1.26). Όμως ο τελεστής για το l^2 μπορεί να ορισθεί ως

$$l^2 = l_x l_x + l_y l_y + l_z l_z \quad (1.28)$$

Είναι πιο βολικό να γράψουμε τους τελεστές για τα l^2 και l_z σε σφαιρικές πολικές συντεταγμένες (βλ. Σχ. 1.13) ως εξής:

$$l_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (1.29)$$

$$l^2 = -\Lambda^2 \hbar^2,$$

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}, \quad (1.30)$$

Μετάθεση τελεστών στροφορμής

Ένα μεταθέτης είναι ένας ειδικός τύπος τελεστή που ορίζεται ως εξής

$$[A, B] = AB - BA \quad (1.31)$$

$[A, B]$ είναι ο μεταθέτης και \hat{A} και \hat{B} είναι οι δύο τελεστές. Προσέξτε ότι το γινόμενο δύο τελεστών $A B$ μπορεί να ερμηνευθεί ότι πρώτα δρα με τον \hat{B} στην συνάρτηση και μετά δρα στο αποτέλεσμα ο \hat{A} . Μπορεί να αποδειχθεί αρκετά εύκολα ότι αν δύο τελεστές μετατίθενται, εννοώντας ότι $[A, B] = 0$, τότε οποιαδήποτε συνάρτηση που είναι ιδιοσυνάρτηση του \hat{A} είναι ταυτόχρονα και ιδιοσυνάρτηση του \hat{B} . Αν αυτοί οι τελεστές αντιστοιχούν σε πραγματικά παρατηρήσιμα μεγέθη σαν αυτά του Πίν. 1.1, τότε είναι δυνατό να προσδιοριστούν ταυτόχρονα με αυθαίρετη ακρίβεια. Η αρχή απροσδιοριστίας του Heisenberg είναι έκφραση του γεγονότος ότι η θέση και η ορμή δεν μετατίθενται και επομένως αυτές οι δύο μεταβλητές δεν μπορούν και οι δύο να προσδιοριστούν με ακρίβεια.

Σημειώνουμε τις ακόλουθες πολύ σημαντικές σχέσεις που αποδεικνύονται σε συγγράμματα κβαντικής μηχανικής.

$$[l^2, l_z] = [l^2, l_x] = [l^2, l_y] = 0, \quad (1.32)$$

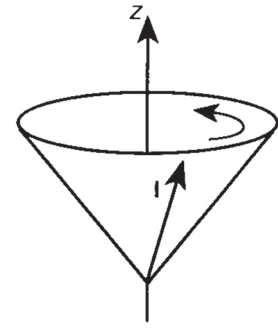
$$[l_x, l_y] = i\hbar l_z \quad [l_y, l_z] = i\hbar l_x \quad [l_z, l_x] = i\hbar l_y \quad (1.33)$$

Επιπλέον για ένα ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο μέσα σε ισότροπο ηλεκτροστατικό δυναμικό, ο \hat{L}^2 και οι συνιστώσες του αντιμετατίθενται με τον χαμιλτόνιο τελεστή

$$[L^2, \mathcal{H}] = 0 \quad [L_z, \mathcal{H}] = 0 \tag{1.34}$$

Επομένως οποιαδήποτε κυματοσυνάρτηση που είναι ιδιοσυνάρτηση του τελεστή της ενέργειας (χαμιλτόνιος) θα είναι ταυτόχρονα ιδιοσυνάρτηση των \hat{L}^2 και \hat{L}_z .

Είναι αξιοσημείωτη συνέπεια της εγγενούς αβεβαιότητας της κβαντικής μηχανικής ότι, αν και είναι δυνατό να οριστούν τελεστές για διάφορες συνιστώσες, L_x, L_y, L_z , είναι δυνατό η κυματοσυνάρτηση να είναι ιδιοσυνάρτηση μόνο ενός από αυτούς τους τελεστές, όπως προκύπτει από την μη μεταθετικότητα στις Εξ. (1.33). Κανονικά η κυματοσυνάρτηση επιλέγεται ώστε να έχει καλά καθορισμένη την συνιστώσα z επιπρόσθετα στην καλά καθορισμένη τιμή του L^2 . Καθώς οι συνιστώσες x και y είναι απροσδιόριστες, το διάνυσμα της κβαντομηχανικής στροφορμής συνήθως παριστάνεται ως ένας κώνος με άξονα τον άξονα z όπως φαίνεται στο Σχ. 1.14, όπου η διεύθυνση του \mathbf{I} περιστρέφεται γύρω από τον άξονα.



Σχ. 1.14 Κώνος περιφοράς του διανύσματος της στροφορμής με καλά καθορισμένη την συνιστώσα z .

Ενεργειακές στάθμες σωματιδίου μέσα σε σφαίρα

Η κβαντομηχανική περιγραφή ενός σωματιδίου του οποίου η κίνηση περιορίζεται στην επιφάνεια σφαίρας ακτίνας R διευκολύνει την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger για άτομα και επομένως την εξετάζουμε εδώ λεπτομερώς. Η εξίσωση Schrödinger αυτού του υποθετικού προβλήματος είναι βολικό να δοθεί σε σφαιρικές πολικές συντεταγμένες.

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \right] \Psi + V(r, \theta, \varphi) \Psi = E \Psi, \tag{1.35}$$

όπου ο τελεστής Legendre Λ^2 δίνεται στην Εξ. (1.30). Για ένα σωματίδιο περιορισμένο σε μια σφαίρα, $V(r, \theta, \varphi) = 0$ για $r = R$ και $V(r, \theta, \varphi) = \infty$ για $r \neq R$. Η κυματοσυνάρτηση πρέπει να είναι μηδέν εκτός όταν $r = R$ και έτσι μπορούμε να αγνοήσουμε τους όρους της παραγώγου που εξαρτώνται από το r στον τελεστή της κινητικής ενέργειας, απλοποιώντας την εξίσωση Schrödinger σε διαφορική εξίσωση δευτέρας τάξεως με δύο μεταβλητές θ και φ ,

$$\frac{-\hbar^2}{2mR^2} \Lambda^2 \Psi = E \Psi. \tag{1.36}$$

Προχωρούμε σε δοκιμαστικό διαχωρισμό των μεταβλητών με την μορφή

$$\Psi(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \Phi(\varphi) \tag{1.37}$$

Αντικαθιστώντας την Εξ. (1.37) στην (1.36) και χειριζόμενοι το θ ως σταθερά προκύπτει μια εξίσωση για την $\Phi(\varphi)$,

$$\frac{-\hbar^2}{2mR^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Phi(\varphi) = (\text{σταθερά}) \Phi(\varphi) \tag{1.38}$$

Σημειώστε ότι αυτή είναι ακριβώς η μορφή της εξίσωσης Schrödinger για ένα σωματίδιο του οποίου η κίνηση περιορίζεται σε ένα κυκλικό δακτύλιο. Μια γενική λύση είναι

$$\Phi(\varphi) = A \exp(iM\varphi) + B \exp(-iM\varphi). \tag{1.39}$$

όπου A , B και M είναι αυθαίρετες σταθερές. Αντικαθιστώντας την (1.39) στην (1.38) προκύπτει

$$\frac{-\hbar^2}{2mR^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Phi(\varphi) = \frac{\hbar^2 M^2}{2mR^2} \Phi(\varphi) \quad (1.40)$$

Όμως για να είμαστε συνεπείς με την ερμηνεία Born (Παρ. 1.4) απαιτούμε η συνάρτηση να είναι μονότιμη. Αυτό οδηγεί στην *οριακή συνθήκη* που επιβάλλεται στην κυματοσυνάρτηση

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2n\pi) \quad (1.41)$$

όπου n είναι οποιοσδήποτε ακέραιος, διότι οι γωνίες φ και $\varphi + 2n\pi$ είναι ισοδύναμες στον πραγματικό χώρο. Προκειμένου να ικανοποιηθούν οι οριακές συνθήκες (1.41), μόνο αυτές οι λύσεις της (1.39) οι οποίες έχουν ακέραιο M είναι έγκυρες και επομένως το M είναι *κβαντικός αριθμός* διότι ονοματίζει και χαρακτηρίζει τις αποδεκτές λύσεις της εξίσωσης. Καθώς οι σταθερές A και B είναι αυθαίρετες στην (1.39), συνηθίζεται να επιλέγεται $A = 1/\sqrt{2\pi}$ και $B = 0$, παρέχοντας έτσι ένα κανονικοποιημένο σύνολο λύσεων οι οποίες είναι ιδιοσυναρτήσεις των τελεστών L^2 και L_z (βλ. Εξ. (1.46) και (1.47)).

Η λύση της εξίσωσης που εξαρτάται από το θ προκύπτει εισάγοντας την Εξ. (1.30) στην Εξ. (1.36) και εφαρμόζοντας οριακή συνθήκη ανάλογη με την (1.41):

$$\Theta(\theta) = \Theta(\theta + 2n\pi), \quad (1.42)$$

$$\frac{\hbar^2}{2mR^2} \left[\frac{M^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \Theta(\theta) = E \Theta(\theta). \quad (1.43)$$

Οι λύσεις αυτής της εξίσωσης, που προκύπτει με καθιερωμένη μεθοδολογία των μαθηματικών, είναι γνωστές ως συνδυασμένες συναρτήσεις Legendre. Ο κβαντικός αριθμός M πρέπει επίσης να χαρακτηρίζει αυτές τις λύσεις εφόσον εμφανίζεται ρητά στην Εξ. (1.43), αλλά, επιπλέον, υπάρχει ένας δεύτερος κβαντικός αριθμός l , ο οποίος προκύπτει εξαιτίας της οριακής συνθήκης (1.42). Οι επιτρεπτές τιμές του l δεν μπορεί να είναι μικρότερες του M . Το γινόμενο των Θ και Φ είναι γνωστό ως *σφαιρικές αρμονικές συναρτήσεις* και παίρνει το σύμβολο $Y_{lM}(\theta, \varphi)$. Οι πρώτες σφαιρικές αρμονικές συναρτήσεις δίνονται στον Πίν. 1.2. Μπορεί να αποδειχθεί με αντικατάσταση ότι

$$\Lambda^2 Y_{lM} = -l(l+1) Y_{lM}, \quad (1.44)$$

και συνεπώς από την (1.36) η ενέργεια του σωματιδίου περιορισμένου σε σφαίρα είναι

$$E = \frac{\hbar^2}{2mR^2} l(l+1). \quad (1.45)$$

Οι επιτρεπτές τιμές ενέργειας είναι επομένως *κβαντισμένες* διότι το l πρέπει να είναι θετικός ακέραιος.

Πίνακας 1.2 Σφαιρικές αρμονικές συναρτήσεις

l	M	$Y_{lM}(\theta, \varphi)$
0	0	$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$
1	0	$\frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \theta$
1	± 1	$\mp \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
2	0	$\frac{1}{4} \left(\frac{5}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	± 1	$\mp \frac{1}{2} \left(\frac{15}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
2	± 2	$\frac{1}{4} \left(\frac{15}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$

Αφού βρήκαμε τις κυματοσυναρτήσεις μπορούμε να εξαγάγουμε άλλες πληροφορίες για το σωματίδιο: ο τελεστής για το τετράγωνο της στροφορμής l^2 είναι απλώς $-\Lambda^2 \hbar^2$ και επομένως

$$l^2 Y_{lM} = l(l+1) \hbar^2 Y_{lM}. \quad (1.46)$$

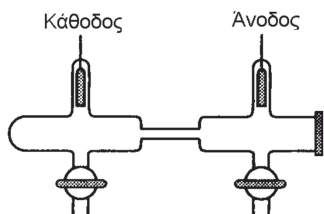
Ο τελεστής για την συνιστώσα z της στροφορμής είναι $l_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$. Οι σφαιρικές αρμονικές συναρτήσεις είναι ιδιοσυναρτήσεις αυτού του τελεστή με ιδιοτιμή $M\hbar$

$$l_z Y_{lM} = M\hbar Y_{lM}. \quad (1.47)$$

Με άλλα λόγια η κυματοσυνάρτηση που ορίζεται από τους κβαντικούς αριθμούς l και M αναπαριστά ένα σωματίδιο πάνω σε μια σφαίρα με ολική στροφορμή ίση με $\left[l(l+1) \right]^{\frac{1}{2}} \hbar$, συνιστώσα z ίση με $M\hbar$ και ενέργεια $\frac{\hbar^2}{2mR^2} l(l+1)$.

2 Η ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

2.1 Πρακτική φασματοσκοπία εκπομπής

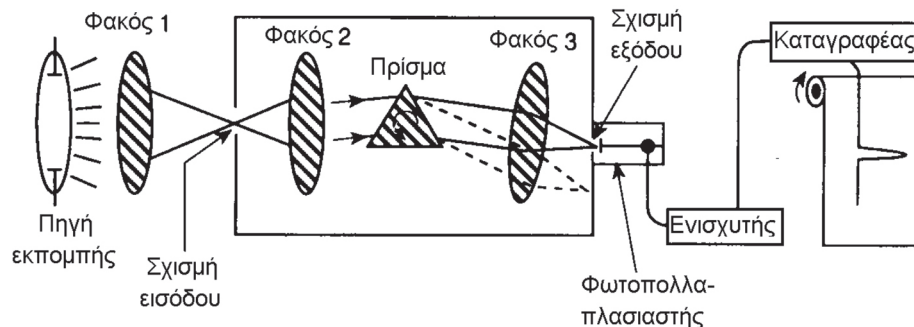


Σχ. 2.1 Σωλήνας εκκενώσεων για την καταγραφή του φάσματος εκπομπής του ατομικού υδρογόνου. Συνήθως χρησιμοποιείται πίεση 1 mbar H_2 . Το μεσαίο τριχοειδές περιορίζει την εκκένωση στον χώρο εντείνοντας την πυκνότητα ρεύματος και την φωτεινότητα.

Σε θερμοκρασία δωματίου το κλάσμα του υδρογόνου σε μορφή ατόμων είναι αμελητέο καθώς το μοριακό υδρογόνο H_2 είναι η κύρια μορφή. Γι' αυτό το φάσμα εκπομπής του ατομικού υδρογόνου κανονικά καταγράφεται με την βοήθεια ηλεκτρικής εκκενώσεως μέσα σε λάμπα υδρογόνου χαμηλής πίεσεως. Ένα σχέδιο κατάλληλου σωλήνα δίνεται στο Σχ. 2.1. Οι φυσικές και χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την εκκένωση είναι περίπλοκες και εξαρτώνται έντονα από τις συνθήκες όπως η πίεση και η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζονται. Η διάσπαση του αερίου είναι αποτέλεσμα λίγων ιοντισμένων σωματιδίων τα οποία βρίσκονται ήδη στο δείγμα και επιταχύνονται σε αρκετή ενέργεια για να ιοντίσουν άλλα άτομα και μόρια προκαλώντας χιονοστιβάδα ιοντισμών. Οι συγκρούσεις μπορούν να διασπασουν δεσμούς και έτσι σχηματίζονται άτομα υδρογόνου. Εναλλακτικά μπορεί να σχηματισθεί ατομικό υδρογόνο μέσω επανασυνδέσεως αργών ηλεκτρονίων με πρωτόνια.

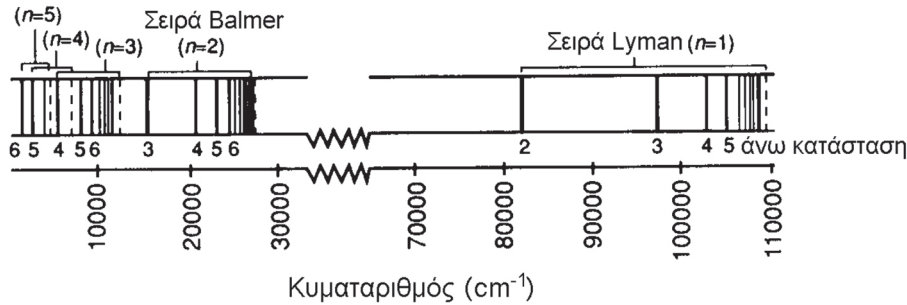
Τα άτομα υδρογόνου συνήθως σχηματίζονται σε ευρεία κατανομή διαφορετικών κβαντικών καταστάσεων και συνεπώς είναι δυνατή εκπομπή προς χαμηλότερες στάθμες. Η φαινόμενη θερμοκρασία των ατόμων στην εκκένωση μπορεί να είναι μερικές χιλιάδες kelvin. Το φως που εκπέμπεται από την εκκένωση μπορεί να εστιαστεί στην σχισμή εισόδου ενός φωτογραφικού φασματογράφου σαν αυτόν του Σχ. 1.1. Μια εναλλακτική διάταξη είναι η καταγραφή του φωτός που εξέρχεται από τον μονοχρωμάτορα, όπως φαίνεται στο Σχ. 2.2, καθώς περιστρέφεται ένα πρίσμα (ή ένα φράγμα περιθλάσεως). Η περιστροφή προκαλεί αργή μεταβολή του μήκους κύματος του φωτός που διέρχεται από την σχισμή εξόδου και έτσι μπορεί να καταγραφεί η ένταση ως συνάρτηση του μήκους κύματος. Ένας φωτοπολλαπλασιαστής χρησιμοποιείται συνήθως για την ανίχνευση του φωτός· σε αυτό το εξάρτημα το φως που προσπίπτει στο εμπρόσθιο ηλεκτρόδιο παράγει μερικά ηλεκτρόνια μέσω του φωτοηλεκτρονικού φαινομένου, τα οποία μετά επιταχύνονται σε μια αλυσίδα διαδοχικών ηλεκτροδίων παράγοντας ολοένα αυξανόμενο αριθμό δευτερογενών ηλεκτρονίων. Ένα φωτόνιο μπορεί να μετατραπεί μέχρι και σε 10^8 ηλεκτρόνια και κατόπιν ανιχνεύεται ως ένας ηλεκτρικός παλμός. Αν είναι απαραίτητο μπορούν να καταμετρηθούν, διακριτά φωτόνια επιβεβαιώνοντας τον πειραματιστή ότι η σωματιδιακή φύση του φωτός είναι πραγματική!

Σχ. 2.2 Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου με φωτοπολλαπλασιαστή ως ανιχνευτή. Το φως από την εκκένωση εστιάζεται στην σχισμή εισόδου και μετά διασπείρεται από ένα πρίσμα. Μόνο μια στενή ζώνη μηκών κύματος περνά μέσα από την σχισμή εξόδου και καταγράφεται η ένταση από τον φωτοπολλαπλασιαστή. Το πρίσμα περιστρέφεται διαρκώς σαρώνοντας το μήκος κύματος.



Το φάσμα εκπομπής του υδρογόνου εμφανίζει δομή στενών γραμμών που συνδέονται με μεταπτώσεις μεταξύ ενεργειακών καταστάσεων όπως εξηγήθηκε

στην Παρ. 1.1. Έχουν παρατηρηθεί πολλές σειρές γραμμών, μερικές από τις οποίες φαίνονται στο Σχ. 2.3. Η σειρά Lyman παρατηρείται στο υπεριώδες κενού και είναι μάλλον πιο δύσκολο να καταγραφεί στην πράξη απ' ό,τι αφήνεται να εννοηθεί από το Σχ. 2.2. Το φως που εκπέμπεται θα απορροφάτο από τα μόρια του αέρα και συνεπώς θα ήταν απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί φασματόμετρο κενού, στο οποίο το φως περνά μέσα από διαδρομή με κενό.



Σχ. 2.3 Σχηματική παράσταση του φάσματος εκπομπής του ατόμου του Η, που εκτείνεται από το υπέρυθρο (αριστερή άκρη) ως το υπεριώδες κενού (δεξιά πλευρά). Το πάχος των γραμμών δηλώνει προσεγγιστικά την ένταση και οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στα όρια των σειρών. Οι κύριοι κβαντικοί αριθμοί της κάτω καταστάσεως δίνονται πάνω από το φάσμα. Οι ομάδες $n = 3$, $n = 4$ και $n = 5$ λέγονται σειρές Paschen, Brackett και Pfund αντίστοιχα.

Το 1890 ο Rydberg έδειξε ότι οι συχνότητες των παρατηρούμενων γραμμών εκπομπής μπορούν όλες να περιγραφούν με μια έκφραση,

$$\nu = -cR \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \tag{2.1}$$

όπου $n_2 = 1, 2, 3, 4$, για τις σειρές Lyman, Balmer, Paschen και Brackett αντίστοιχα και n_1 είναι ακέραιος μεγαλύτερος από n_2 . Το R είναι γνωστό ως σταθερά Rydberg και c είναι η ταχύτητα του φωτός. Ο Bohr ερμήνευσε με επιτυχία τις παρατηρούμενες συχνότητες θέτοντας ως προϋπόθεση ότι τα ηλεκτρόνια περιφέρονται γύρω από τον πυρήνα σε περιορισμένο αριθμό ελλειπτικών τροχιών. Η ολική ενέργεια του ηλεκτρονίου σε αυτές τις τροχιές υπολογίζεται κλασικά ως

$$E = -\frac{hcR}{n^2} \quad R = \frac{\mu e^2}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \tag{2.2}$$

Σε αυτή την εξίσωση μ είναι η ανηγμένη μάζα του ηλεκτρονίου,

$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \tag{2.3}$$

η οποία είναι σχεδόν ίση με την μάζα του ηλεκτρονίου m_e διότι η μάζα του πυρήνα $m_N \gg m_e$. Ο τύπος του Rydberg, Εξ. (2.1), προκύπτει από την Εξ. (2.2) και την εξίσωση $\Delta E = h\nu$ παίρνοντας τις διαφορές των ενεργειακών σταθμών με διαφορετικές τιμές n , όπου n είναι ακέραιος. Όμως η θεωρία του Bohr δεν παρείχε καμιά εξήγηση για τον περιορισμό του n στις ακέραιες τιμές. Η σημασία αυτού του κβαντικού αριθμού γίνεται φανερή από την κυματομηχανική άποψη του Schrödinger για το άτομο.

2.2 Η εξίσωση Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου

Η κυματοσυνάρτηση, Ψ , και οι ενεργειακές στάθμες, E , για το άτομο του υδρογόνου προκύπτουν με επίλυση της εξίσωσης Schrödinger, η οποία σε αυτή την περίπτωση μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi = E\Psi \quad (2.4)$$

Η ανηγμένη μάζα εμφανίζεται αντί της πραγματικής μάζας του ηλεκτρονίου (συγκρ. Εξ. 1.11) διότι μετακινήσαμε το σύστημα αναφοράς με αρχή πάνω στον πυρήνα (το οποίο μετακινείται μαζί του) και όχι σε ένα αυθαίρετο σημείο σταθερό στον χώρο. Σημειώστε ότι υπάρχει μια μικρή εξάρτηση του μ από την μάζα του πυρήνα στην Εξ. (2.3), σημείο στο οποίο θα επανέλθουμε. Ο τελεστής ∇^2 μπορεί να γραφτεί είτε στις καρτεσιανές συντεταγμένες

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (2.5)$$

ή στις πιο χρήσιμες σφαιρικές συντεταγμένες (βλ. Σχ. 1.13)

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \Lambda^2, \quad (2.6)$$

όπου

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}. \quad (2.7)$$

Ο πρώτος όρος στις αγκύλες της (2.4) είναι ο τελεστής κινητικής ενέργειας \hat{T} ενώ ο δεύτερος όρος είναι ο τελεστής δυναμικής ενέργειας \hat{V} · για το άτομο του υδρογόνου ο \hat{V} υπολογίζεται απλώς από την έλξη ηλεκτρονίου-πυρήνα που δίνεται από την σχέση

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (2.8)$$

όπου Z είναι ο ατομικός αριθμός, 1 για το υδρογόνο.

Οριακές συνθήκες

Η ερμηνεία Born (Παρ. 1.4) δίνει φυσική σημασία στην κυματοσυνάρτηση και λύνοντας την εξίσωση Schrödinger πρέπει να επιβάλουμε *οριακές συνθήκες* για να διασφαλίσουμε ότι η φυσική ερμηνεία είναι δυνατή. Στην περίπτωση του ατόμου του υδρογόνου πρώτα αναγνωρίζουμε ότι το ηλεκτρόνιο πρέπει να υπάρχει σε πεπερασμένη απόσταση από τον πυρήνα, οπότε απαιτούμε

$$\Psi \rightarrow 0 \text{ όταν } r \rightarrow \infty. \quad (2.9)$$

Η Ψ πρέπει επίσης να έχει πεπερασμένη (ή μηδενική) τιμή για όλα τα r , συμπεριλαμβανομένης της αρχής των αξόνων. Δεύτερον παρατηρούμε (όπως στην περίπτωση των κυματοσυναρτήσεων για ένα σωματίδιο περιορισμένο σε μια σφαίρα, Παρ. 1.5) ότι οι γωνίες θ και φ είναι ισοδύναμες με φυσικούς όρους με τις γωνίες $\theta + 2\pi$ και $\varphi + 2\pi$ αντίστοιχα, επομένως απαιτούμε

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \Psi(r, [\theta + 2n\pi], [\varphi + 2m\pi]). \quad (2.10)$$

όπου n και m είναι οποιοδήποτε ζεύγος ακεραίων. Οι συνέπειες των οριακών συνθηκών είναι ότι φυσικώς αποδεκτές λύσεις της εξίσωσης Schrödinger δεν επιτυγχάνονται σε οποιαδήποτε ενέργεια E , αλλά, όπως φαίνεται στην Παρ. 2.5, μόνο σε ορισμένες κβαντισμένες ενέργειες

$$E = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}, \tag{2.11}$$

όπου n παίρνει τιμές 1, 2, 3... Η υπολογισμένη ενέργεια είναι ακριβώς ίση με αυτήν που προκύπτει με την θεωρία Bohr για το άτομο, αλλά τώρα παρέχεται μια ερμηνεία για τον περιορισμό των τιμών του n : οι επιτρεπτές ενέργειες αντιστοιχούν σε λύσεις στάσιμων κυμάτων της κυματικής εξισώσεως και το n συνδέεται με τον αριθμό των *κόμβων* της κυματοσυναρτήσεως (βλ. Παρ. 2.4).

Πίνακας 2.1 Ακτινικές κυματοσυναρτήσεις υδρογονοειδών

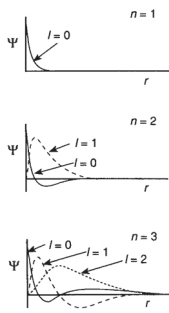
n	l	$R_n(r)$
1	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2 \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$
2	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{2}} (2 - \rho) \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$
2	1	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \rho \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$
3	0	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{3}} (6 - 6\rho + \rho^2) \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$
3	1	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{6}} (4 - \rho) \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$
3	2	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{30}} \rho^2 \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$
		όπου $\rho = \frac{2Zr}{na_0}$ και $a_0 = 0.05292 \text{ nm}$

2.3 Οι κυματοσυναρτήσεις

Όπως φαίνεται στην Παρ. 2.5 οι κυματοσυναρτήσεις που προέκυψαν από την λύση εξισώσεως Schrödinger γράφονται ως γινόμενο μιας ακτινικής συναρτήσεως $R_n(r)$ και μιας γωνιακής συναρτήσεως $Y_{lm}(\theta, \varphi)$

$$\Psi_{nlm_l} = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi). \tag{2.12}$$

Η ακτινική κυματοσυνάρτηση είναι μια συνδυασμένη συνάρτηση Laguerre, χαρακτηριζόμενη από δύο κβαντικούς αριθμούς n και l , όπως φαίνεται στον Πίν. 2.1 Η γωνιακή κυματοσυνάρτηση είναι μια σφαιρική αρμονική συνάρτηση (Πίν. 1.2) που προσδιορίζεται από δύο κβαντικούς αριθμούς l και m_l . Οι γωνιακές κυματοσυναρτήσεις είναι ταυτόσημες με αυτές που βρήκαμε στην Παρ. 1.5 για ένα σωματίδιο περιορισμένο στην επιφάνεια σφαίρας. Το σύνολο των επιτρεπτών



Σχ. 2.4 Οι ακτινικές κυματοσυναρτήσεις του ατόμου του υδρογόνου για $n = 1$ ως 3.

κυματοσυναρτήσεων προκύπτει συνδυάζοντας κάθε ακτινική κυματοσυνάρτηση με ένα πλήθος $2l+1$ γωνιακών κυματοσυναρτήσεων που χαρακτηρίζονται από το ίδιο l , αλλά με διαφορετικά m_l . Κάθε κυματοσυνάρτηση που καθορίζεται από του κβαντικούς αριθμούς n , l και m_l πρέπει να αντιστοιχεί σε ενέργεια που ορίζεται από την Εξ. (2.11). Σημειώστε, όμως, ότι δοθέντος ότι η εξίσωση αυτή εξαρτάται μόνο από το n , για όλες τις τιμές του n εκτός από το 1 υπάρχουν περισσότερες κυματοσυναρτήσεις που αντιστοιχούν στην ίδια ενεργειακή στάθμη. Αυτό το φαινόμενο είναι εξαιρετικά σημαντικό στην φασματοσκοπία και την κβαντική μηχανική και είναι γνωστό ως *εκφυλισμός*. Το κλειδί εδώ είναι ότι το ηλεκτρόνιο μπορεί να βρίσκεται σε περισσότερες φυσικά διακριτές καταστάσεις σε ένα άτομο χωρίς να αλλάζει η ολική του ενέργεια.

Τροχιακά

Οι κυματοσυναρτήσεις για ένα άτομο γενικά αναφέρονται ως *τροχιακά*. Αυτή η λέξη αναπαριστά μια προέκταση των παλαιών ιδεών της κβαντικής θεωρίας (θεωρία Bohr) στην οποία τα ηλεκτρόνια κινούνταν σε καλά καθορισμένες τροχιές γύρω από τον πυρήνα. Στην σύγχρονη κβαντική θεωρία η τροχιακή τροχιά δεν είναι επακριβώς καθορισμένη· η πραγματική έννοια των τροχιακών φαίνεται μέσω της ερμηνείας Born για τις κυματοσυναρτήσεις, δηλ. ότι το τετράγωνο της κυματοσυναρτήσεως δίνει την πυκνότητα πιθανότητας για ένα ηλεκτρόνιο σε συγκεκριμένο σημείο του χώρου (Παρ. 1.3, Εξ. 1.14).

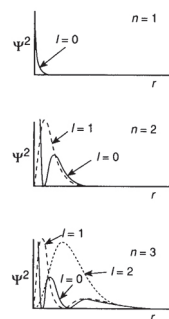
Τα ακτινικά μέρη της κυματοσυναρτήσεως που αντιστοιχούν στις συναρτήσεις του Πιν. 2.1 σχεδιάζονται στο Σχ. 2.4 συναρτήσεις του r για $n = 1, 2$ και 3, ενώ στο Σχ. 2.5 σχεδιάζονται οι συναρτήσεις πυκνότητας πιθανότητας Ψ^2 . (Σημειώστε ότι οι ακτινικές κυματοσυναρτήσεις είναι πραγματικές οπότε $\Psi^*\Psi = \Psi^2$.) Προκύπτουν μερικά αξιοσημείωτα στοιχεία: πρώτον, για ένα τροχιακό με $l = 0$ η μέγιστη πυκνότητα πιθανότητας Ψ^2 παρατηρείται σε $r = 0$, υποδηλώνοντας ότι το ηλεκτρόνιο έχει μια σημαντική πιθανότητα να βρίσκεται εντός του πυρήνα. Υπάρχουν ισχυρές πειραματικές αποδείξεις να υποστηρίξουν αυτή την πρόβλεψη· βλ. Παρ. 5.7 για την αλληλεπίδραση επαφής Fermi. Δεύτερον, ένα ηλεκτρόνιο σε τροχιακό με $l = 1$ ή 2 δεν έχει καμιά πιθανότητα να βρίσκεται στον πυρήνα. Αυτό οφείλεται στο ότι το ηλεκτρόνιο έχει μη μηδενική στροφορμή σε αυτές τις καταστάσεις (βλ. Παρ. 2.4)· το ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από τον πυρήνα λόγω φυγόκεντρων δυνάμεων. Τρίτον, για καταστάσεις με $n - l > 1$, υπάρχουν ακτίνες εκτός από $r = 0$ ή $r = \infty$ με μηδενική πυκνότητα πιθανότητας. Αυτά τα σημεία λέγονται *ακτινικοί κόμβοι*· είναι ενδιαφέρον φαινόμενο ότι ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να βρίσκεται φαινομενικά από την μια ή την άλλη πλευρά αυτών των σημείων, αλλά ποτέ σε αυτά τα σημεία.

Για να καταλάβουμε καλύτερα τα τροχιακά είναι βολικό να ορίσουμε την *συνάρτηση ακτινικής κατανομής* $P(r)$, τέτοια ώστε η πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε ένα σφαιρικό φλοιό ακτίνας r και πάχους dr είναι $P(r)dr$.

$$P(r) dr = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \Psi^* \Psi r^2 dr . \quad (2.13)$$

(Σε σφαιρικές πολικές συντεταγμένες το στοιχείο του όγκου $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$.) Για ένα σφαιρικά συμμετρικό τροχιακό, το οποίο δεν εξαρτάται από το θ ή το φ , η εξίσωση γίνεται

$$P(r) dr = 4\pi r^2 \Psi^* \Psi dr . \quad (2.14)$$

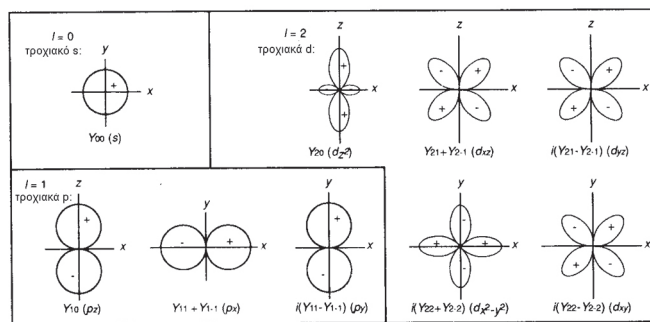


Σχ. 2.5 Οι συναρτήσεις πυκνότητας πιθανότητας για $n = 1$ to 3, ορισμένες έτσι ώστε η πιθανότητα να βρίσκεται ένα ηλεκτρόνιο στο στοιχείο του όγκου στην θέση $d\tau$ στη θέση (r, θ, φ) είναι $\Psi^*\Psi(r, \theta, \varphi)d\tau$.

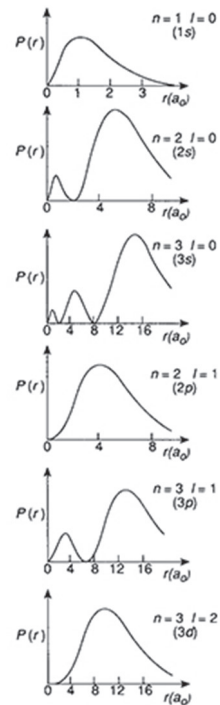
Η διαφορά μεταξύ της συναρτήσεως ακτινικής κατανομής και της πυκνότητας πιθανότητας είναι ότι η δεύτερη δίνει την πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε ορισμένο σημείο (r, θ, φ) σε στοιχείο όγκου dt , ενώ η πρώτη δίνει την πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε απόσταση r από τον πυρήνα μετά από ολοκλήρωση όλων των γωνιών. Το Σχ. 2.6 έχει σχεδιασμένη την συνάρτηση ακτινικής κατανομής για τα τροχιακά με $n = 1, 2$ και $3, l = 0, 1$ και 2 . Φαίνεται ότι συμπεριλαμβάνοντας τον παράγοντα r^2 η πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε $r = 0$ είναι μηδέν για όλες τις συναρτήσεις. Όμως σύγκριση των κατανομών για $n = 2, l = 0$ και 1 δείχνει ότι υπάρχει πολύ μεγαλύτερη πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο με $l = 0$ πολύ κοντά στον πυρήνα παρά αυτό με $l = 1$. Παρόλα αυτά η κατανομή με $l = 0$ έχει επίσης ένα μεγάλο μέγιστο πέρα από το μέγιστο της κατανομής με $l = 1$ και η αντισταθμιστική επίδραση είναι τέτοια ώστε η μέση δυναμική ενέργεια της αλληλεπιδράσεως με τον πυρήνα στους δύο τύπους τροχιακού να είναι ίδια: η μέση κινητική ενέργεια είναι επίσης ίδια και κατά συνέπεια οι καταστάσεις αυτές είναι εκφυλισμένες.

Υπάρχει μια δυσκολία να παραστήσουμε το γωνιακό μέρος των κυματοσυναρτήσεων του ατόμου του υδρογόνου (τις σφαιρικές αρμονικές) σε πολικό διάγραμμα διότι, όπως φαίνεται στον Πίν. 1.2, πρόκειται για μιγαδικές συναρτήσεις. Όμως ένα σημαντικό αποτέλεσμα της κβαντικής μηχανικής λέει ότι οποιοσδήποτε γραμμικός συνδυασμός εκφυλισμένων κυματοσυναρτήσεων που είναι λύσεις της εξίσωσεως Schrodinger πρέπει να είναι επίσης έγκυρη λύση της ίδιας εξίσωσεως. Γι' αυτό είναι συνηθισμένο να παριστάνουμε τις γωνιακές κυματοσυναρτήσεις με πραγματικούς γραμμικούς συνδυασμούς. Για το σύνολο με $l = 1$ (τα τροχιακά p) αυτοί οι συνδυασμοί είναι:

$$\begin{aligned} \Psi(p_x) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1}) \\ \Psi(p_y) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1}) \\ \Psi(p_z) &= Y_{10} \end{aligned} \tag{2.15}$$

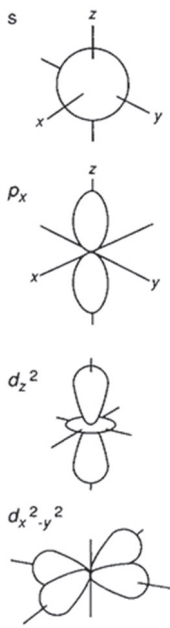


Σκαριφήματα των γωνιακών μερών της κυματοσυναρτήσεως του ατόμου του υδρογόνου στις πραγματικές τους μορφές φαίνονται στο πολικό διάγραμμα του Σχ. 2.7. Πρέπει να σημειώσουμε ότι για κάποιες από τις συναρτήσεις υπάρχουν γωνιακοί κόμβοι, που σημαίνει ότι η πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε ορισμένη γωνία ως προς την αρχή των αξόνων είναι μηδέν. Μια εναλλακτική αναπαράσταση που μοιάζει πολύ είναι να σχεδιάσουμε μια επιφάνεια πιθανότητας όπως στο Σχ. 2.8· αυτές οι οριακές επιφάνειες παριστάνουν τον όγκο εντός του οποίου υπάρχει πιθανότητα 90% να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο και οι διαστάσεις σχεδιάζονται προς ορισμένη διεύθυνση για να φανεί η σχετική πιθανότητα σε αυτή την διεύθυνση.



Σχ. 2.6 Οι ακτινικές συναρτήσεις κατανομής του ατόμου του υδρογόνου, ορισμένες στις Εξ. (2.13) για $n = 1$ ως 3 . Η οριζόντια κλίμακα έχει μονάδες ακτίνες bohr ($1 a_0 = 0.05292 \text{ nm}$).

Σχ. 2.7 Πολικά διαγράμματα των πραγματικών συνδυασμών των σφαιρικών αρμονικών για $l = 0, 1$ και 2 . Το μήκος της γραμμής από την αρχή των αξόνων μέχρι τα όρια δίνουν το μέγεθος της κυματοσυναρτήσεως σε αυτή την κατεύθυνση.



Σχ. 2.8 Οι οριακές επιφάνειες για τα τροχιακά $l = 0, 1$ και 2 δείχνουν τον όγκο εντός του οποίου βρίσκεται το 90% της κατανομής πιθανότητας.

2.4 Οι κβαντικοί αριθμοί

Ο κύριος κβαντικός αριθμός n

Ο κύριος κβαντικός αριθμός n μπορεί να πάρει ακέραιες τιμές $1, 2, 3 \dots$ και η σημασία του είναι ότι καθορίζει την ενέργεια

$$E = -\frac{Rhc}{n^2}, \tag{2.16}$$

όπου R είναι ένας συνδυασμός σταθερών γνωστός ως σταθερά Rydberg

$$R = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}, \tag{2.17}$$

Συνήθως εκφράζεται σε μονάδες εκτός του Διεθνούς Συστήματος μονάδων $R = 109678 \text{ cm}^{-1}$. Η ενέργεια δεν εξαρτάται από τους άλλους κβαντικούς αριθμούς. Οι ενεργειακές στάθμες φαίνονται στο Σχ. 2.9· έχουν τις διακριτές τιμές $-Rhc, -\frac{1}{4}Rhc, -\frac{1}{9}Rhc \dots$ Η χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη είναι η κατάσταση με $n = 1$ και αναφέρεται ως *θεμελιώδης κατάσταση*.

Η μέση ακτίνα του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα δείχνει μια ισχυρή εξάρτηση από τον κύριο κβαντικό αριθμό, όπως φαίνεται στα Σχ. 2.4 ως 2.6· αποδεικνύεται ότι για μια ακτινική συνάρτηση με $l = 0$ η μέση ακτίνα δίνεται από την

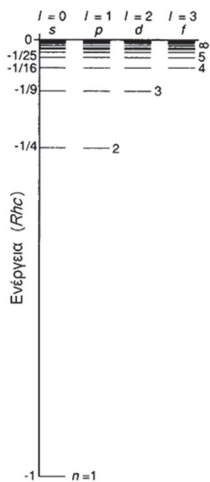
$$\langle r \rangle = \frac{3}{2} \frac{a_0 n^2}{Z} \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \tag{2.18}$$

Ο κβαντικός αριθμός στροφορμής l

Ο κβαντικός αριθμός l συνδέεται άμεσα με το μέγεθος της στροφορμής του ηλεκτρονίου $|l|$ μέσω της Εξ. (2.19)

$$|l| = [l(l+1)]^{1/2} \hbar. \tag{2.19}$$

Οι σφαιρικές αρμονικές είναι ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή \hat{l}^2 , όπως είδαμε στην Παρ. 1.5, με ιδιοτιμή $l(l+1)\hbar^2$. Το l μπορεί να πάρει ακέραιες τιμές από 0 μέχρι $n-1$. Καταστάσεις με το ίδιο n αλλά διαφορετικό l έχουν διαφορετικές ακτινικές κυματοσυναρτήσεις· το πλήθος των ακτινικών κόμβων στην κυματοσυνάρτηση είναι πάντα ίσο με $n-1$ (βλ. Σχ. 2.4) και το l είναι ίσο με το πλήθος των γωνιακών κομβικών επιπέδων στην κυματοσυνάρτηση (Σχ. 2.7). Καταστάσεις με $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \dots$ συμβολίζονται για ιστορικούς λόγους με s, p, d, f, g, h ... αντίστοιχα και ο συμβολισμός 1s, 2p 3d, κλπ. χρησιμοποιείται για τροχιακά, όπου ο πρώτος αριθμός είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός.



Σχ. 2.9 Οι ενεργειακές στάθμες του ατόμου του υδρογόνου.

Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_l

Το γωνιακό μέρος της κυματοσυναρτήσεως χαρακτηρίζεται από ένα τρίτο κβαντικό αριθμό m_l ο οποίος είναι γνωστός ως μαγνητικός κβαντικός αριθμός. Για κάθε επιτρεπτή τιμή του l υπάρχουν $2l+1$ ανεξάρτητες κυματοσυναρτήσεις με κβαντικούς αριθμούς $m_l = -l, -l+1, \dots, +l$. Για το άτομο του υδρογόνου όλες αυτές οι κυματοσυναρτήσεις έχουν την ίδια ενέργεια και γι' αυτό είναι *εκφυλισμένες* καταστάσεις. Εφαρμογή μαγνητικού ή ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί άρση

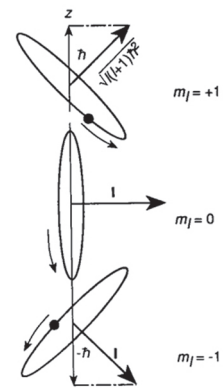
του εκφυλισμού αυτών των καταστάσεων και έτσι προκύπτει το όνομα «μαγνητικός» (βλ. Παρ. 5.4).

$$L_z = m_l \hbar \tag{2.20}$$

Η πραγματική έννοια αυτού του κβαντικού αριθμού είναι ότι δίνει απευθείας την συνιστώσα z του διανύσματος της τροχιακής στροφορμής, L_z .

Το διάνυσμα της στροφορμής για μια κατάσταση l με $l = 1$ μπορεί να έχει προβολές $L_z = +\hbar, 0, -\hbar$, όπως φαίνεται στο Σχ. 2.10. Ας ξανατονίσουμε ότι οι καταστάσεις με αυτές τις προβολές δεν αντιστοιχούν απευθείας στην συνηθισμένη αναπαράσταση των τροχιακών p_x, p_y ή p_z (με λοβούς πάνω στους άξονες x, y, z αντίστοιχα). Το σύνολο των p_x, p_y ή p_z είναι πραγματικές συναρτήσεις, ενώ το σύνολο των $m_l = +1, 0, -1$ είναι μιγαδικές συναρτήσεις. Στην πράξη μπορούμε να επιλέξουμε οποιαδήποτε αναπαράσταση των τροχιακών p είναι πιο κατάλληλη για την ατομική φασματοσκοπία οι τιμές $+1, 0, -1$ είναι οι πιο χρήσιμες, διότι υπάρχει κανόνας επιλογής που καθορίζει τις μεταβολές του m_l , ενώ για την εξέταση των χημικών δεσμών τα p_x, p_y ή p_z είναι χρήσιμα για τον κατευθυνόμενο χαρακτήρα των δεσμών.

Η κβάντωση του προσανατολισμού είναι εν μέρει απροσδόκητη δοθέντος ότι ο άξονας z είναι σταθερός στο σύστημα αναφοράς του χώρου και η επιλογή της διευθύνσεώς του είναι αυθαίρετη· μπορούμε να αλλάξουμε νοερά τους άξονες χωρίς να επηρεάσουμε τα άτομα, κι όμως αυτό φαινομενικά αλλάζει τις επιτρεπτές προβολές της στροφορμής. Η εξήγηση του παραδόξου έγκειται στο ότι δεν μπορούμε να προσδιορίσουμε την κατάσταση του ατόμου αν δεν εκτελέσουμε ένα πείραμα, π.χ. καταγράφοντας ένα φάσμα· κάνοντας αυτό, το διάνυσμα της πολώσεως του φωτός ορίζει το σύστημα αξόνων ως προς το οποίο κβαντώνεται η στροφορμή και έτσι η επιλογή των αξόνων δεν είναι πλέον αυθαίρετη. Χωρίς πείραμα δεν είναι δυνατό να προσδιοριστεί επακριβώς η πραγματική κατάσταση του συστήματος και ο κβαντικός αριθμός m_l του ηλεκτρονίου είναι αβέβαιος.



Σχ. 2.10 Οι τρεις κβαντισμένοι προσανατολισμοί του χώρου για το διάνυσμα της στροφορμής \mathbf{L} μιας καταστάσεως με $l = 1$. Το μήκος του \mathbf{L} είναι $[\ell(\ell+1)\hbar^2]^{1/2}$.

2.5 Η λύση της εξίσωσης Schrödinger

Η εξίσωση Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου λύνεται κανονικά ακολουθώντας πορεία διαχωρισμού μεταβλητών θεωρώντας ότι η λύση είναι της μορφής

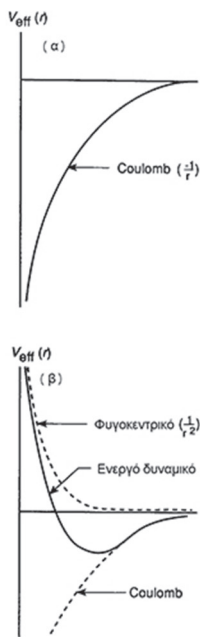
$$\Psi = R(r) Y(\theta, \varphi) \tag{2.21}$$

Αντικαθιστώντας αυτή την παράσταση στην Εξ. (2.4) παίρνουμε

$$\begin{aligned} \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \right] R(r) Y(\theta, \varphi) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{R(r)}{r^2} \Lambda^2 Y(\theta, \varphi) \right] \\ + V(r) R(r) Y(\theta, \varphi) = ER(r) Y(\theta, \varphi) \end{aligned} \tag{2.22}$$

Από τους τελεστές στο αριστερό μέλος μόνο ο Λ^2 είναι σε θέση να μεταβάλλει την $Y(\theta, \varphi)$ σε άλλη συνάρτηση των γωνιακών μεταβλητών· επομένως μια έγκυρη λύση δεν θα κάνει κάτι τέτοιο, δηλ.

$$\Lambda^2 Y(\theta, \varphi) = CY(\theta, \varphi) \tag{2.23}$$



Σχ. 2.11 Το ενεργό δυναμικό (Εξ. 2.28) για (α) $l = 0$ και (β) $l \neq 0$. Η επίδραση της φυγοκεντρικής διορθώσεως στο (β) είναι να αποτρέψει να υπάρξει ηλεκτρόνιο σε $r = 0$ όπου το ενεργό δυναμικό είναι άπειρο.

όπου C είναι μια σταθερά. Μετά την αντικατάσταση το γωνιακό μέρος απαλείφεται από την Εξ. (2.22) και προκύπτει η ακτινική εξίσωση,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} rR(r) + \frac{C}{r^2 R(r)} \right] + V(r) R(r) = ER(r). \quad (2.24)$$

Η γωνιακή κυματική εξίσωση (2.23) είναι της ίδιας μορφής με αυτή του σωματιδίου πάνω σε σφαίρα και πρέπει να έχει τις ίδιες οριακές συνθήκες

$$Y(\theta, \varphi) = Y(\theta \pm 2n\pi, \varphi \pm 2m\pi), \quad (2.25)$$

όπου n, m είναι ακέραιοι. Οι λύσεις της γωνιακής εξισώσεως είναι οι σφαιρικές αρμονικές του Πίν. 11.2 (βλ. Παρ. 1.5). Η σταθερά C περιορίζεται στις τιμές $-l(l+1)$, όπου l είναι ένας ακέραιος

$$\Lambda^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = -l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.26)$$

Για κάθε τιμή του l υπάρχουν $2l+1$ ανεξάρτητες λύσεις για την εξίσωση που χαρακτηρίζεται από τον κβαντικό αριθμό m_l , που είναι η δύναμη στην οποία υψώνεται το $e^{i\varphi}$ στην σφαιρική αρμονική.

Κάνοντας την αντικατάσταση $C = l(l+1)$ στην Εξ. (2.24) και ορίζοντας μια νέα συνάρτηση $P(r) = r[R(r)]$, προκύπτει η ακτινική εξίσωση στην μορφή

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{\text{eff}} \right] P(r) = EP(r) \quad (2.27)$$

$$V_{\text{eff}} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + l(l+1) \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}. \quad (2.28)$$

V_{eff} είναι το ενεργό δυναμικό στην μονοδιάστατη εξίσωση και εξαρτάται από το l : πρόκειται για το πραγματικό δυναμικό με προσθήκη ενός όρου για την φυγοκεντρική ενέργεια (βλ. Σχ. 2.11). Η Εξ. (2.27) είναι στην κανονική μορφή, αλλά πρέπει να λυθεί λαμβάνοντας υπόψιν τις οριακές συνθήκες ότι $R(r) \rightarrow 0$ καθώς $r \rightarrow \infty$. Οι λύσεις βρίσκονται στον Πίν. 2.1 και οι αντίστοιχες ενεργειακές στάθμες δίνονται από την σχέση

$$E = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}, \quad (2.29)$$

όπου το n περιορίζεται λόγω των οριακών συνθηκών στις τιμές 1, 2, 3...

2.6 Πληθυσμιακοί παράγοντες

Η εμφάνιση οποιουδήποτε ατομικού φάσματος καθορίζεται όχι μόνο από τις ενεργειακές στάθμες, αλλά και από παράγοντες πληθυσμών και κανόνες επιλογής. Μια απορρόφηση ή εκπομπή ακτινοβολίας που εμπλέκει ένα άλμα από την αρχική ενεργειακή στάθμη i προς μια τελική στάθμη f συμβαίνει μόνο αν υπάρχει επαρκής αριθμός ατόμων μέσα στο δείγμα στην κατάσταση i . Σε μερικές περιπτώσεις, για παράδειγμα σε αέριο ήλιο στην θερμοκρασία δωματίου, δεν συμβαίνει εκπομπή ακτινοβολίας και μόνο απορρόφηση από την χαμηλότερη στάθμη

σε μια υψηλότερη είναι δυνατή. Σε ένα δείγμα αερίου σε θερμική ισορροπία το κλάσμα των ατόμων στην στάθμη i , n_i/N , με ενέργεια E_i δίνεται από την έκφραση Boltzmann,

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i \exp(-E_i/kT)}{\sum_j g_j \exp(-E_j/kT)}, \quad (2.30)$$

όπου g_i είναι ο εκφυλισμός της στάθμης i , N είναι το σύνολο των ατόμων και k είναι η σταθερά Boltzmann. Για ένα δείγμα σε ισορροπία σε θερμοκρασία 300 K το κλάσμα των ατόμων στην δεύτερη ενεργειακή κατάσταση του ηλίου, του οποίου η ενέργεια είναι 3.2×10^{-18} J πάνω από την θεμελιώδη κατάσταση υπολογίζεται σε $\sim 10^{-348}$, δικαιολογώντας τον παραπάνω ισχυρισμό. Το φάσμα του ατόμου του υδρογόνου συνήθως καταγράφεται σε σωλήνα εκκενώσεως όπου η ενεργός θερμοκρασία είναι πολλές χιλιάδες kelvin. Τα άτομα βρίσκονται σε ευρεία περιοχή ενεργειακών σταθμών και η εκπομπή μπορεί να παρατηρηθεί από οποιαδήποτε στάθμη.

Η ποσότητα του φωτός που εκπέμπεται ή απορροφάται από ένα άτομο μπορεί γενικά να συνδυαστεί ποσοτικά με τον πληθυσμό της αρχικής καταστάσεως της μεταπτώσεως – όσο μεγαλύτερος ο πληθυσμός, τόσο μεγαλύτερη η ένταση του φωτός που εκπέμπεται ή απορροφάται. Για την απορρόφηση αυτό εκφράζεται από τον νόμο Beer-Lambert,

$$I = I_0 \exp(-acl), \quad (2.31)$$

όπου I είναι η ένταση που περνά μέσα από το δείγμα, I_0 είναι η προσπίπτουσα ένταση, l είναι το μήκος του δείγματος και c η συγκέντρωση των σωματιδίων που απορροφούν. Το a ονομάζεται συντελεστής απορροφήσεως και είναι μέτρο της πιθανότητας να συμβεί η μετάπτωση (βλ. Παρ. 2.8). Αν $acl \ll 1$ τότε $I \sim I_0(1 - acl)$ ή

$$(I_0 - I) \sim aclI_0. \quad (2.32)$$

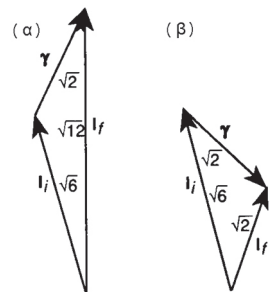
Η ένταση του φωτός που απορροφάται, $I_0 - I$, είναι ανάλογη της συγκεντρώσεως των σωματιδίων που απορροφούν.

2.7 Κανόνες επιλογής

Δεν είναι δυνατές όλες οι μεταπτώσεις σε ένα άτομο ακόμη κι αν είναι επαρκής ο παράγοντας πληθυσμού· οι κανόνες επιλογής είναι μια δήλωση για το πώς μπορούν να αλλάξουν οι κβαντικοί αριθμοί. Για το άτομο του υδρογόνου αυτοί γράφονται ως εξής:

$$\begin{aligned} \Delta n & \text{ χωρίς περιορισμούς,} \\ \Delta l & = \pm 1 \text{ μόνο,} \\ \Delta m_l & = 0, \pm 1. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Ο κανόνας επιλογής $\Delta l = \pm 1$ είναι ο πιο σημαντικός εδώ και οφείλεται σε δύο παράγοντες: διατήρηση στροφορμής και διατήρηση συμμετρίας. Η λεπτομερής εξήγηση είναι πέρα από τις επιδιώξεις αυτού του βιβλίου, αλλά είναι αντιληπτό γιατί το Δl δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερο από 1 αν λάβουμε υπόψη μας ότι ένα φωτόνιο έχει μία μονάδα στροφορμής και ότι η στροφορμή πρέπει να διατηρείται. Έτσι, αν προσθέσουμε την στροφορμή του φωτονίου γ στην



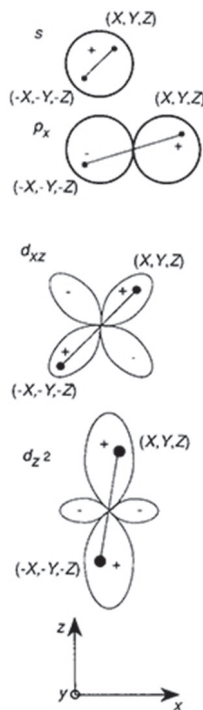
Σχ. 2.12 Διατήρηση της στροφορμής κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου. Το άθροισμα των διανυσμάτων στροφορμής του φωτονίου και της αρχικής στροφορμής l_i δίνει συνισταμένη l_f με μέτρο $[l(l+1)]^{1/2} \hbar$ όπου l ακεραίος. Σημειώνονται η μέγιστη (α) και η ελάχιστη (β) συνισταμένη για $l_i = 2$ με μήκη σε μονάδες \hbar .

αρχική στροφορμή του ατόμου I_i , η τελική στροφορμή του ατόμου I_f δεν μπορεί να αυξηθεί περισσότερο από μια μονάδα.

Ακριβέστερα θα έπρεπε να εξετάσουμε την στροφορμή ως *διανυσματικό μέγεθος*: αυτό το διανυσματικό άθροισμα πρέπει να διατηρηθεί

$$I_i + \gamma = I_f \quad (2.34)$$

Το διάνυσμα I_i έχει μέτρο $[l(l+1)]^{1/2} \hbar$ και πρέπει να προστεθεί με την στροφορμή του φωτονίου γ της οποίας το μέτρο είναι $\sqrt{2} \hbar$ (ισοδύναμο με τον κβαντικό αριθμό στροφορμής ίσο με 1) για να δώσει μέτρο τελικής στροφορμής $[l'(l'+1)]^{1/2} \hbar$ όπου το l' πρέπει να είναι ακέραιος. Αποδεικνύεται εύκολα ότι ο μέγιστος κβαντικός αριθμός είναι $l' = l + 1$ και ο ελάχιστος είναι $l' = l - 1$. Η διανυσματική πρόσθεση φαίνεται στο Σχ. 2.12.



Σχ. 2.13 Τα τροχιακά s και d είναι συμμετρικά ως προς την αναστροφή των συντεταγμένων ως προς την αρχή των αξόνων, ενώ τα τροχιακά p είναι αντισυμμετρικά.

Περιορισμοί συμμετρίας

Η διατήρηση της στροφορμής δεν αποκλείει την διεργασία $\Delta l = 0$, αλλά αυτή αποκλείεται από κανόνα διατήρησης *συμμετρίας*. Οι γωνιακές κυματοσυναρτήσεις για μερικά από τα τροχιακά s, p και d φαίνονται στο Σχ. 2.13. Φαίνεται καθαρά ότι η κυματοσυνάρτηση s έχει σφαιρική συμμετρία και επομένως είναι *άρτια* συνάρτηση ως προς την αναστροφή των συντεταγμένων x, y, z: δηλ. η τιμή της κυματοσυναρτήσεως στο (X, Y, Z) είναι ίδια όπως στο (-X, -Y, -Z). Η κυματοσυνάρτηση p είναι *περιττή* συνάρτηση (αντισυμμετρική) ως προς την αναστροφή των συντεταγμένων, δηλ. αν πάρουμε την τιμή σε ένα οποιοδήποτε σημείο του χώρου και την συγκρίνουμε με την τιμή σε σημείο αντιδιαμετρικό ως προς την αρχή των αξόνων, η κυματοσυνάρτηση θα έχει το ίδιο μέγεθος, αλλά αντίθετο πρόσημο. Η κυματοσυνάρτηση d είναι *πάλι* συμμετρική (άρτια) ως προς την αναστροφή, διότι η τιμή της στα αντιδιαμετρικά σημεία έχει πάντα το ίδιο ορόσημο.

Το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο παριστάνεται με μια *περιττή* συνάρτηση στην Εξ. (1.3) (αντισυμμετρική ως προς την αναστροφή). Συνεπώς επιβάλλει αλλαγή στην συμμετρία αναστροφής στην ατομική κυματοσυνάρτηση όταν απορροφάται ή εκπέμπεται ένα φωτόνιο. (Αυτό θα φανεί ποσοτικά στην επόμενη παράγραφο.) Επομένως μια μετάπτωση με $\Delta l = \pm 1$ όπως η $s \rightarrow p$ ή $p \rightarrow d$ είναι επιτρεπτή, αλλά η $s \rightarrow d$ ή $s \rightarrow s$ δεν αλλάζουν από συμμετρική σε αντισυμμετρική και έτσι είναι απαγορευμένες. Συνοψίζοντας, η μεταβολή το l πρέπει να είναι περιττή.

2.8 Κβαντομηχανική διατύπωση των κανόνων επιλογής

Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε χρονικώς εξαρτημένη κβαντική μηχανική για να υπολογίσουμε τον ρυθμό με τον οποίο εκτελεί μετάπτωση ένα άτομο σε στάθμη i με κυματοσυνάρτηση Ψ_i προς την στάθμη f με κυματοσυνάρτηση Ψ_f , όταν βρίσκεται σε ένα ημιτονοειδώς μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο (δηλ. ένα επίπεδο ηλεκτρομαγνητικό κύμα). Το αποτέλεσμα είναι

$$W_{if} = B_{if} I(\nu) c \quad B_{if} = \frac{1}{6\epsilon_0 \hbar^2} \left| \int \Psi_i^* \hat{\mu} \Psi_f d\tau \right|^2 \quad (2.35)$$

Το B_{if} ονομάζεται συντελεστής Einstein για απορρόφηση, $\int \Psi_i^* \hat{\mu} \Psi_f d\tau$ είναι η ροπή μεταπτώσεως και $\hat{\mu}$ είναι ο τελεστής διπολικής ροπής $-e\hat{r}$. W_{if} είναι ο ρυθμός μεταβολής της πιθανότητας να βρίσκεται το άτομο στην κατάσταση f . Οι κανόνες επιλογής που αναφέρθηκαν στην Παρ. 2.7 δηλώνουν κάτω από ποιες συνθήκες είναι μηδέν ή όχι το ολοκλήρωμα της διπολικής ροπής μεταπτώσεως. Μια απαγορευμένη μετάπτωση είναι αυτή της οποίας το ολοκλήρωμα είναι μηδέν. Έτσι οι περιορισμοί συμμετρίας στην μετάπτωση μπορούν να εννοηθούν πιο εύκολα αν γίνει κατανοητό ότι το ολοκλήρωμα σε όλο τον χώρο μιας αντισυμμετρικής (περιττής) συναρτήσεως πρέπει να είναι μηδέν. Επομένως το γινόμενο $\Psi_i^* \hat{\mu} \Psi_f$ πρέπει να είναι συνολικά μια άρτια συνάρτηση για να είναι δυνατή η μετάπτωση. Η διπολική ροπή είναι περιττή συνάρτηση και βάσει των κανόνων πολλαπλασιασμού των συναρτήσεων

$$\begin{aligned} \text{περιττή} \times \text{περιττή} &= \text{άρτια} \\ \text{άρτια} \times \text{άρτια} &= \text{άρτια} \\ \text{περιττή} \times \text{άρτια} &= \text{περιττή}, \end{aligned} \tag{2.36}$$

είναι σαφές ότι οι επιτρεπτές μεταπτώσεις θα έχουν είτε την Ψ_i είτε την Ψ_f ως περιττή συνάρτηση, αλλά όχι και τις δύο.

Ο περιορισμός της στροφορμής που περιορίζει την μέγιστη μεταβολή του l σε 1 δεν αποδεικνύεται τόσο εύκολα. Κατ' αρχήν η ρητή αντικατάσταση των γωνιακών μερών της κυματοσυναρτήσεως στην Εξ. (2.35) θα έδειχνε ότι το ολοκλήρωμα είναι πάντα μηδέν όταν $\Delta l \geq 2$, οπότε ο κανόνας επιλογής γίνεται $\Delta l = \pm 1$.

Οι κανόνες επιλογής μας λένε αν μια μετάπτωση μπορεί να συμβεί ή όχι, αλλά δεν μας παρέχουν πληροφορίες για το πόσο πιθανή είναι η μετάπτωση· αυτή η πληροφορία περιέχεται στην έκφραση του ρυθμού μεταπτώσεως (2.35). Είναι χρήσιμο να υπάρχει μια σύνδεση μεταξύ πειραματικά προσδιοριζόμενης εντάσεως του φωτός που απορροφάται, $I_0 - I$, με την έκφραση του ρυθμού (2.35). Ο συντελεστής απορροφήσεως $a(\nu)$ είναι το πειραματικό μέτρο της πιθανότητας μεταπτώσεως και ορίζεται ως συντελεστής αναλογίας στην εξίσωση που δίνει την μεταβολή της εντάσεως του φωτός, dI που περνά μέσα από ένα δείγμα συγκεντρώσεως c και οπτικής διαδρομής dx

$$dI = -Iacdx. \tag{2.37}$$

Ολοκληρώνοντας αυτή την εξίσωση μεταξύ $x = 0$ και l προκύπτει ο νόμος των Beer – Lambert (σε ελάχιστα διαφορετική μορφή από αυτήν της Εξ. 2.31),

$$\ln \frac{I}{I_0} = -acl \tag{2.38}$$

όπου I_0 και I είναι οι εντάσεις στα $x = 0$ και $x = l$ αντίστοιχα. Όπως συζητείται αλλού, οι γραμμές απορροφήσεως έχουν πάντα πεπερασμένο εύρος και η πιθανότητα μεταπτώσεως εξαπλώνεται σε αυτή την περιοχή. Η ολοκληρωμένη πιθανότητα απορροφήσεως A δίνεται από την σχέση

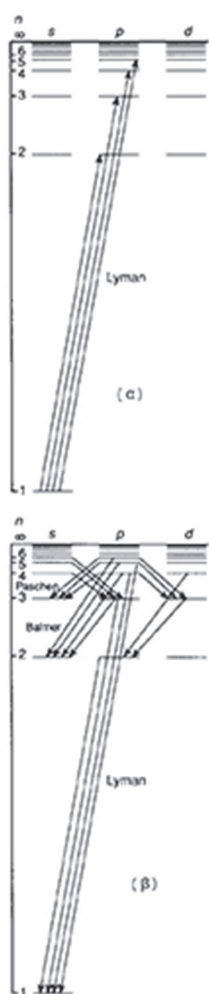
$$A = \int \alpha(\nu) d\nu, \tag{2.39}$$

όπου το ολοκλήρωμα υπολογίζεται στην περιοχή συχνοτήτων της γραμμής. Το A συνδέεται με τον θεωρητικό συντελεστή Einstein για απορρόφηση B_{if} με την

$$A = \frac{h\nu N_A B_{if}}{c}. \tag{2.40}$$

Το N_A είναι ο αριθμός Avogadro και ν είναι η συχνότητα της μεταπτώσεως στο κέντρο της γραμμής.

2.9 Το φάσμα του ατόμου του υδρογόνου



Σχ. 2.14 Το διάγραμμα Grottrian δείχνει μερικές από τις επιτρεπτές μεταπτώσεις σε (α) απορρόφηση και (β) εκπομπή.

Στο Σχ. 2.14α απεικονίζονται οι επιτρεπτές μεταπτώσεις απορροφήσεως που εμπλέκουν την θεμελιώδη κατάσταση $1s$ του ατόμου του υδρογόνου σε *διάγραμμα Grottrian*. Επιτρέπονται μόνο μεταπτώσεις προς τις στάθμες np από τον κανόνα επιλογής $\Delta l = \pm 1$. Το ενεργειακό χάσμα μεταξύ $n = 1$ και $n = 2$ είναι πολύ μεγαλύτερο από οποιοδήποτε άλλο ενεργειακό χάσμα· συνεπώς, οι μεταπτώσεις από και προς την θεμελιώδη κατάσταση έχουν πολύ μεγαλύτερα ενεργειακά άλματα από οποιαδήποτε άλλη μετάπτωση. Το φως που εκπέμπεται ή απορροφάται παρατηρείται στο άνω υπεριώδες και αυτό το τμήμα του φάσματος του υδρογόνου ονομάζεται σειρά Lyman. Παρόλο που υπάρχει πληθυσμός σε πολλές διαφορετικές ενεργειακές στάθμες στην εκκένωση του υδρογόνου, η τεράστια πλειονότητα των ατόμων βρίσκεται στην θεμελιώδη κατάσταση· ακόμη και σε θερμοκρασία 10000 K ο πληθυσμός Boltzmann της στάθμης $n = 2$ είναι μικρότερος από της θεμελιώδους καταστάσεως κατά παράγοντα 6×10^{-6} . επομένως μόνο η σειρά Lyman παρατηρείται στην απορρόφηση. Όμως απορρόφηση από στάθμες με $n = 2$ έχουν παρατηρηθεί σε φως που εκπέμπεται από άστρα όπου η θερμοκρασία είναι πολύ μεγάλη.

Οι μεταπτώσεις με τις στάθμες του $n = 2$ ως την κάτω κατάσταση είναι γνωστές με το όνομα σειρά Balmer και παρατηρούνται στο ορατό σε φάσμα εκπομπής, όπως φαίνεται στο Σχ. 2.14β. Σύμφωνα με τους κανόνες επιλογής αυτές μπορεί να είναι οι $np \rightarrow 2s$, $nd \rightarrow 2p$ ή $ns \rightarrow 2p$. Δοθέντος ότι στάθμες με συγκεκριμένο n αλλά διαφορετικό l είναι εκφυλισμένες στην τρέχουσα προσέγγιση, οι τρεις τύποι μεταπτώσεως επικαλύπτονται (βλ. Σχ. 2.3).

Οι ενέργειες μεταπτώσεως δίνονται απλώς από τις διαφορές μεταξύ των σταθμών διαφορετικού n

$$\Delta E = E_i - E_f = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = -Rhc \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right). \quad (2.41)$$

με το $n_f = 2$ για την τελική κατάσταση στην σειρά Balmer.

Ενέργεια ιοντισμού

Η ενέργεια ιοντισμού του ατόμου του υδρογόνου είναι εξ ορισμού η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από το άτομο στην θεμελιώδη του κατάσταση σε άπειρη απόσταση από τον πυρήνα. Αυτό είναι απλώς το αντίθετο της ενέργειας ηλεκτρονίου στο $1s$

$$\text{Ενέργεια ιοντισμού} = + \frac{Rhc}{n^2} = Rhc \text{ για } n = 1. \quad (2.42)$$

Αντιστοιχεί στην ενέργεια μεταπτώσεως που απαιτείται για να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο σε κατάσταση με άπειρο κύριο κβαντικό αριθμό. Κοιτώντας το Σχ. 2.3 μπορεί να δει κανείς ότι οι παρατηρούμενες συχνότητες μεταπτώσεως στην σειρά Lyman πλησιάζουν όλο και πιο πολύ καθώς αυξάνεται το n_i . Κατ' αρχήν η ενέργεια ιοντισμού μπορεί να προσδιοριστεί από το όριο της σειράς όπου οι

γραμμές ενώνονται σε ένα συνεχές φάσμα. Πάνω από το όριο ιοντισμού το ηλεκτρόνιο είναι ελεύθερο και η ενέργειά του δεν είναι κβαντισμένη, συνεπώς υπάρχει μια συνεχής πιθανότητα απορροφήσεως. Στην πράξη μπορεί να μην είναι εύκολο να προσδιοριστεί η σύγκλιση με ακρίβεια και μια πιο ακριβής μέθοδος είναι να σχεδιάσει κανείς τις ενέργειες μεταπτώσεως συναρτήσει $1/n_i^2$. Το n_f είναι σταθερό για μια συγκεκριμένη σειρά και έτσι προκύπτει μια ευθεία γραμμή με κλίση $-Rhc$. Η τετμημένη επί την αρχή εμφανίζεται στο $1/n_i^2 = 0$ και αυτό ισούται με Rhc/n_f^2 από το οποίο υπολογίζεται η ενέργεια ιοντισμού. Η πορεία φαίνεται παραστατικά στο Σχ. 2.15.

Υδρογονοειδή άτομα

Οι στάθμες ενέργειας που βρίσκονται από την εξίσωση Schrödinger για ισοηλεκτρονιακά ιόντα He^+ , Li^{2+} ... δίνονται από την ίδια έκφραση όπως για το άτομο του υδρογόνου, αλλά με ένα πρόσθετο παράγοντα Z^2

$$E = \frac{-Z^2 Rhc}{n^2} \tag{2.43}$$

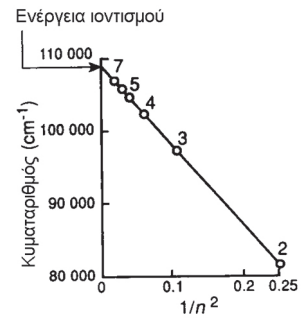
Ο παράγοντας αυτός προκύπτει από την συμμετοχή του ατομικού αριθμού Z στο τμήμα της εξίσωσης Schrödinger με την δυναμική ενέργεια (Εξ. 2.8). Έτσι τα ενεργειακά διαστήματα στο ήλιο ($1+$) είναι τετραπλάσια από του ατόμου του υδρογόνου, του λιθίου ($2+$) είναι εννεαπλάσια κ.ο.κ. και έτσι οι συχνότητες των παρατηρούμενων μεταπτώσεων διαφέρουν κατά τον ίδιο παράγοντα. Πάντως η σχέση δεν είναι ακριβής διότι η σταθερά Rydberg διαφέρει ελαφρά για τα διάφορα ιόντα μέσω της εξάρτησής της από την ανηγμένη μάζα ηλεκτρονίου-ιόντος (Εξ. 2.2 και 2.3). Οι τιμές του R για τα διάφορα ιόντα βρίσκονται στον Πίν. 2.2. Μια ενδιαφέρουσα συνέπεια της εξαρτήσεως των ενεργειών από το Z^2 είναι ότι οι συχνότητες των μεταπτώσεων για τις μεταπτώσεις του ατόμου του υδρογόνου $1 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 3$, $1 \rightarrow 4$ είναι σχεδόν εκφυλισμένες με τις μεταπτώσεις $2 \rightarrow 4$, $2 \rightarrow 6$, $2 \rightarrow 8$ του He^+ .

2.10 Σύζευξη τροχιάς και σπιν

Αν και η παραπάνω περιγραφή είναι επαρκής για να περιγράψει τα βασικά χαρακτηριστικά του φάσματος του ατόμου του υδρογόνου, αποτυγχάνει να ερμηνεύσει τις μικρές διασχίσεις στις γραμμές που παρατηρούνται με φασματοφωτόμετρα υψηλής διακριτικής ικανότητας. Για παράδειγμα, το Σχ. 2.16 δείχνει ότι η γραμμή εκπομπής από $n = 3$ σε $n = 2$ πραγματικά εμφανίζεται σαν επτά κοντινές γραμμές μοιρασμένες σε δύο ομάδες. Το πιο σημαντικό φαινόμενο που προκαλεί αυτές τις αποκλίσεις από τις προβλέψεις της εξίσωσης του Schrödinger είναι η *σύζευξη τροχιάς και σπιν*. Για να γίνει κατανοητό το φαινόμενο είναι απαραίτητη μια συζήτηση για το σπιν.

Κβαντικοί αριθμοί για σπιν ενός ηλεκτρονίου

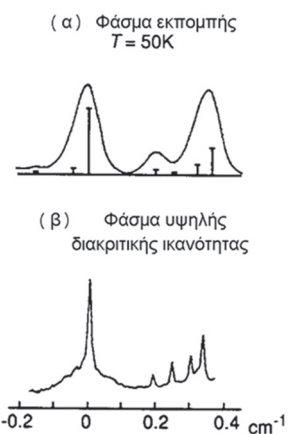
Τα ηλεκτρόνια και πολλά άλλα είδη στοιχειωδών σωματιδίων μπορούν να θεωρηθούν ότι διαθέτουν εγγενή στροφορμή· το φορτισμένο σωματίδιο περιστρέφεται γύρω από τον άξονά του και η ιδιότητα αυτή ονομάζεται *σπιν* (*αυτοστροφή*). Το μέγεθος της στροφορμής του σπιν ενός ηλεκτρονίου, που συμβολίζεται με το διάνυσμα s , είναι πάντα Rhc/n_f^2 και γι' αυτό κατ' αναλογία προς την περιγραφή



Σχ. 2.15 Γραφική επεξεργασία για τον προσδιορισμό του δυναμικού ιοντισμού του ατόμου του υδρογόνου από τους κυματαριθμούς των γραμμών της σειράς Lyman. Οι κυματαριθμοί σχεδιάζονται συναρτήσει $1/n^2$ όπου n είναι ο κβαντικός αριθμός της πάνω καταστάσεως. Η τεταγμένη επί την αρχή δίνει την ενέργεια ιοντισμού.

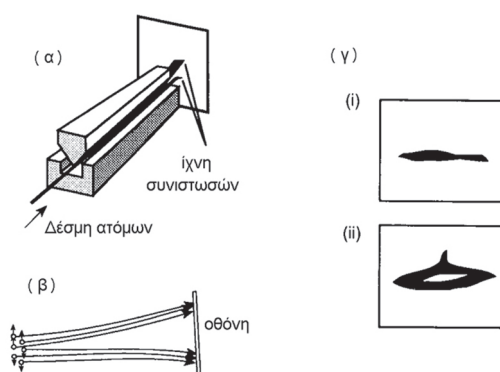
Πίνακας 2.2 Σταθερές Rydberg για υδρογονοειδή άτομα

Ατομο	R (cm ⁻¹)
H	109677.8
He ⁺	109722.3
Li ²⁺	109728.7
Be ³⁺	109730.6



Σχ. 2.16 (α) Φάσμα εκπομπής που δείχνει κάποια δομή για την γραμμή $n = 3 \rightarrow 2$ του υδρογόνου σε θερμοκρασία 70 K· η χαμηλή θερμοκρασία βοηθάει να μειωθεί η διεύρυνση Doppler των γραμμών. Οι θέσεις των πέντε συστασών της λεπτής υφής σημειώνονται με ράβδους. (β) Φάσμα κορεσμού με λέιζερ υψηλής διακριτικής ικανότητας που δείχνει την πλήρη ανάλυση της λεπτής υφής. Η ισχυρή γραμμή $P_{3/2} - D_{5/2}$ βρίσκεται στα $15\,233.070\,2\text{ cm}^{-1}$ και η οριζόντια κλίμακα είναι σε σχέση με αυτόν τον κυματαριθμό.

Σχ. 2.17 (α) Σχηματικό διάγραμμα του πειράματος Stern-Gerlach (β) Οι τροχιές ατόμων αργύρου είναι μοιρασμένες σε δύο ομάδες που αντιστοιχούν στις καταστάσεις σπιν $m_s = +\frac{1}{2}$ και $m_s = -\frac{1}{2}$ (γ) Το σχήμα που παρατηρήθηκε στην οθόνη (i) χωρίς μαγνητικό πεδίο (ii) με μαγνητικό πεδίο.



της τροχιακής στροφορμής ορίζουμε τον *κβαντικό αριθμό του σπιν* $s = \frac{1}{2}$ έτσι ώστε το $|s|$ να δίνεται από την

$$|s| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar. \quad (2.44)$$

Το s είναι ένας αρκετά ασυνήθιστος κβαντικός αριθμός καθώς μπορεί να πάρει μόνο μια τιμή. Όπως η τροχιακή στροφορμή έχει κβαντισμένες συνιστώσες στον άξονα z , έτσι και η προβολή του σπιν s_z περιορίζεται στις τιμές

$$s_z = \pm \frac{\hbar}{2}. \quad (2.45)$$

και ο κβαντικός αριθμός m_s ορίζεται να έχει τιμές $\pm \frac{1}{2}$ έτσι ώστε $s_z = m_s \hbar$.

Η ιδιότητα του σπιν του ηλεκτρονίου προτάθηκε για πρώτη φορά από τους Uhlenbeck και Goudsmid το 1925 και επιβεβαιώθηκε από το περίφημο πείραμα Stern-Gerlach. Το πείραμα συνίστατο από μια δέσμη ατόμων αργύρου που περνούσαν μέσα από ένα μη ομογενές μαγνητικό πεδίο όπως φαίνεται στο Σχ. 2.17, και διαπιστώθηκε ότι τα άτομα του αργύρου ακολουθούσαν δύο διακριτές πορείες μέσα στο πεδίο. Αυτή η συμπεριφορά αποδόθηκε στο εξωτερικό ηλεκτρόνιο του ατόμου το οποίο είχε κβαντικούς αριθμούς σπιν $m_s = \pm \frac{1}{2}$, αλλά όχι τροχιακή στροφορμή $l = 0$. Το σπιν του φορτισμένου σωματιδίου του προσδίδει μαγνητική ροπή και έτσι η αλληλεπίδραση με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εξαρτάται από τον προσανατολισμό του (βλ. Παρ. 5.4). Οι δύο καταστάσεις σπιν του ατόμου δέχονται διαφορετικές δυνάμεις μέσα στο μη ομογενές πεδίο και τα άτομα καταλήγουν να διαχωριστούν στον χώρο. Η παρατήρηση ότι υπήρχαν μόνο δύο ομάδες ατόμων έπεισε τους πειραματιστές ότι είχαν στροφορμή με αντίστοιχο κβαντικό αριθμό $\frac{1}{2}$. Κατ' αρχήν το πείραμα μπορούσε να είχε πραγματοποιηθεί με άτομα υδρογόνου, αλλά εκείνη την εποχή δεν υπήρχε τεχνολογία για την παραγωγή δεσμών ατόμων υδρογόνου.

Θεωρητικά, η εξίσωση Schrödinger δεν προβλέπει την ύπαρξη σπιν ηλεκτρονίου. Όμως το 1928 ο Dirac απέδειξε ότι αν οι ιδέες της κβαντικής μηχανικής επεκτείνονταν για να είναι πλήρως συμβατές με την θεωρία του Einstein για την ειδική σχετικότητα, τότε πρέπει να γραφτεί μια νέα εξίσωση, που αργότερα ονομάστηκε εξίσωση Dirac, για να αντικαταστήσει την εξίσωση Schrödinger, που περιέχει μια τέταρτη συντεταγμένη, τον χρόνο. Ένας τέταρτος κβαντικός αριθμός γίνεται τότε απαραίτητος για να χαρακτηριστούν οι τετραδιάστατες κυματοσυναρτήσεις και αυτός ταυτοποιείται ως ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του σπιν m_s . Στην πραγματικότητα δεν υπάρχει απόδειξη ότι το ηλεκτρόνιο έχει όντως σπιν με την κλασική έννοια, αν και σίγουρα έχει μαγνητική ροπή· η εξί-

σωση Dirac δεν προβλέπει το σπιν καθαυτό. Παρόλα αυτά, εμείς θα συνεχίσουμε να χρησιμοποιούμε την ιδέα μιας εγγενούς στροφορμής, χάρη στις χρήσιμες μαθηματικές και απεικονιστικές εξελίξεις που προκύπτουν από αυτήν.

Σύζευξη τροχιάς και σπιν

Όπως προαναφέρθηκε το εγγενές σπιν ενός ηλεκτρονίου κάνει το σωματίδιο να συμπεριφέρεται σαν ένας μικρός ευθύγραμμος μαγνήτης με μαγνητική ροπή \mathbf{m}_s που δίνεται από την σχέση

$$\mathbf{m}_s = g_s \gamma_e s \quad \gamma_e = -\frac{e}{2m_e} \tag{2.46}$$

Το g_e είναι ο ηλεκτρονιακός παράγοντας g (μια σταθερά) η οποία έχει μετρηθεί με ακρίβεια και ισούται με 2.002319314, ενώ γ_e είναι ο γυρομαγνητικός λόγος. Η τροχιακή στροφορμή ενός ηλεκτρονίου με $l > 0$ οδηγεί σε μια δεύτερη πηγή μαγνητισμού. Το φορτισμένο σωματίδιο που κυκλοφορεί είναι ένα ηλεκτρικό ρεύμα και παράγει στο κέντρο της τροχιάς μια μαγνητική ροπή \mathbf{m} που δίνεται από:

$$\mathbf{m} = \gamma_e \mathbf{l} \tag{2.47}$$

Όπως δυο ευθύγραμμοι μαγνήτες απωθούνται ή έλκονται ανάλογα με τον σχετικό προσανατολισμό τους, έτσι και η τροχιακή στροφορμή και η στροφορμή του σπιν μπορούν να συνδυαστούν σε ελκτικό ή απωστικό προσανατολισμό, ο οποίος είναι ενεργειακά προτιμότερος ή μη αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο Σχ. 2.18.

Κλασικώς η ενέργεια αλληλεπιδράσεως ε μεταξύ δύο μαγνητικών διπόλων \mathbf{m}_1 και \mathbf{m}_2 που χωρίζονται από διάνυσμα \mathbf{r} (βλ. Σχ. 2.19) έχει την μορφή:

$$\varepsilon = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2 - 3\mathbf{m}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{m}_2] \tag{2.48}$$

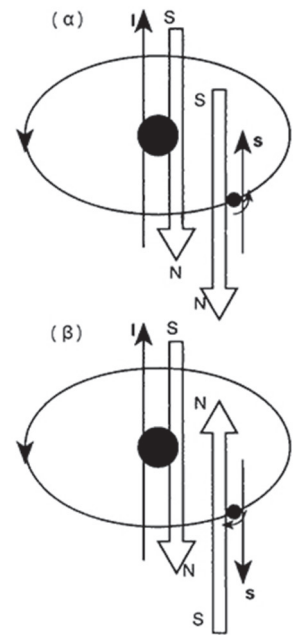
όπου $\hat{\mathbf{r}}$ είναι το μοναδιαίο διάνυσμα στην διεύθυνση του \mathbf{r} . Η ενέργεια εξαρτάται ισχυρά από την απόσταση και τον σχετικό προσανατολισμό των διπόλων. Έχουμε δει, όμως, ότι στην κβαντική μηχανική οι ενέργειες δεν συνεχείς, αλλά κβαντισμένες. Δεν θα πρέπει να προξενεί έκπληξη ότι το σπιν και η τροχιακή στροφορμή δεν μπορούν να κατέχουν οποιοδήποτε σχετικό προσανατολισμό, αλλά μόνο συγκεκριμένους προσανατολισμούς και επομένως μόνο συγκεκριμένες επιτρεπτές ενέργειες αλληλεπιδράσεως.

Είναι λοιπόν διευκόλυνση να ορίσουμε ένα διάνυσμα ολικής στροφορμής \mathbf{j} ως το άθροισμα των διανυσμάτων \mathbf{l} και \mathbf{s}

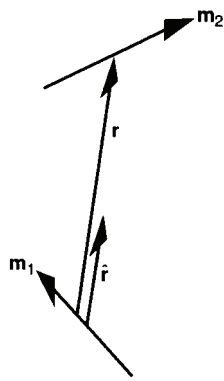
$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s} \tag{2.49}$$

Κβαντομηχανικά το διάνυσμα \mathbf{j} συμπεριφέρεται κατά τρόπο παραπλήσιο του \mathbf{l} . Ειδικότερα οι τελεστές που παριστάνουν το j^2 και j_z έχουν τις ίδιες ιδιότητες μεταθέσεως (βλ. Παρ. 1.5) όπως αυτοί που παριστάνουν τα l^2 και l_z . Το μέτρο του \mathbf{j} περιορίζεται στις τιμές $[j(j+1)]^{1/2} \hbar$ όπου j είναι ο κβαντικός αριθμός της ολικής στροφορμής, ανάλογος του l . Το j περιορίζεται στις τιμές που είναι ημι-ακέραιοι για το άτομο του υδρογόνου ως εξής:

$$j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s| \tag{2.50}$$



Σχ. 2.18 (α) Το διάνυσμα της τροχιακής στροφορμής \mathbf{l} και στροφορμής σπιν \mathbf{s} είναι παράλληλα, οπότε οι δύο μαγνητικές ροπές είναι επίσης παράλληλες (προς διαφορετική κατεύθυνση) και απωθούνται δημιουργώντας κατάσταση υψηλής ενέργειας. (β) Οι μαγνητικές ροπές είναι αντιπαράλληλες και υπάρχει μια ελκτική αλληλεπίδραση χαμηλής ενέργειας. Ο βόρειος και ο νότιος πόλος δείχνουν την αναλογία με δύο απλούς ευθύγραμμους μαγνήτες.



Σχ. 2.19 Δύο διανύσματα μαγνητικής διπολικής ροπής \mathbf{m}_1 και \mathbf{m}_2 που απέχουν κατά διάνυσμα \mathbf{r} . $\hat{\mathbf{r}}$ είναι το μοναδιαίο διάνυσμα στην διεύθυνση του \mathbf{r} .

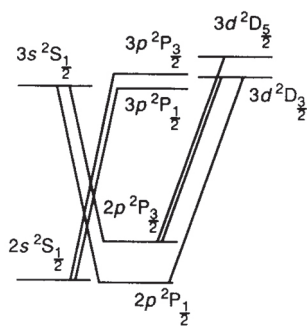
Με $s = \frac{1}{2}$ υπάρχουν μόνο δύο πιθανές τιμές, συγκεκριμένα $j = l \pm \frac{1}{2}$, οι οποίες παριστάνουν τους δύο διαφορετικούς προσανατολισμούς της στροφορμής σπιν και της τροχιακής στροφορμής. Αυτοί οι δύο προσανατολισμοί (σχεδόν όπως φαίνονται στο Σχ. 2.18α και β αντίστοιχα) παριστάνουν τις δύο μαγνητικές ροπές καθώς προσανατολίζονται παράλληλα και αντιπαράλληλα και επομένως παριστάνουν δύο διαφορετικές κβαντισμένες ενεργειακές καταστάσεις. Έτσι, ένα ηλεκτρόνιο στο τροχιακό $2p$ του ατόμου του υδρογόνου έχει δύο δυνατές ενεργειακές καταστάσεις με $j = \frac{1}{2}$ και $j = \frac{3}{2}$ με την δεύτερη να έχει μεγαλύτερη ενέργεια. Ένα ηλεκτρόνιο $3d$ μπορεί να έχει $j = \frac{3}{2}$ και $j = \frac{5}{2}$. Ένα ηλεκτρόνιο ns δεν έχει τροχιακή στροφορμή και δεν υπάρχει σύζευξη σπιν και τροχιάς. Η ολική στροφορμή είναι απλώς ίση με την στροφορμή του σπιν, δηλ. $j = \frac{1}{2}$.

Αυτά τα χαρακτηριστικά φαίνονται στο Σχ. 2.20 το οποίο δείχνει τις ενεργειακές στάθμες με $n = 2$ και $n = 3$ για το άτομο του υδρογόνου λαμβάνοντας υπόψη την σύζευξη τροχιάς και σπιν. (Ο συμβολισμός ‘φασματοσκοπικός όρος’ που χρησιμοποιείται για τις ενεργειακές στάθμες εξηγείται στο τέλος της παραγράφου.) Ας σημειωθεί ότι η διάσχιση των ενεργειακών σταθμών (που μελετώνται λεπτομερώς πιο κάτω) είναι διαφορετική για διαφορετικά n και l .

Πρόσθετοι κανόνες επιλογής

Όταν ληφθεί υπόψη η σύζευξη τροχιάς-σπιν, ένας επιπλέον κανόνας επιλογής που ισχύει στα φάσματα εκπομπής και απορροφήσεως στο άτομο του υδρογόνου είναι

$$\Delta j = 0, \pm 1. \quad (2.51)$$



Σχ. 2.20 Η διάσχιση λεπτής υφής για τις στάθμες $n = 2$ και 3 του υδρογόνου (όχι στην ίδια κλίμακα). Σημειώνονται οι επτά μεταπτώσεις του Σχ. 2.16.

Ας δούμε πρώτα την σειρά Lyman, $np \rightarrow 1s$. Και οι δύο μεταπτώσεις $np (j = \frac{3}{2}) \rightarrow ns (j = \frac{1}{2})$ και $np (j = \frac{1}{2}) \rightarrow ns (j = \frac{1}{2})$ είναι επιτρεπτές με τον παραπάνω κανόνα επιλογής και οι παρατηρούμενες γραμμές διασχίζονται σε δύο συνιστώσες που λέγονται *διπλές*. Η ενεργειακή διάσχιση μεταξύ των δύο γραμμών της διπλής είναι ίση με την ενεργειακή διάσχιση της στάθμης np . Για την σειρά Balmer οι επιτρεπτές μεταπτώσεις που φαίνονται στο Σχ. 2.20 είναι οι εξής:

$$np \left(j = \frac{3}{2} \right) \rightarrow 2s \left(j = \frac{1}{2} \right) \quad np \left(j = \frac{1}{2} \right) \rightarrow 2s \left(j = \frac{1}{2} \right)$$

$$ns \left(j = \frac{1}{2} \right) \rightarrow 2p \left(j = \frac{3}{2} \right) \quad ns \left(j = \frac{1}{2} \right) \rightarrow 2p \left(j = \frac{1}{2} \right)$$

$$nd \left(j = \frac{5}{2} \right) \rightarrow 2p \left(j = \frac{3}{2} \right) \quad nd \left(j = \frac{3}{2} \right) \rightarrow 2p \left(j = \frac{3}{2} \right)$$

$$nd \left(j = \frac{3}{2} \right) \rightarrow 2p \left(j = \frac{1}{2} \right). \quad (2.52)$$

Μία μετάπτωση είναι απαγορευμένη, $nd \left(j = \frac{5}{2} \right) \rightarrow 2p \left(j = \frac{1}{2} \right)$, διότι θα απαιτούσε $\Delta j = -2$. Βλέπουμε στο Σχ. 2.16 ότι οι μεταπτώσεις αυτές οδηγούν

στην παρατήρηση επτά γραμμών αντί για μία στο φάσμα. Οι διασχίσεις όλων των σταθμών εκτός από το $2p$ είναι πολύ μικρές και συνεπώς οι γραμμές ομαδοποιούνται σε δύο σύνολα όπως φαίνεται στο Σχ. 2.16· ένα σύνολο τεσσάρων γραμμών εμπλέκει τις κάτω καταστάσεις $\rightarrow 2p (j = \frac{1}{2})$ και $2s (j = \frac{1}{2})$, ενώ η ομάδα των τριών γραμμών είναι μεταπτώσεις προς την στάθμη $2p (j = \frac{3}{2})$.

Φασματοσκοπικοί όροι

Η χρήση του συμβολισμού που ονομάζεται φασματοσκοπικοί όροι διευκολύνει τον χαρακτηρισμό των καταστάσεων όπως φαίνεται στην δεξιά στήλη

$$\begin{array}{ll} 3s \left(j = \frac{1}{2} \right) & 3s \left({}^2S_{\frac{1}{2}} \right) \\ 2p \left(j = \frac{3}{2} \right) & 2p \left({}^2P_{\frac{3}{2}} \right) \\ 3d \left(j = \frac{5}{2} \right) & 3d \left({}^2D_{\frac{5}{2}} \right) \end{array} \quad (2.53)$$

Ο αριστερός εκθέτης 2 είναι η λεγόμενη *πολλαπλότητα σπιν*. Για μονοηλεκτρονιακά άτομα το ηλεκτρόνιο έχει δύο δυνατές καταστάσεις σπιν, $m_s = \frac{1}{2}$ και $m_s = -\frac{1}{2}$ και έτσι η πολλαπλότητα σπιν είναι 2. Η τροχιακή στροφορμή ξαναγράφεται ως κεφαλαίο γράμμα S, P, D και το j γράφεται σαν δείκτης. Η χρησιμότητα αυτού του συμβολισμού γίνεται πιο εμφανής όταν εξετάζουμε πολυηλεκτρονιακά άτομα.

2.11 Ποσοτική περιγραφή της σύζευξης τροχιάς και σπιν

Μια αυστηρή εξαγωγή της ενέργειας της συζεύξεως τροχιάς-σπιν μπορεί να ληφθεί καταφεύγοντας στην σχετικιστική μορφή της κβαντικής μηχανικής. Η εξίσωση Schrödinger δεν προβλέπει την σύζευξη τροχιάς-σπιν διότι αγνοεί το σπιν του ηλεκτρονίου· μπορεί όμως αυτή η αλληλεπίδραση να προβλεφθεί πλήρως από την σχετικιστική εξίσωση Dirac. Απαιτούνται μαθηματικά που είναι πέρα από το επίπεδο αυτού του βιβλίου· εμείς μπορούμε να την κατανοήσουμε υιοθετώντας ένα κλασικό μοντέλο και μεταπηδώντας στα κβαντομηχανικά αποτελέσματα. Μια βολική αφετηρία είναι να γυρίσουμε το άτομο μέσα-έξω και να εξετάσουμε ένα θετικά φορτισμένο πυρήνα να περιφέρεται γύρω από ένα στάσιμο (μη περιστρεφόμενο) ηλεκτρόνιο με γωνιακή ταχύτητα

$$\omega = \frac{\mathbf{l}}{m_e r^2}, \quad (2.54)$$

(το r είναι η μέση τροχιακή ακτίνα και \mathbf{l} είναι το διάνυσμα της στροφορμής). Πρόκειται για θεμιτό μετασχηματισμό συστήματος αναφοράς που απλοποιεί την ανάλυση: το μαγνητικό πεδίο της τροχιάς είναι ένα διάνυσμα που ξεκινάει από

την θέση του ηλεκτρονίου στο κέντρο της τροχιάς και μ' αυτό τον τρόπο είναι πιο εύκολο να υπολογίσουμε την ενέργεια αλληλεπίδρασης με την μαγνητική ροπή του σπιν που είναι διάνυσμα με την ίδια αφετηρία. Το ηλεκτρικό ρεύμα i είναι ίσο με $\omega Ze/2\pi$ και δίνει μια πυκνότητα μαγνητικής ροής στο κέντρο του βρόχου με μέτρο

$$|B| = \frac{\mu_0 i}{2r} = 4\pi \times 10^{-7} \left[\frac{|\mathbf{l}| Ze}{4\pi m_e r^3} \right], \quad (2.55)$$

όπου μ_0 είναι η (μαγνητική) διαπερατότητα του κενού. Τότε η κλασική ενέργεια αλληλεπιδράσεως μεταξύ της μαγνητικής ροπής του σπιν (Εξ. 2.46) και του μαγνητικού πεδίου \mathbf{B} δίνεται

$$E = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}, \quad (2.56)$$

που οδηγεί στην

$$E = \frac{-\mu_0 g_e \gamma_e Z e}{4\pi m_e r^3} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}. \quad (2.57)$$

Τέλος, χρησιμοποιώντας την μέση τιμή του r^{-3} για ένα ηλεκτρόνιο σε τροχιά με κβαντικούς αριθμούς n, l

$$\langle r^{-3} \rangle_{nl} = \frac{(Z/a_0)^3}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2} \right) (l+1)} \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^4}, \quad (2.58)$$

Βρίσκουμε ότι η ενέργεια τροχιάς και σπιν είναι

$$E_{so} = \xi \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}, \quad (2.59)$$

όπου ξ είναι μια σταθερά που εξαρτάται από τα n, l και Z^4 . Το κλασικό μοντέλο δεν δίνει την σωστή τιμή για την σταθερά της σύζευξης τροχιάς-σπιν, αν και δίνει την σωστή εξάρτησή της από τα n, l και Z . Η πλήρης κβαντομηχανική θεωρία από την σχετικιστική κβαντομηχανική προβλέπει ότι η ενέργεια τροχιάς-σπιν είναι

$$\hbar^2 E_{so} = hc \xi_{nl} \langle \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \rangle \quad \xi_{nl} = \frac{\alpha^2 R Z^4}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2} \right) (l+1)}, \quad (2.60)$$

με R την σταθερά Rydberg και α την λεγόμενη σταθερά λεπτής υφής που υπολογίζεται από την σχέση

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}, \quad (2.61)$$

Η αναμενόμενη τιμή $\langle \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \rangle$ υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$, οπότε $\mathbf{j}^2 = \mathbf{l}^2 + \mathbf{s}^2 + 2\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$, επομένως

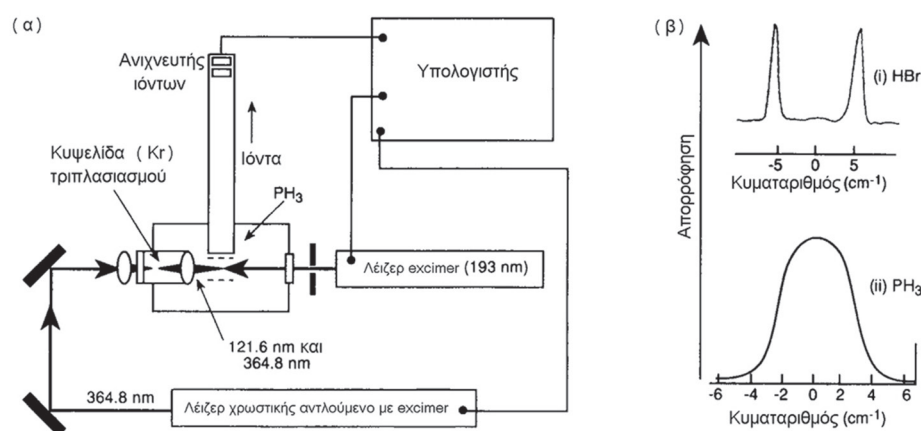
$$\begin{aligned} E_{so} &= \frac{1}{2} \langle \xi (\mathbf{j}^2 - \mathbf{l}^2 - \mathbf{s}^2) \rangle \frac{hc}{\hbar^2} \\ &= \frac{1}{2} \xi \left[\langle \mathbf{j}^2 \rangle - \langle \mathbf{l}^2 \rangle - \langle \mathbf{s}^2 \rangle \right] \frac{hc}{\hbar^2} \\ &= \frac{1}{2} \xi \left[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) \right] hc. \end{aligned} \quad (2.62)$$

Με καλή προσέγγιση (από την πρώτης τάξεως θεωρία διαταράξεως – βλ. Συμπληρωματική βιβλιογραφία), η ενέργεια τροχιάς-σπιν (2.62) μπορεί απλώς να προστεθεί στην ενέργεια που υπολογίστηκε με την σχέση Rydberg (2.29) για να προκύψουν οι ενεργειακές στάθμες.

Ο Πίν. 2.3 δίνει το παρατηρημένο μέγεθος της διασχίσεως τροχιάς-σπιν μεταξύ των σταθμών $j = l \pm \frac{1}{2}$ για ένα ηλεκτρόνιο σε διάφορα τροχιακά του ατόμου του υδρογόνου και επίσης τις διασχίσεις των 2p για H, He⁺, Li²⁺, Be³⁺ και B⁴⁺. Αυτά τα δεδομένα επιβεβαιώνουν τις τάσεις που προβλέπει η θεωρία πιο πάνω, δηλ. ότι η διάσχιση μειώνεται με το n και το l και είναι ανάλογη του Z^4 .

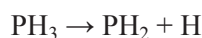
Πίνακας 2.3 Διασχίσεις τροχιάς-σπιν για τροχιακά υδρογονοειδών

Ατομο	Τροχιακό	Διάσχιση (cm ⁻¹)
H	2p	0.365
H	3p	0.108
H	3d	0.036
H	4p	0.046
H	4d	0.015
H	4f	0.008
He ⁺	2p	5.843
Li ²⁺	2p	29.58
Be ³⁺	2p	93.5
B ⁴⁺	2p	228.3



2.12 Μια εφαρμογή στην χημική δυναμική αντιδράσεων

Μια σημαντική περιοχή της χημικής φυσικής γνωστή ως *χημική δυναμική αντιδράσεων* προσπαθεί να εξερευνήσει τις λεπτομέρειες των χημικών αντιδράσεων και διεργασιών διασπάσεως σε μικροσκοπικό μοριακό επίπεδο. Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή του φάσματος του υδρογόνου σε αυτό το πεδίο φαίνεται στο Σχ. 2.21. Μια ισχυρή πηγή φωτός από ένα λέιζερ τύπου excimer (διεγερμένου διμερούς) αλληλεπιδρά με δείγμα αέριας φωσφίνης (PH₃) και δίνει αρκετή ενέργεια στα μόρια ώστε να προκαλέσει φωτοδιάσπαση δεσμού



Σημαντική βοήθεια στην κατανόηση της δυναμικής αυτής της διεργασίας θα ήταν να προσδιοριστεί πόση από την πλεονάζουσα ενέργεια (δηλ. ενέργεια φωτονίου μείον την ενέργεια δεσμού) που δίνεται στο μόριο γίνεται κινητική ενέργεια του ατόμου του υδρογόνου και κατά συνέπεια πόση ενέργεια παραμένει ως εσωτερική ενέργεια του θραύσματος του PH₂. Είναι επίσης ενδιαφέρον να βρεθεί αν τα άτομα του υδρογόνου εκτοξεύονται σε διεύθυνση παράλληλη προς την πόλωση του λέιζερ ή κάθετα σε αυτή ή χωρίς συγκεκριμένη προτίμηση. Αυτά τα χαρακτηριστικά της διεργασίας διασπάσεως μπορούν να προσδιοριστούν με καταγραφή του φάσματος απορροφήσεως των εκτινασσόμενων ατόμων υδρογόνου *in situ* (επιτόπου) αμέσως μετά την φωτοδιάσπαση. Το φάσμα απορροφήσεως καταγράφεται με ένα άλλο λέιζερ ως πηγή φωτός που μπορεί να κατευθυνθεί με ακρίβεια στον μικρό όγκο όπου έγινε η φωτοδιάσπαση.

Οι απαιτούμενες πληροφορίες για την κατανομή της ενέργειας που προαναφέρθηκε προκύπτουν από προσεκτική επεξεργασία των μορφών των κορυφών

Σχ. 2.21 (α) Πειραματική διάταξη για μελέτες φωτοδιασπάσεως: το λέιζερ τύπου excimer παράγει έντονη ακτινοβολία στα 193 nm, φωτοδιασπώντας την PH₃ στην κυψελίδα. Το λέιζερ χρωστικής που αντλείται από το λέιζερ τύπου excimer, σε συνδυασμό με την κυψελίδα τριπλασιασμού, παράγει φως σε μήκη κύματος 364.8 nm και 121.6 nm. Το τελευταίο διεγείρει την μετάπτωση του υδρογόνου $n = 2 \leftarrow 1$, ενώ το άλλο ιοντίζει τα διεγερμένα άτομα με $n = 2$ παράγοντας H⁺ τα οποία κατόπιν ανιχνεύονται από ένα φασματογράφο μάζας. Η διαδικασία είναι εξαιρετικά ευαίσθητη μέθοδος για την μέτρηση της απορροφήσεως από άτομα υδρογόνου. (β) Το λεπτομερές φάσμα της γραμμής απορροφήσεως ατόμων H με $n = 2 \leftarrow n = 1$ που παράγονται από την φωτοδιάσπαση (i) του HBr, (ii) της PH₃ (οι κυματαριθμοί δίνονται ως προς το μέσο της γραμμής απορροφήσεως).

απορροφήσεως. Τα πραγματικά φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά δεν είναι απείρως στενά, αλλά έχουν πεπερασμένο εύρος χάρη σε διάφορους παράγοντες. Ένας από αυτούς είναι το φαινόμενο Doppler (βλ. Παρ. 1.2), στο οποίο άτομα που κινούνται προς την φωτεινή πηγή αντιλαμβάνονται υψηλότερη ενεργή συχνότητα του φωτός και έτσι απορροφούν σε χαμηλότερη πραγματική συχνότητα απ' ό,τι αν απομακρύνονταν από την πηγή. Γενικά αυτό οδηγεί στην εμφάνιση μιας κατανομής συχνοτήτων μεταπτώσεως ανάλογα με την κατανομή ταχυτήτων των μορίων. Στο Σχ. 2.21β φαίνεται η μορφή της γραμμής Lyman α ($n = 2 \leftarrow n = 1$) που καταγράφηκε για άτομα υδρογόνου που παράχθηκαν από την αντίδραση φωτοδιάσπασης της φωσφίνης. Επίσης φαίνεται η ίδια μετάπτωση από φωτοδιάσπαση HBr σε παρόμοιες συνθήκες. Οι δύο κορυφές στην δεύτερη περίπτωση οφείλονται σε άτομα υψηλής ενέργειας τα οποία κινούνται προς την πηγή ή απομακρύνονται από αυτήν. Η απόσταση μεταξύ των κορυφών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιοριστεί η μέση κινητική ενέργεια των εκτινασόμενων ατόμων υδρογόνου και η συνολική εικόνα αντικατοπτρίζει την γωνιακή κατανομή των θραυσμάτων ατόμων υδρογόνου καθώς απομακρύνονται σε σχέση με την διεύθυνση του λέιζερ. Τα άτομα υδρογόνου από την φωτοδιάσπαση της PH_3 δείχνουν μια στενότερη κορυφή με μέγιστο σε μηδενική απόσταση από την κανονική συχνότητα απορροφήσεως. Το φαινόμενο Doppler μπορεί να αναλυθεί για να συμπεράνουμε ότι μεγάλο μέρος της περίσσειας της ενέργειας από την φωτοδιάσπαση κατανέμεται σε δόνηση του μορίου PH_2 αντί να γίνει κινητική ενέργεια των ατόμων υδρογόνου.

2.13 Προβλήματα

1. Ο επόμενος πίνακας δίνει τους κυματαριθμούς μερικών μεταπτώσεων σε (i) φάσμα εκπομπής ατομικού υδρογόνου και (ii) φάσμα απορροφήσεως ενός άγνωστου υδρογονοειδούς ιόντος (π.χ. He^+ , Li^{2+} ...)

(i) Υδρογόνο (cm^{-1})	(ii) Άγνωστο ιόν (cm^{-1})
5500.8	1719865
4616.5	1706927
3808.2	1685468
2467.8	1645965

(α) Προσδιορίστε τους κύριους κβαντικούς αριθμούς για την πάνω και την κάτω κατάσταση για κάθε μια από τις αναφερόμενες μεταπτώσεις του (i) θεωρώντας ότι καταλήγουν στην ίδια κάτω στάθμη και προσδιορίστε την τιμή της σταθεράς Rydberg R_{H} για το ατομικό υδρογόνο.

(β) Να προτείνετε μια ταυτοποίηση του άγνωστου ιόντος και αντιστοιχίστε τις μεταπτώσεις στο (ii). Εξαγάγετε μια τιμή για την σταθερά Rydberg αυτού του ιόντος, R_{X} και επιβεβαιώστε ότι ο λόγος $R_{\text{X}}/R_{\text{H}}$ συμφωνεί με την πρόβλεψη βασισμένη στις ανηγμένες μάζες σύμφωνα με την ταυτοποίησή σας ($m_{\text{e}} = 5.486 \times 10^{-4}$ amu).

2. (α) Προβλέψτε τον αριθμό των συνιστωσών της λεπτής υφής που θα παρατηρηθούν για την γραμμή εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου για $n = 4 \rightarrow 3$, αν μπορούσαν να διακριθούν στο φάσμα όλες οι επιδράσεις της συζεύξεως τροχιάς-σπιν και να σχεδιάσετε διάγραμμα Grottrian με αυτές τις μεταπτώσεις.

(β) Μία από τις καταστάσεις του υδρογόνου με $n = 5$ διασχίζεται από την σύζευξη τροχιάς-σπιν σε δύο στάθμες με ενεργειακή διαφορά 0.0039 cm^{-1} . Προσδιορίστε το κβαντικό αριθμό l για αυτή την κατάσταση και προβλέψτε την ανάλογη διάσχιση για το Li^{2+} (η σταθερά λεπτής υφής $a = 0.0072973$).

3. ΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΛΚΑΛΙΩΝ

3.1 Πρακτική φασματοσκοπία

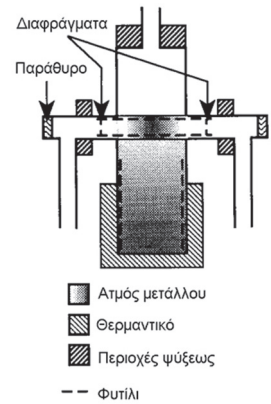
Τα μέταλλα αλκαλίων είναι στερεά στην θερμοκρασία δωματίου, αλλά υπάρχουν πολλές μέθοδοι για να προκύψουν άτομα στην αέρια φάση. Για την καταγραφή ενός φάσματος απορροφήσεως η απλούστερη μέθοδος είναι να θερμάνει κανείς το στερεό δείγμα μέχρι να αυξηθεί αρκετά η τάση ατμών. Δοθέντος ότι τα σημεία τήξεως και ζέσεως των αλκαλίων είναι αρκετά χαμηλά (σ.τ. 180.5-28.4 °C, σ.ζ. 1342-669.3 °C) η ανάγκη για απαιτούμενη θέρμανση είναι σχετικά μικρή. Χρειάζεται να ληφθεί πρόνοια για να αποφευχθεί η συμπύκνωση στερεού μετάλλου στα παράθυρα της κυψελίδας και μια κατάλληλη διάταξη είναι ο θερμαινόμενος σωλήνας του Σχ. 3.1.

Για μελέτες υψηλής διακριτικής ικανότητας των φασμάτων απορροφήσεως των αλκαλίων έχουν χρησιμοποιηθεί *ατομικές δέσμες*. Μια ατομική δέσμη είναι μια μονοκατευθυνόμενη ροή ατόμων η οποία σχηματίστηκε επιτρέποντας την εκτόνωση αερίου υψηλής πίεσεως μέσω μικρής οπής προς θάλαμο κενού χαμηλής πίεσεως με μερικά διαφράγματα στην πορεία της εκτονώσεως για τον περιορισμό της ροής του αερίου. Μια διάταξη για την δημιουργία δέσμης ατόμων νατρίου φαίνεται στο Σχ. 3.2· το νάτριο θερμαίνεται σε ένα φούρνο και το αέριο διαφεύγει διαμέσω ενός διαφράγματος με διάμετρο συνήθως 0.1 mm. Ένα από τα πλεονεκτήματα των ατομικών δεσμών είναι ότι η διασπορά των ταχυτήτων των ατόμων στην διεύθυνση κάθετα στην ροή της δέσμης είναι ουσιαδώς μειωμένη από την κανονική θερμική διασπορά ταχυτήτων. Επομένως η συνεισφορά στο εύρος γραμμής των παρατηρούμενων μεταπτώσεων λόγω του φαινομένου Doppler (βλ. Παρ. 1.2, 2.12) είναι αισθητά μειωμένη,

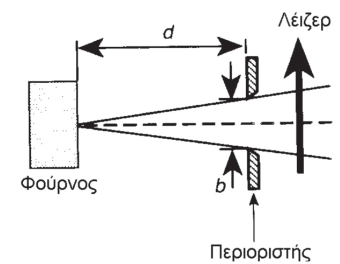
Για την φασματοσκοπία εκπομπής μπορεί να παραχθεί κατάλληλη πίεση διεγερμένων ατόμων σε μια λάμπα κοίλης καθόδου που φαίνεται στο Σχ. 3.3. Η κάθοδος είναι καλυμμένη με το μέταλλο του οποίου μελετούμε το φάσμα και η πρόσκρουση ιόντων στο ηλεκτρόδιο προκαλεί την εκτίναξη ατόμων από την επιφάνεια του μετάλλου προς την αέρια φάση. Επόμενες συγκρούσεις με ταχέα ηλεκτρόνια και ιόντα προκαλούν διέγερση των ατόμων, τα οποία κατόπιν αποδιηγείρονται με εκπομπή.

3.2 Οι ενεργειακές στάθμες πολυηλεκτρονιακών ατόμων

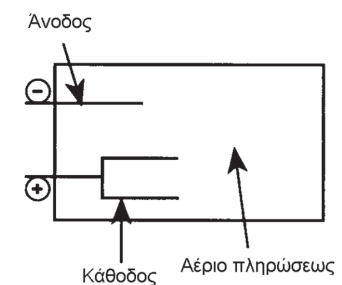
Οι ενεργειακές στάθμες πολυηλεκτρονιακών ατόμων θα έχουν αναπόφευκτα πιο περίπλοκη δομή σε σύγκριση με το υδρογόνο, διότι οι κβαντισμένες ενέργειες καθορίζονται όχι μόνο από την έλξη ηλεκτρονίου-πυρήνα, αλλά επίσης από τις αμοιβαίες απώσεις μεταξύ ηλεκτρονίων. Μια ενεργειακή στάθμη για την πολυηλεκτρονιακή περίπτωση αναπαριστά την *ολική* ενέργεια όλων των N ηλεκτρονίων, όταν το άτομο είναι σε συγκεκριμένη κβαντική κατάσταση. Οι κυματοσυναρτήσεις του ατόμου Ψ που συνδέονται με κάθε ενεργειακή στάθμη είναι πολυδιάστατες συναρτήσεις $3N$ συντεταγμένων ($r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2, r_3, \dots$, όπου r_i, θ_i, ϕ_i είναι οι σφαιρικές πολικές συντεταγμένες του ηλεκτρονίου i). Στην κβαντική μηχανική οι κυματοσυναρτήσεις και οι ενεργειακές στάθμες προκύπτουν από την επίλυση της εξισώσεως Schrödinger, η οποία για πολυηλεκτρονικό άτομο γράφεται με την εξής μορφή:



Σχ. 3.1 Ένας θερμαινόμενος σωλήνας για μελέτες ατμών μετάλλων αλκαλίων. Ο ατμός περιορίζεται κυρίως μέσα στην περιοχή μεταξύ των διαφραγμάτων, ενώ ψύξη με νερό συμπυκνώνει τους ατμούς πάνω στα τοιχώματα της συσκευής αντί στα παράθυρα (μέσω των οποίων περνά το φως).



Σχ. 3.2 Διάταξη φασματοσκοπίας δέσμης ατόμων. Η διεύρυνση Doppler στην κάθετη διεύθυνση μειώνεται καθώς αυξάνεται το d/b .



Σχ. 3.3 Απλοποιημένο σχέδιο του σωλήνα εκκενώσεων με κοίλη κάθοδο.

$$\left[\sum_i \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 + \sum_i V_{iN} + \sum_{i \neq j} V_{ij} \right] \Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Ο πρώτος όρος στις αγκύλες είναι το άθροισμα των τελεστών κινητικής ενέργειας για κάθε ηλεκτρόνιο, ενώ ο δεύτερος είναι το άθροισμα των δυναμικών ενεργειών της έλξεως ηλεκτρονίων και πυρήνα. Αυτοί οι δύο όροι υπάρχουν σε μονοηλεκτρονιακό άτομο, αλλά εδώ προστίθεται ένας νέος όρος για την δυναμική ενέργεια των απώσεων μεταξύ ηλεκτρονίων, V_{ij} που αθροίζεται για όλα τα ζεύγη ηλεκτρονίων ($i \neq j$).

$$V_{iN} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad V_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.2)$$

Δυστυχώς, συνέπεια του τρίτου όρου είναι ότι η εξίσωση δεν μπορεί να λυθεί ακριβώς. Για άτομο δύο ηλεκτρονίων όπως το ήλιο έχουμε το λεγόμενο 'πρόβλημα των τριών σωμάτων' για το οποίο ούτε στην κλασική μηχανική δεν υπάρχει αναλυτική λύση των εξισώσεων κινήσεως τριών αλληλεπιδρώντων σωματιδίων.

Για να κάνουμε οποιοδήποτε βήμα προόδου προς την κατανόηση της υποκείμενης φυσικής ενός πολυηλεκτρονιακού ατόμου η συνήθως ακολουθούμενη πορεία είναι να κάνουμε την προσέγγιση τροχιακών. Πρώτον, υποθέτουμε ότι η ολική κυματοσυνάρτηση που περιγράφει τις θέσεις και τις ορμές όλων των ηλεκτρονίων μπορεί να γραφτεί ως γινόμενο μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων, καθεμιά από τις οποίες περιγράφει την θέση και την ορμή ενός μόνο ηλεκτρονίου.

$$\Psi = \varphi_a(1) \varphi_b(2) \varphi_c(3) \dots, \quad (3.3)$$

όπου τα 1, 2, 3 συμβολίζουν τα ηλεκτρόνια και τα a, b, c προσδιορίζουν διαφορετικές τρισδιάστατες μονοηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις. (Όπως θα δούμε πιο κάτω, αυτό πρέπει να γραφτεί με πιο περίπλοκο τρόπο για να υπακούει στην αρχή του Pauli.) Μετά δεχόμαστε ότι κάθε μονοηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση είναι παρόμοια με τα τροχιακά που περιγράφουν το άτομο του υδρογόνου και χαρακτηρίζεται από το ίδιο σύνολο των τεσσάρων κβαντικών αριθμών n, l, m_l και m_s . Σύμφωνα με την προσέγγιση τροχιακών κάθε ηλεκτρόνιο κινείται μέσα σε μια χρονικά μέση κατανομή φορτίου που οφείλεται στα υπόλοιπα ηλεκτρόνια και οι μονοηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις προκύπτουν επιλύοντας την εξίσωση Schrödinger ενός ηλεκτρονίου, (3.4), με την δυναμική ενέργεια σε μορφή που λαμβάνει υπόψιν τις μέσες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των άλλων ηλεκτρονίων.

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 + V_{iN} + \sum_{i \neq j} \overline{V_{ij}} \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (3.4)$$

Η διπλή γραμμή στον τελεστή των απώσεων μεταξύ ηλεκτρονίων δηλώνει δύο διαδικασίες υπολογισμού μέσου όρου· ένας μέσος όρος για όλες τις γωνίες, έτσι ώστε το δυναμικό που έχει εξάρτηση από τις γωνίες να αντικατασταθεί από ένα σφαιρικής συμμετρίας και επίσης μέσος όρος για όλες τις θέσεις των άλλων ηλεκτρονίων. Οι μόνες μεταβλητές είναι πλέον οι συντεταγμένες του ηλεκτρονίου i και η εξίσωση είναι επιλύσιμη με μεθόδους αριθμητικής ολοκληρώσεως. Η δυσκολία είναι ότι για να βρούμε την κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου πρέπει να ξέρουμε τις κυματοσυναρτήσεις όλων των άλλων, ώστε να μπορούμε να υπολογίσουμε το μέσο δυναμικό απώσεως των ηλεκτρονίων· αυτές όμως μπορούν

να προσδιοριστούν μόνο από την ίδια διαδικασία που απαιτεί τον προκαθορισμό της κυματοσυνάρτησης του πρώτου ηλεκτρονίου.

Μια χρήσιμη διαδικασία για την επίλυση του προβλήματος αυτού είναι η μέθοδος του *αυτοσυνεπούς πεδίου* (SCF) (βλ. Σχ. 3.4), όπου γίνεται μια αρχική εικασία για τις κυματοσυναρτήσεις των $N - 1$ ηλεκτρονίων και επιλύεται η εξίσωση Schrödinger για το N στό ηλεκτρόνιο. Αυτή η κυματοσυνάρτηση μετά χρησιμοποιείται ως μια βελτιωμένη εκτίμηση για αυτό το ηλεκτρόνιο στον υπολογισμό της κυματοσυναρτήσεως ενός άλλου ηλεκτρονίου. Η διαδικασία συνεχίζεται επαναληπτικά βελτιώνοντας διαδοχικά πολλές φορές κάθε κυματοσυνάρτηση ώσπου δεν παρατηρείται βελτίωση στις κυματοσυναρτήσεις. Η ολική κυματοσυνάρτηση είναι τότε *αυτοσυνεπής* και εκλαμβάνεται ως η καλύτερη λύση. Ως *ενέργεια τροχιακού* ορίζεται η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου της διαδικασίας SCF που υπολογίζεται όπως περιγράφηκε. Η ολική ενέργεια όλων των ηλεκτρονίων δεν είναι ακριβώς ίση με το άθροισμα των ενεργειών των τροχιακών διότι αυτή περιλαμβάνει τις απώσεις μεταξύ ζευγών ηλεκτρονίων δυο φορές – μια φορά στον υπολογισμό του ηλεκτρονίου i και μια στο j . Επομένως η ολική ενέργεια είναι τελικά

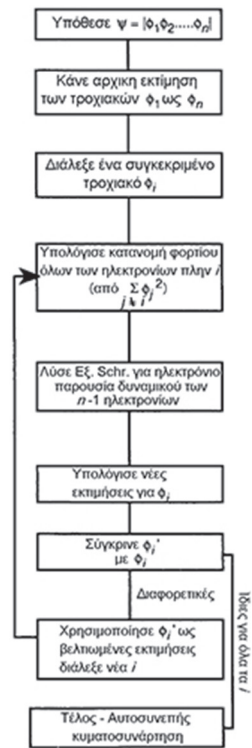
$$E_{ολική} = \sum_i \epsilon_i - V_{ee} \quad V_{ee} = \left\langle \sum_{i \neq j} V_{ij} \right\rangle. \quad (3.5)$$

όπου τα ϵ_i είναι οι ενέργειες τροχιακών για κάθε ηλεκτρόνιο και V_{ee} είναι η αναμενόμενη τιμή για την ολική ενέργεια απώσεων των ηλεκτρονίων.

Ας σημειώσουμε ότι, αν και οι μονοηλεκτρονιακές συναρτήσεις περιγράφονται εν γένει από τους ίδιους κβαντικούς αριθμούς όπως τα τροχιακά του υδρογόνου, οι ακτινικές συναρτήσεις κατανομής για κάθε τροχιακό μπορεί να διαφέρουν κάπως από του υδρογόνου, παρόλο που θα έχουν την ίδια εμφάνιση ποιοτικά, δηλ. τον ίδιο πλήθος ακτινικών κόμβων. Από την άλλη οι αριθμοί l και m_l αναπαριστούν τις σφαιρικές αρμονικές συναρτήσεις οι οποίες είναι ταυτόσημες με αυτές του ατόμου του υδρογόνου.

3.3 Ηλεκτρονιακή απεικόνιση και η αρχή αποκλεισμού του Pauli (Πάουλι)

Η *ηλεκτρονιακή απεικόνιση* είναι η περιγραφή του ποια τροχιακά είναι κατειλημμένα από όλα τα ηλεκτρόνια του ατόμου. Για παράδειγμα, το άτομο του ηλίου στην κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας, γνωστή και ως *θεμελιώδης κατάσταση*, έχει την απεικόνιση $1s^2$ υπονοώντας ότι και τα δύο ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν το τροχιακό $1s$. Για το άτομο του νατρίου η απεικόνιση της θεμελιώδους κατάστασης είναι $1s^2 2s^2 2p^6 3s$. Αν τα ηλεκτρόνια ήταν εντελώς ανεξάρτητα, η κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας διαθέσιμη για κάθε ηλεκτρόνιο θα ήταν η κυματοσυνάρτηση $1s$ και το άτομο του νατρίου θα είχε την απεικόνιση $1s^{11}$. Αυτό δεν συμβαίνει διότι τα ηλεκτρόνια στα άτομα υπακούουν στην *αρχή αποκλεισμού του Pauli*, η οποία ορίζει ότι δύο ηλεκτρόνια του ίδιου ατόμου δεν μπορούν να έχουν το ίδιο σύνολο των τεσσάρων κβαντικών αριθμών n , l , m_l και m_s . Έτσι το τροχιακό $1s$ έχει τους κβαντικούς αριθμούς $n = 1$, $l = 0$ και $m_l = 0$ και υπάρχουν δύο δυνατές τιμές για m_s ($=\pm 1/2$): επομένως δύο ηλεκτρόνια μπορούν να βρίσκονται σε αυτό το τροχιακό σε ένα άτομο, ένα με $m_s = +1/2$ και ένα με $m_s = -1/2$. Για το τροχιακό $2p$, $n = 2$, $l = 1$ και $m_l = +1, 0$ ή -1 . Ο συνολικός αριθμός των συνδυασμών των m_l και m_s είναι έξι ($m_l = +1, m_s = \pm 1/2, m_l = 0, m_s = \pm 1/2, m_l = -1, m_s = \pm 1/2$).



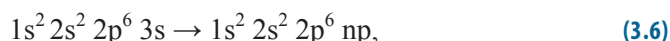
Σχ. 3.4 Διάγραμμα ροής της διαδικασίας αυτοσυνεπούς πεδίου.

$= \pm 1/2$). Έτσι έξι ηλεκτρόνια σε ένα άτομο μπορούν να καταλάβουν ένα τροχιακό $2p$. Αναφέρουμε το σύνολο των τροχιακών ενός συγκεκριμένου κύριου κβαντικού αριθμού ως *στοιβάδα*. Μερικές φορές χρησιμοποιείται η ονομασία *στοιβάδα K*, *στοιβάδα L* ... για να παραστήσει το σύνολο των τροχιακών με $n = 1, 2, \dots$. Τροχιακά με ίδιες τιμές και στο n και στο l , λέγονται *υποστοιβάδες*, π.χ. η υποστοιβάδα $2p$, η υποστοιβάδα $3d$ κλπ.

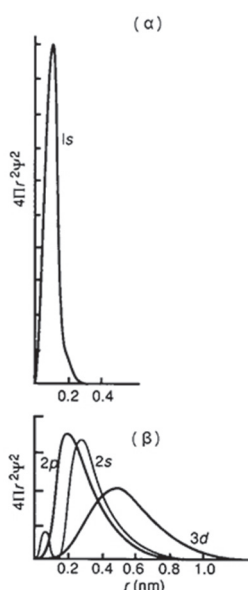
Για να βρούμε την ηλεκτρονιακή απεικόνιση της θεμελιώδους καταστάσεως ενός ατόμου εφαρμόζουμε την αρχή αποκλεισμού του Pauli σε συνδυασμό με την *αρχή ανοικοδομήσεως*: τα ηλεκτρόνια προτίθενται στα τροχιακά κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας, κανονικά $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, \dots$ (βλ. Παρ. 3.5 για μια συζήτηση της κατατάξεως). Κάθε υποστοιβάδα nl συμπληρώνεται (δύο ηλεκτρόνια για τα s , έξι για τα p και δέκα για τα d) πριν προστεθούν στο επόμενο. Αν υπάρχουν εκφυλισμένα τροχιακά (π.χ. τα τρία τροχιακά $2p$), τα ηλεκτρόνια συμπληρώνουν τα εκφυλισμένα τροχιακά έτσι ώστε να μεγιστοποιείται ο αριθμός των μονήρων ηλεκτρονίων. Έτσι, για παράδειγμα, το πυρίτιο έχει 14 ηλεκτρόνια και, σύμφωνα με την αρχή της ανοικοδομήσεως, έχει την απεικόνιση $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, με τα δύο ηλεκτρόνια στο τροχιακό $3p$ να έχουν διαφορετικό κβαντικό αριθμό m_l . Η αρχή της ανοικοδομήσεως υπόκειται σε αρκετές εξαιρέσεις όπως θα δούμε παρακάτω.

3.4 Φάσματα πολυηλεκτρονιακών ατόμων

Σχεδόν όλες οι μεταπτώσεις απορροφήσεως ή εκπομπής που παρατηρούνται σε φάσματα πολυηλεκτρονιακών ατόμων περιγράφονται ως μεταβολές της ηλεκτρονιακής απεικόνισεως των ατόμων στις οποίες μόνο ένα ηλεκτρόνιο αλλάζει τροχιακό. Για παράδειγμα, οι διεργασίες απορροφήσεως που παρατηρούνται στο ορατό φάσμα του ατόμου του νατρίου μπορεί να περιγραφούν ως



με $n = 3, 4, 5 \dots$. Σημειώστε ότι όταν περιγράφουμε μια μετάπτωση με αυτό τον τρόπο αυτομάτως δεχόμαστε την εγκυρότητα της προσεγγίσεως τροχιακών. Όπως θα δούμε πιο κάτω, αυτή η προσέγγιση δεν ισχύει πάντα, αλλά συνήθως είναι αρκετά κοντά στην αλήθεια ώστε να έχει μεγάλη αξία. Η μεταβολή της απεικόνισεως καθορίζεται από τους ίδιους κανόνες επιλογής όπως και στο άτομο του υδρογόνου, δηλ. $\Delta l = \pm 1$ και Δn χωρίς περιορισμούς. Πριν εξετάσουμε τέτοιες μεταπτώσεις, πρέπει να δούμε τις συνέπειες της απώσεως μεταξύ ηλεκτρονίων στα τροχιακά και τις ενέργειές τους λεπτομερέστερα.



Σχ. 3.5 Συνάρτηση ακτινικής κατανομής για τροχιακά υδρογονοειδούς (α) $1s$ και (β) $2s, 2p$ και $3d$.

3.5 Διείσδυση και προάσπιση

Η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σε πολυηλεκτρονιακό άτομο εξαρτάται από τις αντιθετικές επιδράσεις της έλξεως με τον θετικά φορτισμένο πυρήνα και της απώσεως από τα άλλα ηλεκτρόνια. Ας δούμε ένα άτομο λιθίου στην διεγερμένη απεικόνιση $1s^2 3d$. Οι ακτινικές κατανομές πιθανότητας για τα ηλεκτρόνια $1s$ και $3d$ φαίνονται στο Σχ. 3.5 (θεωρώντας ότι αυτά είναι ταυτόσημα με του ατόμου του υδρογόνου). Φαίνεται ότι η πιθανότητα είναι πολύ υψηλή να βρεθεί το ηλεκτρόνιο $3d$ έξω από την κατανομή των εσωτερικών ηλεκτρονίων $1s^2$. Απλή ηλεκτροστατική δείχνει ότι το δυναμικό ενός ηλεκτρονίου έξω από μια κοίλη

σφαίρα είναι ίσο με το δυναμικό που οφείλεται σε σημειακό φορτίο στο κέντρο της σφαίρας (Σχ. 3.6γ). Επομένως το ηλεκτρόνιο 3d αισθάνεται μια ελκτική δύναμη λόγω του θετικού φορτίου του πυρήνα +3, αλλά απωστικές δυνάμεις εξαιτίας ενός ισοδύναμου σημειακού φορτίου -2 που οφείλεται στα δύο ηλεκτρόνια στο 1s. Το τελικό αποτέλεσμα είναι ότι το ηλεκτρόνιο 3d αισθάνεται ένα ισοδύναμο πυρηνικό φορτίο, $Z_{\text{eff}} = +1$: λέμε ότι το ηλεκτρόνιο προασπίζεται από το πυρηνικό φορτίο από τα δύο εσωτερικά ηλεκτρόνια και η ενέργεια συνδέσεως αυτού του ηλεκτρονίου (δηλ. η ενέργεια που απαιτείται για να απομακρυνθεί από το τροχιακό στο άπειρο) είναι σχεδόν ίση με την ενέργεια συνδέσεως ενός ηλεκτρονίου στο ίδιο τροχιακό στο άτομο του υδρογόνου.

Αντιστρόφως, τα δύο ηλεκτρόνια 1s είναι σχεδόν συνέχεια εσωτερικά της ηλεκτρονιακής κατανομής 3d· η ηλεκτροστατική θεωρία δείχνει ότι ένα φορτισμένο σωματίδιο εντός κοίλης σφαίρας δεν δέχεται ηλεκτρική δύναμη (Σχ. 3.6α). Επομένως τα δύο ηλεκτρόνια 1s αντιλαμβάνονται ένα πολύ υψηλότερο ισοδύναμο πυρηνικό φορτίο, $Z_{\text{eff}} > 2$ και η ενέργεια συνδέσεώς τους είναι πολύ μεγαλύτερη από του ατόμου του υδρογόνου. Στην πραγματικότητα η ισχυρότερη έλξη προς τον πυρήνα θα τραβήξει την ακτινική κατανομή πιθανότητας του τροχιακού 1s πολύ πλησιέστερα στον πυρήνα σε σύγκριση με το άτομο του υδρογόνου.

Ας δούμε τώρα τις απεικονίσεις $1s^2 2s$ (θεμελιώδης κατάσταση) και $1s^2 2p$ · παρόλο που και στις δύο περιπτώσεις το ηλεκτρόνιο με $n = 2$ περνά τον περισσότερο χρόνο έξω από την κατανομή του ηλεκτρονίων 1s, υπάρχει πιθανότητα το ηλεκτρόνιο να διεισδύσει μέσα στα εσωτερικά ηλεκτρόνια (βλ. Σχ. 3.5)· αυτή η πιθανότητα είναι σημαντικά υψηλότερη για το τροχιακό 2s απ' ό,τι για το 2p. Όταν το ηλεκτρόνιο είναι εντελώς μέσα στο 1s, αντιλαμβάνεται το πλήρες φορτίο του πυρήνα ίσο με +3, αλλά όταν είναι στην εξωτερική περιοχή η άπωση των ηλεκτρονίων προασπίζεται το ηλεκτρόνιο με αποτέλεσμα ένα ισοδύναμο πυρηνικό φορτίο ίσο με +1. Κατά μέσο όρο βρίσκουμε ότι το ισοδύναμο πυρηνικό φορτίο είναι 1.28 για το ηλεκτρόνιο στο τροχιακό 2s και 1.02 για το 2p, επομένως το 2s είναι συνδεδεμένο ισχυρότερα από το 2p, δηλ. το 2s διεισδύει περισσότερο από το 2p. Η ακτινική κατανομή και για τα δύο τροχιακά 2s και 2p θα τραβηχτούν πλησιέστερα στο πυρήνα σε σύγκριση με τα ίδια τροχιακά στο υδρογόνο και περισσότερο το τροχιακό 2s.

Τα μη εκφυλισμένα τροχιακά του ίδιου n αλλά διαφορετικού l είναι μια σημαντική απόκλιση από την περίπτωση του ατόμου του υδρογόνου. Η ολική ενέργεια της απεικόνισής $1s^2 2s$ είναι χαμηλότερη στο λίθιο σε σύγκριση με την απεικόνιση $1s^2 2p$, ενώ και στις δύο περιπτώσεις η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση του εξωτερικού ηλεκτρονίου στο άπειρο είναι μεγαλύτερη από την ισοδύναμη ενέργεια δεσμού στο υδρογόνο, όπως φαίνεται στον Πίν. 3.1.

Συλλογισμοί σαν τους παραπάνω χρησιμοποιούνται για να εξηγήσουν τις ενέργειες διαφόρων απεικονίσεων σχεδόν σε κάθε άτομο. Γενικά η διείσδυση ενός ηλεκτρονίου μειώνεται με την αύξηση του l · η φυγόκεντρος απομακρύνει το ηλεκτρόνιο από τον πυρήνα καθώς αυξάνεται το l · επομένως οι ενέργειες των τροχιακών κατατάσσονται με την εξής γενική σειρά,

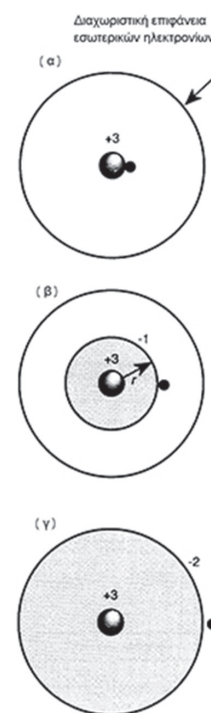
$$ns < np < nd < nf, \tag{3.7}$$

Πίνακας 3.1 Ενέργειες ιοντισμού από τροχιακά σε υδρογόνο και λίθιο

Άτομο	Τροχιακό	Ενέργεια ιοντισμού (cm^{-1})
H	2s	27419.5
H	2p	27419.5
Li	2s	43487.2
Li	2p	28583.4

Πίνακας 3.2 Απεικόνιση της θεμελιώδους καταστάσεως των μετάλλων ατόμων αλκαλίων

Άτομο	Απεικόνιση
Li	$1s^2 2s$
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s$
K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$
Rb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s$

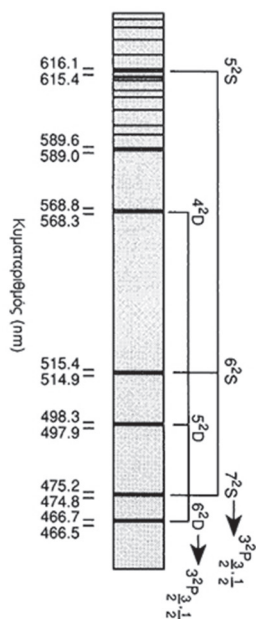


Σχ. 3.6 (α) Το ηλεκτρόνιο αντιλαμβάνεται το πλήρες πυρηνικό φορτίο (εντελώς εσωτερική κατανομή ηλεκτρονίων). (β) Το πυρηνικό φορτίο προασπίζεται από το μέρος της κατανομής των ηλεκτρονίων εντός σφαίρας ακτίνας r . (γ) Το πυρηνικό φορτίο προασπίζεται από τα εσωτερικά ηλεκτρόνια.

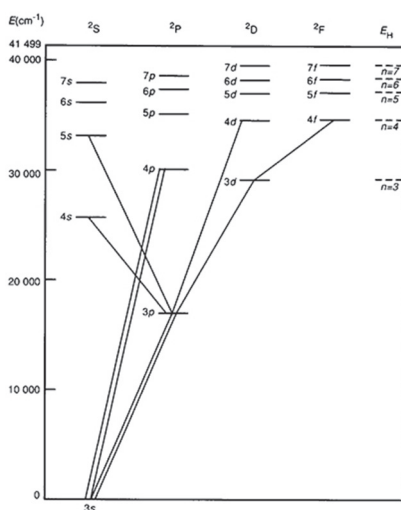
3.6 Τα φάσματα των μετάλλων των αλκαλίων

Τα άτομα των αλκαλίων στην απεικόνιση της θεμελιώδους καταστάσεως έχουν ένα μονό ηλεκτρόνιο σε ένα τροχιακό ns και ένα χώρο εσωτερικών ηλεκτρονίων μικρότερου n (βλ. Πίν. 3.2). Ο εσωτερικός χώρος έχει συνολικά σφαιρική συμμετρική κατανομή φορτίου και το εξωτερικό ηλεκτρόνιο είναι πιθανό να βρίσκεται έξω από αυτόν. Επομένως είναι αναμενόμενο ότι η φασματική συμπεριφορά των ατόμων των αλκαλίων θα μοιάζει με ψευδοϋδρογονοειδές άτομο, αλλά με κάποιες τροποποιήσεις οφειλόμενες στην διεύδυση και την προάσπιση. Το εξωτερικό ηλεκτρόνιο είναι πολύ διαφορετικό ενεργειακά και χωρικά από τα εσωτερικά ηλεκτρόνια και οι παρατηρούμενες φασματοσκοπικές μεταπτώσεις εμπλέκουν μετακίνηση του εξωτερικού ηλεκτρονίου μεταξύ διαφορετικών τροχιακών. (Μεταπτώσεις που αφορούν εσωτερικά τροχιακά εμφανίζονται μόνο στην περιοχή των ακτίνων χ .) Στην ακόλουθη συζήτηση θα παραλείψουμε τα εσωτερικά ηλεκτρόνια από την ηλεκτρονιακή απεικόνιση, αλλά η παρουσία τους στον εσωτερικό χώρο υπονοείται.

Σχ. 3.7 Διάγραμμα Grottrian για το άτομο του νατρίου. Οι διπλές γραμμές υποδηλώνουν μεταπτώσεις που παρατηρούνται και σε εκπομπή και σε απορρόφηση. Στην δεξιά άκρη είναι σχεδιασμένες στην ίδια κλίμακα οι στάθμες ενέργειας ενός ατόμου υδρογόνου σε σχέση με το όριο ιοντισμού.



Σχ. 3.8 Φάσμα εκπομπής του ατόμου του νατρίου σε φωτογραφική πλάκα. Ο αριθμός πριν τον φασματοσκοπικό όρο 2S , 2D , ή 2P είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός του εξωτερικού ηλεκτρονίου. Οι γραμμές είναι διπλές λόγω της συζεύξεως τροχιάς-σπιν.



Το Σχ. 3.7 δείχνει ένα διάγραμμα Grottrian που δείχνει τις ενεργειακές στάθμες ενός ατόμου νατρίου και κάνουμε κάποιες επισημάνσεις.

1. Η έλλειψη εκφυλισμού σε στάθμες διαφορετικού l αλλά ίδιου n φαίνεται στο σχήμα: αυτό σημαίνει ότι χαμηλότερη μετάπτωση σε απορρόφηση από την θεμελιώδη κατάσταση είναι $3p \leftarrow 3s$ στο άτομο του υδρογόνου υπάρχει μόνο ένα πολύ μικρό ενεργειακό χάσμα μεταξύ αυτών των σταθμών και δεν λαμβάνεται υπόψιν μια τέτοια μετάπτωση σε ένα κανονικό φάσμα. Οι συνέπειες της διεύδυσης είναι τόσο εντυπωσιακές ώστε οι στάθμες $(n+1)s$ βρίσκονται στην πραγματικότητα χαμηλότερα από τις στάθμες nd .
2. Οι κανόνες επιλογής $\Delta l = \pm 1, \Delta l = 0, \pm 1$ και η έλλειψη περιορισμών στο Δn τηρούνται όπως και πριν: συνεπώς, σε απορρόφηση από την θεμελιώδη κατάσταση οι μόνες μεταπτώσεις που παρατηρούνται είναι $np \leftarrow 3s, n = 3, 4, \dots$, γνωστές ως η κύρια σειρά (principal series). Σε εκπομπή παρατηρούνται διάφορες σειρές π.χ.

- $ns \rightarrow 3p$ αιχμηρή σειρά (sharp series)
- $np \rightarrow 3s$ κύρια σειρά (principal series)
- $nd \rightarrow 3p$ διάχυτη σειρά (diffuse series)
- $nf \rightarrow 3d$ θεμελιώδης σειρά (fundamental series)

Εξαιτίας των διαφορετικών ενεργειών των καταστάσεων s, p και d αυτές οι μεταπτώσεις δεν είναι σχεδόν εκφυλισμένες, όπως στο άτομο του υδρογόνου, αλλά είναι φασματικά διακριτές – αυτό φαίνεται από το φάσμα εκπομπής στο Σχ. 3.8 που δείχνει δύο από αυτές τις σειρές (αιχμηρή και διάχυτη). Παρατηρήστε ότι τα σύμβολα s, p, d, f για τις καταστάσεις τροχιακής στροφορμής προέκυψαν από τα ονόματα αυτών των σειρών.

3. Η σύζευξη τροχιάς και σπιν είναι και πάλι εμφανής, όπως φαίνεται από τις διπλές γραμμές στο φάσμα του Σχ. 3.8, και προκύπτουν οι ίδιες καταστάσεις όπως για το άτομο του υδρογόνου, δηλ. ακολουθούν τον κανόνα $j = l + s, \dots |l - s|$, ($= l \pm 1/2$, για $s = 1/2$), που οδηγεί στις στάθμες

3s	$^2S_{1/2}$ (χωρίς διάσχιση)
3p	$^2P_{1/2}$ και $^2P_{3/2}$
3d	$^2D_{3/2}$ και $^2D_{5/2}$.

Ο κανόνας επιλογής $\Delta j = 0, \pm 1$ επιτρέπει 3 συνιστώσες για κάθε μετάπτωση $nd \rightarrow 3p$, αλλά οι συνιστώσες $^2D_{3/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ και $^2D_{5/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ δεν διαχωρίζονται με την διακριτική ικανότητα του οργάνου του Σχ. 3.8. Η διάσχιση τροχιάς-σπιν είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ό,τι στο άτομο του υδρογόνου όπως φαίνεται από τις διασχίσεις των χαμηλότερων καταστάσεων p στον Πίν. 3.3. Τα άτομα των αλκαλίων δεν δείχνουν εξάρτηση από το Z^4 στις διασχίσεις όπως τα υδρογονοειδή άτομα – οι σχέσεις που αποδείξαμε στην Παρ. 2.11 δεν ήταν κατάλληλες για την πολυηλεκτρονική περίπτωση. Παρόλα αυτά, υπάρχει μια γενική αύξηση στις διασχίσεις με αύξηση του πυρηνικού φορτίου. Ο τύπος (2.62) που εκφράζει την εξάρτηση από το j της ενέργειας τροχιάς-σπιν μπορεί να εφαρμοστεί στην περίπτωση των μετάλλων των αλκαλίων και σε μερικά άλλα πολυηλεκτρονικά άτομα, αλλά η σταθερά συζεύξεως ζ συνήθως αντικαθίσταται από το σύμβολο A και αυτή η σταθερά προσδιορίζεται πειραματικά.

Πίνακας 3.3 Η σύζευξη τροχιάς-σπιν για τα μέταλλα αλκαλίων

Άτομο	Τροχιακό	Z^4 (10^3 a.u.)	Σταθερά συζεύξεως SO (cm^{-1})
Li	2p	0.08	0.3
Na	3p	14.64	17.2
K	4p	130.3	57.7
Rb	5p	1874	237.6
Cs	6p	9150	554.1

3.7 Το κβαντικό έλλειμμα

Όπως δηλώθηκε στην Παρ. 3.2 οι ενεργειακές στάθμες ενός πολυηλεκτρονικού ατόμου περιλαμβάνουν αθροισμένες ενέργειες από όλα τα N ηλεκτρόνια. Όμως γενικά δεν μας ενδιαφέρει τόσο η ολική ενέργεια, αλλά η *σχετική* ενέργεια των διαφόρων απεικονίσεων. Για τις απεικονίσεις των αλκαλίων είναι βολικό να εκφράσουμε τις ενεργειακές στάθμες σε σχέση με την θεμελιώδη κατάσταση όπως φαίνεται στο Σχ. 3.7. Για το άτομο του υδρογόνου, οι ενεργειακές στάθμες σε σχέση με την θεμελιώδη κατάσταση, E' , δίνονται από τον τύπο

$$E' = I - \frac{Rhc}{n^2}, \tag{3.8}$$

Αρχικά ήταν μια εμπειρική παρατήρηση ότι το κβαντικό έλλειμμα για στάθμες διαφορετικού n , αλλά ίδιου l σε ένα άτομο έχει μια τιμή περίπου σταθερή. Ο Πίνακας 3.4 παραθέτει τις μετρημένες μέσες τιμές κβαντικού ελλείμματος για τις στάθμες ns , np και nd στο νάτριο. Μια θεωρητική δικαιολόγηση του ευρήματος είναι δυνατή μέσω της «θεωρίας κβαντικού ελλείμματος». Ποιοτικά, μπορεί να θεωρηθεί ότι όταν ένα ηλεκτρόνιο εισχωρεί κοντά στον πυρήνα, η κινητική του και δυναμική ενέργεια έχουν (προσωρινά) πολύ μεγάλο μέγεθος. Η διαφορά του μεγέθους αυτών των δύο ποσοτήτων δίνει την ολική ενέργεια, η οποία είναι πολύ μικρή σε σχέση με την τοπική δυναμική ενέργεια. Μια μεταβολή στον κύριο κβαντικό αριθμό (μια μεταβολή στην ολική ενέργεια) έχει μικρή κλασματική συνέπεια στην ολική κινητική ενέργεια και επομένως η κυματοσυνάρτηση στην εσωτερική περιοχή είναι σχεδόν ανεξάρτητη από το n , δημιουργώντας ένα σταθερό κβαντικό έλλειμμα.

όπου I είναι η ενέργεια ιοντισμού ενός ηλεκτρονίου $1s$ ($=Rhc$). Όμως για το μη υδρογονοειδές άτομο, η απλή σχέση Rydberg δεν ισχύει πλέον, ακόμη κι αν αγνοήσουμε την σύζευξη τροχιάς-σπιν· γενικά οι ενέργειες είναι χαμηλότερες από την πρόβλεψη της Εξ. (3.8), υποδηλώνοντας ότι ένα ηλεκτρόνιο με δεδομένους κβαντικούς αριθμούς n , l έχει ισχυρότερο δεσμό στο πολυηλεκτρονιακό άτομο απ' ότι στο άτομο του υδρογόνου· το ισοδύναμο πυρηνικό φορτίο που αντιλαμβάνεται ένα εξωτερικό ηλεκτρόνιο είναι μεγαλύτερο από ένα (βλ. Παρ. 3.5). Ένας τρόπος να αντιμετωπιστεί η κατάσταση είναι να ορίσουμε ένα ενεργό κύριο κβαντικό αριθμό v_{nl} για την ενεργειακή στάθμη E'_{nl} , έτσι ώστε

$$E'_{nl} = I - \frac{Rhc}{v_{nl}^2}, \quad (3.9)$$

Ο ενεργός κύριος κβαντικός αριθμός είναι ουσιαστικά μια πειραματική ποσότητα και είναι μικρότερος από τον πραγματικό κύριο κβαντικό αριθμό. Το κβαντικό έλλειμμα δ_{nl} ορίζεται τότε από την ισότητα $v_{nl} = n - \delta_{nl}$ και η Εξ. (3.9) γράφεται

$$E'_{nl} = I - \frac{Rhc}{(n - \delta_{nl})^2}, \quad (3.10)$$

Το κβαντικό έλλειμμα μπορεί να θεωρηθεί ως μέτρο το βαθμού διεισδύσεως από το εξωτερικό ηλεκτρόνιο.

3.8 Ενέργειες μεταπτώσεων και ο προσδιορισμός ενεργειών ιοντισμού

Οι ενέργειες μεταπτώσεων στα φάσματα των αλκαλίων δίνονται από την

$$\Delta E (nl \rightarrow n'l') = -Rhc \left[\frac{1}{(n - \delta_{nl})^2} - \frac{1}{(n' - \delta_{n'l'})^2} \right]. \quad (3.11)$$

Η ενέργεια ιοντισμού ορίζεται, όπως προηγουμένως, ως η ενέργεια που απαιτείται για να απομακρυνθεί το εξωτερικότερο ηλεκτρόνιο στο άπειρο και έτσι

$$I = \frac{Rhc}{(n - \delta_{ns})^2}, \quad (3.12)$$

όπου n είναι 2 για το Li, 3 για το Na, κλπ.

Μια χρήσιμη μέθοδος για τον προσδιορισμό της ενέργειας ιοντισμού είναι μια προεκβολή για τις ενέργειες μεταπτώσεως από μια σειρά εκπομπής για την οποία το κβαντικό έλλειμμα της πάνω κατάστασης είναι αμελητέο και η διάσχιση τροχιάς-σπιν μικρή. Η διάχυτη σειρά εξυπηρετεί αυτό τον σκοπό καλά· αγνοώντας το κβαντικό έλλειμμα για nd οι ενέργειες των μεταπτώσεων δίνονται από την

$$\Delta E (nd \rightarrow n'p) = -Rhc \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n' - \delta_p)^2} \right]. \quad (3.13)$$

Ο δεύτερος όρος στην αγκύλη είναι μια σταθερά για ορισμένη σειρά εκπομπής και έτσι ένα διάγραμμα του ΔE συναρτήσει $1/n^2$ δίνει την ενέργεια συνδέσεως ενός ηλεκτρονίου σε ένα τροχιακό $n'p$, $I(n'p) = -Rhc/(n' - \delta_{n'p})^2$ ως τετμη-

Πίνακας 3.4 Κβαντικά ελλείμματα στο νάτριο

Τροχιακό	Κβαντικό έλλειμμα
ns	1.35
np	0.85
nd	0.01

μένη επί την αρχή. Η ενέργεια ιοντισμού από την θεμελιώδη κατάσταση μπορεί να προκύψει προσθέτοντας την μετρημένη ενέργεια της μεταπτώσεως $n'p \rightarrow ns$. Σημειώστε ότι για τις πιο προσεκτικές προεκβολές θα πρέπει να χρησιμοποιούμε τις ενέργειες μεταπτώσεως μόνο για μία από τις δύο συνιστώσες $n'p$ τροχιάς-σπιν. Σε μια πιο γενική περίπτωση, όπου δεν είναι διαθέσιμες σειρές με μηδενικό κβαντικό έλλειμμα, πρέπει να εφαρμοσθούν επαναληπτικές διαδικασίες για να προσδιοριστεί η ενέργεια ιοντισμού. Ένα παράδειγμα τέτοιας διαδικασίας δίνεται στο δουλεμένο παράδειγμα του προβλήματος 2· στην πράξη ένας ταχύς υπολογιστής μπορεί να εκτελέσει μη γραμμική προσαρμογή ελαχίστων τετραγώνων στα δεδομένα της Εξ. (3.11).

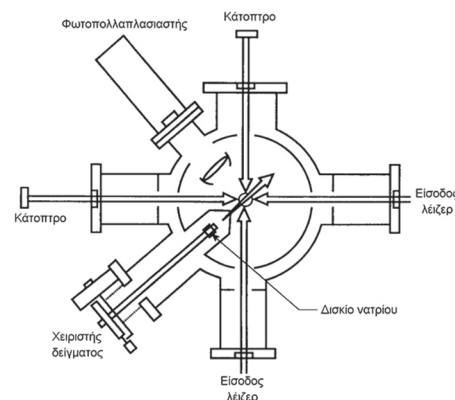
3.9 Ψύξη ατόμων νατρίου με λέιζερ

Μια συναρπαστική νέα εφαρμογή της ατομικής φασματοσκοπίας χρησιμοποιεί λέιζερ για να επιβραδύνει άτομα στην αέρια φάση σε τόσο χαμηλές ταχύτητες που η κατανομή της κινητικής τους ενέργειας αντιστοιχεί σε αέριο θερμοκρασίας της τάξεως των 10^{-6} K· στα τελικά πειράματα θερμοκρασίες μικρότερες από μK είναι εφικτές. Σε αυτήν την παράγραφο θα περιγράψουμε μερικά πειράματα αυτού του τύπου.

Η μέθοδος χρησιμοποιεί την ορμή που έχει ένα φωτόνιο η οποία υπολογίζεται από την σχέση του de Broglie

$$p = \frac{h}{\lambda}. \quad (3.14)$$

Αν ένα φωτόνιο απορροφηθεί από ένα άτομο που κινείται προς αυτό, τότε από την αρχή διατήρησης της ορμής προκύπτει ότι η ορμή του ατόμου πρέπει να μειωθεί. Στην διάταξη του Σχ. 3.9 έξι δέσμες λέιζερ κατευθύνονται προς ένα δείγμα ατόμων· οι δέσμες, που κινούνται στις διευθύνσεις $+x$, $-x$, $+y$, $-y$, $+z$, $-z$, είναι όλες συντονισμένες σε συχνότητα λίγο κάτω από αυτήν που χρειάζεται για να προκαλέσει μετάπτωση στα άτομα που πρέπει να ψυχθούν. Τα φωτόνια θα απορροφηθούν μόνο αν το φαινόμενο Doppler έχει προκαλέσει μετατόπιση της φαινόμενης συχνότητας προς τα πάνω, πράγμα που συμβαίνει μόνο αν το άτομο και τα φωτόνια κινούνται το ένα προς τα άλλα. Και οι έξι δέσμες επιβραδύνουν τα άτομα τα οποία κινούνται προς αυτές και έτσι οι συνιστώσες της μέσης ταχύτητας των ατόμων μειώνονται σε όλες τις διευθύνσεις. Μετακινώντας αργά την συχνότητα του λέιζερ προς την συχνότητα συντονισμού, μειώνονται οι συνιστώσες της μέγιστης ταχύτητας σε όλες τις διευθύνσεις.



Σχ. 3.9 Πειραματική διάταξη ψύξη με λέιζερ. Άτομα νατρίου με μικρή πίεση διαρρέουν προς τον κεντρικό θάλαμο όπου αλληλεπιδρούν με έξι κάθετες δέσμες λέιζερ (σημειώνονται οι τέσσερις και δύο είναι κάθετες στην σελίδα). Ένας φωτοπολλαπλασιαστής ανιχνεύει τον φθορισμό από τα ψυχόμενα άτομα.

Ένα από τα πιο εύχρηστα άτομα για τέτοιες μελέτες είναι το άτομο του νατρίου για το οποίο η έντονα επιτρεπτή μετάπτωση $3p \leftarrow 3s$ βρίσκεται στο ορατό όπου είναι διαθέσιμα λέιζερ μεταβλητής συχνότητας. Υπάρχουν αρκετά άτομα νατρίου στους ατμούς πάνω από μεταλλικό νάτριο σε ένα θάλαμο κενού για να εκτελεστούν πειράματα χρησιμοποιώντας την πειραματική διάταξη που αναφέρθηκε. Το μαγνητικό πεδίο μπορεί να συμβάλει στην ψύξη και παγίδευση των ατόμων μέσω το φαινομένου Zeeman που θα αναπτυχθεί στο Κεφ. 5. Περισσότερες λεπτομέρειες παρέχονται στην Βιβλιογραφία υποβάθρου. Οι ταχύτητες των ατόμων μπορούν να μειωθούν σε τέτοιο βαθμό ώστε να μπορεί να παρατηρηθεί η ελεύθερη πτώση στο πεδίο βαρύτητας. Κατ' ουσίαν το νέφος των ψυγμένων ατόμων μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα μοναδικό παράδειγμα πλήρως κβαντισμένου συστήματος· η θερμοκρασία είναι τόσο χαμηλή ώστε σε ορισμένες περιπτώσεις ακόμη και η κβάντωση της μεταφορικής κινήσεως γίνεται σημαντική· έτσι υπάρχουν πολύτιμες ευκαιρίες να ελεγχθούν σημαντικοί νόμοι της φυσικής υπό συνθήκες θεμελιώδους απλότητας.

3.10 Προβλήματα

1. Η θεμελιώδης σειρά του φάσματος εκπομπής του νατρίου εμφανίζει μεταπτώσεις σε μήκη κύματος κενού (nm) 1846.4, 1268.27, 1083.75, 996.38. Θεωρώντας μηδενικά τα κβαντικά ελλείμματα για τις στάθμες nf και χρησιμοποιώντας την απόσταση $3s \rightarrow 3d$ των 29172.9 cm^{-1} (αγνοήστε την διάσχιση τροχιάς-σπιν στη στάθμη $3d$), να εκτιμήσετε την ενέργεια ιοντισμού του νατρίου ($R_{\text{Na}} = 109735 \text{ cm}^{-1}$).

2. Για την κύρια σειρά του καλίου, τέσσερις γραμμές εμφανίζονται στα μήκη κύματος (nm) 321.833, 310.279, 393.573, 299.311. Προσδιορίστε την ενέργεια ιοντισμού του καλίου χρησιμοποιώντας τα ακόλουθα:

(α) Κάντε μια χοντρική εκτίμηση για την ενέργεια ιοντισμού I_{trial} (τιμή στην οποία νομίζετε ότι συγκλίνει η σειρά).

(β) Χρησιμοποιώντας την I_{trial} υπολογίστε τον ενεργό κύριο κβαντικό αριθμό (ν_1) από την πρώτη γραμμή στα 321.833 nm και συγκρίνετέ την με αυτή που υπολογίζεται βάσει της τέταρτης γραμμής στα 299.311 nm (ν_4). Αν η εκτίμησή σας για το I_{trial} είναι ακριβής, τότε αυτές οι τιμές δεν θα διαφέρουν περισσότερο από 3 μονάδες ($R = 109736 \text{ cm}^{-1}$).

(γ) Αν όχι, χρησιμοποιήστε το $\nu_1 + 3$ ως βελτιωμένη εκτίμηση για το ν_4 και τότε χρησιμοποιήστε αυτή την τιμή και τον κυματαριθμό της μεταπτώσεως για την γραμμή 4 για να επαναυπολογίσετε την ενέργεια ιοντισμού· η ν_1 είναι λιγότερο ευαίσθητη στα σφάλματα του I_{trial} από την ν_4 , αλλά ο κυματαριθμός της μεταπτώσεως για την γραμμή 4 μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καλύτερος εκτιμητής της ενέργειας ιοντισμού.

(δ) Πηγαίνετε πίσω στο (β) και επαναλάβετε μέχρι οι διαδοχικές επαναλήψεις να μην μεταβάλλουν την ενέργεια ιοντισμού (μέχρι ακρίβεια 2 cm^{-1}). Σε αυτό το σημείο ο ενεργός κβαντικός αριθμός θα πρέπει να διαφέρει κατά 1.00 μεταξύ κάθε γραμμής (με ακρίβεια 2 δεκαδικών ψηφίων).

4 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ ΤΟΥ ΗΛΙΟΥ

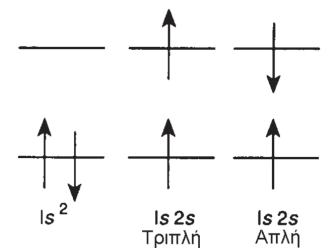
Μέχρι στιγμής έχουμε εξετάσει φάσματα ατόμων που μπορούν να θεωρηθούν μονοηλεκτρονιακά. Σε αυτές τις περιπτώσεις η κίνηση του εξωτερικού ηλεκτρονίου είναι ουσιαστικά ανεξάρτητη από αυτή των εσωτερικών ηλεκτρονίων, με τη διαφορά ότι υφίσταται απωστική αλληλεπίδραση από την μέση κατανομή φορτίου των εσωτερικών ηλεκτρονίων (αν υπάρχουν). Οι μαγνητικές ροπές που συνδέονται με την τροχιακή στροφορμή ή του σπιν των εσωτερικών ηλεκτρονίων αντισταθμίζονται μέσα στην κλειστή στοιβάδα και γι' αυτό μόνο του εξωτερικού ηλεκτρονίου η στροφορμή έχει σημασία.

Οι διεγερμένες καταστάσεις του ατόμου του ηλίου δεν μπορούν να θεωρηθούν με αυτό τον τρόπο, επειδή τώρα υπάρχουν δύο ηλεκτρόνια στις μη πλήρεις στοιβάδες, και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρονίων πρέπει να ληφθούν υπόψη ρητά. Τώρα υπάρχουν περισσότερες από μία πηγές στροφορμής στο άτομο, εφόσον και τα δύο ηλεκτρόνια έχουν στροφορμή λόγω σπιν και πιθανόν τροχιακή στροφορμή. Η σύζευξη αυτών των στροφορμών έχει σημαντική επίδραση στις ενεργειακές στάθμες. Οι εκφυλισμοί των διαφόρων απεικονίσεων είναι γενικά υψηλότεροι απ' ό,τι στα μονοηλεκτρονιακά συστήματα, λόγω των πολλών συνδυασμών των κβαντικών αριθμών m_l και m_s των δύο ηλεκτρονίων. Όμως θα δούμε πιο κάτω ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρονίων προκαλούν άρση των εκφυλισμών και έτσι προκύπτει περιπλοκότητα στην διάρθρωση των ενεργειακών καταστάσεων σε σύγκριση με το υδρογόνο ή τα αλκάλια.

4.1 Ολική στροφορμή σπιν – απλές και τριπλές καταστάσεις

Ας δούμε την απεικόνιση της θεμελιώδους καταστάσεως του ατόμου του ηλίου $1s^2$. Εφόσον και τα δύο ηλεκτρόνια έχουν τους ίδιους κβαντικούς αριθμούς n , l και m_l , η αρχή του Pauli απαιτεί να έχουν διαφορετικό κβαντικό αριθμό m_s , $\pm 1/2$. Τα ηλεκτρόνια έχουν *συζευγμένα σπιν* και η ολική μαγνητική ροπή είναι μηδέν. Μια τέτοια κατάσταση αποκαλείται *απλή*. Αντιθέτως, για απεικονίσεις διεγερμένων καταστάσεων του τύπου $1s\ nl$ (από τις οποίες την χαμηλότερη ενέργεια έχει η $1s\ 2s$) δεν υπάρχουν περιορισμοί από την αρχή Pauli στους κβαντικούς αριθμούς m_s : επομένως, υπάρχουν δύο δυνατότητες για τον σχετικό προσανατολισμό των σπιν όπως φαίνεται στο Σχ. 4.1, είτε παράλληλα, είτε αντίθετα (δηλ. οι δύο κβαντικοί αριθμοί m_s , είτε είναι ίδιοι είτε είναι διαφορετικοί). Αυτά τα ενδεχόμενα είναι διαφορετικές κβαντικές καταστάσεις του ατόμου και γενικά θα έχουν διαφορετική ενέργεια. Στην πρώτη περίπτωση θα υπάρχει μια συνισταμένη μαγνητική ροπή λόγω των σπιν των ηλεκτρονίων και αυτό αποκαλείται *τριπλή* κατάσταση, ενώ η *απλή* κατάσταση είναι πάλι μία στην οποία δεν υπάρχει συνισταμένη μαγνητική.

Η τριπλή κατάσταση που συνδέεται με την ειδική ηλεκτρονιακή απεικόνιση του ατόμου βρίσκεται πάντα χαμηλότερα σε ενέργεια από την αντίστοιχη απλή που συνδέεται με την ίδια απεικόνιση. Οποιαδήποτε κατάσταση διεγερμένου ατόμου ηλίου διασχίζεται σε δύο τουλάχιστον ενεργειακές στάθμες (με εξαίρεση τις καταστάσεις ns^2). Η ενεργειακή διαφορά δεν οφείλεται στις διαφορετικές μαγνητικές ιδιότητες του ατόμου στις δύο καταστάσεις, αλλά στην πραγματικότητα είναι ηλεκτροστατικό φαινόμενο γνωστό ως *συσχέτιση σπιν*. Όπως αναφέρεται λεπτομερέστερα στις Παρ. 4.4-4.6 οι κινήσεις των ηλεκτρονίων δεν μπο-



Σχ. 4.1 Μια απλή αναπαράσταση παράλληλων και αντίθετων προσανατολισμών σπιν για τις απεικονίσεις $1s^2$ και $1s2s$ του ηλίου.

ρούν να θεωρηθούν ανεξάρτητες μεταξύ τους. Το ηλεκτρόνιο 1 δεν βλέπει απλώς την μέση κατανομή φορτίου που οφείλεται στο ηλεκτρόνιο 2, αλλά επηρεάζεται από την στιγμιαία θέση εκείνου σε σχέση με την δική του. Σε μια τριπλή κατάσταση μπορεί να αποδειχθεί (Παρ. 4.5) ότι τα δύο ηλεκτρόνια είναι απίθανο να βρεθούν σε μικρή απόσταση, ενώ σε μια απλή κατάσταση είναι πιθανότερο από την μέση τιμή να βρεθούν τα δύο ηλεκτρόνια στο ίδιο σημείο του χώρου. Συνεπώς υπάρχουν λιγότερες απώσεις μεταξύ ηλεκτρονίων στην τριπλή κατάσταση απ' ό,τι στην απλή κατάσταση και η τριπλή κατάσταση έχει χαμηλότερη ενέργεια.

Η προέλευση της ονοματολογίας «απλή/τριπλή» καθίσταται εμφανής αν ορίσουμε το διάνυσμα της ολικής στροφορμής λόγω σπιν \mathbf{S} ως το διανυσματικό άθροισμα των διανυσμάτων των σπιν των επιμέρους ηλεκτρονίων, \mathbf{s}_1 και \mathbf{s}_2 .

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 . \quad (4.1)$$

Ο κβαντικός αριθμός S της ολικής στροφορμής λόγω σπιν ορίζεται τότε έτσι ώστε

$$|\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar . \quad (4.2)$$

Η ολική στροφορμή λόγω σπιν είναι κβαντισμένη κατά τον ίδιο τρόπο όπως οι επιμέρους στροφορμές λόγω τροχιάς και σπιν και επομένως το S περιορίζεται σε ακέραιες τιμές για άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων ή ημιπεριττές τιμές για περιττό αριθμό ηλεκτρονίων. Η κβάντωση, μαζί με τις Εξ. (4.1) και (4.2) οδηγούν στο συμπέρασμα ότι για $s_1 = 1/2$ και $s_2 = 1/2$ οι δυνατές τιμές για το S είναι 1 ή 0. Η κατάσταση του ατόμου με $S = 1$ έχει συνισταμένη μαγνητική ροπή και χαρακτηρίζεται ως τριπλή κατάσταση όπως προαναφέρθηκε, ενώ η κατάσταση $S = 0$ είναι απλή κατάσταση. Το «τριπλή» αναφέρεται στην *πολλαπλότητα σπιν* η ολική στροφορμή λόγω σπιν έχει $2S + 1$ κβαντισμένες συνιστώσες κατά μήκος του άξονα z με $M_S = S, S - 1, \dots - S$ για την τριπλή κατάσταση $M_S = +1, 0, -1$, ενώ για την απλή κατάσταση $M_S = 0$ μόνο.

4.2 Το φάσμα του ηλίου

Σχεδόν όλες οι παρατηρούμενες μεταπτώσεις του ατόμου του ηλίου οφείλονται σε αλλαγή τροχιακού μόνο ενός ηλεκτρονίου. Σύμφωνα με την προσέγγιση των τροχιακών ένα φωτόνιο μπορεί να αλληλεπιδράσει με ένα ηλεκτρόνιο ενός ατόμου. Σε απορρόφηση οι μεταπτώσεις είναι από την θεμελιώδη κατάσταση και αναπαριστώνται ως

$$1s\ nl \leftarrow 1s^2 . \quad (4.3)$$

Σε εκπομπή είναι πιθανές πιο γενικευμένες διεργασίες, οι οποίες συμβολικά γράφονται ως

$$nl\ n'l' \rightarrow nl\ n''l'' . \quad (4.4)$$

Οι κανόνες επιλογής για αλλαγή ηλεκτρονιακής απεικόνισεως είναι, όπως και προηγουμένως,

$$\Delta n \text{ χωρίς περιορισμούς} \quad (4.5)$$

$$\Delta l = \pm 1 \text{ μόνο} \quad (4.6)$$

Ένας νέος κανόνας επιλογής, πολύ σημαντικός για το άτομο του ηλίου, αφορά το ολικό σπιν

$$\Delta S = 0. \tag{4.7}$$

Η προφανής συνέπεια αυτού του κανόνα είναι ότι *μεταπτώσεις μεταξύ απλών και τριπλών καταστάσεων απαγορεύονται*.

Η θεμελιώδης κατάσταση του ηλίου είναι μια *απλή* κατάσταση με απεικόνιση $1s^2$ και επομένως μόνο η συστοιχία των απλών καταστάσεων φαίνονται σε ένα κανονικό φάσμα απορροφήσεως. Επιπροσθέτως, λόγω του κανόνα επιλογής $\Delta l = \pm 1$ οι παρατηρούμενες μεταπτώσεις είναι όλες του τύπου

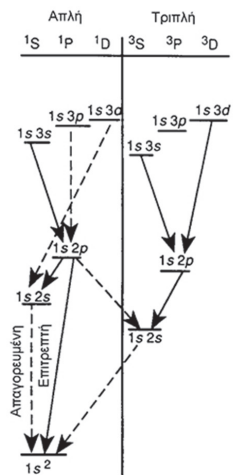
$$1s\ n p \leftarrow 1s^2. \tag{4.8}$$

Το φάσμα εκπομπής του ηλίου παρατηρείται με διασπορά του φωτός από λυχνία εκκενώσεως ηλίου. Στην εκκένωση συμβαίνει αρκετά εύκολα ο ιοντισμός των ατόμων και μπορεί να ακολουθήσει επανασύνδεση ιόντος – ηλεκτρονίου με σχηματισμό διεγερμένου ηλίου



Τα διεγερμένα άτομα ηλίου He^* αποδιηγείρονται με εκπομπή ακτινοβολίας. Κατά την διαδικασία της επανασύνδεσης (Εξ. 4.9) τα δύο ηλεκτρόνια μπορεί να καταλήξουν σε σχηματισμό απλής ή τριπλής καταστάσεως και επομένως παρατηρούνται μεταπτώσεις μεταξύ σταθμών εντός και της απλής και της τριπλής συστοιχίας. Μερικές μεταπτώσεις φαίνονται στο διάγραμμα Grottrian του Σχ. 4.2. Η μετάπτωση $1s2s \rightarrow 1s^2$ είναι *απαγορευμένη* διότι καταπατά τον κανόνα $\Delta l = \pm 1$, όπως συμβαίνει και με την μετάπτωση $1s3d \rightarrow 1s2s$. Η $1s2p(^1P) \rightarrow 1s2s(^3S)$ καταπατά τον κανόνα επιλογής $\Delta S = 0$ και η $1s2s(^3S) \rightarrow 1s^2(^1S)$ καταπατά και τους δύο κανόνες οπότε είναι ισχυρά *απαγορευμένη*. Κατ' αρχήν, *διπλά διεγερμένες* καταστάσεις του ηλίου θα μπορούσαν να σχηματισθούν κατά την εκκένωση (π.χ. $2p3s$). Όμως το άθροισμα των δύο ενεργειών διεγέρσεως είναι γενικά μεγαλύτερο από την ενέργεια ιοντισμού του ενός ηλεκτρονίου και κατά συνέπεια τέτοιες καταστάσεις είναι ασταθείς ως προς την διαδικασία που είναι γνωστή ως *αυτοϊοντισμός* (περιγράφεται στην Παρ. 5.11). Το άτομο είναι πολύ βραχύβιο σε τέτοιες καταστάσεις και υφίσταται κατά προτίμηση ιοντισμό αντί για εκπομπή ενός φωτονίου. Επομένως οι μόνες σημαντικές καταστάσεις στο φάσμα εκπομπής είναι οι μονά διεγερμένες καταστάσεις $1s\ nl$.

Ας σημειωθεί ότι για όλες τις απεικονίσεις $1s\ nl$, το ηλεκτρόνιο $1s$ προσπίζει το εξωτερικό ηλεκτρόνιο από το αυξημένο πυρηνικό φορτίο. Η έκταση της προσπίσεως εξαρτάται από τον κβαντικό αριθμό l , όπως συμβαίνει και άτομα των αλκαλίων· συνεπώς οι απεικονίσεις $1s\ nl$ και $1s\ n'l'$ έχουν διαφορετικές ενέργειες.



Σχ. 4.2 Διάγραμμα Grottrian που δείχνει επιτρεπτές (συνεχείς γραμμές) και απαγορευμένες (διακεκομμένες γραμμές) μεταπτώσεις του ηλίου.

4.3 Σύζευξη τροχιάς-σπιν

Στην Παρ. 4.1 ορίστηκε ένα διάνυσμα ολικής στροφορμής λόγω σπιν \mathbf{S} το οποίο δημιουργεί μια μαγνητική ροπή με μέτρο $\mathbf{m} = g_e \mu_B \mathbf{S}$. Ένα διάνυσμα ολικής τροχιακής στροφορμής, \mathbf{L} , μπορεί επίσης να οριστεί ως το άθροισμα των τροχιακών στροφορμών των επιμέρους ηλεκτρονίων, \mathbf{I}_1 και \mathbf{I}_2

$$\mathbf{L} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2. \tag{4.10}$$

Προς το παρόν θα χρειαστεί μόνο να λάβουμε υπόψη μας εκείνες τις καταστάσεις του ηλίου με ένα τουλάχιστον ηλεκτρόνιο στο τροχιακό 1s. Κάτω από αυτές τις συνθήκες $I_1 = 0$ και $L = I_2$: η μόνη πηγή τροχιακής στροφορμής είναι το διεγερμένο ηλεκτρόνιο. Η σύζευξη τροχιάς-σπιν στο άτομο του ηλίου μπορεί να γίνει κατανοητή καλά θεωρώντας ότι το *συνολικό* σπιν είναι αυτό που κάνει σύζευξη με την τροχιακή στροφορμή, αντί τα σπιν των επιμέρους ηλεκτρονίων. Αν η κατάσταση του ατόμου είναι απλή, δεν υπάρχει συνολική μαγνητική ροπή λόγω σπιν και επομένως, σε καλή προσέγγιση, δεν υπάρχει σύζευξη τροχιάς-σπιν. Όμως για τριπλές απεικονίσεις της μορφής $1s nl$, όπου $l \geq 1$, θα υπάρχει σύζευξη τροχιάς-σπιν μεταξύ της στροφορμής του ολικού σπιν και της τροχιακής στροφορμής. Κατ' αναλογία προς τις Παρ. 2.10 και 3.6, ορίζεται το διάνυσμα της ολικής στροφορμής $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ και ο κβαντικός αριθμός J μπορεί να λάβει τις τιμές

$$J = L + S, L + S - 1, \dots |L - S|. \quad (4.11)$$

Για τις απλές καταστάσεις $S = 0$ και συνεπώς $J = L$. Για τις τριπλές καταστάσεις οι δυνατές τιμές του J είναι

$$J = L + 1, L, L - 1. \quad (4.12)$$

Κάθε κατάσταση J έχει εκφυλισμό $(2J + 1)$, ο οποίος αντιστοιχεί στο πλήθος των επιτρεπτών τιμών του κβαντικού αριθμού της προβολής της ολικής στροφορμής M_J .

Για μια τριπλή κατάσταση $1s np$, $L = 1$ και επομένως $J = 2, 1, 0$ για $1s nd$, $L = 2$ και $J = 3, 2, 1$. Αυτές οι καταστάσεις χαρακτηρίζονται από τους φασματοσκοπικούς όρους $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$ και $^3D_3, ^3D_2, ^3D_1$ αντίστοιχα. Οι καταστάσεις του ατόμου με διαφορετικά J έχουν διαφορετικές ενέργειες με την συνεισφορά της συζεύξεως τροχιάς-σπιν να δίνεται από τον τύπο

$$E_{SO} = \frac{1}{2} A [J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)] hc. \quad (4.13)$$

Αυτή έκφραση για το E_{SO} είναι ακριβώς ανάλογη της Εξ. (2.62). Όμως για το ήλιο στις τριπλές καταστάσεις $1s np$, η σταθερά συζεύξεως τροχιάς-σπιν, A , είναι πολύ μικρή και στην πραγματικότητα υπάρχουν άλλες παρόμοιες αλληλεπιδράσεις που επηρεάζουν τις ενεργειακές στάθμες κατά παρόμοιο ή μεγαλύτερης τάξεως μέγεθος. Ειδικότερα, υπάρχει συνεισφορά από την μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο μαγνητικών ροπών των δύο ηλεκτρονίων. Κατά συνέπεια, ο κανόνας διαστήματος Landé, για ενεργειακές διαφορές μεταξύ δύο σταθμών (με διαφορετική τιμή J) που προκύπτουν από τον ίδιο όρο (ίδιες τιμές L και S), που μπορεί να προκύψει εύκολα από την Εξ. (4.13)

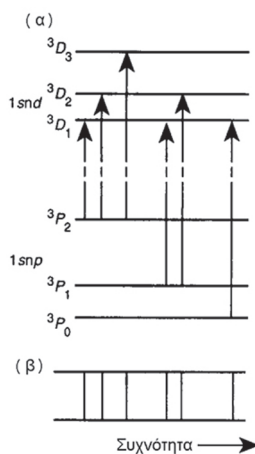
$$E(J + 1) - E(J) = (J + 1) Ahc, \quad (4.14)$$

δεν τηρείται στο άτομο του ηλίου· π.χ. οι διασχίσεις για την κατάσταση $1s2p \ ^3P$ είναι 0.906 cm^{-1} για $J = 1 \rightarrow 0$ και 0.078 cm^{-1} για $J = 2 \rightarrow 1$.

Ο κανόνας επιλογής για τη μεταβολή του J στα φάσματα είναι

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad (4.15)$$

με την διαφορά ότι δεν επιτρέπεται η μετάπτωση μεταξύ δύο σταθμών με $J = 0$. Στο Σχ. 4.3 φαίνονται οι έξι επιτρεπτές συνιστώσες της μεταπτώσεως $1s nd(^3D) \leftarrow 1s np(^3P)$.



Σχ. 4.3 Οι έξι επιτρεπτές συνιστώσες για μια μετάπτωση $1s nd(^3D) \leftarrow 1s np(^3P)$ συμπεριλαμβανομένης της συζεύξεως τροχιάς-σπιν. (α) ενεργειακές στάθμες, (β) φάσμα.

4.4 Κυματοσυναρτήσεις σπιν και η αρχή του Pauli

Για να ερμηνευθεί η προέλευση της συσχέτισης του σπιν, η οποία οδηγεί σε χαμηλότερη ενέργεια τις τριπλές καταστάσεις σε σχέση με τις απλές όμοιας απεικονίσεως, είναι απαραίτητο να εξετάσουμε την ολική κυματοσυνάρτηση για το ήλιο λεπτομερέστερα. Η ολική κυματοσυνάρτηση για ένα άτομο μπορεί γενικά να γραφτεί ως απλό γινόμενο μιας ολικής κυματοσυναρτήσεως σπιν Ψ_{spin} και μιας ολικής τροχιακής κυματοσυναρτήσεως Ψ_{space}

$$\Psi = \Psi_{\text{spin}} \Psi_{\text{space}}, \quad (4.16)$$

Παρόλο που η Ψ_{space} είναι προφανώς μια μαθηματική συνάρτηση 6 συντεταγμένων στο άτομο του ηλίου, τρεις για το ηλεκτρόνιο 1 και τρεις για το ηλεκτρόνιο 2, η έννοια της Ψ_{spin} είναι λιγότερο προφανής. Δεν είναι ποτέ απαραίτητο (ή δυνατό) να εξαγάγουμε μια συγκεκριμένη μαθηματική μορφή για αυτή την κυματοσυνάρτηση, αλλά αρκεί να εισαγάγουμε την ιδέα ότι κάθε ηλεκτρόνιο έχει μια τέταρτη συντεταγμένη, την συντεταγμένη του σπιν. Η ολική κυματοσυνάρτηση πρέπει να είναι συνάρτηση των συντεταγμένων σπιν για τα δύο ηλεκτρόνια και η (απροσδιόριστη) μορφή της θα εξαρτάται από τους κβαντικούς αριθμούς m_s των δύο ηλεκτρονίων, όπως ακριβώς η χωρική κυματοσυνάρτηση εξαρτάται από του κβαντικούς αριθμούς n , l και m_l για κάθε ηλεκτρόνιο.

Για το άτομο του ηλίου στις διεγερμένες του καταστάσεις υπάρχουν 4 δυνατοί συνδυασμοί για τους κβαντικούς αριθμούς m_s των δύο ηλεκτρονίων σε διαφορετικά τροχιακά. Μπορεί να υποθεθεί ότι η ολική κυματοσυνάρτηση σπιν μπορεί να γραφτεί ως απλό γινόμενο μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων σπιν

$$\Psi_1 \equiv \alpha(1)\alpha(2) \quad (4.17)$$

$$\Psi_2 \equiv \beta(1)\beta(2) \quad (4.18)$$

$$\Psi_3 \equiv \alpha(1)\beta(2) \quad (4.19)$$

$$\Psi_4 \equiv \beta(1)\alpha(2), \quad (4.20)$$

όπου ο συμβολισμός α , β αναπαριστά τις κυματοσυναρτήσεις που αντιστοιχούν σε $m_s = +1/2$ ή $-1/2$ αντίστοιχα, έτσι ώστε

$$\alpha(1) \Rightarrow m_s = +1/2 \quad \text{για το ηλεκτρόνιο 1}$$

$$\beta(2) \Rightarrow m_s = -1/2 \quad \text{για το ηλεκτρόνιο 2}$$

Όμως δεν είναι όλες αυτές οι κυματοσυναρτήσεις (Εξ. 4.17-4.20) επιτρεπτές σύμφωνα με την αρχή του Pauli η οποία είναι μια γενίκευση της αρχής αποκλεισμού του Pauli που είδαμε στην Παρ. 3.3. Η αρχή Pauli ορίζει ότι η ολική κυματοσυνάρτηση ενός ατόμου πρέπει να είναι αντισυμμετρική ως προς την εναλλαγή των ηλεκτρονίων. Με τον τελεστή εναλλαγής \hat{P}_{12} η αρχή αυτή μπορεί να γραφτεί μαθηματικά ως

$$\hat{P}_{12}\Psi = -\Psi. \quad (4.21)$$

Το αποτέλεσμα του τελεστή είναι να εναλλάξει τα ηλεκτρόνια που χαρακτηρίζονται ως 1 και 2.



Σχ. 4.4 Σύζευξη διανυσμάτων των στροφορμών σπιν δύο ηλεκτρονίων που δίνουν (α) μια απλή κατάσταση και (β)-(δ) μια τριπλή κατάσταση.

Με την παραγοντοποίηση που χρησιμοποιείται στην Εξ. 4.16 είναι σαφές ότι είτε το χωρικό μέρος της κυματοσυναρτήσεως πρέπει να είναι αντισυμμετρικό και το μέρος του σπιν συμμετρικό ή το αντίστροφο (χρησιμοποιώντας τον γενικό κανόνα γινομένων για συναρτήσεις: συμμετρική \times αντισυμμετρική = αντισυμμετρική, συμμετρική \times συμμετρική = συμμετρική, αντισυμμετρική \times αντισυμμετρική = συμμετρική). Δείτε την επίδραση του τελεστή εναλλαγής στις κυματοσυναρτήσεις σπιν των Εξ. (4.17) ως (4.20).

$$\hat{P}_{12}\Psi_1 = P_{12}\alpha(1)\alpha(2) = \alpha(2)\alpha(1) = +\Psi_1 \quad (4.22)$$

$$\hat{P}_{12}\Psi_2 = P_{12}\beta(1)\beta(2) = \beta(2)\beta(1) = +\Psi_2 \quad (4.23)$$

$$\hat{P}_{12}\Psi_3 = P_{12}\alpha(1)\beta(2) = \alpha(2)\beta(1) = +\Psi_4 \quad (4.24)$$

$$\hat{P}_{12}\Psi_4 = P_{12}\beta(1)\alpha(2) = \beta(2)\alpha(1) = +\Psi_3 \quad (4.25)$$

Οι Ψ_1 και Ψ_2 είναι συμμετρικές ως προς την εναλλαγή των ηλεκτρονίων και θα ήταν έγκυρες συναρτήσεις αν συνδυαστούν με αντισυμμετρικές χωρικές κυματοσυναρτήσεις. Από την άλλη οι Ψ_3 και Ψ_4 δεν είναι ούτε συμμετρικές ούτε αντισυμμετρικές – η επίδραση του \hat{P}_{12} παράγει διαφορετική κυματοσυνάρτηση – και έτσι αυτές δεν είναι έγκυρες κυματοσυναρτήσεις. Όμως μπορούμε να κατασκευάσουμε γραμμικούς συνδυασμούς αυτών των εκφυλισμένων κυματοσυναρτήσεων οι οποίες είναι είτε συμμετρικές ή αντισυμμετρικές:

$$\Psi^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_3 + \Psi_4) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \quad (4.26)$$

$$\Psi^- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_3 - \Psi_4) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (4.27)$$

Φαίνεται ότι

$$\hat{P}_{12}\Psi^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(2)\beta(1) + \alpha(1)\beta(2)] = +\Psi^+ \quad (4.28)$$

$$\hat{P}_{12}\Psi^- = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(2)\beta(1) - \alpha(1)\beta(2)] = -\Psi^- \quad (4.29)$$

Οι τέσσερις επιτρεπτές κυματοσυναρτήσεις σπιν για το άτομο του ηλίου είναι επομένως οι Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ^+ και Ψ^- . Τρεις από αυτές τις συναρτήσεις είναι συμμετρικές, ενώ η Ψ^- είναι αντισυμμετρική ως προς τον τελεστή εναλλαγής ηλεκτρονίων \hat{P}_{12} .

Η προέλευση της αρχής Pauli βρίσκεται στην μη διακρισιμότητα των ηλεκτρονίων· εφόσον είναι αδύνατο να ταυτοποιήσουμε ποιο ηλεκτρόνιο έχει ποιους κβαντικούς αριθμούς, η κυματοσυνάρτηση πρέπει να γραφτεί έτσι ώστε να λαμβάνει υπόψιν αυτή την αβεβαιότητα. Αν υπάρχει ένα ηλεκτρόνιο με $m_s = -1/2$ και ένα με $m_s = +1/2$ η κυματοσυνάρτηση πρέπει να έχει ίση πιθανότητα για τις δύο δυνατότητες $\alpha(1)\beta(2)$ και $\beta(1)\alpha(2)$.

Κάθε ολική κυματοσυνάρτηση σπιν πρέπει να συνδυάζεται με ένα ζεύγος κβαντικών αριθμών S και M_S . Οι κβαντικοί αριθμοί M_S για κάθε μια από αυτές τις κυματοσυναρτήσεις προκύπτουν με πρόσθεση των επιμέρους τιμών m_{s1} και m_{s2} με αποτέλεσμα $+1, -1, 0$ και 0 αντίστοιχα για τις Ψ_1, Ψ_2, Ψ^+ και Ψ^- . Οι συναρτήσεις Ψ_1 και Ψ_2 πρέπει αναμφιβόλως να είναι δύο από τις τρεις συνιστώσες της τριπλής καταστάσεως $S = 1$, διότι η απλή κατάσταση $S = 0$ έχει μόνο μια συνιστώσα με $M_S = 0$. Θα αναφέρουμε απλώς εδώ, χωρίς απόδειξη, ότι η τρίτη συνιστώσα της τριπλής καταστάσεως είναι η άλλη συμμετρική κατάσταση σπιν, η Ψ^+ , ενώ η Ψ^- είναι η απλή κυματοσυνάρτηση. Ας επισημάνουμε ότι παρόλο που η τριπλή συνάρτηση με $M_S = 0$ δεν έχει συνιστώσες στροφορμής σπιν κατά μήκος του άξονα z , έχει ολική συνισταμένη στροφορμή, ενώ η απλή συνάρτηση $M_S = 0$ δεν έχει. Τα διανυσματικά διαγράμματα του Σχ. 4.4 δείχνουν σχηματικά την διαφορά μεταξύ των κυματοσυναρτήσεων με $M_S = 0$, (α) και (γ).

Δοθέντος ότι οι τριπλές κυματοσυναρτήσεις σπιν είναι όλες συμμετρικές ως προς την εναλλαγή των ηλεκτρονίων, πρέπει το χωρικό μέρος της κυματοσυναρτήσεως να είναι αντισυμμετρικό. Δεν αρκεί να γράψουμε τις κυματοσυναρτήσεις των τροχιακών ως απλά γινόμενα μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων, π.χ. $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2)$, όπως υποδεικνύεται από την προσέγγιση τροχιακών, αλλά πρέπει να γραφτούν ως συμμετρικοί ή αντισυμμετρικοί γραμμικοί συνδυασμοί ανάλογοι προς αυτούς των Εξ. (4.26) – (4.27): π.χ. για την απεικόνιση $1s\ 2s$,

$$\Psi_{\text{space}}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_1) \right] \quad (4.30)$$

(\mathbf{r}_1 και \mathbf{r}_2 είναι τα διανύσματα θέσεως από την αρχή των αξόνων για τα ηλεκτρόνια 1 και 2 αντίστοιχα και είναι συντομογραφία για τις πλήρεις συντεταγμένες r_1, θ_1, φ_1 κλπ.) Σύμφωνα με την αρχή Pauli οι τέσσερις έγκυρες κυματοσυναρτήσεις που έχουν συνολικά αντισυμμετρική συμπεριφορά ως προς την εναλλαγή των ηλεκτρονίων για την απεικόνιση $1s\ 2s$ είναι

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_1) \right] \times \alpha(1)\alpha(2) \quad (4.31)$$

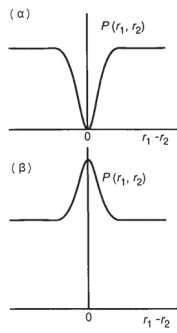
$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_1) \right] \times \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \right] \quad (4.32)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_1) \right] \times \beta(1)\beta(2) \quad (4.33)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) + \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_1) \right] \times \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \right]. \quad (4.34)$$

4.5 Η οπή Fermi

Η διαφορά στην ενέργεια μεταξύ απλών και τριπλών καταστάσεων οφείλεται στις διαφορετικές κατανομές πιθανότητας για τις σχετικές θέσεις των δύο ηλεκτρονίων. Αυτό με τη σειρά του είναι συνέπεια των ιδιοτήτων συμμετρίας του



Σχ. 4.5 Σχηματική κατανομή πιθανότητας για το ηλεκτρόνιο 2 σε σχέση με το ηλεκτρόνιο 1. (α) Για μια τριπλή κατάσταση (αντισυμμετρική χωρική κυματοσυνάρτηση) παρατηρείται μια οπή Fermi. (β) Για μια απλή κατάσταση (συμμετρική χωρική κυματοσυνάρτηση) υπάρχει ένας σωρός Fermi.

χωρικού μέρους της κυματοσυναρτήσεως. Σε μια τριπλή κατάσταση η χωρική κυματοσυνάρτηση Ψ_{space} είναι αντισυμμετρική ως προς την εναλλαγή ηλεκτρονίων και μπορούμε να γράψουμε την πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο 1 στην συντεταγμένη \mathbf{r}_1 και το ηλεκτρόνιο 2 στην \mathbf{r}_2 ως $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$, όπου

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\Psi_{\text{space}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = \frac{1}{2} [\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)]^2 \quad (4.35)$$

Αν $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$ τότε

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \frac{1}{2} [\varphi_{1s}(\mathbf{r})\varphi_{2s}(\mathbf{r}) - \varphi_{1s}(\mathbf{r})\varphi_{2s}(\mathbf{r})]^2 = 0 \quad (4.36)$$

Η αντισυμμετρική φύση της κυματοσυναρτήσεως εξασφαλίζει ότι η πιθανότητα να βρεθούν τα δύο ηλεκτρόνια στο ίδιο σημείο του χώρου είναι μηδέν. Το ελάχιστο στην σχετική κατανομή πιθανότητας για δύο ηλεκτρόνια στην τριπλή κατάσταση είναι γνωστή ως *οπή Fermi*. Για την απλή κυματοσυνάρτηση η χωρική κυματοσυνάρτηση είναι συμμετρική και η συνάρτηση πιθανότητας δεν απαλείφεται για $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$.

Το Σχ. 4.5 δείχνει την κατανομή πιθανότητας του ηλεκτρονίου 2 θεωρώντας ότι το ηλεκτρόνιο 1 είναι ακινητοποιημένο σε αυθαίρετο σημείο \mathbf{r}_1 . Η οπή Fermi για την τριπλή κατάσταση φαίνεται με σαφήνεια και η απλή κυματοσυνάρτηση δείχνει ένα σωρό Fermi, ένα μέγιστο στην κατανομή πιθανότητας στο $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$.

4.6 Τα ολοκληρώματα ανταλλαγής και Coulomb

Η ενέργεια απόσεως ηλεκτρονίων μπορεί να εκφρασθεί συναρτήσει των λεγόμενων ολοκληρωμάτων Coulomb και ανταλλαγής δείχνοντας μαθηματικά την προέλευση της ενεργειακής διασχίσεως μεταξύ απλής και τριπλής. Ο τελεστής της ολικής χαμιλτονιανής για το άτομο του ηλίου μπορεί να γραφτεί με την μορφή

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1^0 + \mathcal{H}_2^0 + \mathcal{H}_{12} \quad (4.37)$$

όπου η \mathcal{H}_i^0 έχει την ίδια μορφή όπως η χαμιλτονιανή ενός ηλεκτρονίου για το υδρογονοειδές άτομο,

$$\mathcal{H}_i^0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu_i^2} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (4.38)$$

και ο τελεστής απόσεως των ηλεκτρονίων έχει την μορφή

$$\mathcal{H}_{12} = +\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \quad (4.39)$$

Κατόπιν υποθέτουμε ότι η λύσεις Ψ της εξίσωσης Schrödinger $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$ δίνονται περίπου από τις Εξ. (4.30) με τα μονοηλεκτρονιακά τροχιακά να είναι υδρογονοειδείς ιδιοσυναρτήσεις της μονοηλεκτρονιακής χαμιλτονιανής (4.38). Για αυτές τις προσεγγιστικές κυματοσυναρτήσεις, η αναμενόμενη τιμή (βλ. Παρ. 1.3, Εξ. 1.18) του χαμιλτόνιου τελεστή \mathcal{H} δίνει την εκτίμηση της ενέργειας,

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = \langle \mathcal{H}_1^0 + \mathcal{H}_2^0 + \mathcal{H}_{12} \rangle \quad (4.40)$$

$$= \langle \mathcal{H}_1^0 \rangle + \langle \mathcal{H}_2^0 \rangle + \langle \mathcal{H}_{12} \rangle \quad (4.41)$$

$$= E_1 + E_2 + \langle \mathcal{H}_{12} \rangle. \quad (4.41)$$

Οι E_1 και E_2 είναι απλώς οι ενέργειες μονοηλεκτρονιακών τροχιακών – για την απεικόνιση $1s2s$ αυτές είναι οι ενέργειες υδρογονικών τροχιακών για το He^+ στις καταστάσεις $1s$ και $2s$. Η απωστική ενέργεια των ηλεκτρονίων $\langle \mathcal{H}_{12} \rangle$ μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει δύο παραμέτρων ως εξής: Αγνοώντας τον σταθερό παράγοντα $e^2/4\pi\epsilon_0$, η ενέργεια απόσεως των ηλεκτρονίων είναι απλώς η αναμενόμενη τιμή, $\langle r_{12}^{-1} \rangle$. Με τις κυματοσυναρτήσεις που δόθηκαν πιο πάνω (4.30), βρίσκουμε:

$$\begin{aligned} \langle r_{12}^{-1} \rangle &= \frac{1}{2} \int [\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)] \times \frac{1}{r_{12}} \times \\ &\quad \times [\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)] d\tau \\ &= J \pm K, \end{aligned} \quad (4.43)$$

όπου

$$J = \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) d\tau \quad (4.44)$$

$$= \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_1) d\tau \quad (4.45)$$

και ονομάζεται ολοκλήρωμα *Coulomb*. Είναι η ενέργεια απόσεως που θα περιμέναμε αν αγνοούσαμε την αντισυμμετροποίηση της ολικής κυματοσυναρτήσεως, δηλ. αν η κυματοσυνάρτηση ήταν απλώς $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2)$.

$$K = \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_1) d\tau \quad (4.46)$$

$$= \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) d\tau \quad (4.47)$$

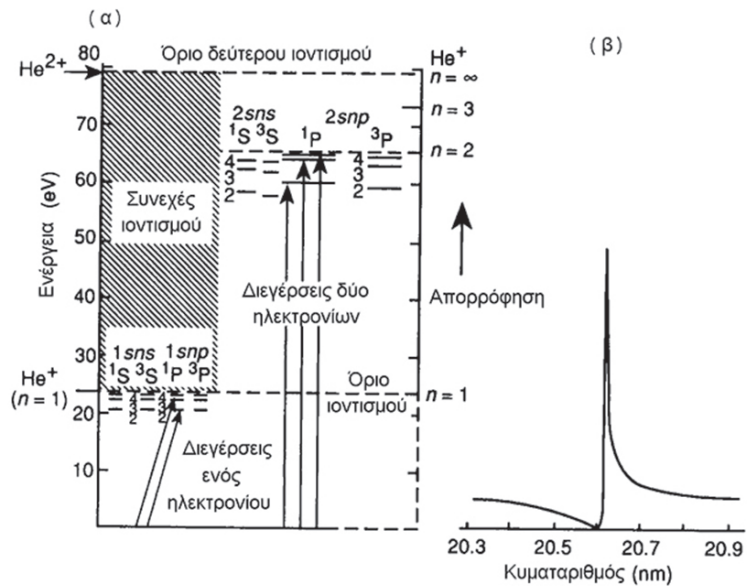
Το K είναι γνωστό ως ολοκλήρωμα *ανταλλαγής*. Καθώς και οι δύο ποσότητες, J και K είναι πάντα θετικές και τα πρόσημα $+$ και $-$ ισχύουν για την απλή και την τριπλή κατάσταση αντίστοιχα, η απλή έχει υψηλότερη ενέργεια από την τριπλή και η ενεργειακή διάσχιση είναι $2Ke^2/4\pi\epsilon_0$.

4.7 Αλληλεπίδραση απεικονίσεων και διπλές διεγέρσεις

Μέχρι στιγμής κατά την εξέταση πολυηλεκτρονιακών ατόμων θεωρήσαμε ότι ισχύει η προσέγγιση τροχιακών: ένας συγκεκριμένος αριθμός ηλεκτρονίων αντιστοιχίζεται σε κάθε τροχιακό και η ολική κυματοσυνάρτηση εκφράζεται ως γινόμενο μονοηλεκτρονιακών τροχιακών, υπό την προϋπόθεση των απαιτήσεων της αρχής Pauli. Όμως οι απόπειρες να επιλυθεί η εξίσωση Schrödinger με την διαδικασία του αυτοσυνεπούς πεδίου δεν αναπαράγουν επακριβώς τις πειραματικές μετρημένες ενεργειακές στάθμες, ακόμη κι όταν αλληλεπιδράσεις όπως η σύζευξη τροχιάς-σπιν λαμβάνονται υπόψη. Από φυσική άποψη, αυτές οι αποκλίσεις συνδέονται κυρίως με την αποτυχία να υπολογισθεί σωστά η *ηλεκτρονική συσχέτιση*. Η προσέγγιση τροχιακών δεν λαμβάνει πλήρως υπόψη την εξάρτηση της αλληλεπιδράσεως μεταξύ ηλεκτρονίων στις *σχετικές* στιγμιαίες θέσεις των ηλεκτρονίων. Η πραγματική κίνηση των ηλεκτρονίων είναι σε συμφωνία με την τάση για ελαχιστοποίηση της ενέργειας: η ενέργεια του ατόμου θα

ήταν μικρότερη αν η κίνηση των ηλεκτρονίων ρυθμιζόταν έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να ακολουθούν πορείες που στιγμιαία τα κρατούν όσο γίνεται σε απόσταση.

Σχ. 4.6 (α) Διάγραμμα Grottrian που δείχνει την παρατηρούμενη σειρά διπλής διέγερσης στην σειρά απορροφήσεως του ηλίου ($1 \text{ eV} = 8065.5 \text{ cm}^{-1}$). (β) Καταγραφή της γραμμής απορροφήσεως $2s2p \leftarrow 1s^2$, η ασύμμετρη μορφή της γραμμής είναι συνέπεια του φαινομένου κβαντικής παρεμβολής μεταξύ της διέγερσεως προς το συνεχές ιοντισμού και προς διπλά διεγερμένες καταστάσεις. Το μεγάλο εύρος οφείλεται στον αυτο-ιοντισμό (βλ. Κεφ. 5).



Είδαμε ότι η αρχή Pauli εισάγει την ιδέα της συσχετίσεως των σπιν, η οποία για τις τριπλές καταστάσεις εμποδίζει τα ηλεκτρόνια να πλησιάσουν πολύ μεταξύ τους. Όμως για ακριβή υπολογισμό των ενεργειακών σταθμών πρέπει να ενσωματωθεί στις κυματοσυναρτήσεις απλών και τριπλών καταστάσεων, αναγνωρίζοντας την κατάρρευση της προσεγγίσεως των τροχιακών. Στους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς η κατάρρευση ενσωματώνεται με μια καθαρά μαθηματική πράξη γνωστή ως αλληλεπίδραση απεικονίσεων (CI), στην οποία υποθέτουμε ότι οι ηλεκτρονιακές απεικονίσεις που προκύπτουν από την προσέγγιση των τροχιακών είναι μια κατάλληλη βάση για την επέκταση της κυματοσυναρτίσεως σε μορφή γραμμικών συνδυασμών.

Έτσι για παράδειγμα, η θεμελιώδης κατάσταση του ατόμου του ηλίου περιγράφεται ακριβέστερα από μια κυματοσυνάρτηση γραμμένη ως

$$\Psi = a \Psi(1s^2) + b \Psi(2s^2) + c \Psi(1s2s) + \dots \quad (4.48)$$

όπου $\Psi(2s^2)$, κλπ., υπονοεί μια αντισυμμετροποιημένη κυματοσυνάρτηση όπως περιγράφεται από την προσέγγιση τροχιακών και τα a, b, c είναι συντελεστές. Αναμφιβόλως για την θεμελιώδη κατάσταση ο συντελεστής a θα είναι πολύ μεγαλύτερος από οποιονδήποτε άλλο, αλλά οι άλλες συνεισφορές διορθώνουν την κυματοσυνάρτηση για την επίδραση της συσχετίσεως των ηλεκτρονίων. Κατ' αρχήν, αν προσδιορίσουμε το πλήρες σύνολο των συντελεστών για κάθε πιθανή συνεισφέρουσα απεικόνιση τότε θα έχουμε βρει την ακριβή μη σχετικιστική κυματοσυνάρτηση.

Μια άμεσα παρατηρήσιμη συνέπεια της αλληλεπίδρασεως απεικονίσεων και της συσχετίσεως των ηλεκτρονίων είναι η εμφάνιση 'διπλών διεγέρσεων' στο φάσμα του ατόμου του ηλίου. Το Σχ. 4.6 δείχνει μερικές παρατηρημένες μεταπτώσεις οι οποίες ονομαστικά εμπλέκουν ταυτόχρονες διεγέρσεις δύο ηλεκτρονίων, π.χ.



Τέτοιες διεργασίες δεν επιτρέπονται από την προσέγγιση τροχιακών, διότι ένα φωτόνιο αλληλεπιδρά με ένα μόνο ηλεκτρόνιο, κι έτσι μόνο ένα ηλεκτρόνιο

μπορεί να διεγερθεί. Μπορούν να ερμηνευθούν στο πρότυπο CI μέσω μικρών συνεισφορών από την απεικόνιση $2s^2$ στην ονομαστική θεμελιώδη κατάσταση $1s^2$. Η ροπή μεταπτώσεως (βλ. Παρ. 2.8) δίνεται από την

$$R_{if} = a \int \Psi^* (1s^2) \mu \Psi (2s2p) d\tau + b \int \Psi^* (2s^2) \mu \Psi (2s2p) d\tau + \dots \quad (4.50)$$

στην οποία ο πρώτος όρος είναι μηδέν, αλλά ο δεύτερος όχι. Κατ' ουσίαν, η μετάπτωση συμβαίνει ως διέγερση ενός ηλεκτρονίου από το κομμάτι $2s^2$ της κυματοσυναρτήσεως της θεμελιώδους καταστάσεως, $2s2p \leftarrow 2s^2$.

4.8 Λείζερ II – αναστροφή πληθυσμών στο λείζερ He-Ne

Στην Παρ. 1.3 παρουσιάστηκαν τα χαρακτηριστικά της ακτινοβολίας των λείζερ και αναφέρθηκε ότι η λειτουργία του λείζερ απαιτεί περίσσεια πληθυσμού στην πάνω κατάσταση της μεταπτώσεως, η λεγόμενη *αναστροφή πληθυσμών*. Κβαντομηχανικά ο ρυθμός απορροφήσεως W_{if} που υπολογίζεται για ένα μόριο στην κάτω κατάσταση i , όταν προσπίπτει φως στην συχνότητα της μεταπτώσεως ν με ένταση $I(\nu)$ δίνεται από την

$$W_{if} = B_{if} I(\nu) c, \quad (4.51)$$

όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός και B_{if} είναι ο συντελεστής Einstein για απορρόφηση

$$B_{if} = \frac{1}{6\epsilon_0 \hbar^2} |R_{if}|^2 \quad R_{if} = \int \Psi_i^* \mu \Psi_f d\tau. \quad (4.52)$$

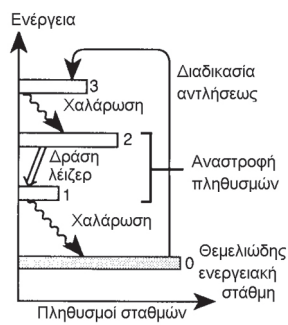
Ο ρυθμός της εξαναγκασμένης εκπομπής για ένα μόριο στην διεγερμένη του κατάσταση f έχει ακριβώς την ίδια έκφραση με την Εξ. (4.51) εκτός από την εναλλαγή των δεικτών i και f . Παρατηρώντας ότι $R_{fi} = R_{if}$, αν είχαμε ένα δείγμα από N_f μόρια στην διεγερμένη κατάσταση και N_i στην χαμηλότερη κατάσταση, τότε ο συνολικός ρυθμός μεταπτώσεως είναι

$$\frac{-dN_f}{dt} = (N_f - N_i) B_{if} I(\nu) c. \quad (4.53)$$

Σε αυτή την έκφραση για απλότητα έχουμε παραβλέψει τον ρυθμό *αυθόρμητης εκπομπής*, μια διεργασία που τείνει να απομακρύνει τον πληθυσμό της διεγερμένης καταστάσεως χωρίς να παράγει ακτινοβολία λείζερ. Σε συνθήκες υψηλής εντάσεως ακτινοβολίας, όπως μέσα ένα λείζερ, η αυθόρμητη εκπομπή είναι σχετικά ασήμαντη. Για να πετύχουμε καθαρή εξαναγκασμένη εκπομπή και επομένως ενίσχυση της εντάσεως καθώς φως συχνότητας ν περνά μέσα από το μέσο, απαιτείται αναστροφή πληθυσμών

$$N_f > N_i, \quad (4.54)$$

Αυτό είναι ανώμαλη κατάσταση για ένα άτομο, για το οποίο η κατανομή Boltzmann σε ισορροπία θα έδινε συνήθως $N_f < N_i$. Επομένως πρέπει να δημιουργήσουμε μια κατανομή πληθυσμών εκτός ισορροπίας για τις ηλεκτρονιακές καταστάσεις και αυτό απαιτεί προσφορά ενέργειας, μια διεργασία που ονομάζεται *άντληση*. Δυστυχώς οι περισσότερες μέθοδοι για άντληση είναι εξίσου αποτελεσματικές στην αποδιέγερση των ατόμων (όπως είναι προφανές για την περίπτωση της διεγέρσεως με φως) και επομένως δεν είναι δυνατό να απομακρύνει

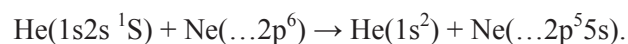


Σχ. 4.7 Σχηματικό διάγραμμα ενεργειακών σταθμών για σύστημα λέιζερ με τέσσερις στάθμες· κάθε στάθμη παριστάνεται με ένα κουτί του οποίου το μήκος δίνει τον συνήθη σχετικό πληθυσμό.

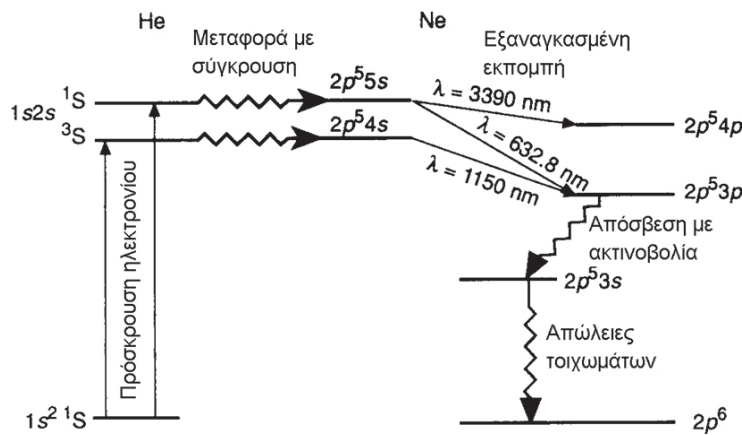
κανείς περισσότερο από το 50% του πληθυσμού της θεμελιώδους καταστάσεως με μετακίνηση στην διεγερμένη ηλεκτρονιακή στάθμη.

Για να παρακαμφθεί αυτό το πρόβλημα τα περισσότερα λειτουργικά λέιζερ βασίζονται στο ‘σύστημα των τεσσάρων σταθμών’. Σε αυτή την διάταξη, που φαίνεται στο Σχ. 4.7, ο σκοπός είναι επιτευχθεί αναστροφή πληθυσμών μεταξύ δύο σταθμών εκ των οποίων καμιά δεν είναι η θεμελιώδης κατάσταση, δηλ. τις στάθμες 1 και 2 του σχήματος. Το άμεσο πλεονέκτημα είναι ότι, αν διατηρηθεί ο πληθυσμός της στάθμης 1 σε λογικά χαμηλά επίπεδα (όπως καθορίζεται από την κατανομή Boltzmann), τότε δεν είναι απαραίτητο να μεταφερθεί ένα μεγάλο ποσοστό από την θεμελιώδη κατάσταση στην στάθμη 2 για να επιτευχθεί αναστροφή. Στο διάγραμμα μια διεργασία αντλήσεως παίρνει ένα κλάσμα των ατόμων της θεμελιώδους καταστάσεως στην στάθμη 3. Πολλά από τα άτομα θα αντληθούν πίσω στην θεμελιώδη κατάσταση 0, αλλά ένα σημαντικό κλάσμα μεταφέρονται μέσω ενός μηχανισμού χαλαρώσεως στην στάθμη 2. Είναι σημαντικό ο μηχανισμός χαλαρώσεως να μην τροφοδοτεί και την στάθμη 1. Η εξαναγκασμένη εκπομπή συμβαίνει μόλις διαμορφωθεί αναστροφή πληθυσμού μεταξύ των σταθμών 2 και 1 και τότε πρέπει να ακολουθήσει ένας αποτελεσματικός μηχανισμός χαλαρώσεως ατόμων από την στάθμη 1 στην θεμελιώδη κατάσταση, για να απομακρυνθεί πληθυσμός από την χαμηλότερη κατάσταση της αναστροφής πληθυσμών.

Το λέιζερ ηλίου-νέου αναδεικνύει αυτές τις αρχές στην πράξη και το κατάλληλο διάγραμμα ενεργειακών σταθμών φαίνεται στο Σχ. 4.8. Το λέιζερ αυτό αποτελείται από ένα σωλήνα εκκενώσεως που περιέχει μίγμα ηλίου και νέου ανάμεσα σε δύο κάτοπτρα που σχηματίζουν την κοιλότητα του λέιζερ. Όταν γίνεται η εκκένωση, σχηματίζονται άτομα ηλίου μεγάλης ενέργειας που βρίσκονται στις μετασταθείς καταστάσεις $1s2s\ ^1S_0$ και 3S_1 από συγκρούσεις ηλεκτρονίων· οι καταστάσεις αυτές έχουν μεγάλο χρόνο ζωής διότι δεν μπορούν επιστρέψουν με φθορισμό στην θεμελιώδη κατάσταση (για την απλή κατάσταση θα παραβίαζε το κανόνα επιλογής $\Delta l = \pm 1$, ενώ για την τριπλή κατάσταση θα παραβίαζε και τον κανόνα $\Delta S = 0$). Αυτή η διέγερση είναι ισοδύναμη με την διαδικασία αντλήσεως $0 \rightarrow 3$ στο Σχ. 4.7. Τα άτομα ηλίου μπορούν συγκρουστούν με άτομα νέου και υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να μεταφερθεί ενέργεια από το άτομο του ηλίου σε νέου.



Τέτοιες διεργασίες μεταφοράς ενέργειας συγκρούσεως είναι πολύ αποτελεσματικές αν οι εμπλεκόμενες ενεργειακές στάθμες των ατόμων δότη και δέκτη είναι σχεδόν ισοενεργειακές. Αυτό συμβαίνει με την κατάσταση $5s$ του νέου και την μετασταθή κατάσταση του ηλίου και παρομοίως με τις καταστάσεις $4s$ του νέου και την τριπλή μετασταθή του ηλίου. Έτσι οι καταστάσεις $4s$ και $5s$ του νέου εμπλουτίζονται αποτελεσματικά με αυτή την διεργασία χαλαρώσεως (ισοδύναμη με την $3 \rightarrow 2$ στο Σχ. 4.7), ενώ άλλες στάθμες δεν μπορούν. Έτσι δημιουργείται αναστροφή πληθυσμών μεταξύ της στάθμης $5s$ του νέου και τις μη κατειλημμένες στάθμες $4p$ και $3p$ και επίσης μεταξύ των σταθμών $4s$ και $5p$. Εξαναγκασμένη εκπομπή μπορεί επομένως να συμβεί στις τρεις επισημασμένες μεταπτώσεις. Τέλος συμβαίνει χαλάρωση τμηματικά, πρώτα στο $3s$, μετά στην στάθμη $2p$ μέσω διεργασιών αποδιεγέρσεως ακτινοβολίας και συγκρούσεων.



Σχ. 4.8 Μηχανισμός για την δημιουργία αναστροφής πληθυσμών στο λέιζερ ηλίου-νέου· δεν σημειώνονται οι διασχίσεις των ηλεκτρονικών απεικονίσεων σε όρους και στάθμες λόγω αλληλεπιδράσεων τροχιάς-σπιν και ηλεκτροστατικών.

4.9 Προβλήματα

1. Οι κυματοσυναρτήσεις για ένα σωματίδιο σε κυκλικό δακτύλιο με δυναμική ενέργεια $V = 0$ στον δακτύλιο και $V = \infty$ σε κάθε άλλο σημείο είναι της μορφής,

$$\Psi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi),$$

όπου το m λαβαίνει ακέραιες τιμές ($0, \pm 1, \pm 2, \dots$). Κατ' αναλογία προς το άτομο του ηλίου κατασκευάστε τρεις κυματοσυναρτήσεις χώρου-σπιν για δύο ηλεκτρόνια περιορισμένα στον ίδιο κυκλικό δακτύλιο, τα οποία θα υπακούουν στην αρχή Pauli, βασισμένα στις ακόλουθες τρεις χωρικές κυματοσυναρτήσεις:

$$\Psi_{1,1} = \Psi_1(1) \Psi_1(2) \quad \left(= \frac{1}{2\pi} \exp(i\varphi_1) \exp(i\varphi_2) \right)$$

$$\Psi_{1,-1}^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_1(1) \Psi_{-1}(2) \pm \Psi_{-1}(1) \Psi_1(2)]$$

Για κάθε κυματοσυνάρτηση προσδιορίστε την πυκνότητα πιθανότητας $P(0, \varphi_2)$ για το ηλεκτρόνιο 2 να βρίσκεται στην φ_2 , αν για το ηλεκτρόνιο 1 είναι στο $\varphi_1 = 0$. Σχολιάστε τις σχετικές ενέργειες των τριών κυματοσυναρτήσεων.

2. Παρακάτω φαίνεται μια σειρά μεταπτώσεων του ατόμου του βηρυλλίου. Ποιες από αυτές είναι 'πλήρως επιτρεπτές'; Για τις άλλες να αναφέρετε ποιους κανόνες θα πρέπει να παραβιαστούν και σχολιάστε αν υπάρχει μηχανισμός για να προκληθεί αυτή η παραβίαση. (Σε μια περίπτωση ο φασματοσκοπικός όρος είναι άκυρος – ποιός είναι αυτός;)

- $2s5s(^1S_0) \rightarrow 2s5d(^1D_2)$
- $2s5s(^3S_1) \rightarrow 2s2p(^1P_1)$
- $2s5s(^1S_0) \rightarrow 2s^2(^1S_0)$
- $2s5p(^3P_1) \rightarrow 2s3s(^3S_1)$
- $2s5p(^3P_1) \rightarrow 2s4s(^3S_1)$
- $2s3p(^3P_1) \rightarrow 3p^2(^3D_2)$
- $2s3p(^3P_0) \rightarrow 3p4p(^3D_2)$
- $2s3p(^3P_0) \rightarrow 3p4p(^3P_0)$

5. ΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΩΝ ΑΤΟΜΩΝ

5.1 Σύζευξη τροχιακής στροφορμής

Σε αυτό το κεφάλαιο θα μελετήσουμε τα φάσματα ατόμων στα οποία μπορεί να υπάρχουν περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια με στροφορμή. Ένα παράδειγμα είναι το άτομο του άνθρακα, το οποίο έχει την απεικόνιση $1s^2 2s^2 2p^2$ στην θεμελιώδη κατάσταση και χαμηλές διεγερμένες καταστάσεις του τύπου $1s^2 2s^2 2p\ n l$. Το διάνυσμα της ολικής στροφορμής \mathbf{L} για δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια είχε ορισθεί στην Παρ. 4.3 ως το διανυσματικό άθροισμα των επιμέρους τροχιακών στροφορμών, $\mathbf{L} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2$. Θεωρήστε την απεικόνιση του διεγερμένου ατόμου άνθρακα $2p3d$ (παραλείποντας τα ηλεκτρόνια των κλειστών στοιβάδων $1s$ και $2s$ των οποίων η συνεισφορά στην στροφορμή είναι μηδέν): σε αυτή την περίπτωση $l_1 = 1$ και $l_2 = 2$. Η ολική τροχιακή στροφορμή, αν είναι καν δυνατό να ορισθεί, πρέπει να είναι κβαντισμένη έτσι ώστε

$$|\mathbf{L}| = [L(L+1)]^{\frac{1}{2}} \hbar, \quad (5.1)$$

με ακέραιο τον κβαντικό αριθμό L . Διανυσματική πρόσθεση και αφαίρεση επιτρέπουν ως μέγιστη τιμή για τον L το $l_1 + l_2$ και ως ελάχιστη το $|l_1 - l_2|$. Μπορεί επίσης να λάβει όλες τις ενδιάμεσες ακέραιες τιμές

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|. \quad (5.2)$$

Για την απεικόνιση $2p3d$ $L = 3, 2$, ή 1 (βλ. Σχ. 5.1): οι τρεις καταστάσεις συμβολίζονται με F, D και P αντίστοιχα.

Γενικά, οι κβαντικές καταστάσεις του ατόμου με διαφορετικά L , που προκύπτουν από την ίδια ηλεκτρονιακή απεικόνιση, θα έχουν διαφορετικές ενέργειες λόγω των διαφορετικών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ ηλεκτρονίων. Ένα υπεραπλοποιημένο επιχείρημα θα μπορούσε να είναι το εξής: μια κατάσταση με $L = l_1 + l_2$ έχει τις τροχιακές στροφορμές σχεδόν παράλληλες στον χώρο (βλ. Σχ. 5.1) και κατ' ουσίαν τα ηλεκτρόνια κυκλοφορούν στην κατεύθυνση γύρω από κοινό άξονα. Αντιθέτως η κατάσταση με $L = |l_1 - l_2|$ έχει τις στροφορμές σχεδόν αντιπαράλληλες, οπότε τα ηλεκτρόνια κυκλοφορούν σε αντίθετες κατευθύνσεις γύρω από κοινό άξονα. Στην πρώτη περίπτωση τα ηλεκτρόνια πλησιάζουν μεταξύ τους λιγότερο συχνά απ' ό,τι στην άλλη, συνεπώς υπάρχει μεγαλύτερη άπωση ηλεκτρονίων στην αντιπαράλληλη ευθυγράμμιση.

5.2 Σύζευξη Russel-Saunders

Σε ένα άτομο όπως ο άνθρακας, με περισσότερα από ένα ασύζευκτα ηλεκτρόνια, είναι δυνατό να υπάρχουν μέχρι τριών τύπων αλληλεπιδράσεις που κάνουν τις καταστάσεις στην ίδια απεικόνιση να έχουν διαφορετικές ενέργειες

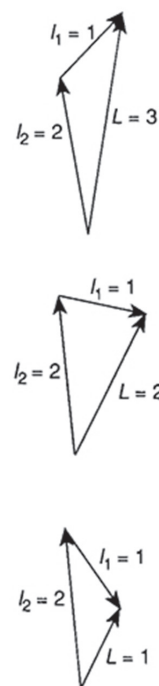
1. Συσχέτιση σπιν: ως συνέπεια της αρχής Pauli, που συζητήθηκε στο Κεφ. 4, υπάρχει η πιο ασθενής άπωση μεταξύ ηλεκτρονίων για καταστάσεις του ατόμου στις οποίες τα ασύζευκτα σπιν ηλεκτρονίων ευθυγραμμίζονται για να δημιουργήσουν την μέγιστη στροφορμή σπιν: για άτομα με δύο ασύζευκτα ηλεκτρό-

νια, οι τριπλές καταστάσεις γενικά βρίσκονται χαμηλότερα σε ενέργεια από τις απλές καταστάσεις που προκύπτουν από την ίδια ηλεκτρονιακή απεικόνιση.

2. Σύζευξη τροχιακής στροφορμής: όπως αναπτύχθηκε στην Παρ. 5.1 η κατάσταση με το υψηλότερο L με μέγιστη ευθυγράμμιση τροχιακών στροφορμών τείνει να είναι η χαμηλότερη σε ενέργεια (αν και υπάρχουν πολλές εξαιρέσεις, ειδικά όταν εξετάζουμε διεγερμένες καταστάσεις).

3. Αλληλεπίδραση συζεύξεως τροχιάς-σπιν μεταξύ των μαγνητικών ροπών λόγω σπιν και τροχιακής μαγνητικής ροπής.

Ένα σημαντικό ερώτημα είναι, ποιο από αυτά τα φαινόμενα επικρατεί; Δεν υπάρχει μια μοναδική απάντηση· διαφορετικά άτομα έχουν διαφορετική συμπεριφορά. Τα άτομα της πρώτης σειράς του περιοδικού πίνακα, στις καταστάσεις χαμηλής ηλεκτρονιακής ενέργειας, ακολουθούν την σύζευξη Russel-Saunders στην οποία η σειρά βαρύτητας των επιδράσεων είναι $1 \geq 2 \geq 3$. Σε όρους ενέργειας αυτό μπορεί να παρασταθεί όπως στο διάγραμμα, Σχ. 5.2α, για μια απεικόνιση $np\ nd$. Σε αυτή την περίπτωση υποθέτουμε $1 \gg 2$ και συνεπώς οι απλές και οι τριπλές ομάδες καταστάσεων είναι καλά διαχωρισμένες σε ενέργεια. Αυτές οι ομάδες μετά διασχίζονται στους όρους που δηλώνονται με τον συμβολισμό ^{2S+1}L . Οι όροι διασχίζονται σε στάθμες από την σύζευξη τροχιάς-σπιν (για τις τριπλές καταστάσεις μόνο). Στο σχήμα Russel-Saunders η συνισταμένη τροχιακή στροφορμή L κάνει σύζευξη με την συνισταμένη σπιν S δίνοντας καταστάσεις με διάνυσμα ολικής στροφορμής J τέτοιο ώστε ο κβαντικός αριθμός ολικής στροφορμής J να παίρνει τις τιμές $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$. Η απεικόνιση $np\ nd$ διασχίζεται σε συνολικά 12 ενεργειακές στάθμες, κάθε μια από τις οποίες προσδιορίζεται από ένα σύνολο κβαντικών αριθμών l_1, l_2, L, S, J . Ο κβαντικός αριθμός M_J μπορεί επίσης να προσδιοριστεί, όπως αναφέρεται πιο κάτω, αλλά οι κβαντικοί αριθμοί $m_{l1}, m_{s1}, m_{l2}, m_{s2}$ δεν μπορούν να οριστούν· η σύζευξη των διανυσμάτων I_1 και I_2 και των s_1 και s_2 καταστρέφει την χωρική κβάντωση των επιμέρους διανυσμάτων. Το Σχ. 5.2β δείχνει ένα πραγματικό παράδειγμα διασχίσεως ενεργειακών σταθμών για την απεικόνιση $3p\ 3d$ του πυριτίου. Σε αυτή την περίπτωση το μέγεθος των επιδράσεων 1 και 2 είναι συγκρίσιμο και δεν υπάρχει σαφής διάσχιση σε ομάδες απλών και τριπλών καταστάσεων. Είναι αξιοσημείωτο ότι εδώ η κατάσταση με το υψηλότερο L δεν αντιστοιχεί στην χαμηλότερη ενέργεια, γεγονός που τονίζει την υπεραπλούστευση των επιχειρημάτων που διατυπώθηκαν νωρίτερα στην Παρ. 5.1, ειδικά όταν εφαρμόζονται σε ηλεκτρονιακά διεγερμένες απεικονίσεις.

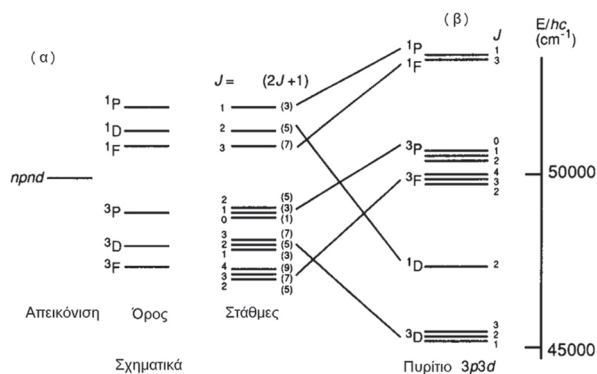


Σχ. 5.1 Διανυσματική πρόσθεση στροφορμών με $l_1 = 1$ και $l_2 = 2$. Τα μήκη των διανυσμάτων I_1, I_2

και L είναι $\sqrt{l_1(l_1 + 1)}\hbar$,

$\sqrt{l_2(l_2 + 1)}\hbar$ και

$\sqrt{L(L + 1)}\hbar$.



Σχ. 5.2 Όροι και ενεργειακές στάθμες στην σύζευξη Russell-Saunders. (α) Σχηματικό διάγραμμα για την απεικόνιση $np\ nd$. Οι αριθμοί στην παρένθεση από τα δεξιά είναι οι εκφυλισμοί των σταθμών $(2J + 1)$. (β) Ενεργειακές στάθμες για την απεικόνιση $3p\ 3d$ του πυριτίου.

Εκφυλισμός

Στην αναπαράσταση της συζεύξεως Russel-Saunders (RS) κάθε στάθμη με κβαντικό αριθμό ολικής στροφορμής J παίρνει $2J+1$ δυνατές κβαντισμένες προβολές

της ολικής στροφορμής κατά μήκος του άξονα z με αντίστοιχους κβαντικούς αριθμούς $M_J, J, J-1, \dots, -J$. Οι αριθμοί στις παρενθέσεις στην τελευταία στήλη του Σχ. 5.2α δίνουν τον εκφυλισμό των σταθμών· υπάρχουν συνολικά 60 κβαντικές καταστάσεις όταν συμπεριλάβουμε τους εκφυλισμούς στην απεικόνιση $np\ nd$. Αυτό το πλήθος είναι ακριβώς το ίδιο με αυτό που θα περιμέναμε αν αγνοούσαμε τις συζεύξεις στροφορμής και συσχετίσεις σπιν και αντιμετωπίζαμε τα δύο ηλεκτρόνια ως ανεξάρτητα – η *ασύζευκτη αναπαράσταση*. Σε αυτή την περίπτωση οι κβαντικοί l_1, s_1, m_{l1}, m_{s1} και l_2, s_2, m_{l2}, m_{s2} είναι καλά καθορισμένοι και υπάρχουν $(2l_1+1)$ δυνατές καταστάσεις m_{l1} για το ηλεκτρόνιο 1, $(2s_1+1)$ καταστάσεις m_{s1} , κλπ· έτσι ο ολικός αριθμός των συνδυασμών των μαγνητικών κβαντικών αριθμών για $l_1 = 1, s_1 = 1/2, l_2 = 2$ και $s_2 = 1/2$ – το πλήθος των *μικροκαταστάσεων* – είναι $3 \times 2 \times 5 \times 2 = 60$. Πάντα υπάρχει αυτή η ισοδυναμία των εκφυλισμών μεταξύ των συζευγμένων και μη συζευγμένων αναπαράστασεων.

Οι περιορισμοί της αρχής Pauli στους επιτρεπούς όρους

Η εξαγωγή των επιτρεπτών φασματοσκοπικών όρων και σταθμών για απεικονίσεις όπου δύο μη συζευγμένα ηλεκτρόνια είναι ισοδύναμα, όπως στην θεμελιώδη κατάσταση του άνθρακα, $2p^2$, δεν μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας μόνο τους συλλογισμούς της συζεύξεως RS διανυσμάτων που δόθηκαν πιο πάνω. Αν ακολουθούσαμε αυτή την μέθοδο, θα είχαμε $l_1 = l_2 = 1$, που συνεπάγεται $L = 2, 1, 0$ και με $S = 1$ ή 0 οι φασματοσκοπικοί όροι θα ήταν (παραβλέποντας την σύζευξη τροχιάς-σπιν)

$${}^3D, {}^1D, {}^3P, {}^1P, {}^3S, {}^1S. \quad (5.3)$$

Όμως αυτή η διαδικασία αγνοεί την αρχή Pauli και την ισοδυναμία των δύο ηλεκτρονίων. Ο ολικός αριθμός μικροκαταστάσεων στην μη συζευγμένη αναπαράσταση δεν ισούται με $(2l_1+1)(2l_2+1)(2s_1+1)(2s_2+1)$ διότι, για παράδειγμα, η κατάσταση

$$m_{l_1} = 1 \quad m_{s_1} = \frac{1}{2} \quad m_{l_2} = 1 \quad m_{s_2} = \frac{1}{2}, \quad (5.4)$$

δεν επιτρέπεται· και τα δύο ηλεκτρόνια θα είχαν το ίδιο σύνολο των τεσσάρων κβαντικών αριθμών, n, l, m_l και m_s . Επίσης οι δύο δυνατότητες

$$m_{l_1} = 1 \quad m_{s_1} = \frac{1}{2} \quad m_{l_2} = -1 \quad m_{s_2} = -\frac{1}{2} \quad (5.5)$$

$$m_{l_1} = -1 \quad m_{s_1} = -\frac{1}{2} \quad m_{l_2} = 1 \quad m_{s_2} = \frac{1}{2}, \quad (5.6)$$

θα έπρεπε να μετρηθούν μόνο μια φορά, διότι τα δύο ηλεκτρόνια είναι μη διακρίσιμα και αυτές δεν αναπαριστούν δύο διαφορετικές μικροκαταστάσεις του ατόμου. Σημειώστε ότι τέτοια επιχειρήματα δεν θα ίσχυαν αν είχαμε την απεικόνιση $2p\ 3p$, διότι τότε τα ηλεκτρόνια δεν θα ήταν ισοδύναμα. Αυτά τα φαινόμενα περιορίζουν τον αριθμό των επιτρεπτών μικροκαταστάσεων στην μη συζευγμένη αναπαράσταση στο 15 όπως φαίνεται στον Πίν. 5.1.

Ο ολικός εκφυλισμός των έξι όρων στην Εξ. (5.3) είναι $15 + 5 + 9 + 3 + 3 + 1 = 36$ · επομένως, έχοντας υπόψιν την ανάγκη για ισοδυναμία μεταξύ των εκφυλισμών στην συζευγμένη κατά RS και την μη συζευγμένη αναπαράσταση, είναι σαφές ότι δεν υπάρχουν όλοι αυτοί οι όροι. Για να προσδιορίσουμε ποιοι

όροι επιτρέπονται ή απαγορεύονται, θα χρησιμοποιήσουμε ένα ακόμη κριτήριο, ότι το πλήθος των καταστάσεων στην συζευγμένη αναπαράσταση με συγκεκριμένο ζεύγος τιμών για M_S και M_L πρέπει να ισούται με το πλήθος των μικροκαταστάσεων στην μη συζευγμένη αναπαράσταση για την οποία $m_{s_1} + m_{s_2} = M_S$ και $m_{l_1} + m_{l_2} = M_L$.

Πίνακας 5.1 Μικροκαταστάσεις ($m_{l_1}, m_{s_1}, m_{l_2}, m_{s_2}$) σε μη συζευγμένη αναπαράσταση για μια απεικόνιση np^2

$M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$	$M_L = m_{l_1} + m_{l_2}$				
	$M_L = 2$	$M_L = 1$	$M_L = 0$	$M_L = -1$	$M_L = -2$
$M_S = 1$		$\begin{pmatrix} 1 & 1/2 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 1/2 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 1/2 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}$	
$M_S = 0$	$\begin{pmatrix} 1 & 1/2 \\ 1 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 1/2 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 1/2 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 1/2 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 1/2 \\ -1 & -1/2 \end{pmatrix}$
		$\begin{pmatrix} 1 & -1/2 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & -1/2 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & -1/2 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}$	
			$\begin{pmatrix} 0 & -1/2 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}$		
$M_S = -1$			$\begin{pmatrix} 1 & -1/2 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & -1/2 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix}$	

Για να δείξουμε πώς δουλεύει αυτό στην πράξη, οι επιτρεπτές μη συζευγμένες καταστάσεις εμφανίζονται στον Πίν. 5.1 σε μορφή που τις ομαδοποιεί σύμφωνα με τα αθροίσματα $m_{s_1} + m_{s_2}$ και $m_{l_1} + m_{l_2}$. (Παρατηρήστε ότι η χρήση των M_S και M_L σε αυτή την μέθοδο υποδηλώνει ότι αγνοείται η σύζευξη τροχιάς-σπιν: σε αντίθετη περίπτωση θα έπρεπε να ομαδοποιήσουμε τις μικροκαταστάσεις σύμφωνα με τις τιμές του M_J .) Μια κατάσταση 3D θα είχε εκφυλισμό 15 που θα ήταν όλοι συνδυασμοί των $M_L = +2, 1, 0, -1, -2$ και $M_S = 1, 0, -1$. Όμως στην μη συζευγμένη αναπαράσταση δεν υπάρχουν επιτρεπτές συνιστώσες σύμφωνα με την αρχή Pauli με $m_{l_1} + m_{l_2} = 2$ και $m_{s_1} + m_{s_2} = 1$. Επομένως ο όρος 3D δεν επιτρέπεται. Πρέπει να υπάρχει τουλάχιστον μια κατάσταση με $M_L = 2$ και $M_S = 0$ και επομένως αυτή θα προκύπτει από τον όρο 1D , με εκφυλισμό 5. Απομακρύνουμε μια μικροκατάσταση από κάθε στήλη της μεσαίας γραμμής του πίνακα για τις πέντε συνιστώσες του $M_L, M_S = 0, M_L = \pm 2, \pm 1, 0$, αφήνοντας δέκα μικροκαταστάσεις χωρίς αντιστοίχιση. Η κατάσταση 3P έχει εννέα συνιστώσες με $M_L = +1, 0, -1, M_S = +1, 0, -1$, και αυτός είναι ο μόνος όρος από τις υπόλοιπες διαθέσιμες πιθανότητες της Εξ. (5.3) για να έχει συνιστώσες με $M_L = \pm 1, M_S = \pm 1$. Αυτές πρέπει να αντιστοιχούν στις μικροκαταστάσεις στις κατάλληλες στήλες του πίνακα και επομένως και αυτός ο όρος πρέπει να υπάρχει. Μετά απομακρύνουμε άλλες εννέα μικροκαταστάσεις από τον πίνακα, μία από κάθε γραμμή των τριών μεσαίων στηλών, αφήνοντας μόνο μια μικροκατάσταση με $M_S = 0$ και $M_L = 0$. Επομένως ο μόνος όρος που απομένει πρέπει να είναι ο 1S .

Ανακεφαλαιώνοντας, από την απεικόνιση $2p^2$ δείξαμε ότι οι μόνιμοι επιτρεπτοί όροι είναι οι $^1D, ^3P$ και 1S με εκφυλισμό $5+9+1 = 15$. Παρόμοια επιχειρήματα μπορούν χρησιμοποιηθούν για να δείξουμε ότι οι όροι που προκύπτουν από μια απεικόνιση d^2 είναι οι $^1G, ^3F, ^1D, ^3P$ και 1S .

Οι κανόνες του Hund (Χουντ)

Οι κανόνες του Hund χρησιμοποιούνται για να προβλεφθεί ο όρος και η στάθμη με την χαμηλότερη ενέργεια από μια απεικόνιση θεμελιώδους καταστάσεως σε περιπτώσεις που ισχύει η σύζευξη Russel-Saunders. Οι κανόνες βασίζονται στα σχετικά μεγέθη διαφόρων αλληλεπιδράσεων που αναφέρθηκαν στην αρχή αυτής της ενότητας και θα έπρεπε να εφαρμόζονται με την ακόλουθη σειρά προτεραιότητας $1 > 2 > 3$.

Πίνακας 5.2 Φασματοσκοπικοί όροι για άτομα της πρώτης σειράς

Στοιχείο	Απεικόνιση	Όροι	Θεμελιώδης κατάσταση
Li	$1s^2 2s$	2S	$^2S_{1/2}$
Be	$1s^2 2s^2$	1S	1S_0
B	$1s^2 2s^2 2p$	2P	$^2P_{1/2}$
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	$^1D, ^3P, ^1S$	3P_0
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	$^4S, ^2D, ^2P$	$^4S_{3/2}$
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	$^1D, ^3P, ^1S$	3P_2
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	2P	$^2P_{3/2}$
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	1S	1S_0

1. Η κατάσταση με την υψηλότερη πολλαπλότητα σπιν θα έχει την χαμηλότερη ενέργεια.

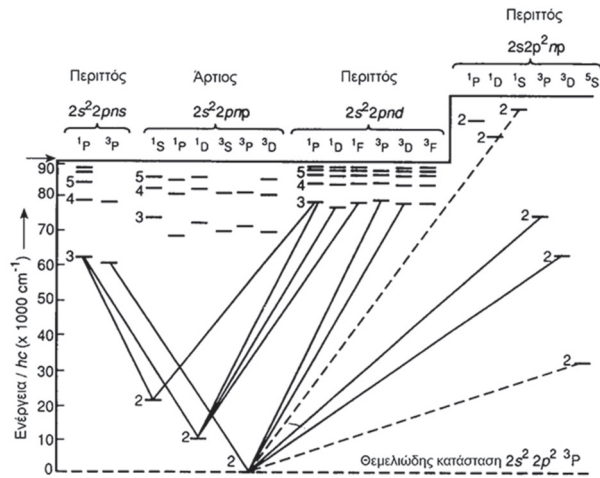
2. Αν υπάρχουν πολλοί όροι με την υψηλότερη πολλαπλότητα σπιν, αυτός με το μικρότερο L έχει την μικρότερη ενέργεια.

3. Για ένα όρο που παράγει περισσότερες από μία στάθμες, η χαμηλότερη τιμή J είναι χαμηλότερη σε ενέργεια αν η εξωτερική υποστοιβάδα είναι λιγότερο από μισογεμάτη, αλλά η υψηλότερη τιμή J είναι χαμηλότερη για περισσότερο από μισογεμάτες υποστοιβάδες (π.χ. $p^4, p^5, d^6, d^7 \dots$)

Εφαρμόζοντας αυτούς τους κανόνες για το άτομο του άνθρακα στην θεμελιώδη απεικόνιση $2p^2$, ο όρος 3P έχει την υψηλότερη πολλαπλότητα σπιν και έτσι έχει χαμηλότερη ενέργεια από τους 1D ή 1S . Η υποστοιβάδα είναι λιγότερο από μισογεμάτη έτσι η κατάσταση 3P_0 έχει την χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη. Για το οξυγόνο με θεμελιώδη απεικόνιση $2p^4$ οι όροι $^1D, ^3P, ^1S$ μπορούν επίσης να προκύψουν χρησιμοποιώντας ένα γενικό κανόνα ότι η απεικόνιση $2p^{6-n}$ είναι ισοδύναμη με την $2p^n$ όσον αφορά τους φασματοσκοπικούς όρους που προκύπτουν από αυτήν. Όμως η στάθμη 3P_2 είναι τώρα η χαμηλότερη σε ενέργεια, εφαρμόζοντας τον τρίτο κανόνα του Hund. Στον Πίν. 5.2 δίνονται οι απεικονίσεις θεμελιώδους καταστάσεως, οι πιθανοί όροι που προκύπτουν και η πειραματικά προσδιορισμένη χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη για τα άτομα της πρώτης γραμμής του περιοδικού πίνακα, και μπορεί να φανεί ότι οι κανόνες του Hund είναι επιτυχείς σε αυτές τις περιπτώσεις. Πρέπει να επισημάνουμε ότι οι κανόνες του Hund αυστηρά εφαρμόζονται μόνο για να βρούμε την χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη των ατόμων που υπακούουν στην σύζευξη Russel-Saunders. Σε πολλές περιπτώσεις η παρατηρούμενη ενεργειακή κατάσταση για διεγερμένες ηλεκτρονιακές απεικονίσεις είναι διαφορετική από αυτή που προβλέπεται από τους κανόνες του Hund.

Το Σχ. 5.3 δείχνει τις διάφορες μεταπτώσεις που παρατηρούνται στο φάσμα του ατόμου του άνθρακα από την χαμηλότερη ενεργειακή απεικόνιση $2s^2 2p^2$. Οι μεταπτώσεις με τις έντονες γραμμές υπακούουν στους κανόνες επιλογής, $\Delta l = \pm 1, \Delta S = 0, \Delta J = 0, \pm 1, \Delta L = 0, \pm 1, \Delta M_J = 0, \pm 1$. Παρατηρήστε ότι η μετάπτωση που υπακούει στο $\Delta L = 0$ είναι επιτρεπτή, αρκεί να ισχύει ο κανόνας επιλογής του ενός ηλεκτρονίου, $\Delta l = \pm 1$, π.χ. $2s^2 2p^2 (^3P) \rightarrow 2s^2 2p ns (^3P)$. Κάποιες γραμμές

μές συνδυασμού που έχουν $\Delta S \neq 0$ επίσης έχουν παρατηρηθεί πολύ ασθενείς σε φάσμα εκπομπής, για παράδειγμα $^5S \rightarrow ^3P$ (σημειώνεται με διακεκομμένες γραμμές). Η παρατήρηση των γραμμών συνδυασμού είναι απόδειξη για μικρή παραβίαση του σχήματος συζεύξεως Russell-Saunders, όπως σχολιάζεται στην επόμενη ενότητα.



Σχ. 5.3 Διάγραμμα Grottrian του άνθρακα. Από την απεικόνιση της θεμελιώδους καταστάσεως επιτρέπονται μόνο μεταπτώσεις προς απεικονίσεις με περιττή ολική συμμετρία. Περιλαμβάνονται μεταπτώσεις μόνο από την απεικόνιση $2s^2 2p^2$. Κάθε γραμμή στην πραγματικότητα αναπαριστά μια σειρά, π.χ. $2s^2 2p \ n s (^3P), n = 3, 4, 5 \dots \leftarrow 2s^2 2p^2 (^3P)$

5.3 Σύζευξη jj

Το σχήμα συζεύξεως Russell-Saunders ισχύει αν η αλληλεπίδραση τροχιάς-σπιν είναι αρκετά ασθενέστερη από τα άλλα φαινόμενα που οφείλονται στις απώσεις μεταξύ ηλεκτρονίων. Το μέγεθος της αλληλεπιδράσεως τροχιάς-σπιν αυξάνεται με το πυρηνικό φορτίο και επομένως η ισχύς αυτού του σχήματος καθίσταται περισσότερο αμφίβολη για άτομα στις κατώτερες γραμμές του περιοδικού πίνακα. Μπορεί επίσης να καταστεί άκυρη, ακόμη και για άτομα της πρώτης σειράς σε υψηλά διεγερμένες καταστάσεις. Όταν λέμε ότι το σχήμα συζεύξεως είναι ‘έγκυρο’ εννοούμε ότι ταυτοποιεί σωστά τους ‘καλούς’ κβαντικούς αριθμούς στο άτομο – l_1, l_2, L, S, J, M_J στο σχήμα Russell-Saunders – και ότι η ολική κυματοσυνάρτηση είναι ιδιοσυνάρτηση ορισμένων τελεστών στροφορμής, $I_1^2, I_2^2, L^2, S^2, J^2, J_z$. Στην πραγματικότητα η κυματοσυνάρτηση μπορεί να μην είναι ακριβής ιδιοσυνάρτηση αυτών των τελεστών, αλλά η σύζευξη RS θα ήταν μια καλή αφετηρία αρκεί η πραγματική κυματοσυνάρτηση να είναι παρόμοια με την πραγματική κυματοσυνάρτηση. Από μαθηματική άποψη αυτό μπορεί να περιγραφεί λέγοντας ότι η πραγματική κυματοσυνάρτηση είναι γραμμικός συνδυασμός ενός πλήρους συνόλου συζευγμένων καταστάσεων RS, αλλά με πολύ βαρύνουσα συνεισφορά από μια συγκεκριμένη κατάσταση.

Για μερικά από τα βαρύτερα στοιχεία, όμως, η αλληλεπίδραση τροχιάς-σπιν είναι τόσο ισχυρή ώστε η σύζευξη RS δεν είναι ούτε προσεγγιστικά έγκυρη και μια πιο κατάλληλη αφετηρία για την περιγραφή των καταστάσεων είναι η σύζευξη jj . Σε αυτό το σχήμα το σπιν κάθε μονήρους ηλεκτρονίου κάνει απευθείας σύζευξη τροχιάς-σπιν με την δική του τροχιακή στροφορμή σχηματίζοντας την τοπική ολική στροφορμή j . Για παράδειγμα, αν τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια περιγράφονται από την απεικόνιση $5p \ 6s$ τότε έχουμε

$$s_1 = \frac{1}{2} \quad l_1 = 1 \quad \Rightarrow \quad j_1 = \frac{1}{2} \quad \text{ή} \quad \frac{3}{2} \tag{5.7}$$

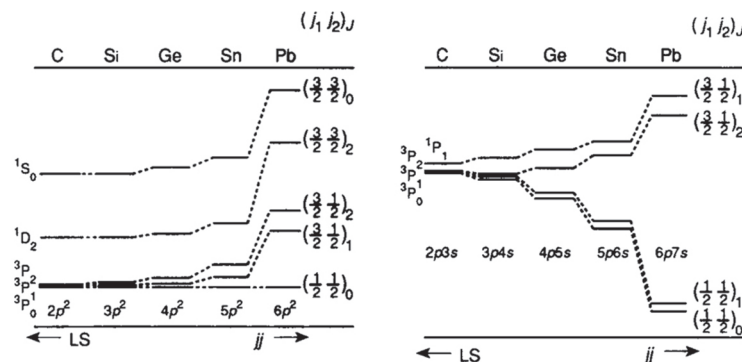
$$s_2 = \frac{1}{2} \quad l_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad j_2 = \frac{1}{2} \text{ μόνο.} \quad (5.8)$$

Οι στροφορμές των επιμέρους ηλεκτρονίων κάνουν σύζευξη σαν να μην υπάρχουν τα άλλα ηλεκτρόνια. Σε μερικές περιπτώσεις τα ηλεκτροστατικά φαινόμενα μπορεί να προκαλέσουν επόμενες συζεύξεις μεταξύ δύο επιμέρους ολικών στροφορμών.

$$\mathbf{J} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 \quad (5.9)$$

και έτσι ορίζεται ο κβαντικός αριθμός της τελικής στροφορμής J που λαβαίνει τιμές $j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$. Η κύρια διάσχιση των ενεργειακών σταθμών συνδέεται με την σύζευξη τροχιάς-σπιν του κάθε ηλεκτρονίου και ακολουθούν περαιτέρω μικρότερες διασχίσεις λόγω των ηλεκτροστατικών φαινομένων και της συσχέτισεως των σπιν. Σημειώστε, όμως, ότι οι κβαντικοί αριθμοί L και S δεν ορίζονται, ενώ 'καλοί κβαντικοί αριθμοί' είναι οι $l_1, s_1, j_1, l_2, s_2, j_2, J, M_J$. Το Σχ. 5.4 δείχνει τις διαφορές σε σχέδια ενεργειακών σταθμών για τις απεικονίσεις np^2 και $np(n+1)s$ σε στοιχεία της ομάδας του άνθρακα. Για τον άνθρακα που ακολουθεί το σχήμα Russell-Saunders οι ενέργειες καθορίζονται κυρίως από τα L και S , ενώ στον μόλυβδο αυτές καθορίζονται από τις τιμές των j_1 και j_2 .

Σχ. 5.4 Μετάπτωση από την σύζευξη LS στην σύζευξη jj όπως φαίνεται από τις θεμελιώδεις καταστάσεις (np^2) και τις πρώτες διεγερμένες καταστάσεις ($np(n+1)s$) της ομάδας στοιχείων του άνθρακα.



Και πάλι είναι απίθανο οποιοδήποτε άτομο να ακολουθεί την σύζευξη jj επακριβώς, αλλά το σχήμα μπορεί να είναι μια κοντινή αναπαράσταση της πραγματικής κυματοσυναρτήσεως: ένα ανάπτυγμα της πραγματικής κυματοσυναρτήσεως συναρτήσεως του πλήρους συνόλου των συζευγμένων καταστάσεων τύπου jj θα δώσει μια κύρια συνεισφορά στο ανάπτυγμα. Ας σημειωθεί ότι οποιαδήποτε ακριβής κατάσταση τύπου Russell-Saunders μπορεί να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός ενός πλήρους συνόλου συζευγμένων καταστάσεων τύπου jj που προκύπτουν από την ίδια απεικόνιση και το αντίστροφο. Επομένως οι συζεύξεις jj και RS μπορούν να θεωρηθούν απλώς ως ακραίες περιπτώσεις διαφορετικών σχετικών μεγεθών για τις αλληλεπιδράσεις ηλεκτροστατικές και τροχιάς-σπιν: σε οποιαδήποτε συγκεκριμένη περίπτωση οι καταστάσεις περιγράφονται από τον συμβολισμό που είναι πλησιέστερος στην πραγματική περίπτωση. Για παράδειγμα, οι απεικονίσεις np^2 του γερμανίου και του κασσιτέρου δείχνουν σαφώς μια ενδιάμεση συμπεριφορά όπως φαίνεται στο Σχ. 5.4.

Στα φάσματα των ατόμων που υπακούουν στην σύζευξη jj , οι κανόνες επιλογής που ισχύουν είναι

$$\Delta j_1 = 0 \quad \Delta j_2 = 0, \pm 1 \quad \text{ή} \quad (5.10)$$

$$\Delta j_2 = 0 \quad \Delta j_1 = 0, \pm 1 \text{ και} \tag{5.11}$$

$$\Delta J = 0, \pm 1. \tag{5.12}$$

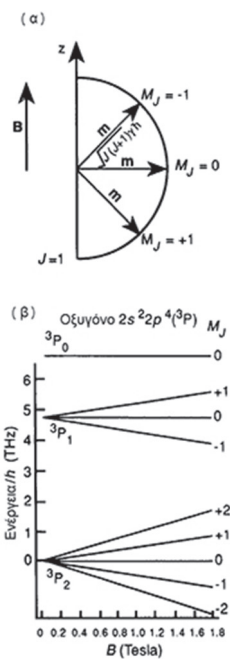
Πρέπει να επισημανθεί ότι δεν υπάρχουν κανόνες επιλογής που να προσδιορίζουν τις μεταβολές των L και S δοθέντος ότι αυτοί οι κβαντικοί αριθμοί δεν ορίζονται. Η εμφάνιση των γραμμών συνδυασμού (που παραβιάζουν το $\Delta S = 0$) στα φάσματα των ατόμων τα οποία είναι ουσιαστικά σε σύζευξη Russell-Saunders, είναι ενδεικτικό ότι οι πραγματικές κυματοσυναρτήσεις έχουν χαρακτηριστήρα ενδιάμεσο μεταξύ συζεύξεων RS και jj , π.χ. για τον άνθρακα υπάρχει μια ελαφρά μίξη από $S = 0$ και $S = 2$ στην κυματοσυνάρτηση της τριπλής καταστάσεως με $S = 1$.

5.4 Τα φαινόμενα Zeeman και Stark

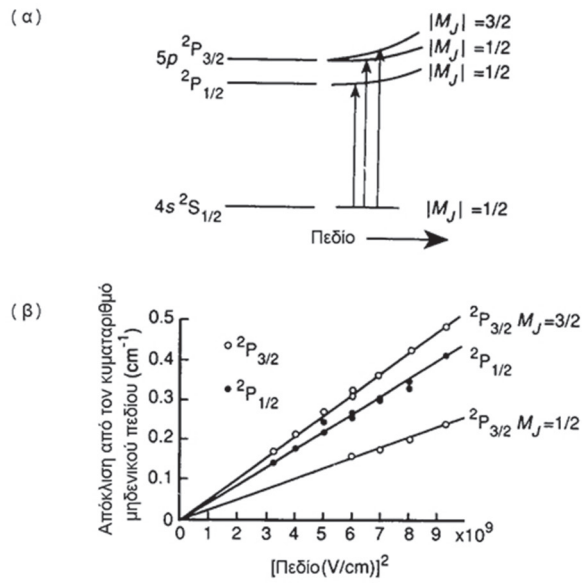
Σε προηγούμενες παραγράφους διαπιστώσαμε ότι το φαινόμενο τροχιάς-σπιν είναι σημαντική εσωτερική αλληλεπίδραση μέσα σε ένα άτομο, το οποίο προκαλεί διάσχιση των ενεργειακών σταθμών. Όταν ένα άτομο τοποθετηθεί σε ένα εξωτερικό μαγνητικό ή ηλεκτρικό πεδίο, αυτό επίσης είναι ενδεχόμενο να προκαλέσει διατάραξη στις ενεργειακές στάθμες του συστήματος. Το φαινόμενο Zeeman περιγράφει τι συμβαίνει κανονικά σε ένα μαγνητικό πεδίο, ενώ το φαινόμενο Stark ασχολείται με ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Σε αυτό το κείμενο θα εξετάσουμε μόνο ομογενή πεδία, δηλ. αυτά στα οποία όλα τα άτομα του δείγματος αισθάνονται το ίδιο πεδίο ανεξάρτητα από την θέση τους στον χώρο· η χρήση μη ομογενών πεδίων είναι πολύ σημαντική σε άλλες περιπτώσεις (βλ. π.χ. το πείραμα Stern-Gerlach, στην Παρ. 2.10)

Ο κβαντικός αριθμός M_J σε ένα άτομο προσδιορίζει την προβολή της ολικής στροφορμής του ατόμου στο σταθερό άξονα z του χώρου. Η επιλογή του προσανατολισμού αυτού του άξονα είναι αυθαίρετη μέχρι να εκθέσουμε το άτομο στο εξωτερικό πεδίο. Τότε οι διευθύνσεις του χώρου παύουν να είναι ισοδύναμες και ο άξονας κβαντώσεως ορίζεται για ευκολία στην διεύθυνση του πεδίου. Εξετάζοντας πρώτα το φαινόμενο Zeeman, οι κβαντικές καταστάσεις M_J αντιστοιχούν σε διαφορετικούς προσανατολισμούς της μαγνητικής ροπής του σε σχέση με το εφαρμοζόμενο πεδίο. Για την κατάσταση $M_J = +J$, η μαγνητική ροπή είναι σχεδόν αντιπαράλληλη με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (Σχ. 5.5α), ενώ για την κατάσταση $M_J = -J$, η μαγνητική ροπή και το πεδίο είναι σχεδόν παράλληλα. Κλασικώς, η ενέργεια του μαγνητικού διπόλου \mathbf{m} σε ένα πεδίο \mathbf{B} δίνεται από την $E = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$, με την παράλληλη ευθυγράμμιση να έχει την χαμηλότερη ενέργεια και την αντιπαράλληλη την μεγαλύτερη. Επομένως οι διάφορες καταστάσεις M_J παύουν να είναι εκφυλισμένες· οι ενέργειες των καταστάσεων M_J για τον όρο 3P του ατόμου του οξυγόνου φαίνονται στο Σχ. 5.5β συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου.

Το φαινόμενο Stark είναι λίγο διαφορετικό ως προς τα χαρακτηριστικά του, διότι ένα άτομο δεν έχει ηλεκτρική διπολική ροπή. Παρόλα αυτά το φαινόμενο Stark μπορεί να προκαλέσει άρση του εκφυλισμού των M_J μιας συγκεκριμένης στάθμης, αν και στις περισσότερες περιπτώσεις η ενέργεια εξαρτάται από το $|M_J|$ και όχι το ίδιο το M_J . Το φαινόμενο Stark συμβαίνει έμμεσα ως αποτέλεσμα του πεδίου που επάγει διπολική ροπή προκαλώντας διατάραξη στην κατανομή του ηλεκτρονιακού φορτίου. Το δίπολο μπορεί τότε να έχει ευνοϊκή ηλεκτροστατική

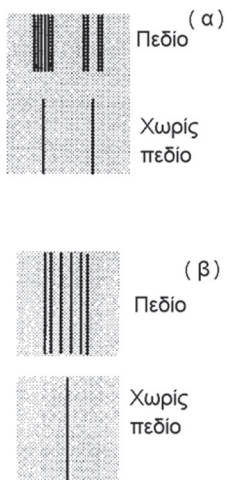


Σχ. 5.5 (α) Ο προσανατολισμός του διανύσματος μαγνητικής ροπής \mathbf{m} για τις τρεις καταστάσεις M_J για $J = 1$ σε σχέση με την διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου. Το \mathbf{m} δείχνει προς την αντίθετη κατεύθυνση από το \mathbf{J} . Το πεδίο εφαρμόζεται κατά μήκος του άξονα z . Καθώς οι συνιστώσες x και y του \mathbf{m} δεν είναι καλά καθορισμένες, το διάνυσμα θεωρείται ότι περιστρέφεται γύρω από την διεύθυνση z . (β) Η διάσχιση του θεμελιώδους όρου του ατόμου του οξυγόνου συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου.



Σχ. 5.6 Το φαινόμενο Stark στο κάλιο. (α) Σχηματική εξάρτηση των ενεργειακών σταθμών 4s and 5p από το ηλεκτρικό πεδίο. (β) Διάγραμμα της αποκλίσεως των κυματάρθμων από τις θέσεις μηδενικού πεδίου για την μετάπτωση $5p \ ^2P_{1/2,3/2} \leftarrow 4s \ ^2S_{1/2}$ συναρτήσει του τετραγώνου του ηλεκτρικού πεδίου.

αλληλεπίδραση με το πεδίο μειώνοντας την ενέργειά του. Η εξάρτηση της αλληλεπίδρασης από το M_J οφείλεται στις διαφορές προσανατολισμού της κατανομής του ηλεκτρονιακού φορτίου στις διαφορετικές καταστάσεις σε σχέση με τον άξονα κβαντώσεως: το μέγεθος του επαγόμενου διπόλου εξαρτάται από τον προσανατολισμό του. Για παράδειγμα, στον όρο $ns \ np$ (1P) η συνιστώσα $M_J = 0$ θα είχε το τροχιακό p να κατευθύνεται κατά μήκος του άξονα z (ένα καθαρό p_z), ενώ οι συνιστώσες $M_J = \pm 1$, θα είναι μίγμα των τροχιακών p_x και p_y . Δεν θα ασχοληθούμε περισσότερο με το φαινόμενο Stark, αλλά επισημαίνουμε ότι για σχετικά μικρά πεδία, F , η παρατηρούμενες ενεργειακές διασχίσεις είναι ανάλογες του F^2 (εκτός από το άτομο του υδρογόνου). Η τετραγωνική εξάρτηση φαίνεται στο Σχ. 5.6· η κατάσταση $5p \ ^2P_{3/2}$ του καλίου διασχίζεται σε δύο συνιστώσες με $|M_J| = 3/2$ και $1/2$ προκαλώντας τις αποκλίσεις από την ενέργεια μηδενικού πεδίου που φαίνονται. Η συνιστώσα $^2P_{1/2}$ δεν διασχίζεται καθώς $M_J = \pm 1/2$ μόνο, αλλά υφίσταται ενεργειακή μετατόπιση η οποία έχει επίσης τετραγωνική εξάρτηση από το πεδίο. Η τετραγωνική εξάρτηση αντικατοπτρίζει το γεγονός ότι το πεδίο εκτελεί δύο εργασίες: πρώτα επάγει το δίπολο και μετά αλληλεπιδρά με αυτό το δίπολο. Ας σημειωθεί ότι τα άτομα σε καταστάσεις χωρίς συνισταμένη ολική στροφορμή, δηλ. $J = 0$, δεν εμφανίζουν τα φαινόμενα Stark ή Zeeman σε πρώτη προσέγγιση.



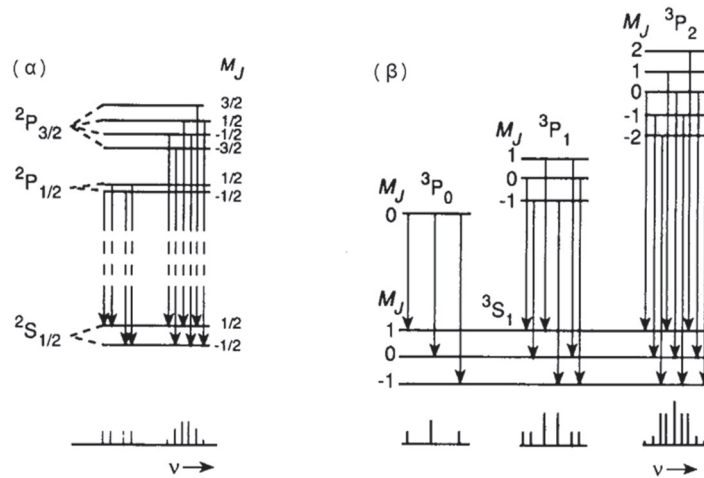
Σχ. 5.7 Το φαινόμενο Zeeman για (α) νάτριο $3p^2P_{1/2,3/2} \rightarrow 3s^2S_{1/2}$ και (β) ψευδάργυρο $^3P_1 \rightarrow ^3S_1$.

Κανόνες επιλογής

Η διατάραξη των ενεργειακών σταθμών από εξωτερικό πεδίο προκαλεί διάσχιση των γραμμών των ατομικών φασμάτων. Το Σχ. 5.7α δείχνει τις ‘γραμμές D’ του νατρίου ($3p \ ^2P \rightarrow 3s \ ^2S$) όπως φαίνονται σε μηδενικό πεδίο και παρουσία ενός μαγνητικού πεδίου, ενώ το Σχ. 5.7β κάνει την ίδια σύγκριση για την μετάπτωση $^3P_1 \rightarrow ^3S_1$ του ψευδαργύρου· στην δεύτερη περίπτωση μια απλή γραμμή σε μηδενικό πεδίο μετατρέπεται σε έξι γραμμές όταν εφαρμοστεί το μαγνητικό πεδίο. Για την κατανόηση των φασμάτων πρέπει να εξετάσουμε τους κανόνες επιλογής. Ο κανόνας επιλογής

$$\Delta M_J = 0, \pm 1, \tag{5.13}$$

έμοιαζε να έχει σχετικά μικρή σημασία όταν εισήχθη στην Παρ. 5.2. Όμως γίνεται πολύ σημαντικός στην παρατήρηση των φαινομένων Stark ή Zeeman. Για μια κανονική επιτρεπτή μετάπτωση ηλεκτρικού διπόλου, ο κανόνας επιλογής $\Delta M_J = 0$ ισχύει μόνο στην ειδική περίπτωση όταν η πόλωση του διεγείροντος φωτός είναι παράλληλη με το ηλεκτρικό ή το μαγνητικό πεδίο, ενώ ο κανόνας $\Delta M_J = \pm 1$ εφαρμόζεται σε κάθετο προσανατολισμό. Αυτή η λεπτομέρεια είναι σημαντική όταν χρησιμοποιείται μια μονοκατευθυνόμενη πολωμένη πηγή φωτός, όπως ένα λέιζερ. Οι μεταπτώσεις που δίνουν το φάσμα στο Σχ. 5.7 φαίνονται στο Σχ. 5.8.



Σχ. 5.8 Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών με τις παρατηρούμενες μεταπτώσεις στο φαινόμενο Zeeman για (α) νάτριο $3p^2 2P_{1/2,3/2} \rightarrow 3s 2S_{1/2}$ και (β) ψευδάργυρο $3P_1 \rightarrow 3S_1$.

5.5 Ποσοτική περιγραφή του φαινομένου Zeeman

Το ομαλό φαινόμενο Zeeman

Το ομαλό φαινόμενο Zeeman συμβαίνει σε άτομα τα οποία δεν έχουν στροφορμή από σπιν, αλλά έχουν συνιστάμενη ολική τροχιακή στροφορμή \mathbf{L} . Η μαγνητική ροπή του ατόμου δίνεται από την

$$\mathbf{m} = \gamma_e \mathbf{L} \quad \gamma_e = \frac{-e}{2m_e}, \quad (5.14)$$

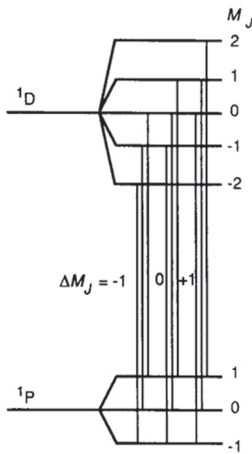
και η κλασική ενέργεια αλληλεπιδράσεως με το μαγνητικό πεδίο είναι

$$E = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} = \gamma_e \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}. \quad (5.15)$$

Στην κβαντική μηχανική μπορούμε να αντικαταστήσουμε τις ποσότητες της Εξ. (5.15) με τους αντίστοιχους τελεστές και τότε να προσδιορίσουμε την αναμενόμενη τιμή του γινομένου τελεστών για να βρούμε την ενέργεια Zeeman (σε πρώτη προσέγγιση, θεωρώντας ότι η κυματοσυνάρτηση δεν διαταράσσεται από το μαγνητικό πεδίο). Αυτή η ενέργεια προστίθεται στην ενέργεια της στάθμης εκτός πεδίου E_0 .

$$E = E_0 - \gamma_e \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \rangle. \quad (5.16)$$

Η ενέργεια Zeeman προσδιορίζεται από την αναμενόμενη τιμή του $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{B}}$ και όταν το πεδίο βρίσκεται στην διεύθυνση z $\mathbf{L} \cdot \mathbf{B} = L_z B_z$, οπότε



Σχ. 5.9 Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών με το ομαλό φαινόμενο Zeeman για την μετάπτωση $^1D \rightarrow ^1P$.

$$E_{Zeeman} = -\gamma_e B_z \int \Psi^* L_z \Psi d\tau = -\gamma_e B_z \langle L_z \rangle. \tag{5.17}$$

Όμως η αναμενόμενη τιμή του \hat{L}_z είναι απλώς $M_L \hbar$ και επομένως

$$E_{Zeeman} = -\gamma_e B_z M_L \hbar. \tag{5.18}$$

Η κατάσταση με την υψηλότερη τιμή του M_L έχει την υψηλότερη ενέργεια μέσα στο πεδίο διότι το γ_e είναι αρνητικό. Σημειώστε ότι αυτή η ενέργεια Zeeman είναι ανεξάρτητη του κβαντικού αριθμού L και επιπλέον ανεξάρτητη του ίδιου του ατόμου (τα γ_e και \hbar είναι σταθερές). Όμως μικρές αποκλίσεις που εξαρτώνται από το άτομο και τον όρο από τις προβλεπόμενες διασχίσεις παρατηρούνται συχνά λόγω της διαταράξεως της κυματοσυναρτήσεως από το πεδίο πράγμα που έχει αγνοηθεί εδώ.

Ας εξετάσουμε την μετάπτωση $^1D - ^1P$ που φαίνεται στο Σχ. 5.9. Όλες οι μεταπτώσεις με ορισμένη τιμή $\Delta M_J (= \Delta M_L)$ θα έχουν την ίδια ενέργεια λόγω της ίδιας διασχίσεως στις πάνω και κάτω καταστάσεις. Χρησιμοποιώντας ένα μίγμα παράλληλων και κάθετων πολώσεων στο φως ($\Delta M_J = 0, \pm 1$) η αρχική απλή μετάπτωση διασχίζεται σε τρεις παρατηρούμενες γραμμές, μία είναι η υπέρθεση όλων των μεταπτώσεων $\Delta M_J = 0$ και από μία για $\Delta M_J = \pm 1$. Αυτή η τριάδα γραμμών παρατηρείται για όλους τους τύπους μεταπτώσεων του ομαλού φαινομένου Zeeman· ένα παράδειγμα φαίνεται στο Σχ. 5.10 για την μετάπτωση $^1D \rightarrow ^1P$ του καδμίου.

Το ανώμαλο φαινόμενο Zeeman

Για καταστάσεις που έχουν και τροχιακή στροφορμή και σπιν, η σύζευξη τροχιάς-σπιν οδηγεί σε πολύ περιπλοκότερα σχήματα διασχίσεων σε ένα φάσμα Zeeman όπως φαίνεται στα Σχ. 5.7α και 5.7β. Θεωρώντας την σύζευξη Russell-Saunders έγκυρη η ολική μαγνητική ροπή \mathbf{m} του ατόμου στην κατάσταση που περιγράφεται από τους κβαντικούς αριθμούς L, S, J, M_J γίνεται

$$\mathbf{m} = \gamma_e (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}), \tag{5.19}$$

(ο παράγοντας 2 προέρχεται από την τιμή του g του ηλεκτρονίου – βλ. Εξ. 2.46) και επομένως για το πεδίο κατά μήκος του άξονα z ο όρος που προστίθεται στον χαμιλτόνιο τελεστή δίνεται από την

$$H_{Zeeman} = -\gamma_e (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}, \tag{5.20}$$

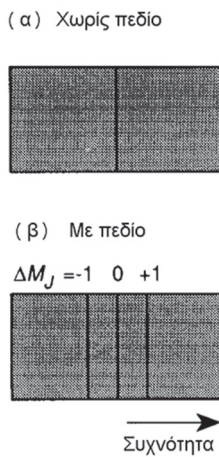
$$E_{Zeeman} = -\gamma_e B_z \langle L_z + 2S_z \rangle, \tag{5.21}$$

Η αναμενόμενη τιμή του $L_z + 2S_z$ δεν είναι απλώς $(M_L + 2M_S) \hbar$ διότι η κυματοσυναρτήση στο σχήμα συζεύξεων κατά Russel-Saunders δεν είναι ιδιοσυναρτήση των τελεστών \hat{L}_z και \hat{S}_z και οι κβαντικοί αριθμοί M_S και M_L δεν μπορούν να προσδιοριστούν με ακρίβεια· μπορούμε να ξέρουμε μόνο ότι το άθροισμά τους $M_S + M_L$ ισούται με M_J . Οπότε πρέπει να καταλήξουμε σε μια σχέση που να εξαρτάται ρητά από το M_J αντί τα M_S και M_L .

Ας υποθέσουμε ότι το τμήμα του χαμιλτόνιου τελεστή για το Zeeman μπορεί να ξαναγραφτεί στην μορφή:

$$H_{Zeeman} = -\gamma_e g (\mathbf{J} \cdot \mathbf{B}) = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}, \tag{5.22}$$

όπου g είναι μια σταθερά που θα προσδιοριστεί. Από το Σχ. 5.11 βλέπουμε ότι η συνιστώσα της μαγνητικής ροπής κατά μήκος του \mathbf{J} δίνεται από την



Σχ. 5.10 Φάσμα που δείχνει το ομαλό φαινόμενο Zeeman για την μετάπτωση $^1D \rightarrow ^1P$ του καδμίου.

$$\mathbf{m}_J = \gamma_e \mathbf{J} \frac{(2S \cos \beta + L \cos \alpha)}{J}, \tag{5.23}$$

όπου $S = |\mathbf{S}|$ κλπ. Αλλά, καθώς $S \cos \beta + L \cos \alpha = J$, η Εξ. (5.23) μπορεί να γίνει:

$$\mathbf{m}_J = \gamma_e \mathbf{J} \left(1 + \frac{S \cos \beta}{J} \right) \tag{5.24}$$

$$= \gamma_e \mathbf{J} \left(1 + \frac{S^2 + J^2 - L^2}{2J^2} \right), \tag{5.25}$$

(διότι $L^2 = S^2 + J^2 - 2SJ \cos \beta$ και $S^2 = \mathbf{S} \cdot \mathbf{S} = S^2$). Αντικαθιστώντας την Εξ. (5.25) στην (5.22) και παίρνοντας την προσέγγιση $\mathbf{m} = \mathbf{m}_J$ έχουμε:

$$H_{\text{Zeeman}} = -\gamma_e \left(1 + \frac{S^2 + J^2 - L^2}{2J^2} \right) \mathbf{J} \cdot \mathbf{B}. \tag{5.26}$$

Τέλος, παίρνοντας τις αναμενόμενες τιμές των S^2 , J^2 και L^2 και υποθέτοντας ότι το μαγνητικό πεδίο κείται κατά μήκος της διεύθυνσεως z προκύπτει το αποτέλεσμα:

$$E_{\text{Zeeman}} = -g_J \gamma_e \langle J_z B_z \rangle = -g_J \gamma_e \hbar M_J B, \tag{5.27}$$

όπου ο παράγοντας Landé g δίνεται από την σχέση

$$g_J = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \tag{5.28}$$

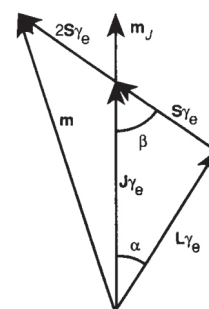
Οι ενεργειακές διασχίσεις εξαρτώνται τώρα ρητά από τους κβαντικούς αριθμούς S , L και J για τις εμπλεκόμενες στάθμες. Κατ' ουσίαν, αντικαθιστώντας το \mathbf{m} με το \mathbf{m}_J πιο πάνω, αγνοούμε την αλληλεπίδραση του πεδίου με τις συνιστώσες του διανύσματος μαγνητικής ροπής (5.19) που είναι κάθετες στο \mathbf{J} (βλ. Σχ. 5.11). Επομένως, οι εκφράσεις (5.27, 5.28) είναι προσεγγίσεις πρώτης τάξεως.

Για παράδειγμα, ας εξετάσουμε μια μετάπτωση του τύπου $^3P_2 \rightarrow ^3S_1$.

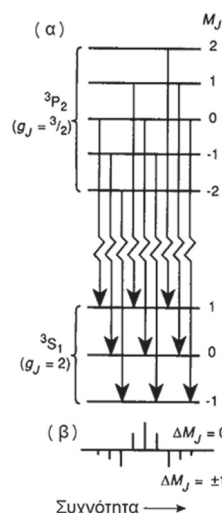
$$\text{Για } ^3P_2, g_J = \frac{3 \times 6 + 2 - 2}{2 \times 2} = 1.5 \tag{5.29}$$

$$\text{Για } ^3S_1, g_J = \frac{3 \times 2 + 2}{2 \times 2} = 2.0. \tag{5.30}$$

Η διάσχιση της στάθμης 3P_2 είναι μικρότερη από της στάθμης 3S_1 και επομένως όλες οι μεταπτώσεις με $\Delta M_J = 0$ έχουν διαφορετικές ενέργειες όπως φαίνεται στο Σχ. 5.12. Σε αυτή την περίπτωση, εννέα χωριστές γραμμές θα εμφανιστούν στο φάσμα, συμπεριλαμβανομένων όλων των συνιστωσών με $\Delta M_J = 0, \pm 1$. Σε παραδείγματα σαν αυτό, το ανώμαλο φαινόμενο Zeeman είναι πολύ χρήσιμο διότι μπορεί να βοηθήσει στην ταυτοποίηση των φασματοσκοπικών όρων μη ταυτοποιημένων μεταπτώσεων. Επιπλέον, αποκλίσεις στους παρατηρούμενους παράγοντες g από τους προβλεπόμενους μπορεί να είναι ένδειξη ότι η σύζευξη Russell-Saunders δεν είναι εντελώς κατάλληλη για τις παρατηρούμενες στάθμες ή συμβαίνει αλληλεπίδραση απεικονίσεων.



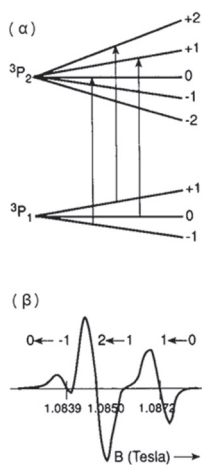
Σχ. 5.11 Η συνισταμένη μαγνητική ροπή m ισούται με $\gamma_e(L+2S)$, ενώ η συνιστώσα κατά μήκος του άξονα $\gamma_e J$ σημειώνεται με το διάνυσμα \mathbf{m}_J .



Σχ. 5.12 Ανώμαλο φαινόμενο Zeeman για μια μετάπτωση $^3P_2 \rightarrow ^3S_1$. Φαίνονται (α) ενεργειακές στάθμες και (β) φάσμα.

Πίνακας 5.3 Κβαντικοί αριθμοί πυρηνικού σπιν

Ισότοπο	I	Ισότοπο	I
^1H	$1/2$	^{15}N	$1/2$
^2H (D)	1	^{16}O	0
^7Li	$3/2$	^{17}O	$5/2$
^{11}B	$3/2$	^{19}F	$1/2$
^{12}C	0	^{23}Na	$3/2$
^{13}C	$1/2$	^{29}Si	$1/2$
^{14}N	1	^{59}Co	$7/2$



Σχ. 5.13 Μεταπτώσεις μαγνητικού συντονισμού λέιζερ στην κατάσταση 3P του πυριτίου. (α) Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών (σχηματικό). (β) Οι τρεις συνιστώσες της μεταπτώσεως $J = 2 \leftarrow 1$ που παρατηρείται χρησιμοποιώντας το μήκος κύματος 68.09 nm στις σημειωμένες εντάσεις μαγνητικού πεδίου. Το φάσμα του σχήματος αποτελεί την πρώτη παράγωγο του σήματος απορρόφησης με τα πραγματικά κέντρα των γραμμών να βρίσκονται στα μηδενικά σημεία μεταξύ μεγίστων και ελαχίστων.

5.6 Μαγνητικός συντονισμός λέιζερ

Ο μαγνητικός συντονισμός λέιζερ (LMR) είναι μια σύγχρονη φασματοσκοπική τεχνική η οποία βασίζεται στο φαινόμενο Zeeman. Σε αυτή την περίπτωση αντί να παρατηρούμε απορρόφηση ή εκπομπή συναρτήσει συχνότητας για σταθερό μαγνητικό πεδίο, διατηρείται σταθερή η συχνότητα και η απορρόφηση παρακολουθείται συναρτήσει την εντάσεως του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Ο σκοπός εδώ είναι να αλλάξει ο διαχωρισμός των ενεργειακών σταθμών έτσι ώστε οι ενεργειακές διαφορές να γίνουν ίσες με την ενέργεια των φωτονίων $h\nu$ όταν παρατηρείται απορρόφηση. Το Σχ. 5.13 δείχνει πώς μεταπτώσεις στην ταινία $^3P_2 \leftarrow ^3P_1$ του ατόμου του πυριτίου μπορούν να οδηγηθούν διαδοχικά σε συντονισμό με ένα μήκος κύματος 68.04 nm χρησιμοποιώντας ένα μαγνητικό πεδίο στο διάστημα 1.0839 – 1.0872 tesla. Σε αυτή την περίπτωση οι τιμές του g_J για τις καταστάσεις 3P_1 και 3P_2 που υπολογίζονται από την (5.28) είναι και οι δύο 1.5. Επομένως οι τρεις μεταπτώσεις $\Delta M_J = +1$ συμβαίνουν σχεδόν ακριβώς στο ίδιο πεδίο, με μικρό διαχωρισμό στις γραμμές λόγω δευτέρας τάξεως, μη γραμμικές επιδράσεις στο πεδίο.

Το πλεονέκτημα της τεχνικής είναι ότι μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την υψηλή μονοχρωματικότητα και ένταση, που παρέχεται από ορισμένους τύπους λέιζερ σταθερής συχνότητας, αυξάνοντας κατά πολύ την ευαισθησία και την διακριτική ικανότητα έναντι συμβατικών μετρήσεων απορρόφησης. Πρέπει να επισημάνουμε ότι οι μεταπτώσεις που φαίνονται είναι στην πραγματικότητα αυστηρά απαγορευμένες διότι δεν εμπλέκουν μεταβολή της ηλεκτρονιακής απεικόνισης, δηλ. $\Delta l = 0$. Αυτές οι μεταπτώσεις είναι πολύ ασθενώς επιτρεπτές ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της μαγνητικής συνιστώσας του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου με το άτομο και όχι όπως συνήθως με την ηλεκτρική συνιστώσα. Τέτοιες διεργασίες συνήθως είναι πολλές τάξεις μεγέθους ασθενέστερες σε σχέση με κανονικές μεταπτώσεις ηλεκτρικού διπόλου. Η παρατήρησή τους όπως φαίνεται στο Σχ. 5.13 εξυπηρετεί στην επίδειξη της ασυνήθιστης ευαισθησίας της μεθόδου LMR.

5.7 Υπέρλεπτη υφή

Στην Παρ. 2.10 εισήχθη η ιδέα ότι τα ηλεκτρόνια διαθέτουν στροφορμή λόγω σπιν και αντίστοιχη μαγνητική ροπή και δείχθηκε ότι έχει σημαντικές συνέπειες στα παρατηρούμενα φάσματα σε πολλές περιπτώσεις. Μερικοί άλλοι τύποι στοιχειωδών σωματιδίων έχουν επίσης εγγενές σπιν, συμπεριλαμβανομένων των πρωτονίων και των νετρονίων. Πρωτόνια και νετρόνια συνδυάζονται στον σχηματισμό ενός πυρήνα με συνισταμένη στροφορμή σπιν στην οποία δίνεται το σύμβολο \mathbf{I} . Κάθε πυρήνας έχει ένα συνδεδεμένο κβαντικό αριθμό πυρηνικού σπιν, I , που ορίζεται έτσι ώστε η ολική στροφορμή πυρηνικού σπιν να έχει κβαντισμένη τιμή

$$|\mathbf{I}| = [I(I+1)]^{1/2} \hbar. \quad (5.31)$$

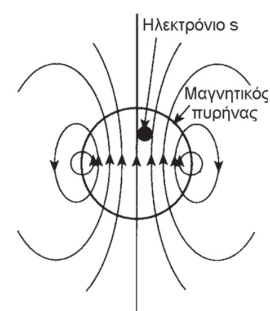
Όπως με άλλους τύπους στροφορμής, μπορούμε να ορίσουμε το κβαντικό αριθμό προβολής M_I τέτοιο ώστε $\langle I_z \rangle = M_I \hbar$ · αυτός ο κβαντικός αριθμός μπορεί να λάβει ακέραιες ή ημιακέραιες τιμές (αλλά όχι και τα δύο) στο διάστημα από $-I$ μέχρι $+I$. Χωρίς να εξετάσουμε όλες τις λεπτομέρειες της συζεύξεως των

σπιν μεταξύ πρωτονίων και νετρονίων μέσα σε ένα πυρήνα μπορούμε να διατυπώσουμε μερικούς απλούς κανόνες για την ενδεχόμενη συνισταμένη στροφορμή του πυρήνα εν συνόλω.

1. Για άρτιο αριθμό πρωτονίων και άρτιο αριθμό νετρονίων σε ένα πυρήνα ο κβαντικός αριθμός του πυρηνικού σπιν είναι μηδέν.
2. Για άρτιο αριθμό νετρονίων και περιττό αριθμό πρωτονίων ή αντίστροφα το I είναι ημιακέραιος.
3. Για περιττό πλήθος πρωτονίων και νετρονίων, το I είναι ακέραιος.

Ο Πίν. 5.3 παραθέτει το I για διάφορους πυρήνες· σημειώστε ότι οι τιμές εξαρτώνται από το ισότοπο.

Η σημασία του πυρηνικού σπιν στην ατομική φασματοσκοπία οφείλεται στο ότι η αντίστοιχη πυρηνική μαγνητική ροπή μπορεί να συζευχθεί με άλλες μαγνητικές ροπές του ατόμου, ειδικότερα το ηλεκτρονιακό σπιν, που προκαλεί διασχίσεις ή μετατοπίσεις, στις ενεργειακές στάθμες. Η αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου μεταξύ στροφορμών ηλεκτρονιακού και πυρηνικού σπιν γενικά είναι περίπου κατά μέσο όρο μηδενική για ένα ηλεκτρόνιο s ως συνέπεια της συμμετρικής κινήσεως του ηλεκτρονίου. Όμως απομένει ένα μηχανισμός συζεύξεως, γνωστός ως αλληλεπίδραση επαφής Fermi, που προκύπτει από το μέρος της ηλεκτρονιακής κυματοσυναρτήσεως η οποία βρίσκεται μέσα στον πυρήνα. Στην Παρ. 2.3 σημειώσαμε ότι η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας είναι μη μηδενική στον πυρήνα. Όταν το ηλεκτρόνιο βρίσκεται στην κλασικά απαγορευμένη περιοχή μέσα στον πυρήνα, η μαγνητική αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου – πυρήνα δεν είναι μηδέν κατά μέσο όρο, όπως φαίνεται στο Σχ. 5.14. Για τα ηλεκτρόνια p σε μη πλήρη υποστοιβάδα η διπολική αλληλεπίδραση έξω από τον πυρήνα δεν είναι μηδέν κατά μέσο όρο, αλλά η αλληλεπίδραση επαφής Fermi εξαφανίζεται, διότι δεν υπάρχει ηλεκτρονιακή πυκνότητα μέσα στον πυρήνα. Καθώς η αλληλεπίδραση επαφής Fermi είναι γενικά πολύ μεγαλύτερη για τα τροχιακά s απ' ό,τι για τα p , η μαγνητική υπέρλεπτη αλληλεπίδραση είναι πολύ σημαντική για άτομα τα οποία έχουν μεγάλη πυκνότητα ασύζευκτων ηλεκτρονίων σε ένα τροχιακό s . Η αλληλεπίδραση επαφής Fermi είναι επίσης σημαντικός μηχανισμός για την διάσχιση των γραμμών συντονισμού στην φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και την φασματοσκοπία ηλεκτρονιακού συντονισμού σπιν (ESR).



Σχ. 5.14 Διαγραμματική αναπαράσταση της προελεύσεως της αλληλεπιδράσεως επαφής Fermi. Οι γραμμές του πεδίου δείχνουν την διεύθυνση και την ένταση του μαγνητικού πεδίου (όσο πλησιέστερα οι γραμμές, τόσο ισχυρότερο το πεδίο) στο οποίο εκτίθεται το ηλεκτρόνιο πολύ κοντά ή μέσα σε ένα μαγνητικό πυρήνα. Η σφαιρική μέση τιμή του πεδίου για όλες τις θέσεις των ηλεκτρονίων δεν είναι μηδέν για την περιοχή εντός του πυρήνα, σε αντίθεση με την άμεση γειτονία του πυρήνα.

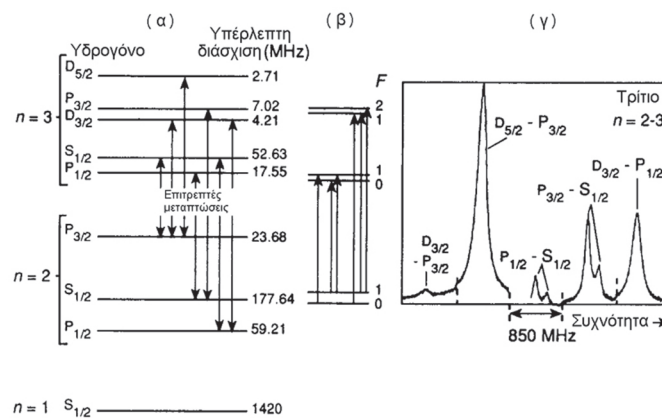
Σύζευξη στροφορμών

Έχοντας μια νέα πηγή στροφορμής, το διάνυσμα της νέας ολικής στροφορμής \mathbf{F} ορίζεται ως

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}. \quad (5.32)$$

Ο αντίστοιχος κβαντικός αριθμός F παίρνει τιμές $J + I, J + I - 1, \dots, |J - I|$. Για το άτομο του υδρογόνου, με το ηλεκτρόνιο σε ένα τροχιακό ns , $J = \frac{1}{2}$ και $I = \frac{1}{2}$, οπότε προκύπτουν δύο καταστάσεις στροφορμής με $F = 1$ ή 0 , που εμφανίζουν πολύ μικρή διάσχιση εξαιτίας της αλληλεπιδράσεως επαφής Fermi. Η κατάσταση $F = 1$ είναι τριπλά εκφυλισμένη ($M_F = +1, 0, -1$) και η $F = 0$ απλά εκφυλισμένη ($M_F = 0$ μόνο). Σε μια κατάσταση np δεν υπάρχει αλληλεπίδραση επαφής Fermi και επομένως η υπέρλεπτη διάσχιση των καταστάσεων $^2P_{1/2}$ και $^2P_{3/2}$ είναι μάλλον μικρή. Οι ενεργειακές στάθμες για τις καταστάσεις $n = 1, 2$ και 3 του ατόμου του υδρογόνου με σημειωμένες τις υπέρλεπτες διασχίσεις φαίνονται στο Σχ. 5.15α.

Σχ. 5.15 (α) Λεπτή και υπέρλεπτη υφή στην μετάπτωση $n = 2$ σε $n = 3$ του υδρογόνου. Οι υπέρλεπτες διασχίσεις (MHz) σημειώνονται δεξιά από κάθε στάθμη. (β) Επιτρεπτές μεταπτώσεις μεταξύ υπέρλεπτων συνιστωσών (σχηματικά). (γ) Φάσμα κορεσμού πολύ υψηλής διακριτικής ικανότητας του τρίτιου (ισότοπο του υδρογόνου) όπου φαίνονται οι διασχίσεις στις συνιστώσες με κάτω κατάσταση την $2s^2S_{1/2}$.



Οι κανόνες επιλογής που ισχύουν πλέον για μεταπτώσεις είναι

$$\Delta F = 0, \pm 1 \quad \Delta M_F = 0, \pm 1 \quad \Delta J = 0, \pm 1, \quad (5.33)$$

αλλά η $F = 0 \rightarrow F = 0$ είναι απαγορευμένη και οι υπέρλεπτες συνιστώσες οι οποίες θα μπορούσαν κατ' αρχήν να παρατηρηθούν για την μετάπτωση $3p \leftarrow 2s$ φαίνονται στο Σχ. 5.15β.

Για να παρατηρήσουμε τις πολύ μικρές διασχίσεις στο κανονικό φάσμα εκπομπής οποιουδήποτε στοιχείου χρειάζεται εξαιρετικά μεγάλη διακριτική ικανότητα· αυτό είναι ιδιαίτερος δύσκολο για την σειρά Lyman του υδρογόνου διότι οι μεταπτώσεις βρίσκονται στο υπεριώδες κενού και οι διασχίσεις είναι ένα πολύ μικρό κλάσμα της πραγματικής συχνότητας μεταπτώσεως. Στην ορατή περιοχή, όπου παρατηρείται η σειρά Balmer, είναι διαθέσιμες μερικές ειδικές τεχνικές λέιζερ για την λήψη φασμάτων χωρίς φαινόμενο Doppler, δηλ. φάσματα στα οποία η συνεισφορά του κανονικού φαινομένου Doppler στο εύρος των γραμμών, το οποίο θα έκρυβε την υπέρλεπτη υφή, έχει απαλειφθεί. Ο αναγνώστης παραπέμπεται στην βιβλιογραφία υποβάθρου για περισσότερες λεπτομέρειες επί των πειραματικών μεθόδων, αλλά το Σχ. 5.15γ δείχνει ένα τέτοιο φάσμα για την γραμμή $3p \leftarrow 2s$ του τρίτιου, του ισότοπου του υδρογόνου με μάζα τρία, όπου αναδεικνύεται η υπέρλεπτη διάσχιση της στάθμης $2s$ · η διάσχιση του $3p$ είναι πολύ μικρή για να έχει κάποια επίδραση στο φάσμα.

Η παρατήρηση της υπέρλεπτης υφής μπορεί να φαντάζει κάπως εξεζητημένη, αλλά στην πραγματικότητα το μέγεθος των παρατηρούμενων στα πολυηλεκτρονιακά άτομα μπορεί να είναι σημαντικά για τον προσδιορισμό των ηλεκτρονιακών απεικονίσεων. Μια μεγάλη υπέρλεπτη διάσχιση υποδηλώνει πυκνότητα ασύζευκτων ηλεκτρονίων σε ένα τροχιακό s . Σε μερικές περιπτώσεις μπορούν να προσδιοριστούν οι λεπτομέρειες της αναμείξεως απεικονίσεων της διεγερμένης καταστάσεως.

5.8 Το ατομικό ρολόι

Ένα πρακτικό παράδειγμα της αξίας της υπέρλεπτης διασχίσεως φαίνεται στον ορισμό του προτύπου της συχνότητας μέσω των ατομικών ρολογιών. Η μονάδα του χρόνου, το δευτερόλεπτο, ορίζεται με το πρότυπο ατομικό ρολόι καισίου, δηλ. είναι η χρονική διάρκεια που χρειάζεται η ακτινοβολία η οποία είναι σε απόλυτο συντονισμό με μια συγκεκριμένη υπέρλεπτη μετάπτωση του καισίου για να συμπληρωθούν 9192631770 κύκλοι. Αντιστρέφοντας τον ορισμό, η συ-

χνότητα αυτής της μεταπτώσεως του καισίου ορίζεται ότι είναι ακριβώς 9192631770 κύκλοι ανά δευτερόλεπτο. Το πυρηνικό σπιν του Cs είναι $I = 7/2$ και το σπιν αυτό κάνει σύζευξη με το σπιν του ασύζευκτου ηλεκτρονίου $S = 1/2$ στην θεμελιώδη κατάσταση 6s δίνοντας δύο καταστάσεις $F = 4$ και 3. Το ατομικό πρότυπο συχνότητας εμπλέκει μια μετάπτωση μεταξύ αυτών των δύο καταστάσεων· η μετάπτωση είναι απαγορευμένη από τους κανόνες επιλογής ηλεκτρικού διπόλου, διότι δεν υπάρχει αλλαγή του l , αλλά επάγεται ελαφρά από το μαγνητικό μέρος του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου.

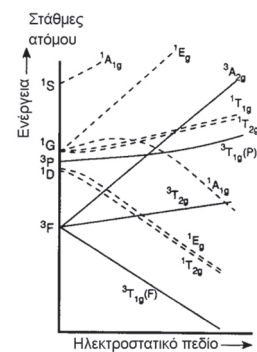
5.9 Τα μέταλλα μεταπτώσεως

Μια σημαντική πτυχή της χημείας των μετάλλων μεταπτώσεως είναι η ικανότητα των ατόμων ή μάλλον των θετικών ιόντων τους να σχηματίζουν σύμπλοκα σε διάλυμα ή σε κρυσταλλική φάση με μια μεγάλη ποικιλία υποκαταστατών, π.χ. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Η ηλεκτρονιακή δομή αυτών των συμπλόκων μπορεί, σε μερικές περιπτώσεις, να ερμηνευθεί με το λεγόμενο πρότυπο του κρυσταλλικού πεδίου. Στο όριο του ασθενούς πεδίου αυτού του μοντέλου, η ηλεκτρονιακή δομή του γυμνού ιόντος μετάλλου μεταπτώσεως είναι κυρίαρχης σημασίας, αλλά διαταράσσεται από ηλεκτροστατικές επιδράσεις λόγω των γειτονικών υποκαταστατών. Ο χημικός δεσμός μετάλλου-υποκαταστάτη θεωρείται μικρής σημασίας. Το Σχ. 5.16 δείχνει την διάσχιση των ατομικών ενεργειακών σταθμών ενός ιόντος με απεικόνιση d^2 (βλ. παρακάτω) που προκαλείται από το εσωτερικό φαινόμενο Stark λόγω του ηλεκτροστατικού πεδίου των υποκαταστατών με αυξανόμενο μέγεθος από αριστερά προς τα δεξιά. Τα ατομικά φάσματα των μετάλλων μεταπτώσεως και των ιόντων τους στην αέρια φάση σχηματίζουν μια πολύτιμη αφετηρία για μια πιο γενική κατανόηση της χημείας των μετάλλων μεταπτώσεως.

Πειραματική φασματοσκοπία δύστηκτων υλικών

Προφανώς τα μέταλλα μεταπτώσεως δεν υπάρχουν φυσιολογικά στην αέρια φάση και επομένως απαιτούνται ειδικές μέθοδοι για να ληφθούν τα φάσματα. Μια χρήσιμη μέθοδος είναι η εκκένωση κοίλης καθόδου που συζητήθηκε στην Παρ. 3.1 (βλ. Σχ. 3.3) στην οποία η κάθοδος είναι φτιαγμένη από το μελετώμενο μέταλλο μεταπτώσεως. Τα άτομα των μετάλλων μεταπτώσεως φέρονται στην αέρια φάση με σύγκρουση αρνητικών ιόντων μεγάλης ενέργειας πάνω στην κάθοδο. Η κοίλη κάθοδος είναι μια καλή πηγή για φάσματα εκπομπής. Μια εναλλακτική είναι η εκκένωση διεγέρσεως μικροκυμάτων χωρίς ηλεκτρόδιο όπου ένας σφραγισμένος γυάλινος σωλήνας που περιέχει φέρον αέριο (π.χ. αργό) και ένα αλογονίδιο μετάλλου μεταπτώσεως εκτίθεται σε έντονη ακτινοβολία μικροκυμάτων. Το εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας επιταχύνει ελεύθερα ηλεκτρόνια ή ιόντα προκαλώντας κατάρρευση του φέροντος αερίου και κατόπιν η θέρμανση στην εκκένωση οδηγεί σε εξάτμιση του αλογονιδίου. Τα μόρια τότε διασπώνται και τα άτομα που προκύπτουν είναι διεγερμένα στην εκκένωση προκαλώντας εκπομπή.

Για μετρήσεις φασμάτων απορροφήσεως είναι επιθυμητό να γίνει εξάτμιση χωρίς διέγερση και μια κοινή μέθοδος χρησιμοποιεί τον φούρνο King στον οποίο ένα σωλήνας τανταλίου που περιέχει το δείγμα θερμαίνεται επαγωγικά από περιβάλλον πηνίο, παρέχοντας ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας σε μεγάλο όγκο (σε αντίθεση με την κατανομή θερμοκρασιών μιας φλόγας).



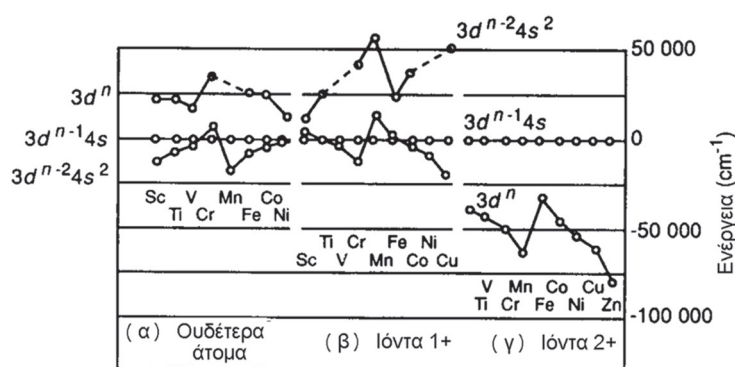
Σχ. 5.16 Διάγραμμα Orgel που δείχνει την διατάραξη των ατομικών ενεργειακών σταθμών ενός ιόντος d^2 (π.χ., V^{3+}) από ένα οκταεδρικό ηλεκτροστατικό πεδίο. Οι σταθμικές ομάδες O_h και O_h χαρακτηρίζονται με το κατάλληλο σύμβολο συμμετρίας στην ομάδα συμμετρίας O_h .

Ηλεκτρονιακές απεικονίσεις

Τα άτομα των μετάλλων μεταπτώσεως χαρακτηρίζονται από τον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων d στην θεμελιώδη τους κατάσταση και από τις διεγερμένες ηλεκτρονιακές απεικονίσεις. Στο άτομο πριν από την πρώτη σειρά μεταπτώσεως, το ασβέστιο, τα εξωτερικά ηλεκτρόνια κατέχουν το τροχιακό 4s αντί για τα τροχιακά 3d (απεικόνιση θεμελιώδους καταστάσεως $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$). Αυτή η ενεργειακή προτίμηση για το τροχιακό με τον υψηλότερο κύριο κβαντικό αριθμό είναι συνέπεια των φαινομένων διεισδύσεως και προασπίσεως, που αναφέρθηκαν στην Παρ. 3.5· το πιο διεισδυτικό τροχιακό 4s υφίσταται υψηλότερο ενεργό πυρηνικό φορτίο από τα ηλεκτρόνια 3d και έχει χαμηλότερη ενέργεια παρά τον υψηλότερο κύριο κβαντικό αριθμό. Για τα πρώτα λίγα στοιχεία της πρώτης σειράς μεταπτώσεως (στον Πίν. 5.4 φαίνονται οι θεμελιώδεις απεικονίσεις) υιοθετείται η απεικόνιση της θεμελιώδους καταστάσεως ... $4s^2 3d^{n-2}$. Όμως, οι χαμηλότεροι όροι των απεικονίσεων $4s^1 3d^{n-1}$ και $4s^0 3d^n$ είναι πολύ κοντά σε ενέργεια όπως φαίνεται στο Σχ. 5.17. Το ενεργειακό χάσμα μειώνεται μέχρι που στο Cr η απεικόνιση $4s 3d^5$ είναι χαμηλότερη σε ενέργεια από την απεικόνιση $4s^2 3d^4$. Παρατηρούμε εδώ μια γνωστή συστολή των τροχιακών 3d καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός. Η ερμηνεία είναι ότι καθώς προστίθεται κάθε ηλεκτρόνιο 3d, δεν προασπίζεται τα άλλα ηλεκτρόνια 3d από το αυξανόμενο πυρηνικό φορτίο· κάθε ηλεκτρόνιο d μπορεί να προστεθεί σε διαφορετικό τροχιακό με διαφορετική χωρική κατανομή και με παράλληλο σπιν, ελαχιστοποιώντας τις ηλεκτρονιακές απώσεις. Έτσι, το ενεργό πυρηνικό φορτίο που αισθάνονται τα τροχιακά d αυξάνεται δραστικά σε σχέση με την αύξηση για τα τροχιακά 4s και τελικά η ενέργεια του τροχιακού 3d γίνεται μικρότερη. Πρέπει να τονιστεί ότι δεν υπάρχει «ειδική σταθερότητα» που να συνδέεται με την μισογεμάτη υποστοιβάδα· η φαινομενική σταθερότητα της απεικονίσεως $4s^1 3d^5$ είναι απλώς το τελικό αποτέλεσμα αυτής της προοδευτικής τάσης. Η τάση διακόπτεται απότομα στο επόμενο στοιχείο διότι η απεικόνιση $4s^1 3d^6$ θα είχε δύο ηλεκτρόνια στο ίδιο τροχιακό 3d· σε αυτή την περίπτωση η προάσπιση θα ήταν πολύ πιο αποτελεσματική καθώς τα δύο ηλεκτρόνια είναι σχετικά κοντά στον χώρο. Τα δύο ηλεκτρόνια στο σφαιρικό τροχιακό 4s νοιώθουν λιγότερη αμοιβαία άπωση, έτσι η απεικόνιση $4s^2 3d^5$ είναι χαμηλότερα σε ενέργεια και είναι η θεμελιώδης κατάσταση για το Mn. Η συστολή των 3d εξακολουθεί μέσα στον περιοδικό πίνακα και τελικά το φαινόμενο κερδίζει ξανά στον χαλκό ο οποίος υιοθετεί την απεικόνιση $3d^{10} 4s^1$.

Πίνακας 5.4 Φασματοσκοπικοί όροι και απεικονίσεις των ατόμων της πρώτης σειράς μετάλλων μεταπτώσεως

Στοιχείο	Απεικόνιση	Όροι	Θεμελιώδης κατάσταση
Sc	[Ar]4s ² 3d	² D	² D _{3/2}
Ti	[Ar]4s ² 3d ²	¹ (SDG) ³ (PF)	³ F ₂
V	[Ar]4s ² 3d ³	² D ² (PDFGH) ⁴ (PF)	⁴ F _{3/2}
Cr	[Ar]4s ¹ 3d ⁵	^{1,3} D ^{1,3} (PDFGH) ^{3,5} (PF) ^{1,3} (SDFGI) ^{3,5} (DG) ^{5,7} S	⁷ S ₃
Mn	[Ar]4s ² 3d ⁵	² D ² (PDFGH) ⁴ (PF) ² (SDFGI) ⁴ (DG) ⁶ S	⁶ S _{5/2}
Fe	[Ar]4s ² 3d ⁶	¹ (SDG) ³ (PF) ¹ (SDFGI) ³ (PDFGH) ⁵ D	⁵ D ₄
Co	[Ar]4s ² 3d ⁷	² D ² (PDFGH) ⁴ (PF)	⁴ F _{9/2}
Ni	[Ar]4s ² 3d ⁸	¹ (SDG) ³ (PF)	³ F ₄
Cu	[Ar]4s ¹ 3d ¹⁰	² S	² S _{1/2}
Zn	[Ar]4s ² 3d ¹⁰	¹ S	¹ S ₀



Σχ. 5.17 Οι ενέργειες των χαμηλότερης ενέργειας όρων των χαμηλότερων ηλεκτρονιακών απεικονίσεων των στοιχείων της πρώτης σειράς μεταπτώσεως σε σχέση με την απεικόνιση 3dⁿ⁻¹4s. (α) Ουδέτερα άτομα. (β) Μονοσθενή (1+) ιόντα. (γ) Δισθενή (2+) ιόντα.

Οι σχετικές ενέργειες των χαμηλότερων όρων σε διάφορες απεικονίσεις των μονοσθενών και δισθενών ιόντων εμφανίζονται επίσης στον Σχ. 5.17. Η απεικόνιση 3dⁿ⁻² 4s² είναι τώρα με την μεγαλύτερη ενέργεια από τις τρεις, με την απεικόνιση 3dⁿ⁻² 4s² ή την 3dⁿ να είναι η πιο ευσταθής. Για τα ιόντα 2⁺, η απεικόνιση 3dⁿ είναι πάντα η πιο ευσταθής. Το υψηλότερο ενεργό πυρηνικό φορτίο για τα θετικά ιόντα σε σχέση με τα ουδέτερα άτομα οδηγεί σε σημαντική συστολή των τροχιακών d, εξ ου και η αυξημένη προτίμηση στην κατάληψη των τροχιακών 3d.

Τα φάσματα των ατόμων μετάλλων μεταπτώσεως

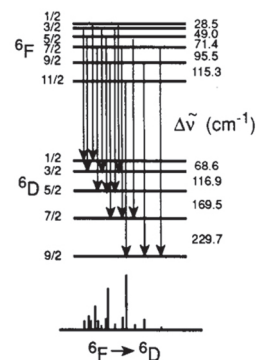
Η γενική κατάσταση είναι ότι θα υπάρχει υψηλή πυκνότητα χαμηλών ηλεκτρονιακών καταστάσεων που προκύπτουν και από τις τρεις απεικονίσεις 4s² 3dⁿ⁻², 4s¹ 3dⁿ⁻¹ και 4s⁰ 3dⁿ ειδικά όταν λαμβάνονται υπόψιν όλοι οι όροι και οι στάθμες που προκύπτουν από αυτές τις απεικονίσεις. Με γνώμονα τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ατόμων ή ιόντων στην αέρια φάση, είναι πιθανό ότι θα έχει πληθυσμό μια ευρεία περιοχή αυτών των χαμηλών καταστάσεων και επομένως τα φάσματα απορροφήσεως θα είναι πολύ περίπλοκα. Επιπροσθέτως η κβαντομηχανική ερμηνεία των φασμάτων μπορεί να υποστεί σύγχυση από σημαντικής εκτάσεως αλληλεπίδραση απεικονίσεων (βλ. Παρ. 4.7). Μεταπτώσεις μεταξύ αυτών των χαμηλότερων απεικονίσεων απαγορεύονται διότι θα απαιτείτο d → s ή το αντίθετο για το οποίο Δl = ±2. Επομένως οι χαμηλότερες πλήρως επιτρεπτές μεταπτώσεις θα περιλαμβάνουν διέγερση ενός ηλεκτρονίου 3d ή 4s προς ένα τροχιακό 4p.

Οι όροι που προκύπτουν για διάφορες θεμελιώδεις απεικονίσεις της πρώτης σειράς μετάλλων μεταπτώσεως δίνονται στον Πίν. 5.4· αυτοί μπορούν να εξαχθούν με επέκταση των επιχειρημάτων της διανυσματικής συζεύξεως Russell-Saunders που δίνονται στην Παρ. 5.2, δίνοντας ειδική προσοχή στην αρχή αποκλεισμού του Pauli. Η σύζευξη Russel-Saunders βρίσκεται γενικά ότι είναι μια καλή προσέγγιση για τα άτομα της πρώτης σειράς μεταπτώσεως· εφαρμόζοντας τους κανόνες του Hund, οι θεμελιώδεις καταστάσεις είναι όπως φαίνονται στον πίνακα. Οι μεταπτώσεις πρέπει να υπακούουν του κανονικούς κανόνες επιλογής

Το Σχ. 5.18 δείχνει μερικές από τις μεταπτώσεις που έχουν παρατηρηθεί στο άτομο του μαγγανίου στην περιοχή μηκών κύματος κοντά στα 380 nm. Η μετάπτωση εμπλέκει τους όρους 3d⁶ 4s (6D) και 3d⁶ 4p (6F) και φαίνονται οι συνιστώσες τροχιάς-σπιν (πέντε για τον 6D και έξι για τον 6F). Ο κανόνας διαστήματος του Landé, Εξ. (4.14), ακολουθείται προσεγγιστικά.

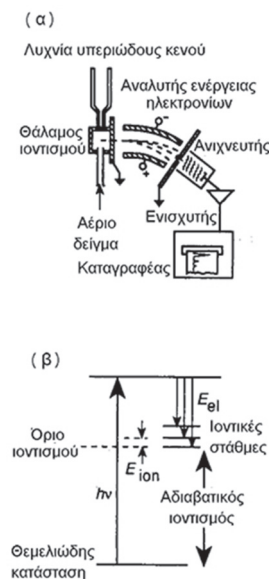
Επίδραση κρυσταλλικού πεδίου

Πολλά σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως είναι έγχρωμα, πράγμα που δείχνει ότι οι μεταπτώσεις γίνονται προς σχετικά χαμηλές διεγερμένες ηλεκτρονιακές



Σχ. 5.18 Η μετάπτωση 6F → 6D του μαγγανίου διασχίζεται σε 14 συνιστώσες λόγω συζεύξεως τροχιάς-σπιν.

καταστάσεις. Οι μεταπτώσεις είναι αρκετά ασθενείς και μπορούν να αποδοθούν γενικά, σε ατομικό μοντέλο, σε μεταπτώσεις μεταξύ διαφορετικών καταστάσεων που προκύπτουν από την ίδια απεικόνιση. Αυτές οι μεταπτώσεις d-d είναι τυπικά απαγορευμένες στο άτομο, αλλά η διατάραξη που καταστρέφει την συμμετρία λόγω του πεδίου των υποκαταστατών οδηγεί σε πρόσμιξη απεικονίσεων με χαρακτήρα 4p στις απεικονίσεις $4^m 3d^{n-m}$ και μια μερικώς επιτρεπτή μετάπτωση καθίσταται δυνατή. Ακόμη κι όταν το ιόν βρίσκεται σε κεντροσυμμετρικό περιβάλλον, ώστε να διατηρείται η συμμετρία αναστροφής, μια μετάπτωση d-d μπορεί να γίνει επιτρεπτή αν συνοδεύεται από διέγερση μιας μη συμμετρικής δονήσεως. Παρόλα αυτά μερικοί από τους κανόνες επιλογής των ατόμων εξακολουθούν να ισχύουν, ιδιαίτερος ο κανόνας $\Delta S = 0$. Έτσι, τα σύμπλοκα των Mn^{2+} ή Fe^{3+} είναι σχεδόν άχρωμα, διότι η θεμελιώδης κατάσταση αυτών των ιόντων, απεικόνιση $3d^5 4s^0$, έχει όρο 6S . Αυτή είναι η μόνη εξαπλή κατάσταση ($S = 5/2$) που προκύπτει από την θεμελιώδη απεικόνιση και κατά συνέπεια δεν υπάρχουν επιτρεπτές μεταπτώσεις λόγω σπιν σε αυτή την απεικόνιση. Για τα ιόντα d^2 και d^8 (βλ. Σχ. 5.16), οι παρατηρούμενες μεταπτώσεις στα φάσματα διαφόρων συμπλόκων (π.χ. $[V(H_2O)_6]^{3+}$ ή $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$) έχουν κυρίως χαρακτήρα ${}^3P \leftarrow {}^3F$ και ${}^3F \leftarrow {}^3F$ σε συμφωνία με τον κανόνα επιλογής $\Delta S = 0$ στο ατομικό φάσμα, αλλά όχι τηρώντας πλήρως τον κανόνα επιλογής $\Delta L = 0, \pm 1$.



Σχ. 5.19 (α) Σχηματικό διάγραμμα φωτοηλεκτρονικού φασματοφωτομέτρου. Η λυχνία παράγει μονοχρωματική ακτινοβολία στο υπεριώδες κενού για να ιοντίσει το αέριο δείγμα και τα ηλεκτρόνια διασπείρονται με τον καμπύλο ηλεκτροστατικό τομέα σύμφωνα με την κινητική τους ενέργεια. (β) Ενέργειες της φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας, όπου φαίνονται η ενεργειακή στάθμη της θεμελιώδους καταστάσεως του ουδέτερου ατόμου και ένα σύνολο ενεργειακών σταθμών για το ιόν· η ενέργεια των φωτονίων $h\nu$ μείον την αδιαβατική ενέργεια ιοντισμού πρέπει να ισούται με τις συνδυασμένες ενέργειες του φωτοηλεκτρονίου και του ιόντος.

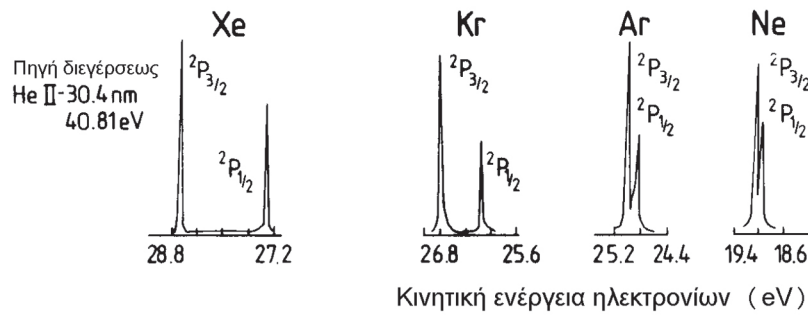
5.10 Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ατόμων

Η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία (PES) διαφέρει κάπως από την συμβατική φασματοσκοπία απορρόφησης ή εκπομπής κατά το ότι η διεργασία διεγέρσεως που παρατηρείται είναι μεταξύ μιας ατομικής (ή μοριακής) θεμελιώδους καταστάσεως και του συνεχούς του ιοντισμού. Η μέθοδος εφευρέθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1960 σε ανεξάρτητα πειράματα των Turner, Siegbahn και Vileson και η βασική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Σχ. 5.19α. Αντί να παρακολουθείται η απορρόφηση του φωτός συναρτήσει της συχνότητας, χρησιμοποιείται μια μονοχρωματική πηγή σταθερής συχνότητας για να ιοντισθούν τα άτομα και μετρείται το φάσμα των κινητικών ενεργειών των εκτινασσόμενων φωτοηλεκτρονίων. Στο Σχ. 5.19α η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται στον καμπύλο ηλεκτροστατικό τομέα είναι τέτοια ώστε μόνο ηλεκτρόνια συγκεκριμένης ενέργειας να διέρχονται προς το ανιχνευτή· αυτή η τάση μπορεί να μεταβληθεί, αλλάζοντας την απαιτούμενη για διέλευση κινητική ενέργεια.

Πάνω από το όριο ιοντισμού υπάρχει ένα συνεχές ενεργειακών καταστάσεων για το εξωτερικό ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο· το ηλεκτρόνιο είναι ελεύθερο από τον πυρήνα και οι ενεργειακές του στάθμες δεν είναι κβαντισμένες. Λόγω της διατήρησης της ενέργειας η παρεχόμενη ενέργεια του φωτονίου, $h\nu$ πρέπει να ισούται με την αδιαβατική ενέργεια ιοντισμού (I) συν την κινητική ενέργεια του ιόντος και του ηλεκτρονίου, συν όποια εσωτερική ενέργεια του ιόντος, δηλ. ηλεκτρονική ενέργεια πολύ πέρα από την κανονική ενέργεια της θεμελιώδους καταστάσεως (βλ. Σχ. 5.15β)

$$h\nu = I + E_{el} + E_{ion}. \quad (5.35)$$

Η διατήρηση της ορμής και η πολύ ελαφρά μάζα του ηλεκτρονίου σε σύγκριση με του ιόντος σημαίνουν ότι όλη σχεδόν η κινητική ενέργεια ανήκει στο ηλεκτρόνιο, επομένως E_{ion} είναι ακριβώς ίση με την εσωτερική ενέργεια του ιόντος.



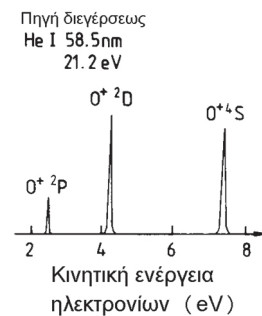
Σχ. 5.20 Τα φωτοηλεκτρονικά φάσματα των ατόμων των ευγενών αερίων καταγεγραμμένα με πηγή φωτονίων He(II).

Στην πιο απλή περίπτωση, στο άτομο του υδρογόνου, τα ηλεκτρόνια πρέπει να έχουν την ίδια κινητική ενέργεια· το ιόν δεν μπορεί να έχει εσωτερική ενέργεια διότι δεν έχει ηλεκτρόνια, επομένως $E_{el} = h\nu - I$. Σε ένα συνηθισμένο πείραμα μια λάμπα ηλίου χρησιμοποιείται για να παράγει φωτόνια με ενέργεια $h\nu = 21.2$ eV, ($1 \text{ eV} \equiv 8065.5 \text{ cm}^{-1}$) και για το υδρογόνο το φάσμα της κινητικής ενέργειας δείχνει μια μοναδική κορυφή σε $E_{el} = 7.6$ eV που δείχνει ότι το δυναμικό ιοντισμού είναι 13.6 eV. Έτσι βλέπουμε ότι η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία είναι μια χρήσιμη μέθοδος για τον προσδιορισμό δυναμικών ιοντισμού.

Το Σχ. 5.20 δείχνει το φάσμα κινητικών ενεργειών του ηλεκτρονίου για τα άτομα των ευγενών αερίων, χρησιμοποιώντας ενέργεια διεγέρσεως $h\nu = 40.81$ eV· σε κάθε περίπτωση οι δύο κορυφές πρέπει να αποδοθούν στον σχηματισμό δύο διαφορετικών καταστάσεων εσωτερικής ενέργειας του ιόντος. Η θεμελιώδης κατάσταση του αργού έχει την απεικόνιση $1s^2 2s^2 \dots 3p^6$ και η απομάκρυνση ενός εξωτερικού ηλεκτρονίου δημιουργεί ένα ιόν με απεικόνιση $\dots 3p^5$. Το ιόν είναι ισοηλεκτρονικό με το άτομο του χλωρίου και κατ' αναλογία θα περιμέναμε να υπάρχουν δύο καταστάσεις τροχιάς-σπιν $^2P_{1/2}$ και $^2P_{3/2}$ συνδεδεμένες με αυτή την απεικόνιση. Αν ο ιοντισμός οδηγεί στην χαμηλότερη κατάσταση με $J = 3/2$, αυτό αντιστοιχεί στο όριο του *αδιαβατικού* ιοντισμού στον οποίο το ιόν δεν έχει καθόλου εσωτερική ενέργεια. Συνεπώς $E_{el} = h\nu - I - E_{ion}$ όπου E_{ion} ισούται με την διάσχιση τροχιάς-σπιν της ιοντικής κατάστασης 2P . Έτσι, φαίνεται ότι το φωτοηλεκτρονικό φάσμα χαρτογραφεί τις κβαντικές καταστάσεις του ιόντος που μπορεί να σχηματισθεί με απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από το αντίστοιχο ουδέτερο άτομο. Αυτό γίνεται σαφέστερο κοιτώντας το φωτοηλεκτρονικό φάσμα του ατομικού οξυγόνου. Το ιόν του οξυγόνου O^+ έχει θεμελιώδη κατάσταση $1s^2 2s^2 2p^3$ και είναι ισοηλεκτρονικό με το άτομο του αζώτου. Οι πιθανές ιοντικές καταστάσεις που προκύπτουν από αυτή την απεικόνιση είναι 4S , 2D και 2P και αυτές οι τρεις κορυφές φαίνονται σε ένα φωτοηλεκτρονικό φάσμα του Σχ. 5.21. Οι διαφορές κινητικής ενέργειας φωτοηλεκτρονίου στο φάσμα είναι ίσες με τις ενεργειακές διαφορές μεταξύ αυτών των καταστάσεων. Σε αυτή την περίπτωση οι διασχίσεις τροχιάς-σπιν είναι πολύ μικρές για να φανούν.

Οι σχετικές εντάσεις των δύο κορυφών στα φάσματα των ευγενών αερίων είναι 2:1 αντικατοπτρίζοντας τους λόγους των εκφυλισμών των δύο ιοντικών καταστάσεων. Η κατάσταση $J = 3/2$ έχει τετραπλό εκφυλισμό με συνιστώσες $M_J \pm 3/2, \pm 1/2$, ενώ η κατάσταση $J = 1/2$ έχει διπλό εκφυλισμό. Θεωρώντας ότι η πιθανότητα να σχηματισθεί οποιαδήποτε κατάσταση M_J με φωτοϊοντισμό είναι ίδια, ο λόγος για $J = 3/2$ προς $J = 1/2$ θα έπρεπε να είναι 4:2, όπως παρατηρείται.

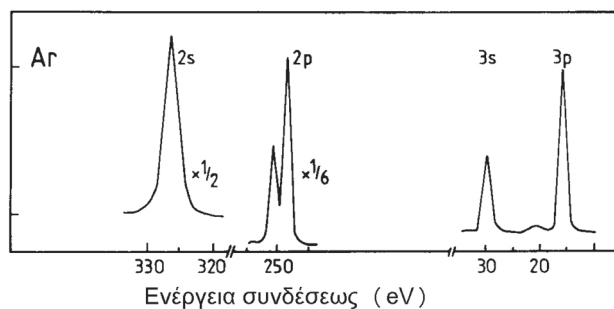
Αν χρησιμοποιηθεί ακτινοβολία μεγαλύτερης ενέργειας, π.χ. η γραμμή ακτίνων χ του Mg στα 1254 eV, τότε μπορούν να παρατηρηθούν περισσότερες κορυφές στα φωτοηλεκτρονικά φάσματα, όπως φαίνεται για το αργό στο Σχ. 5.22. Τα ηλεκτρόνια με την χαμηλότερη κινητική ενέργεια εκτινάσσονται από τα πιο ισχυρά συνδεδεμένα τροχιακά· η απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου 2s στο αργό



Σχ. 5.21 Το φωτοηλεκτρονικό φάσμα του ατόμου του οξυγόνου με φωτεινή πηγή He(I). Τα άτομα παράγονταν σε εκκένωση μικροκυμάτων, αλλά οι κορυφές που οφείλονται στο μοριακό οξυγόνο έχουν αφαιρεθεί από το σήμα.

αφήνει την απεικόνιση $2s\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ δίνοντας την κορυφή με την χαμηλότερη ενέργεια ηλεκτρονίου (υψηλότερη ενέργεια συνδέσεως) στο σχήμα. Μερικές ασθενείς κορυφές ‘δορυφόροι’ μπορούν να παρατηρηθούν μεταξύ των ισχυρών κύριων κορυφών του φάσματος. Αυτές μπορούν να αποδοθούν σε διεργασίες δύο ηλεκτρονίων που εμπλέκουν τον ιοντισμό ενός ηλεκτρονίου και την ταυτόχρονη διέγερση ενός άλλου, π.χ. την παραγωγή μιας καταστάσεως $3s^2\ 3p^4\ 3d$ στο ιόν του αργού, στην οποία το ένα ηλεκτρόνιο $3p$ έχει απομακρυνθεί και ένα ηλεκτρόνιο $3p$ έχει διεγερθεί στο τροχιακό $3d$. Τέτοιες διεργασίες εκπηγάζουν από συσχετίσεις ηλεκτρονίων που εξετάστηκαν στην Παρ. 4.7.

Σχ. 5.22 Φωτοηλεκτρονικό φάσμα ακτίνων χ του αργού καταγεγραμμένο με την γραμμή του μαγνησίου στα 1254 eV. Ο οριζόντιος άξονας, η ενέργεια συνδέσεως, δίνει την απαιτούμενη ενέργεια για την απομάκρυνση του ηλεκτρονίου για να σχηματισθεί μια συγκεκριμένη κατάσταση του ιόντος και προέκυψε με αφαίρεση της μετρημένης ενέργειας του φωτοηλεκτρονίου από την ενέργεια του φωτονίου.



Το θεώρημα Koopmans

Η διαφορά μεταξύ των ενεργειών των ηλεκτρονίων $3s$ και $3p$ που φαίνεται στο Σχ. 5.22 είναι 13.5 eV που πρέπει να ισούται με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των απεικονίσεων του ιόντος $3s\ 3p^6$ και $3s^2\ 3p^5$, αγνοώντας την σύζευξη τροχιάς-σπιν (η οποία δεν φαίνεται με την διακριτική ικανότητα του συγκεκριμένου φάσματος). Επομένως είναι ίση με την ενέργεια της μεταπτώσεως $3s \rightarrow 3p$ του ιόντος, που θα μπορούσε να παρατηρηθεί επίσης με άμεση εκπομπή ή με φασματοσκοπία απορροφήσεως του ιόντος. Είναι επίσης ίση με την διαφορά των ενεργειών ιοντισμού ενός ηλεκτρονίου $3s$ ή $3p$ στο ουδέτερο άτομο.

Το θεώρημα Koopmans λέει ότι αυτή η διαφορά ενέργειας ιοντισμού είναι περίπου ίση με την διαφορά των ενεργειών των τροχιακών για το ουδέτερο άτομο. Η ενέργεια του τροχιακού $3p$ είναι η μονοηλεκτρονική ενέργεια που θα υπολογίζαμε επιλύοντας την εξίσωση Schrödinger για ένα από τα ηλεκτρόνια $3p$ στο ηλεκτροστατικό δυναμικό που οφείλεται στην μέση κατανομή όλων των άλλων παρόντων ηλεκτρονίων. Κανονικά αυτή η ενέργεια υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την προσέγγιση του αυτοσυνεπούς πεδίου (SCF), που συζητήθηκε στην Παρ. 3.2. Για να ισχύει το θεώρημα Koopmans, θα έπρεπε οι κυματοσυναρτήσεις των άλλων ηλεκτρονίων να μην αλλάζουν όταν απομακρύνεται το ιοντιζόμενο ηλεκτρόνιο. Στην πραγματικότητα πάντα συμβαίνει μια αναδιάταξη μετά τον ιοντισμό που οδηγεί σε ενεργειακή ανταπόδοση· συνεπώς η ενέργεια ιοντισμού δεν είναι απλώς ίση με το αντίθετο της ενέργειας του τροχιακού. Παρόλα αυτά είναι χρήσιμη η σκοπιά του θεωρήματος Koopmans διότι οι ενέργειες των φωτοηλεκτρονίων μπορεί να θεωρηθεί, όπως π.χ. στο Σχ. 5.22, ότι δίνουν μια αδρή χαρτογράφηση των σχετικών ενεργειών των τροχιακών στο ουδέτερο άτομο.

Ενέργειες ιοντισμού των ατόμων της πρώτης σειράς

Το Σχ. 5.23 δείχνει τις μετρημένες αδιαβατικές ενέργειες ιοντισμού των ατόμων της πρώτης σειράς και αξίζει να δούμε λεπτομερώς τις παρατηρούμενες τάσεις. Η πρώτη επισήμανση είναι ότι η ενέργεια ιοντισμού εξαρτάται όχι μόνο από την

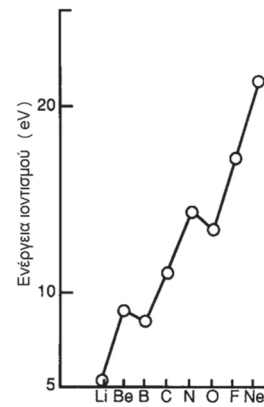
ηλεκτρονιακή δομή του ουδέτερου ατόμου, αλλά και από την ηλεκτρονιακή δομή του ιόντος. Η ενέργεια ιοντισμού ορίζεται σαφώς ως *ενεργειακή διαφορά* μεταξύ της θεμελιώδους καταστάσεως του ατόμου και την θεμελιώδη κατάσταση του ιόντος. Και στις δύο περιπτώσεις, η ενέργεια με την προσέγγιση τροχιακών, που προκύπτει από επέκταση των επιχειρημάτων της Παρ. 4.6, ισούται με

$$E = \sum_k h_k + \sum_{k>l} J_{kl} - \sum_{k>l} K_{kl}, \quad (5.36)$$

όπου $\sum_k h_k$ είναι το άθροισμα των ενεργειών κάθε ηλεκτρονίου παρουσία μόνο του πυρήνα, J_{kl} και K_{kl} είναι τα ολοκληρώματα ανταλλαγής και Coulomb (βλ. Παρ. 4.6) μεταξύ των ζευγών ηλεκτρονίων, αλλά το δεύτερο εξαφανίζεται εκτός αν τα δύο ηλεκτρόνια έχουν παράλληλα σπιν. Κάθε επίδραση που σταθεροποιεί την ενέργεια του ιόντος θα μειώσει την ενέργεια ιοντισμού.

Η συνολική τάση δείχνει αύξηση της ενέργειας ιοντισμού κατά μήκος της περιόδου. Η ερμηνεία αυτού είναι απλώς ότι κάθε διαδοχικό ηλεκτρόνιο που προστίθεται προασπίζεται ελλιπώς τα άλλα ηλεκτρόνια από το αυξανόμενο πυρηνικό φορτίο και συνεπώς αυξάνεται η ενέργεια συνδέσεως των ηλεκτρονίων. Το κατέβασμα μεταξύ βηριλίου και βορίου οφείλεται στην αλλαγή από απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου 2s σε απομάκρυνση ενός λιγότερο διεισδυτικού ηλεκτρονίου 2p. Οι άλλες αποκλίσεις από την γενική αυξητική τάση οφείλονται κυρίως στην σύζευξη των σπιν και σε φαινόμενα συσχετίσεως: έτσι το άτομο του αζώτου στην θεμελιώδη του κατάσταση έχει όρο 4S με τρία ασύζευκτα ηλεκτρόνια σε διαφορετικά τροχιακά. Προσθήκη ενός επιπλέον ηλεκτρονίου 2p όπως στο οξυγόνο μπορεί μόνο να προκαλέσει σύζευξη των σπιν των δύο ηλεκτρονίων στο ίδιο τροχιακό που προκαλεί αυξημένες ηλεκτροστατικές απώσεις. Το επιπλέον ηλεκτρόνιο επομένως απομακρύνεται ευκολότερα για να μειώσει την πρόσθετη απώση και η ενέργεια ιοντισμού του οξυγόνου είναι μικρότερη από του αζώτου.

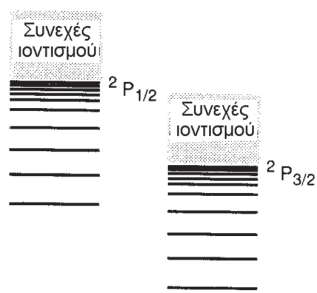
Ένας απλοϊκός υπολογισμός για να φανεί η συμμετοχή της ενέργειας ανταλλαγής στις ενέργειες ιοντισμού των ατόμων της πρώτης σειράς χρησιμοποιεί την υπόθεση ότι η ενέργεια ανταλλαγής ισούται με τον αριθμό των ζευγών ηλεκτρονίων με $n = 2$ και παράλληλα σπιν επί την σταθερά $-K$ (δηλ. υποθέτουμε ότι όλα τα K_{kl} στην Εξ. 5.36 είναι ίσα). Για την απεικόνιση της θεμελιώδους καταστάσεως του $O^+ 2s^2 2p^3 \ ^4S$ υπάρχουν τέσσερα ηλεκτρόνια με σπιν α και ένα με σπιν β και συνεπώς υπάρχουν έξι ζεύγη ηλεκτρονίων με παράλληλα σπιν (από συνδυασμούς ζευγών του ηλεκτρονίων με σπιν α). Για την θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου του οξυγόνου $2s^2 2p^4 \ (^3P)$ υπάρχουν τέσσερα ηλεκτρόνια σπιν α και δύο με σπιν β και συνεπώς υπάρχουν επτά ζεύγη ηλεκτρονίων με παράλληλα σπιν. Επομένως η μείωση της ενέργειας ανταλλαγής κατά τον ιοντισμό ενός ατόμου οξυγόνου είναι $7K - 6K = K$. Παρόμοιοι υπολογισμοί για ολόκληρη την σειρά από Li μέχρι Ne δίνουν τιμές 0, 0, K , $2K$, $3K$, K , $2K$, $3K$ αντίστοιχα. Η μείωση του δυναμικού ιοντισμού μεταξύ αζώτου και οξυγόνου ερμηνεύεται εν μέρει με μια πολύ μικρότερη απώλεια ενέργειας ανταλλαγής κατά τον ιοντισμό του οξυγόνου (K) συγκρινόμενη με του αζώτου ($3K$).



Σχ. 5.23 Αδιαβατικές ενέργειες ιοντισμού (5.36) για τα άτομα της πρώτης σειράς.

5.11 Καταστάσεις Rydberg και αυτοϊοντισμός

Ο τύπος του κβαντικού ελλείμματος Rydberg (3.10), ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για «μονοηλεκτρονιακά άτομα» όπως τα άτομα αλκαλίων, δεν είναι



Σχ. 5.24 Σχηματικό διάγραμμα με τις διακριτές σειρές Rydberg που συγκλίνουν στα όρια ιοντισμού $2P_{1/2}$ και $2P_{3/2}$.

πραγματικά εφαρμόσιμος για τις χαμηλές ηλεκτρονιακές καταστάσεις πολυηλεκτρονιακών ατόμων, διότι τα φαινόμενα της απώσεως μεταξύ ηλεκτρονίων και της συζεύξεως των σπιν οδηγούν σε πολύ μεγάλες διασχίσεις των ενεργειών των απεικονίσεων σε ένα σχήμα συζεύξεως κατά Russell-Saunders. Από την άλλη, αν διεγείρουμε ένα ηλεκτρόνιο σε κατάσταση μεγάλου κύριου κβαντικού αριθμού, π.χ. $n = 10$, το εξωτερικό ηλεκτρόνιο καθίσταται τόσο απομακρυσμένο από τον υπόλοιπο «πυρήνα των ηλεκτρονίων» ώστε φαινόμενα όπως συσχέτιση σπιν και σύζευξη τροχιακής στροφορμής γίνονται πολύ μικρά και προκύπτει ένα ψευδο-μονοηλεκτρονιακό άτομο· σε αυτή την περίπτωση λέμε ότι το άτομο βρίσκεται σε κατάσταση *Rydberg* και ότι το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε *τροχιακό Rydberg*.

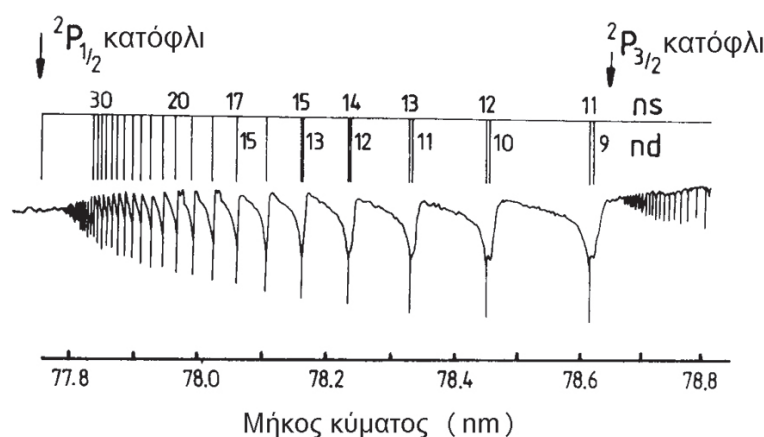
Η κύρια διαφορά μεταξύ αυτής της περιπτώσεως και αυτής των ατόμων των αλκαλίων είναι ότι το άτομο μπορεί να έχει ανοιχτή υποστοιβάδα εσωτερικών ηλεκτρονίων· για παράδειγμα, η κατάσταση Rydberg $3s^2 3p^5 10s$ του αργού έχει ένα κενό στην υποστοιβάδα $3p$. Σε αυτή την περίπτωση, και σε πολλές άλλες, η σύζευξη jj είναι μάλλον πιο κατάλληλη. Υπάρχει μια ολική στροφορμή εσωτερικών ηλεκτρονίων \mathbf{j}_1 , με αντίστοιχο κβαντικό αριθμό j_1 ο οποίος για την απεικόνιση $\dots 3p^5$ μπορεί να πάρει τις τιμές $1/2$ ή $3/2$ και η στροφορμή ενός ηλεκτρονίου Rydberg, το οποίο βρίσκεται σε ένα τροχιακό $10s$ είναι μόνο $j_2 = 1/2$. Τα \mathbf{j}_1 και \mathbf{j}_2 μπορούν να συζευχθούν για να δώσουν καταστάσεις ολικής στροφορμής $J = 2, 1$ ή 0 , που συμβολίζονται ως $[1/2 1/2]_1, [1/2 1/2]_0, [3/2 1/2]_1$ και $[3/2 1/2]_2$, σύμφωνα με τον συμβολισμό $[j_1 j_2]_J$. Θα υπάρχει μια σαφής ενεργειακή διάσχιση μεταξύ των καταστάσεων με $j_1 = 1/2$ και $j_1 = 3/2$, όπως φαίνεται σχηματικά στο Σχ. 5.24. Στην Παρ. 5.10 είδαμε ότι τα φωτοηλεκτρονικά φάσματα των ευγενών αερίων εμφανίζουν δύο κορυφές λόγω του σχηματισμού δύο πιθανών καταστάσεων τροχιάς-σπιν του ιόντος. Αν ορίσουμε τις δύο ενέργειες ιοντισμού $I_{1/2}$ και $I_{3/2}$ ως την ενέργεια που απαιτείται οριακά για τον σχηματισμό των ιόντων σε αυτές τις δύο καταστάσεις, διαπιστώνουμε ότι οι ενεργειακές καταστάσεις Rydberg των ουδέτερων ατόμων ευγενών αερίων, σε σχέση με την ενέργεια της θεμελιώδους καταστάσεως, μπορεί να περιγραφεί με ένα από τους δύο τύπους Rydberg

$$E_{n,l} = I_{1/2} - \frac{R}{(n - \delta_{lJ})^2}, \quad (5.37)$$

$$E'_{n,l} = I_{3/2} - \frac{R}{(n - \delta'_{lJ})^2}, \quad (5.38)$$

ανάλογα με το αν το j_1 είναι $1/2$ ή $3/2$ αντίστοιχα. Γι' αυτό υπάρχουν δύο τύποι εναλλασσόμενων σειρών Rydberg. Όπως και στα μέταλλα αλκαλίων, τα τροχιακά Rydberg διαφορετικών l έχουν διαφορετικά κβαντικά ελλείμματα ως αντανάκλαση διαφορετικών ιδιοτήτων διεισδύσεως. Ο δείκτης J του κβαντικού ελλείμματος δ_{lJ} υποδηλώνει ότι η τιμή εξαρτάται και από την ολική στροφορμή στο σχήμα συζεύξεως jj .

Το Σχ. 5.25 δείχνει το φάσμα καταστάσεων Rydberg αργού στο οποίο παρατηρείται σαφώς η σύγκλιση των επάνω καταστάσεων σε δύο διαφορετικά όρια, $j_1 = 1/2$ και $j_1 = 3/2$. Οι κανόνες επιλογής επιτρέπουν την διέγερση του ηλεκτρονίου $3p$ στην απεικόνιση της θεμελιώδους καταστάσεως προς ένα τροχιακό ns ή nd ($\Delta l = \pm 1$). Ο κανόνας επιλογής $\Delta J = 0, \pm 1$ (αλλά με $J = 0 \rightarrow J = 0$ απαγορευμένη) περιορίζει την διέγερση από την θεμελιώδη με $J = 0$ σε καταστάσεις αριθμού ολικής στροφορμής $J = 1$. Στην σύζευξη jj , οι καταστάσεις ns και nd με $J = 1$ είναι $ns[1/2 1/2]_1, ns[3/2 1/2]_1, nd[1/2 3/2]_1, nd[3/2 5/2]_1$ και $nd[3/2 3/2]_1$, και παρα-



Σχ. 5.25 Το φάσμα απορροφήσεως των καταστάσεων Rydberg του αργού. Σημειώνονται τα κατόφλια ιοντισμού $2P_{1/2}$ και $2P_{3/2}$ και επισημαίνονται οι σειρές ns και nd που συγκλίνουν στο άνω όριο ($j = 1/2$). Οι ευρείες ασύμμετρες γραμμές είναι οι μεταπτώσεις προς καταστάσεις nd, ενώ οι οξείες κορυφές πάνω σε κάθε ευρεία κορυφή είναι οι μεταπτώσεις ns.

τηρούνται πέντε σειρές Rydberg, τρεις συγκλίνουν στο κάτω όριο ιοντισμού και δύο στο άνω όριο· οι δύο σειρές που συγκλίνουν στο άνω όριο είναι σημειωμένες στο σχήμα.

Ένα ενδιαφέρον φαινόμενο που συμβαίνει μεταξύ των δύο ορίων είναι η διεύρυνση των γραμμών του φάσματος, ειδικότερα αυτών που αφορούν διέγερση καταστάσεων nd· αυτό οφείλεται στην διεργασία που ονομάζεται *αυτοϊοντισμός*. Φαίνεται από το Σχ. 5.24 ότι υπάρχουν δεσμικές καταστάσεις που συγκλίνουν στο όριο $j = 1/2$ οι οποίες είναι εκφυλισμένες με το συνεχές πάνω από το όριο $j = 3/2$. Το ηλεκτρόνιο δεν είναι πραγματικά δέσμιο σε αυτές τις καταστάσεις – οι καταστάσεις θα έπρεπε σωστότερα να χαρακτηρίζονται ως «ψευδοδεσμικές» ή «μετασταθείς», διότι υπάρχει πεπερασμένη πιθανότητα μεταφοράς ενέργειας μεταξύ του διεγερμένου εσωτερικού ηλεκτρονίου και του ηλεκτρονίου Rydberg. Η μεταφορά προκαλεί αποδιέγερση στο εσωτερικό προς την κατάσταση $j = 3/2$ και δίνει στο ηλεκτρόνιο αρκετή ενέργεια για να ιοντιστεί. Η διεργασία αυτοϊοντισμού συνδέεται με πεπερασμένο χρόνο ζωής· σε μια κλασική περιγραφή το ηλεκτρόνιο μπορεί να κινηθεί σε ένα αριθμό τροχιών και μετά να απομακρυνθεί, σε αντίθεση με το άμεσα ιοντιζόμενο ηλεκτρόνιο το οποίο αναχωρεί αμέσως. Η διεύρυνση των γραμμών εξηγείται με μια αναθεωρημένη εκδοχή της αρχής της αβεβαιότητας

$$\Delta t \Delta E \sim \hbar, \tag{5.39}$$

Εδώ το Δt ερμηνεύεται ως ο χρόνος ζωής της διεγερμένης καταστάσεως και ΔE ως η αβεβαιότητα της ενέργειάς της, η οποία είναι ανάλογη προς το εύρος της γραμμής: όσο μικρότερος ο χρόνος ζωής, τόσο ευρύτερη η γραμμή. Χαρακτηριστικές τιμές εύρους γραμμής των $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν σε χρόνο ζωής $\sim 1 \text{ ps}$ ($1 \times 10^{-12} \text{ s}$). Έτσι τονίζεται ότι μπορεί να προκύψουν και δυναμικές πληροφορίες για διεγερμένες καταστάσεις από ατομικά φάσματα πέρα από τις ενέργειες.

5.12 Προβλήματα

1. (α) Γράψτε πίνακα με τις επιτρεπτές μικροκαταστάσεις σύμφωνα με την αρχή του Pauli για μια απεικόνιση nd^2 · από αυτό βρείτε τους επιτρεπτούς φασματοσκοπικούς όρους στην σύζευξη Russell-Saunders.

(β) Με επιχειρήματα συζεύξεως στροφορμών δείξτε ότι οι στάθμες που προκύπτουν με σύζευξη jj για μια απεικόνιση $np \ nf$ είναι $[1/2 \ 5/2]_{3,2}$, $[1/2 \ 7/2]_{4,3}$, $[3/2 \ 7/2]_{5,4,3,2}$ και $[3/2 \ 5/2]_{4,3,2,1}$.

2. Η ανάλυση του φάσματος ενός άγνωστου ατόμου δείχνει ότι ο όρος της θεμελιώδους καταστάσεως διασχίζεται σε τρεις στάθμες με σχετικές ενέργειες 0, 77 και 231 cm^{-1} . Θεωρώντας ότι η διάσχιση οφείλεται σε σύζευξη τροχιάς-σπιν που περιγράφεται από τον τελεστή $\frac{A}{\hbar^2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, να βρείτε μια έκφραση για την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των σταθμών με ολική στροφορμή J και $J + 1$ συναρτήσει των κβαντικών αριθμών L , S και J . Μετά αποδώστε τιμές J στις τρεις στάθμες και βρείτε την τιμή του A . Ποιες είναι οι πιθανές τιμές για τα L και S αυτού του όρου;

3. Η απεικόνιση με τη χαμηλότερη ενέργεια στο ιόν N^+ είναι $2s^2 2p^2$ που παράγει τους όρους 3P , 1D και 1S . Η πρώτη διεγερμένη απεικόνιση προκύπτει με προώθηση ενός ηλεκτρονίου από το τροχιακό $2s$ σε τροχιακό $2p$. Με επιχειρήματα συζεύξεως στροφορμής βρείτε τις καταστάσεις που προκύπτουν από αυτή την απεικόνιση, παρατηρώντας ότι μια απεικόνιση p^3 όπως στο ουδέτερο άτομο N παράγει τους όρους 4S , 2P και 2D . Έχει παρατηρηθεί μια επιτρεπτή μετάπτωση στο N^+ μεταξύ μιας από τις στάθμες του όρου της θεμελιώδους καταστάσεως και μιας από τις στάθμες που συνδέονται με την πρώτη διεγερμένη απεικόνιση. Οι παράγοντες g και στις δύο στάθμες μετρήθηκαν 1.50. Δεχόμενοι την ορθότητα του τύπου του παράγοντα Landé g , να προτείνετε μια περιγραφή της μεταπτώσεως.

4. Έχουν καταγραφεί μεταπτώσεις στο άπω υπέρυθρο για ατομικό οξυγόνο στην θεμελιώδη κατάσταση με την τεχνική μαγνητικού συντονισμού με λέιζερ. Παρακάτω φαίνονται οι κυματαριθμοί στην κάθετη πόλωση ($\Delta M_J = \pm 1$) που καταγράφηκαν στα φάσματα.

Απόδοση	Κυματαριθμός $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Μαγνητικό πεδίο B (mT)	
$^3P_1 (M_J = 1) \rightarrow ^3P_0$	68.652 22 1	91.7	$\partial\tilde{\nu}/\partial B < 0$
$^3P_2 (M_J = 0) \rightarrow ^3P_1 (M_J = 1)$	158.487673	312.6	$\partial\tilde{\nu}/\partial B > 0$

Σε κάθε περίπτωση το φάσμα εμφανίζεται ως μια απλή γραμμή.

(α) Περιγράψτε αυτές τις παρατηρήσεις με την βοήθεια διαγράμματος ενεργειακών σταθμών.

(β) Από αυτά τα δεδομένα βρείτε τις δύο διασχίσεις λεπτής υφής για την θεμελιώδη κατάσταση ατόμων O γνωρίζοντας ότι $g = 1.500093$ για $J = 1$ και $\mu_B (= \gamma_e \hbar) = 0.466864 \text{ cm}^{-1} \text{ T}^{-1}$. Είναι συνεπή τα αποτελέσματα με τις προβλέψεις απλής θεωρίας;

5. Να προβλέψετε ποιες γραμμές θα παρατηρηθούν συμπεριλαμβανομένων δομών λεπτής και υπέρλεπτης υφής για την μετάπτωση $2p 3s (^3P) \rightarrow 2p^2 (^3P)$ του ατόμου ^{13}C (με πυρηνικό σπιν $I = 1/2$). Σχολιάστε τις πιθανές σχετικές εντάσεις της υπέρλεπτης διασχίσεως στην πάνω και κάτω κατάσταση.

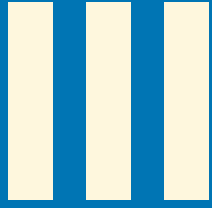
Βιβλιογραφία

- Andrews, D.L. (1990). Lasers in chemistry, 2nd edn, Springer-Verlag, Berlin.
- Atkins, P.W. & Friedman R. (2011). Molecular quantum mechanics, 5th edn, Oxford University Press.
- Atkins, P.W. (1991). Quanta: a handbook of concepts, 2nd edn, Oxford University Press.
- Baggott, J. (1991). The meaning of quantum theory, Oxford University Press.

- Benson, H. (1991). *University physics*, Wiley, New York.
- Bransden, B.H. and Joachain, C.J. (1983). *Physics of atoms and molecules*, Longman, London.
- Corney, A. (1977). *Atomic and laser spectroscopy*, Clarendon Press, Oxford.
- Eland, J.H.D. (1984). *Photoelectron spectroscopy: an introduction to ultraviolet photoelectron spectroscopy in the gas phase*, 2nd edn, Butterworth, London.
- Hecht, E. (1987). *Optics*, 2nd edn, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts.
- Klinkenberg, P.F.A. (1976) in *Methods of Experimental Physics*, Vol. 13, (ed. Williams, D.), Chapter 3.4, Academic Press, London.
- Koplitz, B., Xu, Z., Baugh, D., Buelow, S., Hausler, D., Rice, J., *et al.* (1986). Dynamics of molecular photofragmentation. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **82**, 125.
- Kuhn, H.G. (1971). *Atomic spectra*, 2nd edn, Longman, London.
- Wineland, D.J. and Itano, W.M. (1987). *Physics Today*. **40** (6), 34.



ΜΕΡΟΣ



Μοριακή Φασματοσκοπία

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Αυτό το βιβλίο αποτελεί μια εισαγωγή στην Μοριακή Φασματοσκοπία, η οποία βασίζεται ελεύθερα σε ένα μάθημα των δευτεροετών προπτυχιακών φοιτητών του Πανεπιστημίου της Οξφόρδης. Το θέμα είναι σημαντικό για διαφόρους λόγους. Η Φασματοσκοπία παρέχει μια άμεση και ακριβή μέθοδο για τον προσδιορισμό της δομής των μορίων, της ενέργειας διασπάσεώς τους και του δυναμικού ιοντισμού τους. Η γνώση των περιστροφικών, δονητικών και ηλεκτρονιακών ενεργειακών σταθμών των μορίων είναι επίσης απαραίτητη για τον υπολογισμό των συναρτήσεων καταμερισμού τους, ανοίγοντας έτσι τον δρόμο για υπολογισμούς στατιστικής μηχανικής. Επιπλέον, τα μοριακά φάσματα προσφέρουν τα πιο όμορφα και διαφωτιστικά παραδείγματα της κβαντικής μηχανικής εν δράσει. Τέλος, πολλά σύγχρονα πειράματα Φυσικοχημείας βασίζονται στην φασματοσκοπία με μια ή άλλη μορφή. Η καλή γνώση του αντικειμένου είναι επομένως απαραίτητη για την καλή εκτέλεση των πειραμάτων και την σωστή ερμηνεία τους.

Το βιβλίο είναι σύντομο και αναπόφευκτα έχει περιορισμούς στο τι καλύπτει. Πρώτον, είναι σχεδόν τελείως περιορισμένο σε διατομικά μόρια. Κανείς δεν αμφισβητεί την σημασία αυτής της κατηγορίας μορίων, αλλά σημαντικά χαρακτηριστικά της δομής και της δυναμικής εκδηλώνονται σε τριατομικά ή μεγαλύτερα μόρια. Δεύτερον, το βιβλίο ασχολείται με τις αρχές της φασματοσκοπίας και όχι την πρακτική της. Πρέπει να γίνει αντιληπτό ότι η φασματοσκοπία είναι πρωτίστως ένα πειραματικό πεδίο και η πιο σημαντική δουλειά είναι αυτή που πραγματοποιείται στο εργαστήριο. Τρίτον, μερικά σημαντικά θέματα έχουν παραληφθεί προκειμένου να τηρηθεί το κριτήριο του μεγέθους του βιβλίου, όπως π.χ. η φασματοσκοπία των μορίων με ανοιχτές στοιβάδες.

Τέλος, θα ήθελα να αναγνωρίσω την οφειλή που έχω έναντι αρκετών ατόμων τα οποία, με πολλούς διαφορετικούς τρόπους, συνεισέφεραν στις γνώσεις μου της μοριακής φασματοσκοπίας και άνοιξαν τα μάτια μου στις πολλές χαρές της. Αυτά είναι (σε αλφαβητική σειρά) οι Philip Bunker, Alan Carrington, Ian Mills, Donald Ramsay και Jim Watson. Επίσης είμαι ευγνώμων στον John Freeman ο οποίος ετοίμασε σχεδόν όλα τα διαγράμματα του βιβλίου. ■

Οξφόρδη
Μάιος 1997

J. M. Brown

1. ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΚΑΙ ΥΛΗ

1.1 Εισαγωγή

Προς το τέλος των Ναπολεόντιων πολέμων στην Ευρώπη, ο Joseph von Fraunhofer πραγματοποίησε ένα από τα πρώτα πειράματα φασματοσκοπίας. Απλώς εστίασε το ηλιακό φως πάνω σε μια στενή σχισμή, διέσπειρε το φως αυτού του ειδώλου με ένα πρίσμα και παρατήρησε προσεκτικά αυτό που είδε. (Αυτό είναι κατ' ουσίαν το ίδιο πείραμα που είχε εκτελέσει ο Ισαάκ Νεύτωνας περίπου 150 χρόνια πριν, αλλά με πολύ μεγαλύτερη ικανότητα διασποράς και με μια δυνατότητα να μετρήσει τα μήκη κύματος.) Πέραν του γνωστού ουράνιου τόξου που σχηματίστηκε από την διασπορά του ηλιακού φωτός στα συνιστώσα μήκη κύματος, είδε διάφορες μαύρες γραμμές που αντιστοιχούσαν στο σχήμα

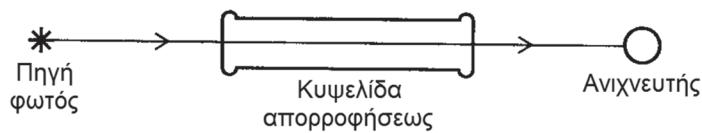
της σχισμής σε συγκεκριμένα μήκη κύματος. Μη γνωρίζοντας την ερμηνεία αυτών των χαρακτηριστικών, απλώς ετοίμασε ένα κατάλογο αυτών των γραμμών, ονομάζοντας τις κυριότερες με τα γράμματα του αλφαβήτου A, B, C, ...H.

Πέρασαν πολλά χρόνια ώσπου προτάθηκε (το 1859) από τον G. R. Kirchoff η ορθή ερμηνεία για αυτές τις γραμμές, δηλ. ότι το φως του ήλιου απορροφάτο σε αυτά τα συγκεκριμένα μήκη κύματος από χημικές ενώσεις που βρίσκονταν στην ηλιακή ατμόσφαιρα. Η διπλή γραμμή στο κίτρινο, χαρακτηρισμένη ως D από τον Fraunhofer, αποδόθηκε στο άτομο του νατρίου διότι τα μήκη κύματος αντιστοιχούσαν ακριβώς στις έντονες γραμμές που φαίνονταν όταν τοποθετείτο αλάτι στην φλόγα του λύχνου Bunsen. Επεξεργαζόμενος συστηματικά όλες τις πιθανότητες που μπορούσε να φανταστεί, ο Kirchoff κατάφερε να αποδόσει όλες τις γραμμές του Fraunhofer σε μια ποικιλία στοιχείων όπως ο Fe και το Ca. Αυτή η πρώιμη επιτυχία δείχνει την δύναμη της φασματοσκοπίας να ταυτοποιεί συγκεκριμένα άτομα και μόρια από απόσταση διότι τα φάσματά τους είναι όλα διαφορετικά και με μοναδικά χαρακτηριστικά. Ακόμη και σήμερα αξιοποιείται αυτή η δυνατότητα, για την ταυτοποίηση και παρακολούθηση μορίων σε απομακρυσμένες αστροφυσικές πηγές όπως τα διαστρικά νέφη, στα απώτερα σημεία της δική μας ατμόσφαιρας, ακόμη και στα καυσαέρια των αυτοκινήτων που κινούνται στους αυτοκινητοδρόμους.

Αυτό το βιβλίο ασχολείται με τις βασικές ιδέες της μοριακής φασματοσκοπίας. Η μελέτη περιορίζεται σχεδόν αποκλειστικά σε διατομικά μόρια και ο σκοπός είναι να εξηγήσουμε πώς προκύπτουν τα φάσματα, πώς παρουσιάζονται στην πράξη και τι πληροφορίες μπορούν να εξαχθούν από αυτά για τα μόρια. Δοθέντος ότι η φασματοσκοπία είναι Κβαντική Μηχανική στην πράξη είναι αναγκαίο να καταλαβαίνουμε κάτι για το αντικείμενο. Μερικές από τις απλούστερες έννοιες εισάγονται με ποιοτικό τρόπο ως πλαίσιο στο οποίο στηρίζουμε την συζήτηση των διαφόρων κλάδων της φασματοσκοπίας στα επόμενα κεφάλαια. Αυτή η εξάρτηση της φασματοσκοπίας από την Κβαντική Μηχανική είναι άμεση και αδιάσπαστη. Μια συστηματική μελέτη της φασματοσκοπίας ανταποδίδει την προσπάθεια διότι προσφέρει εμβάθυνση στον κβαντικό κόσμο.

1.2 Το στοιχειώδες πείραμα φασματοσκοπίας

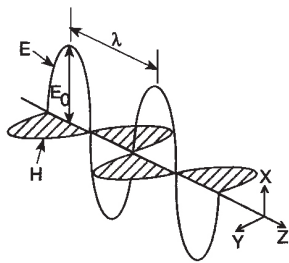
Φασματοσκοπία είναι η μελέτη του τρόπου με τον οποίο η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αλληλεπιδρά με την ύλη συναρτήσει συχνότητας (ή μήκους κύματος). Η απλούστερη δυνατή πειραματική διάταξη φαίνεται στο Σχήμα 1.1. Η δέσμη από μια συντονιζόμενη πηγή ακτινοβολίας (σήμερα σχεδόν πάντα ένα laser) διέρχεται μέσα από το δείγμα το οποίο περιέχεται στην κυψελίδα και η έντασή της μετριέται με έναν ανιχνευτή. Η διακύμανση της εντάσεως του σήματος καθώς μεταβάλλεται η συχνότητα της ακτινοβολίας ονομάζεται *φάσμα*. Αν το φωτεινό κύμα δεν αλληλεπιδρά καθόλου με το δείγμα σε αυτή την περιοχή συχνοτήτων, το φάσμα είναι επίπεδο και δεν προσφέρει καμιά πληροφορία (το δείγμα χαρακτηρίζεται ως διαφανές). Αν, όμως, η ακτινοβολία αλληλεπιδρά σε ορισμένα μήκη κύματος, απορροφάται ενέργεια και εμφανίζονται διάφορες κορυφές στο φάσμα (που αντιστοιχούν σε μειώσεις της εντάσεως στον ανιχνευτή). Τα χαρακτηριστικά αυτά συχνά ονομάζονται «γραμμές» πράγμα που παραπέμπει στα πιο παλιά φάσματα όπου όντως καταγράφονταν γραμμές, οι οποίες ήταν το είδωλο της σχισμής πάνω στην φωτογραφική πλάκα (ή στον αμφιβληστροειδή



Σχ. 1.1 Η βασική διάταξη σε φασματοσκοπικό πείραμα.

του ματιού στην περίπτωση του Fraunhofer). Τα φασματικά μήκη κύματος που καταγράφονται έτσι είναι χαρακτηριστικά του μορίου που μελετούμε και αποτελούν μια κύρια πηγή πληροφοριών για την δομή του και την δυναμική του.

1.3 Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία



Σχ. 1.2 Ένα επίπεδο ηλεκτρομαγνητικό κύμα σε μια χρονική στιγμή το οποίο διαδίδεται κατά μήκος του άξονα Z.

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία περιγράφεται ως μια *εγκάρσια κυματομορφή*. Με αυτό εννοούμε ότι αποτελείται από ταλαντούμενα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία τα οποία έχουν διεύθυνση εγκάρσια προς την διεύθυνση διαδόσεως του κύματος. Για παράδειγμα, για το γραμμικά πολωμένο φως, το ταλαντούμενο ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να δείχνει προς την διεύθυνση X, το ταλαντούμενο μαγνητικό πεδίο στην διεύθυνση Y και Z είναι η διεύθυνση διαδόσεως (βλ. Σχ. 1.2). Το επίπεδο της πολώσεως ορίζεται συμβατικά ως το επίπεδο που περιέχει το πεδίο E και την διεύθυνση διαδόσεως (XZ). Το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο ταλαντώνονται στην ίδια συχνότητα ν (με μονάδας s^{-1} ή Hz) και το φωτεινό κύμα ταξιδεύει στο κενό με πολύ υψηλή (αλλά πεπερασμένη) ταχύτητα, $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$. Η απόσταση μεταξύ διαδοχικών κορυφών σε ορισμένη χρονική στιγμή ονομάζεται μήκος κύματος, λ :

$$\lambda = c / \nu \quad (1.1)$$

Από τη σκοπιά της φασματοσκοπίας αυτό που είναι πιο σημαντικό είναι ότι η ενέργεια μπορεί να μεταφερθεί από, ας πούμε, την πηγή στον ανιχνευτή με την μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Αν οι στιγμιαίες εντάσεις του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου είναι E και H , η πυκνότητα ενέργειας (δηλ. η αποθηκευμένη ενέργεια ανά μονάδα όγκου) είναι

$$W/J \text{ m}^{-3} = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \quad (1.2)$$

όπου ϵ_0 είναι η διαπερατότητα και μ_0 η επιδεκτικότητα του κενού. Η ενέργεια αποθηκεύεται εξίσου στο ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο. Η ένταση I του φωτεινού κύματος είναι η ενέργεια που περνά από την μονάδα επιφάνειας ανά δευτερόλεπτο

$$I/J \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_0^2 + \frac{1}{2} \mu_0 c H_0^2 \quad (1.3)$$

όπου E_0 και H_0 είναι τα πλάτη της ημιτονοειδούς ηλεκτρικής και μαγνητικής κυματομορφής (δηλ. το μέγιστο ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο).

Αν και η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία έχει την ίδια μαθηματική περιγραφή σε ολόκληρο το φάσμα, εμείς συνήθως το σκεφτόμαστε σε χωριστά τμήματα λόγω της διαφορετικής επιδράσεως που έχει στο περιβάλλον της. Το πιο οικείο τμήμα της είναι βέβαια η περιοχή του ορατού φωτός, που εκτείνεται από το



Σχ. 1.3 Οι διάφορες περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος με τις καθοριστικές συχνότητες και μήκη κύματος σχεδιασμένα σε λογαριθμική κλίμακα.

κόκκινο από την άκρη των μακρών μηκών κύματος μέχρι το ιώδες άκρο των μικρών. Πηγαίνοντας προς μακρύτερα μήκη κύματος (ή χαμηλότερες συχνότητες) από το ορατό φτάνουμε διαδοχικά στην περιοχή του υπερύθρου, των μικροκυμάτων και τέλος των ραδιοκυμάτων. Στην άλλη πλευρά της ορατής περιοχής συναντάμε τις περιοχές του υπεριώδους και των ακτίνων Χ (πέρα από την οποία βρίσκονται οι περιοχές των ακτίνων γ και της κοσμικής ακτινοβολίας, αλλά η ακτινοβολία σε αυτά τα μήκη κύματος δεν χρησιμοποιείται στην εργαστηριακή φασματοσκοπία). Τα μήκη κύματος και οι συχνότητες που καθορίζουν αυτές τις περιοχές φαίνονται στο Σχήμα 1.3.

Κατά βάση όλα τα φασματοσκοπικά φαινόμενα μπορούν να περιγραφούν εξετάζοντας την ακτινοβολία με κλασικό τρόπο, ως μια εγκάρσια κυματομορφή. Καμιά φορά είναι βολικό και απλούστερο να περιγράψουμε φως συχνότητας ν από την κβαντική σκοπιά. Σε αυτή την περίπτωση, το φως θεωρείται ως ένας συρμός από σωματίδια, που ονομάζονται *φωτόνια*, το καθένα από τα οποία έχει ενέργεια $h\nu$, όπου h είναι η σταθερά του Planck (αργότερα περισσότερα για αυτήν) και ν η συχνότητα. Αυτή ήταν η ερμηνεία του Einstein για παράδοξες παρατηρήσεις όπως το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο το οποίο δεν γινόταν κατανοητό σύμφωνα με την κλασική αρχή ότι το φως αποτελείται από ένα συνεχές ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Για να εξηγηθούν μερικά από τα φαινόμενα τα οποία συνδέονται με το φως ήταν απαραίτητο να αποδοθούν αρκετά περίεργες ιδιότητες στο φωτόνιο. Έτσι, αν και το φωτόνιο δεν έχει μάζα, έχει ορμή μεγέθους $h\nu/c$. Επίσης έχει μια μονάδα στροφορμής ($\pm h/2\pi$).

1.4 Η αλληλεπίδραση μεταξύ ακτινοβολίας και ύλης

Φασματοσκοπία είναι η ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ ακτινοβολίας και ύλης. Ο μηχανισμός με τον οποίο συμβαίνει αυτό εμπλέκει την αλληλεπίδραση μεταξύ του ταλαντούμενου ηλεκτρικού (ή μαγνητικού) πεδίου της ακτινοβολίας με την κατάλληλη διπολική ροπή του μορίου. Για να είναι ισχυρή αυτή η αλληλεπίδραση, η διπολική ροπή πρέπει να ταλαντώνεται με κάποιο τρόπο (π.χ. μέσω περιστροφής ή δονήσεως του μορίου) στην ίδια συχνότητα με το πεδίο της ακτινοβολίας. Το φάσμα του Fraunhofer για υλικά του ήλιου είναι πολύ χαρακτηριστικό όλων των φασματοσκοπικών παρατηρήσεων κατά το ότι η ύλη μπορεί να αποκριθεί στο φως σε συγκεκριμένες, διακριτές συχνότητες. Δεν υπάρχει απορρόφηση φωτός ανάμεσα στις επιμέρους γραμμές. Αυτό είναι άμεση συνέπεια της κβαντώσεως της ενέργειας στο μοριακό επίπεδο. Όπως θα δούμε παρακάτω στο βιβλίο, στην κλίμακα των ατόμων και των μορίων, η ενέργεια δεν μπορεί να λάβει οποιαδήποτε τιμή, αλλά μόνο αυτές που αντιστοιχούν στις λεγόμενες *στάσιμες καταστάσεις*. Αυτή η συμπεριφορά ονομάζεται κβάντωση της ενέργειας.

Με ακριβώς τον ίδιο τρόπο που περιγράψαμε το φως ως μια συλλογή από επιμέρους φωτόνια το καθένα με την δική του ενέργεια, έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε ότι τα μόρια υφίστανται μόνο με συγκεκριμένα επιτρεπτά ποσά ενέργειας. Η ανταλλαγή της ενέργειας η οποία είναι στην καρδιά της φασματοσκοπικής διαδικασίας επομένως αντιστοιχεί σε φωτόνιο που αποδίδει την ενέργειά του $h\nu$ σε ένα μόριο για να το υψώσει από την χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη E_1 στην υψηλότερη στάθμη E_2 . Η διατήρηση της ενέργειας επομένως απαιτεί

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1.4)$$

Αν η ενέργεια εκπέμπεται υπό μορφή φωτός (δηλ. κατά την αντίστροφη πορεία), η Εξ. 1.4 εξακολουθεί να ισχύει. Το μόριο πέφτει σε μια χαμηλότερη στάθμη και εκπέμπει ένα φωτόνιο κατάλληλης συχνότητας. Η Εξ. 1.4 εμπεριέχει μια σημαντική διαπίστωση, που οφείλεται κυρίως στον Einstein και τον Planck, η οποία λέει ότι η μεταβολή της ενέργειας που προκαλείται σε ένα μόριο είναι ανάλογη της συχνότητας της υπεύθυνης ακτινοβολίας. Η σταθερά αναλογίας ονομάζεται σταθερά του Planck και έχει τιμή 6.6261×10^{-34} J s, με άλλα λόγια είναι πολύ μικρή.

1.5 Μονάδες ενέργειας στην φασματοσκοπία

Η πρακτική της φασματοσκοπίας αποτελείται από την μέτρηση διακριτών ποσών ενέργειας τα οποία μεταφέρονται μεταξύ μορίων και ακτινοβολίας όταν αλληλεπιδρούν. Αυτές οι ανταλλαγές ενέργειας μπορούν να ερμηνευθούν σε συνδυασμό με δομικές ιδιότητες του μορίου όπως θα δούμε σε επόμενα κεφάλαια. Όμως στο εργαστήριο δεν μετρούμε ενέργεια απευθείας. Αντιθέτως, στις περιοχές των ραδιοσυχνοτήτων, των μικροκυμάτων και του άπω υπερώθρου οι φασματικές μετρήσεις γίνονται σε μονάδες συχνότητας (σε Hz). Στην υπέρυθη, την ορατή και την υπεριώδη φασματοσκοπία, όπου το κύριο πρότυπο μετρήσεως είναι το μήκος, είναι το μήκος κύματος λ (σε m) της ακτινοβολίας που μετρείται. Μπορεί να φαίνεται ως απλή άσκηση η μετατροπή αυτών των ποσοτήτων σε ενέργεια χρησιμοποιώντας την Εξ. 1.4 ή ισοδυνάμως

$$h\nu / \lambda = E_2 - E_1 \quad (1.5)$$

Όμως σχεδόν ποτέ δεν γίνεται αυτή η μετατροπή στην πράξη, εν μέρει διότι δεν είναι αναγκαίο, αλλά κυρίως διότι συχνά η συχνότητα της μεταπτώσεως μπορεί να μετρηθεί πολύ ακριβέστερα από την αβεβαιότητα με την οποία είναι γνωστή η σταθερά h του Planck. (Παλαιότερα ήταν απαραίτητο να ληφθεί επίσης υπόψη η αβεβαιότητα της ταχύτητας του φωτός c , αλλά αυτή η ποσότητα ορίστηκε ακριβώς ίση με 299792458 m s⁻¹ το 1983.) Επομένως το ποσό της ενέργειας είναι γνωστό με λιγότερη αξιοπιστία απ' ό,τι η συχνότητα από την οποία προκύπτει. Συνεπώς, η μεταβολή της ενέργειας στις φασματοσκοπικές μεταπτώσεις μετρείται σε σχετικές μονάδες, είτε *συχνότητα* σε Hz, MHz, GHz (ή όποια είναι κατάλληλη) ή σε αντίστροφο μήκος κύματος (που ονομάζεται *κυματαριθμός*) σε m⁻¹ ή συνηθέστερα σε cm⁻¹. Ο κυματαριθμός $\tilde{\nu}$ ορίζεται από

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda_{vac} = 1/(\lambda_{air} n_{air}) \quad (1.6)$$

όπου n_{air} είναι ο δείκτης διαθλάσεως του αέρα για το εξεταζόμενο μήκος κύματος. Αυτή η σύμβαση έχει νόημα διότι πολλά φασματοφωτόμετρα λειτουργούν με την οπτικής τους διαδρομή μέσα σε αέρα σε ατμοσφαιρική πίεση.

Πρέπει να αναφερθεί μια άλλη μονάδα ενέργειας η οποία είναι χρήσιμη στην φασματοσκοπία, το ηλεκτρονιοβόλτ (eV). Αυτό είναι η ποσότητα της ενέργειας την οποία αποκτά ένα ηλεκτρόνιο όταν επιταχυνθεί μέσα από ένα δυναμικό 1 V. Αντικαθιστώντας το φορτίο του ηλεκτρονίου σε coulomb μπορούμε να υπολογίσουμε ότι 1 eV αντιστοιχεί σε 1.6022×10^{-19} J μόριο⁻¹. Αυτή μονάδα είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για την μέτρηση διεργασιών ιοντισμού, αλλά είναι επίσης χρήσιμη για την μέτρηση της αποστάσεως μεταξύ ηλεκτρονιακών καταστάσεων των μορίων. Αυτές οι αποστάσεις αντιστοιχούν σε μεγάλο πλήθος cm⁻¹ (πολλές δεκάδες χιλιάδες), αλλά είναι μόνο λίγα eV. Οι συντελεστές μετατροπής μεταξύ των διαφόρων μονάδων συνοψίζονται στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1 Συντελεστές μετατροπής μονάδων ενέργειας

	cm ⁻¹	GHz	eV	E/aJ ^a
cm ⁻¹	1	29.97925	1.2398×10^{-4}	1.9864×10^{-5}
GHz	3.3356×10^{-2}	1	4.1357×10^{-6}	6.6261×10^{-7}
eV	8065.54	2.41799×10^5	1	0.16022
E/aJ	50341.1	1.50919×10^6	6.24151	1

^a1 aJ (ή attojoule) είναι 10^{-18} J.

Η κατανομή ισορροπίας των μορίων μεταξύ ενός συνόλου ενεργειακών σταθμών εξαρτάται από την μέση θερμική τους ενέργεια kT . Προκειμένου να εκτιμήσουμε την κατανομή πληθυσμών εύκολα είναι καλό να απομνημονεύσουμε αυτή την ποσότητα σε σχετικές μονάδες ενέργειας (kT σε 298 K είναι 207.1 cm⁻¹, ή σε στρογγυλά νούμερα 200 cm⁻¹).

2. ΚΒΑΝΤΩΣΗ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΣΤΑΘΜΕΣ

2.1 Εισαγωγή

Οι φυσικές ιδιότητες των ατόμων και των μορίων είναι *κβαντισμένες*, δηλ. μπορούν να λάβουν ορισμένες διακριτές τιμές και όχι τιμές από ένα συνεχές διάστημα. Αυτό βρίσκεται σε αντιδιαστολή προς τα καθημερινά φαινόμενα τα οποία παρατηρούμε στον κόσμο γύρω μας και τα οποία περιγράφονται επαρκώς μέσω των αρχών της κλασικής φυσικής όπως οι νόμοι του Νεύτωνα. Είναι δύσκολο να φανταστούμε, για παράδειγμα, ότι θα μπορούσαμε να πετάξουμε στον αέρα μια μπάλα με ορισμένες ταχύτητες μόνο, αν και ακριβώς αυτό είναι που συμβαίνει στον κβαντικό κόσμο. Κατά συνέπεια είναι μια συνηθισμένη παρανόηση ότι οι νόμοι της κλασικής και της κβαντικής φυσικής είναι αντιφατικοί. Αυτό δεν ισχύει. Αντιθέτως, οι νόμοι της κβαντικής μηχανικής μεταβαίνουν ομαλά στους νόμους της κλασικής φυσικής καθώς αυξάνεται η κλίμακα των συστημάτων. Οι νόμοι του Νεύτωνα είναι το όριο σε μεγάλη κλίμακα της εξίσωσης του Schrödinger. Θα μπορούσατε να περιγράψετε την πτήση μιας μπάλας μέσα στον αέρα επιλύοντας την εξίσωση του Schrödinger, αλλά είναι πολύ ευκολότερο να χρησιμοποιήσουμε τους νόμους του Νεύτωνα! Το σημείο της κλίμακας μεγεθών στο οποίο οι κβαντικοί νόμοι μεταβαίνουν στους κλασικούς νόμους εξαρτάται από την τιμή της σταθεράς h του Planck (η οποία ισούται με $6.626\,076 \times 10^{-34}$ J s). Αν αυτή η σταθερά ήταν πολύ μεγαλύτερη, ας πούμε της τάξεως μεγέθους

10^{-10} J s, θα ζούσαμε τα κβαντικά φαινόμενα συνέχεια. Αυτή η σχέση μεταξύ συμπεριφοράς μικρής και μεγάλης κλίμακας έγινε αντιληπτή αρκετά νωρίς από τους ερευνητές του πεδίου. Ονομάστηκε Αρχή της Αντιστοιχίας και έπαιξε σημαντικό ρόλο για να τους κατευθύνει στους νόμους της Κβαντικής Μηχανικής.

2.2 Η εξίσωση Schrödinger

Στο κβαντικό επίπεδο, ένα σύστημα δεν περιγράφεται από τις τιμές των ιδιοτήτων του όπως η ταχύτητα, η ορμή ή η ενέργεια, αλλά από την κυματοσυνάρτηση η οποία γενικά είναι μια συνάρτηση χωρικών και χρονικών συντεταγμένων, $\Psi(x, y, z; t)$. Οι κλασικές, μετρήσιμες ποσότητες αναπαριστώνται από τελεστές οι οποίοι δρουν πάνω στις κυματοσυναρτήσεις. Για παράδειγμα, η συντεταγμένη θέσεως παριστάνεται απλά από τον εαυτό της:

$$x \rightarrow \mathbf{x} \quad (2.1)$$

ενώ η συνιστώσα της ορμής παριστάνεται από μια μιγαδική, μερική παράγωγο:

$$p_x \rightarrow \mathbf{p}_x = -i\hbar \partial/\partial x, \quad (2.2)$$

όπου $\hbar = h/2\pi$. (Είναι συνήθης πρακτική να γράφονται «καπέλα» ^ πάνω στα σύμβολα για να τονίσουν το ότι είναι τελεστές. Με λίγη εξάσκηση, η ιδιότητα αυτή καθίσταται προφανής από τα συμφραζόμενα και τα «καπέλα» παραλείπονται.) Η τιμή που προκύπτει από μέτρηση για μια ιδιότητα δίνεται από την *αναμενόμενη τιμή*. Για παράδειγμα, η μέτρηση της x συνιστώσας του τελεστή της ορμής δίνει μια τιμή για την ποσότητα

$$\int \Psi^* (-i\hbar \partial/\partial x) \Psi d\tau \quad (2.3)$$

όπου το ολοκλήρωμα είναι στην πραγματικότητα πολλαπλό ολοκλήρωμα και το $d\tau$ παριστάνει το διαφορικό στοιχείου όγκου για όλες τις κατάλληλες συντεταγμένες.

Στην φασματοσκοπία, ενδιαφερόμαστε ιδιαίτερα για τις κβαντισμένες ενεργειακές στάθμες ενός μορίου. Αυτές είναι οι λεγόμενες *στάσιμες καταστάσεις* των οποίων η ενέργεια είναι ανεξάρτητη του χρόνου. Σε αυτή την περίπτωση, η ενέργεια του συστήματος παριστάνεται από έναν πιο περίπλοκο τελεστή που ονομάζεται *Χαμιλτονιανή* (από το όνομα του Ιρλανδού μαθηματικού William Hamilton, 1805-1865, ο οποίος διαμόρφωσε τις εξισώσεις του Νεύτωνα συναρτήσει συντεταγμένων θέσεως και ορμών). Η διαδικασία για τον σχηματισμό μιας κβαντομηχανικής Χαμιλτονιανής είναι αρκετά απλή:

(1) γράφουμε την πλήρη, κλασική έκφραση της ενέργειας του συστήματος (για παράδειγμα, το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας)

(2) εκφράζουμε το αποτέλεσμα, αν χρειάζεται, συναρτήσει ορμών και συντεταγμένων θέσεως

(3) χρησιμοποιούμε τις οδηγίες που δίνονται στις Εξ. 2.1 και 2.2 για να μετατρέψουμε την κλασική συνάρτηση σε τελεστή. Το αποτέλεσμα είναι ο τελεστής Hamilton.

(Αυτή η διαδικασία λειτουργεί για την δημιουργία οποιουδήποτε κβαντομηχανικού τελεστή και αποτελεί την αναπόδεικτη διαμόρφωση της κυματομηχανικής από τον Schrödinger και τους συναδέλφους του.)

Ως απλό παράδειγμα της διαδικασίας, ας εξετάσουμε την δημιουργία της Χαμιλτονιανής για ένα μοναδικό σωματίδιο μάζας m το οποίο κινείται εντός ενός φρέατος δυναμικού. Η κλασική ενέργεια είναι το άθροισμα της κινητικής ενέργειας T και της δυναμικής ενέργειας V :

$$E_{class} = T + V \quad (2.4)$$

όπου
$$T = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \quad (2.5)$$

και
$$V = V(x, y, z) \quad (2.6)$$

Εδώ (x, y, z) είναι οι συντεταγμένες του σωματιδίου και \dot{x} η συνιστώσα της ταχύτητάς του στην διεύθυνση x , dx/dt . Η δυναμική ενέργεια V είναι μια μη καθορισμένη συνάρτηση των συντεταγμένων. Για παράδειγμα, αν $V = 0$, περιγράφουμε την κίνηση ενός ελεύθερου σωματιδίου. Στο επόμενο στάδιο, μετατρέπουμε την Εξ. 2.5 σε ορμές, χρησιμοποιώντας το παράδειγμα

$$p_x = m\dot{x}, \quad (2.7)$$

Επομένως
$$T = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (2.8)$$

Για να μετατρέψουμε το αποτέλεσμα σε κβαντομηχανική μορφή, πρέπει να ασχοληθούμε με όρους όπως ο p_x^2 :

$$p_x^2 = p_x p_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (2.9)$$

Χρησιμοποιώντας τους αντίστοιχους μετασχηματισμούς για τα p_y^2 και p_z^2 και αντικαθιστώντας στην Εξ. 2.4, παίρνουμε την έκφραση για τον τελεστή Hamilton

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z). \quad (2.10)$$

Ο πρώτος όρος στην παρένθεση στο δεξί μέλος εμφανίζεται συχνά στην φυσική και την χημεία. Είναι γνωστός ως τελεστής Laplace και έχει το σύμβολο ∇^2 (ανάδελτα τετράγωνο). Στην κβαντική μηχανική συνηθίζουμε να χρησιμοποιούμε τον τελεστή αυτό για να παριστάνει την κινητική ενέργεια.

Οι χρονικά εξαρτημένες ιδιότητες ενός μεμονωμένου σωματιδίου περιγράφονται από την κυματοσυνάρτηση $\Psi(x, y, z; t)$. Αυτή προκύπτει επιλύοντας την εξίσωση Schrödinger:

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (2.11)$$

όπου E είναι η ενέργεια του κβαντικού συστήματος. Η εξίσωση έχει γραφτεί ως εξίσωση ιδιοτιμής: το αποτέλεσμα της δράσης του τελεστή \mathcal{H} στην κυματοσυνάρτηση είναι το ίδιο με τον απλό πολλαπλασιασμό της ίδιας κυματοσυναρτήσεως με ένα αριθμό (δηλ. ένα συντελεστή). Σε αυτή την περίπτωση η Ψ είναι ιδιοσυνάρτηση του \mathcal{H} και το E η αντίστοιχη ιδιοτιμή. Ολοκλήρωση της Εξ. 2.11 δίνει:

$$\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\tau = E. \quad (2.12)$$

Με άλλα λόγια, όπως αναμέναμε, η ενέργεια της καταστάσεως δίνεται από την αναμενόμενη τιμή του \mathcal{H} . Γενικά, ένας κβαντομηχανικός τελεστής όπως ο \mathcal{H} θα έχει ένα ολόκληρο σύνολο ιδιοσυναρτήσεων και αντίστοιχων ιδιοτιμών, κάθε μια από τις οποίες ικανοποιεί την εξίσωση Schrödinger. Η διαδικασία «επίλυσεως» της εξίσωσης Schrödinger είναι ο προσδιορισμός αυτών των ιδιοσυναρτήσεων και ιδιοτιμών.

Η γενική προσέγγιση για τον προσδιορισμό των ενεργειακών σταθμών ενός φυσικού συστήματος περιλαμβάνει δύο στάδια:

1. Τον ορισμό της κατάλληλης Χαμιλτονιανής για το σύστημα. Με αρκετή επιμονή αυτό μπορεί να γίνει αυστηρά, αν και ο τελεστή που θα προκύψει μπορεί να είναι αρκετά περίπλοκος.

2. Ο προσδιορισμός των ιδιοσυναρτήσεων και ιδιοτιμών αυτής της Χαμιλτονιανής. Στην πράξη, αυτό είναι μια άσκηση επίλυσης διαφορικών εξισώσεων δευτέρας τάξεως.

Η εξίσωση Schrödinger (Εξ. 2.11) μπορεί να λυθεί ακριβώς μόνο για συστήματα ενός σώματος μόνο, όπως σωματίο σε κουτί ή ο απλός αρμονικός ταλαντωτής. Σχεδόν όλα τα ενδιαφέροντα προβλήματα περιλαμβάνουν αρκετά σωματίδια· για αυτά πρέπει να καταφύγει κανείς σε προσεγγιστικές μεθόδους επίλυσεως (π.χ. αριθμητικές μεθόδους, θεωρία διαταράξεως).

Η κβάντωση των ενεργειακών σταθμών προκύπτει συνήθως από εφαρμογή οριακών συνθηκών επί της κυματοσυναρτήσεως. Για παράδειγμα, για ένα σωματίδιο που κινείται σε ένα μονοδιάστατο κουτί με απείρως υψηλά τοιχώματα, οι αποδεκτές λύσεις πρέπει να μηδενίζονται στα όρια. Οποιαδήποτε κυματοσυναρτήρηση που δεν υπακούει σε αυτή την συνθήκη μπορεί να αντιστοιχεί σε μια ενδιάμεση τιμή ενέργειας, αλλά δεν θα περιέγραφε μια στάσιμη κατάσταση του συστήματος. Αν το σωματίδιο κινείται ελεύθερα ($V = 0$ στην Εξ. 2.10), δεν υπάρχουν όρια ή οριακές συνθήκες και επιτρέπονται όλες οι τιμές μεταφορικής ενέργειας.

2.3 Μοριακές κυματοσυναρτήσεις: Διαχωρισμός Born-Oppenheimer

Τώρα είμαστε σε θέση να κατασκευάσουμε τον τελεστή Hamilton για ένα απομονωμένο μόριο. Θεωρούμε ότι το μόριο είναι ένα σύνολο σωματιδίων με φορτίο και μάζα (ηλεκτρόνια και πυρήνες) που κινούνται υπό την επίδραση ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Η στιγμιαία θέση καθενός από τα n τέτοια σωματίδια περιγράφεται από ένα σύνολο $3n$ συντεταγμένων. Η κατασκευή της Χαμιλτονιανής συναρτήσεως αυτών των συντεταγμένων και των συζυγών ορμών είναι σχετικά απλή, ακολουθώντας την πορεία που σκιαγράφηθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Από την άλλη, η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger που προκύπτει είναι πολύ πιο δύσκολη. Σύγχρονες μέθοδοι πρώτων αρχών (*ab initio*) έχουν εφαρμοσθεί σε αυτό το πρόβλημα με κάποια επιτυχία· γενικά μιλώντας, οι υπολογισμοί γίνονται πιο αξιόπιστοι όσο αυξάνεται η υπολογιστική ισχύς. Όμως ένας πραγματικά ακριβής υπολογισμός είναι δυνατός μόνο για μόριο που περιέχει πολύ λίγα ηλεκτρόνια, όπως το CH που έχει μόνο 7 ηλεκτρόνια, για παράδειγμα. Φυσικά γίνονται υπολογισμοί σε πολύ μεγαλύτερα μοριακά συστήματα, αλλά με αυξανόμενη χρήση προσεγγίσεων. Ευτυχώς, αν ενδιαφερόμαστε μόνο για μια πτυχή των ενεργειακών σταθμών του μορίου, υπάρχει μια πολύ χρήσιμη προσέγγιση που είναι αξιόπιστη στις περισσότερες περιπτώσεις. Αυτή

η προσέγγιση βασίζεται στην ιεραρχία των ενεργειακών σταθμών και είναι γνωστή ως διαχωρισμός Born-Oppenheimer από τους δύο αρχικούς ερευνητές, τον M. Born και τον J. R. Oppenheimer.

Η φυσική βάση του διαχωρισμού Born-Oppenheimer είναι η ακόλουθη: Σε ένα μόριο τα ηλεκτρόνια και οι πυρήνες των ατόμων του δέχονται δυνάμεις παρόμοιου μεγέθους (αυτές οι δυνάμεις είναι ηλεκτροστατικές και η αλληλεπίδραση αμοιβαία). Όμως, εφόσον οι πυρήνες είναι περίπου 4 τάξεις μεγέθους πιο μεγάλης μάζας, τα ηλεκτρόνια κινούνται πολύ ταχύτερα από τους πυρήνες. Σε καλή προσέγγιση το πρόβλημα της κινήσεως των ηλεκτρονίων μπορεί να εξετασθεί σαν να ήταν ακίνητοι οι πυρήνες· αυτό το πρόβλημα είναι ευκολότερο να λυθεί (αν και αρκετά περίπλοκο) διότι έχει μειωθεί ο αριθμός των συντεταγμένων. Από μαθηματικής απόψεως, η προσέγγιση ισοδυναμεί με την παραγοντοποίηση της ολικής κυματοσυναρτήσεως σε ηλεκτρονιακό και πυρηνικό μέρος· η ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση είναι συνάρτηση μόνο των ηλεκτρονιακών συντεταγμένων (για καθορισμένες διαπυρηνικές αποστάσεις):

$$\Psi_{\text{tot}} = \Psi_{\text{el}}(q_{\text{el}}) \Psi_{\text{nucl}}(q_{\text{nucl}}) \quad (2.13)$$

Στο ίδιο πνεύμα, η πυρηνική κίνηση μπορεί να διαχωρισθεί σε δονητικό και περιστροφικό μέρος. Η δονητική κίνηση για ένα διατομικό μόριο ορίζεται ως η διακύμανση της διαπυρηνικής αποστάσεως ενώ η περιστροφική κίνηση είναι η μεταβολή του προσανατολισμού του μορίου στο σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου. Εμπειρικές παρατηρήσεις δείχνουν ότι η απόσταση μεταξύ δονητικών καταστάσεων είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των περιστροφικών καταστάσεων, δηλ. η χαρακτηριστική συχνότητα δονήσεως είναι μεγαλύτερη από τις περιστροφικές μεταπτώσεις. Συνεπώς, μπορούμε να περιγράψουμε την δονητική κίνηση εντός της μέσης δυναμικής ενέργειας που παράγεται από τα ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια για σταθερό μοριακό προσανατολισμό:

$$\Psi_{\text{tot}} \approx \Psi_{\text{el}}(q_{\text{el}}) \Psi_{\text{vib}}(q_{\text{vib}}) \Psi_{\text{rot}}(q_{\text{rot}}). \quad (2.14)$$

Στο βαθμό που αυτή η κυματοσυνάρτηση περιγράφει ικανοποιητικά το φυσικό πρόβλημα, έχουμε επιτύχει να λύσουμε μια μερική διαφορική εξίσωση δευτέρας τάξεως διαχωρίζοντας τις μεταβλητές σε ηλεκτρονιακά, δονητικά και περιστροφικά σύνολα. Επομένως, μπορούμε να γράψουμε την ολική ενέργεια ως ένα απλό άθροισμα συνεισφορών από αυτούς τους τρεις τρόπους κινήσεως:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}. \quad (2.15)$$

Αν και ο διαχωρισμός Born-Oppenheimer είναι μόνο μια προσέγγιση, είναι πραγματικά μια πολύ καλή προσέγγιση για την πολύ μεγάλη πλειονότητα των περιπτώσεων. Απαιτούνται πολύ ακριβείς μετρήσεις για να διαπιστωθεί η κατάρρευση του ηλεκτρονιακού διαχωρισμού Born-Oppenheimer. Είναι εξαιρετικά χρήσιμο ότι μια απλή μορφή όπως στην Εξ. 2.14 δίνει μια αξιόπιστη περιγραφή του σχήματος ενεργειακών σταθμών. Η οικεία ιεραρχία των ενεργειακών σταθμών που συνδέεται με αυτήν ($\Delta E_{\text{el}} \gg \Delta E_{\text{vib}} \gg \Delta E_{\text{rot}}$) παρουσιάζεται στο Σχ. 2.1.

Δεν έγινε καμιά αναφορά σε ένα άλλο γνωστό τύπο μοριακής κινήσεως, δηλ. της μεταφοράς. Υπάρχουν δύο λόγοι για αυτό. Πρώτον, χωρίς εξωτερικά ηλεκτρικά ή μαγνητικά πεδία, υπάρχει αυστηρός διαχωρισμός μεταφορικής κινήσεως του μορίου στο σύνολό του από τους άλλους βαθμούς ελευθερίας. Αυτός ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται μετρώντας όλες οι άλλες συντεταγμένες (q_{el} , q_{vib} , q_{rot}) από το κέντρο μάζας του μορίου αντί από την αρχή των αξόνων του εργαστηρίου. Οι τρεις συντεταγμένες (X , Y , Z) που ορίζουν την στιγμιαία θέση του



ηλεκτρονιακές δονητικές περιστροφικές

Σχ. 2.1 Η διάταξη των ενεργειακών σταθμών ενός διατομικού μορίου όπου φαίνεται η κατάταξη Born-Oppenheimer. Κάθε ηλεκτρονιακή κατάσταση διαθέτει ένα σύνολο δονητικών σταθμών ενέργειας· κάθε δονητική στάθμη με τη σειρά της έχει ένα σύνολο περιστροφικών σταθμών.

κέντρου μάζας είναι τότε οι μεταφορικές συντεταγμένες. Ο δεύτερος λόγος που δεν συμπεριλαμβάνεται η μεταφορική κίνηση στην περιγραφή μας είναι ότι η φασματοσκοπία μελετά μεταπτώσεις που συμβαίνουν *μέσα* σε μεμονωμένα μόρια, καθένα από τα οποία κινείται με μεταφορική ταχύτητα v . Η μόνη επίδραση που έχει η μεταφορική κίνηση στις παρατηρούμενη συχνότητα μεταπτώσεως είναι μικρή και έμμεση μέσω του φαινομένου Doppler.

Η συμπεριφορά των κβαντικών συστημάτων μπορεί να διαφέρει σημαντικά από τα κλασικά ανάλογα. Αυτή η διαφορά επιτείνεται όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του κβάντου. Έτσι, μια κλασική νευτώνεια περιγραφή της μεταφορικής κινήσεως είναι απολύτως επαρκής για άτομα ή μοριακά συστήματα. Ακόμη και για την περιστροφική κίνηση, μια κλασική εικόνα είναι αρκετά αξιόπιστη και βοηθητική. Όμως για την ηλεκτρονιακή κίνηση, η περιγραφή με ένα φορτισμένο σωματίδιο που κινείται μέσα σε ένα ηλεκτροστατικό πεδίο δεν προσφέρει σχεδόν καμμία κατανόηση. Αυτό το αποτέλεσμα συνδέεται με την Αρχή της Αντιστοιχίας που αναφέρθηκε νωρίτερα, η οποία δηλώνει ότι τα κβαντικά συστήματα περνούν στην κλασική συμπεριφορά στο όριο των μεγάλων κβαντικών αριθμών.

2.4 Η αρχή αποκλεισμού του Pauli: πυρηνικά στατιστικά βάρη

Σε μοριακό επίπεδο, ένα σύστημα μπορεί να περιγραφεί μόνο από μια κυματοσυνάρτηση. Συνεπώς, είναι αδύνατο να διακρίνονται πανομοιότυπα σωματίδια όπως τα ηλεκτρόνια ή οι πυρήνες σε ένα μόριο. Έτσι μόρια που περιέχουν τέτοια πανομοιότυπα σωματίδια (όλα έχουν ηλεκτρόνια) διαθέτουν μια συμμετρία που συνδέεται με αυτή την ιδιότητα, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να χαρακτηρισθούν οι κυματοσυναρτήσεις τους.

Η εναλλαγή όμοιων σωματιδίων: Η απαγορευτική αρχή

Έστω P_{12} ένας τελεστής που εναλλάσσει ένα ζεύγος όμοιων σωματιδίων 1 και 2 ή ανταλλάσσει τους συμβολισμούς τους, πράγμα που είναι ισοδύναμο. Με αυτή την πράξη, μια γενική συνάρτηση των συντεταγμένων αυτών των σωματιδίων μετασχηματίζεται ως ακολούθως:

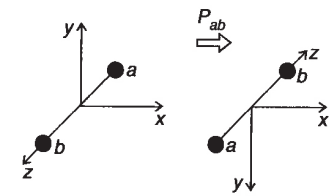
$$P_{12}f(x_1; x_2) = f(x_2; x_1) \quad (2.16)$$

δηλ. το σωματίδιο 1 έχει τώρα τις συντεταγμένες του σωματιδίου 2 και το αντίστροφο. Αν τα δύο σωματίδια είναι πανομοιότυπα, οι καταστάσεις του συστήματος που λαμβάνονται απλώς εναλλάσσοντάς τα κατά αυτό τον τρόπο πρέπει να είναι ισοδύναμες· με άλλα λόγια, το αποτέλεσμα του P_{12} στο σύστημα το αφήνει αμετάβλητο. Όμως, η επίδραση στην κυματοσυνάρτηση είναι να την μετασχηματίσει είτε στον εαυτό της είτε στο αντίθετο αυτής:

$$P_{12}\Psi(x_1; x_2) = \pm\Psi(x_2; x_1). \quad (2.17)$$

Αυτές οι δύο δυνατότητες επιτρέπονται διότι οι ιδιότητες του συστήματος εξαρτώνται από το γινόμενο δύο κυματοσυναρτήσεων (συνήθως το τετράγωνο). Εμπειρικά διαπιστώνεται ότι το πάνω πρόσημο ισχύει όταν τα σωματίδια ακολουθούν στατιστική Bose-Einstein, ενώ το κάτω πρόσημο ισχύει όταν ακολουθούν στατιστική Fermi-Dirac. Στην πρώτη περίπτωση τα σωματίδια λέγονται μποζόνια και έχουν ολικό spin = 0, 1, 2, 3, ... Στην άλλη περίπτωση τα σωματίδια

λέγονται φερμιόνια και έχουν ημιακέραιο spin (1/2, 3/2, 5/2, ...). Έτσι για μποζόνια, η κυματοσυνάρτηση πρέπει να είναι συμμετρική ως προς την εναλλαγή των δύο σωματιδίων, ενώ για φερμιόνια είναι αντισυμμετρική. Το ηλεκτρόνιο έχει spin 1/2 και είναι φερμιόνιο. Ως αποτέλεσμα, οι μοριακές κυματοσυναρτήσεις πρέπει να είναι αντισυμμετρικές ως προς την εναλλαγή ζευγών ηλεκτρονίων. Αυτή η απαίτηση ισοδυναμεί με την απλούστερη διατύπωση της απαγορευτικής αρχής του Pauli όπου δύο ηλεκτρόνια δεν μπορούν να έχουν το ίδιο σύνολο κβαντικών αριθμών. Αν κάποιο ζεύγος είχε τους ίδιους κβαντικούς αριθμούς, η κυματοσυνάρτηση θα έμενε αμετάβλητη (δηλ. θα ήταν συμμετρική) ως προς την εναλλαγή αυτών των δύο ηλεκτρονίων. Οι συνέπειες της απαγορευτικής αρχής του Pauli θα εξεταστούν στο Κεφ. 7.



Σχ. 2.2 Το αποτέλεσμα της εναλλαγής δύο πανομοιότυπων πυρήνων a και b στον προσανατολισμό του συστήματος αξόνων του μορίου.

Εναλλαγή όμοιων πυρήνων: πυρηνικά στατιστικά βάρη

Σε ένα ομοπυρηνικό διατομικό μόριο, οι δύο πυρήνες είναι επίσης μη διακρίσιμοι. Σε αυτή την περίπτωση, η απαγορευτική αρχή επιβάλλει περιορισμούς στις πυρηνικές κυματοσυναρτήσεις με αποτέλεσμα μόνο μερικές από αυτές να είναι επιτρεπτές. Θεωρήστε για παράδειγμα την περίπτωση του μοριακού υδρογόνου, H₂. Ο πυρήνας του ατόμου του H είναι απλώς ένα πρωτόνιο και έχει spin I = 1/2. Είναι φερμιόνιο και γι’ αυτό η ολική κυματοσυνάρτηση πρέπει να είναι αντισυμμετρική ως προς την εναλλαγή των δύο πυρήνων, που συμβολίζονται με a και b:

$$P_{ab}\Psi_{\text{tot}} = -\Psi_{\text{tot}} \tag{2.18}$$

Συνεχίζοντας από τον διαχωρισμό Born-Oppenheimer, θα χρησιμοποιήσουμε την ακόλουθη (προσεγγιστική) μορφή για την κυματοσυνάρτηση:

$$\Psi_{\text{tot}} = \Psi_{\text{el}}\Psi_{\text{vib}}\Psi_{\text{rot}}\Psi_{\text{ns}} \tag{2.19}$$

όπου Ψ_{ns} είναι η κυματοσυνάρτηση του πυρηνικού spin. Μπορούμε να χαρακτηρίσουμε την ολική κυματοσυνάρτηση εξετάζοντας την επίδραση του P_{ab} σε κάθε παράγοντα στο δεξί μέλος.

Ασχολούμαστε πρώτα με τον ηλεκτρονιακό παράγοντα. Η κυματοσυνάρτηση Ψ_{el} είναι συνάρτηση των ηλεκτρονιακών συντεταγμένων $(x_i, y_i, z_i), i = 1, \dots, N$, που ορίζονται εύκολα στο τοπικό σύστημα συντεταγμένων με την αρχή του στο κέντρο μάζας του μορίου· αυτό το σύστημα αναφοράς είναι γνωστό ως *σύστημα αξόνων του μορίου*. Μπορεί να θεωρηθεί ότι η εναλλαγή των πυρηνικών συμβόλων a και b δεν θα είχε καμιά επίδραση στις ηλεκτρονιακές συντεταγμένες. Αυτό δεν είναι αυστηρά έτσι διότι το σύστημα αξόνων του μορίου πρέπει να προσαρτηθεί στο μόριο σύμφωνα με κάποια συνταγή. Ας θεωρήσουμε, για παράδειγμα, ότι ο άξονας z βρίσκεται στον διαπυρηνικό άξονα με την θετική κατεύθυνση από το a στο b· επομένως, οι άξονες x και y θα είναι κάθετοι στον μοριακό άξονα. Μετά την εφαρμογή του τελεστή P_{ab} στο σύστημα αυτό, βρίσκουμε ότι ο άξονας z δείχνει προς την αντίθετη κατεύθυνση (βλ. Σχ. 2.2). Αυτό είναι ισοδύναμο με το να πούμε ότι όλα τα ηλεκτρόνια έχουν περιστραφεί κατά 180° σε σχέση με το σύστημα αξόνων του μορίου λόγω της πράξεως, αν και δεν θα έχουν μετακινηθεί καθόλου ως προς το σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου. Αν ο ορισμός του συστήματος αξόνων του μορίου σημαίνει ότι ο P_{ab} προκαλεί περιστροφή κατά 180° γύρω από τον άξονα x, τότε

$$P_{ab}x_i = x_i, \tag{2.20\alpha}$$

$$P_{ab}y_i = -y_i, \tag{2.20\beta}$$

$$P_{ab}z_i = -z_i, \quad (2.20\gamma)$$

Το υδρογόνο έχει δομή κλειστής στοιβάδας στην θεμελιώδη του κατάσταση· η ηλεκτρονιακή του κυματοσυνάρτηση έχει συμμετρία Σ_g^+ . Μια τέτοια κυματοσυνάρτηση δεν επηρεάζεται από την αλλαγή του προσήμου στις συντεταγμένες y_i και z_i και έτσι

$$P_{ab}\Psi_{el} = \Psi_{el}. \quad (2.21)$$

Μετά εξετάζουμε τον δονητικό παράγοντα, Ψ_{vib} . Εφόσον η δονητική κίνηση είναι μεταβολή του μήκους δεσμού R του διατομικού μορίου, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε αυτό το μέγεθος ως δονητική συντεταγμένη. (Μια πιο απαιτητική επιλογή θα ήταν η μεταβολή του μήκους δεσμού από την τιμή στην ισορροπία, R_e , αλλά η τελική επιλογή δεν επηρεάζει το σκεπτικό εδώ.) Είναι εύκολο να δει κανείς ότι ανταλλάσσοντας τα σύμβολα των δύο πυρήνων δεν έχει καμιά συνέπεια στην συντεταγμένη R , δηλ. είναι συμμετρική ως προς το P_{ab} . Επομένως, οποιαδήποτε συνάρτηση του R , και ειδικότερα η δονητική κυματοσυνάρτηση Ψ_{vib} , είναι επίσης συμμετρική ως προς τον P_{ab} :

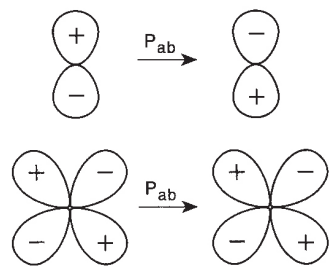
$$P_{ab}\Psi_{vib} = \Psi_{vib}. \quad (2.22)$$

Στρεφόμαστε τώρα στην περιστροφική κυματοσυνάρτηση. Οι περιστροφικές συντεταγμένες είναι οι γωνίες που απαιτούνται για τον καθορισμό του προσανατολισμού του συστήματος αξόνων του μορίου σε σχέση με το σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου. Στην γενική περίπτωση απαιτούνται τρεις τέτοιες γωνίες (οι γωνίες Euler), αλλά για την ειδική περίπτωση του διατομικού μορίου απαιτούνται μόνο δύο διότι το μόριο έχει κυλινδρική συμμετρία γύρω από τον άξονα z . Πάλι, θα νόμιζε κανείς ότι η εναλλαγή των συμβόλων των δύο πυρήνων δεν θα είχε καμιά επίδραση στις περιστροφικές συντεταγμένες, εφόσον σαφώς δεν μεταβάλλεται ο προσανατολισμός του μορίου στον χώρο. Όμως πρέπει να θυμόμαστε ότι το σύστημα αξόνων του μορίου στρέφεται όταν εναλλάσσονται τα a και b (βλ. Σχ. 2.2). Συνεπώς, για να προσδιορίσουμε πώς μετασχηματίζεται η Ψ_{rot} με τον P_{ab} , πρέπει να ξέρουμε πώς μετασχηματίζεται με περιστροφή κατά 180° γύρω από τον άξονα x (βλ. Εξ. 2.20). Θα δούμε στο Κεφ. 4 ότι οι περιστροφικές κυματοσυναρτήσεις είναι απλώς οι σφαιρικές αρμονικές, οι οποίες σχηματίζουν και τις γωνιακές κυματοσυναρτήσεις του ατόμου του υδρογόνου. Έτσι η κυματοσυνάρτηση με $J = 0$ έχει την ίδια γωνιακή μορφή με το τροχιακό s , με $J = 1$ σαν του τροχιακού p , με $J = 2$ σαν του τροχιακού d κ.ο.κ. Από την μορφή αυτών των συναρτήσεων ξέρουμε ότι αυτές με άρτιο J δεν επηρεάζονται από την περιστροφή κατά 180° , ενώ αυτές με περιττό J αλλάζουν πρόσημο· αυτό φαίνεται στο Σχ. 2.3. Έτσι έχουμε:

$$P_{ab}\Psi_{rot,J} = (-1)^J \Psi_{rot,J}. \quad (2.23)$$

Με άλλα λόγια, ο περιστροφικός παράγοντας είναι συμμετρικός για άρτια J και αντισυμμετρικός για περιττά J .

Τέλος, εξετάζουμε την πυρηνική κυματοσυνάρτηση, Ψ_{ns} . Για κάθε πυρήνα H υπάρχουν δύο δυνατές καταστάσεις spin, α και β που αντιστοιχούν σε $M_I = +\frac{1}{2}$ και $-\frac{1}{2}$. Για το σύστημα του H_2 με τα δύο spin, έχουμε επομένως τέσσερις δυνατές καταστάσεις spin $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ και $\beta\beta$, όπου ο πρώτος παράγοντας στο γινόμενο αναφέρεται στον πυρήνα a και ο δεύτερος στον πυρήνα b . Λαμβάνοντας κατάλληλους συνδυασμούς είναι εύκολο να δείξουμε ότι τρεις από αυτούς τους συνδυασμούς είναι συμμετρικοί ως προς τον P_{ab} :



Σχ. 2.3 Το αποτέλεσμα του τελεστή εναλλαγής πυρήνων P_{ab} στις περιστροφικές κυματοσυναρτήσεις με $J = 1$ και 2.

$$P_{ab} \alpha \alpha = \alpha \alpha \tag{2.24\alpha}$$

$$P_{ab} \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha \beta + \beta \alpha) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha \beta + \beta \alpha) \tag{2.24\beta}$$

$$P_{ab} \beta \beta = \beta \beta \tag{2.24\gamma}$$

ενώ ο τέταρτος συνδυασμός είναι αντισυμμετρικός:

$$P_{ab} \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha \beta - \beta \alpha) = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha \beta - \beta \alpha) \tag{2.25}$$

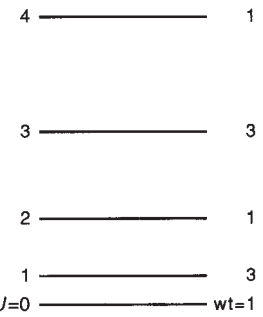
Οι τρεις συμμετρικοί συνδυασμοί σχηματίζουν τις τρεις συνιστώσες της *τριπλής* καταστάσεως spin (όπου το ολικό πυρηνικό spin είναι $I_T = 1$), ενώ ο αντισυμμετρικός συνδυασμός είναι μια *απλή* μόνη της (με $I_T = 0$).

Τώρα είμαστε σε θέση να συνδυάσουμε όλα αυτά τα αποτελέσματα για να εξετάσουμε τον μετασχηματισμό της ολικής κυματοσυναρτήσεως. Η απαγορευτική αρχή απαιτεί αυτή η κυματοσυνάρτηση να είναι αντισυμμετρική ως προς τον P_{ab} (Εξ. 2.18). Οι Ψ_{el} και Ψ_{vib} είναι συμμετρικές και δεν επηρεάζουν το συνολικό αποτέλεσμα. Για να πάρουμε αντισυμμετρική συμπεριφορά, χρειάζεται να συνδυάσουμε περιστροφικές καταστάσεις άρτιου J με τον αντισυμμετρικό συνδυασμό spin, την απλή κατάσταση, ή να συνδυάσουμε τις περιστροφικές καταστάσεις περιττού J με την συμμετρική, τριπλή συνάρτηση πυρηνικού spin. Δοθέντος ότι οι υπέρλεπτες διασχίσεις μεταξύ διαφορετικών καταστάσεων πυρηνικού spin είναι μικρές, συνήθως δεν διακρίνονται. Συνεπώς, οι καταστάσεις άρτιου J είναι μη εκφυλισμένες από την απόψη της υπέρλεπτης υφής τους, ενώ οι καταστάσεις περιττού J εμφανίζονται τριπλά εκφυλισμένες. Αυτοί οι παράγοντες αναφέρονται ως *πυρηνικά στατιστικά βάρη*: οι στάθμες με υψηλότερα βάρη είναι γνωστές ως *όρθο* και αυτές με μικρότερα ως *πάρα*. Οι πρώτες περιστροφικές στάθμες του H_2 φαίνονται στο Σχ. 2.4.

Βλέπουμε από τα παραπάνω ότι για στάθμες άρτιου J λείπουν τα τρία τέταρτα των πιθανών υπέρλεπτων καταστάσεων, ενώ για στάθμες περιττού J λείπει το ένα τέταρτο. Στο όριο των υψηλών θερμοκρασιών, όταν καταλαμβάνονται πολλές περιστροφικές στάθμες, λείπουν κατά μέσο όρο $\frac{1}{2} \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \right)$ ή $\frac{1}{2}$ των σταθμών.

Το αντίστροφο αυτού του παράγοντα είναι γνωστό μερικές φορές ως αριθμός συμμετρίας. Κατά τη γενίκευση αυτού του αποτελέσματος, για ένα ομοπυρηνικό διατομικό μόριο με πυρηνικό spin I , από τις συνολικά πιθανές $(2I + 1)^2$ καταστάσεις, οι $(I + 1)(2I + 1)$ υπέρλεπτες καταστάσεις επιτρέπονται για στάθμες *όρθο* και $I(2I + 1)$ επιτρέπονται για στάθμες *πάρα*. Ο λόγος *όρθο* προς *πάρα* είναι επομένως $(I + 1)/I$. Για $I = 0$, αυτό σημαίνει ότι οι μισές περιστροφικές καταστάσεις (αυτές με περιττό J για καταστάσεις $^1\Sigma_g^+$) δεν επιτρέπονται καθόλου.

Μεταφορά από κατάσταση *όρθο* σε κατάσταση *πάρα* (ή αντίστροφα) απαιτεί ανασύζευξη των επιμέρους πυρηνικών spin. Αυτό είναι εξαιρετικά απίθανο να συμβεί στην πράξη και, για ένα ομοπυρηνικό διατομικό μόριο, οι καταστάσεις *όρθο* και *πάρα* μπορεί να θεωρηθούν ως διαφορετικά σωματίδια. Μεταπτώσεις μεταξύ των μορφών *όρθο* και *πάρα* διατομικών μορίων, είτε προκαλούνται φασματοσκοπικά είτε με συγκρούσεις, είναι πολύ απαγορευμένες.



Σχ. 2.4 Οι πρώτες περιστροφικές στάθμες του H_2 στην θεμελιώδη ηλεκτρονιακή του κατάσταση, όπου φαίνονται τα εναλλασσόμενα *όρθο* και *πάρα* πυρηνικά στατιστικά βάρη.

3. ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ ΚΑΙ ΚΑΝΟΝΕΣ ΕΠΙΛΟΓΗΣ

3.1 Φασματοσκοπικές μεταπτώσεις

Ένα φασματοσκοπικό πείραμα καταγράφει την μεταβολή ενός μορίου από μια κβαντική κατάσταση σε άλλη· αυτή η διεργασία ονομάζεται *φασματοσκοπική μετάπτωση*. Η ενέργεια που απαιτείται για να γίνει μια τέτοια διεργασία συνήθως προσφέρεται από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Στην καρδιά του φασματοσκοπικού πειράματος επομένως είναι η ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ ακτινοβολίας και ύλης.

Στο προηγούμενο κεφάλαιο εξετάσαμε την περιγραφή της στάσιμης καταστάσεως ενός κβαντικού συστήματος, χρησιμοποιώντας την χρονικώς ανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger. Η μεταβολή της καταστάσεως που επέρχεται σε μια φασματοσκοπική μετάπτωση απαιτεί την επίλυση της χρονικώς εξαρτημένης εξίσωσης Schrödinger, η οποία είναι λίγο περίπλοκη:

$$\mathcal{H} \Psi = i\hbar \partial\Psi/\partial t \quad (3.1)$$

εδώ t είναι η συντεταγμένη χρόνου. Ευτυχώς, αν χρησιμοποιούμε ασθενή ταλαντούμενα ηλεκτρομαγνητικά πεδία, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την χρονικώς εξαρτημένη θεωρία διαταράξεως για να περιγράψουμε την φασματοσκοπική μετάπτωση. Αυτή η θεωρία παρέχει μια απλή, συστηματική προσέγγιση για την επίλυση του προβλήματος. Ο αναγνώστης παραπέμπεται σε βιβλία κβαντικής μηχανικής για πιο πλήρη ανάπτυξη του θέματος.

Οι μεταπτώσεις που μελετώνται στην μοριακή φασματοσκοπία συνήθως περιλαμβάνουν αλληλεπίδραση μεταξύ της ηλεκτρικής διπολικής ροπής του μορίου, μ , και του ηλεκτρικού πεδίου της ακτινοβολίας, \mathbf{E} . Η ενέργεια αλληλεπίδρασεως W_{el} μπορεί να εκφρασθεί πολύ απλά από την:

$$W_{el} = -\mu \cdot \mathbf{E}. \quad (3.2)$$

Υπάρχει εξάρτηση προσανατολισμού στην αλληλεπίδραση διότι τα εμπλεκόμενα μεγέθη είναι διανύσματα. Μετατρέποντας την έκφραση της ενέργειας σε κβαντομηχανική μορφή, είναι δυνατό να εξετάσουμε το πεδίο κλασικά και την διπολική ροπή κβαντομηχανικά. Αυτή η διαδικασία δικαιολογείται όταν η ακτινοβολία είναι αρκετά ισχυρή ώστε η εμφάνιση ή εξαφάνιση ενός φωτονίου να έχει ασήμαντη επίδραση στην ένταση. Ο τελεστής διπολικής ροπής

$$\mu = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \quad (3.3)$$

είναι εύκολο να μετατραπεί σε κβαντική μορφή χρησιμοποιώντας την διαδικασία της Παρ. 2.2 καθότι περιλαμβάνει μόνο τελεστές θέσεως. Θα επιστρέψουμε στο θέμα αυτό αναλυτικότερα αργότερα.

Η μοριακή διπολική ροπή στην Εξ. 3.3 ποικίλει με τον χρόνο ως αποτέλεσμα της κινήσεως του μορίου. Αυτή η διακύμανση είναι αργή για κινήσεις χαμηλής συχνότητας (όπως οι περιστροφές) και γρήγορη για κινήσεις υψηλής συχνότητας (όπως οι ηλεκτρονιακές). Για να είναι ισχυρή η αλληλεπίδραση μεταξύ της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και του μορίου υπάρχει μια συνθήκη «συντονισμού» που πρέπει να ικανοποιείται. Κλασικά, αυτό ισοδυναμεί με μια ηλεκτρική διπολική ροπή που ταλαντώνεται με την ίδια συχνότητα όπως το ταλαντούμενο ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας. Αν αυτές οι δύο κινήσεις είναι εν φάσει, είναι

πολύ πιθανό να συμβεί ανταλλαγή ενέργειας. Κβαντομηχανικά, αυτή η συνθήκη εκφράζεται ως:

$$h\nu = E_u - E_l \quad (3.4)$$

όπου ν είναι η συχνότητα της ακτινοβολίας και E_u , E_l είναι η πάνω και η κάτω ενεργειακή στάθμη.

Μεταπτώσεις ηλεκτρικού διπόλου είναι πολύ πιο συνηθισμένες στην μοριακή φασματοσκοπία. Όμως, αν θυμηθούμε ότι το φως αποτελείται από συνδεδεμένα ταλαντούμενα ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο, είναι λογικό να αναρωτηθούμε αν μπορεί να συμβεί μεταφορά ενέργειας από μαγνητική αλληλεπίδραση. Σε αυτή την περίπτωση η αλληλεπίδραση περιγράφεται από

$$W_{\text{mag}} = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} \quad (3.5)$$

όπου \mathbf{m} είναι τώρα μαγνητική διπολική ροπή και \mathbf{B} η πυκνότητα μαγνητικής ροής. Για να παρατηρηθούν τέτοιες μεταπτώσεις, απλώς απαιτούμε το μόριο να διαθέτει μαγνητική διπολική ροπή η οποία να ταλαντώνεται στον χρόνο με την κίνηση που θα μελετηθεί. Δοθέντος ότι ένα μόριο είναι ένα σύνολο φορτισμένων σωματιδίων (ηλεκτρόνια και πυρήνες), θα διαθέτει όντως μαγνητική ροπή. Όμως, το μέγεθος των μαγνητικών ροπών που εμφανίζονται στην πράξη είναι μικρό και οι μεταπτώσεις που προκαλούνται από μαγνητικές αλληλεπιδράσεις είναι συνήθως 10^4 φορές λιγότερο πιθανές να συμβούν σε σχέση με τις αντίστοιχες μεταπτώσεις ηλεκτρικού διπόλου. Σε περιπτώσεις όπου και οι δύο μπορούν να συμβούν, κυριαρχεί η μετάπτωση ηλεκτρικού διπόλου. Μόνο για συστήματα που δεν διαθέτουν ταλαντούμενη ηλεκτρική διπολική ροπή (όπως ηλεκτρονιακό spin ή πυρηνικό spin) οι μεταπτώσεις μαγνητικού διπόλου παρατηρούνται εύκολα στην πράξη (σε πειράματα ESR ή NMR).

3.2 Χαλάρωση μέσω ακτινοβολίας: Οι συντελεστές Einstein A και B

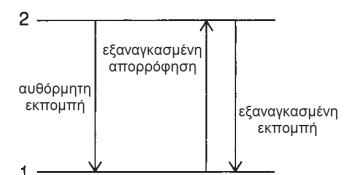
Ας εξετάσουμε ένα ζεύγος απομονωμένων μοριακών ενεργειακών σταθμών με σύμβολα 1 και 2. Αν και υπάρχουν πολλοί τρόποι με τους οποίους μόρια μπορούν να πεισθούν να μετακινηθούν μεταξύ σταθμών, μόνο δύο από αυτούς εμπλέκουν ακτινοβολία, και συγκεκριμένα η αυθόρμητη εκπομπή και η εξαναγκασμένη εκπομπή (ή απορρόφηση). Αυτές οι δύο διεργασίες φαίνονται στο Σχ. 3.1.

Αυθόρμητη εκπομπή

Αν ένα μόριο είναι στην πάνω στάθμη 2, θα τείνει να χάσει ενέργεια με χαλάρωση προς την στάθμη 1, δίνοντας ταυτόχρονα ένα φωτόνιο ενέργειας $h\nu_{21}$. Ο Einstein έδειξε ότι η πιθανότητα να συμβεί αυτό σε ένα μόριο δίνεται από την

$$A/s^{-1} = 16\pi^3\nu_{21}^3 |\mu_{12}|^2 / (3\epsilon_0 hc^3) \quad (3.6)$$

Σε αυτή την έκφραση, ν_{21} είναι η συχνότητα (σε Hz) της ακτινοβολίας που εκπέμπεται, ϵ_0 είναι η επιδεκτικότητα του κενού και μ_{12} είναι η διπολική ροπή μεταπτώσεως (σε C m). Το τελευταίο μέγεθος είναι το ίδιο με την ταλαντούμενη διπολική ροπή της παραπάνω συζητήσεως. Μάλλον είναι δύσκολο να δει κανείς γιατί η μη εξαναγκασμένη εκπομπή της ενέργειας, που συμβαίνει είτε υπάρχει ακτινοβολία της κατάλληλης συχνότητας είτε όχι, εξαρτάται από την διπολική



Σχ. 3.1 Οι διάφορες μεταπτώσεις με ακτινοβολία που μπορούν να συμβούν μεταξύ δύο ενεργειακών καταστάσεων ενός μορίου. Η αυθόρμητη εκπομπή γίνεται χωρίς εξωτερική ακτινοβολία· οι δύο εξαναγκασμένες διεργασίες απαιτούν την παρουσία ενός πεδίου ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας κατάλληλης συχνότητας.

ροπή μεταπτώσεως. Αυτό καθίσταται εμφανές μόνο όταν και το πεδίο της ακτινοβολίας εξετασθεί με κβαντικό τρόπο. Σε μια τέτοια ανάλυση (μέσω κβαντικής ηλεκτροδυναμικής), η αυθόρμητη εκπομπή συμβαίνει όταν το μόριο αλληλεπιδρά με την κατάσταση κενού της ακτινοβολίας, η οποία είναι παρόμοια με την κατάσταση ενέργειας μηδενός για την κβαντισμένη ακτινοβολία.

Κάθε φορά που ένα μόριο υφίσταται αυθόρμητη εκπομπή, αποδίδει ποσό ενέργειας $h\nu_{12}$. Έτσι, αν υπάρχουν N_2 μόρια στην στάθμη 2, η ενέργεια εκπέμπεται με ρυθμό

$$I_{21} \left(\text{J s}^{-1} \right) = N_2 h \nu_{12} A \quad (3.7)$$

Συνδυάζοντας τις Εξ. 3.6 και 3.7 βλέπουμε ότι η ένταση του εκπεμπόμενου φωτός εξαρτάται από την τέταρτη δύναμη της συχνότητας. Έτσι, η αυθόρμητη εκπομπή καθίσταται σταδιακά μια σημαντική διεργασία αποσβέσεως καθώς αυξάνεται η συχνότητα. Στα μικροκύματα, είναι σχεδόν άνευ σημασίας ($A = 3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ για $\nu = 3 \text{ GHz}$), ενώ στο υπεριώδες είναι συχνά ο κύριος μηχανισμός χαλάρωσης και θέτει ένα όριο στον χρόνο ζωής ενός μορίου στην πάνω κατάσταση (για $\lambda = 250 \text{ nm}$, $A = 2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$).

Εξαναγκασμένη εκπομπή και απορρόφηση

Η εξαναγκασμένη εκπομπή και απορρόφηση συμβαίνουν με την σύζευξη μεταξύ της ταλαντούμενης ροπής μεταπτώσεως και του ταλαντούμενου ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Όσο ισχυρότερο το πεδίο, τόσο πιο πιθανή η μετάπτωση. Ο Einstein απέδειξε ότι η πιθανότητα εξαναγκασμένης απορροφήσεως για ένα μόριο δίνεται από την

$$P_{12} = \rho \left(\nu_{12} \right) B_{12} \quad (3.8)$$

όπου $\rho(\nu)$ είναι η πυκνότητα της ακτινοβολίας (σε J m^{-3}) στην συχνότητα ν (βλ. Εξ. 1.2) και B_{12} είναι ο συντελεστής Einstein B

$$B_{12} = 2\pi^2 \left| \mu_{12} \right|^2 / \left(3\epsilon_0 h c^2 \right) \quad (3.9)$$

Υπάρχει μια έκφραση παρόμοια με την Εξ. 3.8 για την εξαναγκασμένη εκπομπή, με τη διαφορά ότι περιλαμβάνει τον συντελεστή B_{21} . Όμως, εφόσον η ίδια διπολική ροπή καθορίζει τις μεταπτώσεις προς τα πάνω και προς τα κάτω, δηλ. $\mu_{12} = \mu_{21}$, προκύπτει ότι

$$B_{12} = B_{21} = B \quad (3.10)$$

Βλέπουμε τότε ότι, όταν το δείγμα ακτινοβολείται με φως κατάλληλης συχνότητας, τα μόρια που είναι στην πάνω κατάσταση ενθαρρύνονται να κινηθούν στην κάτω με την ίδια πιθανότητα που έχουν τα μόρια στην κάτω κατάσταση να κινηθούν στην πάνω.

Συνολική απορρόφηση ή εκπομπή

Οι πιθανότητες που δίνονται π.χ. στις Εξ. 3.6 και 3.8 αναφέρονται στην πιθανότητα ένα μόριο να υποστεί μετάπτωση μεταξύ των δύο σταθμών. Αν έχουμε ένα σύνολο μορίων, υπάρχει άλλος ένας παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη, δηλ. οι πληθυσμοί N_1 και N_2 των δύο σταθμών. Οι μεταπτώσεις προς τα κάτω παράγουν εκπομπή ακτινοβολίας με ένταση που δίνεται από την

$$I_{em} = N_2 h \nu_{12} \left[A + B \rho \left(\nu_{12} \right) \right] \quad (3.11)$$

ενώ η μετάπτωση προς τα πάνω οδηγεί σε απορρόφηση με ένταση

$$I_{abs} = N_1 h \nu_{12} B \rho(\nu_{12}). \quad (3.12)$$

Το συνολικό αποτέλεσμα είναι η διαφορά μεταξύ των δύο αυτών διεργασιών· αν αντιστοιχεί σε καθαρή εκπομπή ή απορρόφηση εξαρτάται από το αν το N_2 είναι μεγαλύτερο από το N_1 και αντίστροφα.

Η πιο συνήθης περίπτωση είναι της θερμικής ισορροπίας:

$$N_2/N_1 = \exp\left[-(E_2 - E_1)/kT\right]. \quad (3.13)$$

Για να είναι το N_2 σημαντικό κλάσμα του N_1 πρέπει η ενεργειακή διαφορά να είναι σχετικά μικρή (περίπου 200 cm^{-1} σε θερμοκρασία δωματίου) οπότε μπορούμε να αγνοήσουμε την συνεισφορά της αυθόρμητης εκπομπής. Ακτινοβολώντας το δείγμα θα βλέπαμε καθαρή απορρόφηση ανάλογη της διαφοράς πληθυσμών ($N_1 - N_2$) των δύο σταθμών.

Είναι δυνατό επίσης να διαμορφώσει κανείς μια μη θερμική κατανομή μεταξύ των δύο σταθμών με N_2 μεγαλύτερο από το N_1 . Αυτό ονομάζεται *αναστροφή πληθυσμών*. Αν ακτινοβοληθεί ένα τέτοιο σύνολο με φως κατάλληλης συχνότητας, θα παρατηρηθεί εξαναγκασμένη εκπομπή και η αρχική ακτινοβολία θα ενισχυθεί σε ένταση. Αυτή είναι η διεργασία που εκμεταλλεύονται τα laser.

3.3 Συντελεστές απορροφήσεως

Για γραμμικές διεργασίες απορροφήσεως, που εμπλέκουν ασθενή ηλεκτρομαγνητικά πεδία, η μεταβολή της εντάσεως dI της ακτινοβολίας που διέρχεται για διαδρομή dx μέσα από το δείγμα δίνεται από την

$$dI = -I \alpha dx \quad (3.14)$$

όπου I είναι η ένταση, c είναι η μοριακή (ή γραμμομοριακή) συγκέντρωση και α είναι γνωστό ως συντελεστής απορροφήσεως. Αν ολοκληρώσουμε την ολική οπτική διαδρομή l , παίρνουμε τον γνωστό νόμο των Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\alpha l}. \quad (3.15)$$

Ο συντελεστής απορροφήσεως περιέχει τις πληροφορίες των μοριακών ενεργειακών σταθμών και των πιθανοτήτων μεταπτώσεως. Για ένα μοριακό σύστημα με διακριτές κβαντικές μεταπτώσεις, ο συντελεστής απορροφήσεως έχει συνεισφορά από κάθε μια από αυτές τις μεταπτώσεις. Αναλυτικά, το α μπορεί να γραφτεί ως

$$\alpha(\nu) = (h\nu/4\pi) \sum_{k,i} B_{ki} (N_i - N_k) g(\nu) \quad (3.16)$$

όπου $g(\nu)$ είναι ο κανονικοποιημένος παράγοντας μορφής της κορυφής (ή γραμμής). Η ακριβής μορφή του δεν χρειάζεται να μας απασχολήσει εδώ. Αρκεί να σημειώσουμε ότι μια φασματοσκοπική γραμμή έχει στην πράξη πεπερασμένο πλάτος. Σκοπός της φασματοσκοπίας υψηλής διακριτικής ικανότητας είναι να κάνει αυτό το εύρος όσο το δυνατόν μικρότερο!

3.4 Φασματοσκοπικοί κανόνες επιλογής και εντάσεις

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι οι ουσιώδεις παράγοντες για την περιγραφή της εντάσεως μιας φασματοσκοπικής γραμμής απορροφήσεως είναι

$$\text{Ένταση} \propto \nu (N'' - N') \langle \Psi' | \mu_Z | \Psi'' \rangle^2 \quad (3.17)$$

όπου χρησιμοποιήσαμε x' και x'' για να συμβολίσουμε την πάνω και την κάτω κατάσταση της μεταπτώσεως και έχουμε υποθέσει ότι το ταλαντούμενο ηλεκτρικό πεδίο στο κύμα του φωτός είναι πολωμένο στην διεύθυνση Z του εργαστηρίου (ώστε να αλληλεπιδρά με την συνιστώσα Z της ταλαντούμενης διπολικής ροπής). Επομένως το πιο σημαντικό μέγεθος σε αυτή την ανάλυση είναι η ροπή μεταπτώσεως. Το μέγεθός της καθορίζει την ένταση της μεταπτώσεως και οι ιδιότητες συμμετρίας της δίνουν τους κανόνες επιλογής. (Ακριβέστερα, οι ιδιότητες συμμετρίας καθορίζουν τις μεταπτώσεις που είναι αυστηρά απαγορευμένες.)

Οι κανόνες επιλογής εκφράζονται συναρτήσει των κβαντικών αριθμών των οποίων η φυσική σημασία προκύπτει από τον διαχωρισμό Born-Oppenheimer, που εξετάστηκε στην Παρ. 2.3. Αν πάρουμε

$$\Psi_{\text{tot}} = \Psi_{\text{el}} \Psi_{\text{vib}} \Psi_{\text{rot}} \quad (3.18)$$

και υποθέσουμε ότι οι κυματοσυναρτήσεις είναι πραγματικές, η ροπή μεταπτώσεως γίνεται

$$\langle \Psi' | \mu_Z | \Psi'' \rangle = \iiint \Psi_{\text{el}}' \Psi_{\text{vib}}' \Psi_{\text{rot}}' \mu_Z \Psi_{\text{el}}'' \Psi_{\text{vib}}'' \Psi_{\text{rot}}'' d\tau_{\text{rot}} d\tau_{\text{vib}} d\tau_{\text{el}} \quad (3.19)$$

όπου $d\tau_{\text{rot}}$ είναι το στοιχείο όγκου για τις περιστροφικές συντεταγμένες κ.ο.κ. Σε αυτή τη φάση, οι συντεταγμένες εκφράζονται σε σύστημα αναφοράς σταθερού προσανατολισμού με την αρχή στο κέντρο μάζας του μορίου. Τώρα θα μεταβούμε στο σύστημα αξόνων του μορίου (x, y, z) το οποίο περιστρέφεται με το μόριο ώστε

$$\mu_Z = \sum_{a=x,y,z} \lambda_{Za} \mu_a \quad (3.20)$$

Σε αυτή την εξίσωση, η ποσότητα λ_{Za} είναι συντελεστής μετασχηματισμού μεταξύ των δύο συστημάτων αναφοράς. Είναι γνωστή ως *συνημίτονο διευθύνσεως* και είναι εν γένει συνάρτηση των τριών γωνιών Euler που καθορίζουν τον προσανατολισμό του συστήματος αξόνων του μορίου, δηλ. είναι συνάρτηση των συντεταγμένων περιστροφής. Από την άλλη, η συνιστώσα μ_a της διπολικής ροπής είναι συνάρτηση των ηλεκτρονιακών και των πυρηνικών συντεταγμένων μετρημένων στο σύστημα αξόνων του μορίου. Είναι επομένως συνάρτηση των ηλεκτρονιακών και δονητικών συντεταγμένων. Ο μετασχηματισμός προς το σύστημα αξόνων του μορίου επιτρέπει την παραγοντοποίηση της ροπής μεταπτώσεως

$$\text{Ροπή μετ.} = \sum_a \int \Psi_{\text{rot}}' \lambda_{Za} \Psi_{\text{rot}}'' d\tau_{\text{rot}} \iint \Psi_{\text{el}}' \Psi_{\text{vib}}' \mu_a \Psi_{\text{vib}}'' \Psi_{\text{el}}'' d\tau_{\text{vib}} d\tau_{\text{el}} \quad (3.21)$$

Στο δεξί μέλος της Εξ. 3.21 ο πρώτος παράγοντας εξαρτάται από τους κβαντικούς αριθμούς περιστροφής και δίνει τους περιστροφικούς κανόνες επιλογής. Ο δεύτερος παράγοντας στην εξίσωση δίνει τους δονητικούς και ηλεκτρονιακούς κανόνες επιλογής. Για παράδειγμα, σε *καθαρό περιστροφικό φάσμα*,

$$\Psi_{\text{el}}' = \Psi_{\text{el}}'' \quad \text{και} \quad \Psi_{\text{vib}}' = \Psi_{\text{vib}}''$$

και το δεύτερο ολοκλήρωμα στην Εξ. 3.21 είναι απλώς η μόνιμη διπολική ροπή του μορίου. Η συμμετρία μας λέει επομένως ότι για να παρατηρηθούν περιστροφικές μεταπτώσεις πρέπει το μόριο να έχει μη μηδενική ηλεκτρική διπολική ροπή (ή τουλάχιστον μια μη μηδενική συνιστώσα). Το πρώτο ολοκλήρωμα δίνει τους κανόνες επιλογής

$$\Delta J = 0, \pm 1 \tag{3.22\alpha}$$

$$\Delta L \text{ (ή } \Delta K) = 0 \text{ ή } \pm 1 \tag{3.22\beta}$$

Αν στρέψουμε την προσοχή μας στο δεύτερο, δονητρονιακό ολοκλήρωμα, πρέπει να παραδεχθούμε ότι δεν παραγοντοποιείται αυστηρά σε δονητικό και ηλεκτρονιακό μέρος. Αντιθέτως, μπορούμε να αναπτύξουμε την διπολική ροπή μ_α σε δυναμοσειρά της δονητικής συντεταγμένης Q

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha^e + \sum_i \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_i} \right)_e Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_e Q_i Q_j + \dots \tag{3.23}$$

Για μια δονητική μετάπτωση, η συνεισφορά του πρώτου όρου στο δεξί μέλος της Εξ. 3.23 εκμηδενίζεται,

$$\iint \Psi_{el}' \Psi_{vib}' \mu_\alpha^e \Psi_{vib}'' \Psi_{el}'' d\tau_{vib} d\tau_{el} = \int \Psi_{el}' \mu_\alpha^e \Psi_{el}'' d\tau_{el} \int \Psi_{vib}' \Psi_{vib}'' d\tau_{vib} = 0 \tag{3.24}$$

διότι οι κυματοσυναρτήσεις δύο διαφορετικών δονητικών σταθμών είναι ορθογωνικές. Επομένως η κύρια συνεισφορά στην δονητική ροπή μεταπτώσεως προέρχεται από τον δεύτερο όρο ο οποίος μπορεί να παραγοντοποιηθεί σε ηλεκτρονιακό και δονητικό μέρος

$$\int \Psi_{el}' \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q} \right)_e \Psi_{el}'' d\tau_{el} \int \Psi_{vib}' Q \Psi_{vib}'' d\tau_{vib} \neq 0 \tag{3.25}$$

Ο πρώτος παράγοντας μας λέει ότι, για να είναι επιτρεπτή μια δονητική μετάπτωση, πρέπει να μεταβάλλεται η διπολική ροπή καθώς εκτελείται η δόνηση. Ο δεύτερος παράγοντας μας δίνει τους δονητικούς κανόνες επιλογής, $\Delta v = \pm 1$ για απλό αρμονικό ταλαντωτή. Οι περιστροφικοί κανόνες επιλογής για μια τέτοια μετάπτωση δίνονται από τον συντελεστή του συνημιτόνου κατευθύνσεως στην Εξ. 3.21, όπως συζητήθηκε πιο πάνω.

Τέλος, ας δούμε τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις. Για μια επιτρεπτή ηλεκτρονιακή μετάπτωση πρέπει να υπάρχει μια μη μηδενική συνιστώσα της διπολικής ροπής η οποία να ταλαντώνεται στην συχνότητα της μεταπτώσεως, δηλ.

$$\int \Psi_{el}' \mu_\alpha \Psi_{el}'' d\tau_{el} \neq 0 \tag{3.26}$$

Αυτό απαιτεί το απευθείας γινόμενο $\Gamma(\Psi_{el}') \times \Gamma(\mu_\alpha) \times \Gamma(\Psi_{el}'')$ να περιέχει την όλως συμμετρική αναπαράσταση της ομάδας σημείου του μορίου (Σ^+ για διατομικό μόριο). Αν ικανοποιείται αυτή η συνθήκη, μπορούμε πάλι να παραγοντοποιήσουμε το ηλεκτρονιακό και το δονητικό μέρος

$$\text{Διπολική ροπή} \propto \int \Psi_{el}' \mu_\alpha \Psi_{el}'' d\tau_{el} \int \Psi_{vib}' \Psi_{vib}'' d\tau_{vib} \tag{3.27}$$

Ο πρώτος παράγοντας στο δεξί μέλος είναι η ηλεκτρονιακή ροπή μεταπτώσεως και ο δεύτερος είναι ο δονητικός παράγοντας επικάλυψης, $S_{v',v''}$. Το τετράγωνο του τελευταίου είναι γνωστό ως συντελεστής Franck-Condon· καθορίζει τις σχετικές εντάσεις διαφορετικών δονητικών ταινιών σε ένα ηλεκτρονιακό φάσμα. Θα συζητήσουμε αναλυτικότερα την σημασία του στην Παρ. 7.5. Όπως και προηγου-

μένως, οι περιστροφικοί κανόνες επιλογής και οι σχετικές εντάσεις προέρχονται από τα στοιχεία του πίνακα των συνημιτόνων κατευθύνσεως στην Εξ. 3.21.

Το ολοκλήρωμα επικαλύψεως $S_{v',v''}$ δίνει τον δονητικό κανόνα επιλογής. Για μια όλως συμμετρική δόνηση, όπως στην περίπτωση ενός διατομικού μορίου, επιτρέπεται οποιαδήποτε αλλαγή στον κβαντικό αριθμό δόνησεως v_s . Οι σχετικές εντάσεις των διαφόρων ταινιών είναι ανάλογες με τον συντελεστή Franck-Condon. Για μια μη συμμετρική δόνηση, ο κανόνας επιλογής είναι

$$\Delta v_a = 0, 2, 4, 6 \dots \quad (3.28)$$

διότι μια περιττή μεταβολή του v_a αλλάζει την συμμετρία της δονητικής καταστάσεως.

Τι συμβαίνει όταν και οι τρεις συνιστώσες της ηλεκτρονιακής ροπής (Εξ. 3.26) είναι μηδέν λόγω συμμετρίας; Παρόλο που η ηλεκτρονιακή μετάπτωση είναι απαγορευμένη, είναι δυνατό να παρατηρηθούν μεταπτώσεις μεταξύ αυτών των ηλεκτρονιακών καταστάσεων αρκεί η δονητική ροπή μεταπτώσεως

$$\iint \Psi_{el}' \Psi_{vib}' \mu_a \Psi_{vib}'' \Psi_{el}'' d\tau_{vib} d\tau_{el} \neq 0 \quad (3.29)$$

Η μετάπτωση λέγεται *δονητρονιακά επιτρεπτή*. Ο δεύτερος όρος στο ανάπτυγμα της διπολικής ροπής (Εξ. 3.23) είναι κυρίως υπεύθυνος για την ένταση της μεταπτώσεως, δηλ. πρέπει

$$\int \Psi_{el}' \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial Q} \right)_e \Psi_{el}'' d\tau_{el} \neq 0 \quad (3.30)$$

Σε αυτή την περίπτωση οι δονητικοί κανόνες επιλογής (και σχετικές εντάσεις) καθορίζονται από το ολοκλήρωμα $\int \Psi_{vib}' Q \Psi_{vib}'' d\tau_{vib}$ και, κατά συνέπεια, ο δονητικός κανόνας επιλογής για μη όλως συμμετρική δόνηση είναι

$$\Delta v_a = 1, 3, 5 \dots \quad (3.31)$$

Αναστροφή και κανόνας επιλογής ομοτιμίας

Υπάρχει ακόμη ένας σημαντικός κανόνας επιλογής για φασματοσκοπικές μεταπτώσεις, αυτός που εμπλέκει την ομοτιμία της μοριακής ιδιοκαταστάσεως. Η ομοτιμία είναι χαρακτηρισμός συμμετρίας που περιγράφει την συμπεριφορά της κυματοσυναρτήσεως με τον τελεστή αναστροφής στο σύστημα του εργαστηρίου, E^* :

$$E^* f(X, Y, Z) = f(-X, -Y, -Z). \quad (3.32)$$

Δοθέντος ότι ο χώρος είναι ισότροπος απουσία εξωτερικών πεδίων, η μοριακή κυματοσυνάρτηση μετασχηματίζεται από την αναστροφή είτε στον εαυτό της είτε στο αντίθετο του εαυτού της:

$$E^* \Psi = \pm \Psi. \quad (3.33)$$

Αν τηρηθεί το πάνω πρόσημο, η κατάσταση λέγεται ότι έχει *θετική* ή *άρτια* ομοτιμία· αν ισχύει το κάτω πρόσημο, η κατάσταση έχει *αρνητική* ή *περιττή* ομοτιμία. Παρατηρήστε ότι η E^* είναι πράξη συμμετρίας για όλα τα μόρια διότι ανακλά μια ιδιότητα του τρισδιάστατου χώρου. Δεν πρέπει να συγχέεται με την i , τον τελεστή αναστροφής στα κεντροσυμμετρικά μόρια ο οποίος δρα στο σύστημα αξόνων του μορίου:

$$if(x, y, z) = f(-x, -y, -z). \quad (3.34)$$

Τώρα είναι εύκολο να δείξουμε ότι ο τελεστής ηλεκτρικού διπόλου μ είναι τελεστής περιττής ομοτιμίας:

$$E^* \mu = E^* \sum_i q_i r_i = \sum_i q_i (-r_i) = -\mu. \quad (3.35)$$

Σε αυτή την εξίσωση, η άθροιση εκτελείται για όλα τα φορτισμένα σωματίδια, καθένα από τα οποία έχει φορτίο q_i . Για να είναι επιτρεπτή η μετάπτωση, η ροπή μεταπτώσεως $\langle \Psi' | \mu_z | \Psi'' \rangle$ στην Εξ. 3.17 πρέπει να είναι μη μηδενική, πράγμα που απαιτεί η ολοκληρωτέα ποσότητα να είναι συμμετρική ως προς τον E^* . Δοθέντος ότι το μ_z είναι αντισυμμετρικό, το γινόμενο των Ψ' και Ψ'' πρέπει να είναι αντισυμμετρικό επίσης. Επομένως, ο κανόνας επιλογής ομοτιμίας για μεταπτώσεις ηλεκτρικού διπόλου είναι

$$+ \leftrightarrow - \text{ επιτρεπτή, } + \rightarrow + \text{ και } - \rightarrow - \text{ απαγορευμένες.} \quad (3.36)$$

Αξίζει να επισημάνουμε ότι ο κανόνας επιλογής ομοτιμίας είναι διαφορετικός για μεταπτώσεις μαγνητικού διπόλου διότι η μαγνητική ροπή είναι τελεστής άρτιας ομοτιμίας. Η αιτία της διαφοράς είναι ότι η μαγνητική διπολική ροπή συνδέεται με περιστροφική κίνηση του φορτίου του μορίου. Η στροφορμή l ενός σωματιδίου είναι

$$l = r \times p \quad (3.37)$$

Έτσι, αν και τα r και p είναι αντισυμμετρικά ως προς την E^* , το (διανυσματικό) γινόμενό τους είναι συμμετρικό και συνεπώς το ίδιο είναι και η μαγνητική ροπή m . Έτσι, για μεταπτώσεις μαγνητικού διπόλου,

$$+ \leftrightarrow + \text{ και } - \leftrightarrow - \text{ επιτρεπτές, } + \leftrightarrow - \text{ απαγορευμένη.} \quad (3.38)$$

Επ' ευκαιρία, ο κανόνας επιλογής για συμμετρικούς χαρακτηρισμούς g και u μπορούν επίσης να εξαχθούν. Αυτοί οι χαρακτηρισμοί είναι κατάλληλοι μόνο για συμμετρικά (ομοπυρηνικά διατομικά) μόρια, φυσικά. Μια δονητρονιακή κατάσταση λέγεται ότι είναι gerade (g) ή ungerade (u) αν

$$i\Psi_{ev}(q_{el}, q_{vib}) = \pm \Psi_{ev}(q_{el}, q_{vib}). \quad (3.40)$$

όπου ο i ορίζεται στην Εξ. 3.34. Τα επιχειρήματα ακολουθούν ακριβώς την ίδια λογική όπως για την ομοτιμία εκτός από το ότι βασίζονται στην Εξ. 3.34 αντί για την 3.32. Συνεπώς, μεταπτώσεις ηλεκτρικού διπόλου για ένα κεντροσυμμετρικό μόριο καθορίζονται από τον κανόνα επιλογής $g \leftrightarrow u$, ενώ οι μεταπτώσεις μαγνητικού διπόλου επιτρέπονται για $g \leftrightarrow g$ ή $u \leftrightarrow u$.

4. ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

4.1 Εισαγωγή

Σε ένα αέριο τα μόρια βρίσκονται σε διαρκή κίνηση ανάλογα με την θερμική του ενέργεια. Μέρος της ενέργειας αποθηκεύεται ως περιστροφική ενέργεια, δηλ. είναι κινητική ενέργεια που συνδέεται με την περιστροφική κίνηση των μορίων σε σχέση με έναν παρατηρητή του εργαστηρίου. Για ένα απομονωμένο μόριο, η κίνηση περιστροφής είναι κβαντισμένη σύμφωνα με την κβαντική θεωρία όπως παρουσιάστηκε στο Κεφ. 2. Οι μεταπτώσεις μεταξύ των επιμέρους

περιστροφικών σταθμών δημιουργούν το *περιστροφικό φάσμα* του εξεταζόμενου μορίου. Οι κβαντικές καταστάσεις ενός μορίου παραμένουν καλά καθορισμένες όσο αυτό είναι απομονωμένο. Όταν το μόριο συγκρούεται με άλλα σωματίδια, είναι πιθανό να αλλάξει την περιστροφική του κατάσταση και ο ορισμός του φάσματος μπορεί να αλλοιωθεί. Αν ο χρόνος μεταξύ συγκρούσεων είναι μεγάλος συγκρινόμενος με το αντίστροφο της συχνότητας μεταπτώσεως (περίπου 10^{-10} s), το περιστροφικό φάσμα παραμένει καλά καθορισμένο. Αυτή η συνθήκη μπορεί να επιτευχθεί σε αέρια σε χαμηλές πιέσεις (μικρότερες από 10^{-4} atm). Καθώς αυξάνεται η πίεση του αερίου, οι φασματικές γραμμές διευρύνονται. Σε αέριο υψηλής πίεσεως ή σε υγρό η συχνότητα των συγκρούσεων είναι τόσο μεγάλη που οι φασματικές γραμμές είναι τόσο φαρδιές ώστε δεν διακρίνονται οι επιμέρους μεταπτώσεις. Κάτω από τέτοιες συνθήκες χάνονται οι δομικές πληροφορίες που περιέχονται στις συχνότητες μεταπτώσεως. Στην στερεή φάση ο προσανατολισμός των μορίων είναι συνήθως αμετάβλητος στον χώρο και η ενέργεια δεν μπορεί να αποθηκευθεί σε περιστροφική κίνηση. Επομένως η περιστροφική φασματοσκοπία πραγματοποιείται σε δείγματα αερίων σε χαμηλές πιέσεις (ιδανικά σε τόσο χαμηλές ώστε το φασματικό εύρος να περιορίζεται από την διεύρυνση Doppler και όχι από την διεύρυνση λόγω συγκρούσεων).

4.2 Η χαμιλτονιανή περιστροφής: ιδιοτιμές και ιδιοδιανύσματα

Κλασικώς, μπορούμε να θεωρήσουμε ένα διατομικό μόριο ως δύο σημειακές μάζες, m_1 και m_2 , τοποθετημένες στα άκρα μιας αβαρούς, άκαμπτης ράβδου μήκους r . Αυτό το σώμα περιστρέφεται στον χώρο γύρω από το κέντρο μάζας του με κινητική ενέργεια ίση με

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (4.1)$$

όπου I είναι η ροπή αδράνειας του άκαμπτου σώματος και ω η γωνιακή του ταχύτητα (μετρημένη ως προς το σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου). Κάθε στιγμή ο προσανατολισμός του διατομικού μορίου μπορεί να προσδιορισθεί καθορίζοντας δύο γωνίες, θ και ϕ , ως προς τους άξονες του εργαστηρίου. Για ένα τυχαίο (μη γραμμικό) σώμα απαιτούνται τρεις γωνίες, θ , ϕ και χ . Αυτές είναι γνωστές ως γωνίες Euler (Οίλερ) και αποτελούν τις *περιστροφικές συντεταγμένες*. Η γωνιακή ταχύτητα ω συνδέεται με τις μερικές παραγώγους αυτών των συντεταγμένων ως προς τον χρόνο. Η ροπή αδράνειας I δίνεται από την

$$I = m_1 (z_1 - \bar{z})^2 + m_2 (z_2 - \bar{z})^2 \quad (4.2)$$

όπου ο άξονας z του μορίου κείται κατά μήκος του διαπυρηνικού άξονα και \bar{z} είναι η συντεταγμένη z του μοριακού κέντρου μάζας στο σύστημα αξόνων του μορίου. Συνήθως αυτό το σύστημα αξόνων έχει την αρχή του στο κέντρο μάζας του μορίου, οπότε το \bar{z} είναι μηδέν. Αποδεικνύεται εύκολα από την Εξ. 4.2 ότι

$$I = \mu r^2 \quad (4.3)$$

όπου μ είναι η ανηγμένη μάζα του μορίου,

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2). \quad (4.4)$$

Η ανηγμένη μάζα είναι μέγεθος που εισάγεται όποτε η κίνηση στον χώρο αναφέρεται ως προς το κέντρο μάζας του συστήματος. Στην περίπτωση της περιστροφικής κινήσεως ενός διατομικού μορίου, η Εξ. 4.3 μας λέει ότι η περιστροφική κίνηση των δύο μαζών, m_1 και m_2 , περί το κέντρο μάζας είναι απολύτως ισοδύναμη με την γωνιακή κίνηση ενός σωματιδίου μάζας μ σε απόσταση r από τον άξονα περιστροφής του. Έτσι το πρόβλημα των δύο σωμάτων ανάγεται σε ένα (πολύ απλούστερο) πρόβλημα ενός σώματος.

Για τον μετασχηματισμό από κλασική σε κβαντική μηχανική γνωρίζουμε πώς να μετασχηματίσουμε τα διανύσματα θέσεως \mathbf{r} στους αντίστοιχους τελεστές, αλλά όχι για τα διανύσματα της ταχύτητας \mathbf{v} ή της γωνιακής ταχύτητας $\boldsymbol{\omega}$. Όμως γνωρίζουμε πώς να μετασχηματίσουμε ορμές, είτε γραμμική ορμή (\mathbf{p}) είτε στροφορμή (\mathbf{P}) όπως συζητήθηκε στην Παρ. 2.2. Γι' αυτό ξαναγράφουμε την κλασική έκφραση της ενέργειας στην Εξ. 4.1 ως

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \mathbf{P}^2 / I \tag{4.5}$$

όπου \mathbf{P} είναι η στροφορμή:

$$\mathbf{P} = \mathbf{I}\boldsymbol{\omega} \tag{4.6}$$

Τώρα μπορεί να γίνει ο μετασχηματισμός σε κβαντομηχανικούς τελεστές. Η κλασική στροφορμή \mathbf{P} στην Εξ. 4.5 αντικαθίσταται από ένα τελεστή $\hbar\mathbf{J}$ όπου το $\hbar = h/2\pi$ είναι η βασική μονάδα στροφορμής για κβαντικά συστήματα και \mathbf{J} είναι ο αδιάστατος τελεστής. Η πλήρης μορφή του \mathbf{J} είναι μια σχετικά περίπλοκη συνάρτηση μερικών παραγώγων, $\partial/\partial\theta$ και $\partial/\partial\phi$. Με αυτή την αντικατάσταση η έκφραση της ενέργειας επίσης μετασχηματίζεται σε τελεστή, την περιστροφική χαμιλτονιανή H_{rot} , όπου

$$H_{\text{rot}} = (\hbar^2/2I) \mathbf{J}^2. \tag{4.7}$$

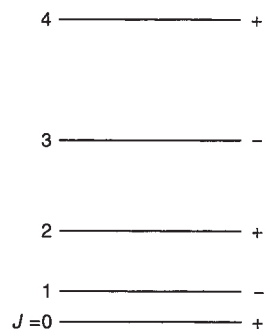
Για να βρούμε ποιες ενεργειακές καταστάσεις είναι επιτρεπτές από την κβαντική μηχανική, πρέπει να προσδιορίσουμε τις ιδιοτιμές και τις ιδιοσυναρτήσεις της περιστροφικής Χαμιλτονιανής, H_{rot} . Οι πιθανές λύσεις προκύπτουν αμέσως από τα βασικά αποτελέσματα της θεωρίας στροφορμής (που δεν καλύπτονται σε αυτό το βιβλίο), δηλ. ότι ο τελεστής \mathbf{J}^2 ικανοποιεί την εξίσωση ιδιοτιμής:

$$\mathbf{J}^2\Psi_{JM} = J(J+1)\Psi_{JM} \tag{4.8}$$

όπου J είναι ο περιστροφικός γωνιακός κβαντικός αριθμός και παίρνει μόνο ακέραιες τιμές, $J = 0, 1, 2, 3$, κλπ. και Ψ_{JM} είναι η αντίστοιχη κυματοσυνάρτηση. Η φυσική σημασία της Εξ. 4.8 είναι ότι μόνο καταστάσεις με στροφορμή μεγέθους $\hbar [J(J+1)]^{1/2}$ επιτρέπονται από την κβαντική μηχανική. Θα εξετάσουμε σύντομα αυτές τις ιδιοσυναρτήσεις. Ας περιορισθούμε τώρα στις επιτρεπτές στάθμες ενέργειας (ιδιοτιμές) του H_{rot} :

$$E_{\text{rot}} = (\hbar^2/2I) J(J+1) \text{ όπου } J = 0, 1, 2, \dots \tag{4.9}$$

Αυτή η έκφραση μας δηλώνει ότι οι στάθμες περιστροφικής ενέργειας αυξάνονται τετραγωνικά με το J , δηλ. οι αποστάσεις μεταξύ διαδοχικών σταθμών μεγαλώνουν όσο αυξάνεται το J . Μερικές πρώτες στάθμες φαίνονται στο Σχ. 4.1 για να φανεί η συμπεριφορά τους.



Σχ. 4.1 Οι πρώτες πέντε περιστροφικές στάθμες ενός διατομικού μορίου.

Από την Εξ. 4.9 βλέπουμε ότι οι στάθμες περιστροφικής ενέργειας εξαρτώνται αντιστρόφως ανάλογα από την ροπή αδράνειας I , δηλ. όσο μεγαλύτερη είναι η ροπή αδράνειας, τόσο πιο κοντά είναι οι ενεργειακές στάθμες. Ο συντελεστής του $J(J+1)$ στην έκφραση της ενεργειακής στάθμης, $\hbar^2/2I$, είναι ποσότητα που καθορίζει το διάστημα και ονομάζεται *περιστροφική σταθερά*, B . Η Εξ. 4.9 είναι σε μονάδες ενέργειας (joules) και έτσι αν το B εκφρασθεί σε αυτές τις μονάδες, ορίζεται από την

$$B/J = \hbar^2/2I \quad (4.10)$$

όπου I ισούται με μr^2 . Όμως, στην πράξη είναι πολύ πιο συνηθισμένο να χρησιμοποιούνται μονάδες συχνότητας (Hz) ή μονάδες κυματαριθμού (cm^{-1}), οπότε

$$\text{είτε } B/\text{Hz} = \hbar^2/2hI \quad (4.11)$$

$$\text{ή } B/\text{cm}^{-1} = \hbar^2/2hcI. \quad (4.12)$$

Στην περιστροφική φασματοσκοπία, είναι συνηθισμένο να μετρούμε την ενέργεια της μεταπτώσεως σαν συχνότητα. Επομένως, σε μονάδες συχνότητας οι στάθμες περιστροφικής ενέργειας δίνονται από την

$$E_{\text{rot}}/h = BJ(J+1) \quad \text{όπου } J = 0, 1, 2, \dots \quad (4.13)$$

4.3 Κυματοσυναρτήσεις περιστροφής, μορφή και συμμετρία

Έχουμε εισαγάγει τις περιστροφικές κυματοσυναρτήσεις Ψ_{JM} με την Εξ. 4.8. Αυτές οι συναρτήσεις αποτελούν ένα γνωστό σύνολο συναρτήσεων, τις *σφαιρικές αρμονικές*, οι οποίες είναι πιθανόν γνωστές στον αναγνώστη. Είναι συναρτήσεις των δύο περιστροφικών συντεταγμένων, θ και φ , και εξαρτώνται από τους δύο κβαντικούς αριθμούς, J και M . Ο κβαντικός αριθμός J της ολικής στροφορμής έχει εισαχθεί στην προηγούμενη παράγραφο. Η άλλη ποσότητα, M , είναι γνωστή ως ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός. Ορίζεται από την εξίσωση ιδιοτιμής

$$J_Z \Psi_{JM} = M_J \Psi_{JM} \quad (4.14)$$

και το M παίρνει όλες τις δυνατές (ακέραιες) τιμές μεταξύ $-J$ και $+J$, δηλ. συνολικά $(2J+1)$ διαφορετικές τιμές. Η Εξ. 4.14 δείχνει ότι το M_J μετράει την συνιστώσα της ολικής περιστροφικής στροφορμής κατά μήκος του άξονα Z του εργαστηρίου. Ο χώρος χωρίς πεδία είναι ισότροπος και η επιλογή αυτού του άξονα είναι απολύτως αυθαίρετη. Αν εφαρμοσθεί ένα εξωτερικό πεδίο στο μόριο, ο προσανατολισμός του πεδίου συνήθως αποτελεί μια φυσική επιλογή για το σύστημα αξόνων του εργαστηρίου. Οι Εξ. 4.8 και 4.14 δηλώνουν ότι το μέγεθος και ο προσανατολισμός μιας διανυσματικής ποσότητας όπως η περιστροφική στροφορμή είναι κβαντισμένοι σε μοριακή κλίμακα. Βλέπουμε από την Εξ. 4.13 ότι οι ιδιοτιμές περιστροφής εξαρτώνται από το J , αλλά είναι ανεξάρτητες από τον κβαντικό αριθμό M , απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου. Με άλλα λόγια, κάθε περιστροφική στάθμη J έχει εκφυλισμό $(2J+1)$. Αυτή η ιδιότητα είναι σημαντική όταν εξετάζουμε τον πληθυσμό μιας στάθμης σε συγκεκριμένη θερμοκρασία ή μεταπτώσεις μεταξύ αυτών των σταθμών.

Οι αναλυτικές μορφές των κυματοσυναρτήσεων για τις τρεις πρώτες στάθμες δίνονται στον Πίν. 4.1. Για να τις εκτιμήσει ο αναγνώστης αρκεί να αντιληφθεί ότι είναι ακριβώς οι ίδιες με το γωνιακό μέρος των κυματοσυναρτήσεων του ατόμου του Η. Έτσι, η κυματοσυνάρτηση για την χαμηλότερη στάθμη, $J = 0$, είναι απλώς το τροχιακό s , οι τρεις κυματοσυναρτήσεις για $J = 1$ με $M = 1, 0$ και -1 είναι τα τρία τροχιακά p , κ.ο.κ. Για τις χαμηλότερες στάθμες τουλάχιστον υπάρχει ήδη για καλή ποιοτική εικόνα για κάθε κυματοσυνάρτηση.

Πίνακας 4.1 Περιστροφικές κυματοσυναρτήσεις^α

$J = 0$	$\Psi_{JM} = Y_{0,0} = \sqrt{1/4\pi}$
$J = 1$	$\Psi_{JM} = Y_{1,0} = \sqrt{3/4\pi} \cos \theta$
	$\Psi_{JM} = Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{3/8\pi} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
$J = 2$	$\Psi_{JM} = Y_{2,0} = \sqrt{5/16\pi} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	$\Psi_{JM} = Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{15/8\pi} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$
	$\Psi_{JM} = Y_{2,\pm 2} = \sqrt{15/32\pi} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$
^α Κανονικοποίηση: $\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \Psi_{JM}^* \Psi_{JM} \sin \theta d\theta d\varphi = 1$	

Για να ορίσουμε τους κανόνες επιλογής των μεταπτώσεων μεταξύ περιστροφικών καταστάσεων πρέπει να εκτιμήσουμε τις ιδιότητες συμμετρίας των κυματοσυναρτήσεων. Υπάρχουν δύο χρήσιμες πράξεις συμμετρίας, (i) περιστροφή κατά απειροελάχιστη γωνία γύρω από άξονα που περνά από το κέντρο μάζας του μορίου και (ii) αναστροφή στην αρχή των αξόνων του εργαστηρίου. Αυτές οι πράξεις αντανakλούν την ισότροπη φύση του τρισδιάστατου χώρου. Από την σκοπιά των μετρήσεων που μπορούμε να κάνουμε, ένα κβαντικό σύστημα δεν επηρεάζεται από την μεταβολή του προσανατολισμού ή γυρίζοντας τα μέσα έξω. Αν και έχουμε εισαγάγει τον κβαντικό αριθμό περιστροφής J για να ορίσουμε τις ενεργειακές στάθμες στην Εξ. 4.9, είναι στην πραγματικότητα σύμβολο συμμετρίας (μαζί με το M) και δίνει ιδιότητες μετασχηματισμού της κυματοσυναρτήσεως κατά την εκτέλεση πράξεων στην ομάδα περιστροφής.

Έχουμε συναντήσει ήδη τον τελεστή αναστροφής E^* στην Παρ. 3.4. Η επίδρασή του στις περιστροφικές κυματοσυναρτήσεις της Εξ. 4.8 είναι

$$E^* \Psi_{JM} = (-1)^J \Psi_{JM}. \tag{4.15}$$

Επομένως κάθε περιστροφική κατάσταση έχει ένα σύμβολο συμμετρίας για μοτιμία, + για άρτια J και - για περιττά J . Αυτά φαίνονται στο Σχ. 4.1.

4.4 Κανόνες επιλογής και το περιστροφικό φάσμα

Οι κανόνες επιλογής που διέπουν τις μεταπτώσεις μεταξύ περιστροφικών σταθμών ενός μορίου σε συγκεκριμένη δονητική στάθμη ορισμένης ηλεκτρονιακής καταστάσεως έχουν συζητηθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο, Παρ. 3.4. Για μεταπτώσεις ηλεκτρικού διπόλου διατομικού μορίου, οι κανόνες είναι:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \tag{4.16a}$$

$$\Delta L = 0 \quad (4.16\beta)$$

$$\text{ομοτιμία } + \leftrightarrow -. \quad (4.16\gamma)$$

Ο κβαντικός αριθμός L είναι συνιστώσα και του L , της τροχιακής στροφορμής, και του J κατά μήκος του διαπυρηνικού άξονα. Το μόριο πρέπει να διαθέτει μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή, με άλλα λόγια, πρέπει να είναι ετεροπυρηνικό.

Μόνο ο κανόνας επιλογής $\Delta J = +1$ έχει νόημα για το περιστροφικό φάσμα ενός διατομικού μορίου με κλειστή στοιβάδα, δηλ. σε κατάσταση $^1\Sigma^+$. ο κανόνας επιλογής ομοτιμίας απορροφάται από αυτόν. Εφαρμόζοντας αυτόν τον κανόνα επιλογής στο διάγραμμα ενεργειακών σταθμών στην Εξ. 4.13, οι επιτρεπτές μεταπτώσεις συμβαίνουν σε συχνότητες ν όπου

$$h\nu = B[(J+1)(J+2) - J(J+1)] = 2B(J+1). \quad (4.17)$$

Με άλλα λόγια, το φάσμα αποτελείται από ένα σύνολο ισαπεχουσών γραμμών αρχίζοντας από την συχνότητα $2B/h$ που απέχουν $2B/h$. Χαρακτηριστικές τιμές για το B διατομικών μορίων δίνονται στον Πίν. 4.2. Από αυτόν φαίνεται ότι οι περιστροφικές μεταπτώσεις παρατηρούνται σε ένα διάστημα από 10 GHz (περιοχή μικροκυμάτων) μέχρι 100 GHz (περιοχή κυμάτων κάτω από το 1 mm) και ακόμη μέχρι 1 THz (το άπω υπέρυθρο) ανάλογα με το εξεταζόμενο μόριο. Γι' αυτό δεν είναι αυστηρά σωστό ότι η περιστροφική φασματοσκοπία είναι φασματοσκοπία μικροκυμάτων.

Πίνακας 4.2 Περιστροφικές σταθερές για μερικά χαρακτηριστικά διατομικά μόρια

μόριο	B_0/cm^{-1}	B_0/GHz
H ₂ ^a	59.3219	1778.43
HD	44.662	1338.93
HF	20.5567	616.274
HCl	10.4398	312.978
CO	1.92253	57.6360
N ₂ ^a	1.98958	59.6461
CS	0.817085	24.4956
CuCl	0.177741	5.23855

^a Ομοπυρηνικό μόριο, έχει μηδενική διπολική ροπή και επομένως δεν έχει περιστροφικό φάσμα

Όπως είδαμε στην Παρ. 3.4, η ένταση μιας γραμμής απορρόφησης είναι ανάλογη του γινομένου $\nu(N'' - N')$ $\langle \Psi' | \mu_z | \Psi'' \rangle^2$. Για δείγμα αερίου σε θερμοκρασία T , ο παράγοντας διαφοράς πληθυσμού γίνεται

$$(N'' - N') = N''(1 - e^{-h\nu/kT}). \quad (4.18)$$

Εφόσον $h\nu \ll kT$ στην περιοχή που καλύπτει η περιστροφική φασματοσκοπία, ο πληθυσμός της πάνω καταστάσεως M που εμπλέκεται στην μετάπτωση δεν είναι αμελητέος σε σχέση με της κάτω καταστάσεως και η ένταση της απορρόφησης είναι μέτρο της διαφοράς πληθυσμών μεταξύ των δύο καταστάσεων M . Αναπτύσσοντας τον εκθετικό όρο σε δυναμοσειρά βλέπουμε ότι αυτή η διαφορά πληθυσμών αυξάνεται γραμμικά με την συχνότητα μεταπτώσεως

$$(N'' - N') = N''(1 - 1 + h\nu/kT - \dots). \quad (4.19)$$

Σε αυτή την έκφραση, το N'' είναι ο πληθυσμός κάθε επιμέρους καταστάσεως M της κάτω στάθμης της μεταπτώσεως. Αν εκφρασθεί συναρτήσει του πληθυσμού της καταστάσεως με $J = 0$, γίνεται

$$N'' = N_0 e^{-BJ(J+1)/kT} \quad (4.20)$$

Στρέφουμε τώρα την προσοχή μας στον παράγοντα της ροπής μεταπτώσεως. Για μια μετάπτωση $J + 1 \leftarrow J$, θέλουμε για το στοιχείο του πίνακα συνημιτόνων διευθύνσεως

$$\iiint \Psi_{J',M'}^* \lambda_{ZZ} \Psi_{J'',M''} \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{M',M''} \left[\frac{\{(J+1)^2 - M^2\}}{\{(2J+1)(2J+3)\}} \right]^{1/2} \quad (4.21)$$

Έτσι, η ένταση της μεταπτώσεως μεταξύ καταστάσεων $M \leftarrow M$ είναι ανάλογη του $\mu_e^2 \left\{ \frac{(J+1)^2 - M^2}{\{(2J+1)(2J+3)\}} \right\}$, όπου μ_e είναι η μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή. Απουσία εξωτερικών πεδίων, όλες οι επιμέρους μεταπτώσεις που χαρακτηρίζονται από διαφορετικές τιμές του M συμβαίνουν στην ίδια συχνότητα. Η ολική ένταση απορροφήσεως δίνεται επομένως από το άθροισμα όλων των δυνατών τιμών του M ($M = -J$ μέχρι $+J$). Χρησιμοποιώντας τις

$$\sum_M 1 = 2J + 1 \quad (4.22\alpha)$$

$$\sum_M M^2 = \frac{1}{3} J(J+1)(2J+1) \quad (4.22\beta)$$

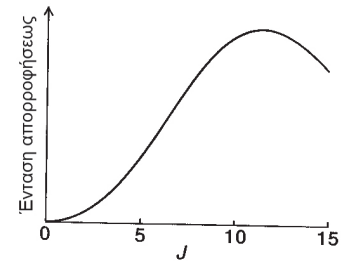
παίρνουμε το τελικό αποτέλεσμα

$$\text{σχετ. ένταση} \propto \nu \left(\frac{h\nu}{kT} \right) N_0 e^{-BJ(J+1)/kT} \frac{1}{3} (J+1) \mu_e^2 \quad (4.23)$$

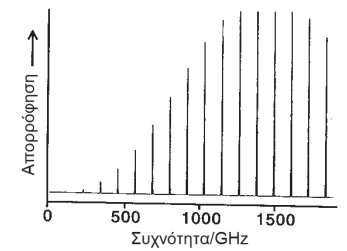
Αφού, σύμφωνα με την Εξ. 4.17, η συχνότητα μεταπτώσεως ν είναι ανάλογη του $(J+1)$, η εξάρτηση από το J είναι $(J+1)^3 e^{-BJ(J+1)/kT}$. Αυτή η συνάρτηση έχει σχεδιασθεί συναρτήσει του J στο Σχ. 4.2. Καθώς αυξάνεται η συχνότητα, οι γραμμές γίνονται εντονότερες μέχρι ένα μέγιστο πέρα από το οποίο μειώνονται καθώς ο εκθετικός παράγοντας Boltzmann αρχίζει να επικρατεί. Μερικές φορές διατυπώνεται ο ισχυρισμός ότι η ένταση ακολουθεί τον πληθυσμό του χαμηλότερου J της μεταπτώσεως,

$$\text{πληθυσμός} = (2J+1) e^{-BJ(J+1)/kT} \quad (4.24)$$

Αυτό ασφαλώς δεν είναι ορθό. Η σωστή έκφραση έχει ως αποτέλεσμα να επιτρέπει στο περιστροφικό φάσμα να φτάνει μέχρι υψηλότερες τιμές J απ' ό,τι προκύπτει από την απλή προσέγγιση του πληθυσμού. Μια προσομοίωση του περιστροφικού φάσματος του CO σε 300 K δίνεται στο Σχ. 4.3.



Σχ. 4.2 Διακύμανση της σχετικής εντάσεως απορροφήσεως περιστροφικών μεταπτώσεων σε ένα διατομικό μόριο συναρτήσει του J .



Σχ. 4.3 Το περιστροφικό φάσμα του CO σε θερμοκρασία δωματίου. Παρατηρήστε την ισχυρή εξάρτηση των εντάσεων από την συχνότητα (ή το J).

4.5 Φυγοκεντρική παραμόρφωση

Μετρίως προσεκτικές μετρήσεις του περιστροφικού φάσματος ενός διατομικού μορίου δείχνουν ότι οι γραμμές δεν είναι ακριβώς ισαπέχουσες σε αποστάσεις $2B/h$, αλλά πλησιάζουν ελαφρά καθώς αυξάνεται το J . Αυτό αποτελεί συνέπεια της φυγοκεντρικής παραμορφώσεως. Ο δεσμός μεταξύ των δύο πυρήνων δεν είναι απείρως σκληρός και, καθώς το μόριο περιστρέφεται ταχύτερα, οι μάζες

απομακρύνονται, αυξάνοντας την ροπή αδράνειας και μειώνοντας έτσι την περιστροφική σταθερά.

Αυτό το φαινόμενο μπορεί να περιγραφεί με μια απλή, κλασική θεώρηση. Ας θεωρήσουμε ότι, καθώς το μόριο εκτείνεται, η δύναμη επαναφοράς περιγράφεται από τον νόμο του Hooke:

$$\mathbf{F} = -k (\mathbf{r} - \mathbf{r}_e) \quad (4.25)$$

όπου k είναι η σταθερά δυνάμεως. Αυτό ισοδυναμεί με το να πούμε ότι η κίνηση εκτάσεως είναι κίνηση ενός απλού αρμονικού ταλαντωτή. Η εικόνα μας του περιστρεφόμενου μορίου έχει δύο μάζες στις άκρες ενός σκληρού ελατηρίου που περιστρέφεται στον χώρο (αντί να είναι στα άκρα μιας άκαμπτης ράβδου). Αν μετά αναφέρουμε την κίνηση ως προς το κέντρο μάζας, όπως στην Παρ. 4.2, πάλι ανάγουμε το πρόβλημα σε πρόβλημα ενός σώματος, δηλ. στην περιστροφή μιας μοναδικής μάζας μ περί σταθερό σημείο η οποία περιορίζεται από ελατήριο με σταθερά δυνάμεως k . Καθώς περιστρέφεται αυτό το σύστημα με γωνιακή ταχύτητα ω , ο δεσμός (ή το ελατήριο) εκτείνεται μέχρι μήκος r ώσπου η δύναμη επαναφοράς είναι αρκετά δυνατή να προσφέρει την απαιτούμενη επιτάχυνση προς την αρχή των αξόνων ώστε να διατηρηθεί σταθερή η τροχιά. Με άλλα λόγια, η έκταση του δεσμού προσφέρει την κεντρομόλο δύναμη:

$$k (\mathbf{r} - \mathbf{r}_e) = \mu r \omega^2. \quad (4.26)$$

Επιλύοντας την εξίσωση ως προς το στιγμιαίο μήκος δεσμού r , παίρνουμε

$$r = r_e / [1 - \mu \omega^2 / k] \quad (4.27)$$

έτσι ώστε όσο πιο γρήγορα περιστρέφεται το μόριο, τόσο μακρότερος να γίνεται το μήκος δεσμού (όπως αναμένουμε).

Η έκταση του δεσμού προκαλεί δύο συνεισφορές στην ενέργεια περιστροφής, μια ως κινητική ενέργεια και μια ως δυναμική ενέργεια. Για να υπολογίσουμε την κινητική συνεισφορά, γράφουμε

$$\begin{aligned} 1/I &= 1/\mu r^2 = (1 - \mu \omega^2 / k)^2 / \mu r_e^2 \\ &= 1/\mu r_e^2 - 2\mu P^2 / (I^3 k) \end{aligned} \quad (4.28)$$

όπου P είναι η στροφορμή λόγω περιστροφής. Επομένως η κινητική ενέργεια είναι

$$\frac{1}{2} P^2 / I = \frac{1}{2} P^2 / I_e - \mu P^4 / I_e^3 k \quad (4.29)$$

όπου έχουμε αγνοήσει την διάκριση μεταξύ I και I_e . Ο πρώτος όρος στο δεξί μέλος είναι η κινητική ενέργεια του άκαμπτου περιστροφέα· ο δεύτερος όρος είναι η συνεισφορά για την διόρθωση της φυγοκεντρικής παραμορφώσεως.

Η συνεισφορά δυναμικής ενέργειας δίνεται από την

$$V_{cd} = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 = \frac{1}{2} k (\mu r \omega^2 / k)^2, \quad (4.30)$$

από την Εξ. 4.26. Αντικαθιστώντας το ω με P/I , παίρνουμε

$$V_{cd} = \frac{1}{2} \mu P^4 / I_e^3 k. \quad (4.31)$$

Η συνολική διόρθωση για την φυγοκεντρική παραμόρφωση είναι το άθροισμα των συνεισφορών στις Εξ. 4.29 και 4.31

$$E_{cd} = -\frac{1}{2} \mu P^4 / I_e^3 k. \quad (4.32)$$

$$= -\frac{1}{2} \left[\hbar^4 / I_e^3 (k/\mu) \right] J^2 (J+1)^2 \quad (4.33)$$

κάνοντας τον μετασχηματισμό σε κβαντομηχανική μορφή. Λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση της φυγοκεντρικής παραμορφώσεως, η περιστροφική κινητική ενέργεια ενός διατομικού μορίου μπορεί να γραφεί ως

$$E_{\text{rot}} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (4.34)$$

όπου το D είναι γνωστό ως σταθερά φυγοκεντρικής παραμορφώσεως και ισούται με

$$D = \frac{1}{2} \hbar^4 / I_e^3 (k/\mu) \quad (4.35)$$

σε μονάδες ενέργειας. Θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο ότι η αρμονική συχνότητα δονήσεως σε ένα διατομικό μόριο συνδέεται με την σταθερά δυνάμεως k του δεσμού με την

$$\nu_{\text{harm}} / \text{Hz} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{(k/\mu)}. \quad (4.36)$$

Η αντικατάσταση αυτού του αποτελέσματος στην Εξ. 3.35 δίνει την

$$D/\text{Hz} = 4B^3/\nu_{\text{harm}}^2. \quad (4.37)$$

Το ίδιο αποτέλεσμα προκύπτει από απλό κβαντομηχανικό υπολογισμό χρησιμοποιώντας θεωρία διαταράξεως δευτέρας τάξεως, όπως θα δούμε στο Κεφ. 5. Δοθέντος ότι ο λόγος B/ν_{harm} είναι της τάξεως μεγέθους του 10^{-3} , η διόρθωση της φυγοκεντρικής παραμόρφωσης είναι πολύ μικρό μέρος της περιστροφικής κινητικής ενέργειας για όλες τις λογικές τιμές του J . Η Εξ. 4.37 δείχνει ότι η τιμή της παραμέτρου φυγοκεντρικής παραμορφώσεως D μπορεί να υπολογισθεί αξιόπιστα αν γνωρίζουμε τα B και ν_{harm} . Αντιστρόφως, μέτρηση του D σε περιστροφικό φάσμα παρέχει μια εκτίμηση της αρμονικής δονητικής συχνότητας.

Ενσωματώνοντας τις επιδράσεις της φυγοκεντρικής παραμορφώσεως, η συχνότητα της μεταπτώσεως $J+1 \leftarrow J$ στο περιστροφικό φάσμα υπολογίζεται από την

$$\nu = 2B(J+1) - 4D(J+1)^2. \quad (4.38)$$

Οι τιμές των B και D μπορούν να προσδιορισθούν εύκολα στην πράξη διαιρώντας την Εξ. 4.38 με $(J+1)$:

$$\nu/(J+1) = 2B - 4D(J+1). \quad (4.39)$$

Έτσι το διάγραμμα του $\nu/(J+1)$ συναρτήσει του $(J+1)^2$ δίνει μια ευθεία γραμμή με τεταγμένη επί την αρχή $2B$ και κλίση $-4D$.

4.6 Προσδιορισμός μήκους δεσμών· δονητικός μέσος όρος

Η περιστροφική φασματοσκοπία παρέχει πολύ ακριβείς μετρήσεις για τις γωνίες και τα μήκη των δεσμών που συνιστούν την μοριακή γεωμετρία. (Μόνο το μήκος δεσμού έχει νόημα για ένα διατομικό μόριο, φυσικά.) Πιο αναλυτικά, το περιστροφικό φάσμα αποδίδει την τιμή του B , την περιστροφική σταθερά, η οποία μπορεί να συνδεθεί με την ροπή αδράνειας με την Εξ. 4.11, για παράδειγμα. Οι αδρανειακές ιδιότητες συνδέονται μετά με την μοριακή γεωμετρία. Έτσι, στο περιστροφικό φάσμα ενός διατομικού μορίου, δεν μετρούμε το r , διαφυρνητική απόσταση, άμεσα· αντιθέτως, προσδιορίζουμε την τιμή για το r^{-2} .

Προκειμένου να ερμηνεύσουμε το μετρημένο μήκος δεσμού σωστά, πρέπει να καταλάβουμε πώς προσδιορίζεται με λίγο περισσότερες λεπτομέρειες. Είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο ότι, καθώς το μόριο περιστρέφεται στον χώρο, το μήκος δεσμού κυμαίνεται σχετικά γρήγορα λόγω της δονητικής κίνησης. Αυτό που μετρείται στο περιστροφικό φάσμα επομένως είναι η μέση τιμή της ροπής αδράνειας υπολογισμένη κατά την δονητική κίνηση, $\langle \Psi_v | (\mu r^2)^{-1} | \Psi_v \rangle$.

Η επίδραση του δονητικού μέσου όρου εξαρτάται από την μορφή της κυματοσυναρτήσεως και συγκεκριμένα από την τιμή του κβαντικού αριθμού δόνησεως v . Γι' αυτό η περιστροφική σταθερά εμφανίζει μια ελαφρά δονητική εξάρτηση που μπορεί να περιγραφεί από την έκφραση

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (4.40)$$

Ο δονητικός συντελεστής α_e έχει δύο διακριτές συνεισφορές, οι οποίες ονομάζονται αρμονική και αναρμονική· θα το εξετάσουμε πιο αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο. Η παράμετρος είναι συνήθως μερικές εκατοστιαίες μονάδες του B_v σε μέγεθος και έχει θετικό πρόσημο για δονήσεις εκτάσεως (όπως σε ένα διατομικό μόριο)· με άλλα λόγια, το B_v μειώνεται ελαφρά καθώς αυξάνεται το v . Γνωρίζουμε από την Εξ. 4.10 ότι το B_e είναι ανάλογο του μ^{-1} , το α_e από την άλλη είναι ανάλογο του $\mu^{-3/2}$.

Το απλούστερο πείραμα το οποίο μπορεί να πραγματοποιηθεί είναι η μέτρηση του B_0 (και του D_0) για ένα διατομικό μόριο στην στάθμη μηδενός. Η τιμή για το μήκος δεσμού που προκύπτει από το B_0 χαρακτηρίζεται ως r_0 , θεωρούμενο ως μέσος όρος για την κυματοσυνάρτηση με $v = 0$. Αν απαιτείται πιο ακριβές (και πιο χρήσιμο) μήκος δεσμού, πρέπει να καταγραφεί το περιστροφικό φάσμα σε διάφορες δονητικές στάθμες $v = 0, 1, 2, \dots$. Οι τιμές του B_v που προσδιορίζονται έτσι επιτρέπουν ακριβή προεκβολή για την τιμή του B_e από την Εξ. 4.40. Αυτό είναι γνωστό ως μήκος δεσμού ισορροπίας και παρέχει την τιμή για το r_e , το μήκος δεσμού στην ισορροπία (δηλ. την απόσταση μεταξύ των δύο πυρήνων στο ελάχιστο της καμπύλης δονητικού δυναμικού, βλ. Παρ. 5.1). Προσεκτικές μετρήσεις επιτρέπουν την μέτρηση αυτού του μήκος δεσμού με μεγάλη ακρίβεια, της τάξεως 1 μέρους στα 10^8 . Σε αυτό το επίπεδο, μπορεί κανείς να δει ενδείξεις της κατάρρευσης του διαχωρισμού Born-Oppenheimer.

4.7 Το φαινόμενο Stark: μόρια σε ηλεκτρικά πεδία

Όταν καταγράφεται το φάσμα ενός μορίου παρουσία ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, οι γραμμές διασχίζονται σε ένα πλήθος συνιστωσών, των οποίων ο ακριβής αριθμός εξαρτάται από τις τιμές του J που εμπλέκονται. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται φαινόμενο Stark, από το όνομα του Γερμανού φυσικού που το ανακάλυψε το 1913 στο άτομο του υδρογόνου.

Προκειμένου να καταλάβουμε αυτή την συμπεριφορά, χρειάζεται πρώτα να δούμε πώς επηρεάζει ένα ηλεκτρικό πεδίο τις ενεργειακές στάθμες ενός διατομικού μορίου. Από την κλασική σκοπιά, γνωρίζουμε ότι παρουσία ηλεκτρικού πεδίου \mathbf{E} η ενέργεια ενός μορίου αλλάζει με τον προσανατολισμό, αυστηρά με τον προσανατολισμό της διπολικής του ροπής, $\boldsymbol{\mu}$:

$$W_{\text{Stark}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}. \quad (4.41)$$

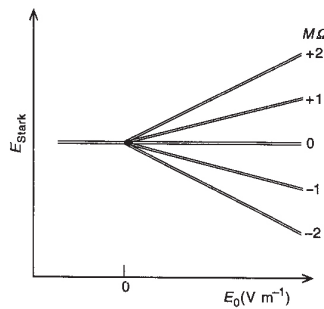
Το αρνητικό πρόσημο δηλώνει το γεγονός ότι η ενέργεια είναι ελάχιστη όταν η διπολική ροπή και το ηλεκτρικό πεδίο είναι παράλληλα και μέγιστη όταν είναι αντιπαράλληλα. Παρατηρούμε ότι η αλληλεπίδραση είναι ακριβώς ίδια με αυτήν που αποτελεί την βάση για τις μεταπτώσεις ηλεκτρικού διπόλου και δίνεται από την Εξ. 3.2. Διαφέρει μόνο στην ακριβή μορφή του πεδίου. Για το φαινόμενο Stark εφαρμόζουμε ένα στατικό, χρονικά ανεξάρτητο πεδίο, ενώ για να προκαλέσουμε μεταπτώσεις εφαρμόζουμε ένα πεδίο που ταλαντώνεται σε συχνότητα κατάλληλη για την μετάπτωση. Παρά την διαφορά αυτή, η κβαντομηχανική αντιμετώπιση του φαινομένου είναι ταυτόσημη με αυτή που δίνεται στο Κεφ. 3.

Ας υποθέσουμε ότι εφαρμόζουμε ένα ομοιογενές ηλεκτρικό πεδίο μέτρου E_0 κατά μήκος του άξονα Z του εργαστηρίου. Μετατρέπουμε την γενική κλασική έκφραση της Εξ. 4.41 σε κβαντομηχανικό τελεστή και μετά μεταφέρουμε τον τελεστή του ηλεκτρικού διπόλου έτσι ώστε να δρα στο σύστημα αξόνων του μορίου

$$H_{\text{Stark}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} = -E_0 \sum_a \lambda_{Za}(\theta, \phi, \chi) \mu_a \quad (4.42)$$

όπου, όπως πριν, $\lambda_{Za}(\theta, \phi, \chi)$ είναι το συνημίτονο διευθύνσεως μεταξύ του άξονα Z του εργαστηρίου και του άξονα του μορίου a ($= x, y, z$). Είναι συνάρτηση των τριών γωνιών Euler (δηλ. των περιστροφικών συντεταγμένων). Εφαρμόζοντας τον διαχωρισμό Born-Oppenheimer, μπορούμε να παραγοντοποιήσουμε την αναμενόμενη τιμή του H_{Stark} σε δονητρονιακό τμήμα και περιστροφικό τμήμα. Για ένα διατομικό μόριο με κυλινδρική συμμετρία, το δονητρονιακό μέρος $\langle \Psi_{\text{vib}} \Psi_{\text{el}} | \mu_a | \Psi_{\text{el}} \Psi_{\text{vib}} \rangle$ είναι μηδέν για $a = x$ ή y : η μόνη μη μηδενική συνιστώσα του $\boldsymbol{\mu}$ κείται κατά μήκος του διαπυρηνικού άξονα ή άξονα z . Για $a = z$, ο τελεστής συνημιτόνου διευθύνσεως συνδέει περιστροφικές στάθμες με $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta l = 0$ και $\Delta M = 0, \pm 1$. Επιπλέον, τα σύμβολα ομοτιμίας των δύο συνολικών καταστάσεων πρέπει να είναι αντίθετα, $+ \leftrightarrow -$.

Βλέπουμε από τους κανόνες επιλογής ότι οι περιστροφικές κυματοσυναρτήσεις Ψ_{JM} δεν είναι ιδιοσυναρτήσεις του H_{Stark} εφόσον καταστάσεις που διαφέρουν στο J κατά 1 και αντίθετης ομοτιμίας αναμιγνύονται μαζί από την αλληλεπίδραση. Όταν το πεδίο είναι μεγάλο, η ανάμιξη καθίσταται τόσο έντονη ώστε δεν είναι δυνατό να αντιστοιχισθούν συγκεκριμένες τιμές του J ή του συμβόλου ομοτιμίας σε συγκεκριμένη ιδιοκατάσταση. Οι κβαντικοί αριθμοί J και ομοτιμίας δεν είναι πλέον καλοί κβαντικοί αριθμοί. Ο φυσικός λόγος είναι ο εξής: Η παρουσία του ηλεκτρικού πεδίου καταστρέφει την ισοτροπία του ελεύθερου χώρου

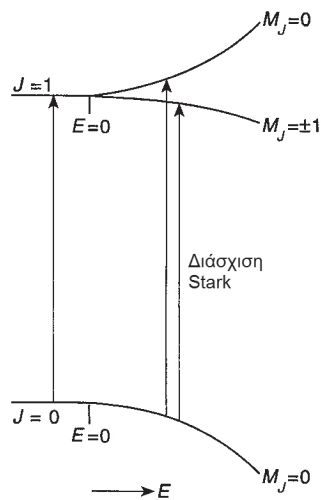


Σχ. 4.4 Η διάσχιση των συνιστωσών του M για την στάθμη $J = 2$ ενός μορίου σε κατάσταση $^1\Pi$. Η ενέργεια εξαρτάται γραμμικά από το ηλεκτρικό πεδίο εξαιτίας του διπλού εκφυλισμού (σε μηδενικό πεδίο) λόγω του διπλασιασμού Λ .

και η περιστροφική στροφορμή δεν διατηρείται πλέον. Το ηλεκτρικό πεδίο επιβάλλει την δική του, χαμηλότερη (κυλινδρική) συμμετρία στον χώρο. Το αποτέλεσμα είναι ότι ο κβαντικός αριθμός M , η συνιστώσα του J κατά μήκος της διεύθυνσεως του ηλεκτρικού πεδίου, παραμένει καλός κβαντικός αριθμός. Το φυσικό αποτέλεσμα της εφαρμογής του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου είναι να κάνει τα μόρια να κινούνται με ασύμμετρο τρόπο γύρω από την διεύθυνση του πεδίου αντί να έχουν το δικό τους διάνυσμα περιστροφικής στροφορμής με σταθερή διεύθυνση στον χώρο.

Στην πράξη, υπάρχουν δύο ειδών φαινόμενα Stark, το *πρώτης τάξεως* και το *δευτέρας τάξεως*. Το φαινόμενο πρώτης τάξεως προϋποθέτει ότι η δονητική ή ηλεκτρονιακή ενέργεια εμφανίζουν εκφυλισμό. Μόνο η δεύτερη περίπτωση είναι δυνατή στα διατομικά μόρια και, ακόμη και τότε, είναι πολύ ασυνήθιστη. Το ένα γνωστό παράδειγμα είναι το μονοξειδίο του αζώτου, NO, το οποίο έχει μια $^2\Pi$ θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση· κάθε μια περιστροφική στάθμη είναι διπλά εκφυλισμένη, με τις δύο συνιστώσες να έχουν αντίθετη ομοτιμία. Τα στοιχεία του πίνακα με $\Delta J = 0$ της Χαμιλτονιανής Stark συνδέουν αυτές τις δύο συνιστώσες. Όταν εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο E_0 , οι ενεργειακές στάθμες διαχωρίζονται σύμφωνα με τον τύπο

$$E_{\text{Stark}} = \mu_z E_0 \Omega M / J (J + 1) \quad (4.43)$$



Σχ. 4.5 Το φαινόμενο Stark δευτέρας τάξεως στην πρώτη περιστροφική μετάπτωση σε ένα πολικό διατομικό μόριο.

όπου μ_z είναι η διπολική ροπή και Ω είναι η συνιστώσα της ολικής στροφορμής (περιστροφικής και ηλεκτρονιακής) κατά μήκος του διαπυρηνικού άξονα. Αυτός ο διαχωρισμός φαίνεται ως συνάρτηση του E_0 στο Σχ. 4.4. Σημειώστε ότι κάθε στάθμη παραμένει διπλά εκφυλισμένη παρουσία του πεδίου και δεν είναι δυνατό με πειραματική παρατήρηση να αποδώσουμε ένα πρόσημο στην τιμή του M για τις εμπλεκόμενες καταστάσεις. Η Εξ. 4.43 δείχνει ότι η διάσχιση συνιστωσών με διαφορετικά M της περιστροφικής στάθμης όπως και της φασματικής γραμμής εξαρτώνται γραμμικά από το ηλεκτρικό πεδίο και από το M . Εφόσον αυτό είναι πρώτης τάξεως επίδραση, είναι δυνατό να παραχθούν μεγάλες διασχίσεις με αρκετά μέτρια πεδία (μερικών εκατοντάδων V cm^{-1}).

Τα περισσότερα μόρια που μελετώνται με περιστροφική φασματοσκοπία εμφανίζουν φαινόμενα Stark δευτέρας τάξεως. Αυτά τα μόρια είναι σε ηλεκτρονιακές καταστάσεις κλειστής στοιβάδας και κάθε περιστροφική στάθμη έχει μόνο τον εκφυλισμό του $(2J + 1)$, που οφείλεται στις καταστάσεις διαφορετικού M · κάθε μια από αυτές τις καταστάσεις M είναι μη εκφυλισμένη και έχει την ίδια ομοτιμία (+ για άρτιο J , - για περιττό J). Άρα δεν υπάρχει επίδραση από τους όρους της Χαμιλτονιανής Stark με $\Delta J = 0$. Οι διασχίσεις που παρατηρούνται στην πράξη εμπλέκουν τα στοιχεία του πίνακα με $\Delta J = \pm 1$. Η στάθμη J αναμιγνύεται με στάθμες $J + 1$ και $J - 1$ λόγω του ηλεκτρικού πεδίου παράγοντας φαινόμενο Stark δευτέρας τάξεως· αυτό μπορεί να περιγραφεί για λογικά πεδία με θεωρία διαταράξεως δευτέρας τάξεως. Το αποτέλεσμα του υπολογισμού είναι μια διόρθωση στην ενέργεια ως εξής

$$W_{\text{Stark}}^{(2)} = \left[\mu_z^2 E_0^2 / \{2hBJ(J+1)\} \right] \left[\{J(J+1) - 3M^2\} / \{(2J-1)(2J+3)\} \right] \quad (4.44)$$

όπου B είναι σε μονάδες συχνότητας. Οι μετατοπίσεις των καταστάσεων M είναι πολύ μικρότερες από αυτές που προκαλούνται από το φαινόμενο πρώτης τάξεως. Οι μετατοπίσεις είναι ανάλογες προς τα τετράγωνα των κυριότερων εμπλεκόμενων μεγεθών, μ_z , E_0 και M . Όπως στο φαινόμενο πρώτης τάξεως, απομένει διπλός εκφυλισμός για τις καταστάσεις M που δεν αίρεται από το ηλεκτρικό πεδίο, δηλ. για το φαινόμενο δευτέρας τάξεως δεν μπορούμε να διακρίνουμε τις στάθμες

$+M$ και $-M$. Γι' αυτό δεν μπορούμε να προσδιορίσουμε το *πρόσημο* της διπολικής ροπής από μετρήσεις Stark, δηλ. την κατεύθυνση προς την οποία δείχνει το μ στο μόριο. Συνήθως είναι προφανές από απλές παρατηρήσεις ηλεκτρωνηκότητας, αλλά όχι πάντοτε. Η συμπεριφορά των σταθμών στο φαινόμενο Stark δευτέρας τάξεως φαίνεται στο Σχ. 4.5.

Εκμεταλλευόμαστε το φαινόμενο Stark στην μοριακή φασματοσκοπία για να μετρήσουμε διπολικές ροπές μορίων ή, ακριβέστερα το μέτρο τους για τους λόγους που εκτέθηκαν παραπάνω. Μετρήσεις που γίνονται σε περιστροφικά φάσματα δίνουν τις πιο ακριβείς και αξιόπιστες τιμές για αυτή την σημαντική ιδιότητα.

Το φαινόμενο Stark παρέχει επίσης ένα σημαντικό μέσο για την διαμόρφωση των συχνοτήτων των μοριακών μεταπτώσεων σε ένα πειραματικό φασματοφωτόμετρο. Αν το στατικό πεδίο που εφαρμόζεται στην Εξ. 4.41 αντικατασταθεί από ένα αργά ταλαντούμενο (αργά σε σχέση με το ταλαντούμενο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο), οι συχνότητες των διαφόρων συνιστωσών Stark θα μετακινηθούν πάνω και κάτω σε συχνότητα με συχνότητα διπλάσια από αυτήν της διαμορφώσεως. Είναι δυνατό στην πράξη να χρησιμοποιήσουμε την διαμόρφωση για να αυξήσουμε τον λόγο σήματος προς θόρυβο και κατά συνέπεια της διατάξεως.

5. ΔΟΝΗΤΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

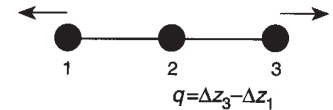
5.1 Εισαγωγή

Καθώς κινούμαστε προς τα πάνω στην κλίμακα των ενεργειών, η επόμενη ιεραρχία ενεργειακών σταθμών που συναντούμε μετά την περιστροφή συνδέεται με την δονητική κίνηση των μορίων. Η δονητική κίνηση είναι περιοδική, συγχρονισμένη μετατόπιση των πυρήνων (ακριβέστερα των ατόμων) σε ένα μόριο που αφήνει αναλλοίωτο το κέντρο μάζας στον χώρο του εργαστηρίου (θυμηθείτε ότι η κίνηση του μοριακού κέντρου μάζας χαρακτηρίζεται ως μεταφορά). Ο κατάλληλος γραμμικός συνδυασμός των μετατοπίσεων κάθε πυρήνα από την θέση ισορροπίας ονομάζεται *δονητική συντεταγμένη*, q και χρησιμοποιείται για να περιγράψει την συγκεκριμένη δονητική κίνηση. Για παράδειγμα, στο γραμμικό μόριο CO_2 , η συντεταγμένη q_1 της συμμετρικής εκτάσεως εμπλέκει την μετατόπιση των δύο ατόμων O καθώς πλησιάζουν (ή απομακρύνονται) το ένα από το άλλο. Δεν υπάρχει συνεισφορά από το άτομο του C στην δονητική συντεταγμένη διότι αυτό παραμένει ακίνητο στο κέντρο μάζας (Σχ. 5.1). Ένα τυχαίο πολυατομικό μόριο έχει πολλούς, διακριτούς τρόπους δόνησεως, αλλά, για την ειδική περίπτωση ενός διατομικού μορίου, υπάρχει μόνο ένας. Η κίνηση αυτής της περιπτώσεως είναι η έκταση του δεσμού μεταξύ των δύο ατόμων. Υπάρχουν πολλοί εναλλακτικοί ορισμοί της δονητικής συντεταγμένης για ένα διατομικό μόριο, αλλά ο απλούστερος είναι

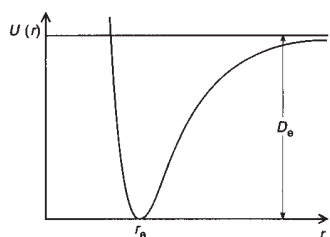
$$q = r - r_e \quad (5.1)$$

όπου r και r_e είναι το μήκος δεσμού, το στιγμιαίο και στην ισορροπία, αντίστοιχα.

Η ενέργεια που συνδέεται με την δονητική κίνηση μπορεί να εκφρασθεί συναρτήσει της δονητικής συντεταγμένης. Υπάρχουν δύο διακριτές συνεισφορές στην ενέργεια, το κινητικό κομμάτι που οφείλεται στην κίνηση των πυρήνων και το δυναμικό κομμάτι που προέρχεται από την συμπίεση ή την έκταση του δεσμού από την τιμή ισορροπίας του. Καθώς οι πυρήνες κινούνται μπρος-πίσω, η ενέρ-



Σχ. 5.1 Η δονητική συντεταγμένη q_1 η οποία περιγράφει την δόνηση συμμετρικής εκτάσεως του μορίου CO_2 . Παρατηρήστε ότι δεν υπάρχει συνεισφορά από την θέση του C σε αυτή την συντεταγμένη.

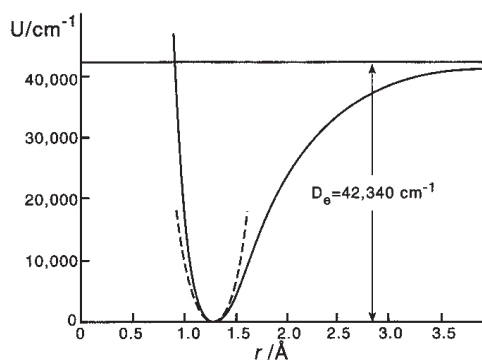


Σχ. 5.2 Η συνάρτηση δονητικής δυναμικής ενέργειας σχεδιασμένη συναρτήσει του μήκους δεσμού r .

για (η οποία είναι σταθερή για ένα απομονωμένο μόριο) μεταφέρεται μεταξύ κινητικής και δυναμικής. Όταν οι πυρήνες είναι στην απόσταση ισορροπίας, η ενέργεια είναι μόνο κινητική, ενώ, όταν οι πυρήνες είναι στάσιμοι στα σημεία αναστροφής της κινήσεως, η ενέργεια είναι εξ ολοκλήρου δυναμική. Από αυτό βλέπουμε ότι η δυναμική ενέργεια ποικίλει συναρτήσει της δονητικής συντεταγμένης q . Η συνήθης μορφή αυτής της συναρτήσεως για ένα διατομικό μόριο φαίνεται στο Σχ. 5.2: συχνά ονομάζεται *καμπύλη δυναμικής ενέργειας*.

Αξίζει να αφιερώσουμε χρόνο για να κατανοήσουμε την φυσική σημασία της καμπύλης δυναμικής ενέργειας πριν εξετάσουμε την λεπτομερή περιγραφή της δονητικής κινήσεως. Θυμόμαστε από το Κεφ. 2 ότι τα ηλεκτρόνια σε ένα μόριο κινούνται τόσο ταχύτερα από τους πυρήνες, ώστε, σε πρώτη προσέγγιση, να μπορούμε να λύσουμε τις εξισώσεις κινήσεως για τα ηλεκτρόνια με τους πυρήνες ακινητοποιημένους σε συγκεκριμένη απόσταση r . Το αποτέλεσμα ενός τέτοιου υπολογισμού μας δίνει την ενέργεια του άκαμπτου μορίου σε μια δεδομένη ηλεκτρονιακή κατάσταση. Αν επαναλάβουμε τον υπολογισμό με λίγο διαφορετική τιμή του r , θα πάρουμε διαφορετική ενέργεια. Επανάληψη της διαδικασίας για διαδοχικές τιμές της παραμέτρου r επιτρέπει την αποτύπωση της καμπύλης δυναμικής ενέργειας του Σχ. 5.2. Αυτή η καμπύλη επομένως μας λέει πώς μεταβάλλονται συναρτήσει του r η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων συν την ηλεκτροστατική ενέργεια των φορτισμένων σωματιδίων στο μόριο. Φυσικά, σε ένα πραγματικό μόριο, οι πυρήνες κινούνται επίσης (με δονήσεις), αλλά σε πολύ πιο μεγάλη κλίμακα χρόνων απ' ό,τι η περίοδος της ηλεκτρονιακής κινήσεως. Αυτή η κίνηση των πυρήνων πραγματοποιείται μέσα στα όρια της καμπύλης δυναμικής ενέργειας και μπορεί να περιγραφεί σε χωριστό κβαντομηχανικό υπολογισμό. Θα εξετάσουμε αυτόν τον υπολογισμό αργότερα στο κεφάλαιο.

Η μορφή της καμπύλης δυναμικής ενέργειας που δίνεται στο Σχ. 5.2 δείχνει ότι σε μικρές διαπυρηνικές αποστάσεις η μοριακή ενέργεια αυξάνεται ταχέως διότι τα φορτισμένα σωματίδια του μορίου υπόκεινται σε ισχυρές απωστικές δυνάμεις όταν είναι πολύ κοντά μεταξύ τους. Στο αντίθετο άκρο, αν ένας δεσμός εκταθεί αρκετά, θα σπάσει. Στο όριο των μεγάλων τιμών του r , η δυναμική ενέργεια καθίσταται σταθερή, όντας απλώς το άθροισμα των ενεργειών δύο ανεξάρτητων ατόμων. Αυτή είναι η διεργασία της διασπάσεως και η διαφορά ενέργειας μεταξύ του ορίου διασπάσεως και του ελαχίστου της καμπύλης ονομάζεται *ενέργεια διασπάσεως*, D_0 . Αν και η ακριβής μαθηματική έκφραση για την καμπύλη δυναμικής ενέργειας ενός τυχαίου διατομικού μορίου δεν είναι γνωστή, μια απλή και βολική καμπύλη που αναπαράγει την ποιοτική μορφή της καμπύλης του Σχ. 5.2 προτάθηκε από τον P. M. Morse, δηλ.:



Σχ. 5.3 Η συνάρτηση δυναμικής ενέργειας Morse για το διατομικό μόριο HCl. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει την παραβολή που ταιριάζει με την καμπύλη στο ελάχιστο και ορίζει τις αρμονικές ιδιότητες.

$$U(q) = D_e [1 - e^{-\beta q}]^2 \quad (5.2)$$

όπου D_e είναι η ενέργεια διασπάσεως, q είναι η παραμόρφωση του δεσμού από την τιμή στην ισορροπία και β είναι μια σταθερά για κάθε μόριο (ορίζει την στενότητα της καμπυλότητας του δυναμικού φρέατος στον πυθμένα του). Για οποιοδήποτε μόριο, η καμπύλη δυναμικής ενέργειας Morse θα είναι μόνο σε ποιοτική συμφωνία με την αληθινή. Παρόλα αυτά, προσφέρει μια χρήσιμη περιγραφή της γενικής κατανομής των σταθμών δυναμικής ενέργειας και των ιδιοτήτων των δονητικών καταστάσεων.

Η δονητική κίνηση ενός τυπικού διατομικού μορίου προκαλεί μόνο μικρές μετατοπίσεις του δεσμού από το μήκος ισορροπίας. Στην δονητική φασματοσκοπία επομένως θα ενδιαφερθούμε ιδιαίτερα για την μορφή της καμπύλης δυναμικής ενέργειας κοντά στο ελάχιστο (μικρές τιμές q). Αυτό δηλώνει ότι μια κατάλληλη έκφραση για την δυναμική ενέργεια μπορεί να ληφθεί από ανάπτυξη σε σειρά Maclaurin γύρω από το $q = 0$:

$$U(q) = U_0 + \left(\frac{dU}{dq}\right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dq^2}\right)_0 q^2 + \dots \quad (5.3)$$

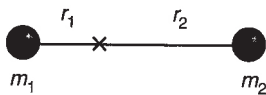
Μπορούμε να επιλέξουμε $U = 0$ στο $r = r_e$ έτσι ώστε ο πρώτος όρος στο δεξί μέλος να μηδενισθεί. Επιπλέον, σε $q = 0$, η δυναμική ενέργεια είναι ελάχιστη και επομένως ο δεύτερος όρος πρέπει να είναι επίσης μηδέν. Επομένως ο πρώτος όρος στην σειρά είναι ο δευτεροβάθμιος

$$U(q) \approx \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dq^2}\right)_0 q^2. \quad (5.4)$$

Αναμένουμε ότι η προσέγγιση, όπου κρατήσαμε μόνο τον πρώτο όρο, είναι ισχυρή για τιμές r κοντά στην θέση ισορροπίας. Η μορφή της καμπύλης του δυναμικού στην Εξ. 5.4 αντιστοιχεί στην υπόθεση ότι η δύναμη επαναφοράς που παράγεται καθώς εκτείνεται ο μοριακός δεσμός ακολουθεί τον νόμο του Hooke. Για ένα πραγματικό ελατήριο του νόμου του Hooke, η d^2U/dq^2 είναι ίση με την σταθερά δυνάμεως k για όλες τις τιμές του q και η U είναι παραβολή. Για τον χημικό δεσμό, η καμπύλη δυναμικής ενέργειας προσεγγίζει την παραβολή μόνο στο ελάχιστο. Αυτό γίνεται σαφές από το Σχ. 5.3 το οποίο δείχνει την συνάρτηση Morse η οποία αντιστοιχεί στις τιμές για r_e και D_e του HCl και την παραβολή που ταιριάζει στην καμπύλη κοντά στο ελάχιστο. Όταν η καμπύλη δυναμικής ενέργειας μπορεί να προσεγγισθεί από μια παραβολή, η δονητική κίνηση είναι ενός αρμονικού ταλαντωτή. Θα εξετάσουμε την κβαντομηχανική λύση του αρμονικού ταλαντωτή λεπτομερέστερα στις επόμενες παραγράφους.

5.2 Ο απλός αρμονικός ταλαντωτής: αναγωγή σε μορφή ενός σώματος

Θα περιγράψουμε πρώτα την κλασική δονητική κίνηση ενός διατομικού μορίου με λεπτομέρεια για να κάνουμε την πιο πρόσφορη επιλογή συντεταγμένων. Το πρόβλημα των δύο σωμάτων περιγράφεται στο Σχ. 5.4. Τα δύο άτομα θεωρούνται σημειακές μάζες m_1 και m_2 που βρίσκονται κάθε στιγμή σε αποστάσεις r_1 και r_2 από το κέντρο μάζας. Οι μετατοπίσεις κάθε ατόμου από την θέση ισορροπίας του δίνονται από τις



Σχ. 5.4 Το διατομικό μόριο ως αρμονικός ταλαντωτής παριστάνεται ως πρόβλημα δύο σωμάτων. Το κέντρο μάζας σημειώνεται με X.

και

$$q_1 = r_1 - r_{1e} \quad (5.5\alpha)$$

$$q_2 = r_2 - r_{2e} \quad (5.5\beta)$$

Η κλασική έκφραση για την δονητική ενέργεια είναι

$$W_{\text{κλασ}} = \text{Κιν. εν.} + \text{δυν. εν.} \quad (5.6)$$

Το κομμάτι της κινητικής ενέργειας δίνεται από την

$$\text{Κιν. εν.} = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \quad (5.7)$$

όπου v_1 και v_2 είναι οι στιγμιαίες ταχύτητες των σωματιδίων 1 και 2. Η συνθήκη για το κέντρο μάζας απαιτεί ότι

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

δηλ.

$$m_1 q_1 = m_2 q_2 \quad (5.8)$$

Τώρα, η ολική μετατόπιση ($q_1 + q_2$) είναι απλώς αυτό που ονομάσαμε ήδη δονητική συντεταγμένη q . Άρα

$$q_1 = m_1 q / (m_1 + m_2) \quad (5.9\alpha)$$

$$q_2 = m_2 q / (m_1 + m_2). \quad (5.9\beta)$$

Επομένως

$$m_1 v_1^2 = m_1 \left[m_2 / (m_1 + m_2) \right]^2 \dot{q}^2 \quad (5.10)$$

με παρόμοια έκφραση για το $m_2 v_2^2$. Χρησιμοποιώντας αυτά τα αποτελέσματα, ο όρος Κιν. εν. στην Εξ. 5.6 απλοποιείται προς

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} \left[m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \right] \dot{q}^2 = \frac{1}{2} \mu \dot{q}^2 \quad (5.11)$$

Εδώ εισαγάγαμε ξανά την ανηγμένη μάζα μ , που ορίστηκε νωρίτερα στην Εξ. 4.4· η εμπλοκή της μας λέει πάντα ότι αναφέρουμε την περιγραφή μας στο κέντρο μάζας του συστήματος. Εφόσον γνωρίζουμε πώς να μετασχηματίσουμε ορμές σε κβαντομηχανικούς τελεστές, αλλά όχι ταχύτητες, ξαναγράφουμε την Εξ. 5.11 ως εξής:

$$\text{Κιν. εν.} = \frac{1}{2} p^2 / \mu \quad (5.12)$$

όπου $p = \mu \dot{q}$, η δονητική ορμή.

Τώρα στρέφουμε την προσοχή μας στον όρο της δυναμικής ενέργειας. Στην αρμονική προσέγγιση, αυτός είναι

$$\text{Δυν. εν.} = \frac{1}{2} k_1 q_1^2 + \frac{1}{2} k_2 q_2^2. \quad (5.13)$$

Αν k είναι η σταθερά δυνάμεως για την έκταση όλου του δεσμού, για το κάθε κομμάτι η σταθερά αυξάνεται αντιστρόφως ανάλογα του μήκους του:

$$k_1 = kr/r_1 = kq/q_1 \quad (5.14\alpha)$$

Παρομοίως $k_2 = kq/q_2 \quad (5.14\beta)$

Επομένως

$$\Delta \text{υν. εν.} = \frac{1}{2} kq (q_1 + q_2) = \frac{1}{2} kq^2 \quad (5.15)$$

Συγκεντρώνοντας τις συνεισφορές κινητικής και δυναμικής ενέργειας, μπορούμε να γράψουμε

$$W_{\text{vib}} = \frac{1}{2} p^2/\mu + \frac{1}{2} kq^2 \quad (5.16)$$

Με άλλα λόγια, μετατρέψαμε το αρχικό πρόβλημα των δύο σωμάτων σε περιγραφή δονήσεως ενός σώματος που είναι πολύ ευκολότερο να λυθεί κβαντομηχανικά. Το ανηγμένο πρόβλημα ενός σώματος μπορεί να θεωρηθεί ως η δονητική κίνηση ενός σώματος μάζας μ ως προς σταθερό σημείο, υπό την περιοριστική επίδραση ενός ελατηρίου μήκους r με σταθερά δυνάμεως k . Αυτό φαίνεται στο Σχ. 5.5.



Σχ. 5.5 Ο αρμονικός ταλαντωτής ενός σώματος που αντιστοιχεί στον ταλαντωτή των δύο σωμάτων του Σχ. 5.4. Σώμα μάζας μ δονείται ως προς ένα σταθερό σημείο υπό την επίδραση ελατηρίου μήκους r και σταθεράς δυνάμεως k .

5.3 Ιδιοτιμές και ιδιοσυναρτήσεις του απλού αρμονικού ταλαντωτή

Επίλυση της εξίσωσης Schrödinger

Μπορούμε τώρα να γράψουμε τον Χαμιλτόνιο τελεστή που παριστάνει την κίνηση ενός απλού αρμονικού ταλαντωτή, χρησιμοποιώντας την συνταγή του Κεφ. 2:

$$q \rightarrow \mathbf{q} \quad (2.1)$$

$$p \rightarrow \mathbf{p} \quad (2.2)$$

και $W_{\text{κλασ}} \rightarrow H_{\text{vib}}$

Επομένως

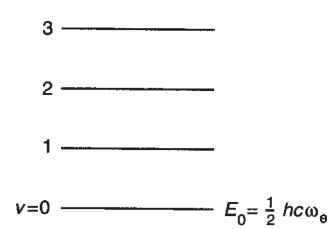
$$H_{\text{vib}} = -(\hbar^2/2\mu) d^2/dq^2 + \frac{1}{2} kq^2 \quad (5.17)$$

Αυτός είναι η Χαμιλτονιανή για απλό αρμονικό ταλαντωτή. Αν γράψουμε μια γενική ιδιοσυνάρτηση για αυτόν τον τελεστή ως $\psi_v(q)$, η εξίσωση Schrödinger γίνεται

$$-(\hbar^2/2\mu) d^2\Psi_v/dq^2 + \frac{1}{2} kq^2\Psi_v = E_v\Psi_v \quad (5.18)$$

Με άλλα λόγια πρέπει να βρούμε τις λύσεις της απλής διαφορικής εξίσωσης δευτέρας τάξεως. Αν και αυτό είναι ένα σχετικά εύκολο πρόβλημα, είναι μακροσκελές. Τα δύο ουσιώδη βήματα είναι:

1. Εκφράζουμε το $\psi_v(q)$ στην δοκιμαστική μορφή $\Psi_v = \exp(-\alpha q^2/2) H(q)$ όπου $\alpha^2 = k\mu/\hbar^2$. Αυτή η μορφή εξασφαλίζει ότι η κυματοσυνάρτηση έχει την σωστή συμπεριφορά όταν $q \rightarrow \pm\infty$, δηλ. ότι η $\psi_v(q)$ τείνει στο μηδέν.



Σχ. 5.6 Μερικές από τις πρώτες ενεργειακές στάθμες ενός αρμονικού ταλαντωτή, με σημειωμένο τον δονητικό κβαντικό αριθμό ν . Η χαμηλότερη κατάσταση δεν είναι στο μηδέν, αλλά κατέχει την ενέργεια μηδενός λόγω της υπολειπόμενης κινήσεως.

2. Λύνουμε την κανονική διαφορική εξίσωση για τον παράγοντα $H(q)$

$$d^2H/d\xi^2 - 2\xi dH/d\xi + (\lambda/\alpha - 1)H = 0 \quad (5.19)$$

όπου $\lambda = 2\mu E_\nu/\hbar^2$ και ξ είναι μια αδιάστατη συντεταγμένη που συνδέεται με το q με την

$$\xi = q/r_e. \quad (5.20)$$

Αυτή είναι μια συνήθης διαφορική εξίσωση και η λύση της αποτελεί μια τάξη «ειδικών συναρτήσεων», τόσο που έχουν το δικό τους όνομα. Πρόκειται για σύνολο πολυωνύμων που λέγονται *πολυώνυμα Hermite*, $H_\nu(\xi)$. (Είναι λίγο ενοχλητικό ότι χρησιμοποιείται το ίδιο σύμβολο για την Χαμιλτονιανή και τα πολυώνυμα Hermite (Ερμίτ). Ευτυχώς η διάκριση μεταξύ τους είναι συνήθως σαφής από τα συμφραζόμενα.)

Ιδιοτιμές του απλού αρμονικού ταλαντωτή

Δοθέντος ότι η κίνηση ενός ανηγμένου σωματιδίου με μάζα μ περιορίζεται από τα όρια του δυναμικού της καμπύλης δυναμικής ενέργειας, οι στάθμες ενέργειας που συνδέονται με την κίνησή του είναι κβαντισμένες. Οι ιδιοτιμές που ικανοποιούν την Εξ. 5.18 είναι

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad (5.21)$$

όπου ν είναι ο δονητικός κβαντικός αριθμός που μπορεί να λάβει ακέραιες τιμές 0, 1, 2, 3, ... και ν είναι η αρμονική συχνότητα σε κύκλους/δευτερόλεπτο (Hz)

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(k/\mu\right)^{1/2}. \quad (5.22)$$

Η μονάδα της σχετικής ενέργειας που χρησιμοποιείται πιο συχνά για την δονητική φασματοσκοπία είναι ο κυματαριθμός, cm^{-1} . Ο δονητικός κυματαριθμός, το αντίστροφο του αντίστοιχου μήκους κύματος, διακρίνεται από την συχνότητα γράφοντάς τον ως ω_e :

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)hc\omega_e. \quad (5.23)$$

Το σχήμα των ενεργειακών σταθμών που περιγράφονται από την Εξ. 5.23 φαίνεται στο Σχ. 5.6.

Αξίζει να επισημανθούν τρία σημαντικά χαρακτηριστικά του σχήματος των ενεργειακών σταθμών του απλού αρμονικού ταλαντωτή.

Πρώτον, παρατηρούμε ότι οι ενεργειακές στάθμες ισαπέχουν και σχηματίζουν μια ομοιόμορφη κλίμακα με διάστημα

$$E_{\nu+1} - E_\nu = hc\omega_e \quad (5.24)$$

που είναι ανεξάρτητο από το ν . Αυτή η απλή ιδιότητα προκύπτει από την ευχάριστα συμμετρική μορφή της κλασικής ενέργειας της Εξ. 5.16 όπου η κινητική και η δυναμική ενέργεια είναι δευτεροβάθμιες.

Δεύτερον, παρατηρούμε από την Εξ. 5.22 ότι η δονητική συχνότητα είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της σταθεράς δυνάμεως και αντιστρόφως ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της ανηγμένης μάζας. Έτσι, καθώς αυξάνεται η σταθερά δυνάμεως (δηλ. ο δεσμός του μορίου γίνεται σκληρότερος), η απόσταση

μεταξύ δονητικών σταθμών – που είναι αυτό που εννοούμε λέγοντας δονητική συχνότητα, βλ. Εξ. 5.24 – αυξάνεται επίσης. Καθώς αυξάνεται η ανηγμένη μάζα, η δονητική συχνότητα μειώνεται. Στο όριο καθώς $k \rightarrow 0$ (ή $\mu \rightarrow \infty$), το παραβολικό δυναμικό δεν καταφέρνει να περιορίσει την κίνηση του ανηγμένου σωματιδίου και η ενέργειά του, που είναι πλέον μεταφορική, είναι συνεχής (όχι κβαντισμένη).

Τρίτον, βλέπουμε από την Εξ. 5.23 ότι η χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη του αρμονικού ταλαντωτή με $v = 0$ είναι

$$E_0 = \frac{1}{2} h c \omega_e \tag{5.25}$$

δηλ. δεν είναι μηδέν. Για αυτό το λόγο αποκαλείται *ενέργεια μηδενός*. Είναι απόρροια της Αρχής Απροσδιοριστίας του Heisenberg· θα επιστρέψουμε αργότερα σε αυτό το θέμα.

Ιδιοσυναρτήσεις του απλού αρμονικού ταλαντωτή

Η γενική μορφή των ιδιοσυναρτήσεων του απλού αρμονικού ταλαντωτή έχει δοθεί πιο πάνω. Όταν εκφρασθεί στην κανονικοποιημένη μορφή, είναι

$$\Psi_v(q) = N_v H_v(y) \exp(-y^2/2) \tag{5.26}$$

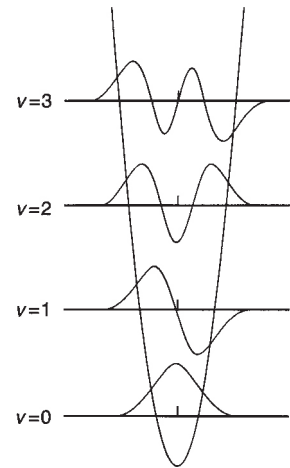
όπου y είναι μια αδιάστατη συντεταγμένη που ορίζεται από την

$$y = 2\pi (\mu\nu/h)^{1/2} q \tag{5.27}$$

και η σταθερά κανονικοποίησης $N_v = (\nu! \pi^{1/2}/2^\nu)^{1/2}$ εξασφαλίζει ότι

$$\int \Psi_v(q)^2 dq = 1. \tag{5.28}$$

Παρατηρούμε ότι η κυματοσυνάρτηση στην Εξ. 5.26 είναι πραγματική. $H_v(y)$ είναι τα πολυώνυμα Hermite. Για $v = 0$, $H_0(y) = 1$ · συνεπώς, η κυματοσυνάρτηση είναι απλώς ανάλογη της συναρτήσεως Gauss $\exp(-y^2/2)$. Για $v = 1$, $H_1(y) = 2y$ · η κυματοσυνάρτηση είναι η ίδια συνάρτηση Gauss πολλαπλασιασμένη επί $2y$. Μερικά από τα πρώτα πολυώνυμα Hermite δίνονται στον Πίν. 5.1. Όπως φαίνεται τα πολυώνυμα Hermite γίνονται προοδευτικά πιο περίπλοκα με την αύξηση του v · H_v είναι πολυώνυμο βαθμού v . Οι αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις φαίνονται στο Σχ. 5.7. Το σημείο όπου η κυματοσυνάρτηση τέμνει τον άξονα των x ονομάζεται *κόμβος*. Η κυματοσυνάρτηση για την στάθμη v έχει v κόμβους.



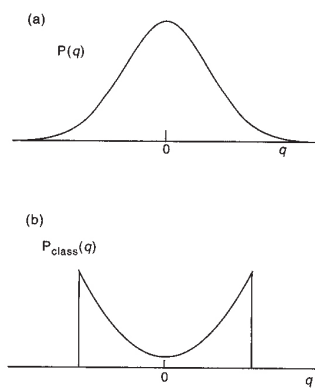
Σχ. 5.7 Η μορφή των ιδιοσυναρτήσεων για μερικές από τις πρώτες στάθμες ενός αρμονικού ταλαντωτή. Το σημείο όπου η κυματοσυνάρτηση περνά από το μηδέν ονομάζεται κόμβος.

Πίνακας 5.1 Τα πολυώνυμα Hermite

v	$H_v(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$

5.4 Ο κβαντικός αρμονικός ταλαντωτής: μη κλασική συμπεριφορά

Μια από τις δυσκολίες κατανόησης της συμπεριφοράς των κβαντομηχανικών συστημάτων είναι ότι μπορεί να διαφέρουν θεμελιωδώς από τις προσδοκίες που βασίζονται στην κλασική νευτώνεια φυσική. Το να εκτιμήσει κανείς την μη κλασική συμπεριφορά είναι συχνά κρίσιμο για την κατανόηση των πειραματικών μετρήσεων σε αυτά τα συστήματα. Ο απλός αρμονικός ταλαντωτής δείχνει την μη κλασική συμπεριφορά με τρεις διαφορετικούς τρόπους:



Σχ. 5.8 Η συνάρτηση κατανομής πιθανότητας για έναν αρμονικό ταλαντωτή (α) για την στάθμη $v = 0$ όπου η μέγιστη πιθανότητα είναι στο $q = 0$ και (β) η κλασική κατανομή πιθανότητας που προσεγγίζεται από κβαντικά συστήματα σε μεγάλα v .

Πρώτον, αν θυμηθούμε ότι η κατανομή πιθανότητας ενός ταλαντωτή στην στάθμη v δίνεται από το τετράγωνο της κυματοσυναρτήσεως ψ_v^2 , βλέπουμε από το Σχ. 5.7 ότι υπάρχει μια μικρή, αλλά πεπερασμένη πιθανότητα το ταλαντούμενο σωματίδιο να βρίσκεται έξω από την κλασικά προσιτή περιοχή. (Το κλασικό σύστημα δεν μπορεί να κινηθεί έξω από τα όρια της παραβολικής καμπύλης του δυναμικού στο Σχ. 5.7.) Αυτό είναι ένα παράδειγμα του φαινομένου που είναι γνωστό ως *κβαντομηχανικό φαινόμενο σήραγγος*. Ο βαθμός της εισχωρήσεως εξαρτάται από το πόσο απότομος είναι ο τοίχος του δυναμικού (θυμηθείτε, για παράδειγμα, ότι δεν παρατηρείται φαινόμενο σήραγγος στο πρόβλημα του σώματος μέσα σε κουτί με κατακόρυφους τοίχους άπειρου ύψους). Επομένως, το φαινόμενο είναι πιο έντονο στα χαμηλά v . Καθώς αυξάνεται ο κβαντικός αριθμός, ο τοίχος γίνεται πιο απότομος και το φαινόμενο λιγότερο εμφανές. Αυτή η συμπεριφορά είναι σε συμφωνία με την Αρχή της Αντιστοιχίας.

Το δεύτερο, χαρακτηριστικό παράδειγμα μη κλασικής συμπεριφοράς αφορά την κατανομή πιθανότητας του απλού αρμονικού ταλαντωτή μέσα στην κλασική περιοχή. Για παράδειγμα, στην στάθμη $v = 0$, η κατανομή πιθανότητας είναι ψ_0^2 . Εφόσον το τετράγωνο της Gauss είναι επίσης Gauss, η κατανομή πιθανότητας είναι ανάλογη του $\exp(-y^2)$. Η κατανομή φαίνεται στο Σχ. 5.8(α). Όπως φαίνεται, το σωματίδιο είναι πολύ πιθανό να βρίσκεται σε $q = 0$. Αυτό είναι ακριβώς το αντίθετο από το κλασικά αναμενόμενο. Για ένα κλασικό αρμονικό ταλαντωτή, π.χ. ένα εκκρεμές, το σωματίδιο είναι πολύ πιθανό να βρεθεί στα σημεία αναστροφής (πάνω στην παραβολή) διότι εδώ η ταχύτητα είναι μηδέν· το $q = 0$ είναι η *λιγότερο* πιθανή θέση. Η κλασική κατανομή πιθανότητας έχει επίσης το σχήμα μιας παραβολής· αυτό φαίνεται στο Σχ. 5.8(β). Υψώνοντας στο τετράγωνο νοερά τις κυματοσυναρτήσεις στο Σχ. 5.7, βλέπουμε ότι καθώς αυξάνεται το v , η πιθανότητα να βρεθεί το σωματίδιο στα σημεία αναστροφής αυξάνεται επίσης. Στο όριο των μεγάλων v η συμπεριφορά περνά στην κλασική κίνηση, πράγμα που αποτελεί άλλο ένα παράδειγμα της Αρχής της Αντιστοιχίας.

Έχουμε αναφέρει ήδη την τρίτη έκφανση της μη κλασικής συμπεριφοράς. Και συγκεκριμένα την ενέργεια μηδενός ενός κβαντικού ταλαντωτή. Στην χαμηλότερη δυνατή στάθμη με $v = 0$, το σύστημα εξακολουθεί να κινείται και επομένως έχει ενέργεια. Δεν υπάρχει τρόπος να χάσει αυτή την ενέργεια ο ταλαντωτής· με άλλα λόγια, δεν μπορεί να χάσει ενέργεια για να φτάσει στον πυθμένα του φρέατος του δυναμικού. Αν μπορούσε να το κάνει, θα ξέραμε ακριβώς και την θέση ($q = 0$) και την ορμή ($p = 0$). Αυτό έρχεται σε αντίθεση με την αρχή της απροσδιοριστίας του Heisenberg σύμφωνα με την οποία το γινόμενο των αβεβαιοτήτων θέσεως δq και ορμής δp πρέπει να είναι μεγαλύτερο από μια μικρή αλλά πεπερασμένη ποσότητα

$$\delta p \delta q \geq \hbar/2 \quad (5.29)$$

δηλ. δεν είναι δυνατό να ορίσουμε ταυτόχρονα την θέση και την ορμή ακριβώς. Αν είναι ακριβώς γνωστή η θέση, τότε η ορμή είναι εντελώς αβέβαιη.

5.5 Δονητικοί κανόνες επιλογής και φάσμα απλού αρμονικού ταλαντωτή

Οι κανόνες επιλογής που καθορίζουν ένα δονητικό φάσμα έχουν συζητηθεί ήδη στην Παρ. 3.4. Η ροπή μεταπτώσεως για μεταπτώσεις ηλεκτρικού διπόλου μπορούν να γραφούν στο σύστημα αξόνων του μορίου ως εξής

$$\text{διπολική ροπή μεταπτώσεως} = \iint \Psi'_{el} \Psi'_{vib} \mu_Z \Psi''_{vib} \Psi''_{el} d\tau_{vib} d\tau_{el} \quad (5.30)$$

Για ένα διατομικό μόριο, η διπολική ροπή μπορεί να αναπτυχθεί σε σειρά Taylor της μοναδικής δονητικής συντεταγμένης q :

$$\mu = \mu_e + \left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_e q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2}\right)_e q^2 + \dots \quad (5.31)$$

Για να είναι διάφοροι όροι στο δεξί μέλος αυτής της εξίσωσης διάφοροι του μηδενός, απαιτούμε οι αναμενόμενες ηλεκτρονιακές τιμές των μ_e , $\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_e$ κ.ο.κ. να είναι μη μηδενικές. Αυτό ικανοποιείται αυτόματα αν το μόριο έχει μόνιμη διπολική ροπή, δηλ. αν το διατομικό μόριο είναι ετεροπυρηνικό. (Εξετάζοντας αυστηρά, βλέπουμε ότι όλες οι αναμενόμενες ηλεκτρονιακές τιμές είναι μηδέν για ένα ομοπυρηνικό μόριο. Άρα, το μόριο πρέπει να είναι ετεροπυρηνικό για να έχει δονητικό φάσμα.)

Ο πρώτος όρος στο δεξί μέλος της Εξ. 5.31, μ_e , είναι ανεξάρτητος του q και έτσι έχει μόνο διαγώνια στοιχεία σε v . Δεν μπορεί λοιπόν να προκαλέσει αλλαγή στο v και δεν συνεισφέρει στο δονητικό φάσμα. Ο δεύτερος όρος, γραμμικός ως προς q , επομένως κάνει την κύρια συνεισφορά στο φάσμα. Για κυματοσυναρτήσεις απλού αρμονικού ταλαντωτή, ο όρος έχει μη μηδενικά στοιχεία μόνο με $\Delta v = 1$:

$$\langle v+1 | q | v \rangle = A [v+1]^{1/2} \quad (5.32)$$

$$\text{όπου } A = \left(\frac{\hbar}{4\pi\mu\nu}\right)^{1/2} \quad (5.33)$$

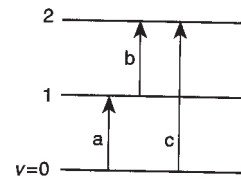
Από αυτήν, ο κύριος δονητικός κανόνας επιλογής είναι $\Delta v = 1$. Δοθέντος ότι η απόσταση μεταξύ δονητικών σταθμών είναι πολύ μεγαλύτερη από kT , τα περισσότερα μόρια βρίσκονται στην στάθμη $v = 0$ σε θερμοκρασία δωματίου. Επομένως, η ισχυρότερη ταινία στο δονητικό φάσμα, η επονομαζόμενη *θεμελιώδης ταινία*, είναι η μετάπτωση $v = 1 \leftarrow 0$. Αυτή η μετάπτωση παρατηρείται στην αρμονική συχνότητα ν ή σε κυματαριθμό ω_e .

Ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου, θα υπάρχουν μερικά μόρια στην στάθμη $v = 1$. Όταν φωτισθούν με φως της σωστής συχνότητας (ν για τον αρμονικό ταλαντωτή), αυτά τα μόρια μπορούν να διεγερθούν περαιτέρω προς την στάθμη $v = 2$ μέσω της αλληλεπιδράσεως με την ακτινοβολία. Η μετάπτωση έχει εγγενώς την διπλάσια ένταση από την θεμελιώδη διότι η ένταση είναι ανάλογη του $(v+1)$. Όμως στην πράξη η ταινία είναι πολύ ασθενέστερη λόγω του μικρού πληθυσμού της στάθμης $v = 1$. Αν αυξηθεί αυτός ο πληθυσμός θερμαίνοντας το δείγμα, η ταινία αποκτά ένταση· γι' αυτό το λόγο, ονομάζεται *θερμή ταινία*. Στην αρμονική προσέγγιση αυτή πραγματοποιείται στον ίδιο κυματαριθμό με την θεμελιώδη ταινία. Για τον μη αρμονικό ταλαντωτή, αυτή παρατηρείται σε λίγο διαφορετικό κυματαριθμό, όπως θα δούμε παρακάτω.

Υπάρχει ένας τρίτος τύπος δονητικής μεταπτώσεως που μπορεί να συμβεί σε έναν αρμονικό ταλαντωτή. Προκύπτει από τον τρίτο όρο του αναπτύγματος του μ (Εξ. 5.31), ο οποίος είναι ανάλογος του q^2 . Για q^2

$$\langle v+2 | q^2 | v \rangle = A^2 [(v+2)(v+1)]^{1/2} \quad (5.34)$$

Ο κανόνας επιλογής που καθορίζει αυτή την μετάπτωση είναι επομένως $\Delta v = 2$. Συνεπώς, αναμένουμε να δούμε μια ασθενή μετάπτωση $v = 2 \leftarrow 0$ σε κυματαριθμό $2\omega_e$ για απλό αρμονικό ταλαντωτή· είναι ασθενής διότι η δεύτερη



Σχ. 5.9 Οι τρεις πιθανοί τρόποι δονητικής μεταπτώσεως για έναν αρμονικό ταλαντωτή. Το (a) δείχνει την θεμελιώδη ταινία και το (b) μια θερμή ταινία και το (c) μια υπέρτονη.

παράγωγος της διπολικής ροπής ως προς q είναι συνήθως πολύ μικρότερη από την πρώτη. Αυτή η ταινία ονομάζεται *υπέρτονη* ή *αρμονική ταινία*, ειδικά η πρώτη υπέρτονη. Η δεύτερη, τρίτη, κλπ. υπέρτονες προκύπτουν κατά ανάλογο τρόπο σε $3\omega_e$, $4\omega_e$, ..., γενόμενες προοδευτικά ασθενέστερες.

Οι τρεις τρόποι με τους οποίους μπορεί να συμβεί μια δονητική μετάπτωση σε ένα διατομικό μόριο συνοψίζονται στο Σχ. 5.9. Οι τιμές για τους αρμονικούς κυματαριθμούς μερικών αντιπροσωπευτικών διατομικών μορίων δίνονται στον Πίν. 5.2 μαζί με τις αντίστοιχες σταθερές δυνάμεως. Φαίνεται ότι τα δονητικά φάσματα αναμένονται στο διάστημα 300 με 4000 cm^{-1} .

Πίνακας 5.2 Αρμονικοί κυματαριθμοί για μερικά διατομικά μόρια

Μόριο	ω_e/cm^{-1}	$k/\text{N m}^{-1}$
HF	4138.32	966.189
HCl	2990.999	516.331
DCl	2145.154	516.331
CO	2169.814	1901.863
I ₂ ^a	214.502	172.013

^a Ομοπυρηνικό μόριο, έχει μηδενική διπολική ροπή και συνεπώς δεν εμφανίζει δονητικές μεταπτώσεις.

5.6 Ο αναρμονικός ταλαντωτής

Παρατηρήσαμε ήδη σε αυτό το κεφάλαιο ότι η δονητική κίνηση ενός πραγματικού διατομικού μορίου διαφέρει κάπως από ενός αρμονικού ταλαντωτή. Η καμπύλη δυναμικής ενέργειας δεν είναι παραβολή. Αντιθέτως, είναι πιο απότομη προς τον εσωτερικό τοίχο που δείχνει τις ισχυρές απωστικές δυνάμεις καθώς οι δύο πυρήνες πλησιάζουν. Επιπλέον, εξελίσσεται σε οριζόντια γραμμή σε μεγάλες τιμές του r καθώς το μόριο διασπάται. Η γενική μορφή της καμπύλης δυναμικής ενέργειας για ένα μη αρμονικό ταλαντωτή φαίνεται στο Σχ. 5.2.

Οι ενεργειακές στάθμες ενός ταλαντωτή δονούμενου εντός των ορίων ενός τέτοιου μη αρμονικού δυναμικού λαμβάνονται από την εξίσωση Schrödinger της ίδιας μορφής με αυτήν στην Εξ. 5.18, αλλά με αντικατάσταση του αρμονικού δυναμικού από ένα αναρμονικό. Παρόλο που είναι μια αρκετά απλή άσκηση για ένα σύγχρονο ηλεκτρονικό υπολογιστή, η αριθμητική διαδικασία δεν παρέχει επαρκή φυσική κατανόηση. Η γενική μορφή των αναρμονικών ιδιοσυναρτήσεων μπορεί να αξιολογηθεί εύκολα χρησιμοποιώντας το δυναμικό Morse που είδαμε νωρίτερα. Αυτό δίνει την καμπύλη δυναμικής ενέργειας με μια απλή αναλυτική μορφή:

$$U(q) = D_e [1 - e^{-\beta q}]^2 \quad (5.2)$$

Θυμηθείτε ότι καθώς $q \rightarrow \infty$, $U \rightarrow D_e$, την ενέργεια διασπάσεως. Επίσης, για μικρές μετατοπίσεις από την θέση ισορροπίας, ο εκθετικός όρος μπορεί να αναπτυχθεί για να δώσει την

$$U(q) \approx D_e \beta^2 q^2 \quad (5.35)$$

Με άλλα λόγια, ο ταλαντωτής δείχνει αρμονική συμπεριφορά κοντά στο r_e με σταθερά δυνάμεως που δίνεται από την

$$k = 2D_e \beta^2 \quad (5.36)$$

Χρησιμοποιώντας αυτή την έκφραση για την δυναμική ενέργεια στην εξίσωση Schrödinger, μπορούν να ληφθούν οι ακριβείς λύσεις για τις ιδιοτιμές και τις ιδιοσυναρτήσεις. Οι ιδιοτιμές του λεγόμενου ταλαντωτή Morse είναι

$$G(v) = E_{\text{vib}}/hc = \left(v + \frac{1}{2}\right)\omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e \quad (5.37)$$

όπου η παράμετρος $\omega_e x_e$ είναι μια θετική ποσότητα, γνωστή ως δονητική σταθερά αναρμονικότητας. Το μέγεθος x_e είναι αδιάστατο, συνήθως με μέγεθος μερικά μέρη στα 100. Η μορφή αυτών των λύσεων δείχνεται στο Σχ. 5.10. Φαίνεται ότι οι δονητικές στάθμες πλησιάζουν καθώς προσεγγίζεται το όριο διασπάσεως. Η απόσταση μεταξύ διαδοχικών δονητικών σταθμών $\Delta G(v)$ μειώνεται γραμμικά με το v :

$$\Delta G(v) = G(v+1) - G(v) = \omega_e - 2(v+1)\omega_e x_e. \quad (5.38)$$

Όταν αυτή η απόσταση μηδενισθεί, περνάμε από την κβαντισμένη περιοχή των ενεργειακών σταθμών στο συνεχές· αυτό αποτελεί την απαρχή της διασπάσεως. Έτσι βλέπουμε ότι για μια ρεαλιστική συνάρτηση δυναμικής ενέργειας, υπάρχει μόνο πεπερασμένος αριθμός δονητικών σταθμών κάτω από την διάσπαση.

Αν η τελευταία στάθμη πριν την διάσπαση είναι αυτή με κβαντικό αριθμό v_L , θέτοντας $\Delta G(v)$ στην Εξ. 5.38 ίσο με μηδέν παίρνουμε την

$$(v_L + 1) = \omega_e / 2\omega_e x_e. \quad (5.39)$$

Αυτή δίνει το πλήθος των δέσμιων σταθμών για μια δεδομένη συνάρτηση δυναμικής ενέργειας, διότι η πρώτη (χαμηλότερη) στάθμη έχει $v = 0$. Μπορούμε επίσης να εκτιμήσουμε την ενέργεια διασπάσεως D_0 μετρημένη από την στάθμη μηδενός. Για ένα ταλαντωτή Morse, αυτό είναι

$$D_0 = v_L \omega_e - v_L (v_L + 1) \omega_e x_e$$

$$D_e = \frac{1}{4} \left(\omega_e^2 / \omega_e x_e \right) - \frac{1}{2} \omega_e. \quad (5.40)$$

Η ενέργεια διασπάσεως D_e μετρημένη από το ελάχιστο της καμπύλης δυναμικής ενέργειας προκύπτει από το D_e προσθέτοντας την ενέργεια μηδενός:

$$= \frac{1}{4} \left(\omega_e^2 / \omega_e x_e \right). \quad (5.41)$$

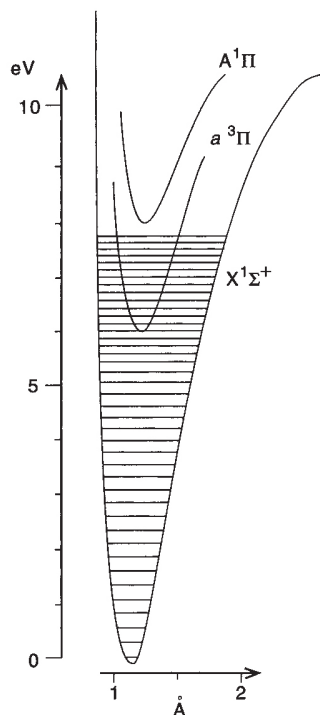
(Αυτό είναι μια ακριβής σχέση που προκύπτει από την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger χρησιμοποιώντας το δυναμικό Morse.)

Αποδείξαμε στην προηγούμενη παράγραφο ότι υπάρχουν τριών τύπων δονητικές μεταπτώσεις που αναμένονται για ένα διατομικό μόριο. Χρησιμοποιώντας τις ενεργειακές στάθμες που δίνονται από την Εξ. 5.37, βλέπουμε ότι η θεμελιώδης ταινία παρατηρείται σε κυματαριθμό ίσο με

$$v_{1-0} = \omega_e - 2\omega_e x_e. \quad (5.42)$$

Η πρώτη θερμή ταινία, $v = 2 \leftarrow 1$, συμβαίνει σε

$$v_{2-1} = \omega_e - 4\omega_e x_e \quad (5.43)$$



Σχ. 5.10 Οι δονητικές ενεργειακές στάθμες ενός μη αρμονικού ταλαντωτή, εδώ το πραγματικό παράδειγμα του CO. Παρατηρήστε ότι οι στάθμες συγκλίνουν καθώς ανεβαίνουμε στο φρέαρ του δυναμικού.

δηλ. σε κυματριθμό που βρίσκεται κατά $2\omega_e x_e$ χαμηλότερα από την θεμελιώδη ταινία. Η πρώτη υπέρτονη ταινία βρίσκεται σε

$$\nu_{2-0} = 2\omega_e - 6\omega_e x_e \quad (5.44)$$

άρα αυτή η μετάπτωση δεν συμβαίνει σε ακριβώς διπλάσια από την θεμελιώδη. Από τις σχέσεις αυτές φαίνεται ότι η μέτρηση είτε της θερμής είτε της υπέρτονης ταινίας μαζί με την θεμελιώδη επιτρέπει τον προσδιορισμό του ω_e και του $\omega_e x_e$.

Οι ιδιοσυναρτήσεις του ταλαντωτή Morse είναι φυσικά διαφορετικές από του αρμονικού ταλαντωτή, αλλά μπορούν να εκφραστούν ως γραμμικοί συνδυασμοί τους. Είδαμε πιο πάνω πώς μπορούν να αποκτήσουν ένταση οι υπέρτονες ταινίες μέσω της αναπτύξεως του τελεστή του ηλεκτρικού διπόλου. Η ανάμιξη των απλών αρμονικών κυματοσυναρτήσεων από όρους δυναμικής ενέργειας για ένα μη αρμονικό ταλαντωτή προσφέρουν ένα δεύτερο, ανεξάρτητο μηχανισμό για να δοθεί ένταση σε αυτή την μετάπτωση. Οι δύο συνεισφορές αναφέρονται ως η ηλεκτρική και η μηχανική αναρμονική συνεισφορά, αντίστοιχα.

Οι ιδιοτιμές του ταλαντωτή Morse δίνονται ακριβώς από την Εξ. 5.37. Για μια πιο γενική συνάρτηση αναρμονικού δυναμικού με μια συγκλίνουσα ανάπτυξη σειράς ως προς q , οι ιδιοτιμές μπορούν να γραφούν σε παρόμοια μορφή εκτός από το ότι περιέχει άλλες συνεισφορές με υψηλότερες δυνάμεις του $(\nu+1/2)$:

$$G(\nu) = E_{\text{vib}}/hc = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2\omega_e x_e + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3\omega_e y_e + \dots \quad (5.45)$$

Αυτό δηλώνει ότι η έκφραση του ταλαντωτή Morse θα δώσει μόνο μια προσεγγιστική περιγραφή των πραγματικών ενεργειακών σταθμών και είναι εξαιρετικά πιθανό να αποτύχει για μεγάλες τιμές του ν , κοντά στο όριο διασπάσεως.

5.7 Ενεργειακές στάθμες δονούμενου περιστροφέα

Μέχρι στιγμής έχουμε εξετάσει μόνο την δονητική κίνηση του διατομικού μορίου. Θεωρώντας ότι το μόριο δεν είναι ακινητοποιημένο στον χώρο (δηλ. δεν είναι σε περιβάλλον στερεάς φάσεως), θα είναι σε θέση να περιστραφεί επίσης. Όμως η κλίμακα χρόνων για περιστροφική κίνηση είναι πολύ μεγαλύτερη από της δονητικής κινήσεως. Η περίοδος για περιστροφική κίνηση είναι της τάξεως του 10^{-11} s, ενώ για την δονητική κίνηση είναι γύρω στο 10^{-14} s. Με άλλα λόγια, για κάθε πλήρη περιστροφικό κύκλο, το μόριο δονείται μπρος-πίσω περίπου χίλιες φορές. Αυτή η διαφορά στην κλίμακα χρόνου για τις δύο κινήσεις είναι πραγματικά η δικαιολόγηση της επεκτάσεως της προσεγγίσεως Born-Oppenheimer για να χειρισθούμε χωριστά την δονητική και την περιστροφική κίνηση, όπως εκτέθηκε στο Κεφ. 2. Πρώτα επιλύουμε το δονητικό πρόβλημα στο σύστημα αξόνων του μορίου· αυτή η λύση είναι ανεξάρτητη του προσανατολισμού του μορίου. Αφού γίνει αυτό μπορούμε να πάρουμε μέσο όρο των δονητικά εξαρτώμενων μεταβλητών με τις κατάλληλες δονητικές κυματοσυναρτήσεις και να λύσουμε το περιστροφικό πρόβλημα.

Μία προσέγγιση για τον προσδιορισμό των ενεργειακών σταθμών δονήσεως-περιστροφής ενός διατομικού μορίου είναι να υιοθετήσουμε μια Χαμιλτονιανή μηδενικής τάξεως η οποία είναι το άθροισμα των Χαμιλτονιανών του αναρμονικού ταλαντωτή και του άκαμπτου περιστροφέα, δηλ. για ένα μόριο με κάποιο σταθερό μήκος δεσμού, r_e :

$$H_{\text{vib-rot}}^{(0)} = H_{\text{vib}} + H_{\text{rot}}^{(0)} \tag{5.46}$$

όπου
$$H_{\text{rot}}^{(0)} = \left(\hbar^2 / 2\mu r_e^2 \right) \mathbf{J}^2. \tag{5.47}$$

Οι συνέπειες της δονητικής κινήσεως στην περιστροφική κινητική ενέργεια μπορούν να προστεθούν με την θεωρία διαταράξεως. Αυτά τα φαινόμενα είναι μικρά όσο ο διαχωρισμός Born-Oppenheimer είναι έγκυρος (πράγμα που συνήθως ισχύει).

Οι ιδιοτιμές και ιδιοσυναρτήσεις της Χαμιλτονιανής μηδενικής τάξεως μπορούν να γραφούν αμέσως διότι οι δύο όροι στην Εξ. 5.46 δρουν χωριστά στις ανεξάρτητες μεταβλητές, δηλ. την δονητική (q) και τις περιστροφικές (θ, ϕ) συντεταγμένες. Έτσι,

$$E_{\text{vib-rot}}/hc = G(\nu) + B_e J(J+1) \tag{5.48}$$

όπου $G(\nu)$ δίνεται γενικά από την έκφραση στην Εξ. 5.45 και το B_e είναι η σταθερά περιστροφής για την ισορροπία (σε cm^{-1}):

$$B_e = \left(\hbar^2 / 2hc\mu r_e^2 \right). \tag{5.49}$$

Η έκφραση 5.48 μας δηλώνει ότι κάθε δονητική στάθμη, όπως φαίνεται στο Σχ. 5.11, έχει το δικό της σύνολο περιστροφικών ενεργειακών σταθμών, οι οποίες εξαρτώνται τετραγωνικά από τον κβαντικό αριθμό J και έχουν εκφυλισμό $(2J+1)$, ακριβώς όπως περιγράφεται για την στάθμη $\nu = 0$ στο Κεφ. 4. Σε συμφωνία με τον διαχωρισμό Born-Oppenheimer, τα διαστήματα μεταξύ διαδοχικών περιστροφικών σταθμών είναι περίπου 10^3 φορές μικρότερα από των διαδοχικών δονητικών σταθμών. Η ιδιοσυνάρτηση είναι ένα απλό γινόμενο της δονητικής και της περιστροφικής ιδιοσυναρτήσεως.

$$\Psi^{(0)} = \Psi_{\text{vib}}(q) \Psi_{\text{rot}}(\theta, \phi). \tag{5.50}$$

Είμαστε τώρα σε θέση να απαντήσουμε την ερώτηση: Ποια επίδραση έχει η δονητική κίνηση του διατομικού μορίου στις στάθμες περιστροφικής ενέργειας; Έχουμε απαντήσει το ερώτημα ήδη στις Παρ. 4.5 και 4.6: οι στάθμες υφίστανται τα φαινόμενα της φυγοκεντρικής αλλοιώσεως και η περιστροφική σταθερά μεταβάλλεται ομαλά με το ν . Όμως, μπορούμε να περιγράψουμε αυτά τα φαινόμενα σαφέστερα διότι γνωρίζουμε περισσότερα για την δονητική κίνηση.

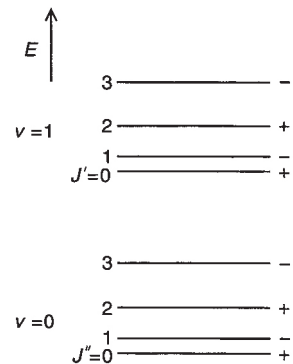
Οι επιδράσεις της αλληλεπιδράσεως δονήσεως και περιστροφής μπορούν να ενσωματωθούν με σχετικά απλό τρόπο με χρήση της θεωρίας διαταράξεως. Η Χαμιλτονιανή χωρίζεται σε δύο μέρη, ένα μηδενική τάξεως $H^{(0)}$ με γνωστές ιδιοτιμές (και ιδιοσυναρτήσεις) και το υπόλοιπο που ονομάζεται διατάραξη V :

$$H_{\text{vib-rot}} = H_{\text{vib-rot}}^{(0)} + V \tag{5.51}$$

Είναι πιο απλό να χρησιμοποιήσουμε την Χαμιλτονιανή του αρμονικού ταλαντωτή για τον μηδενικής τάξεως τελεστή διότι οι ιδιοσυναρτήσεις του επιδέχονται ευκολότερη μαθηματική επεξεργασία. Έτσι η χαμιλτονιανή μηδενικής τάξεως είναι:

$$H_{\text{vib-rot}}^{(0)} = H_{\text{vib}}^{(0)} + H_{\text{rot}}^{(0)} \tag{5.52}$$

όπου $H_{\text{vib}}^{(0)}$ είναι η Χαμιλτονιανή του αρμονικού ταλαντωτή (Εξ. 5.17) και $H_{\text{rot}}^{(0)}$ είναι η Χαμιλτονιανή του άκαμπτου περιστροφέα (Εξ. 5.47). Οι ιδιοσυναρτήσεις



Σχ. 5.11 Το σχέδιο των ενεργειακών σταθμών για ένα δονούμενο περιστροφέα. Κάθε δονητική στάθμη έχει το δικό της σύνολο περιστροφικών σταθμών.

αυτού του μηδενικής τάξεως μέρους δίνονται στην Εξ. 5.50· με άλλα λόγια, υπάρχει πλήρης διαχωρισμός δονητικών και περιστροφικών συντεταγμένων στο επίπεδο μηδενικής τάξεως.

Ο όρος της διαταράξεως V σαράνει όλους τους όρους που παραλήφθηκαν από την Εξ. 5.52 στην Χαμιλτονιανή μηδενικής τάξεως· μπορεί να γραφεί ως άθροισμα δονητικών και περιστροφικών όρων. Το δονητικό μέρος V_{vib} περιγράφει τις αναρμονικές διορθώσεις στο δονητικό δυναμικό που μπορούν να εκφραστούν ως δυναμοσειρά του q :

$$V_{\text{vib}} = gq^3 + hq^4 + \dots \quad (5.53)$$

Είναι βολικό να επανεκφράσουμε αυτό το ανάπτυγμα συναρτήσει των αδιάστατων αναρμονικών παραμέτρων a_1, a_2, a_3 , κλπ. που εισήγαγε ο Dunham:

$$V_{\text{vib}} = \frac{1}{2} kq^2 \left[a_1 \left(q/r_e \right) + a_2 \left(q/r_e \right)^2 + \dots \right]. \quad (5.54)$$

Η κυβική παράμετρος g επομένως δίνεται από την

$$g = \frac{1}{2} ka_1/r_e = \left(hc\omega_e^2/4B_e \right) a_1. \quad (5.55)$$

Παρατηρούμε ότι η V_{vib} είναι ανεξάρτητη από τις περιστροφικές συντεταγμένες. Μετά ασχολούμαστε με τον όρο περιστροφικής διαταράξεως, V_{rot} . Η πλήρης Χαμιλτονιανή έχει ακριβώς την ίδια μορφή όπως αυτή της Εξ. 5.48 με τη διαφορά ότι το μήκος δεσμού στην ισορροπία έχει αντικατασταθεί από το στιγμιαίο μήκος δεσμού r . Τώρα γνωρίζουμε από την Εξ. 5.1 ότι

$$\begin{aligned} r &= r_e + q \\ &= r_e \left(1 + q/r_e \right). \end{aligned} \quad (5.56)$$

Εφόσον ο τελεστής της περιστροφικής κινητικής ενέργειας περιέχει r^{-2} , εκφράζουμε αυτή την ποσότητα ως δυναμοσειρά του q μέσω της Εξ. 5.56:

$$r^{-2} = r_e^{-2} \left[1 - 2 \left(q/r_e \right) + 3 \left(q/r_e \right)^2 - \dots \right]. \quad (5.57)$$

Έτσι μπορούμε να γράψουμε την περιστροφική Χαμιλτονιανή συναρτήσει του μέρους μηδενικής τάξεως και μιας διαταράξεως η οποία είναι συνάρτηση της δονητικής συντεταγμένης q :

$$H_{\text{rot}} = H_{\text{rot}}^{(0)} + V_{\text{rot}} \quad (5.58)$$

$$\text{όπου} \quad V_{\text{rot}} = - \left(\hbar^2/2\mu r_e^2 \right) \left[2 \left(q/r_e \right) - 3 \left(q/r_e \right)^2 + \dots \right] \mathbf{J}^2. \quad (5.59)$$

Είμαστε έτοιμοι να εφαρμόσουμε την θεωρία διαταράξεως στην περιγραφή των επιδράσεων της αλληλεπίδρασης δονήσεως και περιστροφής. Η διόρθωση της φυγοκεντρικής παραμόρφωσης στον τύπο για τις στάθμες περιστροφικής ενέργειας

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (5.60)$$

προκύπτει από τον πρώτο όρο στην ανάπτυξη της περιστροφικής διαταράξεως, συγκεκριμένα αυτόν που είναι γραμμικός ως προς q . Έχουμε δει στην Εξ. 5.32 ότι ένας τέτοιος τελεστής έχει μη μηδενικά στοιχεία σε σύνολο βάσεως απλού αρμονικού ταλαντωτή με $\Delta v = \pm 1$ μόνο. Επομένως, αυτός ο όρος στην περιστροφική κινητική ενέργεια αναμιγνύει τις περιστροφικές στάθμες συγκεκριμένης στάθμης v με στάθμες ακριβώς από πάνω ($v + 1$) και από κάτω ($v - 1$). Η δεύτερης τάξεως διόρθωση στην ενέργεια από αυτή την ανάμιξη δίνεται από την

$$E_v^{(2)} = \sum_{v' \neq v} \langle v | V_{\text{rot}} | v' \rangle \langle v' | V_{\text{rot}} | v \rangle / (E_v^{(0)} - E_{v'}^{(0)}) \quad (5.61)$$

όπου $E_v^{(0)}$ είναι η μηδενικής τάξεως ενέργεια της στάθμης v του αρμονικού ταλαντωτή. Αντικατάσταση του τελεστή διαταράξεως στην Εξ. 5.59, χρησιμοποιώντας την Εξ. 5.32 για να υπολογίσουμε τα στοιχεία του γραμμικού όρου ως προς q , οδηγεί σε συνεισφορά στην ενέργεια που είναι τετραγωνική ως προς $J(J + 1)$. Αυτό είναι ακριβώς η μορφή της διορθώσεως της φυγοκεντρικής παραμορφώσεως στην Εξ. 5.60 όπου η παράμετρος D δίνεται από την:

$$D = 4 B_e^3 / \omega_e^2. \quad (5.62)$$

Αυτή η σχέση, η οποία προέκυψε εδώ από την κβαντομηχανική, είναι ακριβώς ίδια με αυτή στο Κεφ. 4 (Εξ. 4.37), όπου προέκυψε με κλασικά επιχειρήματα.

Στρέφουμε τώρα την προσοχή μας στην δονητική εξάρτηση της περιστροφικής σταθεράς B . Όπως γράφει και στο Κεφ. 4, αυτή δίνεται από την:

$$B_v = B_e - a_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (5.63)$$

Ο κβαντομηχανικός υπολογισμός δείχνει ότι υπάρχουν δύο χωριστές συνεισφορές για την παράμετρο a_e . Η πρώτη από αυτές είναι η *αρμονική* συνεισφορά: προκύπτει ως πρώτης τάξεως συνεισφορά στην ενέργεια από τον τετραγωνικό όρο ως προς q στον V_{rot} (Εξ. 5.59):

$$E^{(1)} = \langle v | V_{\text{rot}} | v \rangle. \quad (5.64)$$

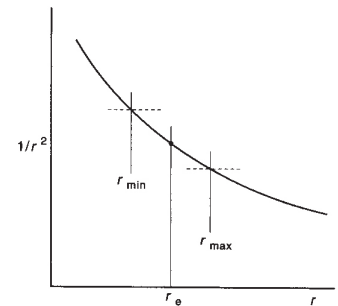
Χρησιμοποιώντας το αποτέλεσμα:

$$\langle v | q^2 | v \rangle = 2A^2 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (5.65)$$

που προέκυψε από την Εξ. 5.32, παίρνουμε:

$$E^{(1)} / hc = 6 \left(B_e^2 / \omega_e \right) \left(v + \frac{1}{2} \right) J(J + 1). \quad (5.66)$$

Αυτή η διόρθωση στην περιστροφική σταθερά προκαλείται από τον δονητικό μέσο όρο και συμβαίνει ακόμη και σε αρμονικό ταλαντωτή· προκαλεί *αύξηση* της σταθεράς με αύξηση του v . Μπορούμε να δούμε πώς προκύπτει από το Σχ. 5.12, το οποίο δείχνει την μεταβολή του αντιστρόφου της ροπής αδράνειας I με το r . Για ένα αρμονικό ταλαντωτή, τα κλασικά σημεία αναστροφής της δονητικής κινήσεως *ισαπέχουν* από το r_e : με άλλα λόγια, το τετράγωνο της κυματοσυναρτήσεως Ψ_v είναι συμμετρικό γύρω από το r_e . Στον υπολογισμό της αναμενόμενης τιμής του I^{-1} πάνω στην κυματοσυνάρτηση Ψ_v , η θετική συνεισφορά από την



Σχ. 5.12 Η διακύμανση του r^{-2} συναρτήσει του r . Παίρνοντας τον μέσο όρο επί της κυματοσυναρτήσεως του αρμονικού ταλαντωτή το τμήμα του r κάτω από το r_e ξεπερνά το τμήμα του r πάνω από το r_e έτσι ώστε η μέση τιμή του r^{-2} να είναι μεγαλύτερη από το r_e^{-2} .

πλευρά των μικρών r αντισταθμίζει την αρνητική συνεισφορά από την άλλη πλευρά. Έτσι, $(I^{-1})_v > I_e^{-1}$ και έτσι $B_v > B_e$.

Το δεύτερο μέρος του a_e προκύπτει από την δονητική διατάραξη στην συνάρτηση δυναμικού και γι' αυτό λέγεται η αναρμονική συνεισφορά. Ο υπολογισμός του με θεωρία διαταράξεως εμπλέκει τον μικτό όρο δευτέρας τάξεως μεταξύ του γραμμικού όρου ως προς q στο V_{tot} και τον κυβικό όρο στο V_{vib} . Όπως και με τον όρο της φυγοκεντρικής παραμορφώσεως, η μίξη δευτέρας τάξεως προκύπτει από διαδοχικές δονητικές στάθμες, $(v+1)$ και $(v-1)$. Το τελικό αποτέλεσμα είναι:

$$E^{(2)}/hc = 6a_1 \left(B_e^2/\omega_e \right) \left(v + \frac{1}{2} \right) J(J+1). \quad (5.67)$$

Εφόσον η αναρμονική παράμετρος a_1 είναι πάντα αρνητική, το ίδιο είναι και η συνεισφορά στην περιστροφική κινητική ενέργεια. Η ενεργός τιμή του r επομένως αυξάνεται με το v λόγω αυτών των αλληλεπιδράσεων. Αυτό συμβαίνει διότι το αναρμονικό δυναμικό γέρνει προς τα έξω καθώς αυξάνεται το r και έτσι επιβαρύνει με μεγαλύτερες τιμές r στον κβαντομηχανικό υπολογισμό του μέσου όρου. Συνδυάζοντας αρμονική και αναρμονική συνεισφορά, παίρνουμε

$$a_e = -6 \left(B_e^2/\omega_e \right) (a_1 + 1). \quad (5.68)$$

Η τιμή του a_1 είναι συνήθως στο διάστημα -2 και -4 και έτσι η αναρμονική (θετική) συνεισφορά στο a_e ξεπερνά την αρμονική (αρνητική) συνεισφορά. Έτσι φτάνουμε στο γνωστό αποτέλεσμα ότι η περιστροφική σταθερά B_v ενός διατομικού μορίου μειώνεται με αύξηση της δονητικής διεγέρσεως.

5.8 Το φάσμα περιστροφής – δονήσεως

Κανόνες επιλογής

Οι μεταπτώσεις μεταξύ σταθμών ενός μορίου το οποίο περιστρέφεται και δονείται καθορίζονται ευτυχώς από κανόνες επιλογής (ευτυχώς διότι αυτό καθιστά απλούστερο το φάσμα). Για μεταπτώσεις ηλεκτρικού διπόλου αυτοί είναι:

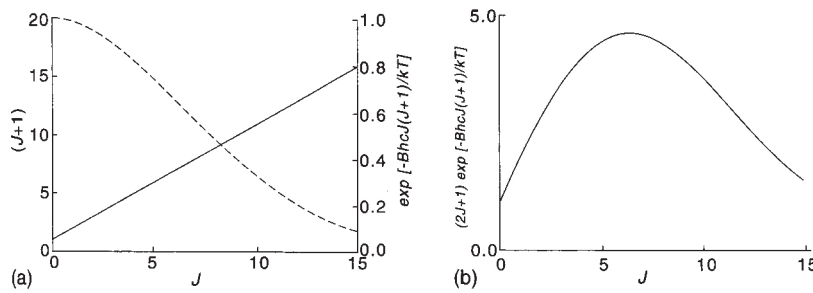
$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (5.69\alpha)$$

$$\text{ομοτιμία} + \leftrightarrow - \quad (5.69\beta)$$

$$\text{και} \quad \Delta v = 1, 2, \dots \quad (5.69\gamma)$$

Οι κανόνες επιλογής είχαν εισαχθεί στην Παρ. 3.4 και οι δονητικοί κανόνες επιλογής είχαν αναπτυχθεί στην Παρ. 5.5. Οι συνέπειες αυτών των κανόνων είναι ότι η δονητική και περιστροφική κατάσταση αλλάζουν κατά την μετάπτωση. Για κάθε δονητική μετάπτωση που ελέγχεται από τον κανόνα επιλογής της Εξ. 5.69γ μπορούν να συμβούν αρκετές περιστροφικές μεταπτώσεις από διάφορες κατειλημμένες στάθμες. Δοθέντος ότι η απόσταση μεταξύ σταθμών περιστροφικής ενέργειας είναι πολύ μικρότερη απ' ό,τι μεταξύ δονητικών σταθμών, οι περιστροφικές στάθμες είναι ομαδοποιημένες σχετικά κοντά στην κοινή αρχή. Μια τέτοια συλλογή γραμμών ονομάζεται δονητική-περιστροφική ταινία.

Ο κανόνας επιλογής για το J δείχνει ότι αναμένονται τρεις τύποι μεταπτώσεων. Εφόσον συμβαίνουν σε διαφορετικές περιοχές του φάσματος, διακρίνονται



Σχ. 5.13 Οι σχετικές εντάσεις των γραμμών στον κλάδο R μιας ταινίας δονήσεως-περιστροφής ενός διατομικού μορίου. Το (a) δείχνει την εξάρτηση από την ισχύ των γραμμών και τον παράγοντα Boltzmann συναρτήσει του J και το (b) δείχνει το γινόμενο τους (που είναι η σχετική ένταση).

με τα σύμβολα P, Q και R (που αντιστοιχούν σε $\Delta J = -1, 0$ και $+1$). Για την μεγάλη πλειονότητα των διατομικών μορίων, δηλ. αυτά με ηλεκτρονιακές καταστάσεις κλειστών στοιβάδων, οι γραμμές Q απαγορεύονται. Αυτό συμβαίνει διότι, παρόλο που επιτρέπονται από τον κανόνα επιλογής διπόλου, θα παραβίαζαν τον κανόνα επιλογής ομοτιμίας για μεταπτώσεις ηλεκτρικού διπόλου. Περιστροφικές γραμμές με το ίδιο J σε διαφορετικές δονητικές στάθμες έχουν πάντα την ίδια ομοτιμία (+ για άρτιο J , - για περιττό J). Επομένως, η μετάπτωση με $\Delta J = 0$ συνδέει καταστάσεις με όμοια ομοτιμία και γι' αυτό δεν επιτρέπεται. Αυτό το σημείο γίνεται σαφέστερο κοιτώντας το Σχ. 5.11.

Τα υπέρυθρα φάσματα σχεδόν όλων των διατομικών μορίων δείχνουν επομένως μόνο κλάδους P και R. Ένα παράδειγμα εξαιρέσεως αποτελεί το οξείδιο του αζώτου, NO, το οποίο είναι μόριο ανοιχτής στοιβάδας με θεμελιώδη κατάσταση μια $^2\Pi$. Αυτό το μόριο έχει και τους τρεις κλάδους στο υπέρυθρο φάσμα του, συμπεριλαμβανομένου του κλάδου Q. Ο λόγος γι' αυτή τη διαφορά είναι ότι κάθε περιστροφική στάθμη είναι διπλά εκφυλισμένη όπου μια συνιστώσα έχει ομοτιμία + και η άλλη ομοτιμία - (το φαινόμενο ονομάζεται διπλασιασμός λάμδα). Επομένως, για οποιαδήποτε περιστροφική στάθμη, υπάρχει πάντα μια κατάσταση με την κατάλληλη ομοτιμία για να επιτρέψει σε μια μετάπτωση να ολοκληρωθεί εκεί και έτσι είναι επιτρεπτή.

Εντάσεις

Όπως είδαμε στο Κεφ. 3, η σχετική ένταση μιας γραμμής απορροφήσεως στο φάσμα-δονήσεως περιστροφής είναι ανάλογη του γινομένου $\nu(N'' - N') \langle \Psi' | \mu_z | \Psi'' \rangle^2$. Για περιστροφική φασματοσκοπία στην περιοχή των μικροκυμάτων, ο πληθυσμός δύο σταθμών είναι συγκρίσιμος και η ένταση επηρεάζεται έντονα από διαφορές πληθυσμών. Μεταπτώσεις δονήσεως-περιστροφής παρατηρούνται στην υπέρυθρη περιοχή. Αυτή η διαφορά ενέργειας αντιστοιχεί σε πολύ μεγάλη διαφορά στον πληθυσμό των πάνω και κάτω σταθμών (σε θερμοκρασία δωματίου) και για όλες εκτός από τις πολύ χαμηλές δονητικές συχνότητες η διαφορά πληθυσμών ($N'' - N'$) μπορεί να αντικατασταθεί από το N'' με αξιοπιστία. Είδαμε στην Παρ. 3.4 ότι για μεταπτώσεις δονήσεως-περιστροφής η ροπή μετάπτωσης μπορεί να παραγοντοποιηθεί σε περιστροφικό και δονητικό μέρος. Το δονητικό είναι ουσιαστικά σταθερό για ορισμένη δονητική ταινία. Το περιστροφικό μέρος μπορεί να υπολογισθεί όπως περιγράφεται στην Παρ. 4.4. Πρώτα υπολογίζονται τα στοιχεία του πίνακα του τελεστή συνημιτόνου διευθύνσεως μεταξύ επιμέρους καταστάσεων M στην πάνω και την κάτω στάθμη. Το τετράγωνο αυτής της ποσότητας αθροίζεται για όλες τις τιμές των M' και M'' για να προκύψει ο περιστροφικός παράγοντας, γνωστός ως ισχύς γραμμής, $S_{J,J}$. Για δύο δυνατές μεταπτώσεις αυτή η ποσότητα είναι ανάλογη του J . Ειδικότερα,

$$P, \Delta J = -1: \quad S_{J',J} = \frac{1}{3} J \quad (5.70\alpha)$$

$$R, \Delta J = +1: \quad S_{J',J} = \frac{1}{3} (J+1) \quad (5.70\beta)$$

Επομένως η εξάρτηση από το J της σχετικής εντάσεως δίνεται από την

$$I_{\text{rel}} \propto S_{J',J} \exp \left[-hcB'' J(J+1)/kT \right]. \quad (5.71)$$

Οι δύο παράγοντες στην έκφραση αυτή είναι σχεδιασμένοι συναρτήσει του J στο Σχ. 5.13(α)· το γινόμενο δίνεται στο Σχ. 5.13(β). Φαίνεται ότι και στους δύο κλάδους P και R οι γραμμές γίνονται εντονότερες με αύξηση του J , περνούν από ένα μέγιστο και μετά εξασθενούν καθώς ο εκθετικός παράγοντας Boltzmann αρχίζει να υπερτερεί.

Οι ισχυρότερες γραμμές στους κλάδους P και R μπορούν να ταυτοποιηθούν από την Εξ. 5.71. Αν παραγωγίσουμε την I_{rel} για τον κλάδο R ως προς το J και εξισώσουμε με μηδέν το αποτέλεσμα, μπορούμε να προσδιορίσουμε την τιμή J_{max} του J που αντιστοιχεί στην ισχυρότερη γραμμή:

$$J_{\text{max}} = \frac{1}{2} \left[\left(2kT/hcB \right) + \frac{1}{4} \right]^{1/2} - \frac{3}{4}. \quad (5.72)$$

Αυτή η τιμή είναι κοντά αλλά δεν συμπίπτει με την τιμή του J για την στάθμη με τον μεγαλύτερο πληθυσμό στην κάτω κατάσταση:

$$J_{\text{pop max}} = \frac{1}{2} \left(2kT/hcB \right)^{1/2} - \frac{1}{2}. \quad (5.73)$$

Εμφάνιση μιας δονητικής-περιστροφικής ταινίας

Ο κυματαριθμός ν μιας μεταπτώσεως σε μια ταινία δονήσεως-περιστροφής είναι απλώς η διαφορά μεταξύ της ενέργειας της πάνω και της κάτω στάθμης, δηλ.

$$\nu = G(\nu') - G(\nu'') + F(J') - F(J''). \quad (5.74)$$

Η διαφορά των δύο δονητικών όρων δίνει την αρχή της ταινίας ν_0 . Έτσι για την θεμελιώδη ταινία, για παράδειγμα,

$$\nu_0 = \omega_e - 2\omega_e x_e + \dots \quad (5.75)$$

από την Εξ. 5.42. Οι κυματαριθμοί των επιμέρους γραμμών στους δύο κλάδους μπορούν να υπολογισθούν αντικαθιστώντας τους περιστροφικούς όρους στην Εξ. 5.74. Αγνοώντας προς στιγμήν την επίδραση της φυγοκεντρικής παραμορφώσεως, παίρνουμε

$$\nu_P = \nu_0 - (B' + B'') J + (B' - B'') J^2 \quad (5.76)$$

$$\begin{aligned} \text{και} \quad \nu_R &= \nu_0 + 2B' + (3B' - B'') J + (B' - B'') J^2 \\ &= \nu_0 + (B' + B'') (J+1) + (B' - B'') (J+1)^2 \end{aligned} \quad (5.77)$$

Και οι δύο εξισώσεις μπορούν να παρασταθούν από την έκφραση

$$\nu = \nu_0 + (B' + B'') m + (B' - B'') m^2 \quad (5.78)$$

όπου $m = -J$ για τον κλάδο P και $(J + 1)$ για τον κλάδο R. Ο συντελεστής του γραμμικού όρου είναι περίπου ίσος με $2B$ και ο συντελεστής του δευτεροβάθμιου όρου είναι ίσος με την διαφορά των τιμών B στις δύο δονητικές στάθμες. Για μια επιτρεπτή μετάπτωση με $\Delta v = 1$, ο συντελεστής $(B' - B'')$ ισούται με $-a_e$ και είναι αρνητικός. Επιπλέον, επειδή το a_e είναι μόνο μερικά εκατοστά του B , το μέγεθος του $(B' - B'')$ είναι πολύ μικρότερο από το B' ή το B'' . Συνεπώς, η δονητική-περιστροφική ταινία αποτελείται από μια σειρά σχεδόν ισαπεχουσών γραμμών με απόσταση περίπου $(B' + B'')$. Αυτό μπορεί να συγκριθεί με το περιστροφικό φάσμα που εξετάσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο όπου η απόσταση ήταν ουσιαστικά σταθερή σε $2B$. Η επίδραση του δευτεροβάθμιου όρου ως προς m στην Εξ. 5.78 είναι να προκαλέσει μια απόκλιση στον κλάδο P με την αύξηση του J και να προκαλέσει σύγκλιση στις γραμμές του κλάδου R. Το Σχήμα 5.14 δείχνει το τελικό φάσμα. Παρατηρήστε ότι η απουσία του κλάδου Q αφήνει ένα κενό περίπου $4B$ μεταξύ των πρώτων γραμμών κλάδων P και R (P(1) και R(0), αντίστοιχα). Αυτό το κενό είναι διπλάσιο από αυτό μεταξύ διαδοχικών γραμμών στους κλάδους και έτσι προσδιορίζεται χωρίς αμφιβολία η αρχή της ταινίας.

Αφού τοποθετηθούν οι κβαντικοί αριθμοί σε κάθε γραμμή του φάσματος (διαδικασία γνωστή ως *αντιστοίχιση*), είναι επιθυμητό να προσδιορίσουμε τις τιμές των μοριακών παραμέτρων v_0 , B' και B'' οι οποίες περιγράφουν το φάσμα σύμφωνα με την Εξ. 5.78. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί είτε προσαρμόζοντας τους μετρημένους κυματαριθμούς απευθείας σε αυτή την έκφραση ή κατά προτίμηση χρησιμοποιώντας μια μέθοδο γνωστή ως *διαφορές συνδυασμών*. Η βάση της μεθόδου αυτής είναι να πάρει κανείς τις διαφορές κατάλληλων γραμμών από τους κλάδους P και R οι οποίοι έχουν μια κοινή στάθμη στην πάνω ή την κάτω κατάσταση. Για παράδειγμα, η λεγόμενη διαφορά συνδυασμών κάτω καταστάσεως δίνεται από την

$$\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1). \tag{5.79}$$

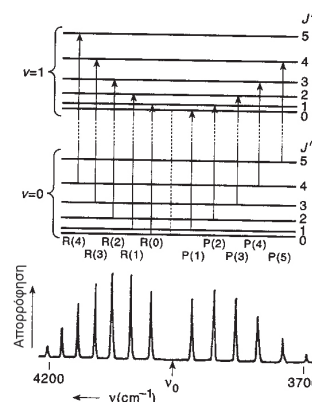
Εδώ το Δ δηλώνει την διαφορά μεταξύ δύο θέσεων γραμμών και ο δείκτης 2 υποδηλώνει $\Delta J = 2$ για τις διαφορές. Κοιτώντας το Σχ. 5.15 προκύπτει ότι αυτή η διαφορά εξαρτάται *μόνο* από τις στάθμες περιστροφικής ενέργειας της κάτω καταστάσεως. Χρησιμοποιώντας την έκφραση ενεργειακής στάθμης της Εξ. 5.61, μπορούμε να υπολογίσουμε ότι

$$\begin{aligned} \Delta_2 F''(J) &= F''(J+1) - F''(J-1) \\ &= 2B''(2J+1) - 4D''(2J+1)(J^2 + J + 1). \end{aligned} \tag{5.80}$$

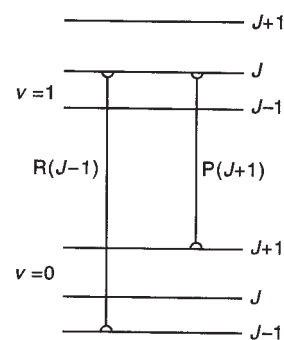
Σχηματίζοντας αυτές τις διαφορές συνδυασμών συναρτήσεως του J , διαιρώντας με $(2J + 1)$ και σχεδιάζοντας συναρτήσεως του $(J^2 + J + 1)$ επιτρέπει τον προσδιορισμό των τιμών των B και D της κάτω καταστάσεως ανεξάρτητα από τις τιμές της πάνω καταστάσεως. Με ακριβώς τον ίδιο τρόπο μπορούμε να προσδιορίσουμε τις αντίστοιχες τιμές για την πάνω στάθμη σχηματίζοντας τις διαφορές συνδυασμών της πάνω καταστάσεως.

$$\begin{aligned} \Delta_2 F'(J) &= R(J) - P(J) \\ &= 2B'(2J+1) - 4D'(2J+1)(J^2 + J + 1). \end{aligned} \tag{5.81}$$

Ο διαχωρισμός της εξαρτήσεως των κυματαριθμών μεταπτώσεων από τις παραμέτρους της πάνω ή της κάτω καταστάσεως είναι ιδιαίτερα χρήσιμος αν η



Σχ. 5.14 Το φάσμα δονήσεως-περιστροφής ενός διατομικού μορίου (στην πραγματικότητα του HF). Παρατηρήστε την κατανομή εντάσεων στους κλάδους και το μεγάλο κενό στην αρχή της ταινίας.



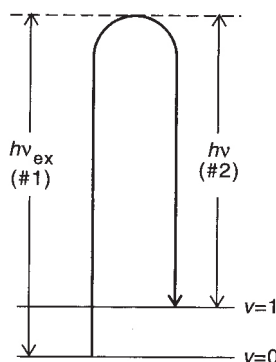
Σχ. 5.15 Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών που δείχνει πώς σχηματίζονται οι διαφορές συνδυασμών της κάτω καταστάσεως $\Delta_2 F''(J)$ σε φάσμα δονήσεως-περιστροφής διατομικού μορίου. Φαίνεται ότι η διαφορά μεταξύ των κυματαριθμών των μεταπτώσεων του $R(J-1)$ και του $P(J+1)$ αντιστοιχούν σε μία διαφορά μεταξύ σταθμών της κάτω καταστάσεως και επομένως εξαρτάται μόνο από τις περιστροφικές παραμέτρους της κάτω καταστάσεως.

μία ή άλλη από τις στάθμη είναι *διαταραγμένη*. Θα επιστρέψουμε στο ζήτημα στο μεθεπόμενο κεφάλαιο, όταν θα εξετάσουμε την δομή της δονητικής ταινίας σε ένα ηλεκτρονιακό φάσμα· είναι σχεδόν ανήκουστο ένα φάσμα δονήσεως-περιστροφής διατομικού μορίου να έχει υποστεί διατάραξη.

Κλείνοντας, έχουμε δει πώς μπορεί να αναλυθεί ένα τυπικό φάσμα δονήσεως-περιστροφής διατομικού μορίου (δηλ. πώς μπορούν να αντιστοιχισθούν οι κβαντικοί αριθμοί περιστροφής) και πώς να προσδιορισθούν οι μοριακές σταθερές. Στη συνέχεια οι σταθερές παράγουν την σταθερά δυνάμεως (k) το μήκος δεσμού στην ισορροπία (r_e) και κάποιες πληροφορίες για το αναρμονικό πεδίο δυνάμεων (μέσω του α_e).

6. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

6.1 Εισαγωγή



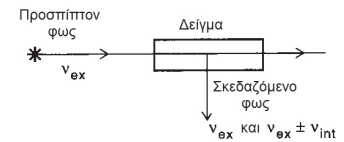
Σχ. 6.1 Η πορεία της σκεδάσεως Raman. Το εισερχόμενο φωτόνιο 1 σκεδάζεται μη ελαστικά από το μόριο αφήνοντάς το σε υψηλότερη δονητική στάθμη. Το φωτόνιο 2 φεύγει με αντίστοιχα λιγότερη ενέργεια.

Είδαμε πώς είναι δυνατό να αποκτήσουμε δομικές πληροφορίες διατομικών μορίων από τα περιστροφικά και τα περιστροφικά-δονητικά τους φάσματα (Κεφ. 4 και 5, αντίστοιχα). Σε κάθε περίπτωση η ενέργεια ανταλλάσσεται μεταξύ της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και του μορίου μέσω της αλληλεπίδρασης της ταλαντούμενης διπολικής ροπής μ και του ταλαντούμενου ηλεκτρικού πεδίου της ακτινοβολίας· τα φάσματα παρατηρούνται μέσω *μεταπτώσεων ηλεκτρικών διπόλων*. Κατά συνέπεια, υπάρχει η απαίτηση, τουλάχιστον στα διατομικά μόρια, το μόριο να διαθέτει μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή, δηλ. πρέπει να είναι ετεροπυρηνικό. Δεν μπορούν να ληφθούν πληροφορίες για τις περιστροφικές και δονητικές στάθμες ομοπυρηνικού μορίου με αυτό τον τρόπο. Ευτυχώς υπάρχει εναλλακτικός τρόπος για την απόκτηση των πληροφοριών αυτών ο οποίος δεν υπόκειται σε αυτό τον περιορισμό. Ονομάζεται φασματοσκοπία Raman.

Η φασματοσκοπία Raman δεν βασίζεται στην διαδικασία της απορροφήσεως, αλλά σε φαινόμενο της σκεδάσεως του φωτός, που ονομάστηκε από τον Ινδό φυσικό C. V. Raman, ο οποίος το παρατήρησε το 1928 ακολουθώντας την θεωρητική πρόβλεψη του A. Smekal. Είναι ευκολότερο να αντιληφθεί κανείς την διαδικασία σκεδάσεως εξετάζοντας το κύμα μονοχρωματικού φωτός συχνότητας ν ως ρεύμα σωματιδίων, τα φωτόνια, καθένα από τα οποία φέρει ένα πακέτο ενέργειας $h\nu$. Αν αυτή η δέσμη των φωτονίων κατευθυνθεί προς ένα μόριο, εν γένει θα αποκρουσθεί από το μόριο (αρκεί η συχνότητα ν να μην αντιστοιχεί σε συχνότητα απορροφήσεως του μορίου). Η μεγάλη πλειονότητα των φωτονίων θα σκεδασθεί προς όλες τις κατευθύνσεις, αλλά χωρίς αλλαγή ενέργειας. Η διαδικασία ονομάζεται *ελαστική σκέδαση* και ήταν επαρκώς κατανοητή από τους φυσικούς του 19^{ου} αιώνα όπως ο Λόρδος Rayleigh· όντως αποκαλείται σκέδαση Rayleigh. Ένα μικρό κλάσμα των φωτονίων καταφέρνει να ανταλλάξει ενέργεια με το μόριο καθώς αλληλεπιδρούν με αυτό· αυτό είναι *μη ελαστική σκέδαση* ή *σκέδαση Raman*. Συνήθως η ενέργεια δίνεται στο μόριο οπότε το φωτόνιο απομακρύνεται με ενέργεια μικρότερη από $h\nu$. Σε ορισμένες περιπτώσεις όμως μπορεί να δοθεί ενέργεια από το μόριο, οπότε η ενέργεια του φωτονίου είναι μεγαλύτερη από $h\nu$. Γνωρίζουμε ότι εσωτερική ενέργεια του μορίου (περιστροφή ή και δόνηση) είναι κβαντισμένη. Συνεπώς, το σκεδαζόμενο φως περιέχει συνιστώσες οι οποίες έχουν μετακινηθεί από την προσπίπτουσα συχνότητα κατά διακριτές ποσότητες.

Για παράδειγμα, το Σχ. 6.1 δείχνει ένα φωτόνιο ενέργειας $h\nu_{\text{ex}}$ που αλληλεπιδρά με ένα μόριο στην στάθμη μηδενός, $\nu = 0$. Το φωτόνιο μπορεί κατ' αρχήν να αυξήσει την ενέργεια του μορίου κατά $h\nu_{\text{ex}}$ πάνω από αυτή την στάθμη. Όμως, αν δεν υπάρχει στάσιμη κατάσταση σε αυτή την ενέργεια ώστε να την πάρει το μόριο, αυτό επανέρχεται στην αρχική κατάσταση αποδεδεσμεύοντας ένα φωτόνιο. Αυτό το φωτόνιο μπορεί να έχει την ίδια ενέργεια με το εισερχόμενο φωτόνιο οπότε έχουμε την σκέδαση Rayleigh. Πιο ενδιαφέρον είναι όταν μπορεί να έχει λίγο διαφορετική ενέργεια $h\nu$ επιτρέποντας στο μόριο να πέσει στην στάθμη $\nu = 1$ όπως φαίνεται στο σχήμα. Αυτό είναι η σκέδαση Raman και η διαφορά ενέργειας μεταξύ προσπίπτοντος και σκεδαζόμενου φωτονίου, $h(\nu_{\text{ex}} - \nu)$ ισούται με το κβάντο δονητικής ενέργειας, δηλ. την ενέργεια που προσέλαβε το μόριο.

Σε ένα σύγχρονο φωτόμετρο Raman το φως από μια μονοχρωματική πηγή (σήμερα ένα laser που λειτουργεί σε ένα βολικό μήκος κύματος ορατού) κατευθύνεται προς ένα μοριακό δείγμα. Το σκεδαζόμενο φως συλλέγεται σε ορθή γωνία ως προς την προσπίπτουσα δέσμη και οι συνιστώσες του σε διάφορα μήκη κύματος αναλύονται με όργανο υψηλής διαχωριστικής ικανότητας, είτε ένα μονοχρωμάτορα ή ένα συμβολόμετρο. Η διάταξη φαίνεται στο Σχ. 6.2. Για πολυατομικά μοριακά συστήματα, η πόλωση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι επίσης ενδεικτική του τύπου της μεταπτώσεως που εμπλέκεται στην κορυφή Raman. Εφόσον όλες οι δονητικές στάθμες για ένα διατομικό μόριο είναι όλως συμμετρικές, αυτό δεν είναι χρήσιμη πληροφορία σε αυτή την περίπτωση.



Σχ. 6.2 Βασική πειραματική διάταξη για την μελέτη του φαινομένου Raman.

6.2 Η φύση της αλληλεπίδρασης στην σκέδαση Raman: κανόνες επιλογής

Σε αυτή την παράγραφο θα εξετάσουμε πώς ανταλλάσσεται η ενέργεια μεταξύ του μορίου και της ακτινοβολίας στο φαινόμενο Raman. Είδαμε στην εισαγωγή ότι η διαδικασία της σκεδάσεως πραγματοποιείται σε δύο στάδια· ονομάζουμε το εισερχόμενο φωτόνιο υπ' αριθμόν 1 και το σκεδαζόμενο 2 (βλ. Σχ. 6.1). Το φωτόνιο 1 διεγείρει το μόριο σε μια ενέργεια $h\nu_{\text{ex}}$ πάνω από την αρχική του θέση και το φωτόνιο 2 μετά εκπέμπεται με ενέργεια $h\nu$ που διαφέρει από την $h\nu_{\text{ex}}$. Το ενδιάμεσο σημείο ονομάζεται μερικές φορές *ιδεατή στάθμη* διότι η ενέργεια που μεταφέρεται είναι καλά καθορισμένη. Όμως, είναι σημαντικό να καταλάβουμε ότι δεν αντιστοιχεί σε στάσιμη κατάσταση του μορίου (όπως τείνει να υποβάλει ο όρος *στάθμη*). Οντως, αν αντιστοιχούσε σε διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση του μορίου, η απορρόφηση του φωτονίου 1 θα συνέβαινε και θα ξεπερνούσε κατά πολύ την διαδικασία της σκεδάσεως.

Τι ρόλο παίζουν αυτά τα δύο φωτόνια σε μοριακό επίπεδο; Το πρώτο φωτόνιο εκθέτει το μόριο σε ένα ταλαντούμενο ηλεκτρικό πεδίο το οποίο αναγκάζει τα φορτία σε αυτό να κινούνται μπρος-πίσω (τα ηλεκτρόνια κινούνται πολύ περισσότερο από τους πυρήνες λόγω μικρότερης μάζας). Προκαλείται έτσι μια χρονικά εξαρτημένη ηλεκτρική διπολική ροπή που επάγεται στο μόριο. Για φως χαμηλής εντάσεως το μέγεθος της επαγόμενης διπολικής ροπής μ_{ind} είναι ανάλογο του ηλεκτρικού πεδίου· η σταθερά αναλογίας είναι γνωστή ως πολωσιμότητα α του μορίου,

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E}. \quad (6.1)$$

Σύμφωνα με την κλασική φυσική αυτή η ταλαντούμενη διπολική ροπή ακτινοβολεί ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (προκαλεί εκπομπή του φωτονίου 2).

Το δεύτερο φωτόνιο δεν χρειάζεται να απομακρύνει όλη την ενέργεια της αρχική διεγέρσεως. Η δεύτερη μετάπτωση ηλεκτρικού διπόλου μπορεί να αφήσει το μόριο σε διαφορετική περιστροφική ή δονητική στάθμη, σύμφωνα με ορισμένους κανόνες επιλογής που θα εξετάσουμε παρακάτω. Το σημαντικό είναι ότι η ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ του μορίου και της ακτινοβολίας στο φαινόμενο Raman εμπλέκει την πολωσιμότητα και το τετράγωνο του ταλαντούμενου ηλεκτρικού πεδίου:

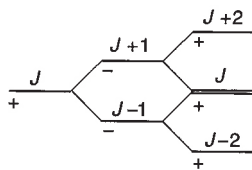
$$W = -\frac{1}{2} a E^2 \quad (6.2)$$

Αυτή η εξίσωση πρέπει να συγκριθεί με την Εξ. 3.2 η οποία περιγράφει την ανταλλαγή ενέργειας για μια μετάπτωση ηλεκτρικού διπόλου που παρατηρείται στην φασματοσκοπία περιστροφής-δονήσεως.

Από την Εξ. 6.2 φαίνεται ότι η ενέργεια αλληλεπιδράσεως στο φαινόμενο Raman είναι ανάλογη του τετραγώνου του ταλαντούμενου ηλεκτρικού πεδίου. Η ένταση μιας μεταπτώσεως Raman εξαρτάται από το τετράγωνο αυτής της ενέργειας αλληλεπιδράσεως και έτσι είναι ανάλογη του E^4 . Η αντίστοιχη εξάρτηση για μεταπτώσεις ηλεκτρικού διπόλου είναι E^2 , μια διαφορά που είναι φυσικά συνεπής με την φύση των μεταπτώσεων με εμπλοκή δύο και ενός φωτονίου. Στην πράξη αυτό σημαίνει ότι μια μετάπτωση Raman είναι εγγενώς ασθενέστερη από μια, π.χ., απλή μετάπτωση περιστροφής-δονήσεως. Αυτό το μειονέκτημα της φασματοσκοπίας Raman μπορεί να ξεπεραστεί αυξάνοντας την ένταση της διεγείρουσας ακτινοβολίας. Ευτυχώς αυτό είναι συνήθως εφικτό με τις σημερινές πηγές laser.

Λεπτομερής μελέτη των κανόνων επιλογής που καθορίζουν την φασματοσκοπία Raman ακολουθεί τις ίδιες γραμμές με αυτές που είδαμε στο Κεφ. 3 για τις μεταπτώσεις ηλεκτρικού διπόλου. Δεν θα επαναλάβουμε τις λεπτομέρειες εδώ, αλλά απλώς θα περιορισθούμε στα αποτελέσματα.

Κανόνες επιλογής περιστροφής για μεταπτώσεις Raman



Σχ. 6.3 Προσδιορισμός των κανόνων επιλογής για μεταπτώσεις Raman, λόγω της εμπλοκής δύο φωτονίων.

Για να δείξει ένα μόριο περιστροφικό φάσμα Raman (όπου η σκέδαση διεγείρει ή μειώνει την περιστροφική κίνηση), η πολωσιμότητα a πρέπει να εξαρτάται από τον προσανατολισμό του. Έτσι, οποιοδήποτε περιστρεφόμενο διατομικό μόριο είναι ενεργό σε Raman διότι έχει διαφορετική πολωσιμότητα παράλληλα και κάθετα στον δεσμό· αυτό είναι απλώς αποτέλεσμα της κυλινδρικής του συμμετρίας. Από την άλλη, οποιοδήποτε σφαιρικά συμμετρικό μόριο, όπως το CH_4 , δεν είναι ενεργό στο Raman διότι η πολωσιμότητά του δεν εξαρτάται από τον προσανατολισμό. Το ταλαντούμενο ηλεκτρικό πεδίο στο οπτικό κύμα δεν μπορεί να συζευχθεί διαφορετικά με το μόριο και παρατηρείται μόνο σκέδαση Rayleigh.

Οι κανόνες επιλογής περιστροφής μπορούν να εξαχθούν πολύ απλά από το γεγονός ότι η μετάπτωση Raman είναι διεργασία δύο φωτονίων και εμπλέκει δύο διαδοχικές μεταπτώσεις ηλεκτρικού διπόλου, καθεμιά από τις οποίες ακολουθεί:

$$\Delta J = \pm 1 \text{ και } + \leftrightarrow - \quad (6.3)$$

για ένα μόριο σε μη εκφυλισμένη κατάσταση κλειστής στοιβάδας (βλ. Εξ. 3.22 και 3.36). Το φωτόνιο 1 αποθέτει το μόριο σε μια ενδιάμεση κατάσταση με $J' = J \pm 1$ και αντίθετη ομοτιμία. Το φωτόνιο 2 ξεκινάει από εκεί και φέρνει το μόριο στην τελική κατάσταση με $J'' = J \pm 2$, J και ίδια ομοτιμία με την αρχική

κατάσταση (βλ. Σχ. 6.3). Ο συνολικός κανόνας επιλογής περιστροφής για φασματοσκοπία Raman είναι επομένως

$$\Delta J = 0, \pm 2 \quad (6.4\alpha)$$

$$\text{ομοτιμία } + \leftrightarrow + \text{ και } - \leftrightarrow - \quad (6.4\beta)$$

Στην ασυνήθιστη περίπτωση όπου το μόριο είναι σε μια εκφυλισμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση, όπως στο NO, μεταπτώσεις με $\Delta J = \pm 1$ παρατηρούνται επίσης. Ο κανόνας επιλογής για την ομοτιμία όμως παραμένει ο ίδιος.

Κανόνες επιλογής για δονητικές μεταπτώσεις Raman

Η εξέταση των κανόνων επιλογής δονητικής φασματοσκοπίας Raman ακολουθεί ακριβώς την ίδια πορεία όπως στην υπέρυθη (δονητική) φασματοσκοπία με μια μικρή διαφορά. Ο τελεστής του ηλεκτρικού διπόλου μ πρέπει να αντικατασταθεί από την πολωσιμότητα α εφόσον αυτή είναι η ιδιότητα στην οποία οφείλεται η ανταλλαγή της ενέργειας μεταξύ του μορίου και του πεδίου της ακτινοβολίας.

Μια γενική συζήτηση των δονητικών κανόνων επιλογής, στην Παρ. 3.4, εφαρμόζεται ειδικά στις μεταπτώσεις μεταξύ σταθμών του απλού αρμονικού ταλαντωτή στην Παρ. 5.5. Η ροπή μεταπτώσεως για μεταπτώσεις Raman μεταξύ δονητικών σταθμών, η ανάλογη της Εξ. 5.30, είναι

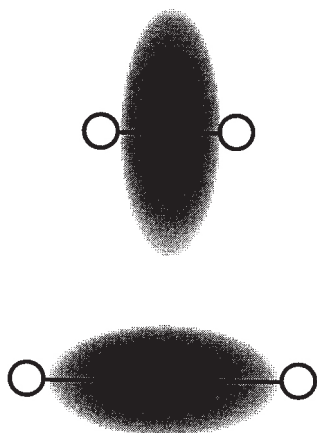
$$\text{ροπή μεταπτώσεως} = \iint \Psi'_{\text{el}} \Psi'_{\text{vib}} \alpha \Psi''_{\text{vib}} \Psi''_{\text{el}} d\tau_{\text{vib}} d\tau_{\text{el}}. \quad (6.5)$$

Τώρα αναπτύσσουμε την πολωσιμότητα α σε σειρά Taylor της δονητικής συντεταγμένης q :

$$\alpha = \alpha_e + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_e q + \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2} \right)_e q^2 + \dots \quad (6.6)$$

Με ακριβώς τον ίδιο τρόπο όπως στις δονητικές μεταπτώσεις, ο πρώτος όρος του αναπτύγματος είναι ανεξάρτητος του q και έτσι έχει μόνο διαγώνια στοιχεία ως προς ν . Επομένως δεν εμπλέκεται στην μεταβολή της δονητικής στάθμης (αν και εμπλέκεται στο περιστροφικό Raman που εξετάσαμε πιο πάνω). Όπως πριν, είναι ο δεύτερος όρος στο ανάπτυγμα, γραμμικός ως προς q , ο οποίος έχει την κύρια συνεισφορά. Επομένως, οι ισχυρότερες δονητικές μεταπτώσεις ακολουθούν τους ίδιους κανόνες επιλογής, δηλ. $\Delta \nu = \pm 1$. Και πάλι, ακόμη και για τον αρμονικό ταλαντωτή, ασθενέστερες μεταπτώσεις με $\Delta \nu = \pm 2$ μπορούν να παρατηρηθούν, λόγω του τρίτου όρου του αναπτύγματος, δεύτερου βαθμού ως προς q . Έτσι, όπως στην δονητική φασματοσκοπία, θα υπάρχει μια ισχυρή θεμελιώδης ταινία συνοδευόμενη από ασθενέστερες υπέρτονες.

Αυτά τα επιχειρήματα μας λένε ότι για να είναι μια δόνηση ενεργή στο Raman, η αναμενόμενη τιμή $\int \Psi'_{\text{el}} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_e \Psi''_{\text{el}} d\tau_{\text{el}}$ πρέπει να είναι μη μηδενική, δηλ. πρέπει να υπάρχει μεταβολή της πολωσιμότητας καθώς γίνεται η δόνηση. Αυτό αποτελεί διαφορετική απαίτηση από αυτήν της δονητικής (υπέρυθρης) φασματοσκοπίας, αν και οδηγεί στους ίδιους κανόνες επιλογής για διατομικά μόρια. Ειδικότερα, δεν απαιτεί να είναι το μόριο πολικό και επομένως οι δονητικές μεταπτώσεις συμβαίνουν στην φασματοσκοπία Raman για όλα τα διατομικά μόρια, ομοπυρηνικά όπως και ετεροπυρηνικά. Είναι αρκετά εύκολο να δει κανείς αν μια ηλεκτρική διπολική ροπή αλλάζει κατά τη διάρκεια μιας δόνησεως. Για ένα διατομικό μόριο AB, για παράδειγμα, η απόσταση μεταξύ των νοητών φορτίων στο A και στο B αλλάζει καθώς τα άτομα πλησιάζουν και απομακρύνονται. Η ηλεκτρική πολωσιμότητα είναι μια λιγότερο οικεία ιδιότητα



Σχ. 6.4 Η παραμόρφωση του ηλεκτρονιακού νέφους σε ένα διατομικό μόριο καθώς δονείται που δείχνει την μεταβολή της πολωσιμότητας.

του μορίου και έτσι είναι δυσκολότερο να φανταστούμε την απαίτηση για $\langle \partial a / \partial q \rangle \neq 0$. Η πολωσιμότητα μας λέει για την ευκολία παραμορφώσεως μιας ομάδας ηλεκτρικών φορτίων. Στην περίπτωση ενός μορίου, μπορούμε να περιορίσουμε την προσοχή μας στα ηλεκτρόνια διότι αυτά είναι πολύ ευκολότερο να μετατοπισθούν σε σχέση με τους πυρήνες υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου. Μια ιδέα του πώς μεταβάλλεται η πολωσιμότητα καθώς δονείται το μόριο μπορεί να αποκτηθεί κοιτώντας πώς παραμορφώνεται το νέφος των ηλεκτρονίων. Αυτό φαίνεται στο Σχ. 6.4. Παρόλο που η συζήτηση για τους δονητικούς κανόνες επιλογής εδώ γίνεται για διατομικά μόρια, είναι εύκολο να γενικευθεί για πολυατομικά μόρια. Οι ιδιότητες συμμετρίας του μεγέθους $(\partial a_{ij} / \partial Q_k)$ είναι αυτές που καθορίζουν αν μια συγκεκριμένη δόνηση είναι ενεργή στο Raman ή όχι. Τέτοια θέματα είναι όμως πέραν του αντικειμένου αυτού του βιβλίου.

6.3 Περιστροφική φασματοσκοπία Raman

Είδαμε πιο πάνω ότι είναι δυνατό να αλλάξει η περιστροφική κατάσταση ενός μορίου μέσω της διαδικασίας σκεδάσεως Raman (κατά 2 μονάδες του J). Ειδικότερα, αυτό μας δίνει πρόσβαση στις περιστροφικές στάθμες ομοπυρηνικών μορίων. Σε αυτή την παράγραφο θα περιγράψουμε την εμφάνιση του περιστροφικού φάσματος Raman.

Από τον κανόνα επιλογής $\Delta J = \pm 2$ επιτρέπονται δύο τύποι περιστροφικών μεταπτώσεων. Για την πρώτη, $J + 2 \leftarrow J$, ενέργεια δίνεται στο μόριο εις βάρος του σκεδαζόμενου φωτονίου, ενώ στην δεύτερη, $J \leftarrow J + 2$, συμβαίνει το αντίστροφο. Εφόσον οι δύο στάθμες έχουν παρόμοιους πληθυσμούς σε οποιαδήποτε λογική θερμοκρασία, οι δύο τύποι μεταπτώσεως θα έχουν παρόμοιες εντάσεις. Το πρώτο συμβαίνει σε ενέργεια χαμηλότερη από την διεγείρουσα ακτινοβολία (αυτό ονομάζεται μετάπτωση Stokes), ενώ το δεύτερο συμβαίνει σε υψηλότερη ενέργεια (και περιγράφεται ως μετάπτωση anti-Stokes). Η μετατόπιση από την ενέργεια (ή κυματαριθμό) διεγέρσεως εξαρτάται μόνο από τις περιστροφικές ενεργειακές στάθμες και μπορεί εύκολα να υπολογισθεί από τον τύπο που προέκυψε στο Κεφ. 4:

$$E_{\text{tot}} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + \dots \quad (6.7)$$

Για την γραμμή Stokes,

$$\Delta E = F(J) - F(J+2) = -2B(2J+3) + 4D(2J+3)(J^2 + 3J + 3) \quad (6.8)$$

Για την γραμμή anti-Stokes, η μετατόπιση για την μετάπτωση $J \leftarrow J + 2$ είναι ίση σε μέγεθος αλλά θετική. Η απόσταση μεταξύ διαδοχικών γραμμών είναι ουσιαστικά $4B$, διπλάσια από την αντίστοιχη απόσταση μεταξύ γραμμών στο φάσμα ηλεκτρικού διπόλου που περιγράψαμε στο Κεφ. 4. Η πρώτη γραμμή σε αυτό το φάσμα, $J = 2 \leftarrow 0$, μετατοπίζεται κατά $6B$ από την διεγείρουσα γραμμή, και πάλι σε αντιδιαστολή προς την μετατόπιση των $2B$ της γραμμής $J = 1 \leftarrow 0$ από την αρχή του περιστροφικού φάσματος διπόλου.

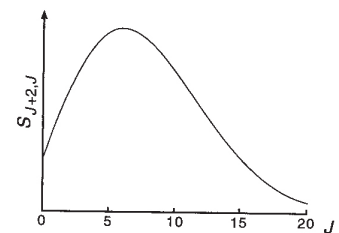
Οι εντάσεις των γραμμών στο περιστροφικό φάσμα Raman περιγράφονται κατά τρόπο παρόμοιο με αυτές στο συμβατικό περιστροφικό φάσμα (Κεφ. 4), παρόλο που οι τελικές εκφράσεις είναι λίγο διαφορετικές, αποτυπώνοντας την

διαφορετική φύση των μεταπτώσεων. Η σχετική ένταση μιας γραμμής $J + 2 \leftarrow J$ είναι ανάλογη του γινομένου του παράγοντα πληθυσμών και του τετραγώνου της ροπής μεταπτώσεως, $N_J \langle \Psi_{J+2} | a | \Psi_J \rangle^2$. Παρατηρούμε ότι σε αυτή την περίπτωση, αντίθετα με την φασματοσκοπία απορροφήσεως, η ένταση είναι ανάλογη του πληθυσμού της αρχικής καταστάσεως μόνο, όχι της διαφοράς πληθυσμών διότι η μετάπτωση $J \leftarrow J + 2$ αντιστοιχεί σε διαφορετική ενέργεια σκεδάσεως (γραμμή anti-Stokes). Ο παράγοντας πληθυσμού για ορισμένη κατάσταση J, M_J για ένα δείγμα σε θερμοκρασία T δίνεται απλώς από τον παράγοντα Boltzmann $\exp[-BhcJ(J+1)/kT]$. Το τετράγωνο της ροπής μεταπτώσεως, αφού αθροιστούν όλες οι συνδεδεμένες στάθμες M_J , εξαρτάται από το J :

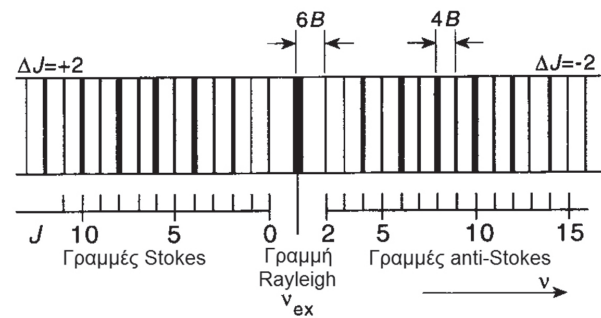
$$S_{J+2,J} = S_{J,J+2} = \frac{3}{2} (J+1)(J+2)/(2J+3). \quad (6.9)$$

Αυτή η έκφραση μπορεί να συγκριθεί με της Εξ. 4.23 για απλές μεταπτώσεις διπόλου. Η διακύμανση της εντάσεως των γραμμών με το J δίνεται από το γινόμενο του $S_{J+2,J}$ και του παράγοντα Boltzmann και έχει σχεδιασθεί στο Σχ. 6.5. Φαίνεται ότι θα υπάρχει πολύ μικρή διαφορά μεταξύ των εντάσεων των μεταπτώσεων Stokes ($J + 2 \leftarrow J$) και των αντίστοιχων anti-Stokes ($J \leftarrow J + 2$) διότι ο πληθυσμός της υψηλότερης περιστροφικής στάθμης θα είναι ελαφρά μικρότερος. Σε πολύ καλή προσέγγιση επομένως, το φάσμα από την πλευρά των μεγάλων ενεργειών ως προς τον κυματαριθμό διεγέρσεως θα είναι κατοπτρικό αντίγραφο του φάσματος χαμηλών ενεργειών. Στο δονητικό φάσμα Raman, που θα συζητήσουμε στην επόμενη παράγραφο, οι μεταπτώσεις $\Delta J = +2$ και -2 συμβαίνουν σε διακριτές συχνότητες και αναφέρονται ως κλάδοι S και O αντίστοιχα. Οι γραμμές Stokes και anti-Stokes στο περιστροφικό φάσμα ονομάζονται επίσης καμιά φορά S και O. Όμως αυτός ο χαρακτηρισμός δεν είναι βοηθητικός για το περιστροφικό φάσμα, διότι οι δύο μεταπτώσεις εμπλέκουν την ίδια ενεργειακή στάθμη, όπως δεν είναι βοηθητικό να σκεφτόμαστε ότι οι περιστροφικές μεταπτώσεις διπόλου με $\Delta J = +1$ είναι γραμμές R.

Υπάρχει ακόμη μια πτυχή του φάσματος να εξετάσουμε πριν δούμε την μορφή του. Επειδή το περιστροφικό φάσμα Raman μπορεί να καταγραφεί για ομοπυρηνικά (όπως και για ετεροπυρηνικά) μόρια, τα πυρηνικά στατιστικά βάρη πρέπει να ληφθούν υπόψιν. Είδαμε στην Παρ. 2.4 πώς η εφαρμογή της Αρχής του Αποκλεισμού στα κβαντικά συστήματα με μη διακρίσιμα σωματίδια οδηγεί σε συστήματα όπου σημαντικό κλάσμα των υπέρλεπτων σταθμών δεν υφίστανται (για ομοπυρηνικό διατομικό μόριο, οι μισές στάθμες λείπουν). Το συνολικό αποτέλεσμα στις επιμέρους περιστροφικές στάθμες είναι ότι στάθμες με άρτιο ή περιττό J έχουν διαφορετικά βάρη, διότι οι επιμέρους υπέρλεπτες πυρηνικές στάθμες δεν διακρίνονται. Εκείνες με μεγαλύτερο βάρος, στάθμες *όρθο*, έχουν βάρος $(I+1)(2I+1)$, ενώ αυτές με μικρότερο βάρος, οι στάθμες *πάρα*, έχουν βάρος $I(2I+1)$. Αυτοί οι συντελεστές βαρύτητας δίνουν τον αριθμό των καταστάσεων πυρηνικού spin για κάθε περιστροφική στάθμη. Ο λόγος των βαρών είναι $(I+1) : I$ για *όρθο*: *πάρα* και οι πληθυσμοί εναλλασσόμενων σταθμών J αποτυπώνουν αυτό τον παράγοντα. Αν οι πυρήνες είναι φερμιόνια, η στάθμη με άρτιο J θα είναι *πάρα* και αυτές με περιττό J θα είναι *όρθο* (π.χ. H_2). Αν οι πυρήνες είναι μποζόνια, η συσχέτιση είναι αντίστροφη (π.χ. D_2). Ως αποτέλεσμα, το περιστροφικό φάσμα Raman ενός ομοπυρηνικού διατομικού μορίου θα δείχνει εναλλαγές εντάσεως με το J . Για παράδειγμα, στην περίπτωση του $^{14}N_2$, οι πυρήνες είναι μποζόνια με spin 1. Το περιστροφικό φάσμα Raman στην περίπτωση αυτή δείχνει διακύμανση εντάσεως 2: 1. Διάγραμμα του φάσματος δίνεται στο Σχ. 6.6. Για το $^{16}O_2, I=0$ και κάθε δεύτερη



Σχ. 6.5 Η μεταβολή της εντάσεως των γραμμών με $\Delta J = 2$ σε περιστροφικό φάσμα Raman συναρτήσει του J .



Σχ. 6.6 Το περιστροφικό φάσμα Raman του N_2 . Παρατηρήστε την εναλλαγή των εντάσεων 2:1.

περιστροφική στάθμη (αυτές με άρτιο N) λείπουν εντελώς. Στην περίπτωση αυτή οι περιστροφικές γραμμές απέχουν μεταξύ τους $8B$. Πώς μπορεί κανείς να διακρίνει ένα τέτοιο φάσμα από αυτό ενός ετεροπυρηνικού μορίου με διπλάσια τιμή B ; Η πρώτη γραμμή σε κάθε κλάδο του φάσματος του O_2 βρίσκεται $10B$ από το ν_0 , όχι $6 \times 2B$ όπως θα ήταν στην άλλη περίπτωση. Επιπλέον, η διακύμανση της εντάσεως των γραμμών με τον κβαντικό αριθμό περιστροφής είναι συνεπής με μια περιστροφική σταθερά B , όχι μια διπλάσιου μεγέθους.

6.4 Δονητικό φάσμα Raman

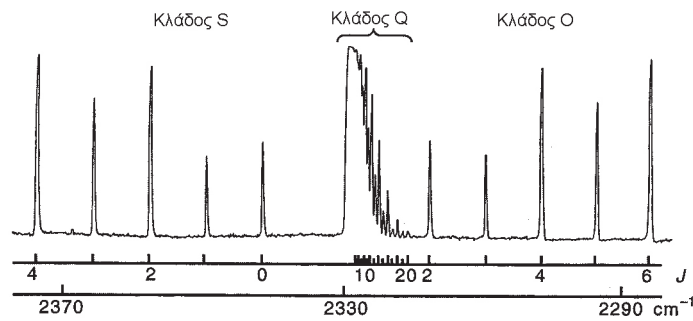
Οι ισχυρότερες ταινίες στο δονητικό φάσμα Raman ενός διατομικού μορίου ακολουθούν τον κανόνα επιλογής $\Delta\nu = \pm 1$. Το κύριο χαρακτηριστικό είναι η μετάπτωση Stokes, η ταινία με $\nu = 1 \leftarrow 0$ που βρίσκεται σε ενέργειες χαμηλότερες από την διεγείρουσα γραμμή. Παρόλο που η εγγενής ένταση της αντίστοιχης ταινίας anti-Stokes, με $\nu = 0 \leftarrow 1$, είναι ίδια, η ταινία είναι πολύ ασθενέστερη διότι ο πληθυσμός της στάθμης $\nu = 1$ είναι τόσο μικρός· όντως, για ελαφρά μόρια σε θερμοκρασία δωματίου, ο πληθυσμός είναι αμελητέος και το κομμάτι anti-Stokes δεν φαίνεται καθόλου. Γι' αυτό θα περιορίσουμε την προσοχή μας στην Stokes, την θεμελιώδη ταινία.

Η θεμελιώδης ταινία μετατίθεται από την διεγείρουσα γραμμή κατά το δονητικό διάστημα ν_0 , που δίνεται από την Εξ. 5.42 στο προηγούμενο κεφάλαιο. Αυτή η δονητική αρχή ισούται με τον αρμονικό δονητικό κυματαριθμό με αναρμονικές διορθώσεις. Οι περιστροφικοί κανόνες επιλογής που ισχύουν στην δονητική μετάπτωση είναι οι ίδιοι με αυτούς που καθορίζουν τις απλές περιστροφικές μεταπτώσεις, $\Delta J = 0, \pm 2$. Οι μεταπτώσεις που υπακούουν τον κανόνα επιλογής $\Delta J = +2$ αντιστοιχούν σε μεγαλύτερη μετατόπιση από τον διεγείροντα κυματαριθμό (δηλ. τα σκεδαζόμενα φωτόνια έχουν την χαμηλότερη ενέργεια) και σχηματίζουν τον λεγόμενο κλάδο S. Παρομοίως, οι γραμμές που υπακούουν στο $\Delta J = 0$ και -2 σχηματίζουν τους κλάδους Q και O αντίστοιχα. Οι πραγματικές μετατοπίσεις Raman για επιμέρους περιστροφικές γραμμές σε κάθε κλάδο μπορούν να υπολογισθούν από τον τύπο της στάθμης της περιστροφικής ενέργειας στο $\nu = 0$ και $\nu = 1$, όπως στην Παρ. 5.8. Αγνοώντας την επίδραση της φυγοκεντρικής παραμορφώσεως, τα αποτελέσματα είναι

$$\nu_S(J) = \nu_0 + 6B' + (5B' - B'')J + (B' - B'')J^2, \quad (6.10\alpha)$$

$$\nu_Q(J) = \nu_0 + (B' - B'')J + (J + 1) \quad (6.10\beta)$$

$$\nu_O(J) = \nu_0 + 2B' - (3B' + B'')J + (B' - B'')J^2, \quad (6.10\gamma)$$



Σχ. 6.7 Το φάσμα Raman δονήσεως-περιστροφής του N_2 .

Έτσι η πρώτη γραμμή του κλάδου S με $J=2 \leftarrow 0$, βρίσκεται $6B'$ πάνω από το ν_0 , ενώ η πρώτη γραμμή του κλάδου O με $J=0 \leftarrow 2$, βρίσκεται $6B''$ κάτω από το ν_0 . Μετά, οι γραμμές κάθε κλάδου απέχουν περίπου $4B$. Επειδή το B' είναι λίγο μικρότερο από το B'' , οι αποστάσεις στον κλάδο S μειώνονται με την αύξηση του J , ενώ στον κλάδο O, οι γραμμές σταδιακά απομακρύνονται. Η ένταση κάθε γραμμής εξαρτάται από το γινόμενο του παράγοντα πληθυσμού και του παράγοντα της ισχύος της γραμμής, όπως μόλις συζητήσαμε για το φάσμα του περιστροφικού φάσματος Raman. Ο παράγοντας ισχύος των περιστροφικών γραμμών του κλάδου S δίνεται από την Εξ. 6.9. Οι αντίστοιχοι παράγοντες για τους κλάδους Q και O είναι

$$S_{J,J} = a^0 (2J+1) + \left[J(J+1)(2J+1)/(2J+3) \right], \quad (6.11\alpha)$$

$$S_{J-2,J} = \frac{3}{2} J(J-1)/(2J-1). \quad (6.11\beta)$$

Το μέγεθος a^0 στην Εξ. 6.11(α) παράγει την πρόσθετη συνεισφορά στην σκέδαση του κλάδου O. Τεχνικώς είναι γνωστό ως ίχνος ή μηδενικής τάξεως σκέδαση. Συνδυάζοντας αυτούς τους παράγοντες με τους παράγοντες πληθυσμού, βλέπουμε ότι οι γραμμές κάθε κλάδου ξεκινούν από την αρχή με αυξανόμενη ένταση, φτάνουν σε ένα μέγιστο για ορισμένη τιμή του J , J_{\max} , και μετά μειώνονται εκθετικά πέρα από αυτή την τιμή. Επειδή τα $S_{J,J}$ για τις μεταπτώσεις Raman είναι περίπου γραμμικά με το J , το J_{\max} αντιστοιχεί σχεδόν στην τιμή του J με τον μεγαλύτερο περιστροφικό πληθυσμό στην θερμοκρασία του δείγματος.

Η γενική εμφάνιση της θεμελιώδους ταινίας σε ένα φάσμα Raman που προκύπτει από αυτές τις θεωρήσεις φαίνεται στο Σχ. 6.7. Είναι το φάσμα του μορίου του αζώτου, N_2 , και δείχνει εναλλαγή εντάσεων 2 : 1 στους κλάδους του.

7. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

7.1 Εισαγωγή

Το επόμενο μεγαλύτερο κβάντο στην φασματοσκοπία που εξετάζει το βιβλίο αυτό έχει σχέση με την διέγερση ενός ηλεκτρονίου (ακριβέστερα ηλεκτρονίων) από μια κατάσταση σε άλλη. Για τα εξωτερικά ηλεκτρόνια μορίων κλειστής στοιβάδας το σχετικό ποσό της ενέργειας βρίσκεται στην περιοχή μεταξύ 25000 και 50000 cm^{-1} (ή 3.1 ως 6.2 eV). Η αντίστοιχη περιοχή μηκών κύματος (400 ως 200 nm) αρχίζει στην άκρη του ορατού (ιώδες) και φτάνει μέχρι την άκρη

της περιοχής του υπεριώδους κενού· για αυτό το λόγο μερικές φορές ονομάζεται φασματοσκοπία υπεριώδους. Η απόσταση μεταξύ σταθμών ηλεκτρονιακής ενέργειας μορίων με ανοιχτές στοιβάδες («ελεύθερες ρίζες») είναι συνήθως αρκετά μικρότερη. Ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις σε αυτά τα είδη τείνουν να συμβαίνουν σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και συνήθως φαίνονται στο ορατό.

Κάθε ηλεκτρονιακή κατάσταση έχει την χαρακτηριστική της καμπύλη δυναμικής ενέργειας η οποία υποστηρίζει το δικό της σύνολο δονητικών και περιστροφικών σταθμών. Οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις επομένως εμπλέκουν την μεταβολή των σχετικών δονητικών και περιστροφικών κβαντικών αριθμών σύμφωνα με τους κανόνες επιλογής τους οποίους θα αναπτύξουμε πιο κάτω. Πρώτα ορίσουμε τους κβαντικούς αριθμούς των ηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων.

7.2 Περιγραφή των ηλεκτρονιακών καταστάσεων

Το ηλεκτρόνιο είναι ένα θεμελιώδες σωματίδιο με πολύ μικρή μάζα (9.109×10^{-31} kg). Επομένως, η συμπεριφορά του σε ένα μοριακό περιβάλλον απαιτεί πλήρη κβαντομηχανική επεξεργασία· οποιαδήποτε απόπειρα να κατανοήσουμε τις ιδιότητές του από την οπτική γωνία της κλασικής μηχανικής είναι καταδικασμένη σε αποτυχία. Όπως είδαμε στο Κεφ. 2, οι ιδιότητες ενός μορίου σε μια συγκεκριμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση εννοούνται μέσα από την κυματοσυναρτήση Ψ . Αυτή με τη σειρά της ορίζεται από την ηλεκτρονιακή Χαμιλτονιανή.

Η ηλεκτρονιακή Χαμιλτονιανή

Ο διαχωρισμός Born – Oppenheimer που περιγράφηκε στην Παρ. 2.3 μας ενθαρρύνει να εξετάσουμε την κίνηση των ηλεκτρονίων χωριστά από των πυρήνων. Αυτό ισοδυναμεί με διατήρηση των πυρήνων σταθερών στον χώρο, δηλ. θέτοντας την πυρηνική κινητική ενέργεια ίση με μηδέν. Σε αυτή την περίπτωση μπορούμε να γράψουμε την ηλεκτρονιακή ενέργεια ως

$$W_{el} = T_{el} + V \quad (7.1)$$

όπου T_{el} είναι η ηλεκτρονιακή κινητική ενέργεια

$$T_{el} = \sum_i p_i^2 / 2m \quad (7.2)$$

και V είναι η δυναμική ενέργεια που προκύπτει από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων φορτισμένων σωματιδίων. Για ένα διατομικό μόριο η δυναμική ενέργεια δίνεται από την

$$4\pi\epsilon_0 V = -\sum_{i,\alpha} Z_\alpha e^2 / r_{i\alpha} + \sum_{i,j} e^2 / r_{ij} + Z_a Z_b e^2 / r \quad (7.3)$$

όπου ο δείκτης α παίρνει τις τιμές των πυρήνων a και b και τα i, j διατρέχουν όλα τα ηλεκτρόνια του μορίου. Τα πυρηνικά φορτία είναι $Z_a e$ και $Z_b e$. Έτσι, $r_{i\alpha}$ είναι η απόσταση μεταξύ του ηλεκτρονίου i και του πυρήνα α , r_{ij} είναι η απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονίων i και j , και r είναι η απόσταση μεταξύ των δύο πυρήνων, δηλ. το μήκος δεσμού (το οποίο είναι σταθερό προς το παρόν σύμφωνα με τον διαχωρισμό Born-Oppenheimer).

Ο μετασχηματισμός της εκφράσεως για την κλασική ενέργεια σε κβαντομηχανικό τελεστή είναι αρκετά απλός χρησιμοποιώντας την διαδικασία της Παρ. 2.2. Για κάθε ηλεκτρόνιο η ορμή p_i παριστάνεται από ένα τελεστή

$$\mathbf{p}_i \rightarrow -i\hbar \left[\partial/\partial x_i \mathbf{i} + \partial/\partial y_i \mathbf{j} + \partial/\partial z_i \mathbf{k} \right] \quad (7.4)$$

ώστε

$$\mathbf{p}_i^2 \rightarrow -\hbar^2 \left(\partial^2/\partial x_i^2 + \partial^2/\partial y_i^2 + \partial^2/\partial z_i^2 \right) \equiv -\hbar^2 \nabla_i^2. \quad (7.5)$$

Η ολική κινητική ενέργεια παριστάνεται από το άθροισμα N τέτοιων όρων. Ο τελεστής που παριστάνει την δυναμική ενέργεια έχει ακριβώς την ίδια μορφή όπως η Εξ. 7.3 καθότι εξαρτάται από τις σχετικές θέσεις των σωματιδίων τα οποία αποτελούν το μόριο και ο τελεστής που παριστάνει το διάνυσμα θέσεως είναι ο εαυτός του. Έτσι μπορούμε να γράψουμε:

$$H_{el} = -\left(\hbar^2/2m\right) \sum_i \nabla_i^2 + V. \quad (7.6)$$

Επ' ευκαιρία επισημαίνουμε ότι έχουμε ορίσει εμμέσως τις ηλεκτρονιακές συντεταγμένες σε όσα γράψαμε παραπάνω. Η στιγμιαία θέση κάθε ηλεκτρονίου ορίζεται από τρεις συντεταγμένες (x_i, y_i, z_i) μετρημένες στο σύστημα αξόνων του μορίου. Αυτές οι συντεταγμένες δεν χρειάζεται να είναι καρτεσιανές, αλλά θα είναι πάντα τρεις. Επομένως, για N ηλεκτρόνια στο μόριο,

$$q_{el} \equiv \{ x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N \}, \quad (7.7)$$

δηλ. $3N$ συντεταγμένες συνολικά.

Η ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση

Η ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση την οποία ζητούμε ορίζεται ως η ιδιοσυνάρτηση της εξίσωσης Schrödinger

$$H_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (7.8)$$

όπου ο τελεστής H_{el} ορίστηκε στην Εξ. 7.6. Από την μορφή της Εξ. 7.5 μπορεί να φανεί ότι η κυματοσυνάρτηση είναι ρητά συνάρτηση των $3N$ ηλεκτρονιακών συντεταγμένων q_{el} για δεδομένη τιμή του μήκους δεσμού r . Ο υπολογισμός μπορεί να επαναληφθεί για διαφορετική σταθερή τιμή του r για να δώσει διαφορετική ιδιοτιμή E_{el} και μια διαφορετική κυματοσυνάρτηση Ψ_{el} . Με αυτή την έννοια το r είναι παράμετρος που τροποποιεί την E_{el} και την Ψ_{el} . Αυστηρά, η Ψ_{el} δεν είναι συνάρτηση του r , αλλά συνάρτηση των ηλεκτρονιακών συντεταγμένων q_{el} , αλλά εξαρτάται παραμετρικά από το r . Αν σχεδιάσουμε την παραμετρική εξάρτηση ως προς το r , παίρνουμε την καμπύλη δυναμικής ενέργειας που εισαγάγαμε στο Κεφ. 5.

Μέχρι τώρα η πρόοδος μας ήταν απατηλά εύκολη. Οι πραγματικές δυσκολίες εμφανίζονται όταν αναζητούμε τις ιδιοσυναρτήσεις και τις ιδιοτιμές της Εξ. 7.8. Δεν υπάρχει γνωστή λύση σε αυτή την εξίσωση η οποία να θέτει την Ψ_{el} σε μια αναλυτική μορφή. Πραγματικά, είδαμε νωρίτερα ότι τα μόνα κβαντομηχανικά προβλήματα που μπορούν να λυθούν ακριβώς είναι αυτά που μπορούν να αναχθούν σε μορφές ενός σώματος. Στην προκειμένη περίπτωση, ακόμη και με τους πυρήνες σταθερούς στον χώρο, αντιμετωπίζουμε ένα πρόβλημα $3N$ σωμάτων, οπότε γνωρίζουμε ότι στην καλύτερη περίπτωση μπορούμε να βρούμε μια αριθμητική λύση στο πρόβλημα και πιθανότατα θα είναι μόνο προσεγγιστικά σωστή. Οι τεχνικές λεπτομέρειες τέτοιων υπολογισμών δεν είναι αντικείμενο αυτού του βιβλίου. Αντιθέτως, χρειάζεται να γνωρίζουμε τις ιδιότητες συμμετρίας των κυματοσυναρτήσεων Ψ_{el} . Αυτές μπορούν να εκφραστούν συναρτήσεις των κβαντικών αριθμών οι οποίοι με την σειρά τους χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή των

κανόνων επιλογής που καθορίζουν τις μεταπτώσεις της ηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας. Ευτυχώς, μπορούμε να συμπεράνουμε τις ιδιότητες συμμετρίας από μια εξαιρετικά απλοποιημένη και προσεγγιστική μορφή της ηλεκτρονιακής κυματοσυναρτήσεως. Θα δούμε πώς συμβαίνει αυτό μόλις εισαγάγουμε αυτή την προσεγγιστική κυματοσυνάρτηση.

Η προσέγγιση των τροχιακών

Ας κοιτάξουμε την μορφή της ηλεκτρονιακής Χαμιλτονιανής που δίνεται στις Εξ. 7.3 και 7.6 και ας δούμε πόσα ηλεκτρόνια εμπλέκονται σε κάθε όρο του τελεστή. Ο απλούστερος από αυτούς είναι ο όρος απώσεως μεταξύ πυρήνων που είναι ανεξάρτητος των ηλεκτρονίων· είναι όντως μια σταθερή συνεισφορά στην ενέργεια στην προσέγγιση Born-Oppenheimer διότι το r είναι σταθερό. Κατόπιν, υπάρχουν δύο τύποι όρων ενός ηλεκτρονίου, η κινητική ενέργεια $-\left(\hbar^2/2m\right)\nabla_i^2$ και ο ηλεκτροστατικός όρος για την έλξη μεταξύ κάθε ηλεκτρονίου και των πυρήνων, $-Z_a e^2 / (4\pi\epsilon_0 r_{ia})$. Τέλος, υπάρχουν όροι απώσεως μεταξύ ηλεκτρονίων, $+e^2 / (4\pi\epsilon_0 r_{ij})$, καθένας από τους οποίους προφανώς εμπλέκει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων. Αυτοί οι δύο τελευταίοι όροι καθιστούν την εξίσωση Schrödinger εξαιρετικά δυσεπίλυτη. Αναγνωρίζοντας αυτό θα κάνουμε το βήμα του Νέλσωνα αγνοώντας απλώς αυτά τα δύσκολα φαινόμενα προς το παρόν, έχοντας επίγνωση ότι θα τα επαναφέρουμε στο προσκήνιο σε επόμενο στάδιο. Με αυτή την αρκετά δραστική προσέγγιση, μπορούμε να γράψουμε την ηλεκτρονιακή Χαμιλτονιανή ως άθροισμα τελεστών h_i ενός ηλεκτρονίου

$$H_{el} \approx H_{el}^0 = \sum_i h_i \quad (7.9)$$

όπου

$$h_i = -\left(\hbar^2/2m\right)\nabla_i^2 - \sum_a Z_a e^2 / (4\pi\epsilon_0 r_{ia}) \quad (7.10)$$

Το πλεονέκτημα αυτή της διαδικασίας είναι ότι μας επιτρέπει να αναζητήσουμε τις ιδιοτιμές και ιδιοσυναρτήσεις μιας πολύ απλούστερης Χαμιλτονιανής για κάθε ηλεκτρόνιο με τη σειρά, ανεξάρτητα από τα υπόλοιπα ($N-1$) ηλεκτρόνια. Η εργασία μας είναι να επιλύσουμε τις N ανεξάρτητες εξισώσεις της μορφής

$$h_i \phi_i = \epsilon_{el} \phi_i \quad (7.11)$$

Οι ιδιοσυναρτήσεις αυτών των εξισώσεων είναι κυματοσυναρτήσεις ενός ηλεκτρονίου και είναι γνωστές ως *τροχιακά* (ατομικά τροχιακά αν το σύστημα είναι ένα άτομο και μοριακά τροχιακά για ένα μόριο, όπως στην προκειμένη περίπτωση). Κάθε τροχιακό είναι συνάρτηση μόνο τριών συντεταγμένων, x_i , y_i και z_i .

Η γενική στρατηγική πίσω από αυτή την προσέγγιση προέρχεται από μια ευρύτατα χρησιμοποιούμενη μέθοδο επιλύσεως μερικών διαφορικών εξισώσεων, την μέθοδο του *διαχωρισμού μεταβλητών*. Αυτό που πετύχαμε είναι να χωρίσουμε την εξάρτηση της λύσεως από τις συντεταγμένες του ηλεκτρονίου i από τις άλλες συντεταγμένες. Με αυτή την διαπίστωση, είναι εύκολο να δει κανείς ότι οι ιδιοτιμές και ιδιοσυναρτήσεις της προσεγγιστικής εξίσωσης Schrödinger

$$H_{el}^0 \Psi_{el}^0 = E_{el}^0 \Psi_{el}^0 \quad (7.12)$$

δίνονται από τις

$$E_{el}^0 = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \dots + \epsilon_N \quad (7.13)$$

$$\text{και} \quad \Psi_{el}^0 = \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \dots \varphi_N \quad (7.14)$$

Με άλλα λόγια, η προσεγγιστική τιμή της ηλεκτρονιακής ενέργειας δίνεται από το άθροισμα των ενεργειών των επιμέρους τροχιακών, με μια συνεισφορά για κάθε ηλεκτρόνιο. Αναγνωρίζουμε ότι αυτό είναι πιθανό να αποτελεί μέτρια εκτίμηση της σωστής ηλεκτρονιακής ενέργειας διότι κάναμε την δραστική προσέγγιση να αγνοήσουμε τους όρους απώσεως μεταξύ ηλεκτρονίων. Όμως, παρά όλους αυτούς τους περιορισμούς, η προσεγγιστική κυματοσυνάρτηση, Ψ_{el}^0 είναι πραγματικά χρήσιμη διότι μας επιτρέπει να συμπεράνουμε τις συμμετρίες των διαφόρων ηλεκτρονιακών καταστάσεων. Κι αυτό διότι, προκειμένου να καταστήσουμε την Εξ. 7.14 ακριβή, πρέπει να γράψουμε

$$\Psi_{el} = \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \dots \varphi_N + \eta \quad (7.15)$$

όπου η είναι η μη διαχωριζόμενη κυματοσυνάρτηση που λαμβάνει υπόψιν όλες τις επιδράσεις που έχουν αγνοηθεί μέχρι στιγμής. Παρόλο που η συνεισφορά από την διορθωτική κυματοσυνάρτηση θα είναι πολύ σημαντική, κάθε όρος στο δεξί μέλος έχει την ίδια συμμετρία, που είναι φυσικά η συμμετρία της Ψ_{el} . Επομένως, η διερεύνηση της συμμετρίας της προσεγγίσεως των τροχιακών στην Εξ. 7.14 μας δίνει την συμμετρία της ακριβούς κυματοσυναρτήσεως. Η μορφή αυτής της προσεγγίσεως μας επιτρέπει να συμπεράνουμε αυτές τις ιδιότητες συμμετρίας από εκείνες των επιμέρους ηλεκτρονίων που είναι ένα πολύ απλούστερο πρόβλημα.

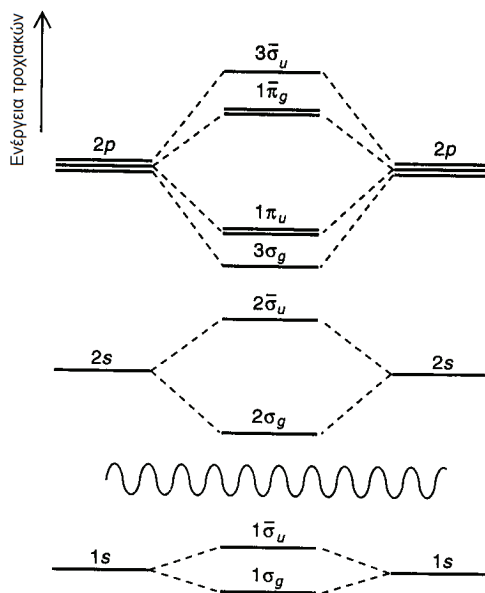
Μοριακά τροχιακά για διατομικά μόρια

Είδαμε στις προηγούμενες παραγράφους πώς το δύσκολο έργο του προσδιορισμού της ηλεκτρονιακής κυματοσυναρτήσεως για ένα μόριο μπορεί να απλοποιηθεί στην λύση μιας πολύ απλούστερης Χαμιλτονιανής ενός ηλεκτρονίου (Εξ. 7.11). Υπάρχουν διάφορες καθιερωμένες πορείες για την επίλυση του τελευταίου προβλήματος, πάλι πέραν του αντικειμένου αυτού του βιβλίου. Η πιο κοινή προσέγγιση και πιθανόν η πιο κατανοητή από φυσικοχημικούς είναι η μέθοδος των γραμμικών συνδυασμών των ατομικών τροχιακών (LCAO). Η βάση αυτής της προσεγγίσεως είναι η υπόθεση ότι η ακεραιότητα των ατόμων δεν αλλοιώνεται πολύ όταν συνδυάζονται για να σχηματίσουν μόρια. Με άλλα λόγια, όταν ένα ηλεκτρόνιο είναι στην γειτονιά ενός συγκεκριμένου πυρήνα στο μόριο, αισθάνεται τις ίδιες αλληλεπιδράσεις σαν να ήταν σε ένα ελεύθερο άτομο. Στη γλώσσα της κβαντομηχανικής αυτές οι ιδέες εκφράζονται γράφοντας το μοριακό τροχιακό φ ως γραμμικό συνδυασμό των ατομικών τροχιακών χ_i ,

$$\varphi = \sum_i c_i \chi_i . \quad (7.16)$$

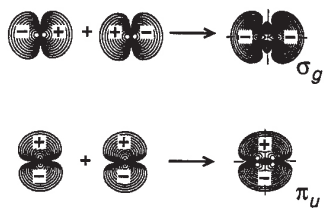
Για ένα διατομικό μόριο AB, μερικά από αυτά τα ατομικά τροχιακά συνδέονται με το άτομο A και άλλα με το άτομο B. Η σχέση (Εξ. 7.16) είναι ακριβής μόνο όταν οι συναρτήσεις $\{\chi_i\}$ σχηματίζουν ένα πλήρες σύνολο βάσεως, το οποίο σπανίως ισχύει στην πράξη. Και πάλι, η συμμετρία μπορεί να χρησιμοποιηθεί προς όφελός μας εδώ με την απαίτηση η φ να σχηματισθεί μόνο από συναρτήσεις χ_i οι οποίες έχουν την ίδια συμμετρία στο μοριακό περιβάλλον.

Οι ιδιοτιμές της Εξ. 7.11 φαίνονται ωραία σε ένα *διάγραμμα μοριακών τροχιακών*. Ας θεωρήσουμε την περιγραφή της ηλεκτρονιακής κυματοσυναρτήσεως για ένα ομοπυρηνικό διατομικό μόριο A_2 το οποίο αποτελείται από άτομα της πρώτης σειράς του περιοδικού συστήματος. Το διάγραμμα μοριακών τροχιακών



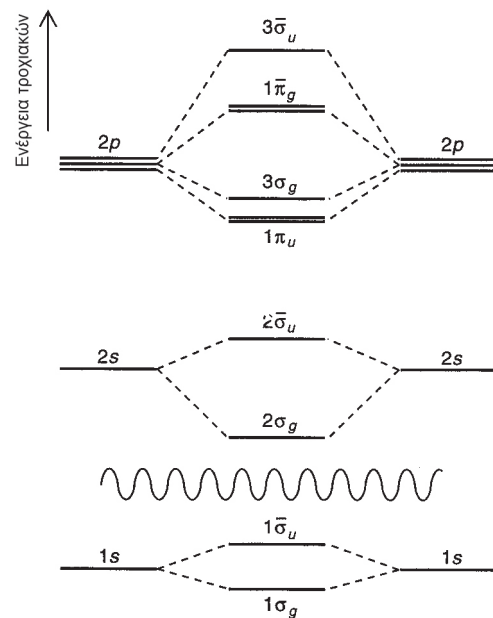
Σχ. 7.1 Το διάγραμμα μοριακών τροχιακών για ένα ομοπυρηνικό διατομικό μόριο A_2 σχηματισμένο από άτομα της πρώτης σειράς (2ης περιόδου) του περιοδικού πίνακα. Τροχιακά της ίδιας συμμετρίας αριθμούνται 1, 2, 3, ... κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας. Το διάγραμμα σχηματίζεται θεωρώντας μεγάλη ενεργειακή διαφορά μεταξύ των ατομικών τροχιακών $2s$ και $2p$ και ισχύει για στοιχεία μετά το N.

φαίνεται στο Σχ. 7.1. Οι ενέργειες των ατόμων της βάσεως φαίνονται στην κάθε πλευρά του διαγράμματος· αυτές οι στάθμες είναι ίδιες διότι τα άτομα είναι ταυτόσημα. Οι ενεργειακές στάθμες των μοριακών τροχιακών που προκύπτουν όταν αλληλεπιδρούν τα δύο άτομα φαίνονται στην ενδιάμεση περιοχή, με συνδετήριες γραμμές για να φανεί η ατομική τους προέλευση. Τα δύο τροχιακά $2s$ συνδυάζονται για να δώσουν ένα δεσμικό σ_g και ένα αντιδεσμικό τροχιακό σ_u (η γραμμή πάνω από το σύμβολο συμμετρίας δηλώνει αντιδεσμική συμπεριφορά, δηλ. η ενέργεια του τροχιακού είναι μεγαλύτερη από των χωριστών ατόμων). Όσο μεγαλύτερη είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ των τροχιακών $2s$ (ή 'επικάλυψη' όπως χαρακτηρίζεται καμιά φορά), τόσο μεγαλύτερη η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των τροχιακών σ_g και σ_u . Στο κυλινδρικό περιβάλλον του διατομικού μορίου, τα τροχιακά $2p$ σχηματίζουν αναπαραστάσεις συμμετρίας σ ($2p_z$) και π ($2p_{x,y}$). Αυτές μπορούν να προκύψουν ως συνδυασμοί αθροίσματος και διαφοράς που έχουν καθορισμένη συμμετρία ως προς τον τελεστή αναστροφής, i . Όπως τα τροχιακά $2s$, τα τροχιακά $2p_z$ δίνουν δεσμικά σ_g και αντιδεσμικά σ_u τροχιακά σε, εν γένει, μεγάλες αποστάσεις διότι οι κατευθυνόμενες ιδιότητές τους οδηγούν σε μεγαλύτερη επικάλυψη. Τα τροχιακά $2p_{x,y}$ σχηματίζουν ένα δεσμικό π_u και ένα αντιδεσμικό π_g τροχιακό. Η διαφορετική συσχέτιση g, u προκύπτει απλώς από την μορφή αυτών των τροχιακών (βλ. Σχ. 7.2). Η ενεργειακή διαφορά των τροχιακών π είναι μικρότερη διότι ο σχετικός προσανατολισμός των συστατικών τροχιακών $2p$ δεν επιτρέπει μεγάλη επικάλυψη.



Σχ. 7.2 Ο σχηματισμός των τροχιακών σ_g και π_u από τα ατομικά τροχιακά $2p$ σε ένα ομοπυρηνικό διατομικό μόριο.

Παρατηρούμε στο διάγραμμα μοριακών τροχιακών του Σχ. 7.1 ότι υπάρχουν πολλά τροχιακά της ίδιας συμμετρίας, π.χ. σ_g . Αυτά τα τροχιακά διακρίνονται μεταξύ τους με χρήση αριθμών που δηλώνουν την σειρά τους στην κατάταξη αυξανόμενης ενέργειας. Έτσι το τροχιακό $2\sigma_g$ είναι το δεύτερο υψηλότερο συμμετρίας σ_g (υπάρχει ένα τροχιακό σ_g κάτω από αυτό που προκύπτει από τον εν φάσει συνδυασμό των τροχιακών $1s$ του κάθε ατόμου). Μέχρι στιγμής, περιγράψαμε την κατασκευή του διαγράμματος μοριακών τροχιακών χωρίς να εξετάσουμε πιθανή ανάμιξη τροχιακών που προκύπτουν από τα ατομικά τροχιακά $2s$

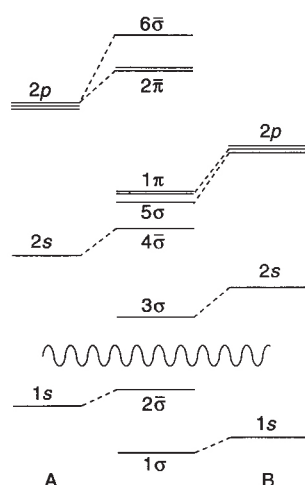


Σχ. 7.3 Το διάγραμμα μοριακών τροχιακών για ένα ομοπυρηνικό διατομικό μόριο A_2 για τα πρώτα άτομα της πρώτης σειράς του περιοδικού πίνακα, συμπεριλαμβανομένου και του N_2 . Η μικρή απόσταση μεταξύ των $2s$ και $2p$ προκαλεί μεγάλες μετατοπίσεις σε τροχιακά όμοιας συμμετρίας.

ή $2p$. Σαφώς, τέτοια ανάμιξη μπορεί να συμβεί. Για παράδειγμα, τα $2\sigma_g$ και $3\sigma_g$ έχουν την ίδια συμμετρία και θα αλληλεπιδράσουν, με το χαμηλότερο τροχιακό να πηγαίνει κάτω και το ψηλότερο να ανεβαίνει σε ενέργεια. Όσο πιο κοντά είναι τα τροχιακά $2p$ και $2s$, τόσο μεγαλύτερες είναι αυτές οι ενεργειακές μετατοπίσεις. Είναι γνωστό ότι η απόσταση $2s-2p$ μεγαλώνει από την μια άκρη της πρώτης σειράς του περιοδικού πίνακα μέχρι την άλλη. Συνεπώς, η αλληλεπίδραση μεταξύ των τροχιακών σ_g (ή των τροχιακών σ_u) μικραίνει καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός. Όμως για τα πρώτα μέλη της πρώτης σειράς οι μετατοπίσεις που προκύπτουν είναι πολύ μεγαλύτερες, τόσο που στην πραγματικότητα το τροχιακό $3\sigma_g$ σπρώχνεται πιο πάνω από το τροχιακό π_u (του οποίου η ενέργεια δεν επηρεάζεται διότι δεν υπάρχουν άλλα τροχιακά συμμετρίας π_u με $n = 2$). Η ενέργεια του τροχιακού $3\sigma_u$ επίσης αυξάνεται εις βάρος του $2\sigma_u$, αυξάνοντας έτσι την απόστασή του από το τροχιακό $1\pi_g$. Αυτή η τροποποιημένη μορφή του διαγράμματος μοριακών τροχιακών απεικονίζεται στο Σχ. 7.3. Έχει εφαρμογή σε άτομα από την πρώτη σειρά μέχρι και το N : πέρα από αυτό, η κατάταξη των τροχιακών είναι αυτή του Σχ. 7.1.

Το διάγραμμα μοριακών τροχιακών που εξετάσαμε μέχρι τώρα είναι για ένα ομοπυρηνικό διατομικό μόριο. Τι συμβαίνει όταν έχουμε ένα ετεροπυρηνικό σύστημα, AB ; Σε αυτή την περίπτωση, το άτομο με το μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο θα συγκρατήσει τα ηλεκτρόνια του πιο ισχυρά, δηλ. είναι πιο ηλεκτραρνητικό. Τα διαγράμματα των Σχ. 7.1 και 7.3 μπορούν να τροποποιηθούν πολύ εύκολα ώστε να περιγράφουν τα μοριακά τροχιακά του AB με αξιοπιστία. Ας υποθέσουμε ότι το B είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το A . Οι ενέργειες των ατομικών τροχιακών του B είναι χαμηλότερα από των αντίστοιχων του A . Τα μοριακά τροχιακά κατασκευάζονται με τον ίδιο τρόπο με τις εξής διαφορές:

1. Τα μοριακά τροχιακά δεν είναι πλέον μίγματα 50 : 50 των τροχιακών κάθε ατόμου. Το χαμηλότερο μοριακό τροχιακό ενός ζεύγους θα αντικατοπτρίζει περισσότερο το ατομικό τροχιακό του περισσότερο ηλεκτραρνητικού ατόμου, B και το πάνω τροχιακό του ζεύγους θα έχει μεγαλύτερη συνεισφορά από το A .



Σχ. 7.4 Το διάγραμμα μοριακών τροχιακών για ένα ετεροπυρηνικό διατομικό μόριο AB για τα πρώτα στοιχεία της πρώτης σειράς του περιοδικού πίνακα.

Στην ακραία περίπτωση ενός μορίου που αποτελείται από δύο άτομα με πολύ διαφορετικές ηλεκτραρνητικότητες, το χαμηλότερο μοριακό τροχιακό θα είναι σχεδόν εντελώς καθαρό ατομικό τροχιακό του B.

2. Επειδή το μόριο AB δεν έχει κέντρο συμμετρίας, τα g και u δεν είναι κατάλληλα για να χαρακτηρίσουν την συμμετρία. Γι' αυτό αυτά παραλείπονται από τα σύμβολα συμμετρίας. Επιπλέον, τα τροχιακά που είναι διαφορετικής συμμετρίας στο A_2 (όπως το σ_g και σ_u) τώρα ανήκουν στην ίδια μη αναγωγίσιμη αναπαράσταση και μπορούν να σπρώχνουν το ένα το άλλο στο διάγραμμα μοριακών τροχιακών. Έτσι, στο Σχ. 7.1, για παράδειγμα, και τα τέσσερα τροχιακά σ αναμιγνύονται σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό και είναι πολύ πιο δύσκολο να προβλέψουμε την σχετική θέση αυτών των τροχιακών.

Αυτά τα χαρακτηριστικά συγκεντρώνονται όλα στο Σχ. 7.4, το οποίο δείχνει το διάγραμμα μοριακών τροχιακών για ένα διατομικό μόριο αποτελούμενο από τα άτομα A και B από το πρώτο μισό του περιοδικού πίνακα.

Ηλεκτρονιακές απεικονίσεις: η αρχή ανοικοδομήσεως

Έχουμε φτάσει στο σημείο όπου έχουμε προσδιορίσει όλα τα απαραίτητα τροχιακά και τις ενέργειες των τροχιακών (δηλ. τις λύσεις της Εξ. 7.11). Πώς θα εκτιμήσουμε τώρα την ηλεκτρονιακή ενέργεια συγκεκριμένου μοριακού συστήματος και επίσης πώς θα προσδιορίσουμε την συνολική συμμετρία των ηλεκτρονιακών καταστάσεων; Η διαδικασία, αποκαλούμενη *αρχή ανοικοδομήσεως*, είναι αρκετά απλή και γίνεται ως εξής: Τα ηλεκτρόνια από τα δύο άτομα αντιστοιχίζονται στα διαθέσιμα τροχιακά, δύο κάθε φορά και με σειρά αυξανόμενης ενέργειας. Αυτή είναι η διαδικασία για τον σχηματισμό της θεμελιώδους καταστάσεως: διεγερμένες ηλεκτρονιακές καταστάσεις προκύπτουν από προώθηση ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων από χαμηλότερης σε υψηλότερης ενέργειας μοριακό τροχιακό. Η ολική ενέργεια της καταστάσεως εκτιμάται προσθέτοντας μια συνεισφορά ϵ_i για κάθε ηλεκτρόνιο σύμφωνα με την Εξ. 7.13. Η απόλυτη ενέργεια που προκύπτει με αυτό τον τρόπο είναι σχεδόν βέβαιο πολύ αναξιόπιστη, αλλά οι ενεργειακές διαφορές που εκτιμώνται κατά την προώθηση συγκεκριμένων ηλεκτρονίων μπορεί να μην είναι τόσο κακές.

Δεν μπορούν να τοποθετηθούν περισσότερα από δύο ηλεκτρόνια σε συγκεκριμένο τροχιακό και πρέπει να έχουν συζευγμένα τα spin τους (δηλ. το ένα είναι σε μια κατάσταση α ή με $m_s = 1/2$ και το άλλο στην κατάσταση β ή με $m_s = -1/2$). Αυτό γίνεται για να ικανοποιηθεί η αρχή αποκλεισμού του Pauli, την οποία συναντήσαμε στην Παρ. 2.4. Η αρχή αυτή αποφασίζει ποιες καταστάσεις είναι επιτρεπτές βάσει της εναλλαγής οποιουδήποτε ζεύγους όμοιων σωματιδίων. Στο Κεφ. 2 εξετάζαμε την εναλλαγή ταυτόσημων πυρήνων σε ένα μόριο. Ακριβώς η ίδια αρχή ισχύει για την εναλλαγή P_{12} ενός ζεύγους ηλεκτρονίων, όταν όλα είναι μη διακρίσιμα σε ένα μόριο. Επειδή το spin του ηλεκτρονίου είναι $1/2$, τα ηλεκτρόνια ακολουθούν την στατιστική Fermi-Dirac και

$$P_{12}\Psi_{el} = -\Psi_{el}. \quad (7.17)$$

Υπάρχει μια μικρή επιπλοκή εδώ διότι η πλήρης ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση εξαρτάται από τις τροχιακές ιδιότητες και το spin του ηλεκτρονίου. Η αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών των δύο στροφορμών σε ένα μόριο είναι συνήθως μικρή ώστε να μπορούμε να σκεφτόμαστε αυτά τα χαρακτηριστικά χωριστά. Φαίνεται ότι αν αντιστοιχίσουμε ακριβώς τους ίδιους κβαντικούς αριθμούς σε δύο διαφορετικά ηλεκτρόνια σε ένα μόριο και μετά εναλλάξουμε το ζεύγος με τον P_{12} , η κυματοσυνάρτηση θα έμενε εντελώς ανεπηρέαστη και έτσι η Εξ. 7.17

δεν θα ικανοποιείτο. Γι' αυτό, ένας άλλος τρόπος διατυπώσεως της αρχής αποκλεισμού του Pauli για ηλεκτρόνια είναι να πούμε ότι δύο ηλεκτρόνια σε ένα μόριο δεν μπορούν να έχουν το ίδιο σύνολο κβαντικών αριθμών. Έτσι, μετά την τοποθέτηση ενός ηλεκτρονίου σε συγκεκριμένο τροχιακό με spin α , ας πούμε, το δεύτερο ηλεκτρόνιο πρέπει να πάει στο αντίθετο spin β ώστε να ικανοποιείται η αρχή του Pauli. Επιπλέον, δεν μπορούμε να βάλουμε περισσότερα από δύο ηλεκτρόνια σε ένα τροχιακό διότι υπάρχουν μόνο δύο διακριτές καταστάσεις spin για ένα ηλεκτρόνιο.

Η προσεγγιστική ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση Ψ_{el}^0 κατασκευάζεται από τα μοριακά τροχιακά σύμφωνα με την Εξ. 7.14. Αυστηρά, αποτελείται από το γινόμενο όχι απλώς των κατειλημμένων τροχιακών, αλλά των κατειλημμένων τροχιακών με spin. Έτσι, για το απλούστερο διατομικό μόριο στην πρώτη σειρά του περιοδικού πίνακα, το Li_2 , η κυματοσυνάρτηση μπορεί να γραφεί συμβολικά ως εξής:

$$\Psi_{el} = K 2\sigma_g^\alpha 2\sigma_g^\beta \quad (7.18)$$

όπου ο εκθέτης δίνει το ηλεκτρονιακό spin· δηλ. τα δύο εξωτερικά ηλεκτρόνια βρίσκονται και τα δύο στο χαμηλότερο τροχιακό $2\sigma_g$ με τα spin συζευγμένα. Το τροχιακό με spin στην Εξ. 7.18 αναφέρεται ρητά στα ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους. Υπάρχουν ακόμη άλλα τέσσερα ηλεκτρόνια στο Li_2 στα τροχιακά $1\sigma_g$ και $1\bar{\sigma}_u$ τα οποία προκύπτουν από τα τροχιακά $1s$. Αυτά τα ηλεκτρόνια είναι πολύ χαμηλότερα σε ενέργεια και δεν εμπλέκονται στην διαδικασία διεγέρσεως για να δώσουν τις πρώτες ηλεκτρονιακές καταστάσεις του Li_2 . Η παρουσία τους συνοψίζεται στο σύμβολο K το οποίο δηλώνει ότι υπάρχει πλήρης στοιβάδα K σε αυτή την περίπτωση. Παρομοίως, μπορούμε να γράψουμε την απεικόνιση του N_2 στην θεμελιώδη του ηλεκτρονιακή κατάσταση,

$$\Psi_{el} = K 2\sigma_g^\alpha 2\sigma_g^\beta 2\bar{\sigma}_u^\alpha 2\bar{\sigma}_u^\beta 1\pi_{u,+1}^\alpha 1\pi_{u,+1}^\beta 1\pi_{u,-1}^\alpha 1\pi_{u,-1}^\beta 3\sigma_g^\alpha 3\sigma_g^\beta. \quad (7.19)$$

Παρατηρήστε εδώ ότι μπορούμε να διακρίνουμε τα δύο εκφυλισμένα μοριακά τροχιακά π δίνοντας την τιμή του l_z (1 και -1)· αυτό είναι η συνιστώσα της ηλεκτρονιακής τροχιακής στροφορμής κατά μήκος του μοριακού άξονα. Φαίνεται ότι εφόσον το μοριακό τροχιακό περιέχει τα δύο ηλεκτρόνιά του (η λεγόμενη κλειστή στοιβάδα), δεν χρειάζεται πλέον να προσδιορίσουμε τα spin των ηλεκτρονίων. Έτσι, η τροχιακή κυματοσυνάρτηση του N_2 (που δίνεται στην Εξ. 7.19), απλοποιείται συνήθως προς

$$\Psi_{el} = K (2\sigma_g)^2 (2\bar{\sigma}_u)^2 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2. \quad (7.20)$$

Αυτή η συντομογραφική περιγραφή της ηλεκτρονιακής κυματοσυναρτήσεως ονομάζεται *ηλεκτρονιακή απεικόνιση*. Αν όλα τα τροχιακά περιέχουν όσα ηλεκτρόνια γίνεται, η απεικόνιση ονομάζεται *απεικόνιση κλειστής στοιβάδας*. Για πολύ καλό λόγο, σχεδόν όλα τα χημικώς σταθερά μόρια έχουν θεμελιώδη απεικόνιση κλειστής στοιβάδας.

Απεικονίσεις ανοιχτής στοιβάδας είναι φυσικά δυνατές και, σε μερικές περιπτώσεις, τα μόρια είναι σταθερά στην θεμελιώδη ηλεκτρονιακή τους κατάσταση. Πολύ γνωστά παραδείγματα είναι το μοριακό οξυγόνο και το μονοξείδιο του αζώτου. Για παράδειγμα, η θεμελιώδης απεικόνιση του O_2 είναι

$$\Psi_{el} = K (2\sigma_g)^2 (2\bar{\sigma}_u)^2 (3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\bar{\pi}_g)^2. \quad (7.21)$$

Το εξωτερικό, αντιδραστικό τροχιακό π είναι μόνο μισό γεμάτο στην περίπτωση αυτή. Είναι δυνατό αρκετές ηλεκτρονιακές καταστάσεις να προκύψουν σε μια τέτοια περίπτωση όπως θα δούμε στην επόμενη παράγραφο.

Ηλεκτρονιακές καταστάσεις, κβαντικοί αριθμοί για την ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση

Οι ηλεκτρονιακές απεικονίσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να βρεθεί η φύση των ηλεκτρονιακών καταστάσεων Ψ_{el} οι οποίες υπάρχουν για αυτό το μόριο. Υπάρχουν δύο πτυχές, η ολική στροφορμή και η ηλεκτρονιακή στροφορμή spin. Η τροχιακή στροφορμή για κάθε ηλεκτρόνιο l_i μπορεί να προστεθεί διανυσματικά για να δώσει την ολική στροφορμή L

$$L = l_1 + l_2 + l_3 + \dots l_N \quad (7.22)$$

Όμως, παρόλο που τα l_i και L είναι καλά καθορισμένα στο σφαιρικά συμμετρικό περιβάλλον ενός ατόμου, στο κυλινδρικό περιβάλλον ενός διατομικού μορίου δεν είναι καλά καθορισμένα. Αυτή η διαφορά μπορεί να γίνει κατανοητή αν συνειδητοποιήσουμε ότι η κατανομή των φορτίων σε ένα διατομικό μόριο παράγει ένα ηλεκτρικό πεδίο με αξονική συμμετρία. Για ένα άτομο μέσα σε αυτό το πεδίο εμφανίζεται το φαινόμενο Stark· παρατηρείται μια μετατόπιση και πιθανόν διάσχιση των διαφόρων εμπλεκόμενων καταστάσεων m . Θεωρήστε για παράδειγμα ένα άτομο στην κατάσταση $l = 1$ (ένα τροχιακό p)· σε ένα ηλεκτρικό πεδίο η συνιστώσα $m_l = 0$ μετατοπίζεται από το ζεύγος $m_l = \pm 1$ το οποίο παραμένει εκφυλισμένο μέσα στο πεδίο. Αυτά τα φαινόμενα συμβαίνουν διότι το ηλεκτρικό πεδίο αναμιγνύει καταστάσεις με διαφορετικές τιμές l . Στο όριο έντονης αναμίξεως, το l παύει να είναι καλός κβαντικός αριθμός. Όμως η συνιστώσα του l κατά μήκος της διεύθυνσεως του πεδίου, m_l , παραμένει ένας καλός κβαντικός αριθμός. Η διεύθυνση του πεδίου σε ένα διατομικό μόριο κείται κατά μήκος του διαπυρηνικού άξονα. Επειδή το m_l συνήθως θεωρείται ότι ορίζει την συνιστώσα της τροχιακής στροφορμής κατά μήκος του άξονα Z του εργαστηρίου, θα χρησιμοποιήσουμε το σύμβολο λ_i για να υποδηλώσουμε την συνιστώσα κατά μήκος του άξονα z του μορίου. Επομένως, παρόλο που η Εξ. 7.22 δεν έχει νόημα για ένα διατομικό μόριο, η συνιστώσα κατά μήκος του άξονα z έχει νόημα, και συγκεκριμένα:

$$\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots \lambda_N \quad (7.23)$$

Εδώ το Λ είναι η συνιστώσα της ολικής τροχιακής στροφορμής και είναι ένας από τους κβαντικούς αριθμούς που χρησιμοποιούνται για να χαρακτηρίσουν την Ψ_{el} . Μπορεί να προσδιορισθεί απλώς από το αλγεβρικό άθροισμα των επιμέρους τιμών λ , χωρίς να ξεχνάμε ότι, για μια κλειστή στοιβάδα, $\sum_i \lambda_i$ είναι μηδέν.

Επιπροσθέτως, κάθε ηλεκτρόνιο έχει στροφορμή λόγω spin ίση με $1/2$. Έτσι η ολική στροφορμή λόγω spin S είναι το διανυσματικό άθροισμα όλων των επιμέρους διανυσμάτων:

$$S = s_1 + s_2 + s_3 + \dots s_N \quad (7.24)$$

Τώρα η κυλινδρική συμμετρία ενός διατομικού μορίου επιβάλλεται στον τρισδιάστατο χώρο, αλλά όχι στον μάλλον μυστηριώδη χώρο των συντεταγμένων του spin. Έτσι, ακόμη και στο μοριακό περιβάλλον, το S παραμένει μια καλά καθορισμένη ποσότητα. (Παύει να είναι έτσι σε μόρια που περιέχουν πολύ βαριά άτομα για τα οποία τα φαινόμενα σύζευξης τροχιάς και spin αναμιγνύουν κατα-

στάσεις με διαφορετικές τιμές S .) Οι κβαντικοί αριθμοί του ηλεκτρονιακού spin είναι επομένως το S και η συνιστώσα του κατά μήκος του άξονα z του μορίου, που ονομάζεται Σ , όπου

$$\Sigma = S, S - 1, S - 2, \dots - S. \quad (7.25)$$

Και πάλι, η αξιολόγηση των επιτρεπτών τιμών για το S για μια συγκεκριμένη απεικόνιση είναι εξαιρετικά απλοποιημένη με την συνειδητοποίηση ότι η στροφορμή spin των ηλεκτρονίων σε κλειστές στοιβάδες είναι μηδέν, διότι όλα τα spin πρέπει να είναι συζευγμένα σύμφωνα με την αρχή αποκλεισμού του Pauli.

Τώρα είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε τους ηλεκτρονιακούς κβαντικούς αριθμούς για την θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση του N_2 , από την απεικόνιση στην Εξ. 7.20. Αυτό αποτελεί μια απλή άσκηση διότι όλα τα τροχιακά έχουν δομή κλειστής στοιβάδας. Επομένως, και η τροχιακή στροφορμή L και η στροφορμή λόγω spin είναι μηδέν:

$$S = 0, L = 0 \quad (7.26)$$

Αυτό το αποτέλεσμα είναι αρκετά γενικό για οποιαδήποτε απεικόνιση κλειστής στοιβάδας.

Αυτή η περιγραφή συμμετρίας για την ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση συνοψίζεται σε αυτό που λέγεται *φασματοσκοπικός όρος*, που γράφεται ως $^{2S+1}\Lambda_\Omega$. Το κύριο σύμβολο δίνει την τιμή του L . Παραδοσιακά, το σύμβολο Σ χρησιμοποιείται για $L = 0$, Π για $L = \pm 1$, Δ για $L = \pm 2$, κλπ. Ο αριστερός εκθέτης ονομάζεται *πολλαπλότητα* της καταστάσεως και δίνει τον αριθμό των συνιστωσών του spin για κάθε κατάσταση. Κάθε μια από αυτές τις συνιστώσες χαρακτηρίζεται από την κατάλληλη τιμή του κβαντικού αριθμού Ω ο οποίος εμφανίζεται ως κάτω δείκτης στο κύριο σύμβολο. Το Ω είναι η συνιστώσα της ολικής ηλεκτρονιακής στροφορμής, spin και τροχιακής, κατά μήκος του διαπυρηνικού άξονα. Έτσι

$$\Omega = L + \Sigma. \quad (7.27)$$

Ο φασματοσκοπικός όρος για την θεμελιώδη κατάσταση του N_2 γράφεται επομένως $^1\Sigma_g^+$. Η πολλαπλότητα είναι 1, δηλ. δεν υπάρχει εκφυλισμός λόγω spin. Το κύριο σύμβολο είναι Σ_g^+ το οποίο είναι η όλως συμμετρική αναπαράσταση στην ομάδα σημείου για το N_2 , $D_{\infty h}$. Αρκετά γενικά, το τροχιακό χαρακτηριστικό της καταστάσεως κλειστής στοιβάδας οποιουδήποτε μορίου είναι η όλως συμμετρική αναπαράσταση στην κατάλληλη ομάδα σημείου. Η τιμή για το Ω , δηλ. μηδέν, συνήθως παραλείπεται από τον φασματοσκοπικό όρο για μια κατάσταση κλειστής στοιβάδας $^1\Sigma_g^+$ διότι είναι τιμή της είναι προφανής.

Τι συμβαίνει αν η απεικόνιση είναι ανοιχτή στοιβάδα; Ας θεωρήσουμε την περίπτωση του μοριακού οξυγόνου, O_2 , του οποίου η θεμελιώδης απεικόνιση δίνεται στην Εξ. 7.21, $\Psi_{el} = K (2\sigma_g)^2 (2\bar{\sigma}_u)^2 (3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\bar{\pi}_g)^2$. Μπορούμε να αγνοήσουμε τα τροχιακά κλειστών στοιβάδων διότι η συνεισφορά τους είναι μόνο όλως συμμετρική στην τροχιακή κυματοσυνάρτηση και δεν συνεισφέρουν στην ολική στροφορμή spin. Συνεπώς έχουμε να εξετάσουμε μόνο τα δύο ηλεκτρόνια στο τροχιακό $\bar{\pi}_g$. Ας θεωρήσουμε τον τροχιακό χαρακτήρα πρώτα. Κάθε ηλεκτρόνιο μπορεί να καταλάβει είτε το τροχιακό π με $\lambda = +1$ ή το τροχιακό με $\lambda = -1$ · υπάρχουν τέσσερις πιθανές διευθετήσεις:

$$\varphi_{+1}(1)\varphi_{+1}(2) \quad \text{δηλ. } L = +2 \quad (7.28\alpha)$$

$$\varphi_{+1}(1)\varphi_{-1}(2) \quad \text{δηλ. } L = 0 \quad (7.28\beta)$$

$$\varphi_{-1}(1)\varphi_{+1}(2) \quad \text{δηλ. } A = 0 \quad (7.28\gamma)$$

$$\varphi_{-1}(1)\varphi_{-1}(2) \quad \text{δηλ. } A = -2 \quad (7.28\delta)$$

Είναι εύκολο να δει κανείς ότι ο τελεστής εναλλαγής P_{12} αφήνει τα γινόμενα στις Εξ. 7.28(α) και 7.28(δ) αναλλοίωτα· με άλλα λόγια, αυτές είναι συμμετρικές ως προς τον P_{12} . Αυτές οι κυματοσυναρτήσεις σχηματίζουν δύο εκφυλισμένες συνιστώσες μιας καταστάσεως Δ_g με $A = \pm 2$. Οι άλλοι δύο συνδυασμοί (Εξ. 7.28(β) και 7.28(γ)) είναι απροσδιόριστοι διότι ο P_{12} τις μετασχηματίζει σε διαφορετικές συναρτήσεις:

$$P_{12}\varphi_{+1}(1)\varphi_{-1}(2) = \varphi_{-1}(1)\varphi_{+1}(2) \quad (7.29\alpha)$$

$$P_{12}\varphi_{-1}(1)\varphi_{+1}(2) = \varphi_{+1}(1)\varphi_{-1}(2) \quad (7.29\beta)$$

Αυτά τα γινόμενα συναρτήσεων επομένως δεν είναι ιδιοσυναρτήσεις του P_{12} (ή, στην γλώσσα της θεωρίας ομάδων, δεν είναι μην αναγωγίσιμες αναπαραστάσεις της μεταθετικής ομάδας \mathcal{S}_2). Όμως, επειδή μετασχηματίζονται η μια στην άλλη με τον P_{12} , μπορούμε απλώς να πάρουμε συνδυασμούς αθροίσματος και διαφοράς τους για να έχουν καλώς ορισμένη συμπεριφορά με τον P_{12} :

$$P_{12}[\varphi_{+1}(1)\varphi_{-1}(2) \pm \varphi_{-1}(1)\varphi_{+1}(2)] = \pm[\varphi_{+1}(1)\varphi_{-1}(2) \pm \varphi_{-1}(1)\varphi_{+1}(2)] \quad (7.30)$$

Με άλλα λόγια, ο συνδυασμός + είναι συμμετρικός ως προς τον P_{12} και ο συνδυασμός - είναι αντισυμμετρικός. Και οι δύο συνδυασμοί σχηματίζουν καταστάσεις Σ : προκύπτει ότι ο + αντιστοιχεί σε μια κατάσταση Σ_g^+ και ο - σε κατάσταση Σ_g^- (και οι δύο είναι καταστάσεις *gerade* διότι κάθε τροχιακό είναι g και $g \times g = g$). Από την πλευρά των τροχιακών επομένως έχουμε συναρτήσεις Δ_g και Σ_g^+ , εκ των οποίων και οι δύο είναι συμμετρικές και μια συνάρτηση Σ_g^- η οποία είναι αντισυμμετρική ως προς το P_{12}

$$P_{12}aa = aa \quad (7.31\alpha)$$

$$P_{12}1/\sqrt{2}(\alpha\beta + \beta\alpha) = 1/\sqrt{2}(\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (7.31\beta)$$

$$P_{12}\beta\beta = \beta\beta \quad (7.31\gamma)$$

και σχηματίζουν μια τριάδα· η άλλη είναι αντισυμμετρική και είναι απλή:

$$P_{12}1/\sqrt{2}(\alpha\beta - \beta\alpha) = -1/\sqrt{2}(\alpha\beta - \beta\alpha). \quad (7.32)$$

Προκειμένου να σχηματίσουμε την ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση Ψ_{el} η οποία είναι αντισυμμετρική ως προς τον P_{12} , πρέπει να συνδυάσουμε είτε την συμμετρική συνάρτηση $spin$ με την αντισυμμετρική τροχιακή συνάρτηση ${}^3\Sigma_g^-$ ή την αντισυμμετρική συνάρτηση $spin$ με την συμμετρική τροχιακή συνάρτηση (${}^1\Delta_g$ και ${}^1\Sigma_g^+$). Έτσι, προκύπτουν μόνο τρεις θεμελιώδεις απεικονίσεις για το O_2 : οι άλλες τρεις περιπτώσεις (${}^1\Sigma_g^-$, ${}^3\Delta_g$ και ${}^3\Sigma_g^+$) δεν είναι επιτρεπτές από την αρχή αποκλεισμού του Pauli. Οι τρεις επιτρεπτές καταστάσεις κείνται κοντά σε ενέργεια διότι προκύπτουν από την ίδια απεικόνιση. Η σχετική τους κατάταξη μπορεί να εξαχθεί εφαρμόζοντας τους κανόνες του Hund (παρόλο που οι κανόνες αυτοί είναι για άτομα και όχι μόρια). Η χαμηλότερη κατάσταση είναι ${}^3\Sigma_g^-$ διότι έχει την υψηλότερη πολλαπλότητα· οπότε αυτή είναι η θεμελιώδης κατάσταση του

O₂. Από τις άλλες δύο καταστάσεις, που και ο δύο είναι απλές, η ¹Δ_g είναι χαμηλότερα διότι έχει υψηλότερη τροχιακή στροφορμή κατά μήκος του άξονα. Η σχετική θέση των καταστάσεων αυτών συνοψίζεται στο Σχ. 7.5.

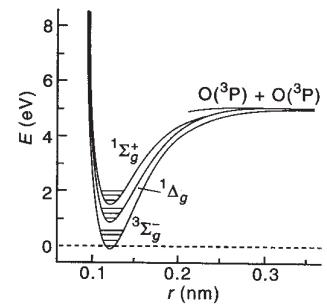
Ένα άλλο παράδειγμα μορίου με ηλεκτρονιακή απεικόνιση ανοιχτής στοιβάδας είναι η ρίζα CN· σε αντίθεση με το O₂, αυτό δεν είναι χημικά σταθερό, αλλά δραστικό, βραχύβιο μόριο. Το κατάλληλο διάγραμμα μοριακών τροχιακών δίνεται στο Σχ. 7.4. Γεμίζοντας σύμφωνα με την αρχή της ανοικοδομήσεως, παίρνουμε την θεμελιώδη απεικόνιση

$$\Psi_{el} = K (3\sigma)^2 (4\bar{\sigma})^2 (1\pi)^4 (5\sigma)^1 \tag{7.33}$$

Υπάρχει μόνο ένα ηλεκτρόνιο σε ανοιχτή στοιβάδα γι' αυτό είναι εύκολο να δει κανείς ότι $S = 1/2, L = 0$, δηλ. η θεμελιώδης κατάσταση είναι ²Σ⁺. Μπορούμε να δούμε στο Σχ. 7.4 ότι τα τροχιακά 1π και 5σ κείνται πολύ κοντά μεταξύ τους. Πολύ λίγη ενέργεια απαιτείται επομένως για να προωθηθεί ένα ηλεκτρόνιο από το τροχιακό π στο σ για να δώσει την πρώτη διεγερμένη κατάσταση

$$\Psi'_{el} = K (3\sigma)^2 (4\bar{\sigma})^2 (1\pi)^3 (5\sigma)^2 \tag{7.34}$$

Τρία ηλεκτρόνια στο τροχιακό π αντιστοιχούν σε μια 'τρύπα' στο τροχιακό π. Έτσι η κατάσταση που προκύπτει από αυτή την απεικόνιση είναι μια κατάσταση ²Π. Δοθέντος ότι η ανοιχτή στοιβάδα είναι περισσότερο από μισογεμάτη, η διάσχιση τροχιάς-spin σε αυτή την κατάσταση είναι ανεστραμμένη, δηλ. η συνιστώσα ²Π_{3/2} βρίσκεται χαμηλότερα από την συνιστώσα ²Π_{1/2}.



Σχ. 7.5 Οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις που προκύπτουν από την θεμελιώδη απεικόνιση του μοριακού οξυγόνου ... (1π_u)⁴ (1π_g)². Αυτές είναι μόνες επιτρεπτές καταστάσεις από την αρχή του Pauli.

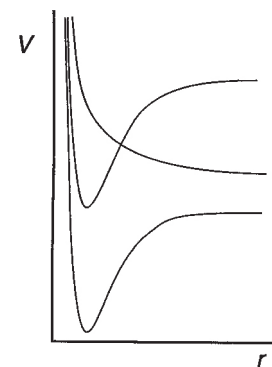
7.3 Η δονητική και περιστροφική δομή των ηλεκτρονιακών καταστάσεων

Η κίνηση των ηλεκτρονίων σε ένα μόριο πραγματοποιείται σε πολύ σύντομο χρόνο της τάξεως των 10⁻¹⁵ s (ή 1 fs), κατά τη διάρκεια του οποίου οι πυρήνες είναι ακίνητοι. Σε χρόνους μακρότερους από αυτό πρέπει να λάβουμε υπόψη μας την επίδραση της κινήσεως των πυρήνων. Θα εξετάσουμε την δονητική κίνηση (10⁻¹³ s) και μετά την περιστροφική κίνηση (10⁻¹¹ s).

Στάθμες δονητικής ενέργειας

Όπως περιγράψαμε στο Κεφ. 5, η παραμετρική εξάρτηση της ηλεκτρονιακής ενέργειας ενός διατομικού μορίου από την διαπυρηνική απόσταση r μπορεί να σχεδιασθεί για να σχηματίσει την καμπύλη δυναμικής ενέργειας $V(r)$ (βλ. Σχ. 7.6). Τέτοια καμπύλη δυναμικής ενέργειας υπάρχει για κάθε ηλεκτρονιακή κατάσταση του μορίου, κάθε μια με την χαρακτηριστική τιμή r_e , σταθερά δύναμης k (ή την καμπυλότητα στο ελάχιστο) και την ενέργεια διασπάσεως D_e . Αυτά τα χαρακτηριστικά μπορεί να ποικίλουν πολύ από μια κατάσταση σε άλλη. Όντως κάποιες καμπύλες δυναμικής ενέργειας μπορεί να μην έχουν καν ελάχιστο και λέγονται καθαρά απωστικές (βλ. επίσης Σχ. 7.6). Ένα διατομικό μόριο έχει το πολύ προσωρινή παρουσία σε μια απωστική κατάσταση. Τέτοιες καταστάσεις είναι δύσκολο να μελετηθούν άμεσα στην φασματοσκοπία, αλλά δεν είναι εντελώς άνευ ενδιαφέροντος όπως θα δούμε αργότερα.

Όπως είδαμε στο Κεφ. 5 για την θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση, κάθε δέσμη καμπύλη δυναμικής ενέργειας μπορεί να υποστηρίξει το δικό της σύνολο σταθμών δονητικής ενέργειας



Σχ. 7.6 Μερικές τυπικές καμπύλες δυναμικής ενέργειας διατομικού μορίου.

$$G(\nu) = E_{vib}/hc = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2\omega_e x_e + \dots \quad (7.35)$$

Οι δονητικές παράμετροι ω_e , $\omega_e x_e$, ... είναι χαρακτηριστικά συγκεκριμένης καταστάσεως και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγή πληροφοριών για τις δομικές ιδιότητες του μορίου σε αυτή την κατάσταση. Όσο ισχυρότερος ο δεσμός μεταξύ των ατόμων, τόσο μεγαλύτερη η ενέργεια διασπάσεως. Αυτό συνήθως σημαίνει ότι η δονητική συχνότητα (ή κυματαριθμός) θα είναι υψηλότερη, παρόλο που δεν υπάρχει μια αυστηρή σύνδεση μεταξύ των δύο ιδιοτήτων (η σταθερά δυνάμεως k και η ενέργεια διασπάσεως D_e είναι ανεξάρτητες ιδιότητες).

Στάθμες περιστροφικής ενέργειας

Για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο από περίπου 100 ns, ένα μόριο σε ορισμένη δονητική στάθμη σε δεδομένη ηλεκτρονιακή κατάσταση θα δείξει τις συνέπειες της κβαντώσεως της περιστροφικής ενέργειας όπως την εξετάσαμε στο Κεφ. 4. Συνεπώς, υπάρχει πρόσθετη συνεισφορά στην ενέργεια της μορφής

$$F(J) = E_{rot}/hc = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (7.36)$$

Η περιστροφική σταθερά B_v εξαρτάται ελαφρά από τον κβαντικό αριθμό δονήσεως ν σύμφωνα με την

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad (7.37)$$

Επειδή η παράμετρος της δονητικής εξαρτήσεως α_e είναι θετική κατά μέσο όρο σε μια δόνηση συμμετρικής εκτάσεως, η τιμή του B_v μειώνεται καθώς αυξάνεται το ν . (Η παράμετρος φυγοκεντρικής παραμορφώσεως D_e επίσης εμφανίζει ελαφρά δονητική εξάρτηση, αλλά τέτοιες επιδράσεις γενικά ανακύπτουν μόνο σε πολύ ακριβείς μετρήσεις.)

Θυμόμαστε ότι η περιστροφική σταθερά εξαρτάται αντίστροφα από το τετράγωνο του μήκους δεσμού r :

$$B_e = \hbar^2 / (2\mu r_e^2 hc). \quad (7.38)$$

Επειδή το μήκος δεσμού μπορεί να μεταβληθεί σημαντικά από μια ηλεκτρονιακή κατάσταση σε άλλη (λόγω διαφορών στον δεσμό), η τιμή του B μπορεί να είναι αρκετά διαφορετική. Αυτό διαφέρει από την περίπτωση της δονητικής διεγέρσεως όπου, όπως παρατηρήσαμε πιο πάνω, η τιμή του B αλλάζει πολύ λίγο. Οι μεταβολές με την ηλεκτρονιακή διέγερση είναι συνήθως αρκετά μεγάλες για την τιμή του B ώστε να είναι χαρακτηριστική της συγκεκριμένης ηλεκτρονιακής καταστάσεως.

7.4 Μεταπτώσεις στην ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία: κανόνες επιλογής

Αφού προσδιορίσαμε το σχήμα των ενεργειακών σταθμών για ένα περιστρεφόμενο και δονούμενο μόριο σε μια ηλεκτρονιακή κατάσταση, τώρα θα διερευνήσουμε τους κανόνες επιλογής που καθορίζουν τις φασματοσκοπικές μεταπτώσεις μεταξύ αυτών των καταστάσεων. Έχουμε συζητήσει λεπτομερώς την εξαγωγή αυτών των κανόνων στο Κεφ. 3. Εδώ θα ανακεφαλαιώσουμε τα αποτελέσματα.

Οι κανόνες επιλογής για τους ηλεκτρονιακούς κβαντικούς αριθμούς L και S αντανακλούν τις ιδιότητες συμμετρίας της ηλεκτρονιακής ροπής μεταπτώσεως $\int \Psi'_{el} \mu_{\alpha}^e \Psi''_{el} d\tau_{el}$, όπου α είναι μια συνιστώσα επί του μορίου της ηλεκτρικής διπολικής ροπής μ_{α}^e . Οι κανόνες είναι:

$$\Delta L = 0, \pm 1, \tag{7.39\alpha}$$

$$\Delta S = 0, \tag{7.39\beta}$$

$$g \leftrightarrow u \tag{7.39\gamma}$$

Για τον πρώτο από αυτούς τους κανόνες, η μετάπτωση $\Delta L = 0$ επάγεται από την συνιστώσα z του μ , ενώ ο $\Delta L = \pm 1$ επάγεται από τις συνιστώσες x, y του μ . Ο κανόνας επιλογής του ηλεκτρονιακού spin (Εξ. 7.39β) δεν είναι μια αυστηρή συνθήκη: παρατηρούνται ουσιώδεις αποκλίσεις όταν η επίδραση της συζεύξεως τροχιάς – spin γίνεται σημαντική όπως συμβαίνει στα βαρύτερα άτομα. Υπάρχει ακόμη ένας κανόνας επιλογής που εφαρμόζεται σε μεταπτώσεις με $\Delta L = 0$ μεταξύ καταστάσεων Σ . Ο τελεστής της συνιστώσας της διπολικής ροπής κατά μήκος του άξονα z δεν αλλάζει την συμπεριφορά της κυματοσυναρτήσεως ως προς την ανάκλαση σε οποιοδήποτε επίπεδο που περιέχει τον άξονα. Έτσι επιτρέπονται μόνο οι μεταπτώσεις $\Sigma^+ - \Sigma^+$ και $\Sigma^- - \Sigma^-$.

Οι δονητικοί κανόνες επιλογής για μια ηλεκτρονιακή μετάπτωση εξαρτώνται από τον παράγοντα δονητικής επικάλυψης $\int \Psi'_{vib} \Psi''_{vib} d\tau_{vib}$. Επειδή η κυματοσυναρτήρηση για οποιαδήποτε δονητική στάθμη ενός διατομικού μορίου είναι όλως συμμετρική (Σ^+), δεν υπάρχει περιορισμός λόγω συμμετρίας στην μεταβολή του κβαντικού αριθμού v . Η σχετική ένταση οποιασδήποτε συγκεκριμένης μεταπτώσεως (v', v'') εξαρτάται από το τετράγωνο αυτού του ολοκληρώματος επικάλυψης, μια ποσότητα που είναι γνωστή ως παράγοντας Franck-Condon. Θα εξετάσουμε τι κάνει αυτόν τον παράγοντα μεγάλο ή μικρό στην επόμενη παράγραφο.

Οι περιστροφικοί κανόνες επιλογής προκύπτουν από τις ιδιότητες των στοιχείων συνημιτόνων διευθύνσεων, $\int \Psi'_{rot} \lambda_{Za} (\theta, \varphi, \chi) \Psi''_{rot} d\tau_{rot}$. Είναι οι συνήθεις κανόνες επιλογής ηλεκτρικού διπόλου

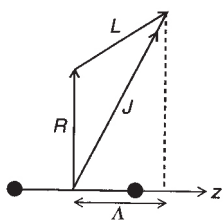
$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ και } + \leftrightarrow -. \tag{7.40}$$

Επομένως, αναμένουμε γενικά να δούμε τρεις κλάδους γραμμών, P, Q και R, που αντιστοιχούν σε $\Delta J = -1, 0$ και $+1$, αντίστοιχα. Αν η ηλεκτρονιακή μετάπτωση είναι μεταξύ καταστάσεων Σ , δηλ. $\Sigma^{\pm} - \Sigma^{\pm}$, οι μεταπτώσεις $\Delta J = 0$ απαγορεύονται από τον κανόνα επιλογής λόγω ομοτιμίας ακριβώς όπως ισχύει στις

Πίνακας 7.1 Συντελεστές ισχύος γραμμής Hönl-London

$\Delta L = 0$	$S_{J+1,J} = (J+1+\Lambda)(J+1-\Lambda)/(J+1)$
	$S_{J,J} = (2J+1)\Lambda^2/[J(J+1)]$
	$S_{J-1,J} = (J+\Lambda)(J-\Lambda)/J$
$\Delta L = \pm 1$	$S_{J+1,J} = (J+2\pm\Lambda)(J+1\pm\Lambda)/[4(J+1)]$
	$S_{J,J} = (J+1\pm\Lambda)(J\mp\Lambda)(2J+1)/[4J(J+1)]$
	$S_{J-1,J} = (J-1\mp\Lambda)(J\pm\Lambda)/[4J]$

Τα J και Λ είναι οι κβαντικοί αριθμοί της κάτω καταστάσεως.



Σχ. 7.7 Η σύζευξη περιστροφικής (\mathbf{R}) και ηλεκτρονιακής (\mathbf{L}) στροφορμής σε ένα διατομικό μόριο. Επειδή το \mathbf{R} είναι κάθετο στον διαπυρηνικό άξονα, και το \mathbf{J} και το \mathbf{L} έχουν την ίδια προβολή στον άξονα.

μεταπτώσεις δονήσεως – περιστροφής διατομικών μορίων κλειστής στοιβάδας (βλ. Παρ. 5.8). Για ένα διατομικό μόριο, οι παράγοντες ισχύος γραμμής, $S_{J,J'}$, δίνονται από τις εκφράσεις Hönl-London που αναπαράγονται στον Πίν. 7.1. Παρατηρήστε ότι οι εντάσεις των περιστροφικών μεταπτώσεων διαφέρουν, ανάλογα με το αν $\Delta l = 0$ ή ± 1 . Για $\Delta l = 0$, ο παράγοντας ισχύος γραμμής του κλάδου Q αυξάνεται γραμμικά με το J . Ο παράγοντας $S_{J,J'}$ είναι $\propto l^2$ για τον κλάδο Q όταν $\Delta l = 0$ και επομένως εξαφανίζεται για μια μετάπτωση $\Sigma - \Sigma$, όπως ελέγχθη ήδη. Ένα σημαντικό αποτέλεσμα προκύπτει από την εξάρτηση της περιστροφικής εντάσεως από τον κανόνα επιλογής του Δl . Η ανάλυση της περιστροφικής υψής της ηλεκτρονιακής μεταπτώσεως επιτρέπει να προσδιορισθεί ο κανόνας επιλογής Δl για οποιαδήποτε συγκεκριμένη μετάπτωση (όντως επιτρέπει να προσδιορισθούν οι συμμετρίες της πάνω και της κάτω ηλεκτρονιακής καταστάσεως)· εξ ου η σημασία να καταγράφεται ένα φάσμα με περιστροφική ανάλυση. Ο λόγος για την εξάρτηση των περιστροφικών εντάσεων από τον ηλεκτρονικό κβαντικό αριθμό l είναι ότι η ολική στροφορμή J είναι διανυσματικό άθροισμα της πυρηνικής, της περιστροφικής \mathbf{R} και της τροχιακής στροφορμής \mathbf{L} , όπως φαίνεται στο Σχ. 7.7. Επειδή το \mathbf{R} είναι κάθετο στον διαπυρηνικό άξονα,

$$J_z = L_z. \quad (7.41)$$

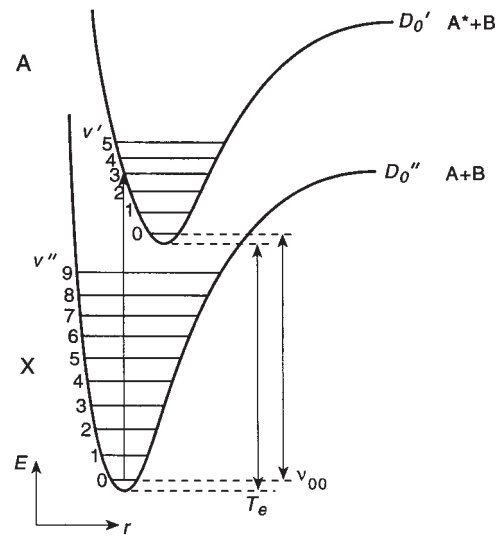
$$\Delta l = 0, \pm 1, \quad (7.39a)$$

Επομένως η συνιστώσα της τροχιακής στροφορμής l κατά μήκος του άξονα z είναι επίσης συνιστώσα z της ολικής στροφορμής J . Άρα, το l εμπλέκεται στην περιγραφή των περιστροφικών όπως και των ηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων.

7.5 Η δονητική υφή (ταινιών) ενός ηλεκτρονιακού φάσματος

Η δονητική υφή: η αρχή Franck-Condon

Είδαμε στο Κεφ. 3 ότι δεν υπάρχει περιορισμός στην μεταβολή του v για μια δονητική μετάπτωση, αλλά η ένταση μιας συγκεκριμένης ταινίας εξαρτάται από τον παράγοντα Franck-Condon. Ας θεωρήσουμε ένα ηλεκτρονικό φάσμα απορροφήσεως, με άλλα λόγια όλες οι δονητικές μεταπτώσεις ξεκινούν από την στάθμη μηδενός $v'' = 0$. Η κυματοσυνάρτηση για αυτή τη στάθμη δίνεται στο Σχ. 5.7. Οι ισχυρότερες δονητικές ταινίες θα εμπλέκουν εκείνες τις στάθμες της πάνω καταστάσεως με την μεγαλύτερη επικάλυψη με αυτή την κυματοσυναρτήση. Κατά συνέπεια, οι κυματοσυναρτήσεις της πάνω καταστάσεως πρέπει να έχουν μεγάλο πλάτος σε $r = r_e$. Αν η καμπύλη δυναμικής ενέργειας για την πάνω κατάσταση μοιάζει πολύ με της κάτω καταστάσεως, συμπεριλαμβανομένου του μήκους δεσμού στην ισορροπία, η μεγαλύτερη επικάλυψη θα συμβεί με την δονητική στάθμη της πάνω καταστάσεως $v' = 0$. Σε αυτή την περίπτωση, η ταινία (0,0) θα κυριαρχεί εντελώς στο φάσμα. Αν, από την άλλη, η καμπύλη δυναμικής ενέργειας για την πάνω κατάσταση είναι διαφορετική στις ιδιότητές της και, ειδικότερα, αν το μήκος δεσμού στην ισορροπία είναι μεγαλύτερο (ή μικρότερο) από αυτό της θεμελιώδους καταστάσεως, η δονητική στάθμη με μεγάλο πλάτος στο $r = r''_e$ θα είναι αρκετά διεγερμένη. Για όλες εκτός από λίγες πολύ χαμηλές δονητικές στάθμες το πλάτος της δονητικής κυματοσυναρτήσεως είναι μέγιστο κοντά στα κλασικά σημεία αναστροφής της δονητικής κινήσεως.

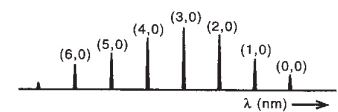


Σχ. 7.8 Η δονητική μετάπτωση σε μια ηλεκτρονιακή μετάπτωση ενός διατομικού μορίου που ευνοείται από την αρχή Franck-Condon.

Επομένως, η πιο πιθανή δονητική μετάπτωση μπορεί να προβλεφθεί σχεδιάζοντας μια κατακόρυφη γραμμή στο $r = r''_e$ πάνω στο διάγραμμα ενεργειακών σταθμών για να δούμε πού συναντά την καμπύλη δυναμικής ενέργειας της πάνω καταστάσεως (βλ. Σχ. 7.8). Σε αυτή την περίπτωση, οι μεταπτώσεις προς τις δονητικές στάθμες της πάνω καταστάσεως είτε δεξιά είτε αριστερά από την πιο ευνοούμενη θα έχουν επίσης σημαντική ένταση. Κατά συνέπεια, μπορούμε να αντιληφθούμε μια αρκετά γενική απόψη για την κατανομή εντάσεων των δονητικών μεταπτώσεων στην ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία. Αν παρατηρείται μεταβολή στο μήκος δεσμού στην ισορροπία κατά την ηλεκτρονιακή διέγερση, η ένταση της μεταπτώσεως θα είναι μοιρασμένη σε μια σειρά διαδοχικών δονητικών ταινιών ... $(v + 2, 0)$, $(v + 1, 0)$, $(v, 0)$, $(v - 1, 0)$, $(v - 2, 0)$, ... που ονομάζεται *πρόοδος*. Η γενική εμφάνιση μιας δονητικής προόδου είναι σχεδιασμένη στο Σχ. 7.9· αποτελείται από μια σειρά περίπου ισαπεχουσών ταινιών σε διαστήματα περίπου ω'_e .

Η αρχή Franck-Condon συζητήθηκε παραπάνω από τη σκοπιά της κβαντομηχανικής. Υπάρχει και κλασική δικαιολόγηση για την αρχή η οποία λέει ότι, δοθέντος ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται τόσο γρηγορότερα από τους πυρήνες σε ένα μόριο, η μετάπτωση μεταξύ ηλεκτρονιακών καταστάσεων συμβαίνει σε τόσο σύντομο χρονικό διάστημα ώστε οι πυρήνες δεν αλλάζουν ουσιωδώς θέσεις ή ορμές. Έτσι η ηλεκτρονιακή μετάπτωση μπορεί να παρασταθεί από μια κατακόρυφη γραμμή (σε σταθερό r) στο διάγραμμα δυναμικής ενέργειας – όπως προτείναμε ήδη στο Σχ. 7.8. Αυτή η περιγραφή της αρχής Franck-Condon οδηγεί στην πολύ διαδεδομένη παρανόηση για τις διεργασίες μιας ηλεκτρονιακής μεταπτώσεως. Το επιχείρημα είναι ως εξής: ο συντελεστής Einstein A για την ηλεκτρονιακή μετάπτωση γύρω στα 400 nm έχει μέγεθος περίπου 10^8 s^{-1} , δηλ. η μετάπτωση μεταξύ ηλεκτρονιακών καταστάσεων συμβαίνει σε περίπου 10^{-8} s. Όμως μια συνήθης δονητική περίοδος είναι 10^{-13} s η οποία είναι σημαντικά *βραχύτερη* από τον χρόνο της ηλεκτρονιακής μεταπτώσεως, όπως μόλις εκτιμήσαμε. Αυτό φαίνεται να υπονομεύει τα κλασικά επιχειρήματα που χρησιμοποιούνται για να δικαιολογηθεί η αρχή Franck-Condon – μάλιστα φτάνει να απειλήσει και τον διαχωρισμό Born-Oppenheimer!

Η αιτία της συγχύσεως εδώ είναι η χρήση της φράσεως «ο χρόνος που απαιτείται για μια ηλεκτρονιακή μετάπτωση». Η περιγραφή αυτή είναι το λιγότερο



Σχ. 7.9 Μια δονητική πρόοδος σε μια ηλεκτρονιακή μετάπτωση διατομικού μορίου μεταξύ δύο καταστάσεων με διαφορετικές τιμές στο r_e όπως φαίνεται στο Σχ. 7.8.

παραπλανητική και, στην χειρότερη περίπτωση, απλώς λάθος. Το χρονικό διάστημα το οποίο έχει σχέση είναι στην πραγματικότητα η περίοδος για ένα ηλεκτρόνιο σε τροχιά που συνδέεται με την ηλεκτρονιακή μετάπτωση. Είναι σημαντικό να καταλάβουμε ότι η κλασική εικόνα ενός ηλεκτρονίου σε μια τροχιά προκύπτει από την χρονικώς εξαρτημένη κυματοσυνάρτηση η οποία προκύπτει από συνδυασμό των δύο κυματοσυναρτήσεων των στάσιμων καταστάσεων μεταξύ των οποίων παρατηρείται η μετάπτωση. Η περίοδος ενός ηλεκτρονίου στην τροχιά του είναι απλώς το αντίστροφο της συχνότητας της μεταπτώσεως. Η σωστή κλασική διατύπωση για την αρχή Franck-Condon (ή ακόμη και για τον διαχωρισμό Born-Oppenheimer) είναι ότι οι θέσεις και οι ορμές των πυρήνων δεν αλλάζουν ουσιαστικά στην περίοδο του ηλεκτρονίου στην τροχιά του η οποία είναι συνήθως πολύ βραχύτερη από τον χρόνο αλληλεπιδράσεως, περίπου 10^{-15} s ή 1 fs.

Η περιστροφική υφή (ή δομή κλάδου) σε μια ηλεκτρονιακή μετάπτωση

Κάθε δονητική ταινία σε ένα ηλεκτρονιακό φάσμα αποτελείται από ένα πλήθος περιστροφικών γραμμών. Η περιγραφή αυτής της περιστροφικής υφής εμπλέκει παρεμφερείς θεωρήσεις με αυτές που περιγράφηκαν ήδη στην δομή των κλάδων σε ένα φάσμα δονήσεως-περιστροφής στην Παρ. 5.8. Ο κυματαριθμός των επιμέρους γραμμών στους κλάδους P, Q και R δίνονται από τις

$$\nu_R(J) = \nu_0 + (3B' - B'')J + (B' - B'')J^2 \quad (7.42\alpha)$$

$$\nu_Q(J) = \nu_0 + (B' - B'')J(J+1) \quad (7.42\beta)$$

$$\nu_P(J) = \nu_0 - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2 \quad (7.42\gamma)$$

όπου αγνοήσαμε την φυγοκεντρική παραμόρφωση. Η αρχή της ταινίας ν_0 έχει συνεισφορές από την ηλεκτρονιακή και την δονητική ενέργεια των δύο καταστάσεων

$$\nu_0 = E'_{el} - E''_{el} + G'(v') - G''(v'') \quad (7.43)$$

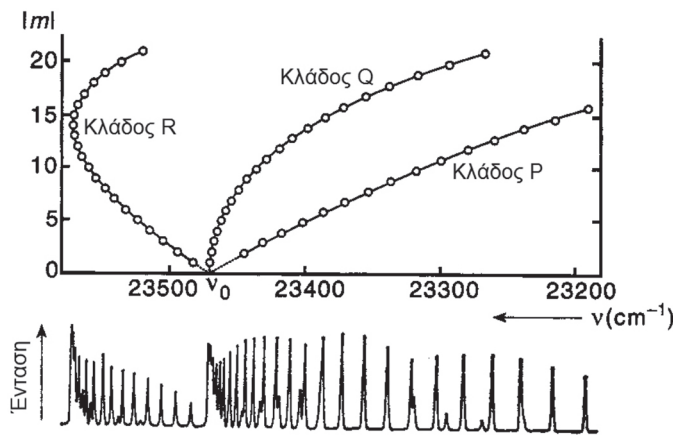
όπου οι απλοί και διπλοί τόνοι δηλώνουν την πάνω και την κάτω κατάσταση αντίστοιχα. Οι εντάσεις των γραμμών κάθε κλάδου δίνονται από την

$$I_{rel} \propto S_{J',J''} \exp\left[-hcB''J(J+1)/kT\right] \quad (7.44)$$

όπου οι παράγοντες ισχύος γραμμής $S_{J',J''}$ δίνονται από τις εκφράσεις Hönl-London του Πίν. 7.1. Όπως στην περίπτωση φασμάτων δονήσεως-περιστροφής ή Raman, ο παράγοντας Boltzmann κάνει την ένταση των γραμμών να πέφτει εκθετικά στις υψηλές τιμές του J . Στους κλάδους P και R οι ισχυρότερες γραμμές παρατηρούνται για τιμές J κοντά στις περιστροφικές στάθμες με τον υψηλότερο πληθυσμό για τις οποίες

$$J_{max} = \frac{1}{2} \left[(2kT/Bhc)^{1/2} - 1 \right]. \quad (7.45)$$

Παρά τις ομοιότητες στην εμφάνιση, η δομή του περιστροφικού κλάδου σε ένα ηλεκτρονιακό φάσμα μπορεί να φαίνεται πολύ διαφορετικό από μιας ταινίας δονήσεως-περιστροφής. Αυτό συμβαίνει διότι οι τιμές B για τις δύο καταστάσεις μπορεί να διαφέρουν κατά πολύ· το μέγεθος του $(B' - B'')$ μπορεί να φτάσει το ένα πέμπτο του $\frac{1}{2}(B' + B'')$ αντί για 2 ή 3% όπως στις μεταπτώσεις δονήσεως-περιστροφής. Το αποτέλεσμα είναι ότι ο δευτεροβάθμιος συντελεστής του J



Σχ. 7.10 Η περιστροφική υφή σε μια μετάπτωση $^1\Pi - ^1\Sigma$ διατομικού μορίου. Διακρίνονται τρεις κλάδοι· ο κλάδος R σχηματίζει κεφαλή διότι $B' < B''$.

στην Εξ. 7.42 δεν είναι τόσο μικρότερος από τον γραμμικό συντελεστή. Ας θεωρήσουμε την περίπτωση όπου $B' < B''$. Για τις υπέρυθρες ταινίες αυτό κάνει τις γραμμές στον κλάδο R να πυκνώνουν και στον κλάδο P να αραιώνουν με αύξηση του J . Αυτά τα φαινόμενα είναι πολύ πιο έντονα σε μια ηλεκτρονιακή μετάπτωση, ώστε συχνά συμβαίνει οι αποστάσεις των γραμμών στον κλάδο R να μηδενίζονται· σε αυτό το σημείο ο κλάδος γυρίζει πίσω πάνω στον εαυτό του και αρχίζει να τρέχει προς μικρότερους κυματαριθμούς. Στην περιοχή όπου ο κλάδος γυρίζει πίσω υπάρχουν πολλές γραμμές σε μικρή απόσταση. Συχνά δεν διακρίνονται και οι γραμμές συσσωρεύονται έτσι ώστε να αθροίζονται οι εντάσεις τους δίνοντας ένα πολύ έντονο χαρακτηριστικό στο φάσμα που ονομάζεται *κεφαλή κλάδου*. Πραγματικά, η κεφαλή κλάδου είναι συνήθως το πιο εμφανές χαρακτηριστικό σε μια ταινία ακόμη και σε χαμηλή διακριτική ικανότητα.

Η πραγματική τιμή J στην οποία ο κλάδος R φτάνει στην κεφαλή εξαρτάται από τις σχετικές τιμές των B στην πάνω και την κάτω κατάσταση. Από την Εξ. 7.45, έχουμε

$$d\nu_R/dJ = (3B' - B'') + 2(B' - B'')J. \tag{7.46}$$

Στην κεφαλή, αυτή η παράγωγος μηδενίζεται δίνοντας

$$J_{head} = -(3B' - B'') / [2(B' - B'')]. \tag{7.47}$$

Ένα παράδειγμα της περιστροφικής υφής στην ταινία $^1\Pi - ^1\Sigma$ ενός διατομικού μορίου φαίνεται στο Σχ. 7.10.

Η περίπτωση την οποία περιγράψαμε, με σχηματισμό κεφαλής στον κλάδο R είναι μία που συμβαίνει πολύ συχνά διότι αντιστοιχεί σε μακρότερο δεσμό στην πάνω κατάσταση. (Προώθηση ηλεκτρονίου από τροχιακό χαμηλότερης σε υψηλότερης ενέργειας τείνει να οδηγεί σε εξασθένηση του δεσμού.) Η περιστροφική υφή εξαπλώνεται προς χαμηλότερους κυματαριθμούς και λέγεται ότι εμφανίζει *ερυθρή υποβάθμιση* (προς μεγαλύτερη μήκη κύματος). Όμως μπορεί να συμβεί και το αντίθετο. Όταν το B' είναι μεγαλύτερο από το B'' , η κεφαλή σχηματίζεται στον κλάδο P σε

$$J_{head} = (B' + B'') / [2(B' - B'')]. \tag{7.48}$$

Σε αυτή την περίπτωση οι δονητικές ταινίες λέγεται ότι υφίστανται *κυανή υποβάθμιση* (προς μικρότερα μήκη κύματος).

Προκειμένου να εξαγάγουμε τις πλήρεις πληροφορίες από την περιστροφική υφή σε ένα ηλεκτρονιακό φάσμα είναι απαραίτητο να αναλύσουμε αυτή την υφή. Αυτό γίνεται κατά τρόπο παρόμοιο με αυτόν που περιγράφηκε στις μεταπτώσεις δονήσεως-περιστροφής στο Κεφ. 5. Οι κλάδοι αναγνωρίζονται και αποδίδονται περιστροφικοί κβαντικοί αριθμοί, χρησιμοποιώντας συχνά την μέθοδο των διαφορών συνδυασμών (βλ. Παρ. 5.8). Αν η πρώτη γραμμή κάθε κλάδου μπορεί να ταυτοποιηθεί, είναι δυνατό να αποδοθούν τιμές J μόνο από αυτό. Η τιμή του B στην πάνω και την κάτω κατάσταση (και οι διορθώσεις φυγοκεντρικής παραμορφώσεως, αν είναι απαραίτητο) μπορούν να προσδιορισθούν από προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε εξισώσεις όπως η Εξ. 7.42· εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος διαφορών συνδυασμών για να προκύψουν χωριστά τιμές για τα B' και B'' . Αυτή η μέθοδος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για ένα φάσμα στο οποίο οι περιστροφικές στάθμες της πάνω (συνήθως) καταστάσεως υφίστανται διατάραξη από ανάμιξη με στάθμες διαφορετικής κοντινής ηλεκτρονιακής καταστάσεως. Οι στάθμες της πάνω καταστάσεως δεν θα περιγράφονται καλά από την Εξ. 7.36. Είναι δυνατό να εξαχθεί αξιόπιστη τιμή B'' κάτω από αυτές τις συνθήκες διότι οι διαφορές συνδυασμών $A_2F(J) \equiv R(J-1) - P(J+1)$ είναι ανεξάρτητες από τις στάθμες της πάνω καταστάσεως.

7.6 Διάσπαση και προδιάσπαση

Στο Σχ. 7.8 είδαμε τις καμπύλες δυναμικής ενέργειας για μια συνηθισμένη ηλεκτρονιακή μετάπτωση σε ένα διατομικό μόριο· την ονομάζουμε θεμελιώδη κατάσταση X και την διεγερμένη A . Ας θεωρήσουμε την περίπτωση όπου τα μόρια αρχίζουν στην στάθμη $v'' = 0$ και απορροφούν ακτινοβολία έτσι ώστε να διεγερθούν στην στάθμη v' στην πάνω κατάσταση A , με μια πιθανότητα που δίνεται από τον κατάλληλο παράγοντα Franck-Condon. Μπορεί να συμβεί το ποσό της ενέργειας που απορροφήθηκε από την ακτινοβολία να είναι μεγαλύτερο από αυτό που απαιτείται για να διασπασθεί το μόριο σε δύο άτομα, D_0'' , μετρημένο από το $v'' = 0$. Η διάσπαση μάλλον δεν θα συμβεί σε μεγάλο βαθμό διότι η μετάπτωση σε μια δέσμια δονητική στάθμη v' στην κατάσταση A είναι πολύ πιο πιθανή. (Οι κβαντισμένες στάθμες της πάνω ηλεκτρονιακής καταστάσεως είναι ενσωματωμένες στο συνεχές των σταθμών που αντιστοιχούν στα δύο άτομα A και B πάνω από το όριο διασπάσεως από την θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση.) Στο Σχ. 7.8 η πιο πιθανή μετάπτωση από την θεμελιώδη κατάσταση είναι προς την στάθμη $v' = 4$. Από εδώ, το διεγερμένο μόριο θα μπορούσε να επανεκπέμψει την ακτινοβολία και να επιστρέψει κατευθείαν στην κατάσταση X με φθορισμό. Θα μπορούσε επίσης να χάσει δονητική ενέργεια πέφτοντας στην στάθμη $v' = 0$ με χαλάρωση μέσω συγκρούσεων· από εδώ μπορεί να επανεκπέμψει ακτινοβολία και έτσι να επιστρέψει σε στάθμες της θεμελιώδους καταστάσεως (όχι κατ' ανάγκην στην $v'' = 0$). Υπάρχει επίσης μια μικρή πιθανότητα να συμβεί μετάπτωση χωρίς ακτινοβολία από την στάθμη $v' = 0$ σε υψηλότερες δονητικές στάθμες της θεμελιώδους ηλεκτρονιακής καταστάσεως, $v'' = 11$ · αυτή η διεργασία είναι πολύ πιο πιθανό να συμβεί σε συμυκνωμένη φάση παρά σε ένα αέριο σε χαμηλή πίεση.

Απορρόφηση σε υψηλότερη ενέργεια, πάνω από το όριο διασπάσεως της καταστάσεως A , όντως οδηγεί σε διάσπαση διότι εδώ δεν υπάρχουν ανταγωνιστικές διεργασίες. Ένα προϊόν της διασπάσεως σε αυτή την περίπτωση είναι ένα άτομο σε διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση (A^*) με ενέργεια διεγέρσεως

$$E_{ex} = (D_0' + \nu_{00} - D_0'') \quad (7.49)$$

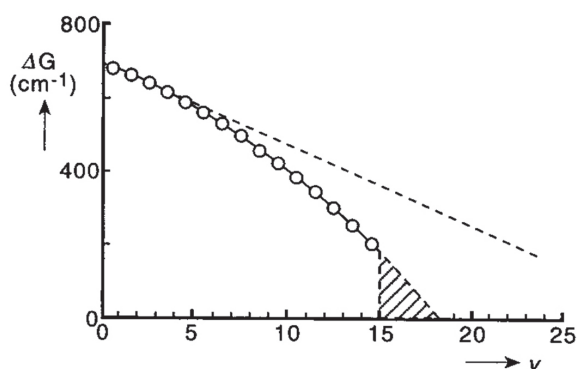
όπου ν_{00} είναι η διαφορά στην ενέργεια μεταξύ των σταθμών $\nu' = 0$ και $\nu'' = 0$ (βλ. Σχ. 7.8). Είναι ασυνήθιστο αλλά όχι αδύνατο αυτή η πλεονάζουσα ενέργεια να καταμεληθεί μεταξύ των δύο ατομικών προϊόντων. Σε ένα πολύ γνωστό παράδειγμα το φάσμα απορροφήσεως στο ορατό του I_2 δείχνει ένα σύνολο συγκλινοσών ταινιών οι οποίες οδηγούν σε ένα συνεχές που αντιστοιχεί στην διάσπαση της πάνω διεγερμένης καταστάσεως $^3\Pi_{0g}$ σε ένα άτομο I στην θεμελιώδη κατάσταση, $^2P_{3/2}$, και ένα διεγερμένο άτομο στην στάθμη $^2P_{1/2}$, έτσι ώστε E_{ex} να είναι ίση σε αυτή την περίπτωση με την ενέργεια διεγέρσεως του ατόμου $^2P_{1/2} \leftarrow ^2P_{3/2}$, και συγκεκριμένα 7603 cm^{-1} .

Το φάσμα απορροφήσεως σε μια τέτοια περίπτωση αποτελείται από μια σειρά στενών ταινιών (στην πραγματικότητα τα πιο έντονα χαρακτηριστικά για το I_2 είναι κεφαλές των κλάδων R) οι οποίες αντιστοιχούν σε χαμηλότερες τιμές του ν' . Καθώς αυξάνεται το ν' οι ταινίες πλησιάζουν, όπως αναμένεται λαμβάνοντας υπόψιν την αναρμονικότητα. Πάνω από το σημείο όπου συγκλίνουν οι διαδοχικές ταινίες, η απορρόφηση αντικαθίσταται από ένα συνεχές. Αυτό το συνεχές αντιστοιχεί σε αυθαίρετο ποσό ενέργειας που απομακρύνεται ως κινητική ενέργεια των δύο ατομικών θραυσμάτων. Η έναρξη αυτού του συνεχούς δίνει μια ακριβή μέτρηση της ενέργειας διασπάσεως της διεγερμένης καταστάσεως ως προς την στάθμη $\nu'' = 0$ της θεμελιώδους καταστάσεως. Αν μπορεί να προσδιορισθεί η ατομική διέγερση ώστε να είναι γνωστή η E_{ex} στην Εξ. 7.49, μπορεί να εξαχθεί η ενέργεια διασπάσεως της θεμελιώδους καταστάσεως D_0'' , δοθέντος ότι η ν_{00} μπορεί να μετρηθεί απευθείας από το φάσμα.

Συμβαίνει συχνά η απορρόφηση κοντά στο όριο διασπάσεως να είναι πολύ ασθενής για να παρατηρηθεί με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατό να ταυτοποιηθεί η αρχή του συνεχούς απευθείας. Παρόλα αυτά η θέση του μπορεί να εκτιμηθεί από προεκβολή των σταθμών ν' προς τα κάτω. Είδαμε στην Παρ. 5.6 ότι η απόσταση μεταξύ διαδοχικών δονητικών σταθμών σε ένα διατομικό μόριο γίνεται προοδευτικά μικρότερη καθώς αυξάνεται το ν λόγω αναρμονικότητας· στο όριο διασπάσεως, αυτή η απόσταση μηδενίζεται. Αν οι χαμηλότερες δονητικές στάθμες παριστάνονται καλά από την

$$G(\nu') = \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)\omega_e' - \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^2\omega_e x_e', \quad (7.50)$$

η απόσταση $\Delta G(\nu')$ μηδενίζεται σε $\left(\nu' + \frac{1}{2}\right) = \omega_e'/2\omega_e x_e'$ και η ενέργεια στο σημείο αυτό είναι $(\omega_e')^2/4\omega_e x_e'$ μετρημένη πάνω από το ελάχιστο της καμπύλης δυναμικής ενέργειας της καταστάσεως A. Έτσι, με την προϋπόθεση ότι οι στάθμες δονητικής ενέργειας μπορούν να παρασταθούν ικανοποιητικά από την Εξ. 7.50, μπορούμε να εκτιμήσουμε την ενέργεια διασπάσεως της πάνω ηλεκτρονιακής καταστάσεως. Αυτή η σχέση αντιστοιχεί ακριβώς στο δυναμικό Morse· μπορούμε να χειρισθούμε πιο περίπλοκες εκφράσεις με παρόμοιο τρόπο. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί μια γραφική μέθοδος που βασίζεται στην Εξ. 7.50. Τα διαστήματα μεταξύ διαδοχικών κεφαλών ταινιών, δηλ. τα $\Delta G(\nu')$, σχεδιάζονται συναρτήσει ενός τρέχοντος αριθμού και γίνεται γραμμική προεκβολή στο μηδέν. Η επιφάνεια κάτω από το διάγραμμα δίνει την πρόσθετη ενέργεια που απαιτείται για να φτάσουμε στο όριο διασπάσεως. Η μέθοδος είναι η γνωστή προεκβολή Birge-Sponer. Είναι σημαντικό να καταλάβουμε ότι αυτή η μέθοδος προσδιορισμού της ενέργειας διασπάσεως ενός μορίου AB είναι, στην καλύτερη περίπτωση,

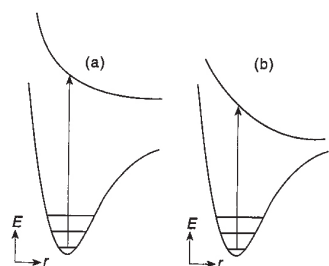


Σχ. 7.11 Ο προσδιορισμός του ορίου διασπάσεως των υπεριωδών ταινιών του O_2 από προεκβολή Birge-Sponer των δονητικών διαστημάτων $\Delta G(\nu)$. Η διαγραμμισμένη περιοχή δείχνει την ενεργειακή διαφορά μεταξύ του ορίου της σειράς και της τελευταίας παρατηρούμενης ταινίας. Παρατηρήστε την απόκλιση από την γραμμική προεκβολή.

μια εκτίμηση. Υστερεί σε δύο σημεία. Πρώτον, όπως σε κάθε προεκβολή, λάθη στις μετρήσεις των κεφαλών των ταινιών μεγεθύνονται στο σημείο που φτάνουμε στο όριο διασπάσεως. Δεύτερον, ο τύπος του ταλαντωτή Morse της Εξ. 7.50 πάνω στον οποίο βασίζεται είναι πιθανό να είναι λιγότερο αξιόπιστος καθώς αυξάνεται το ν . Πραγματικά, η συμπεριφορά των σταθμών ενέργειας κοντά στην διάσπαση είναι πιθανόν να δείξει σαφή απόκλιση από την πρόβλεψή του, όπως φαίνεται στο παράδειγμα του Σχ. 7.11.

Κατ' αρχήν θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μια παρόμοια προεκβολή στα διαστήματα των δονητικών σταθμών της θεμελιώδους καταστάσεως για την εκτίμηση του D_0'' , αλλά οι στάθμες ψηλότερα από το $\nu'' = 0$ ή 1 δεν παρατηρούνται συνήθως σε απορρόφηση σε θερμοκρασία δωματίου και οι υψηλές τιμές του ν'' δεν είναι πάντα ευδιάκριτες σε εκπομπή. Επιπλέον, η καμπύλη της θεμελιώδους καταστάσεως είναι συνήθως βαθύτερη, συνεπώς η αναρμονικότητα είναι μικρότερη και τα αποτελέσματα καθίστανται λιγότερο ακριβή καθώς η προεκβολή πρέπει να γίνει πάνω από μεγαλύτερο εύρος ενέργειας.

Τι θα συμβεί αν η πάνω κατάσταση δεν είναι δέσμια; Στο Σχ. 7.12 δίνονται δύο διαφορετικές διευθετήσεις των καμπυλών δυναμικής ενέργειας. Το μόνο πιθανό αποτέλεσμα της διαδικασίας απορρόφησης σε αυτές τις περιπτώσεις είναι η διάσπαση, με εμφάνιση ενός συνεχούς φάσματος χωρίς δονητικά χαρακτηριστικά. Οι πάνω καταστάσεις στο Σχ. 7.12 είναι καθαρά απωστικές χωρίς στάσιμο ελάχιστο. Στην πραγματικότητα αντιστοιχούν στην δυναμική ενέργεια μιας προσεταιριστικής συγκρούσεως μεταξύ των δύο ατόμων τα οποία αντιλαμβάνονται μια απότομη άπωση όταν προσεγγίσουν σε απόσταση μικρότερη από το άθροισμα των ακτίνων τους van der Waals. Η αρχή του συνεχούς, δηλ. η χαμηλότερη δυνατή ενέργεια απορρόφησης, παρατηρείται στην ενέργεια που απαιτείται για τον σχηματισμό δύο ατόμων τα οποία μπορεί να είναι (Σχ. 7.12β) ή να μην είναι (Σχ. 7.12α) στην θεμελιώδη τους κατάσταση. Το πιο έντονο τμήμα του συνεχούς αντιστοιχεί, σύμφωνα με την αρχή Franck-Condon, σε κατακόρυφες μεταπτώσεις όπως αυτές που φαίνονται. Αυτές συμβαίνουν σε αρκετά μεγαλύτερους κυματάριθμους από την αρχή του συνεχούς· η άκρη συνήθως δεν είναι καλά καθορισμένη και είναι δύσκολο να προσδιορισθεί με ακρίβεια. Πραγματικά μπορεί να αξίζει περισσότερο να χρησιμοποιηθεί κάποια μέθοδος για την ανίχνευση των ατόμων αντί για την διαδικασία της απορρόφησης· έτσι ο μικρότερος κυματάριθμος που απαιτείται για τον σχηματισμό ατόμων μπορεί να ανιχνευθεί με μεγαλύτερη ευαισθησία. Παρατηρήσεις των συνεχών του τύπου



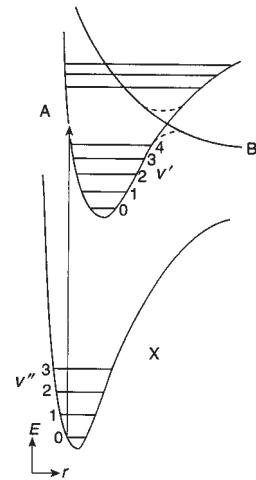
Σχ. 7.12 Καμπύλες δυναμικής ενέργειας με απωστικές πάνω καταστάσεις που διασπώνται (α) σε ένα τουλάχιστον διεγερμένο άτομο και (β) σε άτομα στην θεμελιώδη κατάσταση.

που φαίνεται στο Σχ. 7.12(α) είναι πιο συνηθισμένες από τον τύπο στο Σχ. 7.12(β). Εκεί που δύο καμπύλες αντιστοιχούν σε κοινό όριο διασπάσεως, έχουν διαφορετικές πολλαπλότητες spin· ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις μεταξύ τους είναι ασθενείς ή απαγορευμένες. Για παράδειγμα, οι στάθμες του H_2 ακολουθούν το Σχ. 7.12(β), αλλά η απωστική καμπύλη αντιστοιχεί σε μια τριπλή κατάσταση, ενώ η θεμελιώδης δέσμη κατάσταση είναι μία απλή.

Φαινόμενα προδιασπάσεως στην ηλεκτρονική φασματοσκοπία

Ένα άλλο ενδιαφέρον φαινόμενο διασπάσεως εικονίζεται στο Σχ. 7.13. Εδώ η πάνω ηλεκτρονική κατάσταση A είναι δέσμη, αλλά διασταυρώνεται με μια διασπώμενη κατάσταση B. Σε πρώτη προσέγγιση αυτές οι καταστάσεις μπορούν να εξετασθούν χωριστά. Αν η ηλεκτρονική μετάπτωση μεταξύ των καταστάσεων A και X είναι επιτρεπτή, αναμένεται ένα φάσμα με ένα σύστημα δονητικών ταινιών. Όμως, είναι πολύ πιθανό οι μικροί όροι στην πλήρη μοριακή Χαμιλτονιανή να αναμιξούν τις καταστάσεις A και B και οι καμπύλες δυναμικής ενέργειας, που είναι κατάλληλες για ακίνητους πυρήνες, να ακολουθούν τις διακεκομμένες γραμμές κοντά στο σημείο τομής. Αυτό αποτελεί έκφραση του επονομαζόμενου κανόνα μη διασταυρώσεως (οφειλόμενου στον E. Teller). Οι δονητικές στάθμες κάτω από το σημείο διασταυρώσεως ($v' \leq v''$ στο Σχ. 7.13) παραμένουν καλά κβαντισμένα και οι μεταπτώσεις σε αυτές τις στάθμες δίνουν τις συνηθισμένες στενές ταινίες. Το ίδιο γίνεται με τις μεταπτώσεις σε στάθμες πολύ πάνω από το σημείο διασταυρώσεως. Αυτό είναι λιγότερο αναμενόμενο σε πρώτη ματιά, διότι υπάρχει υπεραρκετή διαθέσιμη ενέργεια για να προκληθεί διάσπαση. Όμως, αν η απορρόφηση της ακτινοβολίας αφήνει το σύστημα με ενέργεια ίση με αυτήν στο σημείο διασταυρώσεως, το σύστημα είναι σε μια κατάσταση που είναι γραμμικός συνδυασμός κυματοσυναρτήσεων κατάλληλων για τις καμπύλες A και B. Η πιθανότητα να ακολουθήσουν τα δύο άτομα την καμπύλη B προς την διάσπαση είναι αρκετά μεγάλη. Η έλλειψη κβαντώσεως στην σχετική κινητική ενέργεια των δύο ατόμων σημαίνει ότι δεν υπάρχει ακριβής ενεργειακή απαίτηση και το φάσμα απορροφήσεως είναι συνεχές. Με άλλα λόγια, ο χρόνος ζωής του μορίου στην διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση είναι της τάξεως της δονητικής περιόδου (10^{-13} s). Αυτό είναι πολύ σύντομος χρόνος για να εκτελέσει το μόριο πλήρη περιστροφή και η περιστροφική κίνηση παύει να είναι κβαντισμένη. Γι' αυτό η περιστροφική υφή της δονητικής ταινίας υπό εξέταση χάνεται· συγκεκριμένα, η κεφαλή της περιστροφικής ταινίας εξαφανίζεται και η δονητική ταινία εμφανίζεται «θολή». Ο ακριβής υπολογισμός της πιθανότητας διασπάσεως μέσω, π.χ., της στάθμης $v' = 6$ είναι αρκετά δύσκολος, αλλά υπάρχει ένα χαρακτηριστικό ότι η πιθανότητα είναι μεγάλη αν, εκφρασμένο σε κλασική γλώσσα, το σύστημα έχει πολύ μικρή κινητική ενέργεια όταν είναι κοντά στο σημείο διασταυρώσεως. Για αυτή την απαίτηση, υπάρχει μια καλή αναλογία με την ευθεία βολή στο γήπεδο γκολφ: αν η κινητική ενέργεια της μπάλας είναι μικρή όταν φτάνει στην τρύπα, θα κυλήσει μέσα, αλλά, αν η ταχύτητα είναι πολύ μεγάλη, η μπάλα περνά πάνω από την τρύπα και συνεχίζει την πορεία της μακριά.

Η παρατηρούμενη απορρόφηση σε μια τέτοια περίπτωση αποτελείται από μια πρόοδο στενών δονητικών ταινιών οι οποίες είναι ασαφείς σε ένα τμήμα στη μέση λόγω απώλειας της περιστροφικής υφής. Η ακριβής έκταση όπου χάνεται η περιστροφική (και ακόμη και η δονητική) υφή εξαρτάται από την πιθανότητα να περάσει στην κατάσταση B. Σε μεγάλους κυματαριθμούς οι ταινίες συγκλίνουν σε συνεχές κανονικού τύπου διασπάσεως όταν η ενέργεια είναι πάνω από την



Σχ. 7.13 Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας που δείχνει προδιάσπαση των δονητικών σταθμών της πάνω καταστάσεως A περί το $v' = 6$.

ασύμπτωτη της καμπύλης Α. Η διάσπαση η οποία συμβαίνει στο σημείο διασταυρώσεως με την απωστική καμπύλη Β είναι γνωστή ως *προδιάσπαση* διότι συμβαίνει πριν το κανονικό όριο διασπάσεως. Φαίνεται από το Σχ. 7.13 ότι η εκκίνηση της προδιασπάσεως σε ένα φάσμα απορροφήσεως δίνει ένα άνω όριο για την ενέργεια διασπάσεως από την θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση, όχι πολύ καλή τιμή, αλλά καλύτερη από το τίποτα!

8. ΦΩΤΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

8.1 Εισαγωγή

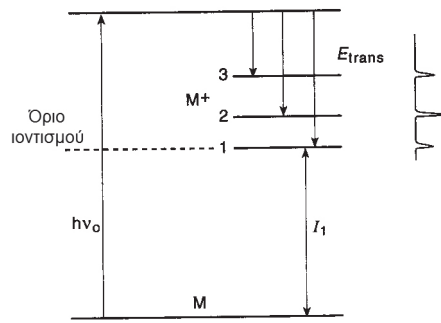
Είδαμε στο Κεφ. 7 πώς ένα μόριο μπορεί να διασπασθεί αν του δοθεί αρκετή ενέργεια σε μορφή ακτινοβολίας (φωτοδιάσπαση). Αν του δοθεί λίγο περισσότερη ενέργεια, μπορεί να ιοντισθεί

$$M + h\nu = M^+ + e^- \quad (8.1)$$

η διεργασία είναι γνωστή ως *φωτοϊοντισμός*. Είναι πολύ παρεμφερής με το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο όπου ακτινοβολία μεταβλητής συχνότητας ακτινοβολεί μια επιφάνεια ενός εύκολα ιοντιζόμενου μετάλλου (όπως ένα αλκάλιο). Εφόσον η ενέργεια του φωτονίου $h\nu$ είναι μεγαλύτερη από ένα ορισμένο ποσό, γνωστό ως έργο εξαγωγής, εκπέμπονται ηλεκτρόνια. Ο όρος φωτοϊοντισμός χρησιμοποιείται συνήθως για να περιγράψει την ίδια διεργασία όταν πραγματοποιείται στην αέρια φάση. Το κατώφλι της ενέργειας σε αυτή την περίπτωση ονομάζεται *ενέργεια ιοντισμού*.

Η ενέργεια που απαιτείται για να ιοντίσει ένα άτομο υδρογόνου σε συγκεκριμένο τροχιακό n , I είναι απλώς η ενέργεια που απαιτείται για να απομακρύνει αυτό το ηλεκτρόνιο από την επήρεια της έλξεως Coulomb του πυρήνα (δηλ. στο άπειρο). Με άλλα λόγια, είναι η ενέργεια του ηλεκτρονίου σε εκείνο το τροχιακό μετρημένο σε σχέση με το όριο ιοντισμού. Είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο πώς μια παρόμοια περιγραφή των τροχιακών μπορεί να εφαρμοσθεί στα μόρια. Σε αυτή την περίπτωση όμως, η περιγραφή είναι μόνο προσεγγιστική και απαιτεί να αγνοήσουμε την απωστική αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων. Παρόλα αυτά παρέχει έναν οδηγό για την διάταξη των ηλεκτρονιακών σταθμών και επιτρέπει να προσδιορισθούν οι συμμετρίες τους. Σε αυτή την εικόνα, η ενέργεια ιοντισμού μπορεί να εξισωθεί με την ενέργεια που απαιτείται για να απομακρυνθεί ένα ηλεκτρόνιο από το συγκεκριμένο μοριακό τροχιακό του μορίου. Η πρώτη ενέργεια ιοντισμού I_1 δίνει την ενέργεια για να απομακρυνθεί το ηλεκτρόνιο από το υψηλότερο κατειλημμένο τροχιακό του ουδέτερου μορίου, η I_2 δίνει την ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από το επόμενο υψηλότερο τροχιακό κ.ο.κ.

Αν ένα αέριο δείγμα μορίων M ακτινοβοληθούν με μια δέσμη φωτός μιας σταθερής συχνότητας ν_0 , η περίσσεια ενέργειας (πέρα από το ποσό που απαιτείται για να ιοντισθεί το ουδέτερο μόριο) εμφανίζεται σχεδόν αποκλειστικά ως μεταφορική ενέργεια του εκτινασόμενου ηλεκτρονίου. Αν μετρηθεί η περίσσεια κινητικής ενέργεια των ηλεκτρονίων και αφαιρεθεί από την ενέργεια των φωτονίων $h\nu_0$, η διαφορά είναι η ενέργεια ιοντισμού του μορίου. Αν υπάρχουν διάφορες δυνατές πορείες ιοντισμού οι οποίες μπορούν να συμβούν κάτω από την ενέργεια του φωτονίου, κάθε μια θα δώσει ένα σήμα στην κατάλληλη κινητική



Σχ. 8.1 Το διάγραμμα ενεργειακών σταθμών για την φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία. Όταν ένα δείγμα μορίων M ακτινοβοληθεί με μονοχρωματικό φως, η ενέργεια ιοντισμού μπορεί να προσδιορισθεί αφαιρώντας την περίσσεια ενέργειας, που απομακρύνεται ως μεταφορική κίνηση των ηλεκτρονίων, από την ενέργεια του φωτονίου.

ενέργεια των ηλεκτρονίων. Αυτό το σύνολο των παρατηρήσεων συνιστά το φωτοηλεκτρονικό φάσμα. Το διάγραμμα ενεργειακών σταθμών για το πείραμα φαίνονται στο Σχ. 8.1.

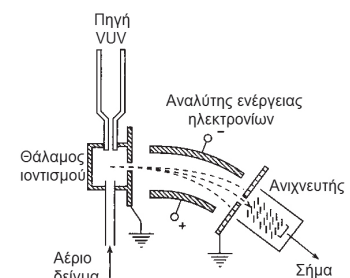
Η ενέργεια που απαιτείται για το πείραμα εξαρτάται από την πορεία φωτοιοντισμού που εμπλέκεται. Για παράδειγμα, η ενέργεια που απαιτείται για να απομακρυνθεί ένα ηλεκτρόνιο σθένους είναι περίπου 80000 cm^{-1} ή 10 eV . Ένα φωτόνιο αυτής της ενέργειας βρίσκεται στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος (αυστηρά στο υπεριώδες κενού) και έτσι ένα πείραμα αυτού του τύπου ονομάζεται φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία υπεριώδους ή UVPES (συχνά συντομευμένο σε UPS). Από την άλλη, μια πηγή μαλακών (ή χαμηλής ενέργειας) ακτίνων X έχει αρκετή ενέργεια (περίπου 1000 eV) για να απομακρύνει ηλεκτρόνια εσωτερικών στοιβάδων. Η τεχνική τότε λέγεται XPS. Τα πρώτα πειράματα UPS πραγματοποιήθηκαν χωριστά από του F. I. Vileson στο Λένινγκραντ και από τον D. W. Turner στο Λονδίνο το 1962· τα αρχικά πειράματα XPS εκτελέστηκαν λίγο νωρίτερα από τον K. Siegbahn στην Σουηδία. Σε αυτό το κεφάλαιο θα περιρισθούμε στο UPS.

8.2 Αρχές της φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας

Το πείραμα

Η βασική διάταξη ενός πειράματος φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας φαίνεται στο Σχ. 8.2. Μονοχρωματική ακτινοβολία στο υπεριώδες κενού εστιάζεται πάνω σε ένα αέριο δείγμα μορίων M, προκαλώντας τον ιοντισμό τους σύμφωνα με την Εξ. 8.1. Η περίσσεια ενέργειας από την διεργασία, πέρα από την ενέργεια ιοντισμού, απελευθερώνεται σχεδόν αποκλειστικά ως κινητική (δηλ. μεταφορική) ενέργεια των ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια εκτινάσσονται προς όλες τις κατευθύνσεις· ένα μικρό κλάσμα περνά μέσα από μια σχισμή στον χώρο του αναλύτη. Το δυναμικό στα άκρα του καμπύλου ηλεκτροστατικού αναλύτη είναι τέτοιο ώστε μόνο ηλεκτρόνια ορισμένης ενέργειας να φτάνουν στον ανιχνευτή· το δυναμικό μπορεί να μεταβληθεί αλλάζοντας έτσι την κινητική ενέργεια που απαιτείται για την διέλευση. Το φωτοηλεκτρονικό φάσμα καταγράφεται ως ο αριθμός των ηλεκτρονίων που φτάνουν στον ανιχνευτή ανά δευτερόλεπτο συναρτήσει της κινητικής τους ενέργειας.

Η μονοχρωματική πηγή του φωτός είναι συνήθως ένας ατομικός λαμπτήρας. Ένας συνηθισμένος τύπος βασίζεται στην γραμμή συντονισμού του He I στα



Σχ. 8.2 Η πειραματική διάταξη για φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία υπεριώδους. Ο αναλύτης ενέργειας ρυθμίζεται να επιτρέπει την διέλευση μόνο σε ηλεκτρόνια ορισμένης κινητικής ενέργειας με εφαρμογή κατάλληλης διαφοράς δυναμικού στα άκρα του.

58.4 nm (21.22 eV) που αντιστοιχεί στην μετάπτωση $1s^1 2p^1 - 1s^2$ ($^1P - ^1S$). Με την ανάπτυξη ενός τέτοιου λαμπτήρα κατάφερε ο Turner να καταγράψει τα πρώτα φωτοηλεκτρονικά φάσματα. Έκτοτε η ακτινοβολία VUV προσφέρεται για PES από πηγές συγχρότρου και, πιο πρόσφατα, από laser.

Το φασματικό εύρος που επιτυγχάνεται στην φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία είναι μάλλον φτωχό συγκρινόμενο με άλλους κλάδους της φασματοσκοπίας που εξετάστηκαν σε αυτό το βιβλίο. Στην πράξη, είναι συνήθως στα 10 meV (ή 80 cm^{-1}) αν και εύρη των 4 meV έχουν επιτευχθεί σε συγκεκριμένα πειράματα. Αυτό σημαίνει ότι η τεχνική περιορίζεται σε διακριτική ικανότητα δονητική υφής μόνο· δεν είναι δυνατό να παρατηρήσει κανείς περιστροφική υφή σε φωτοηλεκτρονικό φάσμα. Στο πείραμα με VUV, το εύρος της γραμμής δεν περιορίζεται από την πηγή της ακτινοβολίας, αλλά από οργανολογικούς παράγοντες όπως η καθαριότητα των επιφανειών του αναλύτη. Μια πρόσφατη παραλλαγή του πειράματος φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας βασισμένη σε συντονιζόμενα laser και περιορισμένη στην ανίχνευση ηλεκτρονίων στο κατώφλι, έχει πολύ μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα (εύρος γραμμής 1 cm^{-1} ή μικρότερο). Το πείραμα είναι γνωστό ως φασματοσκοπία μηδενικής κινητικής ενέργειας ηλεκτρονίων (ZEKE).

Ενεργειακές θεωρήσεις

Αν εφαρμόσουμε μονοχρωματική ακτινοβολία συχνότητας ν_0 στο δείγμα μας, η διατήρηση της ενέργειας απαιτεί

$$h\nu_0 = E_{ion} + E_{trans} - E_M \quad (8.2)$$

(βλ. Σχ. 8.1). Παρόλο που η ενέργεια του μητρικού μορίου M είναι αρκετά μικρή (είναι απλώς θερμική ενέργεια), η ενέργεια του φωτονίου είναι μεγάλη. Αυτή η ενέργεια διαμοιράζεται μεταξύ των προϊόντων της διεργασίας φωτοϊοντισμού στην Εξ. 8.1· ο τρόπος με τον οποίο διαμοιράζεται παρέχει τις πληροφορίες του φωτοηλεκτρονικού φάσματος.

Πέραν της επιβεβαίωσης της διατήρησης της ενέργειας, η διεργασία φωτοϊοντισμού πρέπει να υπακούει και στην διατήρηση της ορμής. Η ορμή του M και του φωτονίου στο αριστερό μέλος της Εξ. 8.1 είναι πολύ μικρές και μπορούν να αγνοηθούν (το φωτόνιο έχει ορμή h/λ από την σχέση de Broglie). Έτσι, αν το ιόν M^+ και το φωτοηλεκτρόνιο απομακρυνθούν με ταχύτητες ν_{ion} και ν_e έχουμε

$$M_{ion}\nu_{ion} + m_e\nu_e \approx 0. \quad (8.4)$$

Από αυτήν είναι εύκολο να δείξουμε ότι η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι κατά παράγοντα (M_{ion}/m_e) μεγαλύτερη από την κινητική ενέργεια του ιόντος M^+ . Η λιγότερο ευνοϊκή περίπτωση την οποία μπορούμε να λάβουμε υπόψη μας είναι ο φωτοϊοντισμός του H_2 : ακόμη και τότε η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι 3600 φορές μεγαλύτερη από την κινητική ενέργεια του ιόντος. Άρα είναι αρκετά δικαιολογημένο να υποθέσουμε ότι όλη η περίσσεια κινητικής ενέργειας στην διεργασία 8.1 απομακρύνεται με το ηλεκτρόνιο. Αναδιατάσσοντας την Εξ. 8.2 βλέπουμε ότι η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου δίνεται από την

$$E_{trans} = h\nu_0 - (E_{ion} - E_M). \quad (8.5)$$

Η ενέργεια του ιόντος M^+ έχει μεταφορική και εσωτερική συνεισφορά: το ίδιο ισχύει για το μητρικό μόριο M . Από αυτά βλέπουμε ότι η μεταφορική συνεισφορά του M^+ και του M μπορούν να αγνοηθούν. Οι εσωτερικές συνεισφορές μπορούν να επιμερισθούν περαιτέρω σύμφωνα με την αρχή Born-Oppenheimer:

$$E_{int} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} . \tag{8.6}$$

Έτσι η μετρούμενη κινητική ενέργεια του φωτοηλεκτρονίου δίνει την διαφορά σε ενέργεια μεταξύ του ιόντος και του μητρικού ουδέτερου μορίου.

Συνεισφορά ηλεκτρονιακής ενέργειας

Η διεργασία ιοντισμού μπορεί να θεωρηθεί, σε πρώτη προσέγγιση, ως η διέγερση του Μ στην θεμελιώδη του κατάσταση για να σχηματισθεί το Μ⁺ σε διαφορετική ηλεκτρονιακή κατάσταση. Με άλλα λόγια, το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που δόθηκε στο Μ χρησιμοποιείται για να αυξηθεί η ηλεκτρονιακή ενέργεια του συστήματος. Αυτή η διαφορά στην ηλεκτρονιακή ενέργεια είναι γνωστή ως ενέργεια ιοντισμού (ονομάζεται και δυναμικό ιοντισμού σε παλαιότερα βιβλία).

Αν αναρωτηθούμε τι είδους μεταπτώσεις αυτού του τύπου είναι επιτρεπτές, μπορεί να εκπλαγούμε αν μάθουμε ότι δεν υπάρχουν σχεδόν καθόλου περιορισμοί σε όλη την διεργασία. Οι κανόνες επιλογής που καθορίζουν τον φωτοϊοντισμό είναι πολύ χαλαροί (παρόλο που προκύπτει ότι διεγέρσεις ενός ηλεκτρονίου είναι πολύ πιο πιθανό να συμβούν στην πράξη). Αυτό είναι ένα από τα θετικά του πειράματος – είναι δυνατό να φτάσει κανείς σε μια πολύ μεγαλύτερη ποικιλία ηλεκτρονιακών καταστάσεων του ιόντος απ' ό,τι με την συμβατική ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία του Κεφ. 7. Ο ένας κανόνας επιλογής που ισχύει στην φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία αφορά την επιτρεπτή μεταβολή της ποικιλότητας spin. Είναι

$$\Delta(2S + 1) = \pm 1 \tag{8.7}$$

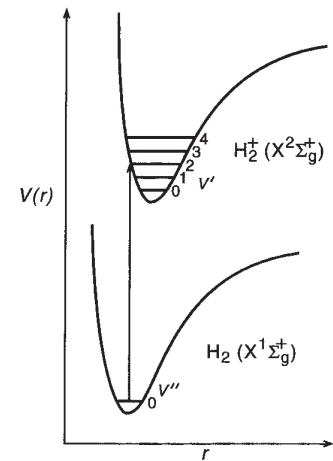
και προκύπτει από το γεγονός ότι το εκτινασόμενο ηλεκτρόνιο μεταφέρει κατά την διεργασία στροφορμή λόγω spin ίση με 1/2.

Η περιγραφή των μοριακών τροχιακών της ηλεκτρονιακής δομής, που εισήχθη στο προηγούμενο κεφάλαιο, παρέχει ένα πολύ απλό τρόπο για την κατανόηση της διεργασίας του φωτοϊοντισμού. Υποθέστε ότι ένα ηλεκτρόνιο τοποθετείται σε ένα συγκεκριμένο τροχιακό στο ουδέτερο μόριο. Ο φωτοϊοντισμός συνίσταται απλώς στην απομάκρυνση του ηλεκτρονίου από το τροχιακό στο άπειρο, αφήνοντας όλα τα άλλα ηλεκτρόνια άθικτα στα αρχικά τροχιακά τους. Με άλλα λόγια, η ενέργεια I_i που απαιτείται για την απομάκρυνση του ηλεκτρονίου είναι μια άμεση μέτρηση της ενέργειας του τροχιακού του

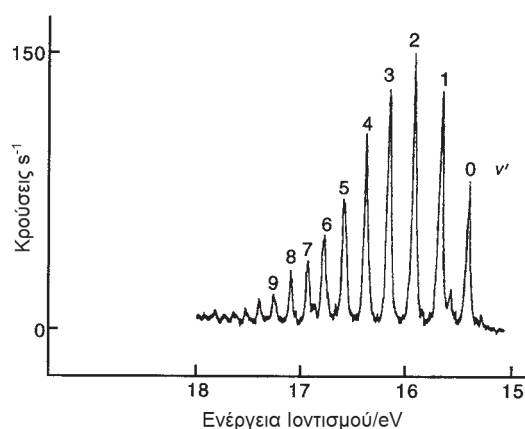
$$I_i \approx -\varepsilon_i \tag{8.8}$$

όπου ε_i είναι η ενέργεια του τροχιακού που εισήχθη στην Εξ. 7.11. Το αρνητικό πρόσημο απαιτείται διότι οι ενέργειες των τροχιακών μετρούνται ως προς το όριο ιοντισμού και δι' αυτό είναι αρνητικές. Η ερμηνεία της Εξ. 8.8 δόθηκε πρώτα από τον Koopmans και είναι γνωστό ως το θεώρημα Koopmans. (Αυστηρά, η ενέργεια τροχιακού στην Εξ. 8.8 θα έπρεπε να ερμηνεύεται ως η ενέργεια αυτοσυνεπούς πεδίου ή ενέργεια SCF. Σε έναν υπολογισμό SCF λαμβάνονται εν μέρει υπόψιν τα άλλα ηλεκτρόνια του μορίου. Επιπλέον το θεώρημα Koopmans ισχύει μόνο για μόρια κλειστής στοιβάδος.)

Από την εξάρτησή του από τα μοριακά τροχιακά γνωρίζουμε ότι το θεώρημα Koopmans πρέπει να είναι προσεγγιστικό. Η θεωρία μοριακών τροχιακών υποθέτει ότι τα ηλεκτρόνια σε ένα μόριο κινούνται ανεξάρτητα και έτσι αγνοεί την συσχέτιση μεταξύ τους που προκαλείται από την άπωση μεταξύ ηλεκτρονίων. Επιπλέον, το θεώρημα Koopmans υποθέτει ότι τα τροχιακά του Μ και του Μ⁺ είναι ταυτόσημα. Αυτό σαφώς δεν ισχύει διότι τα ηλεκτρόνια που παραμένουν



Σχ. 8.3 Οι καμπύλες δυναμικής ενέργειας για τον φωτοϊοντισμό του H₂. Το ιόν H₂⁺ είναι δέσμιο λιγότερο ισχυρά από το H₂ και έτσι έχει πιο μεγάλο μήκος δεσμού. Συνεπώς η πιο ευνοούμενη δονητική μετάπτωση είναι από την θεμελιώδη κατάσταση του H₂ στην στάθμη v' = 2 της καταστάσεως X του H₂⁺.



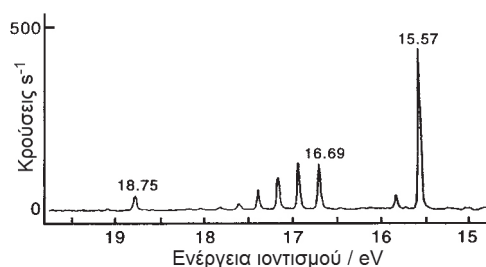
Σχ. 8.4 Το φωτοηλεκτρονικό φάσμα υπεριώδους του μορίου του H_2 καταγεγραμμένο με ακτινοβολία He I (21.22 eV).

στο M^+ θα αναδιαταχθούν λίγο μετά τον ιοντισμό για να επιτύχουν ένα νέο ελάχιστο στην ενέργεια (το φαινόμενο λέγεται ηλεκτρονική αναδιάταξη).

Το μέγεθος που μετρείται στην φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία είναι η ενέργεια ιοντισμού που αντιστοιχεί στην διαφορά ενέργειας μεταξύ του ιόντος M^+ και του αρχικού ουδέτερου M : αυτό το μέγεθος ορίζεται με ακρίβεια. Η προσέγγιση στο θεώρημα Koopmans προέρχεται από τα τροχιακά τα οποία είναι σε τελική ανάλυση ένα ατελές θεωρητικό κατασκεύασμα. Παρόλα αυτά το θεώρημα είναι πολύ χρήσιμο διότι δείχνει ότι οι ενέργειες ιοντισμού που μετρούνται σε ένα φωτοηλεκτρονικό φάσμα δίνουν μια άμεση αναπαράσταση του διαγράμματος μοριακών τροχιακών του μορίου, στο βαθμό που είναι αυτό έγκυρο. Αυτή η απλή ερμηνεία του φωτοηλεκτρονικού φάσματος είναι που το κάνει τόσο ελκυστικό στους φυσικοχημικούς.

Δονητική υφή στην φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία

Γνωρίζουμε από προγενέστερα κεφάλαια ότι η δονητική κίνηση ενός μορίου μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στην εσωτερική ενέργεια (Εξ. 8.6). Στο πείραμα φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας συνήθως ξεκινούμε με το ουδέτερο μόριο M στην δονητική στάθμη μηδενός. Όμως η διέγερση μπορεί να παραγάγει το ιόν M^+ σε μια από πολλές δονητικές στάθμες της πάνω ηλεκτρονικής καταστάσεως. Στον βαθμό που μπορούμε να ξεχωρίσουμε την ηλεκτρονική από την δονητική κίνηση, οι σχετικές εντάσεις αυτών των διαφορετικών δονητικών ταινιών καθορίζονται από την αρχή Franck-Condon, ακριβώς όπως συμβαίνει στην ηλεκτρονική φασματοσκοπία (Παρ. 7.5). Έτσι, για παράδειγμα, αν ένα ηλεκτρόνιο απομακρυνθεί από το μη δεσμικό τροχιακό του M , η καμπύλη δυναμικής ενέργειας και η τιμή του r_e για το M^+ είναι πολύ παρεμφερείς με του μητρικού μορίου. Έτσι, το μεγαλύτερο μέρος της εντάσεως της μεταπτώσεως περιορίζεται στην ταινία $(v', v'') = (0, 0)$ και ουσιαστικά δεν υπάρχει δονητική υφή στο φωτοηλεκτρονικό φάσμα. Όμως η απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από ένα δεσμικό ή αντιδεσμικό τροχιακό προκαλεί μεγάλη μεταβολή στο μήκος δεσμού και συνεπώς στην εκτενή δονητική υφή στο φωτοηλεκτρονικό φάσμα: θα υπήρχε μια μακριά δονητική πρόοδος όπως φαίνεται στο Σχ. 7.9. Τέτοια συμπεριφορά φαίνεται ωραία στο φωτοηλεκτρονικό φάσμα του H_2 . Τα δύο ηλεκτρόνια στον απλό δεσμό του μορίου είναι στο τροχιακό $1\sigma_g$ ($1s$) (βλ. Σχ. 7.1). Η απομάκρυνση ενός από αυτά τα ηλεκτρόνια οδηγεί σε μείωση της ενέργειας δεσμού και ένα μακρότερο μήκος δεσμού r_e στην κατάσταση $X^2\Sigma_g^+$ του H_2^+ (βλ. Σχ. 8.3). Η πιο πιθανή δονητική μετάπτωση είναι προς την στάθμη $v' = 2$ από την αρχή Franck-Condon.



Σχ. 8.5 Το φωτοηλεκτρονικό φάσμα υπεριώδους του μορίου του N_2 καταγεγραμμένο με ακτινοβολία He I (21.22 eV). Διακρίνονται τρεις χωριστές πορείες ιοντισμού, που αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις στις καταστάσεις X, A και B του N_2^+ .

Η μακριά πρόοδος που προκύπτει φαίνεται καθαρά στο φωτοηλεκτρονικό φάσμα του H_2 στο Σχ. 8.4.

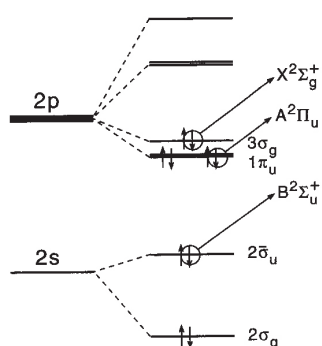
Η διαφορά στις ηλεκτρονιακές ενέργειες των M και M^+ είναι σαφώς καλύτερα ορισμένη ως αυτή που αντιστοιχεί στην ταινία $(0, 0)$. Αυτό το μέγεθος είναι γνωστό ως *αδιαβατική ενέργεια ιοντισμού*. Όμως μπορεί να μην είναι εύκολο να μετρηθεί στην πράξη, ειδικά αν η δονητική πρόοδος είναι τόσο μακριά ώστε τα πρώτα μέλη της να είναι ασθενή και να μην παρατηρούνται. Εξαιτίας αυτού, ορίζεται στην πράξη το μέγεθος που είναι γνωστό ως *κατακόρυφη ενέργεια ιοντισμού*. Πρόκειται για την ενέργεια η οποία αντιστοιχεί στο μέγιστο της εντάσεως στην πρόοδο του $v'' = 0$. Παρατηρούμε ότι, εφόσον το θεώρημα Koormans δεν επιτρέπει την αναδιοργάνωση ηλεκτρονίων ή πυρήνων, είναι πιθανόν πιο σωστό να το ερμηνεύσουμε ως κατακόρυφη παρά ως αδιαβατική ενέργεια ιοντισμού. Τέτοιες ασάφειες ερμηνείας μας θυμίζουν να μην εμπιστευόμαστε υπερβολικά τις ποσοτικές προβλέψεις του θεωρήματος Koormans.

Περιστροφική υφή

Στην συμβατική φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία είναι πολύ σπάνιο να αναλύεται η περιστροφική υφή μιας δονητικής ταινίας. Όμως οι τεχνικές με laser που χρησιμοποιούνται στην φασματοσκοπία ZEKE επιτρέπουν την καταγραφή φασμάτων με πολύ μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα και η περιστροφική υφή μπορεί να παρατηρηθεί εύκολα, ακόμη και για αρκετά μεγάλα μόρια όπως το βενζόλιο. Οι περιστροφικοί κανόνες επιλογής σε αυτή την περίπτωση δεν είναι πολύ περιοριστικοί διότι εξαρτώνται από την στροφορμή που απομακρύνεται με το εκτινασόμενο ηλεκτρόνιο. Αυτό φαίνεται εφαρμόζοντας την διατήρηση της στροφορμής στην συνολική διεργασία (Εξ. 8.1): η χαλαρότητα του κανόνα επιλογής ΔJ προκύπτει διότι το φωτοηλεκτρόνιο μπορεί να απομακρύνει οποιαδήποτε ποσότητα στροφορμής.

8.3 Παράδειγμα ενός φωτοηλεκτρονικού φάσματος: μοριακό άζωτο

Το φωτοηλεκτρονικό φάσμα UV του N_2 καταγεγραμμένο με ακτινοβολία He I δίνεται στο Σχ. 8.5. Η απεικόνιση της θεμελιώδους καταστάσεως του N_2 , η οποία συζητήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, είναι $\dots (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2$. το αντίστοιχο διάγραμμα μοριακών τροχιακών δίνεται στο Σχ. 8.6. Βλέπουμε ότι η χαμηλότερη ενέργεια ιοντισμού (15.57 eV) αντιστοιχεί στην απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από το εξωτερικό τροχιακό $3\sigma_g$. Η δεύτερη (16.69 eV) και η τρίτη



Σχ. 8.6 Το διάγραμμα μοριακών τροχιακών για το μόριο N_2 που δείχνει την θεμελιώδη ηλεκτρονιακή απεικόνιση. Απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από τα υψηλότερα κατειλημμένα τροχιακά παράγει τους τρεις ιοντισμούς που φαινόνται στο φωτοηλεκτρονικό φάσμα του Σχ. 8.5.

(18.75 eV) ενέργεια ιοντισμού αντιστοιχούν στην απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από τα τροχιακά $1\pi_u$ και $2\bar{\sigma}_u$. Οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις του N_2^+ που σχηματίζεται από αυτές τις τρεις διεργασίες είναι οι $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ και $B^2\Sigma_u^+$ κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας.

Σύμφωνα με την συζήτηση για το διάγραμμα μοριακών τροχιακών στην Παρ. 7.2, περιμένουμε τα τροχιακά $3\sigma_g$ και $1\pi_u$ να έχουν αντιδεσμικό χαρακτήρα. Κοιτώντας το φωτοηλεκτρονικό φάσμα στο Σχ. 8.5 βλέπουμε ότι υπάρχει μια μακριά δονητική πρόοδος που συνδέεται με τον ιοντισμό I_2 , ο οποίος είναι όντως συνεπής με τον δεσμικό χαρακτήρα του τροχιακού $1\pi_u$. Όμως οι πρόοδοι που συνδέονται με τους ιοντισμούς I_1 και I_3 είναι και οι δύο σύντομες, πράγμα που υποδηλώνει ότι ο δεσμικός και αντιδεσμικός χαρακτήρας των τροχιακών $3\sigma_g$ και $2\bar{\sigma}_u$ είναι, μάλλον αναπάντεχα, πολύ μικρός. Προσεκτικός έλεγχος του φάσματος επίσης δείχνει ότι τα δονητικά διαστήματα είναι διαφορετικά στις τρεις μεταπτώσεις. Συγκεκριμένα, το διάστημα για τον ιοντισμό I_2 προς την κατάσταση $A^2\Pi_u$ είναι 1904 cm^{-1} , σημαντικά μικρότερο από το δονητικό διάστημα στο αρχικό μόριο (2359 cm^{-1}). Αυτό επίσης είναι ενδεικτικό του δεσμικού χαρακτήρα του τροχιακού $1\pi_u$. Η ερμηνεία του φωτοηλεκτρονικού φάσματος (Σχ. 8.5) είναι επίσης συνεπής με τα μήκη δεσμού του N_2^+ στις τρεις ηλεκτρονιακές καταστάσεις, οι οποίες έχουν προσδιορισθεί με ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία υψηλής διακριτικής ικανότητας. Αυτά τα μήκη δεσμού δίνονται μαζί με τους αρμονικούς δονητικούς κυματαριθμούς στον Πίν. 8.1. Η μεγαλύτερη μεταβολή σε μήκος δεσμού και δονητικό κυματαριθμό συμβαίνει κατά την διέγερση από N_2 στην κατάσταση A του N_2^+ . Στην κατάσταση X του N_2^+ το μήκος δεσμού είναι ελαφρά μεγαλύτερο και για την κατάσταση B είναι ελαφρά μικρότερο από του N_2 , σε συνέπεια με τον ασθενή δεσμικό και αντιδεσμικό χαρακτήρα των τροχιακών $3\sigma_g$ και $2\bar{\sigma}_u$.

Πίνακας 8.1 Μήκη δεσμού και δονητικοί κυματαριθμοί των N_2^+ και N_2 σε διάφορες ηλεκτρονιακές καταστάσεις

μόριο	απεικόνιση	κατάσταση	r_e/nm	ω_e/cm^{-1}
N_2	$(2\bar{\sigma}_u)^2 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2$	$X^1\Sigma_g^+$	0.109769	2358.6
N_2^+	$(2\bar{\sigma}_u)^2 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^1$	$X^2\Sigma_g^+$	0.111642	2207.0
N_2^+	$(2\bar{\sigma}_u)^2 (1\pi_u)^3 (3\sigma_g)^2$	$A^2\Pi_u^+$	0.11749	1903.7
N_2^+	$(2\bar{\sigma}_u)^1 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2$	$B^2\Sigma_u^+$	0.10749	2419.8

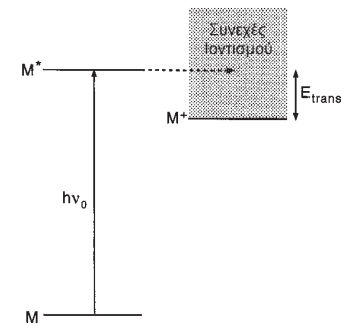
8.4 Αυτοϊοντισμός

Η διεργασία άμεσου φωτοϊοντισμού που δίνεται στην Εξ. 8.1 φέρνει το μοριακό σύστημα από μια περιοχή δέσμιων κβαντισμένων ενεργειακών σταθμών σε ένα συνεχές πάνω από το όριο ιοντισμού. Υπάρχει μια άλλη έμμεση πορεία προς τα ίδια τελικά προϊόντα, $M^+ + e^-$ η διεργασία είναι γνωστή ως αυτοϊοντισμός. Συνοψίζεται στο Σχ. 8.7. Το μόριο M είναι στην πρώτη διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση του ουδέτερου μορίου με ενέργεια πάνω από το όριο ιοντισμού. Από εδώ μπορεί να εκπέμψει ένα ηλεκτρόνιο αυθόρμητα για να σχηματίσει το ιόν M^+ :



Το πρώτο βήμα αυτού του σχήματος είναι μια διεργασία συντονισμού και ακολουθεί τους συνηθισμένους κανόνες επιλογής διπόλου· μπορεί να προκληθεί από φως κατάλληλου μήκους κύματος (ή ενέργειας). Η διεργασία του αυτοϊοντισμού είναι το δεύτερο βήμα. Επειδή δεν εμπλέκεται ακτινοβολία η μόνη απαίτηση είναι η συμμετρία της αυτοϊοντιζόμενης καταστάσεως να είναι ίδια με της τελικής καταστάσεως μαζί με το ηλεκτρόνιο. Η συνολική διεργασία (Εξ. 8.9) πρέπει να ικανοποιεί την διατήρηση της ενέργειας. Συνεπώς, η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων που εκτινάσσονται στο δεύτερο βήμα είναι ίδια με των φωτοηλεκτρονίων αν είχαν ιοντισθεί απευθείας με φως του ίδιου μήκους κύματος. Όμως, οι πιθανότητες για την άμεση και την έμμεση διεργασία είναι πολύ διαφορετικές. Επομένως, οι εντάσεις των διαφορετικών ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων και της δονητικής υφής τους είναι διαφορετικές επίσης.

Ο αυτοϊοντισμός δεν θα επηρεάσει το φωτοηλεκτρονικό φάσμα εκτός αν συμβαίνει η συχνότητα της ιοντίζουσας ακτινοβολίας να ισούται ακριβώς με την συχνότητα της μεταπτώσεως του ουδέτερου μορίου. Αυτό συμβαίνει σπάνια, αλλά, όταν συμβαίνει, μπορεί να παραγάγει ένα φάσμα με πολύ διαφορετική εμφάνιση. Η αυτοϊοντιζόμενη κατάσταση είναι γενικά μια κατάσταση Rydberg του M που ανήκει σε μια σειρά η οποία συγκλίνει σε κάποιο ανώτερο όριο ιοντισμού (η κατάσταση πρέπει προφανώς να βρίσκεται κάτω από αυτό το όριο). Λόγω του ότι για τα περισσότερα ηλεκτρόνια σθένους η ενέργεια ιοντισμού είναι μικρότερη από 21 eV, είναι πολύ ασυνήθιστο να παρατηρηθούν καταστάσεις αυτοϊοντισμού με ακτινοβολία του He I. Όμως, αν χρησιμοποιηθεί λαμπτήρας μικρότερης ενέργειας, όπως η γραμμή συντονισμού του Ne I στα 73.6 nm (16.85 eV), μπορούν να εντοπισθούν αρκετές καταστάσεις αυτοϊοντισμού. Υπάρχει ένας πολύ γνωστός αυτοϊοντισμός σε μοριακό οξυγόνο σε αυτό το μήκος κύματος για παράδειγμα.

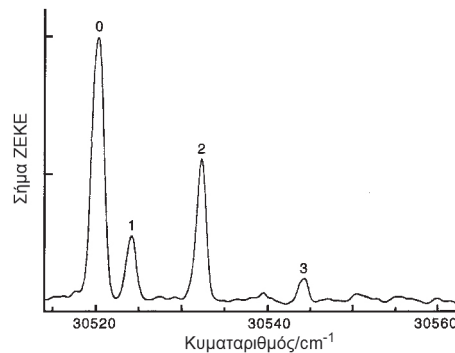


Σχ. 8.7 Η διεργασία του αυτοϊοντισμού. Το μόριο M διεγείρεται με συντονισμό σε μια στάθμη μιας υψηλής καταστάσεως Rydberg (M^*) που βρίσκεται πάνω από το όριο ιοντισμού. Από εδώ, το μόριο μπορεί να αποβάλει ένα ηλεκτρόνιο για να σχηματίσει ιόν· το ηλεκτρόνιο απομακρύνει την περίσσεια ενέργειας ως μεταφορική.

8.5 Φασματοσκοπίας μηδενικής κινητικής ενέργειας ηλεκτρονίων (ZEKE)

Η διακριτική ικανότητα της συμβατικής φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας περιορίζεται από την ακρίβεια με την οποία μετρείται η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων· αυτή είναι συνήθως 10 meV (80 cm^{-1}). Αυτό έχει ως συνέπεια πολλές δομικές πληροφορίες, ιδίως περιστροφική υφή να μην είναι προσιτές σε αυτό το πείραμα. Μια παραλλαγή της φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας που έχει πολύ υψηλότερη διακριτική ικανότητα αναπτύχθηκε πρόσφατα από τον K. Müller-Dethlefs και συνεργάτες στην Γερμανία. Η τεχνική ονομάζεται φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία μηδενικής κινητικής ενέργειας ή φασματοσκοπία ZEKE. Το εύρος γραμμής που επιτυγχάνεται σε αυτά τα πειράματα μπορεί να είναι ακόμη και 0.2 cm^{-1} , παρέχοντας μια σημαντική βελτίωση στην διακριτική ικανότητα κατά περισσότερο από δύο τάξεις μεγέθους.

Σε ένα συμβατικό φωτοηλεκτρονικό πείραμα, που φαίνεται στο Σχ. 8.1, η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει πολύ περισσότερη ενέργεια απ' ό τι χρειάζεται για να ιοντιστεί το ουδέτερο άτομο. Η περίσσεια ενέργειας απομακρύνεται ως κινητική ενέργεια του φωτοηλεκτρονίου. Αν όμως έχουμε στη διάθεσή μας μια πηγή συντονιζόμενης ακτινοβολίας, μπορούμε να ρυθμίσουμε την συχνότητα έτσι ώστε να παρέχει ακριβώς τόση ενέργεια όση χρειάζεται για να διε-



Σχ. 8.8 Τμήμα του φάσματος ZEKE του ιοντισμού $X^1\Sigma^+ - B^2\Sigma^+$ του οξειδίου του αζώτου. Οι γραμμές αντιστοιχούν σε επιμέρους περιστροφικές μεταπτώσεις από την στάθμη $N'' = 0$ στην κατάσταση B. Ο αριθμός δίπλα σε κάθε γραμμή είναι η τιμή του κβαντικού αριθμού περιστροφής N' στην πάνω κατάσταση (του ιόντος). Προσέξτε ότι παρατηρούνται μεταβολές του N μέχρι και 3.

γείρει το μόριο σε ορισμένη περιστροφική-δονητική στάθμη συγκεκριμένης ηλεκτρονιακής καταστάσεως του ιόντος M^+ . Σε αυτή την περίπτωση, τα φωτοηλεκτρόνια εμφανίζονται με μηδενική κινητική ενέργεια. Αν φροντίσουμε να ανιχνεύσουμε μόνο εκείνα τα ηλεκτρόνια που έχουν μηδενική κινητική ενέργεια, μπορούμε να καταγράψουμε μια φασματική γραμμή της οποίας το εύρος υπαγορεύεται μόνο από το εύρος της πηγής της ακτινοβολίας. Το αν είναι εφικτό ένα τέτοιο πείραμα εξαρτάται κυρίως από την ανάπτυξη συντονιζόμενων πηγών στενού εύρους στο υπεριώδες κενού ή σε ακόμη μικρότερα μήκη κύματος. Η ακτινοβολία παρέχεται συνήθως από laser του οποίου η συχνότητα έχει διπλασιασθεί ή τριπλασιασθεί.

Ο τρόπος με τον οποίο το σήμα του ανιχνευτή μπορεί να περιορισθεί σε εκείνα τα ηλεκτρόνια με μηδενική κινητική ενέργεια βασίζεται σε μια πολύ απλή ιδέα. Τα μόρια M στον θάλαμο του δείγματος ιοντίζονται με ένα παλμό ακτινοβολίας της κατάλληλης συχνότητας. Τα φωτοηλεκτρόνια εκτινάσσονται προς όλες τις κατευθύνσεις και με διασπορά στην ενέργεια. Τα ηλεκτρόνια με μη μηδενική κινητική ενέργεια απομακρύνονται από την περιοχή του φωτοϊοντισμού, ενώ εκείνα με μηδενική κινητική ενέργεια παραμένουν όπου σχηματίζονται. Επομένως ύστερα από ένα σύντομο χρονικό διάστημα μόνο τα ηλεκτρόνια που μας ενδιαφέρουν παραμένουν· έχουν αποχωρισθεί από τα κινούμενα ηλεκτρόνια. Αυτά τα ηλεκτρόνια μπορούν τότε να εξαχθούν σε ένα σωλήνα χρόνου πτήσεως εφαρμόζοντας ένα παλμικό ηλεκτρικό πεδίο και θα φτάσουν στον ανιχνευτή ύστερα από χαρακτηριστική προσδιορίσιμη καθυστέρηση για να αποτελέσουν το σήμα. Το φάσμα ZEKE αποτελείται από το σήμα των ηλεκτρονίων σχεδιασμένο συναρτήσει της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Ο ακριβής ορισμός της μηδενικής κινητικής ενέργειας μπορεί να χαλάσει λίγο στην πράξη εξαιτίας μικρών, τυχαίων ηλεκτρικών πεδίων τα οποία αναπόφευκτα δημιουργούνται στην περιοχή του ιοντισμού. Γι' αυτό έχει αναπτυχθεί μια βελτίωση του βασικού πειράματος ZEKE. Συντονιζόμενη ακτινοβολία εφαρμόζεται στο μόριο M με ενέργεια ελάχιστα μικρότερη από την ενέργεια ιοντισμού. Αυτό διεγείρει το μόριο σε μια πολύ υψηλή κατάσταση Rydberg όπου ένα ηλεκτρόνιο περιφέρεται σε μεγάλη απόσταση γύρω από το ιόν M^+ . Αυτό το ηλεκτρόνιο συγκρατείται πολύ χαλαρά από το μόριο και η κατάσταση Rydberg μπορεί να ιοντιστεί ευκολότατα με εφαρμογή ενός μικρού παλμικού ηλεκτρικού πεδίου το οποίο τραβά το ηλεκτρόνιο μακριά από τον πυρήνα. Όπως και προηγουμένως, υπάρχει μια μικρή καθυστέρηση μεταξύ του laser και των παλμών

του ηλεκτρικού πεδίου. Σε αυτό το διάστημα τα μόρια M^* δεν έχουν τον χρόνο να κινηθούν μακριά και τα ηλεκτρόνια που ιοντίζονται από το πεδίο σχηματίζονται στην αρχική θέση διεγέρσεως (δηλ. στον ίδιο χώρο όπως και τα ηλεκτρόνια ZEKE). Επειδή σχηματίζονται μόνο με την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου, μπορούν να ανιχνευθούν πιο αποτελεσματικά από τα ηλεκτρόνια ZEKE. Η τεχνική είναι γνωστή ως ZEKE-PFI (ιοντισμός με παλμικό πεδίο). Ενώ τα ηλεκτρόνια PFI και ZEKE δίνουν σχεδόν ολόδια φάσματα, υπάρχει μια μικρή ενεργειακή μετατόπιση μεταξύ τους. Αυτή η διαφορά μπορεί να υπολογισθεί εμπειρικά για να δώσει την αληθινή ενέργεια ιοντισμού μηδενικού πεδίου.

Η φασματοσκοπία ZEKE έχει δύο πλεονεκτήματα έναντι της συμβατικής φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας. Όπως είπαμε ήδη, η διακριτική ικανότητα είναι πολύ μεγαλύτερη και είναι εύκολο να παρατηρηθεί η περιστροφική υφή. Για παράδειγμα, το φάσμα ZEKE της μεταπτώσεως $X^1\Sigma^+ - B^2\Sigma^+$ του μονοξειδίου του αζώτου (NO) έχει καταγραφεί με περιστροφική ανάλυση· ένα μέρος του φαίνεται στο Σχ. 8.8. Επιπλέον, επειδή η φασματοσκοπία ZEKE βασίζεται σε παλμικά laser, οι μετρήσεις μπορούν να γίνουν συναρτήσει του χρόνου και είναι δυνατό να μελετήσει κανείς την δυναμική των διαφόρων διεργασιών που εμπλέκονται.

Βιβλιογραφία

- Atkins, P. W. and Friedman, R.S. (2011). *Molecular Quantum Mechanics*, 5th edn, Oxford University Press.
- Banwell, C. N. and McCash, E. M. (1994). *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 4th edn, McGraw-Hill, London.
- Barrow, G. M. (1962). *Introduction to Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York.
- Bernath, P. F. (2005). *Spectra of Atoms and Molecules*, 2nd edn, Oxford University Press.
- Brown, J.M. and Carrington, 2003, *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Bunker, P. R. (1979). *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, London.
- Dixon, R. N. (1965). *Spectroscopy and Structure*, Methuen, London.
- Eland, J. H. D. (1984). *Photoelectron Spectroscopy*, 2nd edn, Butterworths, London.
- Hollas, J. M. (2004). *Modern Spectroscopy*, 4th edn, John Wiley and Sons, Chichester, UK.
- Hollas, J. M. (1982). *High Resolution Spectroscopy*, Butterworths, London. Reprinted as a 2nd edn by John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
- Herzberg, G. (1950). *Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd edn, Van Nostrand, New York. Reprinted 1989 with corrections by Krieger Publishing Co., Malabar, Florida.
- Kroto, H. W. (1975). *Molecular Rotation Spectroscopy*, John Wiley and Sons, London. Reprinted 1992 as a Dover Paperback edition.
- Lefebvre-Brion, H. and Field, R. W. (2004). *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*, Elsevier, Amsterdam.
- Softley, T. P. (1994). *Atomic Spectra*, Oxford University Press (Μέρος ΙΙ του βιβλίου).



ΜΕΡΟΣ

IV

Επιφάνειες

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Η χημεία και η φυσική των επιφανειών αποτελεί αντικείμενο αυξανόμενης σημασίας. Αυτό είναι συνέπεια των πολλών τεχνολογικών εφαρμογών στις οποίες εμπλέκεται – ετερογενής κατάλυση, διάβρωση, εκτύπωση, βαφική, απορρόπηση, προσκόλληση, μεταξύ πολλών άλλων. Η μελέτη των επιφανειών συνεισφέρει σημαντικά στην κατανόηση θεμελιωδών περιοχών της επιστήμης, όπως οι αλλαγές φάσεως, η ηλεκτρονιακή δομή και ο χημικός δεσμός. Εξαιτίας αυτού είναι ανάγκη οι χημικοί να εξοικιωθούν με τις βασικές έννοιες και αρχές που διέπουν τα διεπιφανειακά φαινόμενα. Για αυτό τον σκοπό συντάχθηκε η παρούσα αυτοδύναμη εισαγωγική αναφορά στην επιστήμη των επιφανειών. Πρώτα επιδιώκει να εξηγήσει την ιδιότυπη συμπεριφορά των στερεών επιφανειών μέσα σε πλαίσιο που βασίζεται σε πλήθος σημαντικών μακροσκοπικών και μετρήσιμων παραμέτρων. Θα τονισθεί η έννοια της **προσροφήσεως** και θα περιγραφεί η ποσοτικοποίησή της μέσω θερμοδυναμικών και φασματοσκοπικών μεθόδων. Αναγκαστικά σε εισαγωγικό κείμενο αυτής της εκτάσεως δεν ήταν δυνατό να συμπεριλάβουμε όλους τους κλάδους της σύγχρονης επιστήμης των επιφανειών που θα θέλαμε, αλλά ο σκοπός μας ήταν να προσφέρουμε στους τελειόφοιτους προπτυχιακούς και πρωτοετείς μεταπτυχιακούς φοιτητές μια στερεή βάση από την οποία να συνεχίσουν. Ειδικότερα, ένα κεφάλαιο αφιερωμένο σε επεξεργασμένα παραδείγματα χρησιμεύει στην ανάδειξη διαφόρων τύπων μοριακών φυσικοχημικών πληροφοριών οι οποίες αντλούνται από συνδυασμό τεχνικών στην ανάλυση επιφανειών και στην προβολή εννοιών που έχουν εισαχθεί σε προηγούμενα κεφάλαια.

Τέλος ας απευθύνουμε τις ειλκρινείς ευχαριστίες μας στους ερευνητές μαθητές μας (όπως επίσης στον Τζων Φρήμαν του εκδοτικού οίκου) για την βοήθειά τους στην δημιουργία των διαγραμμάτων και την Πατ Ρέγκαν για την ταχεία και αποτελεσματική δακτυλογράφηση του χειρογράφου. ■

*Κάρντιφ
Λουβλίνο*

G. Attard
C. Barnes
1997

1. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΣΤΕΡΕΩΝ

Οι τεχνολογικές εξελίξεις των τελευταίων 80 ετών (από τους ηλεκτρικούς λαμπτήρες ως τους τριπλούς καταλυτικούς μετατροπείς) έχουν δώσει κίνητρο για εντατικές μελέτες διεπιφανειών στερεών-αερίων. Η μεγάλη σημασία του αντικειμένου σε πολλές περιοχές της καθαρής και της εφαρμοσμένης έρευνας (διάβρωση, παραγωγή ηλεκτρονικών συσκευών, ετερογενής κατάλυση) δεν πρέπει να υποτιμάται. Σε αυτό το κεφάλαιο θα περιγραφούν μερικές σημαντικές έννοιες που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση των αερίων με τα στερεά.

1.1 Μερικοί βασικοί ορισμοί

Προσρόφηση είναι ο όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει την διαδικασία κατά την οποία ένα μόριο (το προσροφώμενο) σχηματίζει ένα δεσμό με την επιφάνεια (προσροφητής). Πρέπει να διακρίνεται από την **απορρόφηση** η οποία

αναφέρεται σε μόρια τα οποία εισχωρούν στην μάζα του προσροφητή. Η **κλασματική κάλυψη** του προσροφωμένου (συνήθως δίνεται με το σύμβολο θ) ορίζεται ως

$$\theta = \frac{N_s}{N} \quad (1.1)$$

όπου N_s είναι ο αριθμός των θέσεων της επιφάνειας που έχουν καταληφθεί από προσροφώμενα και N ο συνολικός αριθμός θέσεων προσροφήσεως (συνήθως αριθμητικά ισοδύναμος με τον συνολικό αριθμό ατόμων του υποστρώματος).

Προσεταιριστική προσρόφιση παρατηρείται όταν ένα μόριο προσροφάται στην επιφάνεια από την αέρια φάση χωρίς διάσπαση. Όταν παρατηρείται θραύση του μορίου η διαδικασία της προσροφήσεως χαρακτηρίζεται ως **διασπαστική**. Οι τύποι των δεσμικών αλληλεπιδράσεων που σχηματίζονται μεταξύ μορίων αερίου και στερεών επιφανειών καθώς και ο ρυθμός πληρώσεως των κενών θέσεων προσροφήσεως θα συζητηθούν στις παραγράφους 1.5 και 1.6. Στα επόμενα θα αναπτυχθεί ένα απλό, κομψό πρότυπο που περιγράφει την ισορροπία μεταξύ της αέριας και της προσροφημένης φάσεως. Βασίζεται σε ιδέες που προτάθηκαν από έναν από τους πιο διακεκριμένους πρωτοπόρους της επιστήμης επιφανειών, του Λάνγκμουιρ (Irving Langmuir).

1.2 Η ισόθερμη προσροφήσεως κατά Langmuir

Το πλήθος των θέσεων που έχουν καταληφθεί από προσροφώμενα μόρια σε ισορροπία σε ορισμένη θερμοκρασία εξαρτάται από την πίεση του αερίου, P . Η εξάρτηση του θ από την P υπό σταθερή θερμοκρασία ονομάζεται **ισόθερμη προσροφήσεως**. Σε αρκούντως χαμηλές τιμές της P όλες οι ισόθερμες είναι **γραμμικές** και μπορεί να θεωρηθεί ότι ακολουθούν τον νόμο του Χένρυ (Henry)

$$P = \text{σταθερά} \times \theta \quad (1.2)$$

Η **ισόθερμη Langmuir** έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για να ερμηνεύσει την συμπεριφορά ισορροπίας κατά την προσρόφιση σε πλήθος συστημάτων και στον προσδιορισμό της ολικής επιφάνειας, S_A , στερεών επιφανειών, ιδίως στερεών με μεγάλη επιφάνεια τα οποία χρησιμοποιούνται ως ετερογενείς καταλύτες. Όπως σε όλα τα πρότυπα, πρέπει να γίνουν κάποιες δραστηκές προσεγγίσεις οι οποίες δεν αποδίδουν πάντα την αλήθεια της καταστάσεως:

- (i) Η στερεή επιφάνεια είναι ομοιόμορφη και περιέχει ισοδύναμες θέσεις εκ των οποίων η κάθε μία μπορεί να καταληφθεί από ένα μόνο προσροφώμενο μόριο.
- (ii) Μεταξύ του αερίου (σε πίεση P) και του προσροφημένου στρώματος επικρατεί δυναμική ισορροπία σε σταθερή θερμοκρασία.
- (iii) Προσροφώμενα μόρια από την αέρια φάση συγκρούονται συνεχώς με την επιφάνεια. Αν προσκρούσουν σε κενή θέση, σχηματίζουν δεσμό με την επιφάνεια και προσκολλώνται. Αν χτυπήσουν συμπληρωμένη θέση, ανακλώνται πίσω στην αέρια φάση.
- (iv) Αφού προσροφηθούν, τα μόρια εντοπίζονται (δηλ. το ενεργειακό φράγμα που εμποδίζει την μετακίνηση προς γειτονική θέση είναι πολύ υψηλότερο από kT , βλ. Παράγραφο 1.12) και η ενθαλπία προσροφήσεως ανά θέση παραμένει σταθερή ανεξάρτητα από την κάλυψη.

k = σταθερά Boltzmann
 T = απόλυτη θερμοκρασία

Πρώτα, ας υποθέσουμε ότι τα μόρια στην αέρια φάση είναι σε δυναμική ισορροπία με την επιφάνεια,

$$M_{(g)} + S \xrightleftharpoons[k_d]{} M - S \quad (\text{Προσεταιριστική προσρόφηση}) \quad (1.3)$$

όπου k_a και k_d είναι οι σταθερές ταχύτητας για την **προσρόφηση** και την **εκρόφιση** αντίστοιχα. Αν P είναι η πίεση και θ η κλασματική μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας από προσροφημένα μόρια

$$\text{ρυθμός προσροφήσεως} = k_a P (1 - \theta) \quad (1.4)$$

όπου $(1 - \theta)$ είναι η κλασματική μονομοριακή κάλυψη των θέσεων που δεν έχουν καταληφθεί από προσροφώμενα μόρια. Η Εξ. 1.4 δηλώνει ότι ο ρυθμός προσροφήσεως θα είναι μεγάλος αν η k_a και P είναι μεγάλες και η θ μικρή. Παρομοίως,

$$\text{ρυθμός εκροφήσεως} = k_d \theta \quad (1.5)$$

Παρατηρήστε ότι σύμφωνα με την Εξ. 1.5 ο ρυθμός εκροφήσεως θα είναι ανεξάρτητος της πίεσεως, P , αλλά θα εξαρτάται από την θ . Παρόλα αυτά, η P καθορίζει την θ , άρα υπάρχει μια έμμεση επίδραση στον ρυθμό εκροφήσεως. Στην ισορροπία και οι δύο ταχύτητες προσροφήσεως και εκροφήσεως εξισώνονται

$$k_a P (1 - \theta) = k_d \theta \quad (1.6)$$

που με ανακατανομή δίνει

$$\theta = \frac{N_a}{N} = \frac{KP}{1 + KP}, \quad \left(K = \frac{k_a}{k_d} \right) \quad (1.7)$$

Η K είναι η σταθερά ισορροπίας που αντιστοιχεί στην Εξ. 1.3

Η K διαφέρει από την **θερμοδυναμική** σταθερά ισορροπίας $K^0 = KP^0$, όπου P^0 είναι η πίεση αναφοράς.

Η Εξ. 1.7 είναι η **ισόθερμη προσροφήσεως Langmuir** για την προσεταιριστική προσρόφηση και προβλέπει πώς μεταβάλλεται η κλασματική μονομοριακή κάλυψη θ του προσροφωμένου με την P . Μια ανάλογη εξίσωση μπορεί να εξαχθεί για διασπαστική προσρόφηση

$$M_{2(g)} + 2S \xrightleftharpoons[k_d']{} 2(M - S) \quad (1.8)$$

Απαιτούνται δύο θέσεις για διασπαστική προσρόφηση οπότε ο ρυθμός είναι δεύτερης τάξεως ως προς $(1-\theta)$.

Καταλαμβάνονται δύο θέσεις προσροφήσεως οπότε η εκρόφιση απαιτεί πιθανότητα να αντιδράσουν δύο μόρια και ο ρυθμός είναι δεύτερης τάξεως ως προς θ .

$$\text{ρυθμός προσροφήσεως} = k_a' P (1 - \theta)^2 \quad (1.9)$$

$$\text{ρυθμός εκροφήσεως} = k_d' \theta^2 \quad (1.10)$$

Στην ισορροπία

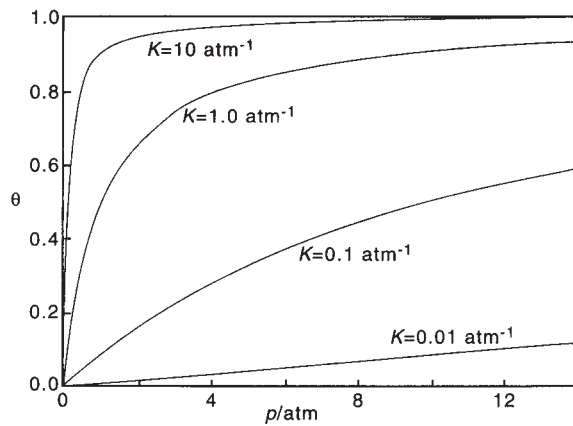
$$\text{ρυθμός προσροφήσεως} = \text{ρυθμός εκροφήσεως} \therefore k_a' P (1 - \theta)^2 = k_d' \theta^2$$

$$\therefore \frac{\theta^2}{(1 - \theta)^2} = \frac{k_a' P}{k_d'} = K' P, \quad K' = \frac{k_a'}{k_d'} \quad (1.11)$$

Η K' είναι η σταθερά ισορροπίας της 1.8.

$$\therefore \frac{\theta}{1 - \theta} = (K' P)^{\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow \theta = \frac{(K' P)^{\frac{1}{2}}}{1 + (K' P)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.12)$$



Σχ. 1.1 Σύνοψη των κυριότερων χαρακτηριστικών της ισόθερμης προσροφήσεως κατά Langmuir. Προσαρμογή από το παραπομπή 1.

Αξίζει να επισημανθούν δύο χαρακτηριστικά της Εξ. 1.7

$$\text{καθώς } P \rightarrow 0, \frac{KP}{1 + KP} = 0 \tag{1.13}$$

και, όπως αναμένεται όταν $KP \ll 1$ (χαμηλή P),

$$\theta = \frac{KP}{1 + \text{μικρός αριθμός}} = KP \tag{1.14}$$

Γραμμική εξάρτηση του θ από το P (προσέγγιση νόμου Henry, Εξ. 1.2).

Σε αντιδιαστολή

$$\text{καθώς } P \rightarrow \infty, \frac{KP}{1 + KP} = 1 = \theta \tag{1.15}$$

Η Εξ. 1.15 είναι η κατάσταση όταν έχουν καταληφθεί όλες οι θέσεις προσροφήσεως – ο σχηματισμός ενός πλήρους μονομοριακού στρώματος. Η σταθερά ισορροπίας, K , παριστάνει την τάση συνδέσεως ενός μορίου στην επιφάνεια. Μεγάλες τιμές της K υποδηλώνουν ισχυρό δεσμό μεταξύ προσροφωμένου και υποστρώματος, ενώ για μικρές K ισχύει το αντίθετο. Δοθέντος ότι η K είναι σταθερά ισορροπίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό άλλων θερμοδυναμικών δεδομένων που αφορούν το σύστημα της προσροφήσεως. Το Σχ. 1.1 ανακεφαλαιώνει διαγραμματικά τα στοιχειώδη χαρακτηριστικά της ισόθερμης προσροφήσεως Langmuir.

Η κάλυψη θ μπορεί να ορισθεί μόνο συναρτήσει σχετικών αριθμών των μορίων (Εξ. 1.1) αλλά επίσης συναρτήσει σχετικών μαζών και σχετικών όγκων

$$\theta = \frac{N_s}{N} = \frac{m}{m_\infty} = \frac{V}{V_\infty} = \frac{KP}{1 + KP} \tag{1.16}$$

Από την Εξ. 1.7 καταλήγουμε στην

$$NKP = N_s + N_s KP \tag{1.17}$$

$$\left(\frac{P}{N_s} \right) = \frac{1}{NK} + P \left(\frac{1}{N} \right) \tag{1.18}$$

m = μάζα προσροφημένου αερίου, m_∞ = μάζα προσροφημένου αερίου που αντιστοιχεί σε κατάλυση όλων των θέσεων μιας μονοστοιβάδας, V = όγκος αερίου που προσροφάται υπό σταθερή P , V_∞ = όγκος αερίου που προσροφάται υπό σταθερή P και αντιστοιχεί σε κατάλυση όλων των θέσεων μιας μονοστοιβάδας.

Εξίσωση της μορφής $y = c + xm$

Είναι προφανές ότι η Εξ. 1.18 έχει την μορφή ευθείας γραμμής. Έτσι διάγραμμα του $\left(\frac{P}{N_s}\right)$ συναρτήσει P θα πρέπει να δώσει ευθεία με κλίση $\frac{1}{\pi}$ και τεταγμένη επί την αρχή $\frac{1}{N_s K}$. Συνήθως είναι αρκετά δύσκολο να προσδιορίσει κανείς πειραματικά το N_s (ιδίως με σκόνες μεγάλου εμβαδού επιφάνειας) και γι' αυτό συνήθως χρησιμοποιούνται μεταβολές στην μάζα του υποστρώματος μετά την προσρόφηση ή μεταβολές στον όγκο του αερίου που δεσμεύεται από το υπόστρωμα. Χρησιμοποιώντας την Εξ. 1.16 μπορούν να εξαχθούν εξισώσεις ανάλογες της Εξ. 1.18, πάλι με μορφή ευθείας γραμμής

$$\theta = m/m_\infty \Rightarrow \left(\frac{P}{m}\right) = \frac{1}{m_\infty K} + P \left(\frac{1}{m_\infty}\right) \quad (1.19)$$

Διάγραμμα του P/m συναρτήσει P δίνει ευθεία γραμμή με κλίση $1/m_\infty$ και τεταγμένη επί την αρχή $1/m_\infty K$.

$$\theta = V/V_\infty \Rightarrow \left(\frac{P}{V}\right) = \frac{1}{V_\infty K} + P \left(\frac{1}{V_\infty}\right) \quad (1.20)$$

Διάγραμμα του P/V συναρτήσει P δίνει ευθεία γραμμή με κλίση $1/V_\infty$ και τεταγμένη επί την αρχή $1/V_\infty K$.

Οι Εξ. 1.18-1.20 είναι ίδιες, απλώς διαφέρουν οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται για να χαρακτηρίσουν το θ . Επιπλέον κάθε μία από τις Εξ. 1.18-1.20 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογισθεί το ολικό εμβαδό της επιφάνειας ενός υποστρώματος. Αν είναι γνωστά το N , ο ολικός αριθμός των θέσεων που αντιστοιχούν σε ένα μονομοριακό στρώμα (ή V_∞ ο αντίστοιχος όγκος ή m_∞ η αντίστοιχη μάζα) και το **εμβαδό ενός μορίου** (A_m) εκ προοιμίου, τότε το ολικό εμβαδό της επιφάνειας είναι

$$S_A = N \times A_m \quad (1.21)$$

Το N μπορεί να προσδιορισθεί από το m_∞ δοθέντος ότι

$\frac{m_\infty}{\Omega}$ = συνολικός αριθμός γραμμομορίων που αντιστοιχούν σε ένα μονομοριακό στρώμα, n_m , όπου Ω = γραμμομοριακή μάζα (g mol^{-1} , αν η μάζα του προσροφωμένου μετρείται σε γραμμάρια) και

$$n_m = N/L$$

όπου L = αριθμός Avogadro (mol^{-1}).

$$\begin{aligned} \therefore n_m &= \frac{m_\infty}{\Omega} = N/L \\ \therefore N &= \frac{m_\infty \times L}{\Omega} \end{aligned} \quad (1.22)$$

Παρομοίως το N μπορεί να προσδιορισθεί από το V_∞ δοθέντος ότι

$$\begin{aligned} PV_\infty &= n_m RT \quad \text{με σταθερά } P \text{ και } T \\ \therefore n_m &= \frac{PV_\infty}{RT} = N/L \\ \therefore N &= \frac{PV_\infty L}{RT} \end{aligned} \quad (1.23)$$

Αν και η Εξ. 1.21 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να βρεθεί το εμβαδό επιφάνειας ενός στερεού, για να γίνει σύγκριση εμβαδών διαφορετικών στερεών συνηθίζεται να εκφράζεται το εμβαδό, S_A , σε σχέση με την μάζα του υποστρώματος

$$\text{Ειδική επιφάνεια (εμβαδό επιφάνειας ανά μονάδα μάζας)} = S_A/\text{μάζα υποστρώματος} \quad (1.24)$$

Η ειδική επιφάνεια είναι θεμελιώδης ποσότητα για την σύγκριση καταλυτικής δραστηριότητας διαφορετικών υλικών. Επειδή η ετερογενής κατάλυση συνήθως συμβαίνει στην επιφάνεια στερεών, για να συγκρίνει κανείς όμοια με όμοια πρέπει να χρησιμοποιούνται ταυτόσημα εμβαδά (για συγκεκριμένη μάζα καταλύτη το μεγάλο εμβαδό ενός καταλύτη μπορεί να δώσει φαινομενικά μεγαλύτερη ταχύτητα από το μικρό εμβαδό ενός άλλου, ακόμη κι αν είναι πραγματικά υποδεέστερος καταλύτης).

1.3 Θερμότητα προσροφήσεως

Η προσρόφηση ενός αερίου σε ένα στερεό είναι **εξώθερμη** διεργασία. Επιπλέον, το μέγεθος και η διακύμανση της εκλύομενης θερμότητας κατά την προσρόφηση ως συνάρτηση της καλύψεως μπορούν να αποκαλύψουν πληροφορίες για το είδος του δεσμού μεταξύ προσροφωμένου και υποστρώματος, αλλά επίσης να προσφέρουν αποδείξεις για **πλευρικές αλληλεπιδράσεις** μεταξύ των προσροφημένων σωματιδίων. Επομένως θα δώσουμε μερικούς ορισμούς για διάφορες θερμότητες προσροφήσεως που χρησιμοποιούνται στις μελέτες επιφανειών.

Η θερμότητα προσροφήσεως που προκύπτει από θερμιδομετρικές μεθόδους απαιτεί τον προσδιορισμό της θερμότητας (που συνήθως μετρείται ως αύξηση της θερμοκρασίας του στερεού) που εκλύεται όταν αφηθεί να προσροφηθεί μια ορισμένη ποσότητα αερίου σε καθαρή επιφάνεια.

Η **ολοκληρωμένη** θερμότητα προσροφήσεως υπό σταθερό όγκο μπορεί τότε να εκφρασθεί ως

$$q_i = (Q_i/n)_V \quad (1.25)$$

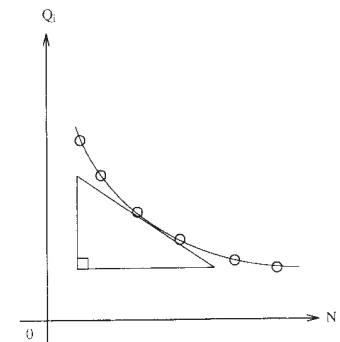
όπου Q_i = εκλύομενη θερμότητα, n = αριθμός γραμμομορίων αερίου που προσροφώνται.

Αν επαναληφθεί αυτή η διεργασία για διάφορες ποσότητες προσροφώμενου αερίου, μπορεί να σχεδιασθεί διάγραμμα του Q_i συναρτήσει n υπό σταθερή θερμοκρασία και όγκο (Σχ. 1.2). Όμως δεν προκύπτει απαραίτητως ότι η θερμότητα προσροφήσεως είναι ανεξάρτητη της καλύψεως. Καθώς τα μόρια του προσροφωμένου στοιβάζονται πλησιέστερα, αναπόφευκτα θα προκύψουν πλευρικές αλληλεπιδράσεις (βλ. Παρ. 1.13) οι οποίες θα μεταβάλουν την θερμότητα προσροφήσεως. Επομένως, πρέπει να ορισθεί μια νέα συνάρτηση η οποία θα λαμβάνει υπόψη τις πιθανές μεταβολές στην θερμότητα προσροφήσεως καθώς αλλάζει το θ . Για την ισορροπία



$$\Delta G_{AD}^0 = -RT \ln K^0 = \Delta H_{AD}^0 - T \Delta S_{AD}^0 \quad (1.27)$$

$$\text{ή} \quad \ln K^0 = -\frac{\Delta H_{AD}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{AD}^0}{R} \quad (1.28)$$



Σχ. 1.2 Η κλίση του διαγράμματος ονομάζεται **διαφορική ενθαλπία προσροφήσεως** $q_D = \left(\frac{\delta Q}{\delta n}\right)_{V,T}$

Θεωρώντας τα ΔH_{AD}^0 και ΔS_{AD}^0 ανεξάρτητα του T .

K^O = θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας προσροφήσεως του Α στη θέση S· ΔG_{AD}^O , ΔH_{AD}^O , ΔS_{AD}^O είναι οι πρότυπες ενέργεια Gibbs, ενθαλπία και εντροπία της προσροφήσεως.

Διαφορίζοντας την Εξ. 1.28 ως προς T υπό σταθερό θ

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} (\ln K^O) \right]_{\theta} = \frac{\Delta H_{AD}^O}{RT^2} \quad (1.29)$$

Μετασχηματίζοντας την ισόθερμη προσροφήσεως Langmuir (Εξ. 1.7)

$$KP = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (1.30)$$

και λογαριθμώντας και τα 2 μέλη της Εξ. 1.30:

$$\ln K + \ln P = \ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \quad (1.31)$$

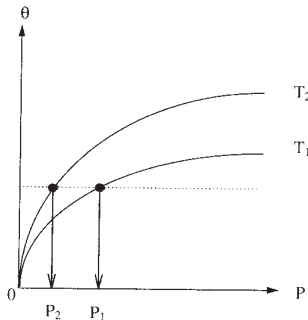
Διαφορίζοντας την Εξ. 1.31 ως προς T υπό σταθερό θ , έχουμε

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} (\ln K) \right]_{\theta} + \left[\frac{\partial}{\partial T} (\ln P) \right]_{\theta} = 0 \quad (1.32)$$

δηλ.
$$\left[\frac{\partial}{\partial T} (\ln K) \right]_{\theta} = \left[\frac{\partial}{\partial T} (\ln K^O) \right]_{\theta} = - \left[\frac{\partial}{\partial T} (\ln P) \right]_{\theta}$$

Θέτοντας την Εξ. 1.32 στην 1.29

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} (\ln P) \right]_{\theta} = \frac{-\Delta H_{AD}^O}{RT^2} \quad (1.33)$$



Σχ. 1.3 Μέτρηση ισοθερικών. Σημειώστε ότι σε όλα τα στάδια πρέπει να επιτυγχάνεται ισορροπία μεταξύ του προσροφημένου στρώματος και της αέριας φάσεως ($T_1 > T_2$).

Η εστιγμένη γραμμή παριστάνει την σταθερή τιμή της θ . Η τομή της εστιγμένης με τις συνεχείς γραμμές δίνει τις κατάλληλες τιμές για τα T_1 , P_1 , T_2 και P_2 της Εξ. 1.34.

Πίνακας 1.1 Ισοθερικές θερμότητες προσροφήσεως για άζωτο και αργό σε διάφορες στερεές επιφάνειες [2]

Απορροφητής	Ισοθερική θερμότητα, q_{ST} , σε $\theta = 0.5$		Εμβαδό επιφάνειας BET* ($m^2 g^{-1}$)
	Αργό ($kJ mol^{-1}$)	Άζωτο ($kJ mol^{-1}$)	
μέλας άνθρακας	11.3	11.3	64-120
ανατάσης	-	14.2	11-12
ρουτίλιο	10.5	13.4	6-8
πυριτία	8.8	9.2	140-180
α-αλουμίνα	10.5	13.4	1-70
γ-αλουμίνα	8.4	11.3	180-240

βλ. Παρ. 1.4.

Άρα, η **ισοθερική (υπό σταθερή κάλυψη) ενθαλπία προσροφήσεως**, ΔH_{AD}^O , μπορεί να προσδιορισθεί από μετρήσεις P και T υπό σταθερή κάλυψη θ , δοθέντος ότι η ολοκλήρωση της Εξ. 1.33 δίνει

$$\left[\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \right]_{\theta} = \frac{\Delta H_{AD}^O}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.34)$$

και οι P_1 , P_2 , T_1 και T_2 μπορεί να προσδιορισθούν από την ισόθερμη που προσδιορίστηκε σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (Σχ. 1.3).

Η σχέση μεταξύ ισοστερικής ενθαλπίας προσροφήσεως, ΔH_{AD}^0 , της **ισοστερικής θερμότητας**, q_{ST} , και της διαφορικής θερμότητας, q_D είναι

$$q_{ST} = -\Delta H_{AD}^0 = q_D + RT \quad (1.35)$$

Οι ισοστερικές θερμότητες προσροφήσεως χρησιμοποιούνται συχνά σε συζητήσεις ισορροπιών αερίων–στερεών. Ο Πίνακας 1.1 παραθέτει μερικές τιμές της q_{ST} για το άζωτο και το αργό.

1.4 Περαιτέρω συζήτηση σχετικά με τις ισόθερμες προσροφήσεως

Η ισόθερμη BET

Ένας σημαντικός περιορισμός στην εφαρμογή της ισόθερμης προσροφήσεως κατά Langmuir είναι ότι δεν επιτρέπει να σχηματισθεί πάχος στρώματος του προσροφωμένου μεγαλύτερο από ένα μονομοριακό στρώμα. Όπως είναι αναμενόμενο, όταν συμβαίνει πολυστρωματικός σχηματισμός, η θερμότητα προσροφήσεως ενός μορίου που προσροφάται σε γυμνή επιφάνεια θα διαφέρει ουσιωδώς από την θερμότητα προσροφήσεως που σχετίζεται με μόριο που προσροφάται πάνω σε στρώμα άλλων προσροφημένων μορίων (η ισχύς των δεσμών προσροφωμένων-προσροφητή θα διαφέρει από τους δεσμούς προσροφωμένων-προσροφωμένων). Η τελευταία περίπτωση μπορεί να θεωρηθεί ότι θυμίζει πολύ **συμπύκνωση** ατμού προς υγρό και η θερμότητα προσροφήσεως θα έπρεπε να είναι πολύ παρόμοια σε μέγεθος με την θερμότητα εξατμίσεως του προσροφωμένου. Εισάγοντας ένα αριθμό απλοποιητικών υποθέσεων οι ισόθερμες Brunauer, Emmett και Teller (BET) παρέχουν μια επέκταση του προτύπου Langmuir του ενός μονομοριακού στρώματος για πολυστρωματική προσρόφηση. Οι υποθέσεις είναι οι ακόλουθες:

- (i) Η προσρόφηση του πρώτου στρώματος προσροφωμένου θεωρείται ότι πραγματοποιείται πάνω σε διάταξη θέσεων με ομοιόμορφη ενέργεια (πρβλ. υποθέσεις για Langmuir)
- (ii) Η προσρόφηση του δεύτερου στρώματος μπορεί να συμβεί μόνο πάνω από το πρώτο στρώμα, του τρίτου πάνω στο δεύτερο, κ.ο.κ. Όταν $P = P_0$ (η τάση κορεσμένων ατμών του προσροφωμένου), θα σχηματισθεί άπειρος αριθμός στρωμάτων.
- (iii) Στην ισορροπία οι ταχύτητες συμπυκνώσεως και εξατμίσεως είναι ίδιες για κάθε στρώμα.
- (iv) Θεωρήστε ότι, όταν το πλήθος των προσροφημένων στρωμάτων είναι ίσο ή μεγαλύτερο από δύο, οι σταθερές ισορροπίας K^0 είναι ίσες και η αντίστοιχη τιμή της $\Delta H_{AD}^0 = -\Delta H_{VAP}^0$ (βλ. Εξ. 1.29). Για το πρώτο προσροφημένο στρώμα, η ενθαλπία προσροφήσεως ΔH_{AD}^0 είναι όπως στην περίπτωση Langmuir. Άθροιση της ποσότητας που προσροφήθηκε σε όλα τα στρώματα δίνει τις εξισώσεις BET, οι οποίες σε γραμμική μορφή είναι

$$\frac{P}{N_s(P_0 - P)} = \frac{1}{NC} + \frac{(C-1)}{NC} \times \frac{P}{P_0} \quad (1.36a)$$

$$y = c + mx$$

Για πλήρη απόδειξη της Εξ. 1.36a, βλ. [1].

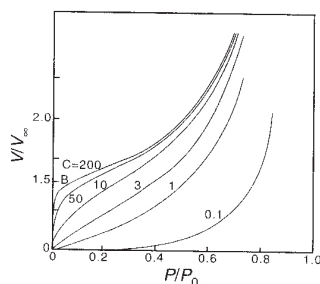
Τα N_s και N συμβολίζουν τα ίδια πράγματα όπως στην Εξ. 1.11.

$$C \approx e^{(\Delta H_D^0 - \Delta H_{VAP}^0)/RT} \text{ και } \Delta H_D^0 = \text{ενθαλπία εκροφήσεως} = -\Delta H_{AD}^0$$

Επισκόπηση της Εξ. 1.16 (όλα τα σύμβολα έχουν τις συνήθεις έννοιές τους) οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η Εξ. 1.36α μπορεί να γραφεί συναρτήσει όγκων (υπό σταθερή πίεση) και μαζών

$$\frac{P}{m(P_0 - P)} = \frac{1}{m_\infty C} + \frac{C-1}{m_\infty C} \times \frac{P}{P_0} \quad (1.36\beta)$$

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_\infty C} + \frac{C-1}{V_\infty C} \times \frac{P}{P_0} \quad (1.36\gamma)$$



Σχ. 1.4 Σύνοψη όλων των στοιχειωδών χαρακτηριστικών της ισόθερμης BET. Παρατηρήστε ότι η ύπαρξη σημείου καμπής στο Β δηλώνει την ολοκλήρωση της μονοστοιβάδας. Προσαρμοσμένο από την αναφορά 3.

Επομένως διάγραμμα του $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ συναρτήσει P/P_0 , για παράδειγμα, πρέπει να δώσει ευθεία γραμμή όπου η τεταγμένη επί την αρχή είναι $1/V_\infty C$ και η κλίση $(C-1)/CV_\infty$, απ' όπου μπορούν να υπολογισθούν τα C και V_∞ . Η χρήση των Εξ. 1.21-1.23 με γνώση του V_∞ δίνει την ολική επιφάνεια του υποστρώματος, S_A . Δυστυχώς, όπως με όλες τις ισόθερμες, είναι συνήθως περιορισμένο το διάστημα στο οποίο ισχύει η γραμμικότητα του διαγράμματος BET:

$$0.05 < P/P_0 < 0.3$$

(υποτιμά την προσρόφηση σε χαμηλή P) (υπερεκτιμά την προσρόφηση σε υψηλή P)

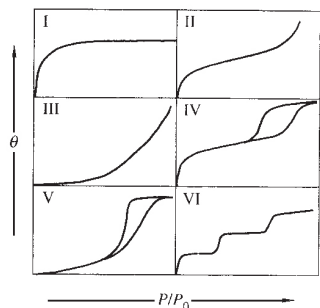
Τα σχήματα των διαφόρων ισόθερμων που γεννώνται με την Εξ. 1.36γ φαίνονται στο Σχ. 1.4 [2]. Δύο σημεία που αφορούν το Σχ. 1.4 αξίζει να επισημανθούν. Το ένα αφορά την ύπαρξη μιας κάμψης σε μερικές από τις καμπύλες στο σημείο Β. Αυτό αντιστοιχεί στην ολοκλήρωση του πρώτου μονομοριακού στρώματος. Το άλλο είναι ότι καθώς αυξάνεται το C η ισόθερμη θυμίζει όλο και περισσότερο την ισόθερμη προσροφήσεως κατά Langmuir όπου η μικρή άνοδος στο Β εκτείνεται όλο και πιο πέρα προς την τιμή $P/P_0 = 1$, σε σχέση με την απότομη άνοδο κοντά στο $P/P_0 = 0$.

Στο όριο καθώς $C \rightarrow \infty$ ($\Delta H_{AD}^0 \gg \Delta H_{VAP}^0$), η Εξ. 1.36γ απλοποιείται στην

$$\frac{V}{V_\infty} = \frac{1}{1 - P/P_0} \quad (1.37)$$

Το Σχ. 1.5 δείχνει διαφόρους τύπους ισόθερμων πραγματικών επιφανειών [τύποι I - V σύμφωνα με την κατάταξη των Brunauer, Denning, Denning και Teller (BDDT)]. Ο τύπος VI δεν περιλαμβανόταν αρχικά διότι μόλις πρόσφατα, με την εξέλιξη καλά καθορισμένων μονοκρυσταλλικών υποστρωμάτων, παρατηρήθηκε τέτοια συμπεριφορά [2]. Ακολουθούν παραδείγματα στερεών που δίνουν τους διαφόρους τύπους ισόθερμων.

Ο τύπος I μπορεί να ερμηνευθεί ως ο πλησιέστερος στην συμπεριφορά Langmuir, αλλά μπορεί επίσης να αντιστοιχεί σε πλήρωση των πόρων εντός του στερεού παρά ως μονομοριακή προσρόφηση. Μερικοί ενεργοί άνθρακες, σίλικα τζελ, και ιδιαίτερος οι ζεόλιθοι «μοριακοί ηθμοί» επιδεικνύουν συμπεριφορά τύπου I. Ο τύπος II μπορεί να θεωρηθεί ως προσροφητής ενός ή πολλών στρωμάτων χωρίς περιορισμούς επί ετερογενούς υποστρώματος. Έτσι, η ερμηνεία μέσω της ισόθερμης BET μπορεί να επιτρέψει τον προσδιορισμό του εμβαδού της επιφάνειας και θερμοδυναμικών πληροφοριών. Τέτοιο παράδειγμα είναι η προσρόφηση του αζώτου σε λεπτόκοκκα υλικά χωρίς πόρους ή με μεγάλους πόρους



Σχ. 1.5 Η διαίρεση κατά Brunauer, Denning, Denning, Teller (BDDT) των διαφορετικών τύπων ισόθερμων που εμφανίζουν πραγματικές επιφάνειες. Βλ. κείμενο για λεπτομέρειες.

(διάμετρος πόρου > 50 nm) όπως άνθρακες ή οξειδία σε 77 K. Η συμπεριφορά τύπου III είναι σχετικά πιο σπάνια και σε όλες τις περιπτώσεις η αλληλεπίδραση προσροφητή και ουσίας είναι ασθενής. Η προσρόφηση H₂O σε γραφίτικο άνθρακα ή πολυαιθυλένιο εμφανίζει την συμπεριφορά τύπου III. Ο χαρακτηριστικός «βρόχος υστερήσεως» των συστημάτων τύπου IV είναι ενδεικτικός της παρουσίας στενών πόρων (2-5 nm) οι οποίοι διευκολύνουν την συμπύκνωση. Αν οι πόροι ήταν μεγαλύτεροι, θα εμφανιζόταν η συμπεριφορά τύπου II. Βιομηχανικοί προσροφητές και καταλύτες εμφανίζουν συχνά συμπεριφορά τύπου IV. Ο τύπος V είναι αρκετά δύσκολο να ερμηνευθεί και παρατηρείται σπάνια, αλλά ο τύπος VI προκύπτει εύκολα κατά την προσρόφηση ευγενών αερίων σε ομοιόμορφα, καλά καθορισμένα στερεά όπως ο υψηλού προσανατολισμού πυρολυτικός γραφίτης (HOPG). Κάθε «βήμα» στην ισόθερμη αντιστοιχεί στην συμπλήρωση του πρώτου, του δεύτερου, του τρίτου κ.ο.κ. μονομοριακού στρώματος.

Ένας δεύτερος τύπος αποκλίσεως από την ιδανική προσρόφηση κατά Langmuir προκύπτει από την υπόθεση της ανεξαρτησίας και ισοδυναμίας των θέσεων προσροφήσεως. Όταν δεν ισχύει αυτή η υπόθεση (για παράδειγμα όταν υπάρχουν δύο ή περισσότερες θέσεις με διαφορετικές ενέργειες προσροφήσεως και οι ενεργειακά προτιμώμενες θέσεις καταλαμβάνονται πρώτες), θα αντανakλάται σε αλλαγές της ΔH_{AD}^0 ως συναρτήσεως της θ . Για να ληφθεί υπόψιν αυτό το φαινόμενο θα εξετασθούν εν συντομία δύο νέες ισόθερμες.

Ισόθερμη Temkin

Αυτή υποθέτει ότι η ενθαλπία προσροφήσεως μεταβάλλεται γραμμικά με την πίεση με τη χρήση δύο εμπειρικών σταθερών, C_1 και C_2 .

$$\theta = C_1 \log_e (C_2 P) \quad (1.39)$$

Το κεντρικό σημείο που αφορά όλες τις ισόθερμες προσροφήσεως είναι ότι **καμιά ισόθερμη δεν μπορεί να περιγράψει όλες τις συμπεριφορές για όλες τις περιοχές τιμών των θ και P** . Παρόλα αυτά, για περιορισμένα διαστήματα κάθε μια από τις παραπάνω ισόθερμες μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να συλλεγούν σημαντικά δεδομένα που σχετίζονται με το εμβαδό της επιφάνειας ενός στερεού και την θερμοδυναμική των αντιδράσεων αερίων – στερεών.

Και πάλι τονίζεται ότι το εμβαδό της επιφάνειας του στερεού που προσδιορίζεται χρησιμοποιώντας την Εξ. 1.21 εξαρτάται πάντα από την υπόθεση της πυκνής στοιβάξεως των προσροφημένων μορίων (οι διαμοριακές αποστάσεις είναι της τάξεως των διαμέτρων van der Waals) σε ένα μονομοριακό στρώμα που καλύπτει ολόκληρη την επιφάνεια.

1.5 Δεσμοί προσροφόμενων μορίων με επιφάνειες στερεών

Διακρίνονται δύο ευρείες κατηγορίες δεσμών των προσροφόμενων μορίων ανάλογα με το μέγεθος της ενθαλπίας προσροφήσεως: φυσιορρόφηση και χημειορρόφηση.

Φυσιορρόφηση

Στην φυσιορρόφηση η αλληλεπίδραση μεταξύ προσροφόμενων μορίων και της επιφάνειας είναι μεγάλης εμβέλειας αλλά ασθενής και συνδυάζεται με αλληλε-

πιδράσεις τύπου van der Waals. Συνεπώς ο δεσμός χαρακτηρίζεται από ανακατανομή των ηλεκτρονικών πυκνοτήτων στο προσροφώμενο μόριο και στην επιφάνεια χωριστά. Υπάρχει αμελητέα ανταλλαγή ηλεκτρονίων και η τιμή της ΔH^0_{AD} είναι της τάξεως της $\Delta H^0_{\text{συμπυκνώσεως}}$ για το προσροφώμενο μόριο ($-\Delta H^0_{\text{φυσιορροφήσεως}} < 35 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Παραδείγματα φυσιορροφήσεως περιλαμβάνουν την μοριακή προσρόφηση ευγενών αερίων και μεθανίου. Το ότι η ΔH^0_{AD} είναι πάντα ελαφρώς μεγαλύτερη από την $\Delta H^0_{\text{συμπυκνώσεως}}$ οφείλεται στο ότι υπάρχει πάντα ένα επιφανειακό δυναμικό στην μεσεπιφάνεια μεταξύ των δύο φάσεων και ειδικότερα σε μεσεπιφάνειες στερεών – αερίων, όπου μια «υπερχείλιση» ηλεκτρονικού φορτίου από την στερεή στην αέρια φάση προκαλεί μια ανισορροπία ηλεκτρονικής πυκνότητας σε κάθε πλευρά της μεσεπιφάνειας (βλ. παρ. 2.5). Το προκύπτον επιφανειακό δυναμικό παράγει πρόσθετη δεσμική αλληλεπίδραση (ϵ) η οποία καθίσταται πιο σημαντική καθώς αυξάνεται η πολωσιμότητα των προσροφώμενων μορίων.

α_p = πολωσιμότητα του προσροφωμένου.

E = ένταση ηλεκτρικού πεδίου η οποία είναι ανάλογη του ΔV , το επιφανειακό δυναμικό (Παρ. 2.5)

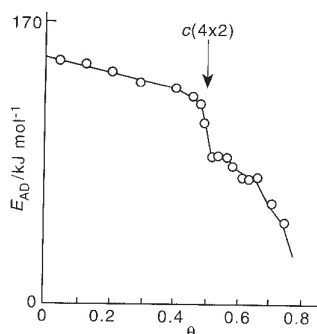
$$\epsilon = -\frac{1}{2} \alpha_p E^2 \quad (1.40)$$

Επειδή ο δεσμός στα φυσιορροφημένα συστήματα είναι ασθενής, τείνει να είναι αντιστρεπτός με την έννοια ότι το προσροφημένο στρώμα είναι πάντα σε ισορροπία με τα μόρια της αέρια φάσεως. Γι' αυτό τα φυσιορροφημένα μόρια όπως αργού και κρυπτού είναι ιδανικά για τον προσδιορισμό του εμβαδού της επιφάνειας μέσω των ισοθέρων Langmuir και BET.

Χημειορρόφηση

Η χημειορρόφηση διακρίνεται συνήθως από την φυσιορρόφηση βάσει του μεγέθους της ΔH^0_{AD} ($-\Delta H^0_{\text{χημειορροφήσεως}} > 35 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Επειδή η χημειορρόφηση χαρακτηρίζεται από **ανταλλαγή** ηλεκτρονίων μεταξύ προσροφημένων μορίων και της επιφάνειας (και κατά συνέπεια μπορεί να εξετασθεί με όρους των παραδοσιακών εννοιών των ομοιοπολικών, ιοντικών και μεταλλικών δεσμών), μπορούν να χρησιμοποιηθούν φασματοσκοπικές μέθοδοι για να επιβεβαιωθεί η φύση των δεσμών που σχηματίζονται στην επιφάνεια (βλ. Κεφ. 2). Χαρακτηριστικές τιμές της ΔH^0_{AD} δίνονται στον Πίνακα 1.2.



Σχ. 1.6 Διακύμανση της ενθαλπίας προσροφήσεως του CO σε Pd(111). Προσαρμοσμένο από την αναφορά 4.

* Το (111) είναι το επίπεδο δεικτών Miller (βλ. παρ. 1.8). Στο παράδειγμα εδώ αναφέρεται στην εξαγωνική διάταξη πυκνής στοιβάξεως των επιφανειακών ατόμων παλλαδίου.

Πίνακας 1.2 Ενθαλπίες προσροφήσεως για υδρογόνο, οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα σε μεταλλικά υποστρώματα [5]

Υπόστρωμα	Αέριο	$-\Delta H^0_{AD}/\text{kJ mol}^{-1}$
Άργυρος	Οξυγόνο (D)	175
Λευκόχρυσος	Οξυγόνο (D)	280
Βολφράμιο	Οξυγόνο (D)	770
Χαλκός	Υδρογόνο (D)	42
Νικέλιο	Υδρογόνο (D)	96
Μολυβδαίνιο	Υδρογόνο (D)	113
Άργυρος	Διοξείδιο του άνθρακα (A)	27
Νικέλιο	Διοξείδιο του άνθρακα (A)	125
Βολφράμιο	Διοξείδιο του άνθρακα (D)	389

A = προσεταριστική προσρόφηση, D = διασπαστική προσρόφηση.

Η ενθαλπία της χημειορροφήσεως εξαρτάται ισχυρά από την κάλυψη της επιφάνειας από προσροφημένη ουσία, κυρίως ως αποτέλεσμα των πλευρικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ προσροφητή και προσροφημένης ουσίας. Ένα καλό παράδειγμα του φαινομένου αυτού φαίνεται στο Σχ. 1.6, όπου παρουσιάζεται η

μεταβολή της ΔH^0_{AD} για την προσρόφηση μονοξειδίου του άνθρακα σε Pd(111)* ως συνάρτηση της καλύψεως του CO [4].

Είναι προφανές ότι καθώς αυξάνεται το θ , συμβαίνει μια απότομη μείωση της τιμής της ΔH^0_{AD} ακριβώς σε $\theta = 0.5$. Αυτό συνδέεται με τον σχηματισμό οργανωμένου υπερκείμενου πλέγματος από επιφανειακά μόρια CO (βλ. παρ. 1.14). Περαιτέρω προσρόφηση απαιτεί διατάραξη της οργανωμένης διατάξεως και μια μείωση στην μέση απόσταση των προσροφημένων μορίων CO. Και τα δύο φαινόμενα αποσταθεροποιούν το προσροφημένο στρώμα σε σχέση με την φάση χαμηλής καλύψεως και αυτό αντανακλάται στην μείωση του ΔH^0_{AD} καθώς προχωρεί η χημειορρόφηση.

1.6 Κινητική προσροφήσεως σε επιφάνειες

Υποθέτοντας συμπεριφορά κατά Langmuir όπου συμβαίνει άμεση προσρόφηση από την αέρια φάση σε μια προσροφημένη κατάσταση, η πιθανότητα να προσροφηθεί ένα μόριο προσεταιριστικά μπορεί να οριστεί συναρτήσει της λεγόμενης **πιθανότητας προσκολλήσεως, S**

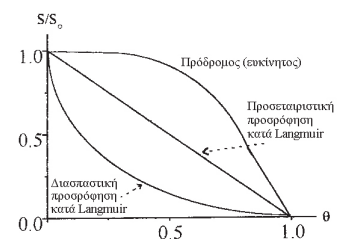
$$S = S_0 (1 - \theta) \tag{1.41}$$

όπου $S = \frac{\text{ρυθμός προσροφήσεως μορίων στην επιφάνεια}}{\text{ρυθμός συγκρούσεων μορίων στην επιφάνεια (Z)}}$

και $S_0 = \eta$ πιθανότητα προσκολλήσεως σε $\theta = 0$. Δηλαδή, όσο περισσότερες είναι οι κενές θέσεις προσροφήσεως, τόσο μεγαλύτερη η πιθανότητα προσκολλήσεως. Όμως συχνά παρατηρείται ότι η S δεν είναι απλώς μια γραμμική συνάρτηση του θ (Σχ. 1.7), αλλά, επιπροσθέτως, η S είναι δυνατό να ξεπεράσει την τιμή που αναμένεται αυστηρά από εξέταση κατά Langmuir! Πώς είναι δυνατό αυτό; Για να ερμηνεύσουμε το παράδοξο, είναι αναγκαίο να επικαλεστούμε την ύπαρξη **πρόδρομων** καταστάσεων.

Αν το προσροφώμενο μόριο συγκρούεται με την επιφάνεια σε μια κατειλημμένη θέση προσροφήσεως, δεν αποκρούεται αναγκαστικά πίσω στην αέρια φάση όπως προβλέπεται από τον Langmuir, αλλά σχηματίζει έναν ασθενή δεσμό με την επιφάνεια τύπου van der Waals και διαχέεται για πεπερασμένο χρόνο (χάνοντας έτσι διαρκώς ενέργεια) μέχρι να εντοπίσει μια κενή θέση και να χημειορροφηθεί. Η ισχύς ακόμη και αυτού του ασθενούς δεσμού θα εξαρτάται από το αν το μόριο είναι ήδη φυσιορροφημένο σε μια κενή ή μια κατειλημμένη θέση. Στην πρώτη περίπτωση μιλάμε για μια **εγγενή** πρόδρομη κατάσταση, ενώ η δεύτερη αντιστοιχεί σε **εξωγενή** πρόδρομη κατάσταση. Είναι επίσης αναγκαίο να «αποθέσει» κανείς ενέργεια στο στερεό προκειμένου να συντελεστεί η προσρόφηση. Αν η ενέργεια που βρίσκεται αποθηκευμένη στο «θερμό» μόριο δεν αποσβεσθεί κατά την πρόσκρουση στην επιφάνεια, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα η «πλεονάζουσα» ενέργεια του μορίου να προκαλέσει εκρόφηση προς την αέρια φάση. Συνεπώς, ο **χρόνος παραμονής, τ** του πρόδρομου μορίου στην επιφάνεια καθίσταται σημαντική παράμετρος. Αυτός ορίζεται μέσω ενός προεκθετικού όρου, τ_0 , και της ενθαλπίας προσροφήσεως στην θέση προσροφήσεως

$$\tau = \tau_0 e^{-\Delta H^0_{AD}/RT} \tag{1.42}$$



Σχ. 1.7 Διακύμανση της πιθανότητας προσκολλήσεως με την επιφανειακή κάλυψη για προσρόφηση με πρόδρομο, προσεταιριστική κατά Langmuir και διασπαστική κατά Langmuir.

Πίνακας 1.3 Χρόνος παραμονής, τ , θεωρώντας $\tau_0 = 10^{-13}$ s υπολογισμένες από την Εξ. 1.42.

$\Delta H^0_{\text{φυσιορροφήσεως}} = -30 \text{ kJ mol}^{-1}$	
$T = 100 \text{ K}$	$\tau = 469 \text{ s}$
$T = 200 \text{ K}$	$\tau = 7 \times 10^{-6} \text{ s}$
$T = 300 \text{ K}$	$\tau = 2 \times 10^{-8} \text{ s}$
$\Delta H^0_{\text{χημειορροφήσεως}} = -100 \text{ kJ mol}^{-1}$	
$T = 300 \text{ K}$	$\tau = 25833 \text{ s}$
$T = 400 \text{ K}$	$\tau = 1 \text{ s}$
$T = 500 \text{ K}$	$\tau = 3 \times 10^{-3} \text{ s}$

Αν υποθέσουμε ότι ο ασθενής δεσμός μεταξύ επιφάνειας και μορίου που έχει σχηματισθεί ως συνέπεια εισόδου σε φυσιορροφημένη κατάσταση έχει χρόνο δονήσεως, τ_0 περί τα 10^{-13} δευτερόλεπτα (χαρακτηριστικός των μοριακών δονήσεων), μπορεί να εκτιμηθεί ο χρόνος παραμονής.

Η Εξ. 1.42 είναι προφανώς μια απλή έκφραση τύπου Arrhenius. Όμως το κύριο σημείο, που φαίνεται στον Πίνακα 1.3, είναι το ότι ο χρόνος παραμονής του μορίου στην επιφάνεια εξαρτάται πολύ και από το μέγεθος του φρέατος της δυναμικής ενέργειας φυσιορροφήσεως ή χημειορροφήσεως στο οποίο προσροφάται και από την θερμοκρασία του υποστρώματος.

Όσο περισσότερο παραμένει το μόριο στην επιφάνεια, τόσο πιο πιθανή είναι η διεργασία ανταλλαγής ενέργειας (θερμική εξισορρόπηση) με την επιφάνεια. Γενικά όσο βαθύτερο το φρέαρ δυναμικής ενέργειας που αντιστοιχεί στον δεσμό μεταξύ του προδρόμου και της επιφάνειας, τόσο μακρύτερος ο χρόνος παραμονής. Ο ρυθμός με τον οποίο τα μόρια που συγκρούονται με την επιφάνεια μπορούν να χάσουν την ενέργειά τους (και να προσροφηθούν) μετρείται βάσει του συντελεστή **θερμικής υποδοχής**, α

$$\alpha = \frac{T_f - T_i}{T_s - T_i} \quad (1.43)$$

όπου T_i = η αρχική θερμοκρασία του μορίου στην αέρια φάση, T_f = η τελική θερμοκρασία του μορίου στην αέρια φάση μετά την σύγκρουση με την επιφάνεια και T_s = η θερμοκρασία της επιφάνειας. Συνεπώς, όταν $T_i = T_f$ (χωρίς ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ μορίου και επιφάνειας), $\alpha = 0$ και το μόριο του αερίου λέγεται ότι υπέστη **ελαστική** σκέδαση. Όταν $T_f = T_s$ (θερμική εξισορρόπηση του αερίου με την επιφάνεια), $\alpha = 1$ και λαμβάνει χώρα πλήρης υποδοχή του μορίου. Όσο η αρχική κινητική ενέργεια του μορίου στην αέρια φάση ($3/2 kT_i = E_i$) είναι μικρότερη από $E_{\text{προδρόμου}}$ (το βάθος του φρέατος φυσιορροφήσεως), το μόριο θα χάσει βαθμιαία ενέργεια και τελικά θα δεσμευτεί. Όμως, αν E_i είναι περίπου ίσο με $E_{\text{προδρόμου}}$, η ανταλλαγή ενέργειας γίνεται λιγότερο αποτελεσματική και το α μειώνεται (το α περνά από ένα ελάχιστο όταν $E_i = E_{\text{προδρόμου}}$). Καθώς το E_i ξεπερνά το $E_{\text{προδρόμου}}$, το α αρχίζει να αυξάνεται πάλι μέχρι το **κλασικό όριο**, όπου σε πολύ υψηλή θερμοκρασία αερίου ($T \rightarrow \infty$) η μεταφορά ενέργειας μπορεί να υπολογισθεί συναρτήσει μιας απλής μη ελαστικής συγκρούσεως ενός σωματιδίου (του προσροφώμενου μορίου) και ενός άλλου (άτομο της επιφάνειας), ώστε να δώσει

$$\alpha(\infty) = \frac{2.4\mu}{(1+\mu)^2} \quad (1.44)$$

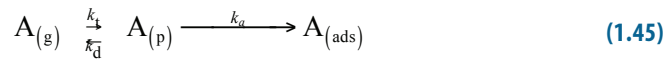
$$\mu = \frac{\text{μάζα προσροφώμενου μορίου}}{\text{μάζα ατόμου της επιφάνειας}}$$

Η μεταφορά ενέργειας στο κλασικό όριο του μεγάλου E_i είναι πιο αποτελεσματική όταν το προσροφώμενο και το άτομο της επιφάνειας έχουν παρόμοιες μάζες ($\mu = 1$). Αυτό φαίνεται στον Πίνακα 1.4.

Πίνακας 1.4 Συντελεστές θερμικής υποδοχής για υψηλές ενέργειες μορίων αερίου $\alpha(\infty)$ [6].

Υπόστρωμα	Μάζα	H ₂ (M = 2)	N ₂ (M = 28)	Xe (M = 131)
C	12	0.29	0.5	0.18
Si	28	0.15	0.6	0.35
Fe	56	0.08	0.53	0.50
Rh	103	0.04	0.40	0.59
Pt	195	0.02	0.26	0.58

Επομένως, συνολικά, ένας μηχανισμός που λαμβάνει υπόψη του το ενδεχόμενο προσροφήσεως με την μεσολάβηση προδρόμου μπορεί να περιγραφεί από



όπου k_i = η σταθερά ταχύτητας παγιδεύσεως μορίων στην πρόδρομη κατάσταση p, k_d = η σταθερά ταχύτητας εκροφήσεως και k_a = η σταθερά ταχύτητας προσροφήσεως από την πρόδρομη κατάσταση.

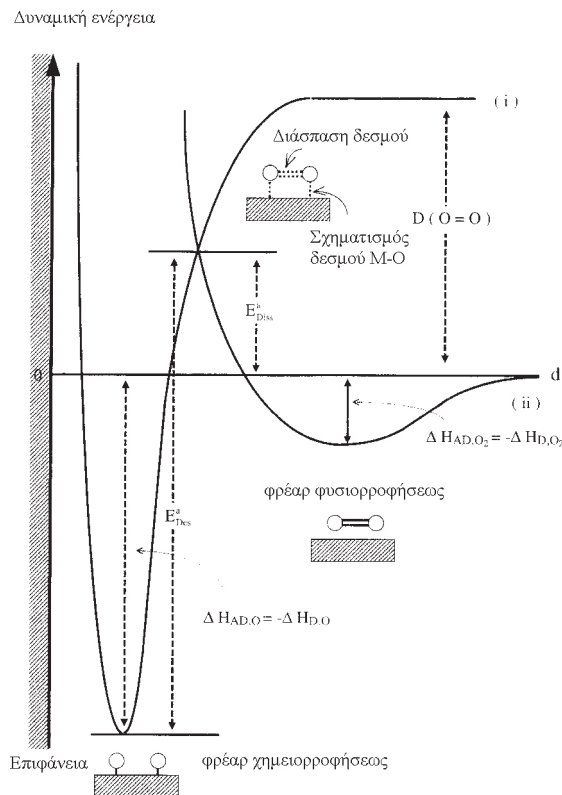
Η πιθανότητα να προσροφηθεί ένα μόριο στην πρόδρομη κατάσταση ορίζεται από τον συντελεστή παγιδεύσεως, β

$$\beta = k_i / Z \quad (1.46)$$

Z = ρυθμός συγκρούσεων μορίων με την επιφάνεια και η σχέση μεταξύ παγιδεύσεως και προσκολλησεως μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$S_0 = \frac{\beta}{1 + k_d/k_a} \quad (1.47)$$

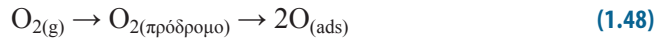
Η παρουσία ή απουσία πρόδρομης καταστάσεως μπορεί να έχει τεράστια επίδραση στους ρυθμούς προσροφήσεως και εκροφήσεως. Για παράδειγμα, αν και προτιμάται θερμοδυναμικά, ο ρυθμός διασπαστικής χημειορροφήσεως ενός διατομικού μορίου, όπως το άζωτο σε W(110), παρατηρείται πειραματικά ότι προχωρεί πολύ αργά. Τόση καθυστέρηση σε ταχύτητα χημικής αντιδράσεως υποδηλώνει την παρουσία φράγματος ενέργειας ενεργοποιήσεως κατά την διάσπαση. Μια από τις πρώτες απόπειρες ερμηνείας τέτοιας συμπεριφοράς ήταν ένα μονοδιάστατο διάγραμμα δυναμικής ενέργειας για διασπαστική προσρόφηση



Σχ. 1.8 Διάγραμμα μονοδιάστατης δυναμικής ενέργειας για διασπαστική προσρόφηση

που προτάθηκε από τον Lennard-Jones (Λέναρντ-Τζόουνς) (Σχ. 1.8) το οποίο ενσωματώνει την πιθανότητα κινητικής με μεσολάβηση προδρόμου.

Το Σχ. 1.8 δείχνει ένα μονοδιάστατο διάγραμμα δυναμικής ενέργειας συναρτήσει την συντεταγμένης αντιδράσεως για την αντίδραση



Φαίνονται δύο καμπύλες οι οποίες συνδέονται με: (α) την αλληλεπίδραση του διατομικού μορίου (οξυγόνου στην προκειμένη περίπτωση) με την επιφάνεια [καμπύλη (ii)] και (β) την αλληλεπίδραση των ατόμων οξυγόνου με την επιφάνεια [καμπύλη (i)]. Η προσρόφιση σε πρόδρομη κατάσταση [καμπύλη (ii)] αποτελεί διεργασία χωρίς φράγμα ενέργειας ενεργοποίησεως και $\Delta H_{\text{AD},\text{O}_2} = -\Delta H_{\text{D},\text{O}_2}$. Όμως για να περάσει το μόριο του οξυγόνου στην χημειορροφημένη κατάσταση, πρέπει να υπερβεί το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησεως, το οποίο σχηματίζεται στην διασταύρωση των καμπυλών (i) και (ii). Το μέγεθος, όμως, αυτού του φράγματος στην διάσπαση (μέσω επιφανειακής προσροφήσεως) πρέπει να αντιπαραβληθεί με την πολύ μεγαλύτερη ενέργεια διασπάσεως στην αέρια φάση $\text{D}(\text{O}-\text{O})$. Σαφώς, εξαιτίας αυτής της αποκλίσεως μεταξύ $\text{D}(\text{O}-\text{O})$ και της $E_{\text{Diss}}^{\text{a}}$ η διάσπαση μπορεί να διευκολυνθεί από την επιφάνεια σε σύγκριση με την αέρια φάση. Επομένως, **ενεργοποιημένη** προσρόφιση αντιστοιχεί στο σημείο διασταύρωσεως των καμπυλών (i) και (ii) που βρίσκεται υψηλότερα από την στάθμη της ενέργειας αναφοράς. **Μη ενεργοποιημένη** προσρόφιση λέγεται ότι συμβαίνει όταν η διασταύρωση των καμπυλών (i) και (ii) κείται κάτω από την στάθμη ενέργειας αναφοράς. Είναι εμφανές ότι η σχετική θέση των καμπυλών είναι ζωτικής σημασίας για το αν η χημειορρόφιση είναι ή δεν είναι ενεργοποιημένη και ότι μικρές μεταθέσεις των καμπυλών (i) και (ii) μπορούν να προκαλέσουν αρκετά διαφορετική κινητική συμπεριφορά. Επιπλέον, δοθέντος ότι η $\Delta H_{\text{AD},\text{O}_2}^0$ είναι συνάρτηση της καλύψεως (όπως είναι και η $\Delta H_{\text{AD},\text{O}}^0$, παρ. 1.3), το βάθος κάθε φρέατος δυναμικής ενέργειας θα είναι συνάρτηση της επιφανειακής καλύψεως και το ίδιο θα συμβαίνει με το φράγμα ενέργειας ενεργοποίησεως για την εκρόφιση. Από το Σχ. 1.8 μπορεί να φανεί ότι η εκρόφιση είναι μια ενεργοποιημένη διεργασία (τα εκροφώμενα πρέπει να αναρριχηθούν έξω από τα φρέατα δυναμικής ενέργειας για να εκροφηθούν).

Είναι σαφές από το Σχ. 1.8 ότι όσον αφορά την θερμοδυναμική για μη ενεργοποιημένη προσρόφιση:

$$\Delta H_{\text{D},\text{O}_2}^0 = -\Delta H_{\text{AD},\text{O}_2}^0 \quad (1.49)$$

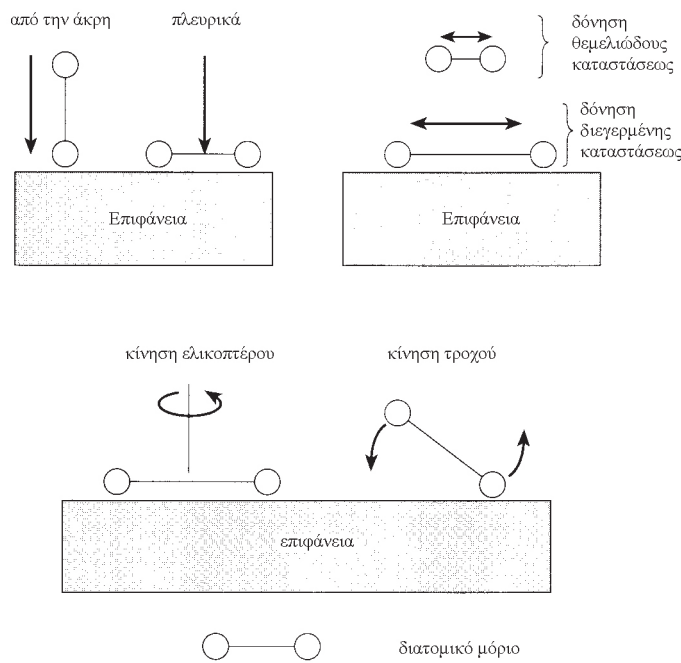
και
$$\Delta H_{\text{D},\text{O}}^0 = -\Delta H_{\text{AD},\text{O}}^0 \quad (1.50)$$

Όμως, παρουσία φραγμάτων ενέργειας ενεργοποίησεως για την χημειορρόφιση, από το Σχ. 1.8

$$E_{\text{Des}}^0 + \Delta H_{\text{AD},\text{O}}^0 = E_{\text{Diss}}^0 \quad (1.51)$$

Έτσι, οι ενέργειες ενεργοποίησεως για εκρόφιση μπορεί να είναι σημαντικά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες ενέργειες προσροφήσεως και, δοθέντος ότι ΔH_{AD} θα είναι συνάρτηση της καλύψεως, ο ρυθμός εκροφήσεως θα πρέπει να επηρεάζεται έντονα από μεταβολές στην επιφανειακή κάλυψη. Αυτό θα φανεί καθαρά στην παρ. 2.7.

Το διάγραμμα του δυναμικού Lennard-Jones, αν και είναι ποιοτικά χρήσιμο για την εξήγηση του φαινομένου της ενεργοποιημένης προσροφήσεως, θα πρέ-

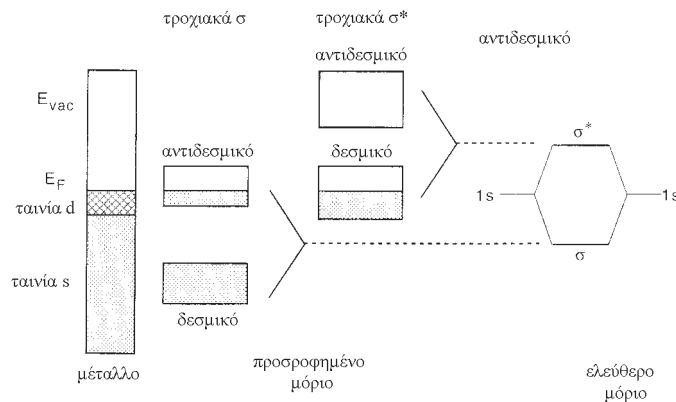


Σχ. 1.9 Ο ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΣ του μορίου θα επηρεάσει την ταχύτητα διασπάσεως. Μπορεί να ερμηνευθεί ως διαφορά στον βαθμό επικάλυψης μεταξύ αντιδεσμικού τροχιακού του μορίου και πλήρων ηλεκτρονικών καταστάσεων του στερεού. Η **ΔΟΝΗΤΙΚΗ** κατάσταση του μορίου θα επηρεάσει την ταχύτητα διασπάσεως. Το μήκος δεσμού είναι κατά μέσο όρο μεγαλύτερο στην διεγερμένη δονητική κατάσταση. Η **ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΙΚΗ** διεγερση επίσης προκαλεί αύξηση του μήκους δεσμού. Όμως παρατηρείται μικρή επικάλυψη τροχιακών μεταξύ του μορίου και της επιφάνειας στην κίνηση τροχού σε σχέση με την κίνηση ελικοπτέρου. Επομένως συναντάται μια μικρότερη πιθανότητα προσκολλησεως όπου το μόριο λαβαίνει την διαμόρφωση τροχού ως προς την επιφάνεια.

πει να θεωρείται υπεραπλούστευση της πραγματικότητας. Πολλές παράμετροι συμβάλλουν στην διακύμανση του μεγέθους του φράγματος της ενέργειας ενεργοποιήσεως πέραν όσων έχουν αναφερθεί ήδη, συμπεριλαμβανομένων του σχετικού προσανατολισμού του προσεγγίζοντος μορίου ως προς την επιφάνεια, της περιστροφικής και δονητικής του ενέργειας και της θέσεώς του πάνω από τα άτομα της επιφάνειας (ακριβώς πάνω από ένα άτομο επιφάνειας ή ανάμεσα σε τέτοια άτομα) κατά την στιγμή της προσκρούσεως. Ας εξετάσουμε την διασπαστική προσρόφηση υδρογόνου σε χαλκό. Η διεργασία είναι ενεργοποιημένη και το S_0 είναι πολύ χαμηλό. Επομένως, για να επιτευχθεί προσρόφηση, αρκεί να αυξήσει κανείς την μεταφορική ενέργεια (E_1) των μορίων του αέριου υδρογόνου (με αύξηση της θερμοκρασία τους) και τελικά, σε αρκετά υψηλές τιμές της E_1 , τα άτομα του υδρογόνου θα αρχίσουν να προσροφώνται στην επιφάνεια του χαλκού, εφόσον έχουν αρκετή ενέργεια να υπερβούν το φράγμα. Το κρίσιμο βήμα για την διάσπαση του δεσμού H-H είναι να εκταθεί αυτός πρώτα (η ισχύς του δεσμού εξασθενεί όσο μειώνεται η επικάλυψη των ατομικών τροχιακών s των υδρογόνων, ώσπου, τελικά, το μόριο διασπάται). Ένας τρόπος για να πετύχει κανείς αυτό είναι να διεγείρει **δονητικά** το μόριο (το μέσο μήκος δεσμού αυξάνεται) και όντως το δονητικά διεγερμένο μόριο απαιτεί λιγότερη μεταφορική ενέργεια για την διάσπαση από ένα μόριο στην θεμελιώδη του κατάσταση. Αυξημένη περιστροφική ενέργεια βοηθάει επίσης να διασπαστεί το μόριο, τουλάχιστον όσο η περιστροφή είναι μέσα στο επίπεδο της επιφάνειας, όπως φαίνεται στο Σχ. 1.9.

Επομένως, για να καταγράψουμε πλήρως την πραγματική **δυναμική** της επιφανειακής προσροφήσεως, απαιτείται επιφάνεια δυναμικής ενέργειας πολλών

Τα ηλεκτρόνια σθένους ενός μετάλλου καταλαμβάνουν ένα κατ' ουσία συνεχές ενεργειακών καταστάσεων που λέγεται ταϊνία. Η ενεργειακή κατάσταση που αντιστοιχεί στα ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας μέσα στην ταϊνία ονομάζεται στάθμη Fermi.

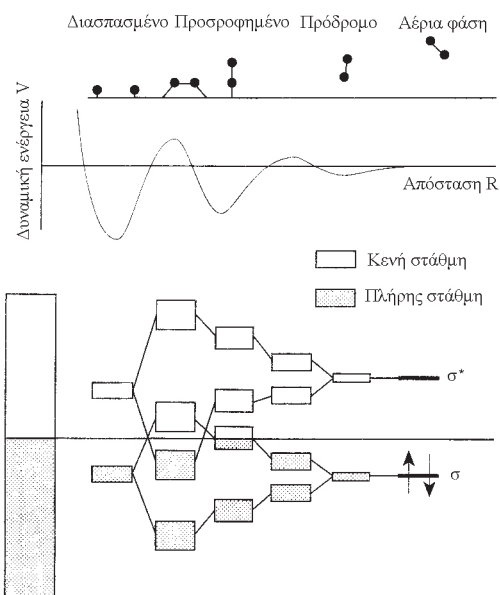


Σχ. 1.10 Διάγραμμα τροχιακών για την χημειορρόφηση διατομικού οξυγόνου σε μέταλλο μεταπτώσεως με ανοιχτή ταϊνία d. Οι δεσμοί μέταλλου-προσροφημένου σχηματίζονται από τα αρχικά δεσμικά και αντιδεσμικά επίπεδα του προσπίπτοντος μορίου που αλληλεπιδρά με το μέταλλο. Η μερική συμπλήρωση των αντιδεσμικών επιπέδων του μορίου εξασθενεί τον ενδομοριακό δεσμό. Προσαρμογή από την αναφορά 6.

μεταβλητών, η οποία να περιλαμβάνει βαθμούς ελευθερίας θέσεως, μεταφοράς, περιστροφής και δονήσεως. Στην παρ. 2.8 θα περιγραφούν πιο αναλυτικά πειραματικές τεχνικές παρατήρησης της δυναμικής της επιφανειακής προσροφήσεως.

Κλείνοντας αυτή την παράγραφο είναι διδακτικό να εξετάσουμε την διεργασία της προσροφήσεως ταυτόχρονα μέσω διαγραμμάτων δυναμικής ενέργειας και μεταβολών στην συμπλήρωση των μοριακών τροχιακών του μορίου και των ηλεκτρονιακών ζωνών του στερεού.

Το Σχ. 1.10 δείχνει σχηματικά πώς τα μοριακά τροχιακά του αέριου υδρογόνου μετασχηματίζονται καθώς αλληλεπιδρούν με την μεταλλική επιφάνεια. Πρέπει να επισημανθούν δύο φαινόμενα. Το ένα είναι η διεύρυνση του διαστήματος ενεργειών των επιμέρους μοριακών τροχιακών του διυδρογόνου σε σχέση με το ελεύθερο μόριο. Αυτό συμβαίνει λόγω της σταδιακής ανάμιξης των ηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων στο μέταλλο και στο μόριο. Το άλλο είναι ότι αναπτύσσονται δύο νέα σύνολα μοριακών τροχιακών μεταξύ του προσροφημέ-



Σχ. 1.11 Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας για την προσέγγιση ενός διατομικού μορίου από την αέρια φάση προς την επιφάνεια μαζί με τα αντίστοιχα διαγράμματα τροχιακών. Προσαρμοσμένο από την αναφορά 6.

νου μορίου και του μετάλλου (δεσμικό σ και αντιδεσμικό σ^*). Επιπλέον παρατηρείται μεταφορά ηλεκτρονίου από το μέταλλο προς τα τροχιακά σ^* του υδρογόνου μέχρι η ενέργεια της υψηλότερης κατειλημμένης ηλεκτρονιακής καταστάσεως να εξισωθεί με την ενέργεια Fermi E_f των ηλεκτρονίων του μετάλλου. Ανάλογα με την έκταση της μεταφοράς ηλεκτρονίου από το μέταλλο στο διυδρογόνο (τώρα πλέον στην πρόδρομη κατάσταση), ο δεσμός H-H θα εξασθενήσει μέχρι η δεσμική συνιστώσα του δεσμού του H_2 να αντισταθμιστεί από την αντιδεσμική συνιστώσα και να συμβεί προσρόφηση των ατόμων. Η έκταση της μεταφοράς ηλεκτρονίου θα εξαρτηθεί από τις σχετικές θέσεις της E_f και των κενών τροχιακών σ^* στην πρόδρομη κατάσταση. Εκείνα τα μέταλλα που μπορούν να μεταφέρουν εύκολα φορτίο στα τροχιακά σ^* του διυδρογόνου θα διευκολύνουν την διάσπαση, ενώ αυτά που δεν μπορούν (π.χ. χαλκός) θα τείνουν να δώσουν χαμηλή τιμή S_0 (βλ. επίσης παρ. 2.6).

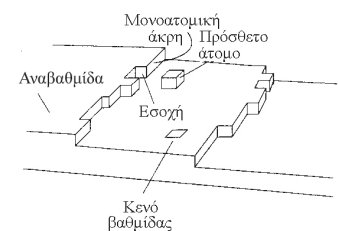
Το Σχ. 1.11 δείχνει τα αντίστοιχα διαγράμματα τροχιακών για την πλήρη διάσπαση ενός διατομικού μορίου.

Καθώς το διατομικό μόριο πλησιάζει περισσότερο την επιφάνεια (αέριο \rightarrow πρόδρομο \rightarrow μοριακή προσρόφηση) τα τροχιακά σ και σ^* στο ελεύθερο μόριο φαίνονται να διαχωρίζονται σε δύο νέες ενεργειακές στάθμες (όπως στο Σχ. 1.10), όπου το μέγεθος της διασχίσεως είναι συνάρτηση της αποστάσεως μορίου – στερεού.

Τελικά, το αρχικό τροχιακό σ^* στο ελεύθερο μόριο πέφτει χαμηλότερα από την ενέργεια των ηλεκτρονίων Fermi, E_f , και πληρώνεται εν μέρει με ηλεκτρόνια του μετάλλου (τα ηλεκτρόνια στο μέταλλο προσπαθούν να μειώσουν την ενέργειά τους μετακινούμενα σε κενά τροχιακά του μορίου χαμηλότερης ενέργειας). Η πλήρωση των τροχιακών σ^* με ηλεκτρόνια από το μέταλλο αναφέρεται ως **οπισθοσύνδεση**. Όταν διασπάται το διατομικό μόριο, σχηματίζοντας χημειοροφημένα άτομα, τα τροχιακά της μοριακά προσροφημένης καταστάσεως καταρρέουν για να δώσουν δύο απλά τροχιακά M-H σ και M-H σ^* (M = μέταλλο). Η φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παρακολουθήσουμε τις μεταβολές της κατανομής των ηλεκτρονίων σε μοριακά τροχιακά που περιγράφονται παραπάνω (βλ. παρ. 2.6).

1.7 Η μελέτη καλά καθορισμένων επιφανειών

Μέχρι στιγμής, η εικόνα μας του πώς φαίνεται η στερεή επιφάνεια σε επίπεδο ατόμων και μορίων παρέμενε ασαφής. Είναι προφανές από την προηγούμενη συζήτηση (π.χ. από τις πιθανότητες προσροφήσεως) ότι οι χημικές και φυσικές ιδιότητες της επιφάνειας θα εξαρτώνται τελικά από την ηλεκτρονιακή της δομή. Αυτή, με τη σειρά της, θα είναι συνάρτηση της φύσεως των ατόμων που την αποτελούν και της κατανομής τους στον χώρο. Πρόσφατα, με την εφεύρεση των μικροσκοπιών σαρώσεως (βλ. παρ. 2.4), έχει καταστεί εφικτό να απεικονιστούν μεμονωμένα άτομα της επιφάνειας. Όλες οι επιφάνειες βρέθηκε ότι διαθέτουν μίγματα επίπεδων περιοχών (που ονομάζονται **αναβαθμίδες**) και ατέλειες (**βαθμίδες**, **αναδιπλώσεις** και **σημειακές ατέλειες**, βλ. Σχ. 1.12). Δοθέντος ότι η τοπική κατανομή των ατόμων γύρω από καθεμιά **επιφανειακή θέση** είναι διαφορετική, θα περίμενε κανείς οι ηλεκτρονιακές τους ιδιότητες να είναι διακριτές. Όντως αυτό συμβαίνει. Επομένως, κάθε επιφανειακή θέση θα έχει την δική της επιφανειακή χημεία και φυσική συμπεριφορά.



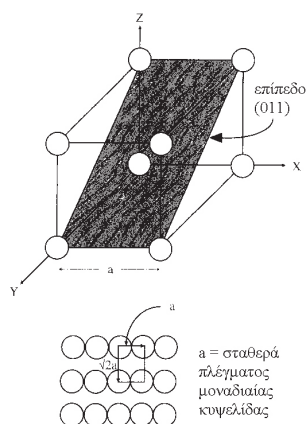
Σχ. 1.12 Σχηματική παράσταση των επιφανειακών θέσεων προσροφήσεως.

Αυτό καθιστά την πειραματική και θεωρητική μελέτη των «αδρών» επιφανειών (99.9% των περιπτώσεων) σε επίπεδο ατόμων σχεδόν ασύλληπτο πρόβλημα, διότι οποιαδήποτε πληροφορία εξ ορισμού περιέχει συμμετοχή από μυριάδες διαφορετικούς συνδυασμούς επιφανειακών θέσεων και επιφανειακής συστάσεως. Επομένως, προκειμένου ένας πειραματικός σε ένα εργαστήριο να παρατηρεί ένα επαναλήψιμο αποτέλεσμα σε ένα συγκεκριμένο τύπο επιφάνειας όπως ένας άλλος είναι απαραίτητο να ορίσουμε επακριβώς την χημική και δομική κατάσταση του μελετώμενου υποστρώματος. Αυτό απαιτεί πρώτον να εξετάζονται τα απλούστερα συστήματα: επιφάνειες που περιέχουν υψηλή αναλογία αναβαθμίδων προς θέσεις ατελειών (συνήθως αποκαλούμενες «επίπεδες» επιφάνειες) και που αποτελούνται από ένα μόνο είδος ατόμων. Αν και σαφώς δεν είναι αντιπροσωπευτικές των επιφανειών που συναντώνται συνήθως, αυτή η προσέγγιση επιλύει όλες τις μυριάδες συνδυασμούς δομής και συστάσεως σε ένα απλό τύπο θέσεως. Μεγαλύτερη πολυπλοκότητα μπορεί να προστεθεί στο σύστημα με την προσθήκη ελεγχόμενων ποσοτήτων ατελειών ή καλύψεις χημικώς διακριτών προσροφημένων μορίων. Τέτοιες επιφάνειες χαρακτηρίζονται *καλώς καθορισμένες*. Τα τελευταία 30 χρόνια έχει δημιουργηθεί μια μεγάλη βάση δεδομένων με τις ιδιότητες καλώς καθορισμένων επιφανειών (μέταλλα, οξειδία, ημιαγωγοί, μονωτές) που έχουν μελετηθεί εντατικά. Χάρη σε αυτήν, κατά τον χρόνο της συγγραφής (1997) έχει επιτευχθεί ικανοποιητική κατανόηση φαινομένων μεταξύ στερεών και αερίων ή στερεών και υγρών που βασίζεται στην **μεθοδολογία της επιστήμης επιφανειών**. Στα επόμενα θα απαριθμήσουμε τις πειραματικές προϋποθέσεις για την μελέτη καλώς καθορισμένων συστημάτων. Στο Κεφ. 2 θα αναπτυχθεί περισσότερο ο τύπος των πληροφοριών που μπορούν να συλλεγούν ως συνέπεια αυτής της μεθοδολογίας.

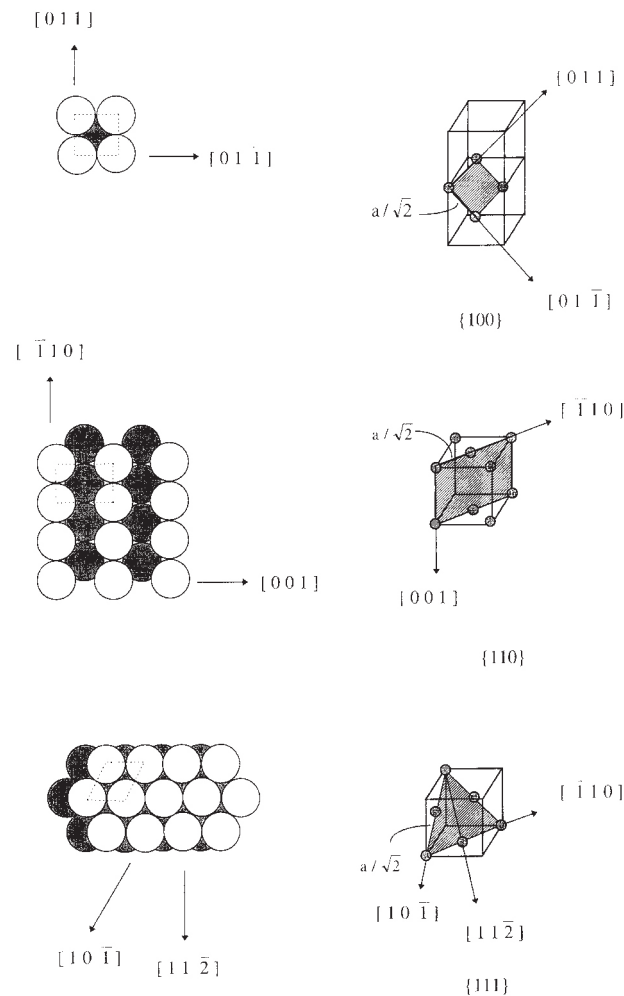
1.8 Επιφάνειες μονοκρυστάλλων

Για να εξασφαλίσουμε ότι τα πειράματα εκτελούνται σε καλώς καθορισμένες επιφάνειες, χρησιμοποιούνται απαρεγκλίτως μονοκρύσταλλοι. Κι αυτό γιατί μια συγκεκριμένη τομή ενός τέτοιου κρυστάλλου θα αποκαλύψει ορισμένο κρυσταλλικό επίπεδο. Εξ ορισμού τέτοια επίπεδα περιέχουν άτομα σε μικρό αριθμό καλά καθορισμένων θέσεων. Το πλήθος και η γεωμετρική διαρρύθμιση των θέσεων προσροφήσεως στην επιφάνεια μπορεί να μεταβληθεί συστηματικά κόβοντας απλώς τον μονοκρύσταλλο σε διαφορετικές διευθύνσεις για να αποκαλύψει διαφορετικά κρυσταλλικά επίπεδα. Για να επιλεγεί συγκεκριμένη διεύθυνση για την τομή χρησιμοποιείται η τεχνική Laue (οπισθοσκέδαση ακτίνων X) για να ευθυγραμμισθούν οι σκεδαζόμενες δέσμες ακτίνων X (οι οποίες συνδέονται με το επιθυμητό επίπεδο) που εκπέμπονται από τον μονοκρύσταλλο, έτσι ώστε να διατηρείται συνεχώς ο επιθυμητός προσανατολισμός της τομής κατά την διάρκεια της επεξεργασίας. Οι επιφάνειες που παρασκευάζονται με αυτό τον τρόπο είναι είτε **επίπεδες** σε ατομικό επίπεδο (αποτελούμενες μόνο από μεγάλες αναβαθμίδες) ή γειτονικές (αποτελούμενες από μικρές, επίπεδες σε επίπεδο ατόμου αναβαθμίδες όπου παρεμβάλλονται βαθμίδες ενός ατόμου).

Οι **δείκτες Miller** χρησιμοποιούνται για να δηλώσουν ένα ορισμένο επίπεδο. Αποτελούνται από 3 ακεραίους (x, y, z) για υλικά που στην μάζα τους έχουν δομή κυβική [απλό κυβικό (sc), εδροκεντρωμένο κυβικό (fcc), χωροκεντρωμένο κυβικό (bcc)] ή 4 ακεραίους (w, x, y, z) για τα υλικά με εξαγωνική δομή πυκνής στοιβάξεως (hcp). Υπάρχουν και άλλοι λιγότερο συνήθεις κρυσταλλογραφικοί τύποι



Σχ. 1.13 Το επίπεδο (011) ενός απλού κυβικού πλέγματος.

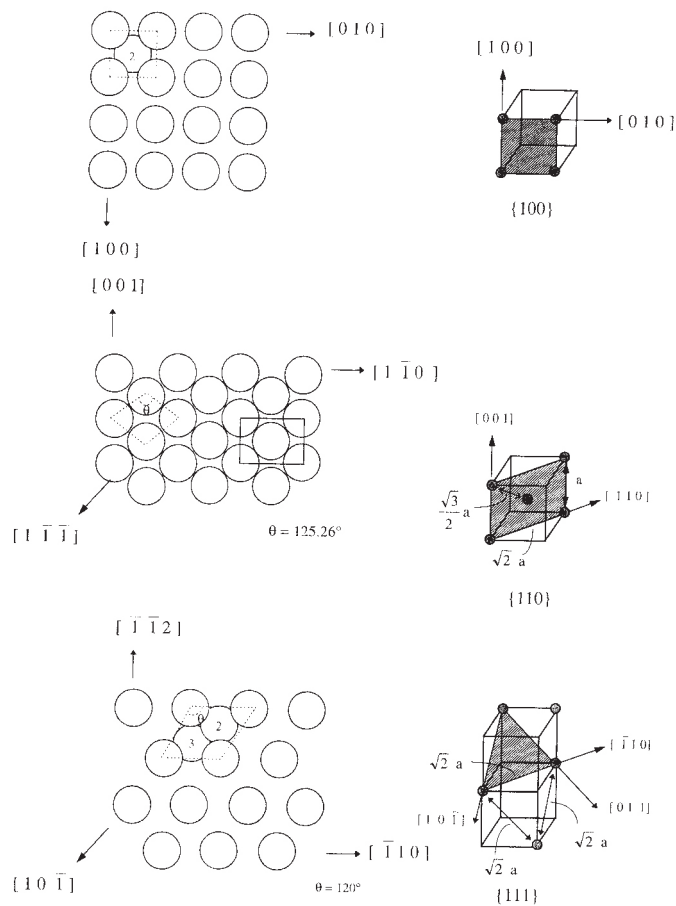


Σχ. 1.14 Τα επίπεδα (100), (110) και (111) κρυστάλλων fcc. Τα άτομα της δεύτερης στρώσης στο επίπεδο (110) συμβολίζονται με '2'. Για σαφήνεια, τα άτομα στο κέντρο των τετράγωνων εδρών δεν σημειώνονται εκτός αν ανήκουν στο επίπεδο της τομής.

[7] που μπορούν επίσης να ταυτοποιηθούν με δείκτες Miller, αλλά δεν θα αποτελέσουν το αντικείμενο αυτού του εισαγωγικού κειμένου. Για παράδειγμα ορισμού των δεικτών Miller ενός επιπέδου θεωρήστε το Σχ. 1.13 στο οποίο 3 αμοιβαία κάθετοι καρτεσιανοί άξονες, x, y, z , ορίζουν ένα απλό κυβικό πλέγμα με σταθερά πλέγματος 'a'. Το προς χαρακτηρισμό κρυσταλλικό επίπεδο υποδηλώνεται από την σκιασμένη περιοχή. Για να προσδιορίσουμε τους δείκτες Miller του επιπέδου, εκτελούμε τις επόμενες πράξεις.

- (i) Αποφασίζουμε πού τέμνει το επίπεδο τους άξονες x, y και z σε πολλαπλάσια της διαστάσεως της μοναδιαίας κυψελίδας, a
 τετμημένες = $\infty, 1, 1$
 Σημειώστε ότι η τετμημένη του επιπέδου στον άξονα των x είναι στο άπειρο διότι το επίπεδο είναι παράλληλο με τον άξονα. Αν προκύψει αρνητική τετμημένη, αυτό σημειώνεται με μια παύλα πάνω από τον δείκτη. Επομένως, το $(\infty, 1, -1)$ θα γινόταν $(\infty, 1, \bar{1})$
- (ii) Υπολογίζουμε τις αντίστροφες τιμές των τετμημένων
 αντίστροφα = $(1/\infty, 1/1, 1/1) = (0, 1, 1)$
- (iii) Αν προκύπτουν κλάσματα από το βήμα (ii), ανάγουμε τους 3 δείκτες στον ισοδύναμο λόγο ακεραίων αριθμών. Για παράδειγμα, αν το βήμα (ii) έδινε $(1/3, 2/3, 1)$, οι σωστοί δείκτες Miller θα ήταν $(1, 2, 3)$.

Από σύμβαση οι κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις γράφονται σε αγκύλες, π.χ. [110]. Όμως για τα επίπεδα των δεικτών Miller ισχύουν πιο ελαστικές συμβάσεις και χρησιμοποιούνται άγκιστρα {} και παρενθέσεις (). Επιπλέον, τα κόμματα που χωρίζουν τους ακεραίους μέσα στις αγκύλες παραλείπονται για λόγους απλότητας.

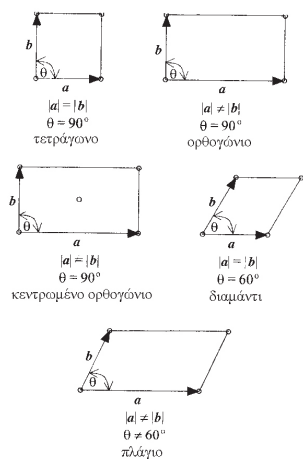


Σχ. 1.15 Τα επίπεδα (100), (110) και (111) κρυστάλλων bcc. Τα άτομα της δεύτερης και της τρίτης στρώσης συμβολίζονται με '2' και '3', αντίστοιχα.

Τα Σχ. 1.14 και 1.15 δείχνουν τα κύρια επίπεδα χαμηλών δεικτών (οι δείκτες Miller είναι μόνο 0 και 1) των κρυστάλλων fcc και bcc, αντίστοιχα. Επιπλέον, σημειώνονται οι σημαντικές κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις σε κάθε επίπεδο (3 δείκτες σε αγκύλες), οι διατομικές αποστάσεις σε μονάδες a και το στοιχειώδες πλέγμα της επιφάνειας (διακεκομμένες γραμμές) του κάθε επιπέδου. Ως στοιχειώδη χαρακτηρίζουμε την μικρότερη επαναλαμβανόμενη μοναδιαία κυψελίδα η οποία είναι απαραίτητη για την αναπαραγωγή του κρυσταλλικού πλέγματος της επιφάνειας. Επομένως, στο Σχ. 1.15, η στοιχειώδης μοναδιαία κυψελίδα μιας επιφάνειας bcc (1, 1, 0) είναι ένας ρόμβος. Όμως, μπορεί κανείς να πάρει ως μοναδιαία κυψελίδα το κεντρικό ορθογώνιο παραλληλόγραμμο (επίσης σημειωμένο στο Σχ. 1.15). Αν και είναι σε θέση να αναπαραγάγει το πλέγμα της επιφάνειας, η μοναδιαία κυψελίδα του κεντρικού ορθογωνίου δεν είναι η μικρότερη και έτσι δεν θεωρείται στοιχειώδης. Για την ακρίβεια, υπάρχουν μόνο πέντε πιθανά πλέγματα επιφάνειας, ή πλέγματα Bravais, σε συστήματα δύο διαστάσεων (τέσσερα στοιχειώδη και ένα κεντρικό). Αυτά περιγράφονται στο Σχ. 1.16.

Όπως προαναφέρθηκε, μερικά στοιχεία κρυσταλλώνονται σε μη κυβικές δομές και ένα από τα πιο κοινά είναι η εξαγωνική δομή πυκνής στοιβάξεως (hcp) που αποτελείται από στρώσεις πυκνής στοιβάξεως τοποθετημένες μια πάνω στην άλλη με σχέδιο επαναλήψεως ABAB...

Για να διατηρηθεί η συμμετρία των συστημάτων hcp, χρειάζεται να ορισθούν τέσσερις άξονες, οι τρεις (w, x, y) σε γωνία 120° μεταξύ τους, τοποθετημένοι στο επίπεδο του στρώματος πυκνής εξαγωνικής στοιβάξεως, και ένας τέταρτος



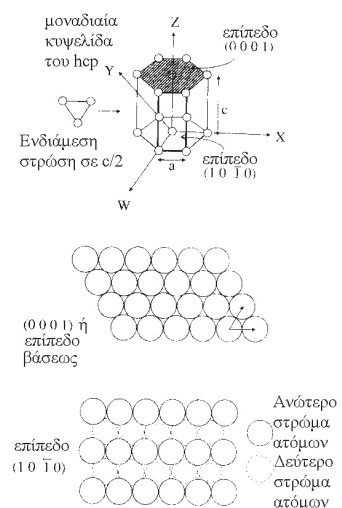
Σχ. 1.16 Τα 5 πλέγματα Bravais επιφανειών.

(z) κάθετος στο επίπεδο αυτό. Το απλούστερο επίπεδο των υλικών hcp σχηματίζεται τέμνοντας κάθετα τον άξονα z και παράλληλα στους άξονες w, x, y. Αυτό το επίπεδο φαίνεται στο Σχ. 1.17 και ονομάζεται επίπεδο βάσεως. Στο Σχ. 1.17 φαίνεται επίσης το επίπεδο (10T0) του hcp.

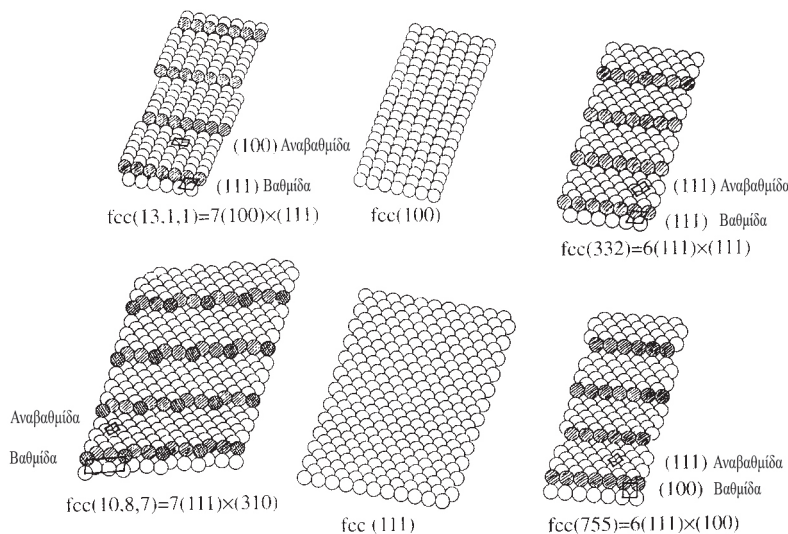
Επίπεδα με μεγάλους δείκτες Miller (με τιμές > 1) δεν είναι επίπεδα σε ατομική κλίμακα, αλλά αποτελούνται από στενά επίπεδα χαμηλών δεικτών που χωρίζονται από βαθμίδες ύψους συνήθως ενός ατόμου. Τέτοιες δομές «κλιμακοστασίου» αναφέρονται πιο εύκολα χρησιμοποιώντας τον συμβολισμό των «μικροόψεων»

$$n(x, y, z) \times (u, v, w)$$

όπου n είναι ο μέσος αριθμός ατόμων ανά αναβαθμίδα, (x, y, z) είναι ο δείκτης Miller της αναβαθμίδας και (u, v, w) είναι ο δείκτης Miller της βαθμίδας. Επομένως, μια επιφάνεια fcc (11, 1, 1) μπορεί να χαρακτηριστεί εναλλακτικά ως 6(100)×(111), δηλ. μια σειρά από αναβαθμίδες (100) πλάτους 6 ατόμων που χωρίζονται από βαθμίδες (100)×(111). Παρομοίως, ένα επίπεδο fcc (331) μπορεί να περιγραφεί ως 3(111)×(111), δηλ. αναβαθμίδες (111) πλάτους 3 ατόμων που χωρίζονται από βαθμίδες (111)×(111). Παραδείγματα διαφόρων επιπέδων με υψηλούς δείκτες Miller και η εναλλακτική γραφή των μικροόψεων φαίνονται στο Σχ. 1.18. Στην πραγματικότητα, όλα τα πολυκρυσταλλικά επίπεδα μπορούν να γραφούν με διάφορους συνδυασμούς των τριών επιπέδων με τους χαμηλούς δείκτες. Αυτή η λογική παρουσιάζεται στο Σχ. 1.19 όπου περιγράφεται το **στερεογραφικό τρίγωνο** του συστήματος fcc. Μπορεί να θεωρηθεί ως διάγραμμα φάσεων τριών συστατικών [τα τρία συστατικά είναι τα επίπεδα χαμηλών δεικτών (111), (100) και (110)]. Όσο απομακρύνεται κανείς από τους 3 πόλους (τις τρεις γωνίες του στερεογραφικού τριγώνου), τόσο μικρότερη είναι η αναλογία της αντίστοιχης αναβαθμίδας σε ένα όρισμένο επίπεδο. Άρα, από το Σχ. 1.19, κινούμενοι από τον πόλο (111) κατά μήκος της διεύθυνσεως [01T] προς τον πόλο (100), το μέγεθος των αναβαθμίδων (111) μειώνεται και (τελικά) το μέγεθος των αναβαθμίδων (100) γίνεται μεγάλο. Στο (311) = 2(100)×(111)=2(111)×(100) πρέπει να σημειωθεί ότι οι βαθμίδες και οι αναβαθμίδες δεν διακρίνονται! Το σημείο αυτό χαρακτηρίζεται ότι **σημείο καμψής** της ζώνης. Σημεία μέσα στο

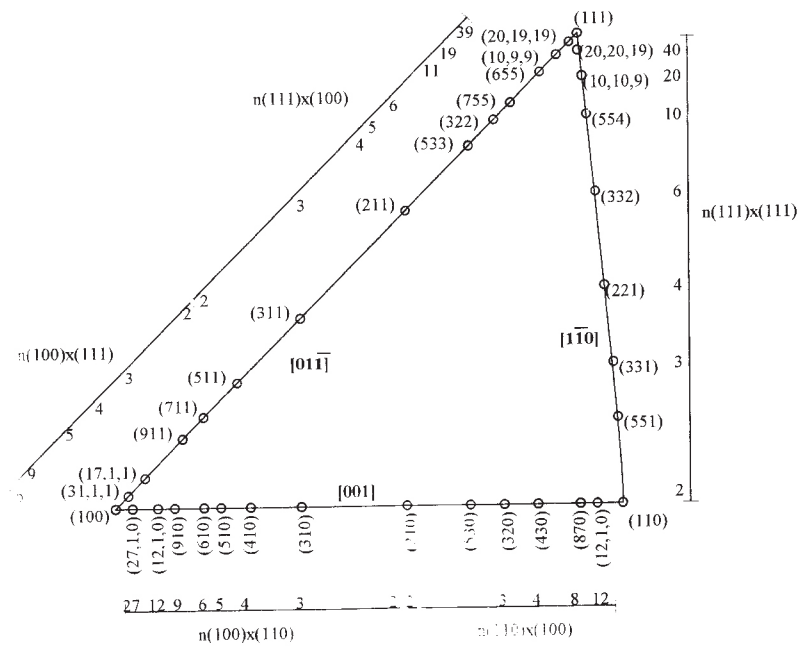


Σχ. 1.17 Το επίπεδο βάσεως (0001) και τα επίπεδα (10T0) ενός κρυστάλλου hcp. Σημειώνεται επίσης η μοναδιαία κυψελίδα κρυστάλλου hcp.

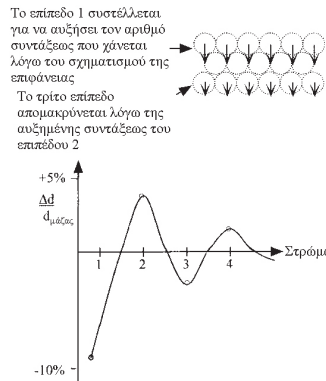


Σχ. 1.18 Παραδείγματα επιπέδων με υψηλούς δείκτες Miller για ένα κρύσταλλο fcc. Σημειώνεται και ο συμβολισμός των μικροόψεων των κλιμακωτών επιφανειών.

Από το Σχ. 1.19 μπορείτε να προσδιορίσετε του δείκτες Miller του σημείου αλλαγής πηγαίνοντας από τον πόλο (100) στον πόλο (110).



Σχ. 1.19 Το στερεογραφικό τρίγωνο για το κρυσταλλικό σύστημα fcc. Φαίνονται επίσης οι τιμές του n για κάθε σημειωμένο δείκτη Miller.

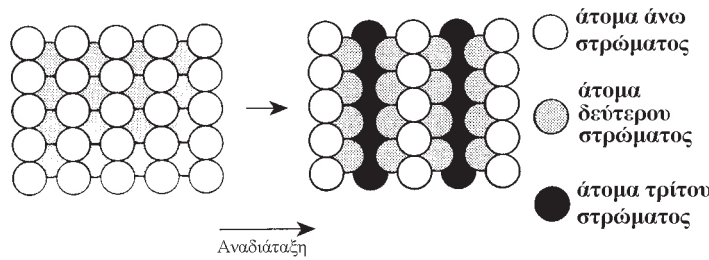


Σχ. 1.20 Επιφανειακή χαλάρωση με την μορφή ταλαντωτικής μεταβολής στην απόσταση στρωμάτων, Δd , συναρτήσει του πάχους του στρώματος.

στερεογραφικό τρίγωνο (μακριά από τις πλευρές) αντιστοιχούν σε τεθλασμένα επίπεδα υψηλών δεικτών Miller (επιφάνειες που περιέχουν τακτικά μη γραμμικές βαθμίδες).

Αν και είναι εμφανές ότι μια απλή αποκοπή ενός μονοκρυστάλλου θα έπρεπε, θεωρητικά, να παράγει μια καλά καθορισμένη περιοδικότητα στο εκτεθειμένο επίπεδο, η πλειονότητα των πραγματικών επιφανειών εμφανίζουν ποικιλία στην περιοδικότητα και κάθετα και παράλληλα προς το επίπεδο η οποία συνδυάζεται με την απώλεια δεσμών των ατόμων στην διεπιφάνεια κενού και στερεού. Για παράδειγμα, στην περίπτωση των επιφανειών με χαμηλούς δείκτες που φαίνονται στο Σχ. 1.14, άτομα στα επίπεδα του fcc (111), (100) και (110) έχουν 9, 8 ή 7 πλησιέστερους γείτονες συγκρινόμενα με τον κανονικό αριθμό συντάξεως στην μάζα που είναι 12. Έτσι, αυτά τα επίπεδα έχουν χάσει 3, 4 και 5 δεσμούς με τους πλησιέστερους γείτονες, αντίστοιχα. Για να αντισταθμίσει η επιφάνεια την απώλεια των δεσμών, μπορεί να υποστεί «επιφανειακή χαλάρωση» με τη μορφή ταλαντωτικής μεταβολής στο διάστημα Δd μεταξύ των επιπέδων, όπως φαίνεται στο Σχ. 1.20. Η επιφανειακή χαλάρωση συμβαίνει διότι, καθώς τα άτομα του πρώτου στρώματος συστέλλονται προς το δεύτερο στρώμα για να αυξήσουν τον αριθμό συντάξεώς τους, τα άτομα του τρίτου στρώματος αντιδρούν με απομάκρυνση από το δεύτερο στρώμα. Αυτή η ταλάντωση στο Δd εισχωρεί βαθύτερα μέσα στην επιφάνεια μέχρι, τελικά, να σβήσει τελείως. Η περιοχή της επιφάνειας που μπορεί να διακριθεί από την μάζα (όπως ορίζεται για παράδειγμα από τιμές $|\Delta d| > 0$) θα είναι συνήθως πάχους 5-6 ατομικών στρωμάτων το πολύ και ονομάζεται **στρίφωμα** (selvedge). Η επιφανειακή χαλάρωση είναι γενικά μέγιστη για επιφάνειες με χαμηλή πυκνότητα ατόμων (πιο ανοιχτή) και υψηλές ενέργειες. Οι επιφανειακές ενέργειες αντικατοπτρίζουν τον βαθμό συντάξεως των ατόμων στην επιφάνεια. Επομένως, για μέταλλα fcc, η επιφανειακή ενέργεια μειώνεται με τη σειρά: (110) > (100) > (111) και για επιφάνεια bcc: (111) > (100) > 110).

Αν η επιφανειακή ενέργεια είναι αρκετά μεγάλη, όχι μόνο θα συμβεί επιφανειακή χαλάρωση, αλλά και έντονη αναδόμηση του επιφανειακού επιπέδου συνήθως για να αυξήσει την σύνταξη των ατόμων της επιφάνειας και, κατά συνέ-



Σχ. 1.21 Η αναδιάταξη (1 × 1) → (1 × 2) της καθαρής επιφάνειας Au(110) – το πρότυπο της ελλείπουσας σειράς.

πεια, να πετύχει χαμηλότερη επιφανειακή ενέργεια. Όταν η απλή αποκοπή του κρυστάλλου δεν οδηγεί στην «αναμενόμενη» επιφανειακή περιοδικότητα, το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως **επιφανειακή αναδιάταξη**. Το Σχ. 1.21 δείχνει το επίπεδο (110) του χρυσού το οποίο αναδιατάσσεται, όταν είναι καθαρός, προς μια δομή «μιας κενής σειράς» που συνδέεται με την απομάκρυνση εναλλασσόμενων σειρών πυκνής στοιβάξεως. Επειδή η περιοδικότητα της αναδιατεταγμένης επιφάνειας είναι διπλάσια σε μια διεύθυνση, αναφέρεται ως αναδιάταξη (1 × 2) (βλ. παρ. 1.15). Είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε ότι, αν και η αναδιάταξη αυξάνει την ενεργή επιφάνεια (και συνεπώς την επιφανειακή ενέργεια) του χρυσού, η αύξηση αντισταθμίζεται από το γεγονός ότι η επιφάνεια αποτελείται από μικροόψεις (111) χαμηλής επιφανειακής ενέργειας. Η αναδιάταξη της επιφάνειας είναι ιδιαίτερα συνήθης στους ημιαγωγούς, οι οποίοι τείνουν να παρουσιάζουν πιο εντοπισμένους ομοιοπολικούς δεσμούς. Για παράδειγμα, το Si(100) σχηματίζει ζεύγη σειρών μεταξύ επιφανειακών ατόμων που συνδέονται με τον σχηματισμό δεσμών π και έτσι εμφανίζει επίσης αναδιάταξη (1 × 2).

1.9 Προετοιμασία και διατήρηση επιφανειών ατομικής καθαρότητας

Δύο θεμελιώδη προβλήματα συνδέονται με την μελέτη στερεών επιφανειών: πώς προετοιμάζει κανείς μια *καθαρή* επιφάνεια στερεού και πώς, αφού την καθαρίσει, την διατηρεί καθαρή και καλώς ορισμένη καθ' όλη την διάρκεια ενός πειράματος (δεκάδες λεπτών μέχρι ίσως αρκετές ώρες); Το δεύτερο πρόβλημα γίνεται αντιληπτό αν συνειδητοποιήσουμε ότι ο ρυθμός μόλυνσεως θα εξαρτάται από τον ρυθμό προσκρούσεως μορίων αερίων στην επιφάνεια. Από την κινητική θεωρία των αερίων, ο ρυθμός βομβαρδισμού της επιφάνειας από μόρια (Z) δίνεται από

$$Z = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1} \tag{1.52}$$

όπου p = περιβάλλουσα πίεση, σε N cm^{-2} , m = μάζα μορίου, σε kg/μόριο , T = απόλυτη θερμοκρασία, σε K και k = σταθερά Boltzmann, σε J K^{-1} .

Φυσικά, ο ρυθμός μόλυνσεως θα εξαρτάται επίσης από την πιθανότητα προσκολλησεως $S(\theta)$ (το μόριο του αερίου μπορεί να συγκρουστεί με την επιφάνεια, αλλά να μην προσκολληθεί!). Υποθέτοντας την χειρότερη περίπτωση όπου $S(\theta) = 1$, είναι διδακτικό να χρησιμοποιήσουμε την Εξ. 1.52 για να εκτιμήσουμε την κάλυψη με CO (ένα σύνθετος αέριο μόλυντης) που προκύπτει σε 300 K και πίεση 10^{-6} Torr και σε 10^{-10} Torr, αντίστοιχα ($1 \text{ Torr} = 1.333 \times 10^{-2} \text{ N cm}^{-2}$)

Σε 10^{-6} Torr

$$Z = \frac{(1.333 \times 10^{-2} \times 10^{-6})}{\left[2 \times \pi \times \left(\frac{28}{1000 \times 6.02 \times 10^{23}} \right) \times (1.38 \times 10^{-23}) \times 300 \right]^{1/2}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$3.82 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Υποθέτοντας μια πυκνότητα ατόμων 10^{15} cm^{-2} (χαρακτηριστική για τις περισσότερες επιφάνειες), αυτό σημαίνει ότι ο ρυθμός μόλυνσεως της επιφάνειας από CO [$S(\theta) = 1$] σε 300 K θα είναι

$$\frac{3.82 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}}{10^{15} \text{ cm}^{-2} / \text{ML}} = 0.382 \text{ ML s}^{-1}$$

Μια μονάδα που χρησιμοποιείται γενικά για να ορίσει έκθεση σε αέριο είναι το Langmuir (L). Αυτό ορίζεται ως η έκθεση σε πίεση 10^{-6} torr επί ένα δευτερόλεπτο ή σε 10^{-7} torr επί 10 δευτερόλεπτα, κ.ο.κ.

∴ Χρόνος για την προσρόφηση ενός μονομοριακού στρώματος σε 10^{-6} Torr = $1/0.382 = 2.6 \text{ s}$

Παρόμοιος υπολογισμός για $p = 10^{-10}$ Torr δίνει 26178 s ή 7.3 ώρες!

Σαφώς, από τους παραπάνω υπολογισμούς, για να διατηρήσουμε μια καθαρή επιφάνεια, πρέπει η πίεση να είναι μειωμένη σε όσο πιο χαμηλή τιμή είναι δυνατό. «Υπερ-υψηλό κενό» (ΥΗΚ) δηλώνει ότι η πίεση είναι μικρότερη από 10^{-9} Torr. Η επίτευξη του ΥΗΚ είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την μελέτη δραστικών μεσεπιφανειών στερεών και αερίων.

Πώς παρασκευάζει κανείς μια καθαρή επιφάνεια; Η απάντηση εξαρτάται κυρίως από τον τύπο του στερεού που μελετάται. Κάποιες ενώσεις σε στρώσεις, όπως ο γραφίτης, η μίκα και ένα πλήθος ημιαγωγικών υλικών μπορούν να σχισθούν στο ΥΗΚ για να δώσουν καθαρές, καλώς καθορισμένες επιφάνειες. Αν η καλώς καθορισμένη επιφανειακή δομή δεν είναι σημαντική, μπορεί να αρκεί μηχανική απόξεση του εξωτερικού στρώματος της μόλυνσεως. Στην περίπτωση πολλών ημιαγωγών, οι ατομικής καθαρότητας επιφάνειες που προκύπτουν από απόθεση αερίων σε κατάλληλο υπόστρωμα μπορούν να «καλυφθούν» με ένα λεπτό προστατευτικό στρώμα. Τέτοια δείγματα μπορούν να μεταφερθούν μέσω του αέρα καθώς το «καλυπτικό στρώμα» προστατεύει την επιφάνεια. Φτιαγμένα από πτητικό υλικό, το κάλυμμα μπορεί να εκροφηθεί ακολούθως στο ΥΗΚ με θέρμανση, αφήνοντας πίσω την καθαρή επιφάνεια του ημιαγωγού για ανάλυση. Ο καθαρισμός με χημική αντίδραση είναι συχνά χρήσιμος για την απομάκρυνση στρωμάτων άνθρακα με θέρμανση του δείγματος σε περιβάλλον πλούσιο σε οξυγόνο που παράγει αέρια CO και CO₂. Η περίσσεια του προσροφημένου οξυγόνου μπορεί να απομακρυνθεί ως αέριο H₂O με επακόλουθη ήπια θέρμανση του δείγματος σε υδρογόνο. Υποστηριζόμενοι μεταλλικοί καταλύτες συχνά παρασκευάζονται με αυτό τον τρόπο.

Όμως η συνηθέστερη μέθοδος καθαρισμού επιφάνειας είναι ο «βομβαρδισμός με ιόντα αργού». Η μέθοδος συνίσταται στην φυσική απομάκρυνση του υλικού της επιφάνειας, συνήθως σε ρυθμό μερικών μονομοριακών στρωμάτων ανά λεπτό, με βομβαρδισμό της επιφάνειας με μία δέσμη ιόντων αργού υψηλής ενέργειας (100-3000 eV). Κατά την κρούση της επιφάνειας, η ενέργεια μεταφέρεται από τα ιόντα αργού στο υπόστρωμα προκαλώντας απόσπαση των ατόμων της επιφάνειας από το υπόστρωμα και εκρόφησή τους στο κενό (αυτό λέγεται ιοντοβολή). Λόγω της βίαιης φύσεως της διαδικασίας, ο βομβαρδισμός ιόντων αργού αφήνει την επιφάνεια με κοιλότητες και ανώμαλη. Επομένως, είναι απαραίτητη η ανόπτηση του υποστρώματος σε θερμοκρασίες μικρότερες ή κοντά στο σημείο τήξεως του υποστρώματος, για να διευκολυνθεί η επιφανειακή διάχυση (και

συνεπώς η απομάκρυνση των θέσεων ατελειών ώστε να σχηματισθεί επίπεδη, καθαρή επιφάνεια με σημαντική ταχύτητα, βλ. παρ. 1.12) και επίσης να εκροφηθούν τα άτομα αργού που έχουν ενσωματωθεί στο ίδιο το υπόστρωμα. Η εγχάραξη με αργό πρέπει να επαναληφθεί πολλές φορές, δοθέντος ότι η ανόπτηση μπορεί να προκαλέσει συσσώρευση προσμίξεων από την μάζα του δείγματος στην επιφάνεια. Η συσσώρευση οφείλεται στην μείωση της επιφανειακής ενέργειας και, συνεπώς, είναι θερμοδυναμικής προελεύσεως. Χρόνοι μεταξύ πολλών ωρών και αρκετών ημερών από κύκλους εγχάραξης και ανόπτησης μπορεί να απαιτηθούν για να προκύψει φασματοσκοπικά καθαρή επιφάνεια (συνήθως λιγότερο από 1% κατά αριθμό προσμίξεων).

Επομένως, οι μελέτες της επιστήμης των επιφανειών στην διεπιφάνεια στερεού-αερίου γενικά απαιτούν την χρήση συσκευής κενού που αποτελείται από θάλαμο ανοξειδωτού χάλυβα που περιλαμβάνει μετρητές για την παρακολούθηση της πίεσεως του συστήματος, διάταξη για την εγχάραξη με ιόντα αργού για τον καθαρισμό της επιφάνειας και μια σειρά από συσκευές για την ανάλυση της επιφάνειας. Μια ποικιλία αντλιών και πρωτοκόλων είναι διαθέσιμα για την δημιουργία του περιβάλλοντος ΥΗΚ και παραπέμπουμε τον αναγνώστη στην βιβλιογραφική αναφορά 8 για πιο αναλυτικές πληροφορίες σε αυτά τα θέματα.

1.10 Το πρόβλημα της επιφανειακής ευαισθησίας

Αν και υπάρχουν εξαιρέσεις (για παράδειγμα, όταν εξετάζουμε πολύ μικρά σωματίδια διαμέτρου νανομέτρων), δύο παράγοντες δυσκολεύουν την μελέτη επιφανειών στερεών-αερίων:

- (i) Ο απόλυτος αριθμός των ατόμων σε μια επιφάνεια είναι μικρός (πρόβλημα ευαισθησίας), και
- (ii) Ο λόγος των ατόμων της επιφάνειας προς αυτόν της μάζας είναι επίσης πολύ μικρός (πρόβλημα εκλεκτικότητας).

Για να ποσοτικοποιήσουμε καθένα από αυτούς, θα εκτιμήσουμε πρώτα τον απόλυτο αριθμό των ατόμων σε μια επιφάνεια. Δεύτερον, θα υπολογίσουμε τον λόγο του αριθμού των ατόμων της επιφάνειας προς αυτά της μάζας

- (i) Φαντασθείτε ένα κύβο χαλκού έδρας 1 cm^2 (η σταθερά πλέγματος του χαλκού είναι $a = 3.61 \text{ \AA}$). Αν αυτός ο κύβος προσανατολισθεί με την επιφάνεια συμμετρίας (100), το εμβαδό κάθε στοιχειώδους μοναδιαίας κυψελίδας δίνεται από

$$\left(\frac{3.61 \text{ \AA}}{\sqrt{2}} \right)^2 = 6.52 \text{ \AA}^2 = 6.52 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

Η απόσταση μεταξύ πλησιέστερων ατόμων χαλκού $= a/\sqrt{2}$ (βλ. Σχ. 1.14)

Αλλά, από το Σχ. 1.14, κάθε στοιχειώδης μοναδιαία κυψελίδα περιέχει μόνο ένα άτομο χαλκού (αν και υπάρχουν τέσσερα άτομα τα οποία συνεισφέρουν στην κυψελίδα, κάθε ένα από αυτά τα άτομα ανήκει σε τέσσερις κυψελίδες και έτσι συνεισφέρουν μόνο $1/4$ ενός ατόμου στην μοναδιαία κυψελίδα που εξετάζουμε). Επομένως, ο ολικός αριθμός μοναδιαίων κυψελίδων σε $1 \text{ cm}^2 \text{ Cu}(100)$ είναι

$$1 \text{ cm}^2 / 6.52 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 = 1.53 \times 10^{15}$$

· εφόσον υπάρχει ένα άτομο χαλκού ανά μοναδιαία κυψελίδα, ο ολικός αριθμός των ατόμων χαλκού σε $1 \text{ cm}^2 \text{ Cu}(100)$ είναι επίσης 1.53×10^{15} . Αυτό αντιπροσωπεύει $1.53 \times 10^{15} / 6.02 \times 10^{23} \text{ mol cm}^{-2} = 2.5 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$. Η αντίχνευση τόσο

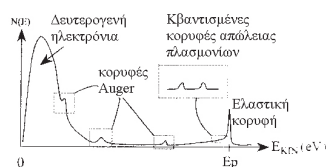
μικρών ποσοτήτων ουσίας είναι πέραν των ορίων των περισσότερων αναλυτικών μεθόδων. Επιπλέον, δοθέντος ότι το εμβαδό της μελετώμενης επιφάνειας είναι πολύ λιγότερο από 1 cm^2 (συνήθως πλησιέστερα στο 1 mm^2) και ευαισθησία μέχρι 1% ενός μονομοριακού στρώματος απαιτείται για τον ορισμό της καθαρής επιφάνειας, καθίστανται απαραίτητα όρια ανιχνεύσεως του μM (10^{-12} M)!

(ii) Προκειμένου να υπολογίσουμε τον λόγο των ατόμων της επιφάνειας προς της μάζας σε ένα κύβο χαλκού, είναι απαραίτητο να επισημάνουμε ότι το διάστημα μεταξύ στρωμάτων στην διεύθυνση [100] [δηλ. μεταξύ επιπέδων (100)] είναι $a/2 = 3.61 \text{ \AA}/2 = 1.805 \text{ \AA} = 1.805 \times 10^{-8} \text{ cm}$.

\therefore Ο ολικός αριθμός στρωμάτων ατόμων (100) σε ένα κύβο χαλκού είναι $1 \text{ cm} / 1.805 \times 10^{-8} \text{ cm} = 5.54 \times 10^7$.

Έτσι, φαίνεται ότι ο λόγος επιφάνεια:μάζα σε ένα στερεό είναι συνήθως $1:10^7$ ως $1:10^8$, όπου η ακριβής τιμή εξαρτάται από την δομή της επιφάνειας του στοιχείου ή της ενώσεως που εξετάζεται. Επομένως, για να μην εκμηδενιστεί το αναλυτικό σήμα ενός συστατικού της επιφάνειας από το σήμα της μάζας, πρέπει να αναπτυχθούν αναλυτικές μέθοδοι (με ευαισθησία ως 10^{-12} M) που να μετρούν λίγα στρώματα ατόμων στην κορυφή ενός υλικού. Ευτυχώς, οι φασματοσκοπίες που βασίζονται στην αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων με την ύλη εκπληρώνουν ακριβώς αυτά τα κριτήρια και είναι απολύτως συμβατές με το περιβάλλον του ΥΗΚ.

1.11 Η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων με την ύλη

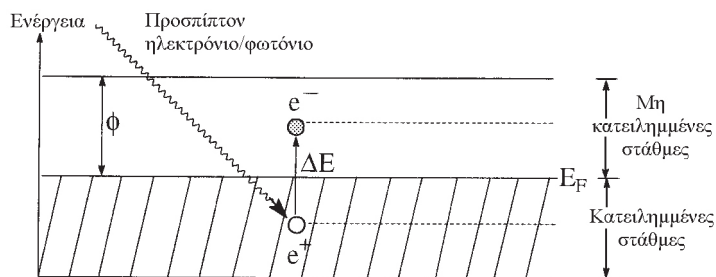


Σχ. 1.22 Φάσμα ενός αριθμού ηλεκτρονίων συναρτήσει της κινητικής ενέργειας για μια δέσμη ηλεκτρονίων με ενέργεια προσπτώσεως E_p .

Όταν μια πρωτεύουσα μονοενεργητική δέσμη ηλεκτρονίων με κινητική ενέργεια, E_p , προσπίπτει σε επιφάνεια στερεού, ένα μικρό ποσοστό αυτών των ηλεκτρονίων σκεδάζονται από την επιφάνεια χωρίς απώλεια της ενέργειάς τους (ελαστική σκέδαση). Όμως η πλειονότητα των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν, λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης με την ύλη, χάνουν την ενέργειά τους σε μια σειρά από διακριτά επεισόδια «απώλειας ενέργειας», τα οποία δημιουργούν ένα ευρύ φάσμα κινητικών ενεργειών από μηδέν μέχρι E_p . Το Σχ. 1.22 δείχνει αυτό το φαινόμενο καθαρότερα. Επισημαίνονται τρεις μηχανισμοί απώλειας της ενέργειας.

(i) **Διέγερση πλασμονίων.** Πρόκειται για κβαντισμένες ταλαντώσεις ηλεκτρονιακής πυκνότητας των ελεύθερων ηλεκτρονίων σθένους/αγωγιμότητας του στερεού. Το κβάντο της ενέργειας για διεγέρσεις πλασμονίων είναι συνήθως δεκάδες eV που εξαρτάται από τη φύση του υποστρώματος.

(ii) **Σχηματισμός ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής.** Αυτές οι διεγέρσεις συνιστούν προώθηση ενός ηλεκτρονίου από μια γεμάτη σε μια άδεια ηλεκτρονιακή κατάσταση όπως φαίνεται στο Σχ. 1.23. Δοθέντος ότι οι στάθμες σθένους σε ένα



Σχ. 1.23 Σχηματικό διαγραμμα της διεγέρσεως ζεύγους ηλεκτρονίου – οπής σε ένα μέταλλο. ϕ = έργο εξαγωγής (βλ. παρ. 2.5)

στερεό σχηματίζουν μια συνεχή ενεργειακή ζώνη, είναι δυνατή η συνεχής (μη κβαντισμένη) απώλεια ενέργειας από 0 ως 10 eV.

(iii) **Δονητική διέγερση.** Οι δονήσεις των ατόμων σε ένα στερεό είναι κβαντισμένες και συζευγμένες. Μπορεί να προκύψει απώλεια ενέργειας ηλεκτρονίου από διέγερση αυτών των κβαντισμένων δονήσεων του στερεού πλέγματος (διεγέρσεις φωνονίων) επιπλέον των διεγέρσεων σε διακριτές δονητικές κινήσεις σε οποιαδήποτε προσροφημένα μόρια. Οι διεγέρσεις φωνονίων και δονήσεων είναι σχετικά μικρές σε μέγεθος (0.5 – 0.01 eV).

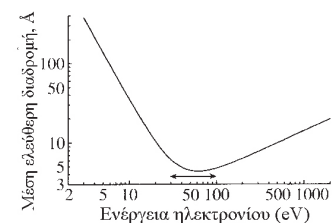
Επομένως, υφιστάμενα συνδυασμό αυτών των μηχανισμών απώλειας ενέργειας τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από την προσπίπτουσα δέσμη καθώς διέρχεται από το στερεό. Τα ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί τους μηχανισμούς απώλειας ενέργειας εμφανίζονται σε χαμηλές κινητικές ενέργειες σε ένα ακαθόριστο υπόβαθρο στο φάσμα του Σχ. 1.22 (δευτερογενή ηλεκτρόνια). Επομένως, η ένταση των ηλεκτρονίων με καλά καθορισμένη κινητική ενέργεια θα μειώνεται συναρτήσει της αποστάσεως μέσα στο στερεό. Η μείωση της εντάσεως ακολουθεί νόμο εκθετικής μείωσης πρώτης τάξεως που χαρακτηρίζει την διέλευση ακτινοβολίας μέσα από την ύλη (σύγκρινε τον νόμο του Beer για την απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας)

$$I(d) = I_0 \exp\left(\frac{-d}{\lambda(E)}\right) \quad (1.53)$$

όπου $I(d)$ είναι η ένταση της πρωτεύουσας δέσμης ηλεκτρονίων αφού ταξιδεύσει απόσταση, d , μέσα στο στερεό και I_0 η αρχική της ένταση πριν την αλληλεπίδραση με το στερεό. Η απόσβεση της εντάσεως εξαρτάται ισχυρά από την παράμετρο $\lambda(E)$, που ονομάζεται **μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή (MEMED)**. Αυτή ορίζεται ως η απόσταση την οποία διανύει η δέσμη των ηλεκτρονίων πριν μειωθεί η έντασή της στο $1/e$ (ή $1/2.718$) της αρχικής της τιμής. Η μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή είναι ένας δείκτης του πόσο μακριά μπορεί να ταξιδεύσει ένα ηλεκτρόνιο πριν χάσει την ενέργειά του. Μικρή τιμή του λ υποδηλώνει μεγάλη πιθανότητα απώλειας ενέργειας και ικανότητα να διανύσει μικρή απόσταση πριν απορροφηθεί. Έτσι, ηλεκτρόνια με μικρή μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή είναι εξαιρετικά ευαίσθητα στην επιφάνεια.

Ας υποθέσουμε ότι θέλουμε να προσδιορίσουμε την απόσταση μέσα σε ένα στερεό που απαιτείται για να μειωθεί η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων κατά 90% από την αρχική της τιμή. Θεωρώντας MEMED των 5 Å, $I_0 = 100\%$, $I(d) = 10\%$ (θυμηθείτε ότι, αν χάνεται το 90% της εντάσεως, απομένει το 10%), τότε από την Εξ. 1.53, $d = 11.5 \text{ \AA}$. d είναι της τάξεως των λίγων διατομικών αποστάσεων, επομένως η πλειονότητα των ηλεκτρονίων στην προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων έχουν απορροφηθεί μέσα στην περιοχή των εξωτερικών στρωμάτων. Το πόρισμα αυτής της προτάσεως είναι ότι οποιοδήποτε ηλεκτρόνιο παράγεται μέσα σε ένα στερεό με MEMED των 5 Å και καταφέρνει να διαφύγει στο κενό πρέπει να έχει προέλθει από τα πρώτα λίγα στρώματα ατόμων της επιφάνειας.

Συνεπώς, για να εξετάσουμε ποσοτικά την ευαισθησία της επιφάνειας σε ηλεκτρόνια, πρέπει να ξέρουμε την τιμή της μη ελαστικής μέσης ελεύθερης διαδρομής στο υλικό υπό εξέταση. Είναι γενικά δεκτό ότι η MEMED εξαρτάται ελαφρά από το υλικό. Όμως, εξαρτάται έντονα από την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων. Το Σχ. 1.24 δείχνει το αποτέλεσμα σειράς μετρήσεων του $\lambda(E)$ για μέταλλα. Η συνεχής γραμμή αποτελεί την λεγόμενη «ενιαία καμπύλη» των μετάλλων. Άλλες «ενιαίες καμπύλες» έχουν κατασκευασθεί για άλλους τύπους



Σχ. 1.24 Ένιαία καμπύλη που δείχνει σχηματικά πώς η MEMED ενός ηλεκτρονίου μέσα σε ένα στερεό ποικίλει με την κινητική του ενέργεια. Το διπλό βέλος υποδεικνύει την περιοχή όπου η επιφανειακή ευαισθησία είναι μέγιστη. Σημειώστε ότι μπορούν να βρεθούν ακριβείς τιμές της MEMED με χρήση της Εξ. 1.54.

* $a = (\Omega/1000\rho L)^{1/3}$, όπου
 Ω = γραμμομοριακή μάζα
 (g mol^{-1})
 ρ = πυκνότητα (kg m^{-3})
 L = αριθμός Avogadro (mol^{-1})
 a = μέση ατομική διάμετρος (m)

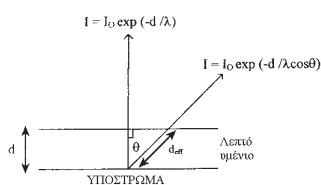
υλικών, όπως υδρογονάνθρακες και ημιαγωγούς. Μια εμπειρική σχέση που αποδίδει τα δεδομένα στο Σχ. 1.24 έχει προταθεί από τους Seah και Dench [9]:

$$\frac{\lambda}{nm} = \frac{538a}{E^2} + 0.41a^{3/2} (E_{kin})^{1/2} \quad (1.54)$$

όπου E είναι η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, σε eV, και a^* είναι η μέση ατομική διάμετρος του στοιχείου σε νανόμετρα.

Το σχήμα της καμπύλης μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: για κινητικές ενέργειες μέχρι περίπου 50 eV ο πρώτος όρος στην Εξ. 1.54 μπορεί να αγνοηθεί και η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της κινητικής ενέργειας και, κατά συνέπεια, ευθέως ανάλογη της ταχύτητας των ηλεκτρονίων. Αυτό είναι λογικό διότι όσο ταχύτερα κινείται το ηλεκτρόνιο, τόσο λιγότερο χρόνο χρειάζεται για να διαπεράσει στερεό ορισμένου πάχους και τόσο λιγότερες ευκαιρίες έχει να χάσει ενέργεια. Η MEMEΔ περνά από ένα ελάχιστο σε περίπου 50 eV και αυξάνεται γρήγορα σε κινητικές ενέργειες μικρότερες από περίπου 30 eV. Αυτό οφείλεται στην απομάκρυνση του κύριου μηχανισμού απώλειας ενέργειας – την διέγερση πλασμονίων. Καθώς μειώνεται η κινητική ενέργεια κάτω από την κρίσιμη ενέργεια που είναι απαραίτητη για την διέγερση πλασμονίων, η MEMEΔ αυξάνεται απότομα. Ο πρώτος όρος στην Εξ. 1.54 περιγράφει αυτή την ταχεία αύξηση.

Μπορούμε να αναφέρουμε μια απλή μέθοδο ευρείας χρήσεως για την βελτίωση της ευαισθησίας της επιφάνειας. Μέχρι τώρα η συζήτηση βασίστηκε στην υπόθεση ότι η δέσμη των ηλεκτρονίων είναι κάθετη στην μελετώμενη επιφάνεια, όμως μεταβολή της γωνίας προσπτώσεως ή και εκπομπής θα προκαλέσει, εξ ορισμού, αύξηση της ενεργού διαδρομής μέσα στο στερεό όπως προκύπτει από το Σχ. 1.25. Για γωνίες προσπτώσεως εκτός των 90°



Μήκος ενεργού διαδρομής (d_{eff}) = $d/\cos\theta$

Σχ. 1.25 Διάγραμμα που δείχνει πώς θα αυξηθεί το μήκος ενεργού διαδρομής (d_{eff}) για ένα ηλεκτρόνιο σε ένα στερεό πηγαίνοντας από κάθετη πρόσπτωση ή εκπομπή σε πολύ μικρές γωνίες με την επιφάνεια.

$$I(d) = I_0 \exp\left(\frac{-d}{\lambda \cos \theta}\right) \quad (1.55)$$

Προφανώς, όσο μεγαλύτερη η γωνία προσπτώσεως ή εκπομπής, τόσο μεγαλύτερη η ενεργός διαδρομή και τόσο πιο πιθανή η απώλεια ενέργειας. Επομένως, πολύ πλάγια πρόσπτωση θα αυξήσει την ευαισθησία της επιφάνειας στις φασματοσκοπίες με ηλεκτρόνια (βλ. και Σχ. 2.6).

1.12 Ευκινησία σε δύο διαστάσεις

Για να αποκτήσουν τα επιφανειακά συστήματα την διαμόρφωση ισορροπίας, είναι απαραίτητο τα άτομα και τα μόρια της επιφάνειας να είναι αρκετά ευκίνητα για να φτάσουν στην κατάσταση ελάχιστης ελεύθερης ενέργειας. Η μετακίνηση ατόμων και μορίων κατά μήκος της επιφάνειας χαρακτηρίζεται ως «επιφανειακή διάχυση». Για δεδομένο υπόστρωμα ή προσροφημένο μόριο, ο ρυθμός διαχύσεως εξαρτάται ισχυρά από

- (α) την κρυσταλλογραφική διεύθυνση στην οποία γίνεται η διάχυση
- (β) την απόλυτη θερμοκρασία και
- (γ) την κάλυψη της επιφάνειας από τα προσροφημένα μόρια

Καθώς η διάταξη των προσροφημένων μορίων πάνω στην επιφάνεια είναι κλειδί που καθορίζει την επιφανειακή δραστηριότητα, θα δοθεί μια σύντομη περιγραφή των κύριων χαρακτηριστικών της επιφανειακής διαχύσεως. Το Σχ. 1.26 δείχνει τις κύριες θέσεις προσροφήσεως σε επιφάνειες fcc χαμηλών δεικτών και

το Σχ. 1.27(α) δείχνει την κάτοψη του εξώτερου στρώματος στην επιφάνεια (110) του fcc.

Θεωρήστε ένα προσροφημένο μόριο του οποίου η θέση ισορροπίας είναι μια κοίλη θέση. Για να υποστεί διάχυση προς γειτονική θέση όπως δείχνουν οι διακεκομμένοι κύκλοι στο Σχ. 1.27(α), το πρόσθετο άτομο πρέπει να περάσει από την θέση γέφυρας, η οποία έχει μικρότερη ενέργεια συνδέσεως και συνεπώς υψηλότερη δυναμική ενέργεια. Το Σχ. 1.27(β) δείχνει σχηματικά την δυναμική ενέργεια κατά μήκος της διακεκομμένης γραμμής, δηλ. κατά μήκος του διαύλου [1 1̄ 0]. Εφόσον το προσροφημένο σωματίδιο πρέπει να περάσει πάνω από ένα ενεργειακό φράγμα για να μετακινηθεί στην γειτονική θέση, η διεργασία είναι ενεργοποιημένη και γενικά ακολουθεί συμπεριφορά τύπου Arrhenius

$$D(\theta, T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_{ACT}(\theta)}{RT}\right) \tag{1.56}$$

όπου $D(\theta, T)$ είναι ο συντελεστής διαχύσεως (cm^2s^{-1}), E_{ACT} είναι το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης (kJ mol^{-1}), T είναι η απόλυτη θερμοκρασία (K) και D_0 είναι ο προεκθετικός παράγοντας που ονομάζεται «διαχυτικότητα» ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

Η διαχυτικότητα συνδέεται με την μεταβολή της εντροπίας μεταξύ των θέσεων ισορροπίας και «ενεργοποιημένου συμπλόκου». Μια συνήθης προσέγγιση είναι ότι οι εντροπίες των δύο θέσεων είναι ίδιες. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η D_0 μπορεί να θεωρηθεί $\approx 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Ο συντελεστής διαχύσεως επιτρέπει τον υπολογισμό της μέσης απόστασης που διανύεται, $\langle x \rangle$, σε χρόνο t , θεωρώντας ότι η διάχυση γίνεται μέσω μιας διαδικασίας «τυχαίας πορείας», δηλ. μιας διαδικασίας στην οποία η πιθανότητα μεταπηδήσεως σε αντίθετες διευθύνσεις κατά μήκος του διαύλου είναι ίδια

$$\langle x \rangle = (Dt)^{1/2} \tag{1.57\alpha}$$

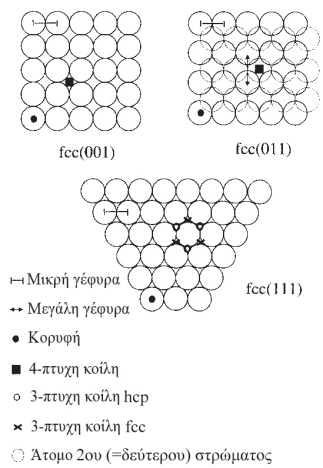
$$\text{και } D = \langle x \rangle^2 / t \tag{1.57\beta}$$

Επανερχόμενοι στο παράδειγμα της διαχύσεως σε επιφάνεια fcc (110), βλέπουμε ότι, αν και η θέση ισορροπίας είναι ίδια για διάχυση στην κάθετη διεύθυνση [001] (σε 90° προς την $[1 \bar{1} 0]$), το «ενεργοποιημένο σύμπλοκο» έχει ένα πρόσθετο άτομο συνδεδεμένο είτε στην βραχεία γέφυρα είτε στην θέση κορυφής. Οι προαναφερθείσες θέσεις θα έχουν διαφορετική ενέργεια από την θέση μακράς γέφυρας, γι' αυτό το ενεργειακό φράγμα και ο συντελεστής διαχύσεως θα είναι διαφορετικά στις δύο κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις και η διάχυση πρέπει να είναι ανισότροπη διεργασία. Οι συντελεστές διαχύσεως προσδιορίζονται με μέτρηση του ρυθμού διασποράς ενός προσροφημένου μορίου κατά μήκος της επιφάνειας για ένα διάστημα θερμοκρασιών.

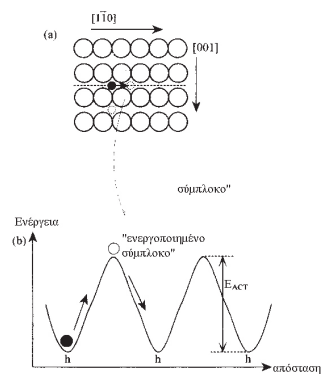
Λογαριθμούμε την Εξ. 1.56 και αντικαθιστούμε στην 1.57β, οπότε

$$\ln\left(\frac{\langle x \rangle^2}{t}\right) = \ln D_0 - \frac{E_{ACT}}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \tag{1.57\gamma}$$

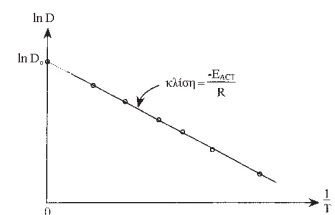
Επομένως, διάγραμμα του $\ln \frac{\langle x \rangle^2}{t}$ συναρτήσει $1/T$ πρέπει να δώσει ευθεία γραμμή, αν η διάχυση είναι τύπου Arrhenius, με κλίση $-E_{ACT}/R$, και τεταγμένη επί την αρχή $\ln D_0$, όπως φαίνεται στο Σχ. 1.28.



Σχ. 1.26 Οι διαθέσιμες θέσεις για προσρόφηση σε επιφάνεια fcc. Σημειώστε ότι σε επιφάνειες fcc διακρίνουμε δύο τύπων τρίπτυχες κοίλες.



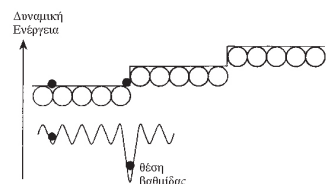
Σχ. 1.27 (α) Διάχυση ενός πρόσθετου ατόμου μεταξύ δύο διαδοχικών τετράπτυχων κοίλων θέσεων κατά μήκος της διεύθυνσεως [011]. (β) Το αντίστοιχο διάγραμμα δυναμικής ενέργειας για διάχυση σε αυτή τη διεύθυνση. h = τετράπτυχη κοίλη θέση



Σχ. 1.28 Προσδιορισμός των E_{ACT} και D_0 από μετρήσεις του συντελεστή διαχύσεως συναρτήσει θερμοκρασίας.

Πίνακας 1.5 Φράγμα ενεργοποίησης για διάχυση και αντίστοιχες τιμές συντελεστή διαχύσεως [2]

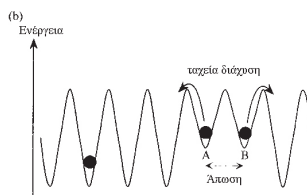
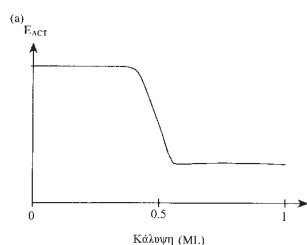
Σύστημα	EACT (kJ mol ⁻¹)	D ₀ (cm ² s ⁻¹)
O/W {110}	59	1×10 ⁻⁷
Xe/W {110}	5	7×10 ⁻⁸
H/Ni {100}	15	2×10 ⁻³
CO/Ni {100}	20	5×10 ⁻²
Ni/Ni {100}	159	300



Σχ. 1.29 Προσδιορισμός των E_{ACT} και D_0 από μετρήσεις του συντελεστή διαχύσεως συναρτήσει θερμοκρασίας.

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του Πίνακα 1.5, να υπολογίσετε την μέση απόσταση κατά την οποία κινείται ένα φυσιορροφημένο άτομο ξένου σε W(110) σε 100 K. Να συγκρίνετε με ένα άτομο οξυγόνου στην ίδια θερμοκρασία.

Το σύμβολο ML χρησιμοποιείται συχνά αντί της λέξεως 'μονοστοιβάδα'.



Σχ. 1.30 (α) Διακύμανση του E_{ACT} συναρτήσει κάλυψης. (β) Το αντίστοιχο διάγραμμα δυναμικής ενέργειας. Σημειώστε ότι σε καλύψεις μεγαλύτερες από 0.5 ML, καταλαμβάνονται οι θέσεις πλησιέστερων γειτόνων προκαλώντας μείωση του E_{ACT} λόγω των απωστικών πλευρικών αλληλεπιδράσεων.

Ο Πίνακας 1.5 δίνει ένα διάστημα ενεργειών ενεργοποίησης επιφανειακής διαχύσεως για διάφορους συνδυασμούς προσροφημένων-υποστρώματων.

Φυσιορροφημένα μόρια με μικρές θερμοότητες προσροφήσεως έχουν μικρές ενέργειες ενεργοποίησης διαχύσεως και, επομένως, είναι εξαιρετικά ευκίνητα σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, εκτελώντας χιλιάδες ατομικά άλματα ανά δευτερόλεπτο, ενώ πιο ισχυρά συνδεδεμένα χημιορροφημένα είδη, με υψηλότερα φράγματα ενεργοποίησης, παραμένουν ουσιαστικά αμετακίνητα σε παρόμοιες θερμοκρασίες. Έτσι, το αν επιτυγχάνεται θερμική ισορροπία σε ορισμένη θερμοκρασία εξαρτάται ισχυρά από τον συγκεκριμένο συνδυασμό προσροφωμένου/υποστρώματος. Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι η ενέργεια ενεργοποίησης διαχύσεως είναι κατά μέσο όρο μεγαλύτερη σε αδρές επιφάνειες απ' ό,τι σε ομαλότερες επιφάνειες πυκνής στοιβάξεως. Για παράδειγμα, για επιφάνειες fcc, η ταχύτητα διαχύσεως βάσει του συντελεστή διαχύσεως αυξάνει με τη σειρά:

$$\text{Κλιμακωτή} < (100) < (110) < (111)$$

Αυξανόμενος συντελεστής διαχύσεως

Αυξανόμενη επιφανειακή «αδρότητα»

Είναι σχετικά απλό να ερμηνεύσει κανείς την υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης πάνω από μια βαθμίδα. Το Σχ. 1.29 αναπαριστά την ενέργεια ενεργοποίησης σε μια διάσταση στην διεύθυνση της βαθμίδας. Η αυξημένη σύνταξη που προσφέρεται από την θέση στη βαθμίδα σημαίνει ότι γενικά ένα πρόσθετο άτομο είναι ισχυρότερα προσκολλημένο σε θέση βαθμίδας απ' ό,τι σε μια επίπεδη αναβαθμίδα, με αποτέλεσμα συχνά να σχηματίζονται προσροφημένες πρόσθετες στοιβάδες σε αυτές τις «θέσεις υψηλής επιφανειακής ενέργειας». Ένα πόρισμα αυτού είναι ότι η ενέργεια ενεργοποίησης για διάχυση από βαθμίδα σε αναβαθμίδα είναι εξαιρετικά υψηλότερη απ' ό,τι μεταξύ διαδοχικών θέσεων σε αναβαθμίδα, προκαλώντας μείωση της σταθεράς διαχύσεως και μειωμένη μεταφορά μάζας στην διεύθυνση κάθετη στην διεύθυνση της βαθμίδας. Προφανώς, όσο πιο πολλές βαθμίδες υπάρχουν ανά μονάδα μήκους, δηλ. όσο μεγαλύτερη η πυκνότητα βαθμίδων, τόσο πιο αργή είναι η διάχυση.

Στο όριο της μηδενικής κάλυψης, ο πειραματικός προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης διαχύσεως σε καλώς καθορισμένη κρυσταλλογραφική διεύθυνση δίνει πληροφορίες για την «υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας», δηλ. την ενεργειακή διαφορά μεταξύ προσροφημένων συνδεδεμένων σε διαφορετικές θέσεις στην διδιάστατη μοναδιαία κυψελίδα του υποστρώματος. Αυτό συμβαίνει διότι οι ενέργειες ενεργοποίησης διαχύσεως είναι ένα μέτρο της διαφοράς της ενέργειας συνδέσεως μεταξύ θέσεων προσροφήσεως.

Όμως, η κατάσταση περιπλέκεται σε πεπερασμένη κάλυψη, όταν η στατιστική πιθανότητα ένα μόριο να έχει άλλα προσροφημένα στην γειτονιά του καθίσταται υψηλή (για διατομικές αποστάσεις $\leq 10 \text{ \AA}$). Πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι η ενέργεια ενεργοποίησης για διάχυση μπορεί να εξαρτάται ισχυρά από την κάλυψη της επιφάνειας. Το Σχ. 1.30(α) δείχνει σχηματικά την ενέργεια ενεργοποίησης για διάχυση ατόμων οξυγόνου πάνω σε επιφάνεια βολφραμίου fcc (100) ως συνάρτηση της κάλυψης του οξυγόνου. Για καλύψεις μέχρι 0.5 ML, η ενέργεια ενεργοποίησης διαχύσεως παραμένει σχετικά σταθερή. Αυτό συμβαίνει διότι, όσο η κάλυψη του οξυγόνου είναι μικρότερη ή κοντά στο 0.5 ML, κανένα άτομο οξυγόνου δεν χρειάζεται να καταλάβει θέση άμεσου γείτονα. Οι ισχυρές αμοιβαίες απώσεις μεταξύ προσροφημένων A και B οδηγεί

στην αύξηση της δυναμικής ενέργειας των προσροφημένων σε σχέση με πρόσθετα άτομα που δεν καταλαμβάνουν θέσεις άμεσων γειτόνων. Επομένως προκύπτει η ραγδαία μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης για $\theta \geq 0.5 ML$. Δοθέντος ότι η επιφανειακή διάχυση είναι τόσο σημαντική σε πολλά πεδία της επιφανειακής δραστηριότητας, είναι αναγκαίο να εξετάσουμε τις διαφορές αλληλεπιδράσεις μεταξύ πρόσθετων ατόμων και τον ρόλο τους στην μεταβολή της ταχύτητας διαχύσεως. Θα εξετασθούν δύο πτυχές. Πρώτον, οι τύποι διαμοριακών δυνάμεων που αναπτύσσονται στα προσροφημένα μόρια και, δεύτερον, οι ολικές ελκτικές ή απωστικές αλληλεπιδράσεις που προκύπτουν.

1.13 Πλευρικές αλληλεπιδράσεις (δυνάμεις μεταξύ προσροφημένων μορίων)

Θα μελετήσουμε τεσσάρα είδη αλληλεπιδράσεων μεταξύ προσροφωμένων και προσροφητή

- άμεσες αλληλεπιδράσεις Coulomb
- δυνάμεις van der Waals
- αλληλεπιδράσεις ομοιοπολικών/μεταλλικών δεσμών
- έμμεσες δυνάμεις μέσω υποστρώματος

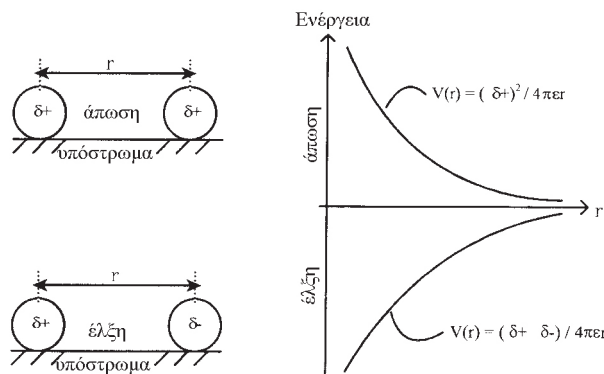
Άμεσες αλληλεπιδράσεις Coulomb

Αυτές συμβαίνουν για πρόσθετα άτομα τα οποία έχουν υποστεί μεταφορά φορτίου με το υπόστρωμα ή, εναλλακτικά, περιλαμβάνουν ισχυρά ηλεκτροθετικά ή ηλεκτραρνητικά άτομα μέσα σε προσροφημένο μόριο. Η προσρόφιση αλκαλίων είναι ένα καλό παράδειγμα όπου το προσροφώμενο σωματίδιο σχηματίζει ένα ισχυρό πολικό δεσμό με το υπόστρωμα σε χαμηλές καλύψεις. Όπως φαίνεται στο Σχ. 1.31, συμβαίνει μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στο υπόστρωμα, αφήνοντας το αλκάλιο με ένα κλασματικό θετικό φορτίο. Η απωστική δύναμη μπορεί να εκτιμηθεί από τον νόμο του Coulomb

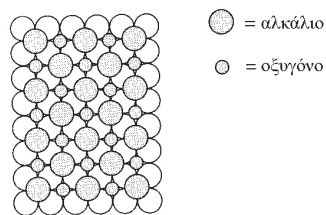
$$F = \frac{|\delta^+|^2}{4\pi\epsilon r^2} \tag{1.58}$$

Επομένως, η δυναμική ενέργεια δίνεται από

$$E = - \int_{r=\infty}^r F dr = \frac{-1(\delta^+)^2}{4\pi\epsilon} \int_{r=\infty}^r \frac{1}{r^2} dr = \frac{|\delta^+|^2}{4\pi\epsilon r} \tag{1.59}$$



Σχ. 1.31 Διακυμάνσεις ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων συναρτήσεως αποστάσεως μεταξύ προσροφωμένων που σχηματίζουν έντονα πολικούς δεσμούς με την επιφάνεια.



Σχ. 1.32 Ταυτόχρονη προσρόφηση ηλεκτροθετικών και ηλεκτραρνητικών προσροφωμένων για την δημιουργία μικτής φάσεως. Αυτή η φάση είναι το επιφανειακό ανάλογο ενός διδιάστατου άλατος.

Συνεπώς, σύμφωνα με την απλή ηλεκτροστατική, η ενέργεια αλληλεπιδράσεως θα είναι ανάλογη του $1/r$. Επίσης, δοθέντος ότι η ενέργεια είναι θετική, η φύση της αλληλεπιδράσεως είναι απωστική. Είναι δύσκολο να υπολογίσουμε την ακριβή ενέργεια αλληλεπιδράσεως για πολλούς λόγους. Πρώτον, τα ηλεκτρόνια του υποστρώματος τείνουν να ανταποκρίνονται με το να «προσπίζονται» (μειώνουν) το ηλεκτροστατικό πεδίο που σχηματίζουν τα προσροφημένα μόρια. Επιπλέον, ο ακριβής βαθμός πολώσεως του δεσμού επιφάνειας-προσροφωμένου, δηλ. το μέγεθος του φορτίου που παραμένει στο πρόσθετο άτομο, είναι δύσκολο να προσδιορισθεί. Παρόλα αυτά, ισχύει το γενικό επιχείρημα ότι οι απωστικές αλληλεπιδράσεις θα τείνουν προς μια κατάσταση όπου τα προσροφώμενα μεγιστοποιούν την μέση απόστασή τους σχηματίζοντας μία διεσπαρμένη διδιάστατη φάση προκειμένου να μειώσουν την ενέργεια αλληλεπιδράσεως (r μεγάλο στην Εξ. 1.59).

Σε ορισμένες περιπτώσεις, οι αλληλεπιδράσεις Coulomb μπορεί να είναι ελκτικές, προκαλώντας σχηματισμό διδιάστατων δομών πυκνής στοιβάξεως. Αυτό συμβαίνει όταν δύο ή περισσότερα προσροφώμενα συναποτίθενται και τα επιμέρους συναποτιθέμενα έχουν αντίθετη διεύθυνση στην μεταφορά φορτίου με το υπόστρωμα. Το Σχ. 1.32 δίνει ένα παράδειγμα συναποθέσεως ενός ισχυρά ηλεκτροθετικού στοιχείου (κάλιο) με ένα ισχυρά ηλεκτραρνητικό στοιχείο (οξυγόνο). Τέτοια συστήματα τείνουν να σχηματίζουν έντονα αναμεμιγμένες δομές στις οποίες οι ιοντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ προσροφημένων αντίθετων φορτίων μεγιστοποιούνται. Σε αυτή την περίπτωση, τα ηλεκτροθετικά άτομα καλίου περιβάλλονται από τέσσερα ηλεκτραρνητικά άτομα οξυγόνου σε ένα επιφανειακό ανάλογο ενός διδιάστατου ιοντικού άλατος.

Άμεσοι ομοιοπολικοί/μεταλλικοί δεσμοί

Αυτοί σχηματίζονται μεταξύ δύο προσροφημένων αρκεί να έχουν και τα δύο ένα μερικώς συμπληρωμένο τροχιακό σθένους. Αυτός ο τύπος δεσμού επικρατεί για προσροφώμενα που εμφανίζουν παρόμοια ηλεκτραρνητικότητα με το υπόστρωμα, έτσι ώστε οι δεσμοί με το υπόστρωμα να μην είναι πολωμένοι και, επίσης, για προσροφώμενα που παραμένουν «ακόρεστα» ακόμη κι όταν προσροφηθούν στην επιφάνεια. Κλασικό παράδειγμα τέτοιας συμπεριφοράς είναι η προσρόφηση πρόσθετου ατόμου μετάλλου μεταπτώσεως πάνω σε μεταλλική επιφάνεια. Αναπτύσσονται ισχυρές πλάγιες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πρόσθετων ατόμων ως αποτέλεσμα της ενδεχόμενης ελαχιστοποίησης της ενέργειας κατά τον σχηματισμό δεσμών μετάλλου-μετάλλου μέσα στο στρώμα των προσροφημένων. Τα μέταλλα αποκτούν δομές υψηλής συντάξεως και στην μάζα και σε επιφάνειες όπου σχηματίζονται πολλοί δεσμοί μεταξύ άμεσων γειτόνων, δημιουργώντας ένα «γιγαντιαίο» μεταλλικό δίκτυο. Για ένα μεταλλικό στρώμα, αυτό σχηματίζει διδιάστατη δομή ζωνών προσροφωμένων με σημαντικό απεντοπισμό των ηλεκτρονίων σθένους των προσροφωμένων.

Δυνάμεις van der Waals

Αυτές είναι γενικά ελκτικής προελεύσεως. Τέτοιες αλληλεπιδράσεις συμβαίνουν στα λεγόμενα αυτοοργανούμενα ή αυτοσχηματιζόμενα μονομοριακά στρώματα. Οι δυνάμεις van der Waals προέρχονται από στιγμιαίες διαταράξεις σε ηλεκτρονιακά νέφη ατόμων και μορίων, οι οποίες επάγουν προσωρινή διπολική ροπή μέσα στο γειτονικό μόριο. Μόρια με μεγάλο μοριακό βάρος (με μεγάλο αριθμό χαλαρά συνδεδεμένων ηλεκτρονίων σθένους) εμφανίζουν μεγάλες έλξεις van der Waals. Γενικά, αυτές οι αλληλεπιδράσεις είναι αισθητά ασθενέστερες από τις προηγούμενες δύο περιπτώσεις και, επομένως, είναι οι κυριάρχες μόνο σε επιστρώματα μεγάλων μη πολικών μορίων.

Έμμεσες αλληλεπιδράσεις

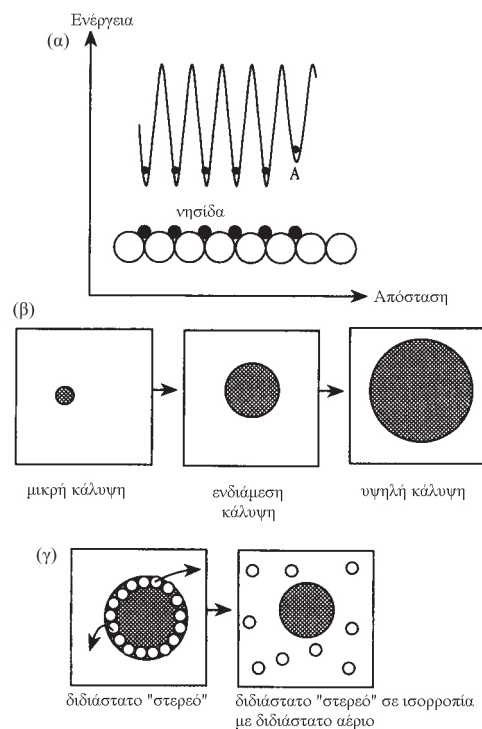
Αυτές είναι δυνατές όταν η αλληλεπίδραση εκδηλώνεται μέσω των ηλεκτρονίων του υποστρώματος. Όμως, είναι περίπλοκες και πέραν του αντικειμένου ενός εισαγωγικού κειμένου.

1.14 Επίδραση πλευρικών αλληλεπιδράσεων στην κατανομή των προσροφωμένων

Συνολικές ελκτικές πλευρικές αλληλεπιδράσεις

Ελκτικές πλευρικές αλληλεπιδράσεις οδηγούν σε κατανομή προσροφημένων ειδών σε μορφή «διδιάστατων νησίδων» που εμφανίζουν «τοπική» κάλυψη αισθητά υψηλότερη από την μέση κάλυψη όλης της επιφάνειας. Το Σχ. 1.33(α) δείχνει μια απλοποιημένη μονοδιάστατη καμπύλη ενέργειας στην οποία έξι προσροφημένα άτομα διατάσσονται σε μια μικρή «νησίδα». Το άτομο Α έχει υψηλότερη δυναμική ενέργεια συγκρινόμενο με τα άτομα της νησίδας. Αυτό προκύπτει διότι η μείωση της δυναμικής ενέργειας που συνοδεύει τον σχηματισμό νησίδων οφειλόμενη σε ελκτικές αλληλεπιδράσεις δεν είναι διαθέσιμη σε ένα απομονωμένο πρόσθετο άτομο (π.χ. μέσω άμεσου μεταλλικού ή ομοιοπολικού δεσμού).

Όταν ένα πρόσθετο άτομο Α ενώνεται στη νησίδα, η δυναμική του ενέργεια μειώνεται. Όμως, επειδή δεν έχει άμεσο γείτονα, η ενέργειά του εξακολουθεί να είναι υψηλότερη από των ατόμων στο εσωτερικό της νησίδας που έχουν δύο άμεσους γείτονες. Η σταθερότητά του θα μεγιστοποιηθεί μόνο όταν ένα επιπλέον



Σχ. 1.33 (α) Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας για άτομα που εμφανίζουν πλευρικές ελκτικές αλληλεπιδράσεις και σχηματίζουν διδιάστατη νησίδα. Σημειώστε ότι τα ακραία άτομα διαθέτουν υψηλότερη δυναμική ενέργεια από τα εσωτερικά άτομα των νησίδων. (β) Σε 0 K, το μέγεθος της νησίδας αυξάνεται με την κάλυψη (ωρίμανση Ostwald). (γ) Σε πεπερασμένες θερμοκρασίες, τα ακραία άτομα μπορούν να αποσπασθούν από την νησίδα και να σχηματίσουν διδιάστατο αέριο σε ισορροπία με το διδιάστατο στερεό (η νησίδα μικραίνει).

άτομο προσκολληθεί στη νησίδα και καταλάβει κενή θέση άμεσου γείτονα, δηλ. όταν παύσει να είναι άτομο «άκρης». Έτσι, για συστήματα με συνολικά ελκτική αλληλεπίδραση σε μια διδιάστατη, τέλεια, χωρίς ατέλειες επιφάνεια σε θερμική ισορροπία σε 0 K, η χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση είναι να συμπυκνωθούν τα προσροφημένα μόρια σε μια, κυκλική διδιάστατη νησίδα. Με αυτό τον τρόπο ελαχιστοποιείται ο αριθμός των προσροφημένων υψηλής ενέργειας στις άκρες της νησίδας. Ο σχηματισμός μεγάλων νησίδων από μικρές ονομάζεται «ωρίμανση Ostwald». Καθώς αυξάνεται η επιφανειακή κάλυψη, η νησίδα θα μεγαλώσει απλώς σε διάμετρο, όπως φαίνεται στο Σχ. 1.33(β).

Ακόμη κι αν μπορούσε κανείς να δημιουργήσει τέτοια διδιάστατη τέλεια επιφάνεια, μόνο σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (όπου η εντροπία παίζει μικρό ρόλο) θα παρατηρείτο η κατανομή του Σχ. 1.33. Πρέπει να ελαχιστοποιηθεί η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (G) του επιφανειακού συστήματος για να προκύψει η διαμόρφωση ισορροπίας

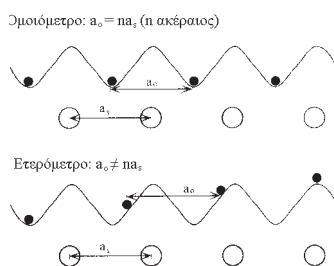
$$G = H - TS \quad (1.60)$$

Ενώ ο όρος της ενθαλπίας (H) ελαχιστοποιείται με διεύθετη σε μια κυκλική νησίδα, μια τέτοια κατανομή έχει χαμηλή εντροπία (S) διότι είναι η πιο τακτοποιημένη επιφανειακή φάση. Έτσι, ενώ στο απόλυτο μηδέν, η ελαχιστοποίηση του όρου της ενθαλπίας είναι το μόνο κριτήριο που λαμβάνεται υπόψη, σε πεπερασμένες θερμοκρασίες ο όρος $T\Delta S$ ευνοεί διασπάσεις της νησίδας, δοθέντος ότι $\Delta S = S_{\text{τυχαία}} - S_{\text{νησίδα}}$ είναι θετικό. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, θα υπάρξει μια κινητήρια δύναμη να αποσπάσει τα πρόσθετα άτομα από την νησίδα και να σχηματίσουν ένα «διδιάστατο αέριο», όπως φαίνεται στο Σχ. 1.33(γ). Αυτό είναι παράδειγμα επιφανειακής αλλαγής φάσεως δύο διαστάσεων.

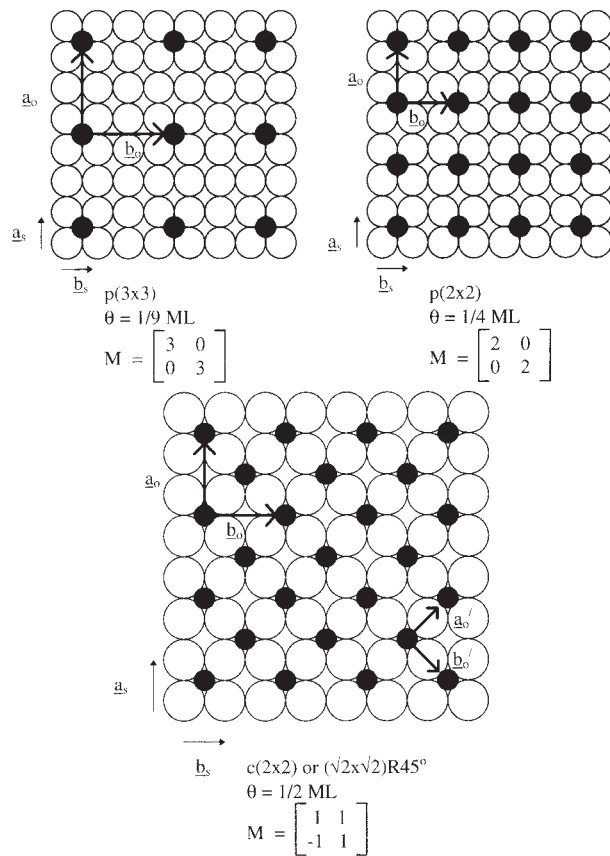
Οι πραγματικές επιφάνειες απέχουν πολύ από το να είναι ιδανικές και περιέχουν πολλές βαθμίδες ατόμων και πληθώρα άλλων ατελειών. Επομένως, αντί για μια μεγάλη, διδιάστατη νησίδα, τα προσροφώμενα γενικά αποτελούνται από ομάδες νησίδων με διαμέτρους από 20 μέχρι εκατοντάδες ångström, που χωρίζονται από περιοχές με καθαρή επιφάνεια. Καθώς αυξάνεται η κάλυψη της επιφάνειας, η πυκνότητα των νησίδων αυξάνεται, μέχρι να καλυφθεί όλη η επιφάνεια με πυκνά στοιβαγμένες νησίδες με όρια μεταξύ τους.

Η διάταξη των προσροφημένων ατόμων και μορίων μέσα σε μια νησίδα σε σχέση με το υποκείμενο υποστρώμα (το υπερπλέγμα) μπορεί να χαρακτηριστεί ως: (i) ομοιόμετρα (commensurate) ή (ii) ετερόμετρα (incommensurate).

Ένα **ομοιόμετρο** επίστρωμα σχηματίζεται όταν οι δυνάμεις μεταξύ υποστρώματος και προσροφημένων επικρατούν έναντι όποιων πλευρικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ προσροφωμένων. Κάθε προσροφώμενο υιοθετεί μια απόσταση από τα άλλα η οποία είναι είτε ίδια με την απόσταση των ατόμων του υποστρώματος είτε ένα απλό πολλαπλάσιο του διαστήματος του υποστρώματος. Στην περίπτωση του **ετερόμετρου** επιστρώματος, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ προσροφωμένων είναι παρόμοιοι μεγέθους με αυτές μεταξύ προσροφωμένων και υποστρώματος και το διάστημα που υιοθετείται είναι ένας συμβιβασμός μεταξύ μεγιστοποίησης των αλληλεπιδράσεων προσροφωμένων-υποστρώματος και προσροφωμένων-προσροφωμένων. Αυτό οδηγεί σε ένα διάστημα μεταξύ προσροφωμένων το οποίο μπορεί να μην είναι απλό πολλαπλάσιο του διαστήματος του πλέγματος του υποστρώματος και θα συμπληρωθούν διαφορετικές θέσεις προσροφήσεως πολύ μεγάλης ποικιλίας. Αυτό φαίνεται στο Σχ. 1.34.



Σχ. 1.34 Ομοιόμετρα και ετερόμετρα επιφανειακές φάσεις. Άδριοι κύκλοι αντιστοιχούν σε άτομα του υποστρώματος. Πλήρεις κύκλοι αντιστοιχούν σε προσροφημένα μόρια. a_s = απόσταση μεταξύ ατόμων της επιφάνειας του υποστρώματος. a_a = απόσταση μεταξύ ατόμων στο επίστρωμα



Σχ. 1.35 Μεταβολές της επιφανειακής γεωμετρίας συναρτήσει της καλύψεως για πρόσθετο άτομο που εμφανίζει απωστικές πλευρικές αλληλεπιδράσεις.

Απωστικές πλευρικές αλληλεπιδράσεις πρόσθετων ατόμων

Προσροφόμενα που συνολικά δίνουν απωστικές πλευρικές αλληλεπιδράσεις τείνουν να σχηματίζουν διεσπαρμένες φάσεις, για δεδομένη επιφανειακή κάλυψη, η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος μπορεί να ελαχιστοποιηθεί μεγιστοποιώντας την μέση απόσταση μεταξύ προσροφωμένων (σύγκρινε προσρόφηση αλκαλίων, παρ. 1.13). Τέτοια συστήματα συχνά σχηματίζουν οργανωμένες «υπερδομές» οι οποίες, τουλάχιστον για μικρές ή ενδιάμεσες καλύψεις, είναι συνήθως ομοιόμετρες με το υποκείμενο πλέγμα. Όμως, καθώς αυξάνονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ προσροφωμένων (υψηλές καλύψεις), μπορεί να σχηματισθούν ετερόμετρες καλύψεις.

Το Σχ. 1.35 δείχνει προσρόφηση σε ένα τετράγωνο υπόστρωμα ενός προσροφωμένου με απωστικές αλληλεπιδράσεις. Ο σχηματισμός ενός πλήθους ομοιόμετρων δομών είναι εμφανής στις οποίες η μέση απόσταση μεταξύ γειτονικών πρόσθετων ατόμων μειώνεται με την αύξηση της επιφανειακής καλύψεως ($1/9 \text{ ML} \rightarrow 1/2 \text{ ML}$). Επιπλέον, δίνεται ο **συμβολισμός πινάκων** που περιγράφει το επίστρωμα.

1.15 Ονοματολογία υπερκείμενων δομών

Υπάρχουν δύο τρόποι να ονομαστούν οι δομές επιστρωμάτων. Ο πρώτος από αυτούς, ο **συμβολισμός του Wood** προσφέρεται ιδιαίτερα για συγχρονισμένες

δομές και συνδέει το **πλέγμα** (ή **δίκτυο**) του επιστρώματος με αυτό του υποστρώματος. Για παράδειγμα, αν λάβουμε την φάση που αντιστοιχεί σε $\theta = 1/2$ στο Σχ. 1.35, όπου φαίνεται ένα απλό επίστρωμα σε ένα τετράγωνο υπόστρωμα, φαίνεται ότι η μοναδιαία κυψελίδα που περιγράφει το επίστρωμα είναι στο κέντρο με μοναδιαία διανύσματα (\mathbf{a}_0 και \mathbf{b}_0) παράλληλα στα \mathbf{a}_s και \mathbf{b}_s αντίστοιχα, τα διανύσματα που ορίζουν την στοιχειώδη μοναδιαία κυψελίδα του υποστρώματος.

Επιπλέον

$$|\mathbf{a}_0| = 2|\mathbf{a}_s| \quad \text{και} \quad |\mathbf{b}_0| = 2|\mathbf{b}_s|$$

$|x|$ = μέτρο του διανύσματος x

Δηλ. το \mathbf{a}_0 είναι διπλάσιο από το \mathbf{a}_s και το \mathbf{b}_0 είναι διπλάσιο από το \mathbf{b}_s . Επομένως, η μοναδιαία κυψελίδα του επιστρώματος δηλώνεται ως επίστρωμα (2×2) (δύο επί δύο). Όμως, λόγω του ότι το πλέγμα του επιστρώματος περιέχει ένα άτομο στο κέντρο, η πλήρης περιγραφή θα ήταν « $c(2 \times 2)$ » (κεντραρισμένο δύο επί δύο). Θα μπορούσαμε εξίσου καλά να ορίσουμε την μοναδιαία κυψελίδα του επιστρώματος συναρτήσει μιας στοιχειώδους κυψελίδας (διανύσματα \mathbf{a}'_0 και \mathbf{b}'_0). Παρατηρήστε ότι τα \mathbf{a}'_0 και \mathbf{b}'_0 έχουν περιστραφεί κατά 45° σε σχέση το υπόστρωμα. Επίσης, $|\mathbf{a}'_0| = \sqrt{2}|\mathbf{a}_s|$ και $|\mathbf{b}'_0| = \sqrt{2}|\mathbf{b}_s|$. Επομένως, ένα εναλλακτικό όνομα για αυτό το επίστρωμα θα ήταν μια δομή $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ (ρίζα 2 επί ρίζα 2 στραμμένο 45°). Περιληπτικά, ο συμβολισμός του Wood μπορεί να περιγραφεί πλήρως ως

$$M(hkl) \left(\frac{|\mathbf{a}_0|}{|\mathbf{a}_s|} \times \frac{|\mathbf{b}_0|}{|\mathbf{b}_s|} \right) - R\alpha^\circ - A$$

όπου M = χημικό σύμβολο υποστρώματος, (hkl) = δείκτες Miller του επιπέδου της επιφάνειας, $|\mathbf{a}_s|$ και $|\mathbf{b}_s|$ = τα μεγέθη των διανυσμάτων του υποστρώματος, $|\mathbf{a}_0|$ και $|\mathbf{b}_0|$ = τα μεγέθη των διανυσμάτων του επιστρώματος, α = η γωνία μεταξύ των πλεγμάτων του υποστρώματος και του επιστρώματος (που παραλείπεται αν $\alpha = 0^\circ$) και A = το χημικό σύμβολο του επιφανειακού σωματιδίου (που παραλείπεται αν $A = M$, καθαρή επιφάνεια).

Επομένως, η δομή υψηλής καλύψεως που φαίνεται στο Σχ. 1.35 μπορεί εξίσου καλά να αναφερθεί ως $c(2 \times 2)$ ή $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ [αυστηρά $p(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ με p για την στοιχειώδη – αλλά η απουσία του p συνήθως υποδηλώνει μια στοιχειώδη κυψελίδα] στον συμβολισμό του Wood. Είναι απλώς ζήτημα αν επιλέξει κανείς ή όχι μια στοιχειώδη μοναδιαία κυψελίδα για να περιγράψει το πλέγμα του επιστρώματος. Η δομή $c(2 \times 2)$ του Σχ. 1.35 είναι φάση που παρατηρείται συχνά για προσροφόμενα σε τετραγωνικά πλέγματα και φαίνεται, π.χ. όταν θείο προσροφάται σε Pt(100) μέχρι καλύψεις 0.5 ML. Στον συμβολισμό του Wood, η φάση του θείου περιγράφεται ως $\text{Pt}(100)(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ - S - (0.5 \text{ ML})$.

Ένας πιο γενικός συμβολισμός, γνωστός ως συμβολισμός πινάκων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει δομές επιστρώσεως οι οποίες είναι ταυτόχρονα ομοιόμετρες και ετερόμετρες. Το πρώτο βήμα είναι να ορίσουμε τα διανύσματα (\mathbf{a}_0 και \mathbf{b}_0) του στοιχειώδους πλέγματος του επιστρώματος συναρτήσει ενός γραμμικού συνδυασμού των διανυσμάτων (\mathbf{a}_s και \mathbf{b}_s) της **στοιχειώδους** μοναδιαίας κυψελίδας. Για παράδειγμα, αν εξετάσουμε την φάση $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ του Σχ. 1.35, έχουμε πάλι

$$\mathbf{a}'_0 = \mathbf{1a}_s + \mathbf{1b}_s \quad (1.61)$$

και
$$\mathbf{b}'_0 = -\mathbf{1a}_s + \mathbf{1b}_s \quad (1.62)$$

Σε **συμβολισμό πινάκων**, οι Εξ. 1.61 και 1.62 μπορούν να ξαναγραφούν ως

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_0 \\ \mathbf{b}_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_s \\ \mathbf{b}_s \end{pmatrix} \quad (1.63)$$

Σημειώστε ότι ο πίνακας $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$ ορίζει το πλέγμα του επιστρώματος συναρτήσει του υποστρώματος.

Για την γενική περίπτωση

$$\mathbf{a}_0 = G_{11}\mathbf{a}_s + G_{12}\mathbf{b}_s$$

και
$$\mathbf{b}_0 = G_{21}\mathbf{a}_s + G_{22}\mathbf{b}_s \quad (1.64)$$

Έτσι
$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_0 \\ \mathbf{b}_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_s \\ \mathbf{b}_s \end{pmatrix} \quad (1.65)$$

και ο πίνακας $G = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix}$ ορίζει την δομή του προσροφημένου επιστρώματος όπου G_{11} , G_{12} , G_{21} και G_{22} είναι σταθερές και οι δείκτες αναφέρονται στην θέση κάθε σταθεράς στον πίνακα. Για παράδειγμα, 11 σημαίνει γραμμή 1, στήλη 1, 12 = γραμμή 1, στήλη 2, 21 = γραμμή 2, στήλη 1 και 22 = γραμμή 2, στήλη 2. Αυτές οι έννοιες θα αναπτυχθούν περαιτέρω στην παρ. 2.3 όταν θα εξετάσουμε την σκέδαση ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας.

2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ

Ενώ οι κλασικές θερμοδυναμικές μέθοδοι, όπως αναφέρθηκε στο Κεφ. 1, μπορούν να παράσχουν χρήσιμες πληροφορίες για την επιφάνεια, τα δεδομένα αυτά αφορούν κυρίως «μέσες» ιδιότητες του συστήματος και όχι εξειδικευμένες σε άτομα ή μόρια. Μια πραγματικά μικροσκοπική κατανόηση των επιφανειακών φαινομένων απαιτεί την μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων πειραματικά σε μοριακό επίπεδο. Σε αυτό το κεφάλαιο θα περιγράψουμε μια σειρά από φασματοσκοπίες ευαίσθητες στις επιφάνειες, οι οποίες είναι σε θέση να προσφέρουν λεπτομερείς πληροφορίες για την γεωμετρική δομή, την χημική σύσταση και τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες μιας επιφάνειας στερεού. Η διερεύνηση μιας επιφάνειας φασματοσκοπικά απαιτεί ένα έναυσμα που να προκαλέσει μια απόκριση. Οι διάφοροι συνδυασμοί εναύσματος και αποκρίσεως που χρησιμοποιούνται στις μελέτες της επιστήμης επιφανειών συνοψίζονται στο Σχ. 2.1 (διάγραμμα Propst). Κατ' αρχήν, οποιοσδήποτε συνδυασμός μπορεί να αποτελέσει την βάση για μια φασματοσκοπία, π.χ. **φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία** (βλ. Παρ. 2.1) αντιστοιχεί σε ακτινοβολία με φωτόνια (έναυσμα) που οδηγεί σε εκπομπή ηλεκτρονίων (απόκριση).

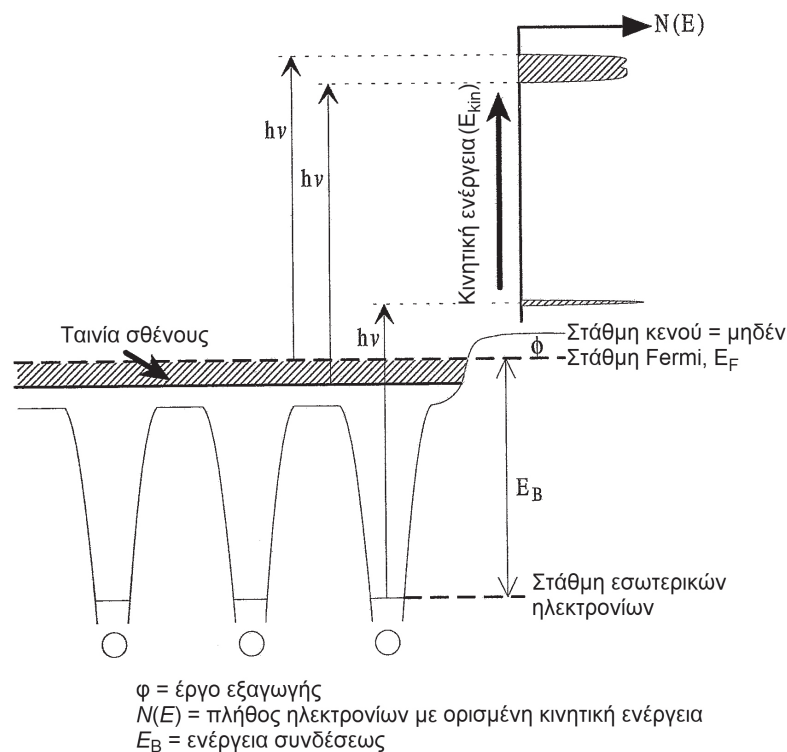
Για να χαρακτηριστεί πλήρως μια επιφάνεια θα θέλαμε να απαντήσουμε σε μια σειρά από ερωτήσεις.



Σχ. 2.1 Διάγραμμα Propst

- (i) Τι τύπου άτομα βρίσκονται στην επιφάνεια και σε ποια συγκέντρωση;
- (ii) Πού ακριβώς βρίσκονται τα άτομα ή μόρια στην επιφάνεια και τι μήκη και γωνίες δεσμών εμφανίζουν τα μόρια;
- (iii) Πόσο ισχυρή είναι η σύνδεση των προσροφημένων ατόμων στην επιφάνεια και πώς επηρεάζει η φύση των επιφανειακών δεσμών την δραστικότητα της επιφάνειας;

Καμιά φασματοσκοπία δεν μπορεί μόνη της να απαντήσει όλα αυτά τα ερωτήματα και η σύγχρονη επιφανειακή ανάλυση βασίζεται όλο και περισσότερο σε προσέγγιση πολλαπλών τεχνικών όπου πλήθος επιφανειακά ευαίσθητων αναλύσεων χρησιμοποιούνται σε συνδυασμούς για να συγκεντρώσουν συμπληρωματικές πληροφορίες. Σε κείμενο αυτού του μεγέθους είναι αδύνατο να εξετάσουμε όλες τις διαθέσιμες φασματοσκοπίες επιφανειών. Όμως, υπάρχει ένας μικρός πυρήνας τεχνικών που θεωρούνται οι ατμομηχανές του πεδίου. Αν και επιλεκτικός, ο περιορισμός σε ένα μικρό αριθμό πειραματικών επιφανειακών αναλύσεων προσφέρει μια βασική εξέταση των φυσικοχημικών αρχών που τις διέπει και τον τύπο της πληροφορίας που παρέχουν. Αυτό το κεφάλαιο ξεκινά με δύο σημαντικές τεχνικές (φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X και ηλεκτρονική φασματοσκοπία Auger) που χρησιμοποιούνται για να συγκεντρωθούν πληροφορίες για την χημική σύσταση των επιφανειών και ακολουθεί εξέταση μεθόδων κατάλληλων για την διερεύνηση της δομής των επιφανειών όπου περιλαμβάνονται και προσεγγίσεις βασισμένες στην σκέδαση (περίθλαση ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας) και πιο άμεσες αναλύσεις που βασίζονται στο φαινόμενο σήραγγος για ηλεκτρόνια (μικροσκοπίες σαρώσεως). Τέλος, θα εξετασθούν φασματοσκοπίες που διερευνούν τον σχηματισμό χημικών δεσμών στην επιφάνεια και την δραστικότητα, όπως φωτοεκπομπή υπεριώδους, δονητικές φασματοσκοπίες (ανάκλαση-απορρόφηση υπέρυθρου και υψηλής αναλύσεως απώλεια ενέργειας ηλεκτρονίων), ισχύς δεσμών επιφάνειας (θερμική εκρόφηση) και ταχύτητες αντιδράσεων στην επιφάνεια (φασματοσκοπίες με μοριακές δέσμες).



Σχ. 2.2 Οι ενέργειες ενός πειράματος φωτοεκπομπής ακτίνων X.

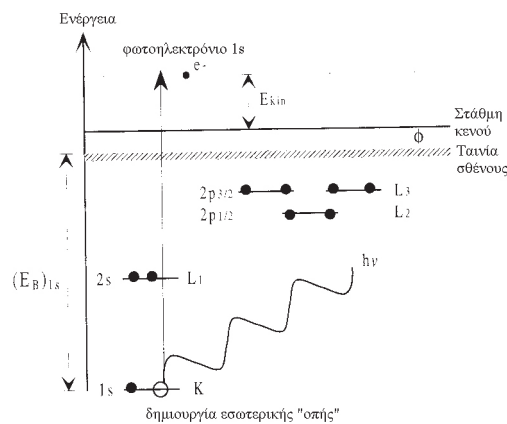
2.1 Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

Η XPS είναι μια από τις πιο ευέλικτες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την χημική ανάλυση επιφανειών. Η βάση της τεχνικής έγκειται στην ερμηνεία του Einstein για το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, όπου φωτόνια μπορούν να προκαλέσουν εκπομπή ηλεκτρονίων από ένα στερεό αρκεί η ενέργεια του φωτονίου ($h\nu$) να είναι μεγαλύτερη από το έργο εξαγωγής (το έργο εξαγωγής ενός στερεού ορίζεται ως η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να απομακρυνθεί ένα ηλεκτρόνιο από την κατάσταση υψηλότερης ενέργειας του στερεού στην «στάθμη του κενού» και συνήθως συμβολίζεται με ϕ , βλ. παρ. 2.5). Στάθμη του κενού είναι η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σε ηρεμία (μηδενική κινητική ενέργεια) στο κενό μακριά από γειτονικά σωματίδια έτσι ώστε να μην αλληλεπιδρά με αυτά (μηδενική δυναμική ενέργεια). Η στάθμη του κενού μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως «ενέργεια μηδενός».

Στην XPS, μια μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X προσπίπτει σε μια επιφάνεια στερεού, προκαλώντας φωτοεκπομπή από στάθμες εσωτερικών ηλεκτρονίων και σθένους των ατόμων της επιφάνειας προς το κενό. Ως εσωτερικές στάθμες ορίζονται οι εσωτερικές κβαντικές στοιβάδες, που δεν μετέχουν στους χημικούς δεσμούς, ενώ οι στάθμες σθένους αποτελούνται από ηλεκτρόνια σε λιγότερο ισχυρά συνδεδεμένες, μερικώς συμπληρωμένες εξωτερικές κβαντικές στοιβάδες. Το Σχ. 2.2 δείχνει διαγραμματικά τις ενέργειες του πειράματος φωτοεκπομπής. Το κλειδί για την χημική ταυτοποίηση είναι ότι τα εσωτερικά ηλεκτρόνια βαθιά μέσα στα άτομα είναι εν πολλοίς ανεπηρέαστα από το περιβάλλον τους όταν βρίσκονται στην στερεή φάση και διατηρούν ενέργειες συνδέσεως E_B που αποτελούν υπογραφή για τον τύπου του ατόμου, δηλ. τον αριθμό των πρωτονίων στον πυρήνα. Τα εξωτερικά ηλεκτρόνια, τα οποία μετέχουν στους χημικούς δεσμούς του στερεού, διευρύνονται σε μια «ζώνη σθένους». Η εκπομπή από την ζώνη σθένους παρατηρείται πιο αποτελεσματικά με φασματοσκοπία φωτοεκπομπής υπεριώδους, που περιγράφεται αργότερα στην παρ. 2.6. Εφαρμόζοντας την αρχή διατήρησης της ενέργειας (η φωτοηλεκτρική εξίσωση του Einstein), μπορεί κανείς να εκτιμήσει την κινητική ενέργεια των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων (E_{KIN}):

$$E_{KIN} = h\nu - E_B + \phi \tag{2.1}$$

= Ενέργεια φωτονίου - Ενέργεια συνδέσεως ηλεκτρονίου στο στερεό



Σχ. 2.3 Διέγερση με ακτίνες X στάθμης 1s εσωτερικών ηλεκτρονίων.

Οι ηλεκτρονικές στάθμες μπορούν να συμβολισθούν είτε με συμβολισμό ακτίνων X είτε με φασματοσκοπικό, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.1.

Αν υποθέσουμε ότι η ενέργεια και η χωρική κατανομή των ηλεκτρονίων μετά την φωτοδιέγερση παραμένει ίδια ακριβώς με της αρχικής καταστάσεως, μπορούμε απλώς να εξισώσουμε την ενέργεια συνδέσεως E_B με το αντίθετο της τροχιακής ενέργειας του εκπεμπόμενου ηλεκτρονίου: $E_B = -\epsilon$ (ϵ = τροχιακή ενέργεια) (2.1α)

Αυτή η προσέγγιση ονομάζεται **θεώρημα Koopmans**. Όμως στην πραγματικότητα, τα εναπομένοντα ηλεκτρόνια χαλαρώνουν σε διαφορετική ενεργειακή κατάσταση μετά την φωτοεκπομπή και η εσωτερική οπή θα επηρεάσει την τελική κατάσταση των φωτοεκπεμπόμενων ηλεκτρονίων οπότε το θεώρημα Koopmans σπανίως εφαρμόζεται. Όμως η μετατόπιση της «τελικής καταστάσεως» δεν είναι μεγαλύτερη από μερικά eV οπότε είναι εφικτή η ταυτοποίηση των τροχιακών.

Πίνακας 2.1 Ενέργειες συνδέσεως των στοιχείων με ατομικό αριθμό 1-38 σε ηλεκτρονιοβόλτ [1]

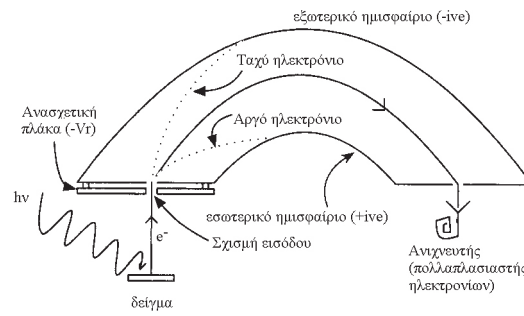
		$1s_{\frac{1}{2}}$	$2s_{\frac{1}{2}}$	$2p_{\frac{1}{2}}$	$2p_{\frac{3}{2}}$	$3s_{\frac{1}{2}}$	$3p_{\frac{1}{2}}$	$3p_{\frac{3}{2}}$	$3d_{\frac{3}{2}}$	$3d_{\frac{5}{2}}$	$4s_{\frac{1}{2}}$	$4p_{\frac{1}{2}}$	$4p_{\frac{3}{2}}$
	K	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V	N_I	N_{II}	N_{III}	
1	H	14											
2	He	25											
3	Li	55											
4	Be	111	+										
5	B	188	+		5*								
6	C	284	+		7*								
7	N	399	+		9*								
8	O	532	24		7*								
9	F	686	31		9*								
10	Ne	867	45		18*								
11	Na	1072	63		31*	1							
12	Mg	1305	89		52*	2							
13	Al	1560	118	74	73	1							
14	Si	1839	149	100	99	8	3						
15	P	2149	189	136	135	16	10						
16	S	2472	229	165	164	16	8						
17	Cl	2823	270	202	200	18	7						
18	Ar	3203	320	247	245	25	12						
19	K	3608	377	297	294	34	18*						
20	Ca	4038	438	350	347	44	26*		5*				
21	Sc	4493	500	407	402	54	32*		7*				
22	Ti	4965	564	461	455	59	34*		5*				
23	V	5465	628	520	513	66	38*		2*				
24	Cr	5989	695	584	575	74	43*		2*				
25	Mn	6539	769	652	641	84	49*		4*				
26	Fe	7114	846	723	710	95	56*		6*				
27	Co	7769	926	794	779	101	60*		3*				
28	Ni	8333	1008	872	855	112	68*		4*				
29	Cu	8979	1096	951	931	120	74*		2*				
30	Zn	9659	1194	1044	1021	137	87*		9*				
31	Ga	10367	1298	1143	1116	158	107	103	18*				1
32	Ge	11104	1413	1249	1217	181	129	122	29*				3
33	As	11867	1527	1359	1323	204	147	141	41*				3
34	Se	12658	1654	1476	1436	232	168	162	57*				6
35	Br	13474	1782	1596	1550	257	189	182	70	69	27		5
36	Kr	14326	1921	1727	1675	289	223	214	89*		24		11
37	Rb	15200	2065	1864	1805	322	248	239	112	111	30	15	14
38	Sr	16105	2216	2007	1940	358	280	269	135	133	38		20

*Μέσος όρος δύο κορυφών (δεν διακρίνονται)

†περίπου 2 eV (ταινία σθένους)

*Ακριβέστερα, η στάθμη Fermi του φασματομέτρου με το οποίο συνδέεται ηλεκτρικά το δείγμα.

Κατά σύμβαση η ενέργεια συνδέσεως εσωτερικής στάθμης (E_B) μετρίεται ως προς την υψηλότερη κατειλημμένη στάθμη στο στερεό, την στάθμη Fermi.* Το Σχ. 2.3 συνοψίζει την διαδικασία XPS. Η ολική ενέργεια που είναι διαθέσιμη για να διεγείρει ένα εσωτερικό ηλεκτρόνιο είναι σαφώς ίση με την ενέργεια του φωτονίου ($h\nu$). Όμως, μέρος της ενέργειας του φωτονίου πρέπει να καταναλωθεί για να υπερνικηθεί το φράγμα δυναμικής ενέργειας, το οποίο συνδέεται με την έλξη των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα, ($E_B + \phi$). Η υπόλοιπη ενέργεια μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια των φωτοεκπεμπόμενων ηλεκτρονίων. Επομένως, είναι σαφές ότι για **σταθερή** ενέργεια φωτονίων, η φωτοεκπομπή από άτομο με καλά καθορισμένες εσωτερικές στάθμες (συγκεκριμένης ενέργειας συνδέσεως) θα παράγει φωτοηλεκτρόνια με καλά καθορισμένες κινητικές ενέργειες που θα



Σχ. 2.4 Ηλεκτροστατικός αναλυτής ενέργειας που χρησιμοποιείται στην φασματοσκοπική ανάλυση επιφανειών με ηλεκτρόνια ή ιόντα.

μεταβάλλονται συστηματικά από στοιχείο σε στοιχείο. Όσο υψηλότερο το πυρηνικό φορτίο ενός πρόσθετου ατόμου, τόσο υψηλότερη η ενέργεια συνδέσεως ορισμένης εσωτερικής στάθμης (π.χ. η E_B της στάθμης 1s του οξυγόνου θα είναι μεγαλύτερη από της 1s του άνθρακα). Ο Πίνακας 2.1 συνοψίζει τις ενέργειες συνδέσεως των στοιχείων με χαμηλούς ατομικούς αριθμούς.

Η κατανομή ηλεκτρονιακής ενέργειας [ο αριθμός των ηλεκτρονίων « $N(E)$ » ως συνάρτηση της κινητικής τους ενέργειας] μπορεί να μετρηθεί με αναλυτή ηλεκτροστατικής ενέργειας που αποτελείται από δύο ηλεκτρικά απομονωμένα ομόκεντρα ημισφαίρια με διαφορά δυναμικού μεταξύ τους, όπως φαίνεται στο Σχ. 2.4. Το ηλεκτροστατικό πεδίο διαχωρίζει τα ηλεκτρόνια επιτρέποντας μόνο σε ηλεκτρόνια επιλεγμένης κινητικής ενέργειας (της «ενέργειας διελεύσεως») να περάσουν προς τον ανιχνευτή (συνεχής γραμμή). Ηλεκτρόνια με κινητική ενέργεια μικρότερη από την επιλεγμένη «ενέργεια διελεύσεως» έλκονται από το εσωτερικό ημισφαίριο και εξουδετερώνονται. Τα ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας κτυπούν το εξωτερικό ημισφαίριο και χάνονται επίσης. Η σάρωση της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων για να παραχθεί ένα φωτοηλεκτρονιακό φάσμα επιτυγχάνεται επιβραδύνοντας τα ηλεκτρόνια μέχρι την ενέργεια διελεύσεως χρησιμοποιώντας ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο (την πλάκα επιβραδύνσεως). Μεταβάλλοντας την αρνητική τάση στην πλάκα επιβραδύνσεως, ηλεκτρόνια με διαφορετικές κινητικές ενέργειες επιτρέπεται να περάσουν από τον αναλυτή στον ανιχνευτή.

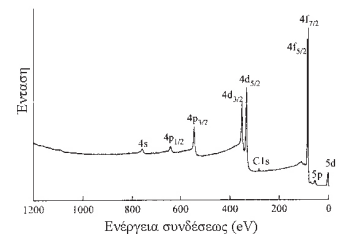
Ενώ αυτό που μετρείται είναι η κινητική ενέργεια των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων, τα φάσματα συνήθως απεικονίζονται σε κλίμακα ενέργειας συνδέσεως για να διευκολύνουν την ταυτοποίηση των στοιχείων. Αυτό επιτυγχάνεται με την Εξ. 2.2

$$E_B = hv - E_{KIN} - \phi \tag{2.2}$$

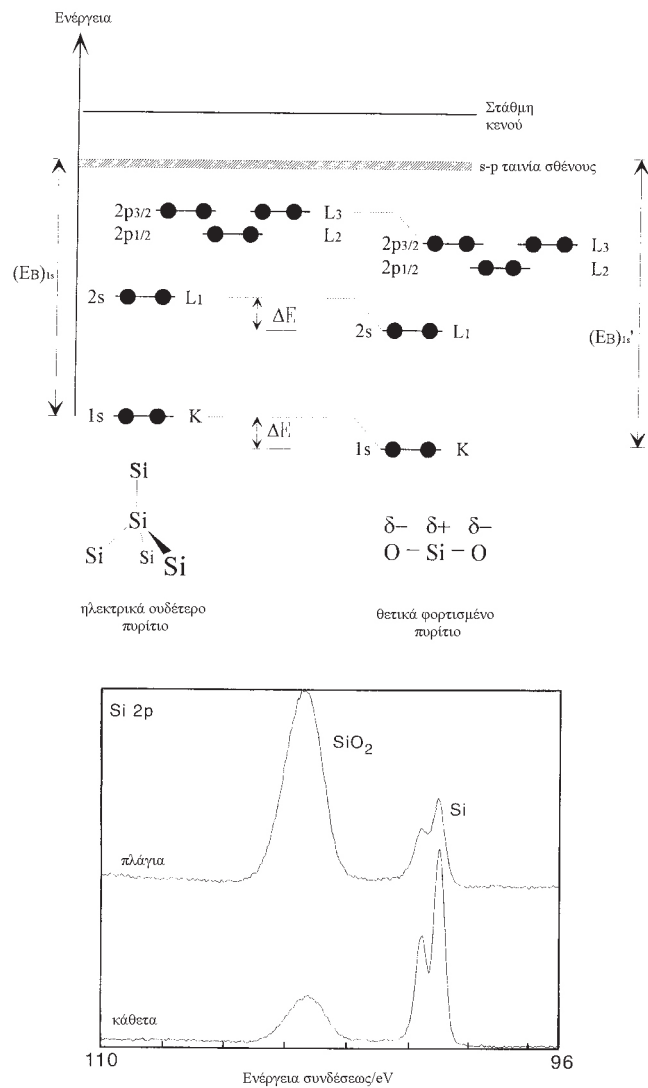
Εδώ, αν είναι γνωστά τα $hv - \phi$, είναι στοιχειώδες να μετατρέψουμε την μετρημένη κινητική ενέργεια σε κλίμακα ενέργειας συνδέσεως.

Το Σχ. 2.5 δείχνει ένα φωτοηλεκτρονιακό φάσμα ακτίνων X της επιφάνειας χρυσού που διεγείρεται από την ακτινοβολία Al- K_{α} . Οι κορυφές χαμηλότερης ενέργειας συνδέσεως αντιστοιχούν σε εκπομπή από την ζώνη σθένους (ηλεκτρόνια 5d/6s) και ακολουθεί σειρά κορυφών XPS αυξανόμενης ενέργειας συνδέσεως. Παρατηρήστε ότι:

- (i) όλες οι εσωτερικές στάθμες με κβαντικό αριθμό τροχιακής στροφορμής ≥ 1 (p, d, f, ...) διαχωρίζονται σε δύο στάθμες λόγω συζεύξεως τροχιακής ορμής και spin, όπου η κατάσταση με την υψηλότερη στροφορμή έχει και την υψηλότερη κινητική ενέργεια (χαμηλότερη ενέργεια συνδέσεως)



Σχ. 2.5 Το φάσμα φωτοϊοντισμού ακτίνων χ μιας επιφάνειας χρυσού.



Σχ. 2.6 Χημική μετατόπιση εσωτερικών σταθμών πυριτίου. Ένθετο: Φάσματα XP με ξυστή και κάθετη εκπομπή από ένα λεπτό υμένιο SiO_2 σε Si. Προσαρμοσμένο από την παραπομπή 2. Παρατηρήστε την αυξημένη ευαισθησία στην επιφάνεια SiO_2 με ξυστή εκπομπή.

(ii) η ένταση του υποβάθρου αυξάνεται σε υψηλές ενέργειες συνδέσεως λόγω της μη ελαστικής σκεδάσεως ηλεκτρονίων τα οποία προκύπτουν από τις αρχικές κορυφές XPS (βλ. παρ. 1.11 σχετικά με «δευτερογενή ηλεκτρόνια»).

Το φάσμα δείχνει επίσης την παρουσία άνθρακα πάνω στην επιφάνεια Au, όπως δηλώνεται από την κορυφή του άνθρακα 1s σε ενέργεια συνδέσεως 284 eV. Το όριο ανιχνεύσεως με XPS για επιφανειακές προσμίξεις μπορεί, σε πρόσφορες περιστάσεις, να είναι < 1% μονομοριακού στρώματος.

Οι Siegbahn και συνεργάτες [2] (που εισήγαγαν την τεχνική της XPS) έδειξαν ότι η XPS μπορεί να ανιχνεύσει το χημικό περιβάλλον ή την «οξειδωτική κατάσταση» ενός μορίου στην επιφάνεια. Επομένως, η XPS αναφέρεται συχνά και ως «ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία για χημική ανάλυση» ή ESCA.

Η ακριβής ενέργεια συνδέσεως των εσωτερικών σταθμών ενός ατόμου ή μορίου θα εξαρτάται ισχυρά από το μόριο στο οποίο συνδέεται. Η μεταφορά φορτίου μπορεί να αφήσει τα άτομα με μερικό θετικό (ή αρνητικό) φορτίο, προκαλώντας μετάθεση στις εσωτερικές στάθμες προς υψηλότερες (ή χαμηλότερες) ενέργειες συνδέσεως που σχετίζονται με αυξημένη (ή μειωμένη) έλξη Coulomb μεταξύ εσωτερικών ηλεκτρονίων και του πυρήνα. Επομένως, άτομα σε υψηλές τυπικές καταστάσεις οξειδώσεως θα δώσουν κορυφές XPS σε υψηλές ενέργειες

συνδέσεως σε σχέση με το ίδιο άτομο σε χαμηλές καταστάσεις οξειδώσεως. Το μέγεθος αυτής της λεγόμενης «χημικής μετατόπισης» εξαρτάται από το τοπικό περιβάλλον γύρω από το υπό εξέταση άτομο και μπορεί, σε ορισμένες περιπτώσεις, να είναι μέχρι και 10 eV. Το Σχ. 2.6 δείχνει την μετατόπιση λόγω του οξυγόνου στις ενέργειες συνδέσεως των εσωτερικών σταθμών του πυριτίου. Το ένθετο δείχνει το XPS στην περιοχή του πυριτίου 2p ενός εν μέρει οξειδωμένου δείγματος πυριτίου [2]. Η χημική μετατόπιση μεταξύ της κορυφής στην χαμηλότερη ενέργεια συνδέσεως (Si^0) και της κορυφής στην υψηλότερη ενέργεια συνδέσεως (Si^{IV}) είναι περίπου 4 eV. Επιπλέον, παρατηρήστε ότι η ένταση του Si^{IV} αυξάνεται σε μεγάλες γωνίες εκπομπής καθότι το SiO_2 βρίσκεται σε επιφανειακό στρώμα (βλ. Εξ 1.55).

Ενώ, κατ' αρχήν, μια χωριστή κορυφή XPS θα έπρεπε να παρατηρείται για κάθε χημικά διαφορετικό άτομο (όπως φαίνεται στο Σχ. 2.7, το οποίο είναι φάσμα XPS του C 1s στην αέρια φάση του τριφθοροξικού αιθυλεστέρα όπου τέσσερις εσωτερικές στάθμες του άνθρακα διακρίνονται καθαρά), αυτό δεν συμβαίνει συχνά στην πράξη διότι η «ενεργειακή διασπορά» της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι συχνά αισθητά μεγαλύτερη από την χημική μετατόπιση. Επομένως, κορυφές που διαφέρουν κατά μικρή χημική μετατόπιση (της τάξεως των δεκάτων του ηλεκτρονιοβόλτ) δεν διακρίνονται.

Η σχετική ένταση των διαφορετικών κορυφών XPS θα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων της συγκεντρώσεως των ατόμων του στοιχείου στο εξωτερικό στρώμα, της πιθανότητας η φωτοεκπομπή να συμβεί για ορισμένη εσωτερική στάθμη (που αναφέρεται ως διατομή φωτοεκπομπής), της MEMEΔ (βλ. Σχ. 1.24) του ίδιου του φωτοεκπομπόμενου ηλεκτρονίου και της ευαισθησίας του φασματοφωτομέτρου για ανίχνευση ηλεκτρονίων συναρτήσει κινητικής ενέργειας (οργανολογική απόκριση). Για κορυφές XPS παρόμοιας ενέργειας συνδέσεως, η MEMEΔ και οι οργανολογικοί παράγοντες μπορούν να αγνοηθούν και αν, για παράδειγμα, δύο στοιχεία A και B κατανέμονται ομοιόμορφα μέσα στο δειγματοληπτούμενο βάθος, τότε οι σχετικές συγκεντρώσεις μπορούν να προσδιορισθούν με την έκφραση

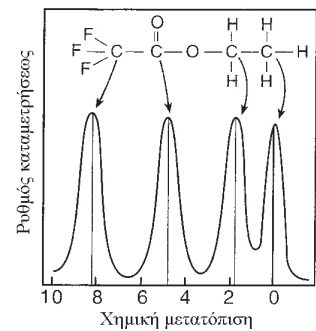
$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \quad (2.3)$$

όπου C_A = συγκέντρωση ατόμων A, C_B = συγκέντρωση ατόμων B, I_A = εμβαδό κορυφής XPS για την εσωτερική στάθμη του A, I_B = εμβαδό κορυφής XPS για την εσωτερική στάθμη του B, σ_A = διατομή φωτοεκπομπής για την εσωτερική στάθμη του ατόμου A και σ_B = διατομή φωτοεκπομπής για την εσωτερική στάθμη του ατόμου B.

Διατομές φωτοϊοντισμού έχουν καταγραφεί σε πίνακες για όλα τα στοιχεία για διέγερση με τις ακτινοβολίες Al- και Mg- K_α [1]. Η μόνη άλλη περίπτωση στην οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί στοιχειακή ανάλυση άμεσα είναι αυτή του διδιάστατου επιστρώματος (βλ. Ερώτηση 6 στο Κεφ. 3).

2.2 Ηλεκτρονική φασματοσκοπία Auger (AES)

Τα ηλεκτρόνια Οζέ (Auger) οφείλουν το όνομά τους στο Πιέρ Οζέ (Pierre Auger) που τα ανακάλυψε. Προκύπτουν από μια διεργασία «φωτοϊοντισμού» μέσα σε ένα διεγερμένο άτομο. Το Σχ. 2.8 δείχνει το φαινόμενο Auger. Ένα προσπίπτον



Σχ. 2.7 Το φάσμα XP1s του άνθρακα στην αέρια φάση του τριφθοροξικού αιθυλεστέρα που δείχνει 4 χωριστές κορυφές που αντιστοιχούν στα 4 διαφορετικά χημικά περιβάλλοντα των ατόμων άνθρακα στο μόριο. Προσαρμοσμένο από την παραπομπή 3.

φωτόνιο (ή ηλεκτρόνιο) προκαλεί φωτοεκπομπή ενός εσωτερικού ηλεκτρονίου (ηλεκτρόνιο 1). Η «οπή» (ή κενό ηλεκτρονίου) που παράγεται σε μια εσωτερική στάθμη με την φωτοεκπομπή μπορεί να εξουδετερωθεί από μια ηλεκτρονιακή μετάπτωση από μια ηλεκτρονιακή στάθμη χαμηλότερης ενέργειας συνδέσεως. Αυτό ονομάζεται το «πίπτον» ηλεκτρόνιο (ηλεκτρόνιο 2). Το κβάντο της ενέργειας ΔE (ίσο με την διαφορά ενέργειας συνδέσεως μεταξύ του εσωτερικού και του πίπτοντος ηλεκτρονίου) είναι διαθέσιμο και μπορεί είτε απομακρυνθεί από το άτομο ως φωτόνιο (φθορισμός ακτίνων X) είτε να μεταφερθεί σε ένα τρίτο ηλεκτρόνιο, το οποίο μπορεί να διαφύγει στο κενό με κινητική ενέργεια E_{KIN} . Είναι το τρίτο ηλεκτρόνιο το οποίο ονομάζεται ηλεκτρόνιο Auger. Η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου Auger δίνεται από:

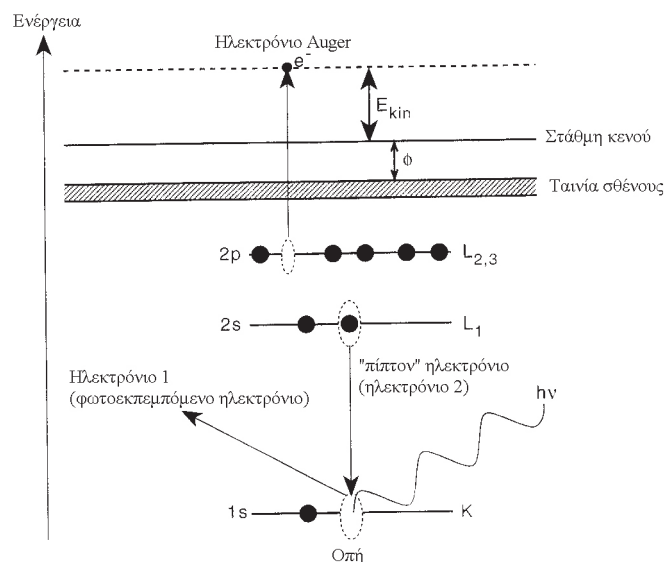
$$E_{\text{KIN}} = E_{\text{K}} - E_{\text{L1}} - E_{\text{L2,3}} - \phi \quad (2.4)$$

Οι δύο πρώτοι όροι αντιστοιχούν στην ενέργεια που είναι διαθέσιμη στο ηλεκτρόνιο Auger από το «πίπτον» ηλεκτρόνιο. Οι άλλοι δύο όροι αντιστοιχούν στην ενέργεια που απαιτείται για να υπερκερασθεί το φράγμα για εκπομπή μέσα από το άτομο.

Συνήθως οι κορυφές Auger αποδίδονται με τρία γράμματα τα οποία προσδιορίζουν (σε συμβολισμό ακτίνων X) τις στάθμες από τις οποίες προέρχονται η εσωτερική οπή, το «πίπτον» ηλεκτρόνιο και το ηλεκτρόνιο Auger. Στο παράδειγμα του Σχ. 2.8, η μετάπτωση Auger χαρακτηρίζεται ως $\text{KL}_1\text{L}_{2,3}$.

Η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου Auger, σε αντίθεση με την φωτοεκπομπή, είναι ανεξάρτητη από την ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που δημιουργεί την αρχική εσωτερική οπή. Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων Auger είναι χαρακτηριστική μόνο των ενεργειών συνδέσεως των ηλεκτρονίων μέσα στο άτομο. Επομένως, τα ηλεκτρόνια Auger μπορούν να χρησιμοποιηθούν για στοιχειακή ταυτοποίηση.

Όλα τα στοιχεία με τρία ή περισσότερα ηλεκτρόνια (δηλ. όλα τα στοιχεία εκτός από το H και το He) δίνουν χαρακτηριστικό φάσμα Auger, του οποίου η περιπλοκότητα αυξάνεται με τον ατομικό αριθμό λόγω του μεγαλύτερου αριθμού δυνατών μεταπτώσεων. Το Σχ. 2.9 δείχνει τις σχετικές πιθανότητες του φθορισμού ακτίνων X και της εκπομπής Auger για μια εσωτερική στάθμη 1s συναρ-



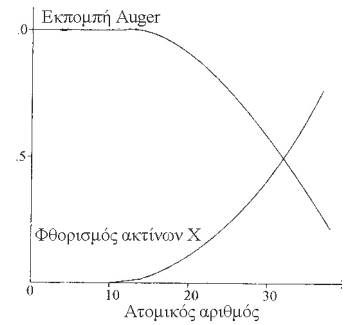
Σχ. 2.8 Οι ενέργειες του μηχανισμού Auger.

τῆσει του ατομικού αριθμού. Είναι εμφανές ότι η διεργασία Auger επικρατεί για **στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό**.

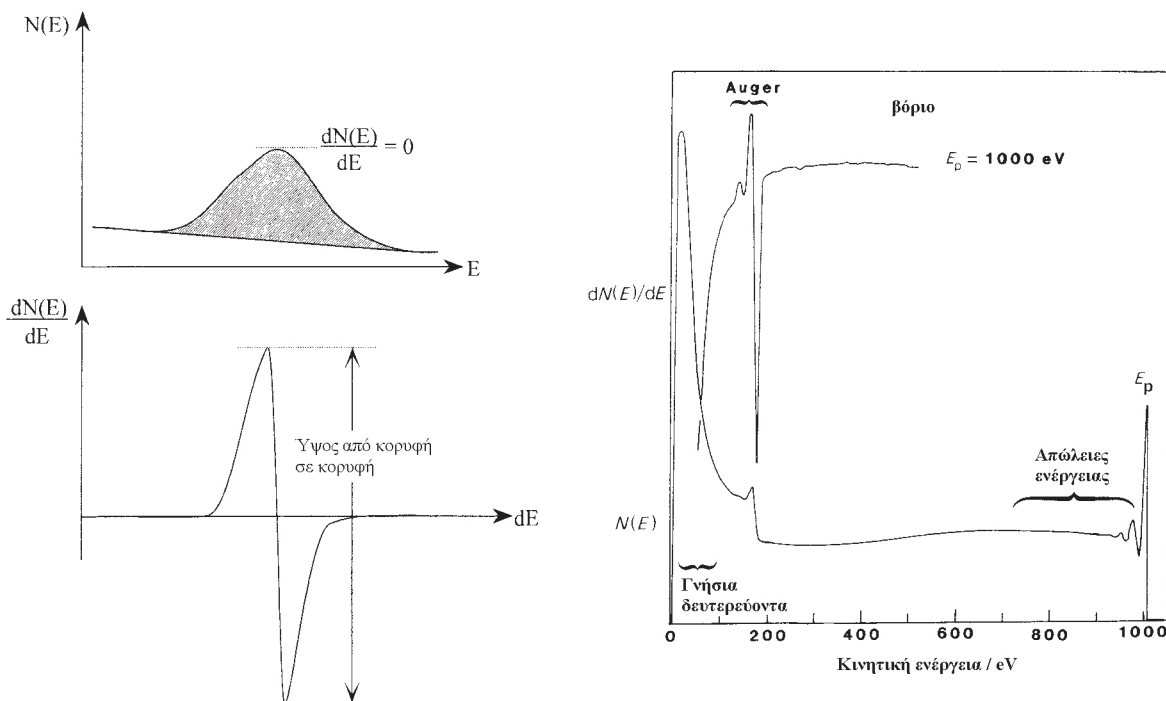
Στις περισσότερες περιπτώσεις, η αρχική διέγερση εσωτερικής στάθμης πραγματοποιείται με μια δέσμη ηλεκτρονίων. Μια τυπική κατανομή ενέργειας των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων [με την μορφή αριθμού ηλεκτρονίων με δεδομένη κινητική ενέργεια $N(E)$ συναρτήσεως κινητικής ενέργειας] φαίνεται στο Σχ. 1.22. Τα περισσότερα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια είναι «δευτερογενή», δηλ. ηλεκτρόνια τα οποία έχουν υποστεί πολλαπλές απώλειες ενέργειας με διέγερση πλασμονίων ή και μεταπτώσεις μεταξύ ζωνών. Οι κορυφές Auger είναι γενικά μικρές και επικαθύνονται σε μεγάλο υπόβαθρο δευτερογενών ηλεκτρονίων, που καθιστά την ταυτοποίηση δύσκολη. Αυτό το πρόβλημα έχει αντιμετωπισθεί με ηλεκτρονική διαφόριση της κατανομής ηλεκτρονιακής ενέργειας για να προκύψει μια καμπύλη $dN(E)/dE$. Η αρχή της παρουσιάσεως φασμάτων Auger σε μορφή «παραγώγου» φαίνεται στο Σχ. 2.10. Μετρώντας την μεταβολή της κλίσεως της κατανομής της ενέργειας των ηλεκτρονίων, μπορούν εύκολα να αναγνωρισθούν μικρές κορυφές πάνω σε υψηλό υπόβαθρο.

Όπως και στην περίπτωση των XPS, το εμβαδό κάτω από κορυφή Auger είναι ανάλογο της επιφανειακής συγκεντρώσεως. Μπορεί να αποδειχθεί ότι, εφόσον η κορυφή Auger δεν παθαίνει κάποια δραστική αλλαγή στο σχήμα με την κάλυψη, το ύψος από κορυφή σε κορυφή του διαφορισμένου σήματος είναι ευθέως ανάλογο του ολοκληρωμένου εμβαδού (διαγραμμισμένο) κάτω από την καμπύλη $N(E)$ και, επομένως, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως τρόπος μετρήσεως της επιφανειακής συγκεντρώσεως ενός στοιχείου. Συνεπώς, αν υπάρχει σημείο αναφοράς, δηλ. μια κορυφή για γνωστή επιφανειακή κάλυψη, το φάσμα Auger μπορεί να δώσει απόλυτες καλύψεις, τουλάχιστον για μονομοριακό ή μικρότερο στρώμα του προσροφωμένου.

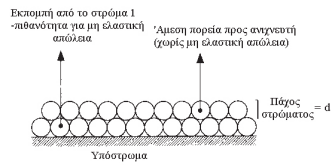
Για ανάλυση επιφανειακών στρωμάτων πάχους μεγαλύτερου από ένα στρώμα ατόμων τα ηλεκτρόνια Auger από τα άτομα του πρώτου στρώματος πρέπει να



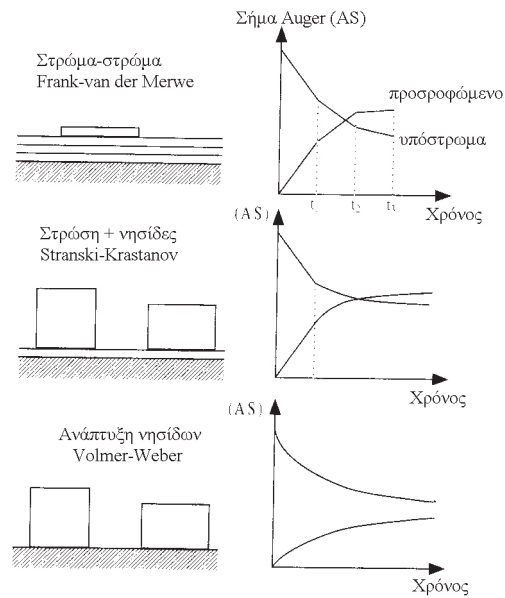
Σχ. 2.9 Η πιθανότητα εκπομπής Auger έναντι φθορισμού ακτίνων Χ συναρτήσεως ατομικού αριθμού.



Σχ. 2.10 Κορυφή Auger $\{N(E)\}$ και διαφορισμένη κορυφή Auger $\{dN(E)/dE\}$. Το φάσμα Auger σε μορφές $N(E)$ και $dN(E)/dE$. Παρατηρήστε την πολύ μεγαλύτερη ευαισθησία για τις κορυφές Auger στο διαφορισμένο σήμα. Προσπίπτουσα κινητική ενέργεια της πρωτεύουσας δέσμης ηλεκτρονίων (E_p) = 1000 eV.



Σχ. 2.11 Διαφορές στην πιθανότητα μη ελαστικής απώλειας ενέργειας για πρόσθετα άτομα της επιφάνειας και δεύτερης στρώσης.



Σχ. 2.12 Εκμετάλλευση των μεταβολών της εντάσεως της κορυφής Auger συναρτήσει πάχους στρώματος για την διεκρίνιση της αναπτύξεως λεπτού υμενίου. t_1 , t_2 και t_3 είναι οι χρόνοι που απαιτούνται για την ολοκλήρωση του πρώτου, του δεύτερου και του τρίτου στρώματος προσροφωμένου αντίστοιχα.

Χρησιμοποιώντας τον Πίνακα 2.1 και την Εξ. 2.4, να εκτιμήσετε την θεωρητική τιμή της κινητικής ενέργειας για την μετάπτωση Auger KLL στο βόριο. Συμφωνεί αυτή η τιμή με την τιμή του Σχ. 2.10;

περάσουν μέσα από το δεύτερο στρώμα για να φτάσουν στον ανιχνευτή (Σχ. 2.11). Οι μη ελαστικές απώλειες ενέργειας μπορεί να συμβούν καθ' όσον προς τον ανιχνευτή, προκαλώντας μειωμένη συνεισφορά από το πρώτο στρώμα συγκρινόμενο με το εξωτερικό στρώμα. Για στρώματα με πάχος 3, 4, 5, 6 κλπ. άτομα, η συνεισφορά του πρώτου στρώματος καθίσταται ακολούθως όλο και μικρότερη. Αυτό το φαινόμενο της «αποσβέσεως σήματος» με αυξανόμενη κάλυψη αξιοποιείται στην μελέτη των πρωιμότερων σταδίων αναπτύξεων κρυστάλλων («επιταξία»). Η μορφολογία των λεπτών υμενίων είναι αυξανόμενης σημασίας για ποικιλία τεχνολογιών, περιλαμβανομένων του σχηματισμού επαφών μετάλλων – ημιαγωγών σε ηλεκτρονικές διατάξεις και της παραγωγής μαγνητικών μεταλλικών πολλαπλών στρωμάτων για αποθήκευση δεδομένων. Οι ιδιότητες αυτών των μεταλλικών υμενίων εξαρτώνται έντονα από τον μηχανισμό αναπτύξεως του λεπτού υμενίου. Δοθέντος ότι η εκπομπή ηλεκτρονίων Auger μεταβάλλεται έντονα με το πάχος του προσροφημένου στρώματος, παρακολουθώντας την ένταση της κορυφής Auger του προσροφωμένου συναρτήσει του χρόνου αποθέσεως υπό σταθερή ροή, μπορεί να χαρακτηριστεί ο μηχανισμός αναπτύξεως του προσροφωμένου στρώματος.

Το Σχ. 2.12 δείχνει τρεις κύριους τύπους μηχανισμού αναπτύξεως και τα αντίστοιχα σήματα Auger συναρτήσει χρόνου αποθέσεως. Στον πρώτο μηχανισμό το υμένιο αναπτύσσεται κατά στρώματα (ανάπτυξη Frank-van der Merwe), όπου πρώτα ολοκληρώνεται ένα στρώμα πριν αρχίσει η δημιουργία του επόμενου. Στον δεύτερο μηχανισμό, η ανάπτυξη συμβαίνει σε τρισδιάστατους κρυσταλλίτες (Volmer-Weber), δηλ., αν και υπάρχουν γυμνές περιοχές του υποστρώματος, το προσροφώμενο προτιμά να σχηματίζει πολλαπλά ατομικά στρώματα. Τέλος, ο τρίτος μηχανισμός είναι μια ενδιάμεση κατάσταση, μεταξύ των δύο άκρων των μηχανισμών ένα και δύο, όπου τα πρώτα λίγα στρώματα αναπτύσσονται κατά στρώματα. Όταν φθάσει σε ένα κρίσιμο πάχος υμενίου, η ανάπτυξη ακολουθεί την μορφή των τριδιάστατων κρυσταλλιτών (μηχανισμός Stranski-Krastanov). Η μορφή του σήματος Auger συναρτήσει χρόνου είναι διαφορετική σε κάθε μια

από αυτές τις τρεις περιπτώσεις. Ο τρόπος αποθέσεως κατά στρώματα χαρακτηρίζεται από μια σειρά γραμμικών τμημάτων διαφορετικής κλίσεως. Τα σημεία όπου συναντώνται τα ευθύγραμμα τμήματα αντιστοιχούν στην ολοκλήρωση κάθε στρώματος. Η μείωση του σήματος των ηλεκτρονίων Auger από το υπόστρωμα (I_s^n) σε κάθετη εκπομπή όταν προκύπτει από n ατομικά στρώματα προσροφωμένου εκ των οποίων το καθένα έχει πάχος d_a και μια MEMEΔ ίση με λ_s , δίνεται από

$$I_s^n = I_s^0 \exp(-nd_a/\lambda_s) \quad (2.5)$$

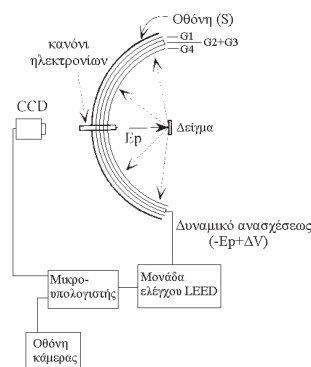
όπου I_s^0 είναι η ένταση Auger από καθαρό υπόστρωμα. Παρομοίως, η αύξηση σε ένταση της κορυφής Auger του προσροφωμένου, (I_s^n), που συνδέεται με n ατομικά στρώματα προσροφωμένου πάχους d_a και MEMEΔ λ_a δίνεται από

$$I_s^n = I_s^\infty [1 - \exp(-nd_a/\lambda_s)] \quad (2.6)$$

Στην περίπτωση του μηχανισμού Volmer-Weber, το διάγραμμα σήματος Auger συναρτήσει χρόνου θα αποτελείται από μια ομαλή απόσβεση του σήματος Auger του υποστρώματος συνοδευόμενη από μια ομαλή αύξηση της εντάσεως της κορυφής Auger του επιστρώματος. Η ακριβής ταχύτητα της αποσβέσεως της κορυφής του υποστρώματος (αύξηση του σήματος του επιστρώματος) θα εξαρτάται από το ακριβές σχήμα των συγκροτημάτων που σχηματίζονται στην επιφάνεια, αλλά θα είναι πάντα πιο αργή από αυτή του μηχανισμού διαδοχικών στρωμάτων. Ο τρόπος Stranski-Krastanov οδηγεί σε διάγραμμα ενδιάμεσης μορφής με ένα η περισσότερα γραμμικά τμήματα καθώς προσροφάται η αρχική απόθεση, ακολουθούμενα από πιο σταδιακή μονότονη μεταβολή που προκύπτει από την ανάπτυξη κρυσταλλιτών.

Μια δεύτερη εφαρμογή της φασματοσκοπίας Auger, επονομαζόμενη μικροσκοπία σαρώσεως Auger (SAM), αξιοποιεί το γεγονός ότι οι δέσμες ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας μπορούν να εστιαστούν σε στίγματα μεγέθους λίγων μόνο εκατοντάδων Ångström (λιγότερο από ένα χιλιοστό του χιλιοστού!). Αυτό σημαίνει ότι ένα φάσμα Auger μπορεί να συλλεγεί από καλά καθορισμένη μικροσκοπική περιοχή στην επιφάνεια του δείγματος. Σαρώνοντας την δέσμη των ηλεκτρονίων πάνω στην επιφάνεια ενώ ταυτόχρονα παρακολουθείται μια συγκεκριμένη κορυφή Auger, μπορεί να σχηματισθεί μια «εικόνα» των πλευρικών διακυμάνσεων της στοιχειακής συγκεντρώσεως κατά μήκος της επιφάνειας. Στοιχειακή σύσταση ως συνάρτηση του βάθους μέσα στο δείγμα μπορεί επίσης να καταγραφεί συνδυάζοντας βομβαρδισμό με ιόντα αργού (βλ. παρ. 1.9) με φασματοσκοπία Auger. Αυτή η τεχνική είναι γνωστή ως «τομή βάθους». Σε αυτή, τα ιόντα αργού εγχαράσσουν στρώματα του υλικού με ρυθμό μερικών μονοστοιβάδων το λεπτό, επιτρέποντας την εστίαση μιας δέσμης ηλεκτρονίων στην βομβαρδισμένη από Ag^+ περιοχή του δείγματος για να προκαλέσει εκπομπή Auger συναρτήσει του χρόνου και συνεπώς του βάθους (θεωρώντας σταθερό ρυθμό απομάκρυνσης στρωμάτων). Υποθέτοντας ότι ο ρυθμός ιοντοβολής μπορεί να βαθμονομηθεί με την χρήση υμενίων γνωστού πάχους (πρότυπα), μπορεί να ληφθεί διάγραμμα σήματος Auger (ύψος από κορυφή μέχρι κορυφή) συναρτήσει βάθους. Παρόλο που παραμένουν κάποια προβλήματα από την ανάμιξη λόγω Ag^+ σε μεσεπιφάνειες με σαφή ατομικά όρια, η τομή βάθους είναι ένας από τους λίγους τρόπους παρακολούθησης στοιχειακών συγκεντρώσεων σε βάθη μεταξύ εκατοντάδων και χιλιάδων Ångström. Αυτό είναι εξαιρετικά σημαντικό στην ανάλυση λεπτών υμενίων και επιστρώσεων.

2.3 Σκέδαση ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (LEED)



Σχ. 2.13 Η συσκευή LEED. Ηλεκτρόνια κινητικής ενέργειας E_p κατευθύνονται από ένα κανόνι ηλεκτρονίων προς το δείγμα. Τα διάφορα πλέγματα G1-G4 διασφαλίζουν ότι μόνο εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται ελαστικά από το δείγμα φθάνουν στην φθορίζουσα οθόνη.

Στην LEED αναλύονται προσπίπτοντα ηλεκτρόνια με ενέργειες 20 – 1000 eV, τα οποία σκεδάζονται πίσω ελαστικά (χωρίς απώλεια ενέργειας) από την επιφάνεια. Όπως φαίνεται στο Σχ. 1.24, ηλεκτρόνια σε αυτή την περιοχή ενεργειών έχουν ΜΕΜΕΔ μεταξύ ~ 5 και 20 Å και κατά συνέπεια μπορούν να ταξιδεύσουν μόνο μέσα σε λίγα ατομικά στρώματα της επιφανειακής δομής διότι έχουν μήκη κύματος κατά de Broglie της ίδιας τάξεως μεγέθους με τις διατομικές αποστάσεις μεταξύ ατόμων και μορίων στις επιφάνειες κι έτσι μπορούν να υποστούν **περίθλαση** αν τα άτομα της επιφάνειας έχουν περιοδική διάταξη.

Το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων μπορεί να εκτιμηθεί από την τροποποιημένη εξίσωση του de Broglie

$$\lambda (\text{\AA}) = \left(\frac{150.6}{E (\text{eV})} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

απ' όπου προκύπτουν μήκη κύματος de Broglie στο διάστημα 2.74 – 0.388 Å για κινητικές ενέργειες μεταξύ 20 και 1000 eV.

Το Σχ. 2.13 δείχνει σχηματικά την πειραματική συσκευή που απαιτείται να την εκτέλεση πειράματος LEED. Στην ουσία, η συσκευή LEED διασφαλίζει ότι μόνο τα ηλεκτρόνια με την κινητική ενέργεια E_p (ενέργεια πρωτεύουσας δέσμης) φτάνουν στην φθορίζουσα οθόνη (ανιχνευτή). Αν υπάρχει οργανωμένη επιφανειακή δομή, θα εμφανισθούν διακριτές δέσμες ηλεκτρονίων από το υπόστρωμα των οποίων η χωρική κατανομή αντικατοπτρίζει την **συμμετρία** της οργανωμένης δομής (πρβλ. περίλαση ακτίνων X). Το ίδιο το πείραμα LEED μπορεί να συνοψισθεί ως εξής.

Μια μονοχρωματική δέσμη ηλεκτρονίων της οποίας η ενέργεια (E_p) μπορεί να μεταβληθεί (συνήθως μεταξύ 0 και 1000 eV) παράγεται από ένα κανόνι ηλεκτρονίων. Η δέσμη προσπίπτει στο δείγμα το οποίο πρέπει να είναι ηλεκτρικός αγωγός συνδεδεμένος με τη γη για να μην φορτίζεται. Μετά την περίθλαση, τα ηλεκτρόνια που οπισθοσκεδάζονται από την περιοδική επιφάνεια κινούνται προς μια σειρά από ομόκεντρα πλέγματα ή δίχτυα (G1-4). Το εξωτερικό πλέγμα (G4) πλησιέστερα στο δείγμα είναι γειωμένο για να διασφαλισθεί ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται σε χώρο χωρίς πεδία, όπως και το εσωτερικό πλέγμα (G1). Η γείωση του G1 αποκρύπτει τις υψηλές τάσεις που εφαρμόζονται στην φθορίζουσα οθόνη (S). Το ενδιαμέσο ζεύγος πλεγμάτων (G2 και G3) λειτουργούν ως φίλτρο αποκοπής και διατηρούνται σε αρνητικό δυναμικό ($-E_p + \Delta V$), όπου ΔV είναι συνήθως στο διάστημα 0-10 V. Αυτό διασφαλίζει ότι μόνο ηλεκτρόνια από ελαστική σκέδαση θα φτάσουν στον ανιχνευτή, S. Ο S βρίσκεται σε υψηλή θετική τάση (~ 6 kV) για να επιταχύνει τα διερχόμενα ηλεκτρόνια σε αρκετά υψηλή κινητική ενέργεια ώστε να προκαλέσουν εκπομπή φωτός από την επιστρωμένη γυάλινη φθορίζουσα οθόνη. Τα περιθλώμενα ηλεκτρόνια δημιουργούν ένα σχέδιο το οποίο αποτελείται από φωτεινές κηλίδες πάνω σε ένα σκοτεινό υπόβαθρο, το οποίο αντανακλά την συμμετρία και κρυσταλλική τάξη της επιφάνειας. Το σχέδιο LEED μπορεί να φανεί με τα μάτια ή να καταγραφεί με βιντεοκάμερα, αν απαιτούνται ποσοτικές μετρήσεις εντάσεως.

Πληθώρα πληροφοριών μπορεί να προκύψει από ένα σχέδιο LEED.

(i) Από την θέση των περιθλώμενων ακτίνων, μπορεί να προσδιορισθεί η διδιάστατη περιοδικότητα της μοναδιαίας κυψελίδας της επιφάνειας, καθώς και οι μεταβολές της μοναδιαίας κυψελίδας με προσρόφηση.

(ii) Από την διακύμανση της εντάσεως των κηλίδων με την ενέργεια της δέσμης, μπορεί να προκύψει η πλήρης γεωμετρία της επιφάνειας, συμπεριλαμβανομένων των μηκών των δεσμών και των γωνιών.

Για να ερμηνευθεί η διεργασία LEED πρώτα θα εξετάσουμε την απλούστερη δυνατή περίπτωση: περίθλαση από μια μονοδιάστατη συστοιχία. Το Σχ. 2.14 δείχνει ηλεκτρόνια να σκεδάζονται σε γωνία θ_a από άτομα σε μια μονοδιάστατη αλυσίδα (σταθερά πλέγματος = a). Για εποικοδομητική συμβολή μεταξύ σκεδαζόμενων κυμάτων ηλεκτρονίων, η διαφορά δρόμων πρέπει να είναι ίση με ένα ακέραιο αριθμό μηκών κύματος. Από απλή γεωμετρία, η διαφορά δρόμων (Δ_a) είναι

$$\Delta_a = a \sin \theta_a \tag{2.8}$$

και για εποικοδομητική συμβολή

$$\Delta_a = n\lambda \tag{2.9}$$

όπου λ είναι το μήκος κύματος de Broglie του ηλεκτρονίου και είναι σταθερό για δεδομένη κινητική ενέργεια προσπιπτόνων ηλεκτρονίων. Συνδυάζοντας τις Εξ. 2.8 και 2.9

$$n\lambda = a \sin \theta_a \tag{2.10}$$

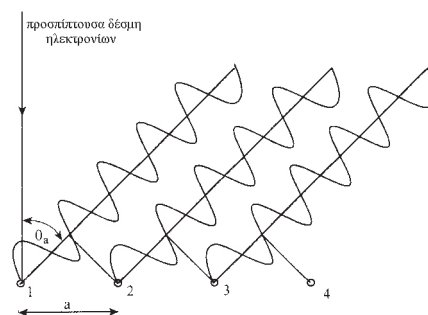
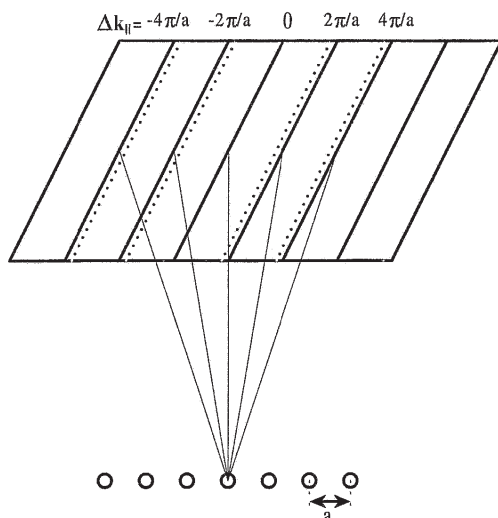
(όπου το n μπορεί να λάβει τις τιμές $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$)

Με ανακατάταξη προκύπτει

$$\sin \theta_a = \frac{n\lambda}{a} \tag{2.11}$$

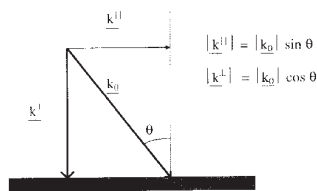
Επομένως, για σταθερό μήκος κύματος, λ , και διάστημα πλέγματος, a , μόνο καλά καθορισμένες τιμές της θ_a επιτρέπονται για τις οποίες θα παρατηρηθεί εποικοδομητική συμβολή που αντιστοιχεί σε ακέριες τιμές του n . Αυτό σημαίνει ότι θα φαίνονται **διακριτές περιθλώμενες δέσμες** σε συγκεκριμένες γωνίες.

Το Σχ. 2.15 δείχνει το σχέδιο περιθλάσεως που προκύπτει από μονοδιάστατο περιοδικό στερεό. Το σχέδιο αποτελείται από σειρά από ισαπέχουσες γραμμές **κάθετες** στο μονοδιάστατο πλέγμα στο οποίο οι αποστάσεις των ατόμων συνδέονται **αντίστροφα** προς το περιοδικό διάστημα στο σχέδιο της περιθλάσεως. Η Εξ. 2.11 υποδηλώνει ότι για σταθερό λ , καθώς αυξάνεται το a , το $\sin \theta_a$ και συνεπώς το θ_a θα αυξάνεται, με αποτέλεσμα οι περιθλώμενες δέσμες να πλησιάζουν μεταξύ τους. Με παρόμοιο τρόπο, για σταθερή σταθερά πλέγματος a , αν



Σχ. 2.14 Σκέδαση από μονοδιάστατη συστοιχία.

Σχ. 2.15 Σχέδια περιθλάσεως που παρατηρούνται από μονοδιάστατη συστοιχία. Οι διακεκομμένες γραμμές δηλώνουν μεταβολές στο σχέδιο που προκαλούνται από αύξηση της κινητικής ενέργειας της δέσμης των πρωτογενών ηλεκτρονίων (μείωση του λ).



Σχ. 2.16 Διάκριση σε παράλληλη και κάθετη συνιστώσα ενός ηλεκτρονίου με προσπίπτον κυματόνυμα k_0 .

μειωθεί το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων (αν αυξηθεί η κινητική τους ενέργεια), η θ θα μειωθεί και οι περιθλώμενες δέσμες θα πλησιάσουν μεταξύ τους όπως φαίνεται από τις διακεκομμένες γραμμές στο Σχ. 2.15.

Ένας εναλλακτικός τρόπος να δείξουμε την συνθήκη περιθλάσεως βασίζεται στα «κυματανύσματα των ηλεκτρονίων» και τα καλούμενα «διανύσματα αντίστροφου πλέγματος».

Το μέγεθος του προσπίπτοντος κυματανύσματος ενός ηλεκτρονίου (k_0) ορίζεται ως

$$|k_0| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.12)$$

και αποτελεί μέτρο της ορμής ενός ηλεκτρονίου. Αυτό μπορεί ναδειχθεί απλώς ανακαλώντας την σχέση de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.13)$$

Συνδυάζοντας τις Εξ. 2.12 και 2.13

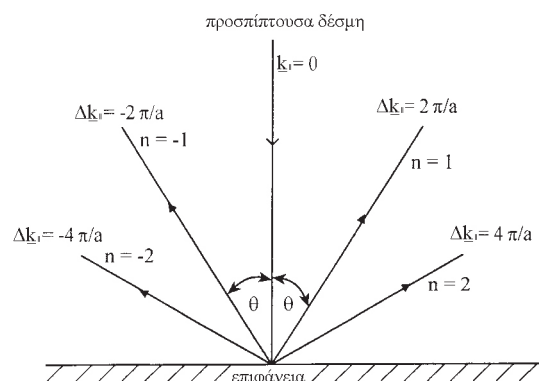
$$|k_0| = \frac{2\pi}{h} (mv) \quad (2.14)$$

$mv = \text{ορμή}$

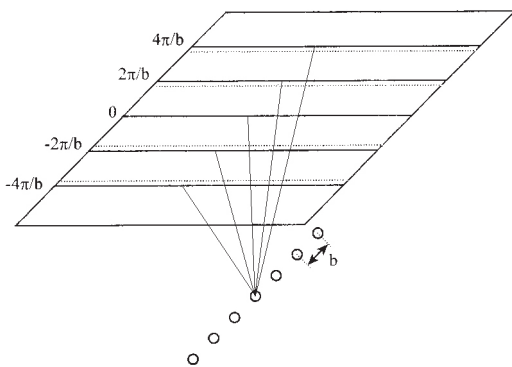
Αντικατάσταση της Εξ. 2.11 στην Εξ. 2.12 και απαλειφή του λ δίνει

$$|k_0| \sin \theta_a = \left(\frac{2\pi}{a} \right) n \quad (2.15)$$

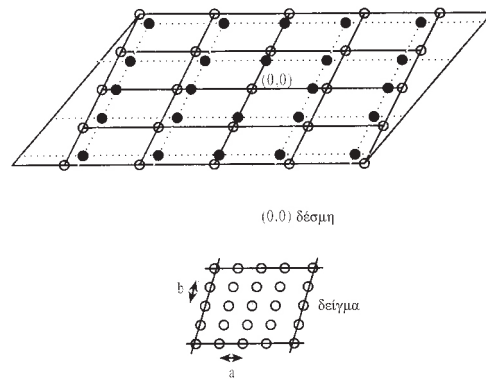
Όμως το $|k_0| \sin \theta_a$ είναι η συνιστώσα της ορμής του προσπίπτοντος ηλεκτρονίου που είναι **παράλληλη** με την επιφάνεια ($k_{||}$) (βλ. Σχ. 2.16). Επιπλέον, είναι εμφανές από την Εξ. 2.15 ότι η παράλληλη ορμή μπορεί να ανταλλαγεί με την επιφάνεια μόνο σε κβαντισμένες μονάδες των $2\pi/a$. $\{2\pi/a\}$ είναι το μέγεθος του **διανύσματος του μονοδιάστατου αντίστροφου πλέγματος**. Δοθέντος ότι, σύμφωνα με το Σχ. 2.17, τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια τα οποία είναι κάθετα προς την μονοδιάστατη συστοιχία αρχικά δεν έχουν συνιστώσα παράλληλη προς την αλυσίδα, για να δημιουργηθούν περιθλώμενες δέσμες (για να υποστούν αλλαγή διεύθυνσεως τα ηλεκτρόνια), το ηλεκτρόνιο πρέπει να ανταλλάξει παράλληλη ορμή με τον μονοδιάστατο κρύσταλλο (δηλ. η ορμή **διατηρείται**)



Σχ. 2.17 Αλλαγές στην διεύθυνση σκεδάσεως περιθλώμενων ηλεκτρονίων που συνδέεται με μεταβολή της παράλληλης ορμής $\Delta k_{||}$. Παρατηρήστε ότι το $\Delta k_{||}$ μπορεί να λάβει μόνο ακέραιες τιμές του διανύσματος του αντίστροφου πλέγματος $2\pi/a$.



Σχ. 2.18 Σχέδιο σκεδάσεως που παρατηρείται από μια μονοδιάστατη συστοιχία σε διεύθυνση κάθετη αυτής του Σχ. 2.15. Οι εστιγμένες γραμμές παριστάνουν μεταβολές στο σχέδιο περιθλάσεως που προκαλούνται από αύξηση της κινητικής ενέργειας της πρωτεύουσας δέσμης των ηλεκτρονίων.



Σχ. 2.19 Σχέδιο σκεδάσεως που παρατηρείται από διδιάστατη συστοιχία. Οι κηλίδες περιθλάσεως εμφανίζονται όταν το $\Delta \mathbf{k}_{\parallel}$ αντιστοιχεί σε ένα διάνυσμα του αντίστροφου πλέγματος, δηλ. όταν οι γραμμές περιθλάσεως στα Σχ. 2.15 και 2.18 συμπίπτουν. Παρατηρήστε πώς συρρικνώνεται το σχέδιο προς την δέσμη (0,0) καθώς μειώνεται το λ (πλήρεις κύκλοι).

$$\Delta \mathbf{k}_{\parallel} = |\mathbf{k}_0| \sin \theta_a = \left(\frac{2\pi}{a} \right) n \tag{2.16}$$

όπου $\Delta \mathbf{k}_{\parallel}$ παριστάνει την μεταβολή της παράλληλης ορμής σε κβαντισμένες μονάδες των $(2\pi/a)$.

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, στην περίπτωση μονοδιάστατης συστοιχίας, το σχέδιο της περιθλάσεως αποτελείται από ένα σύνολο παράλληλων γραμμών. Αν τώρα εισαγάγουμε μια περιοδικότητα σε μια δεύτερη (κάθετη) διεύθυνση στην οποία η απόσταση επαναλήψεως είναι b , η συνθήκη για εποικοδομητική συμβολή μπορεί να εξαχθεί ανάλογα με την Εξ. 2.11

$$\sin \theta_b = \frac{m\lambda}{b} \tag{2.17}$$

που οδηγεί σε ένα δεύτερο σύνολο περιθλώμενων δεσμών κάθετων στην διεύθυνση του πλέγματος και του οποίου το διάστημα είναι αντιστρόφως ανάλογο του διαστήματος του πλέγματος, b , όπως φαίνεται στο Σχ. 2.18. Η περιοδικότητα στην δεύτερη διάσταση περιορίζει την ανταλλαγή παράλληλης ορμής σε

$$\Delta \mathbf{k}_{\parallel} = |\mathbf{k}_0| \sin \theta_b = \left(\frac{2\pi}{b} \right) m \tag{2.18}$$

όπου $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$

Πρέπει να ικανοποιούνται ταυτόχρονα οι Εξ. 2.16 και 2.18 έτσι ώστε η περιθλάση να παρατηρηθεί σε διδιάστατη συστοιχία. Έτσι διδιάστατη περιθλάση επιτρέπεται μόνο στην τομή των ράβδων του μονοδιάστατου αντίστροφου πλέγματος που παράγονται στην διευθύνσεις a και b , αντίστοιχα, και το σχέδιο LEED αποτελείται από κηλίδες ή «δέσμες» περιθλάσεως που αντιστοιχούν σε αυτά τα σημεία τομής. Σε αυτή την περίπτωση, η ανταλλαγή παράλληλης ορμής περιορίζεται σε ένα διάνυσμα διδιάστατου αντίστροφου πλέγματος (\mathbf{G}) όπου

$$\mathbf{G} = \Delta \mathbf{k}_{\parallel} = n \frac{2\pi}{a} + m \frac{2\pi}{b} \tag{2.19}$$

Οι εστιγμένες γραμμές στο Σχ. 2.19 δείχνουν την επίδραση της αύξησης της ενέργειας της δέσμης (μείωση του μήκους κύματος de Broglie) όπου οι περιθλώ-

μενες δέσμες κινούνται προς τα μέσα προς την **αρχή** του σχεδίου περιθλάσεως, δηλ. προς την περιθλώμενη δέσμη η οποία δεν υφίσταται **καμμιά μεταβολή παράλληλης ορμής** ($n = m = 0$) ονομαζόμενη δέσμη (0,0). Άλλες περιθλώμενες δέσμες ονομάζονται από τις τιμές (n, m) που χαρακτηρίζουν την μεταφορά παράλληλης ορμής τους.

Αν και γίνεται εύκολα κατανοητή η διδιάστατη περίθλαση με εξισώσεις τύπου Bragg (Εξ. 2.11 και 2.17), ο **μηχανισμός** για την καλύτερη πρόβλεψη των κατανομών των σκεδαζόμενων δεσμών από μια επιφάνεια συναρτήσκει των αριθμών τους και της διεύθυνσεως σε ορισμένη ενέργεια πρωτεύουσας δέσμης και γωνία προσπτώσεως είναι πιο εύκολα κατανοητός μέσω μιας αναλύσεως του αντίστροφου πλέγματος (διάνυσμα G).

Κάθε πλέγμα πραγματικού χώρου παράγει ένα συνδεδεμένο «αντίστροφο πλέγμα» κατά την περίθλαση, το οποίο κατασκευάζεται από τους ακόλουθους κανόνες:

$$G = na^* + mb^* \quad (n \text{ και } m \text{ ακέραιοι}) \quad (2.20)$$

$$|a^*| = 2\pi/|a|, |b^*| = 2\pi/|b|, a \cdot b^* = a^* \cdot b = 0 \quad (2.21)$$

όπου a και b είναι τα στοιχειώδη διανύσματα της διδιάστατης μοναδιαίας κυψελίδας της επιφάνειας και a^* και b^* είναι τα στοιχειώδη διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος. Αυτές οι εξισώσεις δηλώνουν, σε μαθηματικούς όρους, ότι μια μεγάλη (μικρή) απόσταση στον πραγματικό χώρο γίνεται μια μικρή (μεγάλη) απόσταση στον αντίστροφο χώρο και, επιπλέον, ότι τα a και b είναι κάθετα στην διεύθυνση των a^* και b^* , αντίστοιχα, (θυμηθείτε τα Σχ. 2.15 και 2.18). Η συνθήκη για περίθλαση δίνεται από

$$\mathbf{k}_0^{\parallel} = \mathbf{k}_s^{\parallel} \pm \mathbf{G} \quad (2.22)$$

όπου k_s^{\parallel} είναι η παράλληλη συνιστώσα του **σκεδαζόμενου** ηλεκτρονίου.

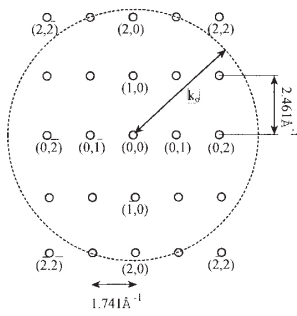
Η συνέπεια της διατήρησης της παράλληλης ορμής $k_0^{\parallel} = k_s^{\parallel} \pm G$ σημαίνει ότι, αν και η ενέργεια διατηρείται κατά την διαδικασία της περιθλάσεως, αν ένα διάνυσμα G ανταλλάξει με την επιφάνεια, το προσπίπτον ηλεκτρόνιο πρέπει να αλλάξει διεύθυνση προκειμένου να διατηρηθεί η ορμή.

Μια απλή μέθοδος για να βρούμε τον αριθμό των σκεδαζόμενων δεσμών που εκλύονται από την επιφάνεια σε ορισμένη ενέργεια είναι να χρησιμοποιήσουμε την **σφαίρα Ewald** (αν και για επιφάνειες η σφαίρα εκφυλίζεται σε κύκλο!). Η σφαίρα Ewald είναι μια γεωμετρική αναπαράσταση της Εξ. 2.22. Για παράδειγμα, θα υπολογίσουμε τον αριθμό των εκλύομενων δεσμών από επιφάνεια Cu {110} σε 100 eV δοθέντος ότι η σταθερά πλέγματος του Cu είναι 3.61 Å. Πρώτον, υπολογίζουμε το μήκος κύματος de Broglie και το αντίστοιχο κυματόνυσμα των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων (Εξ. 2.7)

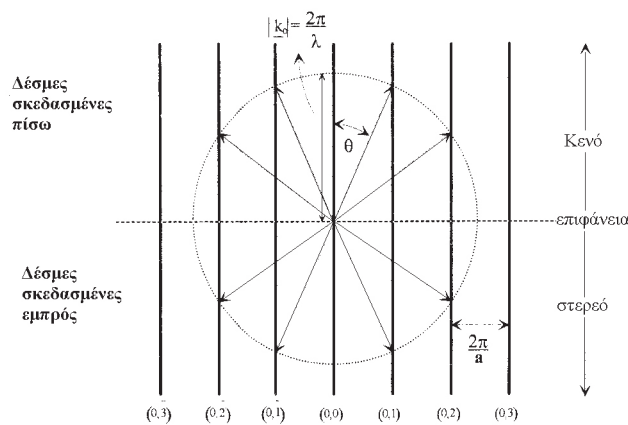
$$\lambda = \left(\frac{150.6}{100 (\text{eV})} \right)^{\frac{1}{2}} = 1.227 \text{ \AA}$$

$$|\mathbf{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda} = 5.12 \text{ \AA}^{-1}$$

Δεύτερον, κατασκευάζουμε, υπό κλίμακα, το διδιάστατο αντίστροφο πλέγμα της επιφάνειας χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις κάτω από την Εξ. 2.21, παρατηρώντας ότι a είναι κάθετο στο a^* και b είναι κάθετο στο b^* . Τρίτον, διαλέγουμε



Σχ. 2.20 Κατασκευή της σφαίρας Ewald, μια γεωμετρική λύση της Εξ. 2.22. Για μια επιφάνεια Cu(110) (βλ. Σχ. 1.14), $|a| = 3.61 \text{ \AA}/\sqrt{2} = 2.55 \text{ \AA}$
 Άρα $|a^*| = 2\pi/2.55 \text{ \AA} = 2.461 \text{ \AA}^{-1}$
 $|b| = 3.61 \text{ \AA}$
 Άρα $|b^*| = 2\pi/3.61 \text{ \AA} = 1.741 \text{ \AA}^{-1}$



Σχ. 2.21 Κατασκευή της σφαίρας Ewald για περιθλάση σε συγκεκριμένη διεύθυνση της επιφάνειας. Παρατηρήστε ότι τα σημεία στο Σχ. 2.20 γίνονται ράβδοι στο Σχ. 2.21. $|a| = 3.61 \text{ \AA}$ για την διεύθυνση $[1\bar{1}0]$.

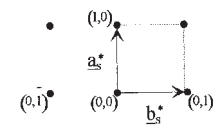
ένα σημείο του αντίστροφου πλέγματος ως αρχή των αξόνων (0, 0). Τέλος, σχεδιάζουμε, υπό κλίμακα, μια ακτίνα $|k_0|$ του κύκλου με κέντρο την αρχή των αξόνων. Ο συνολικός αριθμός των περιθλώμενων δεσμών που εκλύονται από την επιφάνεια δίνεται απλώς από τον αριθμό των σημείων του αντίστροφου πλέγματος που βρίσκονται μέσα στον κύκλο. Από το Σχ. 2.20 φαίνεται ότι, σε 100 eV, ο αριθμός των περιθλώμενων δεσμών είναι 21.

Αν επιθυμεί κάποιος να υπολογίσει την γωνία που σχηματίζεται από μια περιθλώμενη δέσμη με μια συγκεκριμένη διεύθυνση του πραγματικού χώρου, αρκεί να κατασκευάσει τον κύκλο του Ewald άλλη μια φορά. Σε αυτή την περίπτωση, το αντίστροφο πλέγμα θα αποτελείται από μια σειρά από γραμμές αντί για συστοιχίες από τελείες, διότι, ορίζοντας μια συγκεκριμένη διεύθυνση, παράγουμε μια μονοδιάστατη συστοιχία και το αντίστοιχο σύνολο γραμμών περιθλάσεως είναι γραμμές σε αντίθεση με την διδιάστατη συστοιχία η οποία παράγει ένα διδιάστατο δίκτυο από πλεγμιακά σημεία – βλ. Σχ. 2.19 και 2.21. Το Σχ. 2.21 δείχνει την κατασκευή του κύκλου Ewald για ηλεκτρόνια σε κάθετη πρόσπτωση προς την επιφάνεια Cu(110) με σκέδαση στην διεύθυνση $[1\bar{1}0]$. Παρατηρήστε ότι το σημείο στο οποίο ο κύκλος που παράγεται από το $|k_0|$ τέμνει τις ράβδους του αντίστροφου πλέγματος ικανοποιεί την Εξ. 2.2 και επομένως ορίζει την διεύθυνση θ στην οποία θα κινηθεί η περιθλώμενη δέσμη. Εκείνες οι δέσμες που κινούνται προς το κενό θα ανιχνευθούν. Όμως, εκείνες οι δέσμες που κινούνται προς το στερεό δεν θα φτάσουν στον ανιχνευτή. Από απλή γεωμετρία, στην περίπτωση δέσμης (0, 1)

$$\sin \theta = \frac{2\pi/a}{2\pi/\lambda} = \frac{\lambda}{a} = \frac{1.227}{3.61} \therefore \theta = 19.9^\circ$$

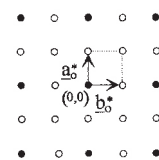
Συχνά προκύπτει ότι η προσρόφηση πάνω σε μονοκρυστάλλους παράγει επιστρώματα τα οποία είναι τακτικά και έχουν περιοδικότητα μεγαλύτερη από αυτή της μοναδιαίας κυψελίδας του υποστρώματος, και, ως εκ τούτου, δημιουργούν πρόσθετες περιθλώμενες δέσμες. Η περιοδικότητα του επιστρώματος στον πραγματικό χώρο μπορεί να προσδιορισθεί από το σχέδιο LEED.

Και πάλι, αυτό φαίνεται καλύτερα με ένα παράδειγμα. Η προσρόφηση 0.25 ML ατομικού οξυγόνου σε Cu(001) προκαλεί την αλλαγή στο σχέδιο LEED που φαίνεται στο Σχ. 2.22. Για να βρει κανείς την μοναδιαία κυψελίδα του επιστρώ-



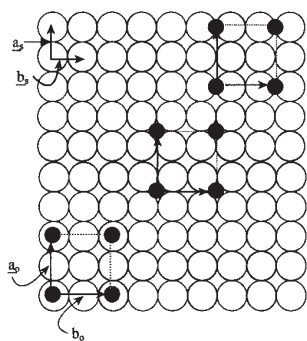
Καθαρός Cu{001}

0.25 ML οξυγόνου



- = Κηλίδες υποστρώματος
- = επιπλέον κηλίδες από το προσροφημένο στρώμα

Σχ. 2.22 Μεταβολή του σχεδίου LEED μιας καθαρής επιφάνειας Cu(100) όταν προσροφάται 0.25 ML οξυγόνου.



Σχ. 2.23 Πιθανές δομές πραγματικού χώρου για την φάση του οξυγόνου $p(2 \times 2)$ σε Cu(100). Παρατηρήστε ότι από απλή παρατήρηση του σχεδίου LEED του Σχ. 2.22 δεν είναι δυνατό να διακρίνει κανείς τις πιθανές δομές.

ματος στον πραγματικό χώρο, πρέπει να κάνει ένα «μετασχηματισμό Fourier» στο αντίστροφο πλέγμα (στο σχέδιο LEED). Ο ίδιος σκοπός μπορεί να επιτευχθεί επίσης με απλή επεξεργασία των πινάκων που συνδέονται με το πλέγμα του επιστρώματος σε αντίστροφο και πραγματικό χώρο.

(i) Γράφουμε τα διανύσματα της μοναδιαίας κυψελίδας του αντίστροφου πλέγματος του επιστρώματος συναρτήσει των αντίστοιχων του υποστρώματος (Σχ. 2.22):

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_0^* &= G_{11}^* \mathbf{a}_s^* + G_{12}^* \mathbf{b}_s^* \\ \mathbf{b}_0^* &= G_{21}^* \mathbf{a}_s^* + G_{22}^* \mathbf{b}_s^* \end{aligned} \rightarrow \begin{aligned} \mathbf{a}_0^* &= 1/2 \mathbf{a}_s^* + 0 \mathbf{b}_s^* \\ \mathbf{b}_0^* &= 0 \mathbf{a}_s^* + 1/2 \mathbf{b}_s^* \end{aligned} \quad (2.23)$$

(ii) Σχηματίζουμε τον πίνακα

$$G^* = \begin{bmatrix} G_{11}^* & G_{12}^* \\ G_{21}^* & G_{22}^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

(iii) Για να μετατρέψουμε από τον αντίστροφο χώρο (το σχέδιο της περιθλάσεως) στον πραγματικό χώρο παίρνουμε τον «αντίστροφο ανάστροφο» του πίνακα G^* .

$$\begin{aligned} G &= \left([G^*]^{-1} \right)^t = \frac{1}{\det G^*} \begin{bmatrix} G_{22}^* & -G_{21}^* \\ -G_{12}^* & G_{11}^* \end{bmatrix} \\ G &= \frac{1}{\frac{1}{4} - 0} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.25)$$

όπου $\det G^*$ είναι η ορίζουσα του πίνακα G^* και προκύπτει από πολλαπλασιασμό.

$$\det G^* = (G_{22}^* \cdot G_{11}^*) - (G_{21}^* \cdot G_{12}^*) \quad (2.26)$$

Ο πίνακας G δίνει τα διανύσματα (\mathbf{a}_0 και \mathbf{b}_0) του πραγματικού χώρου του επιστρώματος συναρτήσει των μοναδιαίων διανυσμάτων (\mathbf{a}_s και \mathbf{b}_s) του πραγματικού χώρου του υποστρώματος, δηλ.

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_0 \\ \mathbf{b}_0 \end{pmatrix} = G \begin{pmatrix} \mathbf{a}_s \\ \mathbf{b}_s \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

Επομένως

$$\mathbf{a}_0 = 2\mathbf{a}_s + 0\mathbf{b}_s$$

$$\mathbf{b}_0 = 0\mathbf{a}_s + 2\mathbf{b}_s$$

(iv) Τέλος, σχεδιάζουμε το πλέγμα του επιστρώματος στον πραγματικό χώρο (\mathbf{a}_0 και \mathbf{b}_0) συναρτήσει του πλέγματος του υποστρώματος (\mathbf{a}_s και \mathbf{b}_s) όπως φαίνεται στο Σχ. 2.23.

Για να πάει κανείς απ' την δομή του πραγματικού πλέγματος στο σχέδιο περιθλάσεως, απλώς ακολουθεί την ίδια διαδικασία όπως παραπάνω με τη διαφορά ότι αντί για G βάζει G^* και αντί για το αντίστροφο πλέγμα χρησιμοποιεί τα διανύσματα του πραγματικού χώρου (βλ. ερώτηση 7 του Κεφ. 3). Άρα, σε συμβολισμό πινάκων, το σχέδιο LEED για 0.25 ML οξυγόνου σε χαλκό (100) αντιστοιχεί στην δομή του πραγματικού χώρου

$$\text{Cu}(100) - \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} - \text{O} - (0.25 \text{ ML})$$

και σε συμβολισμό του Wood, η ίδια δομή μπορεί να χαρακτηριστεί

$$\text{Cu}(100) - p(2 \times 2) - O - (0.25 \text{ ML})$$

Ενώ μια τέτοια διαδικασία μπορεί να επιτρέπει τον ακριβή ορισμό μιας διδιάστατης περιοδικότητας σε επίστρωμα σε σχέση με το υπόστρωμα, δεν λείπει τίποτα για την πραγματική θέση προσροφήσεως (στην κορυφή, γέφυρα, τετραπλή κοιλότητα). Για παράδειγμα, η μοναδιαία κυψελίδα που φαίνεται κάτω αριστερά στο Σχ. 2.23 μπορεί να μετατοπισθεί κατά μια συνδυασμένη μετάθεση $1/2a_s + 1/2b_s$, προκαλώντας την τοποθέτηση όλων των ατόμων του επιστρώματος σε τετραπλές κοίλες θέσεις. Και οι δύο δομές (γέφυρας και κοιλότητας) θα δώσουν το ίδιο σχέδιο LEED. Απλή επισκόπηση του σχεδίου περιθλάσεως επιτρέπει μόνο να αποκτηθούν πληροφορίες για τα σχετικά μεγέθη των μοναδιαίων κυψελίδων του υποστρώματος και του επιστρώματος, αλλά δεν διακρίνονται οι θέσεις προσροφήσεως ούτε λεπτομέρειες για τα μήκη δεσμών και τις γωνίες τους.

Όμως, ποσοτικές δομικές πληροφορίες, όπως ο τύπος της θέσεως προσροφήσεως και τα μήκη δεσμών και οι γωνίες των δεσμών των προσροφημένων, περιέχονται μέσα στις διακυμάνσεις των περιθλώμενων δεσμών με την ενέργεια. Η απλούστερη μέθοδος για να δείξει κανείς πώς περιέχονται πιο λεπτομερείς πληροφορίες σε αυτές τις μετρήσεις είναι να φανταστεί κανείς την περίθλαση χωρίς μεταφορά παράλληλης ορμής (κανονική ανάκλαση) από μια ιδανική επιφάνεια με ένα διάστημα στρωμάτων d (Σχ. 2.24).

Για εποικοδομητική συμβολή μεταξύ ηλεκτρονίων που περιθλώνται από το πρώτο και το δεύτερο στρώμα πρέπει να θέσουμε την διαφορά των δρόμων ($2d$) ίση με ακέραιο αριθμό μηκών κύματος ($n\lambda$)

$$\begin{aligned} n\lambda &= 2d \\ n &= 1, 2, 3, 4, \end{aligned} \tag{2.28}$$

Σημειώστε ότι τώρα η διαφορά των δρόμων είναι $2d$ διότι ένα οπισθοσκεδαζόμενο ηλεκτρόνιο από το στρώμα 2 πρέπει να ταξιδεύσει επιπλέον απόσταση d πριν σκεδασθεί και μια πρόσθετη απόσταση, d , κατά την επιστροφή του προς τον ανιχνευτή, σε σχέση με την σκέδαση από το στρώμα 1.

Υψώνουμε στο τετράγωνο της Εξ. 2.28

$$n^2\lambda^2 = 4d^2 \tag{2.28a}$$

ενώ από την Εξ. 2.7:

$$\lambda^2 = \frac{150.6}{E} \tag{2.29}$$

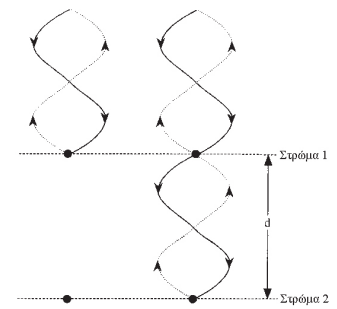
λ σε Å, E σε eV

Επομένως, συνδυάζοντας τις Εξ. 2.28a και 2.29 έχουμε

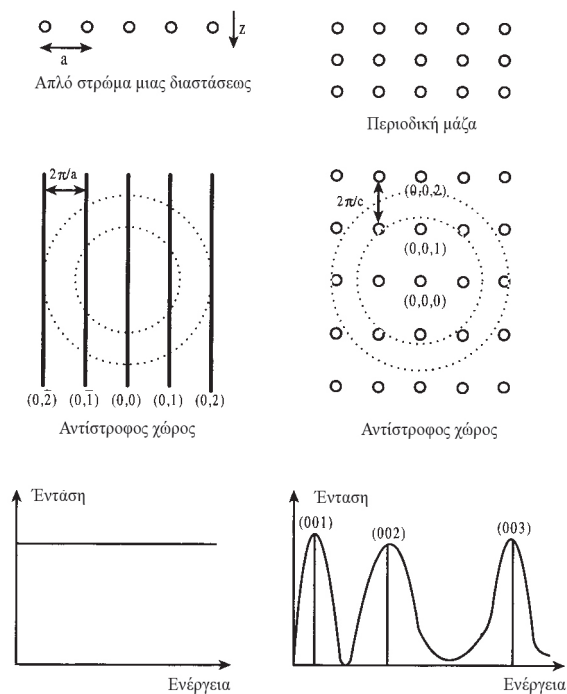
$$E = \frac{150.6n^2}{4d^2} \tag{2.30}$$

που αντιστοιχεί σε ενέργειες στις οποίες μπορούμε να περιμένουμε ανακλάσεις τύπου Bragg.

Δηλαδή, με δεδομένο το διάστημα των στρωμάτων, d , η περίθλαση θα συμβεί μόνο σε ορισμένες διακριτές τιμές ενέργειας όταν ικανοποιείται η συνθήκη Bragg. Όμως, δοθέντος ότι η περίθλαση LEED συμβαίνει κυρίως από 5 ή 6 εξωτερικά στρώματα, η περιοδικότητα στην διεύθυνση z δεν είναι καθόλου τέλεια. Στην πραγματικότητα, η ταλαντωτική χαλάρωση των εξωτερικών στρωμάτων (βλ. Σχ. 1.20) μειώνει περαιτέρω την παρατηρούμενη περιοδικότητα. Αυτό



Σχ. 2.24 Περίθλαση με μηδενική μεταφορά ορμής παράλληλης προς την επιφάνεια, με διάστημα μεταξύ στρωμάτων d . Η έντονη γραμμή δηλώνει εισερχόμενα κύματα ηλεκτρονίων και η εστιγμένη τα ανακλασθέντα εξερχόμενα κύματα.

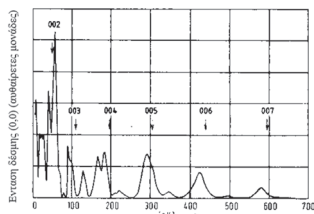


Σχ. 2.25 Κατασκευή της σφαίρας Ewald για περίθλαση Bragg από διδιάστατους και τρισδιάστατους κρυστάλλους. Παρατηρήστε ότι η ένταση σκεδάσεως σε διδιάστατο στρώμα είναι σταθερή με την ενέργεια προσπτώσεως, ενώ εμφανίζει διακριτά μέγιστα σε σκέδαση από την μάζα.

προκαλεί χαλάρωση της συνθήκης που απαιτείται για μια ανάκλαση Bragg και διεύρυνση των ανακλάσεων Bragg. Το Σχ. 2.25 δείχνει τις κάθετες στην επιφάνεια ράβδους του αντίστροφου πλέγματος σε μια συγκεκριμένη διεύθυνση της επιφάνειας (δεν υπάρχει περιοδικότητα στην διεύθυνση z για το διδιάστατο πλέγμα και κατά συνέπεια επιτρέπονται όλες οι τιμές του n). Εφόσον η τομή της σφαίρας Ewald (εστιγμένοι κύκλοι ακτίνας $|k_0|$) με μια ράβδο του αντίστροφου χώρου θα συμβεί σε όλες τις τιμές του $|k_0| > 2\pi/a$, μια συγκεκριμένη περιθλώμενη δέσμη θα έχει την ίδια ένταση σε όλες τις τιμές της ενέργειας της δέσμης των ηλεκτρονίων. Αντιθέτως, για περίθλαση ακτίνων X, όπου οι ακτίνες X εισχωρούν και σκεδάζονται από όλα τα στρώματα (περίθλαση μάζας), η τέλεια περιοδικότητα στην διεύθυνση που είναι κάθετη στην επιφάνεια είναι αισθητή και οι ράβδοι του αντίστροφου πλέγματος γίνονται σημεία. Σε αυτή την περίπτωση, καθώς αυξάνεται η ενέργεια της δέσμης, η ένταση της δέσμης θα είναι μηδενική στις περισσότερες ενέργειες μέχρι να βρεθεί το ακριβές μήκος κύματος για περίθλαση μάζας (τρεις συνθήκες Bragg να ικανοποιούνται ταυτόχρονα για τις διευθύνσεις x , y και z ή, πιο άμεσα, όταν η σφαίρα Ewald τέμνει ένα αντίστροφο πλεγματοειδές σημείο).

Για μια πραγματική επιφάνεια, εμφανίζεται μια ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ του διδιάστατου στρώματος και του τρισδιάστατου κρυστάλλου. Συνεπώς, αν και η ένταση της περιθλάσεως από ένα πραγματικά διδιάστατο στρώμα δεν θα έπρεπε να κυμαίνεται με την ενέργεια, διότι γίνεται σκέδαση από τα εξωτερικά πέντε ή έξι στρώματα, παρατηρούνται έντονα μέγιστα εντάσεως όταν ικανοποιούνται και οι τρεις συνθήκες Bragg.

Το Σχ. 2.26 δείχνει ένα φάσμα εντάσεως – ενέργειας ή $I(V)$ για την ανάκλαση από μονοκρυστάλλο Ni(100) κοντά σε κάθετη πρόσπτωση. Η επιφάνεια Ni(100) παρέχει τερματισμό χωρίς σημαντική χαλάρωση, επομένως προκύπτει σχεδόν σταθερό διάστημα στρωμάτων. Στο φάσμα σημειώνονται οι αναμενόμενες «θέσεις Bragg», βασισμένες στην Εξ. 2.30.



Σχ. 2.26 Φάσμα $I(V)$ από την δέσμη (0,0) του Ni(100). Οι αναμενόμενες θέσεις των κορυφών σκεδάσεως Bragg από την μάζα επισημαίνονται με βέλη. Παραπομπή 4.

Οι πειραματικά μετρημένες θέσεις των κορυφών «Bragg» είναι κάπως μετατοπισμένες από τις θέσεις που προβλέπονται από το πρότυπο που σκιαγραφήσαμε παραπάνω και πρέπει να επισημάνουμε ότι εμφανίζεται σημαντική επιπλέον δομή στα πειραματικά φάσματα. Η μετατόπιση των κορυφών τύπου Bragg μπορεί να ερμηνευθεί εν μέρει παρατηρώντας ότι τα φαινόμενα της περιθλάσεως που δημιουργούν τις παρατηρούμενες κορυφές στα φάσματα $I(V)$ συμβαίνουν μέσα στο στερεό. Καθώς ένα ηλεκτρόνιο εισέρχεται στο στερεό υφίσταται μια πτώση της δυναμικής του ενέργειας λόγω της ηλεκτροστατικής έλξεως του εσωτερικού των ιόντων. Σε ορολογία LEED, αισθάνεται το «εσωτερικό δυναμικό» (V_r). Τα μεγέθη του εσωτερικού δυναμικού κυμαίνονται από μέταλλο σε μέταλλο, αλλά συνήθως είναι ίσα με ~ 10 eV. Δοθέντος ότι ενέργεια πρέπει να διατηρείται κατά την περίθλαση, καθώς το ηλεκτρόνιο εισέρχεται στο στερεό, μια μείωση της δυναμικής ενέργειας κατά V_r πρέπει να αντισταθμιστεί από αύξηση της κινητικής ενέργειας του ηλεκτρονίου. Καθώς η περίθλαση συμβαίνει μέσα στο στερεό με αυξημένη κινητική ενέργεια (E') σε σχέση με αυτή στο κενό (E), οι ενέργειες στις οποίες θα έπρεπε να συμβεί εποικοδομητική συμβολή σε σχέση με την στάθμη του κενού θα φαίνονται μειωμένες κατά τιμή ίση με το μέγεθος του εσωτερικού δυναμικού (V_r),

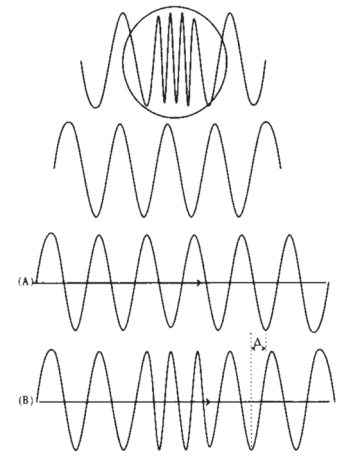
$$E' = (E + V_r) = \frac{150.6n^2}{4d^2} \tag{2.31}$$

Όμως αυτό εξακολουθεί να ερμηνεύει ποσοτικά την ακριβή θέση των κορυφών Bragg και δεν παρέχει καμιά ερμηνεία για την προέλευση των επιπλέον χαρακτηριστικών που μετριοούνται στα φάσματα.

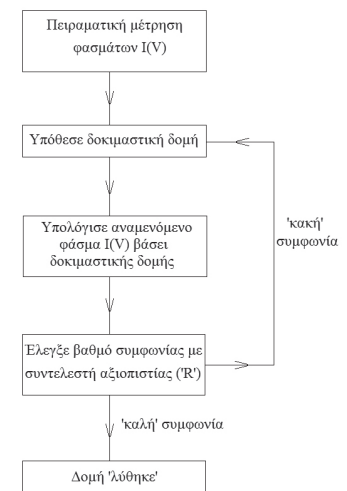
Η απόκλιση είναι ουσιαστικά αποτέλεσμα του γεγονότος ότι τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν πολύ έντονα με την επιφάνεια του στερεού και υπάρχει μεγάλη πιθανότητα «πολλαπλής σκεδάσεως», δηλ. ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να σκεδασθεί ελαστικά πολλές φορές πριν βγει από το στερεό. Έτσι δεν είναι σωστό να θέτουμε την διαφορά δρόμων απλώς ίση με $2d$.

Πέρα από το φαινόμενο της «πολλαπλής σκεδάσεως» το ισχυρό δυναμικό Coulomb του εσωτερικού των ιόντων των σκεδαζόντων ατόμων της επιφάνειας προκαλεί «μετάθεση φάσεως» των ηλεκτρονίων καθώς σκεδάζονται από ένα ιόν. Όταν ένα ηλεκτρόνιο πλησιάζει το εσωτερικό ενός ιόντος, η δυναμική ενέργεια μειώνεται λόγω της ισχυρής έλξεως από τα πρωτόνια του πυρήνα. Η διατήρηση της ενέργειας απαιτεί μια αύξηση της κινητικής ενέργειας και μια αντίστοιχη μείωση του μήκους κύματος de Broglie. Αυτό οδηγεί σε μια μετάθεση της φάσεως του ηλεκτρονιακού κύματος (Δ) σε σχέση με το αναμενόμενο αν δεν συναντούσε ένα πυρήνα, όπως φαίνεται στο Σχ. 2.27. Συνεπώς, η συμβολή μεταξύ ηλεκτρονίων εξαρτάται όχι μόνο από την διαφορά των δρόμων αλλά επίσης από την ισχύ της σκεδάσεως από το εσωτερικό των ιόντων μέσω μεταθέσεως φάσεως. Άρα, η μετρούμενη ένταση της δέσμης ως συνάρτηση της κινητικής ενέργειας θα εξαρτάται από τις σχετικές φάσεις των συμβαλλόντων κυμάτων. Αυτό, με τη σειρά του, συνδέεται με τις ιδιότητες σκεδάσεως των ατόμων της επιφάνειας και την γεωμετρία της επιφάνειας.

Η εξαγωγή της μετατοπίσεως φάσεως σκεδάσεως των ατόμων και η σωστή καταγραφή της περίπλοκης «πολλαπλής σκεδάσεως» είναι δύσκολο έργο και αποκλείει οποιαδήποτε άμεση πορεία από τα μετρούμενα φάσματα $I(V)$ προς την γεωμετρική δομή της επιφάνειας. Αντιθέτως, εφαρμόζεται μια διαδικασία δοκιμών και λάθους. Το διάγραμμα ροής στο Σχ. 2.28 δείχνει την επαναληπτική πορεία που χρησιμοποιείται για να «λυθούν» κρυσταλλικές δομές επιφανειών.



Σχ. 2.27 Επάνω: Μεταβολή της κινητικής ενέργειας ηλεκτρονίου (μείωση του λ) καθώς «αισθάνεται» το «εσωτερικό δυναμικό» του στερεού. Φαίνεται και το αδιάτακτο κύμα. A+B. Μετατόπιση φάσεως σε κύμα ηλεκτρονίων που οφείλεται σε σκέδαση από το εσωτερικό ιόντων (Δ).



Σχ. 2.28 Διάγραμμα ροής που δείχνει την επαναληπτική διαδικασία που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της κρυσταλλογραφίας επιφάνειας από δεδομένα LEED $I(V)$.

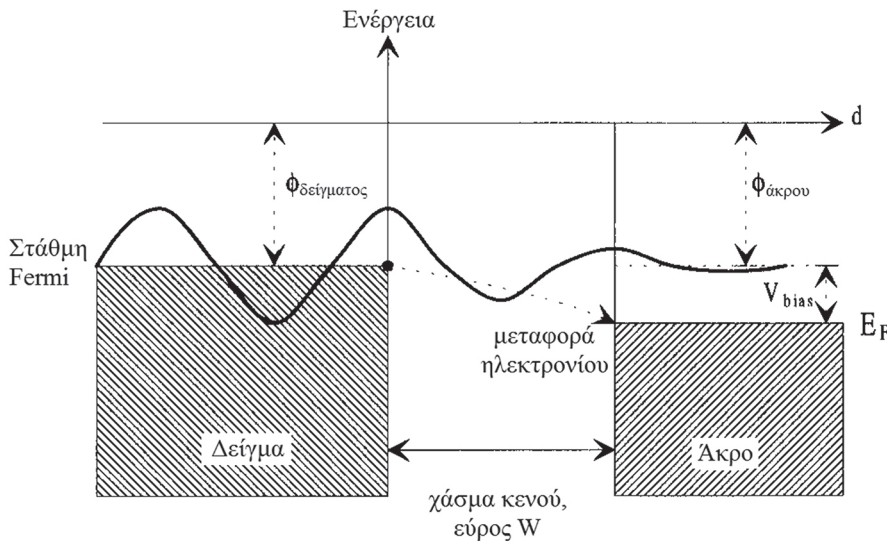
Η διαδικασία έγκειται στον εντοπισμό της «καλύτερης προσαρμογής» μεταξύ των πειραματικών φασμάτων και αυτών που προβλέπονται για την προτεινόμενη δομή. Αυτό γίνεται γενικά χρησιμοποιώντας μια ανάλυση του παράγοντα αξιοπιστίας (R), μια μέθοδος που κρίνει αυτόματα το επίπεδο συμφωνίας μεταξύ θεωρίας και πειράματος. Φυσικά, ενώ η τεχνική LEED ήταν και παραμένει η κύρια τεχνική για την περιγραφή της κρυσταλλογραφίας της επιφάνειας, πρέπει πάντα να θυμόμαστε τα λόγια του J. Berzelius:

Το να βρεις την αλήθεια είναι θέμα τύχης, η πλήρης αξία της οποίας γίνεται κατανοητή μόνο όταν μπορούμε να αποδείξουμε ότι αυτό που βρήκαμε είναι αληθές. Δυστυχώς, η βεβαιότητα της γνώσεώς μας είναι τέτοια ώστε το μόνο που μπορούμε να κάνουμε είναι να ακολουθούμε τις γραμμές της υψηλότερης πιθανότητας.

2.4 Μικροσκοπίες σαρώσεως

Η μικροσκοπία σαρώσεως (φαινομένου) σήραγγος (STM) εφευρέθηκε από τους Gert Binnig και Heinrich Rohrer στην IBM στην Ελβετία το 1982, για την οποία έλαβαν το βραβείο Nobel στη Φυσική το 1986. Η αρχή της STM είναι απλή. Μια αιχμηρή ακίδα φέρεται σε απόσταση λίγων νανομέτρων από μια αγωγίμη επιφάνεια και εφαρμόζεται μια μικρή διαφορά δυναμικού μεταξύ της ακίδας και του δείγματος. Αν η ακίδα είναι σε θετική τάση σε σχέση με το δείγμα, προσφέρεται στα ηλεκτρόνια του δείγματος ένα ενεργειακό κίνητρο να κινηθούν προς την ακίδα, όπου η ενέργειά τους θα είναι μικρότερη. Το ότι θα μπορούσε να ρεύσει ρεύμα μέσα από τον «ελεύθερο χώρο» είναι εντυπωσιακό διότι κλασικά τα ηλεκτρόνια στο δείγμα είναι συνδεδεμένα μέσα στο στερεό και πρέπει να εφαρμοσθεί ένα ελάχιστο ποσό ενέργειας ίσο με το έργο εξαγωγής ϕ του δείγματος (συνήθως μερικά eV). Σε θερμοκρασία δωματίου, η μέση διαθέσιμη θερμική ενέργεια είναι μόνο μερικές δεκάδες meV. Όμως, σε μικρές αποστάσεις ακίδας – επιφάνειας, αντί να υπερβούν το φράγμα ενέργειας ενεργοποίησης για την μεταφορά του ηλεκτρονίου (το έργο εξαγωγής), τα ηλεκτρόνια μπορούν να περάσουν από το μικρό διάστημα του κενού με μια διεργασία γνωστή ως «φαινόμενο σήραγγος». Τα ηλεκτρόνια μπορούν έτσι να ρεύσουν μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας, παράγοντας ένα μικρό, αλλά μετρήσιμο ρεύμα. Το μέγεθος αυτού του ρεύματος εξαρτάται εκθετικά από την απόσταση ακίδας-επιφάνειας. Όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση της ακίδας και της επιφάνειας, τόσο μικρότερο είναι το ρεύμα. Επομένως, μετρώντας το μέγεθος του ρεύματος σήραγγος καθώς η ακίδα κινείται κατά μήκος της επιφάνειας, προκύπτει μια τοπογραφική εικόνα της επιφάνειας. Σε πρόσφορες περιπτώσεις μπορεί να επιτευχθεί **διακριτική ικανότητα ατόμων**.

Το Σχ. 2.29 δείχνει ένα διάγραμμα ενεργειακών σταθμών για την ακίδα κοντά στην αγωγίμη επιφάνεια όπου η ακίδα και το δείγμα αποτελούνται από το ίδιο υλικό (ίδια τιμή ϕ). Η συνεχής γραμμή δείχνει την κυματομορφή ενός ηλεκτρονίου στην υψηλότερη κατειλημμένη ενεργειακή στάθμη του δείγματος. Αν υπήρχε στην επιφάνεια ένα άπειρο φράγμα δυναμικής ενέργειας, το πλάτος του ηλεκτρονιακού κύματος θα ήταν μηδέν έξω από το μέταλλο και, συνεπώς, θα ίσχυε το κλασικό αποτέλεσμα, δηλ. ένα ηλεκτρόνιο δεν θα μπορούσε να διαφύγει από το στερεό. Όμως, για πεπερασμένο ύψος φράγματος, όπως σε ένα πραγματικό μέταλλο, η κυματοσυνάρτηση εισχωρεί πέρα από το δείγμα (βλ. επίσης παρ. 2.5) κατά τρόπο ώστε η ηλεκτρονιακή πυκνότητα να πέφτει σταδιακά ως



Σχ. 2.29 Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών που δείχνει ηλεκτρόνιο να μεταπηδά μεταξύ ακίδας και δείγματος σε STM.

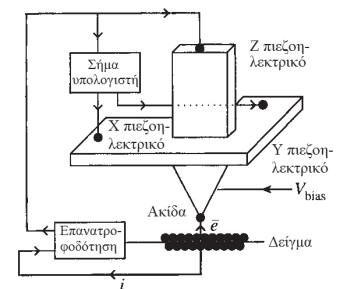
το μηδέν σε αποστάσεις νανομέτρων έξω από την επιφάνεια. Άρα, αν ένα άλλο μέταλλο τοποθετηθεί σε απόσταση λίγων νανομέτρων από την επιφάνεια, υπάρχει πεπερασμένη πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο να περάσει, δηλ. να «πηδήσει» από το δείγμα στην ακίδα όπου θα μειώσει την ενέργειά του λόγω της θετικής διαφοράς δυναμικού που εφαρμόζεται στην ακίδα. Το θετικό δυναμικό μεταθέτει τις ενεργειακές στάθμες στην ακίδα σε χαμηλότερη δυναμική ενέργεια και έτσι διευκολύνει την μεταφορά ηλεκτρονίου σε μη κατειλημμένες καταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας. Φυσικά, δεν υπάρχει λόγος γιατί να μην εφαρμόσει κανείς στην ακίδα αρνητική τάση και να προκαλέσει μεταφορά ηλεκτρονίου από την ακίδα στο δείγμα!

Το ρεύμα σήραγγος (I) εξαρτάται εκθετικά από το διάκενο μεταξύ δείγματος και ακίδας (W) και το έργο εξαγωγής (ϕ)

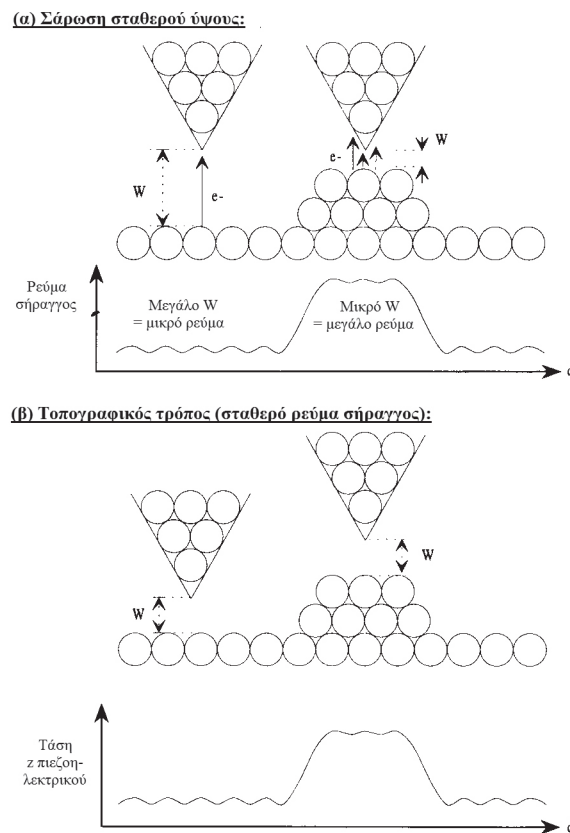
$$I(W) = C \exp(-W\sqrt{\phi}) \tag{2.32}$$

όπου C είναι σταθερά. Έτσι, αν η ακίδα σαρωθεί σε σταθερό ύψος πάνω από την επιφάνεια, το ρεύμα σήραγγος θα αυξάνεται σε περιοχές όπου υπάρχουν προεξοχές λόγω μείωσης του διακένου.

Το Σχ. 2.30 δείχνει διαγραμματικά τα εξαρτήματα του μικροσκοπίου σαρώσεως σήραγγος. Είναι εκπληκτικό ότι ακίδες με ένα άτομο στην άκρη, όπως αυτό που φαίνεται στο Σχ. 2.30, μπορούν να κατασκευασθούν απλώς κόβοντας ένας σύρμα Pt/Ir με ένα κοφτερό ψαλίδι. Εναλλακτικά, ένα σύρμα βολφραμίου μπορεί να εγχαραχθεί ηλεκτροχημικά σε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου. Η ποιότητα της ακίδας δοκιμάζεται από την ικανότητά της να παράγει καλές εικόνες με ανάλυση ατόμων σε πρότυπα υλικά, όπως το επίπεδο βάσεως του γραφίτη. Η ακίδα τότε τοποθετείται στην κεφαλή STM πάνω σε σαρωτή με πιεζοηλεκτρικό σωλήνα. Ένα πιεζοηλεκτρικό υλικό έχει την χρήσιμη ιδιότητα όταν εφαρμόζεται στα άκρα του μια ηλεκτρική τάση, το υλικό διαστέλλεται ή συστέλλεται. Συνήθως, το πιεζοηλεκτρικό διαστέλλεται ή συστέλλεται κατά $\sim 1 \text{ \AA}$ ανά mV, αποφέροντας υπερυψηλή ακρίβεια στην τοποθέτηση της ακίδας σε σχέση με την επιφάνεια. Ο πιεζοηλεκτρικός σωλήνας κατασκευάζεται από 3 τμήματα κατά τρόπο που η εφαρμογή των τάσεων σε κάθε στοιχείο χωριστά να δίνει την δυνατότητα ταυτόχρονης κινήσεως στις διευθύνσεις x , y ή z με μεγάλη πιστότητα.



Σχ. 2.30 Πειραματική διάταξη για STM.



Σχ. 2.31 Οι δύο τρόποι συλλογής τοπογραφικών πληροφοριών επιφάνειας σε STM: (α) σταθερού ύψους, (β) σταθερού ρεύματος.

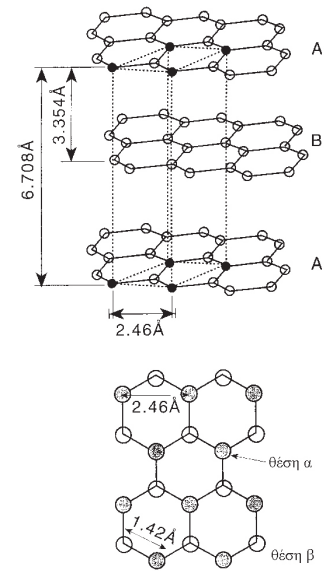
Σαφώς, οποιαδήποτε δόνηση μεταφέρεται στην ακίδα από το περιβάλλον μπορεί να οδηγήσει σε σύγκρουση της ακίδας με την επιφάνεια, επομένως είναι απαραίτητο να χρησιμοποιείται σύστημα αποσβέσεως ώστε οι ακουστικές ταλαντώσεις μέσα στο κτήριο να μην φτάνουν στο δείγμα ή την ακίδα. Αυτό επιτυγχάνεται απλώς τοποθετώντας μια σειρά από φύλλα ελαστομερών κάτω από το STM και μεταξύ της ακίδας και των τοιχωμάτων της συσκευής.

Χρησιμοποιούνται δύο τρόποι σαρώσεως. Στον τρόπο «σταθερού ύψους», η ακίδα σαρώνεται στο επίπεδο xy της επιφάνειας ενώ παραμένει σταθερή στην διεύθυνση z . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι διακυμάνσεις του ρεύματος σήραγγος να συνδέονται με μεταβολές στο W (λόγω των προεξοχών της επιφάνειας). Επομένως, μια εικόνα παράγεται με διακυμάνσεις του ρεύματος σήραγγος ως συνάρτησεως της θέσεως στο επίπεδο της επιφάνειας, η οποία αντικατοπτρίζει την τοπογραφία της επιφάνειας. Αντιθέτως, για τον τρόπο «σταθερού ρεύματος», η τιμή του W διατηρείται *σταθερή* με κίνηση της ακίδας στην διεύθυνση z , ενώ γίνεται σάρωση στο επίπεδο xy . Άρα, ένα καταγράφημα της πιεζοηλεκτρικής τάσεως στην διεύθυνση z συναρτήσει της αποστάσεως θα δώσει επίσης την τοπογραφική εικόνα της επιφάνειας. Ο τρόπος σταθερού ύψους προτιμάται όταν εξετάζεται επίπεδη επιφάνεια σε μέγεθος ατόμου, καθότι είναι δυνατή η γρήγορη σάρωση και δεν χρειάζεται να μετακινείται πάνω-κάτω η ακίδα. Όμως σε ανώμαλες επιφάνειες, ο τρόπος σταθερού ρεύματος προτιμάται διότι αποφεύγονται οι συγκρούσεις μεταξύ ακίδας και επιφάνειας οι οποίες θα προκαλούσαν ζημιά στην ακίδα η οποία θα έχανε την ικανότητα υψηλής αναλύσεως σε σαρώσεις. Το Σχ. 2.31 δείχνει την αρχή λειτουργίας των δύο τρόπων σαρώσεως. Συνήθως, το STM έχει διακριτική ικανότητα περίπου 1 \AA στο επίπεδο της επιφάνειας και

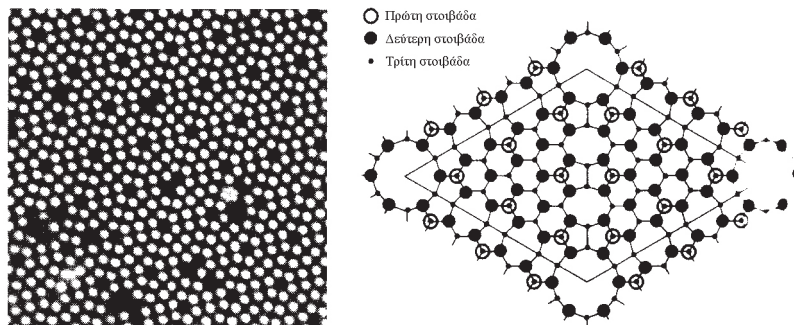
$< 0.1 \text{ \AA}$ κάθετα στην επιφάνεια και λειτουργεί με ρεύματα σήραγγος κυμαινόμενα μεταξύ 100 pA και 30 nA .

Σημείο αναφοράς για την ποιότητα της ακίδας και την οργανολογική σταθερότητα ενός STM που λειτουργεί σε περιβάλλον ατμόσφαιρας είναι η απεικόνιση του επιπέδου βάσεως πυρολυτικού γραφίτη υψηλού προσανατολισμού (HOPG). Μια τέτοια επιφάνεια προσφέρει μεγάλου εμβαδού ($\sim 1000 \times 1000 \text{ \AA}$) περιοχές απαλλαγμένες από ατέλειες που χωρίζονται από βαθμίδες ατόμων με ύψος $< 10 \text{ \AA}$. Το Σχ. 2.32 δείχνει το διάγραμμα της δομής του γραφίτη και του επιπέδου βάσεως του HOPG. Μπορεί να προβλεφθεί ότι το STM θα εντοπίσει ως απόσταση επαναλήψεως την απόσταση των 1.42 \AA που χωρίζει τους πλησιέστερους άνθρακες. Όμως, με αυτό τον τρόπο σκέψης αγνοούμε την αρχή λειτουργίας του STM. Το ρεύμα του STM εξαρτάται από την **πλευρική** διακύμανση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του δείγματος, η οποία εξαρτάται από την γεωμετρία της επιφάνειας. Προσεκτικότερη επισκόπηση του Σχ. 2.32 δείχνει ότι υπάρχουν δύο τύποι ατόμων άνθρακα στο ανώτερο στρώμα, άτομα τύπου *a* χωρίς καθόλου γείτονες ακριβώς από κάτω και άτομα τύπου *b* με ένα άτομο ακριβώς από κάτω. Καθώς αυτά τα άτομα έχουν διαφορετικά τοπικά περιβάλλοντα δεσμών οι ηλεκτρονιακές τους πυκνότητες θα διαφέρουν, κι έτσι θα μετρηθεί ρεύμα σήραγγος που θα διαφέρει για μια ακίδα σαρώσεως σε σταθερό ύψος πάνω από τα άτομα *a* και *b*. Επομένως η πραγματική περιοδική απόσταση που θα παρατηρηθεί με STM είναι 2.46 \AA . Μια από τις πρώτες και πολύ εντυπωσιακές επιτυχίες του STM ήταν η επίλυση της δομής μια επιφάνειας ημιαγωγού. Η καθαρή επιφάνεια Si(111) εμφανίζει ένα σχέδιο LEED (7×7) . Η δομή αυτή υπήρξε το επίκεντρο μελέτης για πολλές αναλύσεις δομής επιφανειών. Όμως, η δομή θεωρήθηκε λυμένη μόνο αφού χρησιμοποιήθηκε STM. Το Σχ. 2.33 δείχνει μια εικόνα STM της επιφάνειας Si(111) και την δομή της στον πραγματικό χώρο. Η επταπλή περιοδικότητα προκύπτει από τις «τρύπες» ατόμων Si που λείπουν από το πρώτο και το δεύτερο στρώμα.

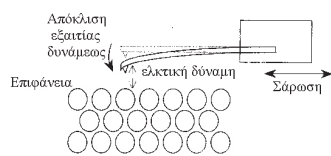
Ένα μεγάλο πλεονέκτημα του STM έναντι άλλων αναλυτικών τεχνικών δομής λιγότερο άμεσων που βασίζονται στην περίθλαση όπως η LEED είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί όχι μόνο υπό κενό αλλά και στον αέρα. Το STM μπορεί επίσης να λειτουργήσει μέσα σε υγρά και πρόσφατα χρησιμοποιήθηκε για να εξετάσει ηλεκτροχημικές διεργασίες σχετικές με απόθεση μετάλλων από διάλυμα σε επιφάνεια ηλεκτροδίου. Δοθέντος ότι μπορούν να καταγραφούν εικόνες STM σε χρόνους μικρότερους από 10 δευτερόλεπτα, οι εικόνες λειτουργούν ως «στιγμιότυπα» κινητικών διεργασιών που συμβαίνουν σε επιφάνειες σε τέτοια κλίμακα χρόνων. Αν και το STM είναι η απώτερη μικροσκοπία επιφανειών, έχει



Σχ. 2.32 Η δομή του HOPG. Παρατηρήστε ότι η απόσταση επαναλήψεως που αντιλαμβάνεται το STM είναι μεταξύ των σκιασμένων ατόμων (2.46 \AA), και όχι η διατομική απόσταση άνθρακα-άνθρακα (1.42 \AA).



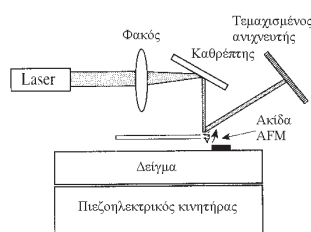
Σχ. 2.33 Εικόνες STM της φάσεως Si(111) – (7×7) . [5]. Απεικονίζεται και η δομή στον πραγματικό χώρο της πρώτης, δεύτερης και τρίτης στοιβάδας. Παρατηρήστε την παρουσία ατελειών όπως κενές θέσεις στην εικόνα του STM.



Σχ. 2.34 Διάγραμμα της αρχής της μικροσκοπίας ατομικής δυνάμεως.

ένα σοβαρό μειονέκτημα το οποίο προκύπτει από το γεγονός ότι η λειτουργία του απαιτεί ένα σταθερό ρεύμα μεταξύ ακίδας και δείγματος ή *αντιστροφή*, δηλ. το υπόστρωμα πρέπει να είναι ή αγωγός ή ημιαγωγός. Για μονωτικά υλικά, το STM δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Αυτό το πρόβλημα παρακάμπτεται με μία παραλλαγή της τεχνικής STM που ονομάζεται μικροσκοπία ατομικής δυνάμεως (AFM). Το Σχ. 2.34 δείχνει την αρχή λειτουργίας του AFM. Μια ακίδα, συνήθως φτιαγμένη από νιτρίδιο του πυριτίου, με διάμετρο μεταξύ 1 και 20 nm, τοποθετείται σε βραχίονα με σταθερά δυνάμεως μεταξύ περίπου 0.001 και 0.2 Nm⁻¹. Είναι σημαντικό ο βραχίονας να μην επηρεάζεται από δονήσεις και ακουστικό θόρυβο του εργαστηρίου. Επομένως, επιλέγεται να έχει ιδιοσυχνότητα όσο το δυνατό πιο απομακρυσμένη από τις παρατηρούμενες στα κτήρια. Ως ιδιοσυχνότητα (ν) δίνεται το κλασικό όριο

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (2.33)$$



Σχ. 2.35 Πειραματική διάταξη για την ανίχνευση δυνάμεως που δρα σε ακίδα AFM.

όπου K είναι η σταθερά δυνάμεως του βραχίονα και m η μάζα του. Για να επιτύχουμε την υψηλότερη ιδιοσυχνότητα, οι βραχίονες κατασκευάζονται από πολύ μικρές μάζες, συνήθως κοντά στο 1 μg, με μικρή σταθερά δυνάμεως ($K = 0.004 \text{ Nm}^{-1}$ δίνει ιδιοσυχνότητα 8 kHz).

Η ακίδα του AFM, όταν έρθει σε επαφή με μια επιφάνεια, αισθάνεται μια μικρή δύναμη (της τάξεως των pN) ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης με τα άτομα της επιφάνειας. Σε αυτό τον τρόπο λειτουργίας, γνωστό ως «τρόπο επαφής» η ακίδα σαρώνεται σε απόσταση ακίδας δείγματος που αντιστοιχεί σε μήκος χημικού δεσμού του συνδυασμού ακίδας και δείγματος. Αυτό κάνει τον βραχίονα να έλκεται ή να απωθείται καθώς σαρώνεται κατά μήκος της επιφάνειας. Η απωστική δύναμη σε πολύ μικρές αποστάσεις ακίδας-επιφάνειας προέρχονται από άπωση πυρήνων και από άπωση Pauli καθώς κλειστές στοιβάδες ηλεκτρονίων της επιφάνειας και των ατόμων της ακίδας αναγκάζονται να αλληλοεισχωρήσουν. Η ελκτική δύναμη προκύπτει ως αποτέλεσμα της μείωσης της δυναμικής ενέργειας του συστήματος που οφείλεται στον σχηματισμό χημικού δεσμού μέσω της επικάλυψης ηλεκτρονίων μεταξύ ατόμων ακίδας και επιφάνειας. Η απόκλιση του βραχίονα μπορεί να μετρηθεί (απεικόνιση δυνάμεως) ή να διατηρηθεί σταθερή χρησιμοποιώντας ένα βρόχο επανατροφοδοτήσεως που να διατηρεί την δύναμη σε προεπιλεγμένη τιμή (τοπογραφία σταθερής δυνάμεως).

Η απόκλιση του βραχίονα μπορεί να παρακολουθείται με οπτικό τρόπο όπως αυτός που φαίνεται στο Σχ. 2.35 όπου μια δέσμη laser ανακλάται από την πίσω πλευρά του βραχίονα προς ένα τεμαχισμένο φωτοανιχνευτή. Καθώς σαρώνεται το δείγμα πάνω από την ακίδα. Οι αποκλίσεις της δέσμης οφείλονται σε μεταβολές στην τοπική τοπογραφία της επιφάνειας ή την «ακαμψία», δηλ. μια μαλακή περιοχή του δείγματος που παραμορφώνεται εύκολα από την ακίδα εμφανίζεται ως κοιλότητα ή λακούβα σε εικόνα AFM.

Ένας δεύτερος τρόπος σαρώσεως, γνωστός ως «τρόπος χωρίς επαφή» μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για ευαίσθητα δείγματα τα οποία μπορεί να καταστραφούν από την απεικόνιση με τον τρόπο «επαφής». Σε αυτή την περίπτωση η ακίδα δεν είναι «σε επαφή» με την επιφάνεια διότι δεν συμβαίνει επικάλυψη ηλεκτρονιακών νεφών. Οι δυνάμεις είναι ηλεκτροστατικής προελεύσεως (ή μαγνητικές αν ο συνδυασμός ακίδας και δείγματος είναι μαγνητικός) και είναι ακόμη μικρότερες απ' ό,τι στον τρόπο επαφής. Προκειμένου να αυξηθεί η ευαισθησία της τεχνικής η ακίδα εξαναγκάζεται σε ταλάντωση κοντά στην ιδιοσυχνότητά της και έτσι αυτή η μέθοδος μετρήσεως

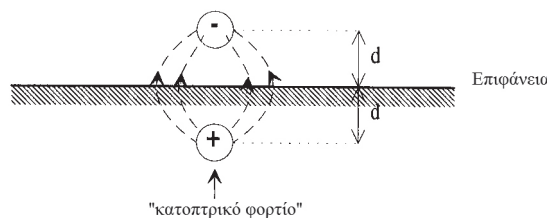
συχνά αναφέρεται ως ο «τρόπος αγγίγματος». Διακυμάνσεις στις δυνάμεις δείγματος και ακίδας θα αλλάξουν την ιδιοσυχνότητα της ακίδας και αυτή η μετατόπιση συχνότητας χρησιμοποιείται για να δώσει ένα μέτρο του μεγέθους των δυνάμεων που αναπτύσσονται. Προφανώς, για μια προεξοχή της επιφάνειας, οι δυνάμεις που ασκούνται στην ακίδα θα είναι μεγάλες έτσι, και πάλι, είναι εφικτές τοπογραφικές εικόνες των δυνάμεων της επιφάνειας συναρτήσει της πλευρικής θέσεως στην επιφάνεια ακόμη και με μη αγώγιμα δείγματα.

Σαφώς το AFM έχει μεγάλο εύρος δυνατών εφαρμογών, από την μελέτη της ατομικής δομής μονωτών όπως η μίκα και το χλωριούχο νάτριο μέχρι πολυμερικές επιστρώσεις επιφανειών. Μεγάλος ενθουσιασμός έχει προκληθεί στην βιολογία από την εφεύρεση του AFM λόγω της δυνατότητάς του να χρησιμοποιηθεί για απεικόνιση βιολογικών συστημάτων σε φυσιολογικά περιβάλλοντα. Φυσικά υπάρχουν προβλήματα που δημιουργούνται από την αλληλεπίδραση μεταξύ ακίδας και επιφάνειας και ανησυχίες για το ενδεχόμενο μετακινήσεως μορίων πάνω στην επιφάνεια εξαιτίας της ακίδας. Όμως, παρά τα προβλήματα, έχουν γίνει πολλές σημαντικές παρατηρήσεις.

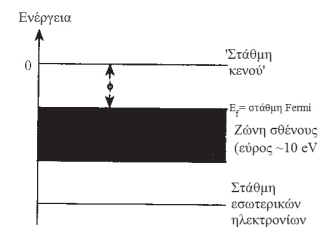
2.5 Μεταβολές έργου εξαγωγής

Το έργο εξαγωγής (ϕ) ορίζεται ως η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να απομακρυνθεί ένα ηλεκτρόνιο από ένα στερεό, δηλ. για να μεταφερθεί ένα ηλεκτρόνιο από την υψηλότερη κατειλημμένη στάθμη (την «στάθμη Fermi») σε αρκετά μεγάλη απόσταση έξω από την επιφάνεια ώστε να μην αισθάνεται πλέον την επίδραση των μεγάλης εμβέλειας αλληλεπιδράσεων Coulomb με το «κατοπτρικό φορτίο», δηλ. την θετική οπή που εντοπίζεται στην μεταλλική επιφάνεια, η οποία δημιουργείται ως αποτέλεσμα της απομάκρυνσης του ηλεκτρονίου (Σχ. 2.36 και επίσης Σχ. 1.23).

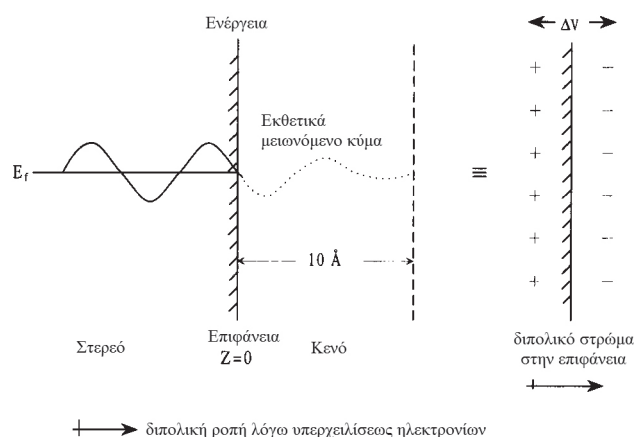
Το Σχ. 2.37 δείχνει διαγραμματικά ενεργειακές στάθμες ενός μεταλλικού στερεού. Δοθέντος ότι η στάθμη Fermi ενός στερεού είναι ιδιότητα της μάζας, συνδεδεμένη με την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ ατομικών πυρήνων και ηλεκτρονίων σθένους, σε πρώτη ματιά δεν είναι προφανές πώς το ϕ παρέχει πληροφορίες για την επιφάνεια. Όμως, μετρήσεις του ϕ έχουν δείξει ότι καθαρές σε ατομικό επίπεδο, κρυσταλλικές επιφάνειες που διαφέρουν στην γεωμετρική δομή έχουν διαφορετικό έργο εξαγωγής. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η επιφάνεια δεν παρουσιάζει φράγμα άπειρης δυναμικής ενέργειας στα ηλεκτρόνια μέσα στο στερεό. Αν και τα ηλεκτρόνια είναι συνδεδεμένα με το στερεό, οι ίδιες οι ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις μπορεί να έχουν μη μηδενικό πλάτος «ακριβώς απέξω» (για πρακτικούς σκοπούς εντός 10 Å) από την επιφάνεια. Οι ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις έχουν εκθετική μείωση καθώς διεισδύουν έξω από



Σχ. 2.36 Η εισαγωγή ενός 'κατοπτρικού' φορτίου μέσα στην επιφάνεια αντίθετης πολικότητας προς ένα δοκιμαστικό φορτίο σε απόσταση d από την επιφάνεια.



Σχ. 2.37 Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών σε ένα στερεό.



Σχ. 2.38 Επαγόμενο διπολικό στρώμα στην μεσεπιφάνεια στερεού – κενού λόγω της «υπερχείλισης» των ηλεκτρονίων στο κενό (εστιγμένη γραμμή). Η συνεχής γραμμή δείχνει την ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση μέσα στο στερεό.

την επιφάνεια και δημιουργούν την «υπερχείλιση ηλεκτρονίων». Για να διατηρηθεί η συνολική ηλεκτρική ουδετερότητα, το πλεονάζον αρνητικό φορτίο που προκύπτει από την «υπερχείλιση» των ηλεκτρονίων στο κενό αντισταθμίζεται από αντίστοιχο πλεονάζον θετικό φορτίο στην επιφάνεια του στερεού. Έτσι σχηματίζεται ένα διπολικό επίστρωμα (Σχ. 2.38).

Το έργο εξαγωγής μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο συνεισφορές, μια που συνδέεται με τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες της μάζας του στερεού και την δεύτερη με το διπολικό επίστρωμα της επιφάνειας που μόλις περιγράψαμε. Όσο μεγαλύτερη η «υπερχείλιση», τόσο μεγαλύτερο θα είναι το δίπολο της επιφάνειας. Δοθέντος ότι η έκταση της υπερχειλίσεως των ηλεκτρονίων είναι συνάρτηση της επιφανειακής γεωμετρίας (υπάρχουν περισσότερα άτομα ανά μονάδα επιφάνειας σε μια επιφάνεια πυκνής στοιβάξεως και επομένως περισσότερα ηλεκτρόνια διαθέσιμα για υπερχειλίση), το έργο εξαγωγής είναι **ιδιότητα της επιφάνειας**.

Για παράδειγμα, για εκείνα τα μέταλλα fcc με χαμηλούς δείκτες, όπου δεν συμβαίνει αναδιάταξη της επιφάνειας

$$\varphi_{111} > \varphi_{100} > \varphi_{110}$$

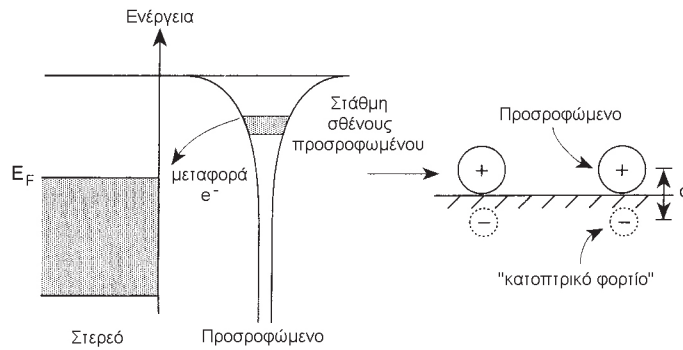
δηλ. Cu(111): $\varphi = 4.94$ eV, Cu(100): $\varphi = 4.59$ eV, Cu(110): $\varphi = 4.48$ eV.

Η προσρόφηση μπορεί επίσης να επαγάγει μεταβολές στο έργο εξαγωγής που συνδέεται με τροποποιήσεις στο διπολικό επίστρωμα της επιφάνειας, ειδικότερα αν συμβαίνει σημαντική μεταφορά φορτίου μεταξύ προσροφωμένων και επιφάνειας. Άρα, μετρήσεις μεταβολής του έργου εξαγωγής, $\Delta\varphi$ παρέχουν κρίσιμες πληροφορίες για τον βαθμό αναδιατάξεως του φορτίου κατά την προσρόφηση ($\Delta\varphi = \varphi_{\text{καλυμμένη}} - \varphi_{\text{καθαρή}}$).

Καθότι το δίπολο στρώμα μπορεί να περιγραφεί ως πυκνωτής παράλληλων πλακών, η **εξίσωση Helmholtz** μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να συνδέσει την μεταβολή του έργου εξαγωγής ($\Delta\varphi$) με την διπολική ροπή, μ , του προσροφωμένου και του κατοπτρικού φορτίου του.

$$\Delta V = n\mu/\epsilon_0 \quad (2.34)$$

όπου $\epsilon_0 = \eta$ διαπερατότητα του κενού, $= 8.85 \times 10^{-12}$ C V⁻¹ m⁻¹, $n = \eta$ επιφανειακή πυκνότητα του προσροφωμένου (m⁻²) και $\mu =$ διπολική ροπή (Cm). Το ΔV ονομάζεται μεταβολή του επιφανειακού δυναμικού. Το ΔV μπορεί να μετατραπεί σε μεταβολή του έργου εξαγωγής (σε J) πολλαπλασιάζοντας το ΔV με το φορτίο του ηλεκτρονίου, e . Επομένως, αν, για παράδειγμα, μια επιφανειακή κάλυψη



Σχ. 2.39 Επιφανειακό δίπολο επαγόμενο από την προσρόφηση ηλεκτροθετικών προσροφωμένων σε επιφάνεια μετάλλου.

$5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ατόμων χημειορροφημένου αερίου σε Cu(111) προκαλεί μεταβολή του έργου εξαγωγής κατά 0.4 eV, μπορεί κανείς να εκτιμήσει το επιφανειακό δίπολο με την Εξ. 2.34

$$\Delta V = \Delta\phi/e = 0.4 \text{ V} = \frac{5 \times 10^{14} \times 10^4 \times \mu}{8.854 \times 10^{-12}}$$

$$\therefore \mu = \frac{0.4 \times 8.854 \times 10^{-12}}{5 \times 10^{14} \times 10^4} = 7.08 \times 10^{-31} \text{ Cm}$$

$$= \frac{7.08 \times 10^{-31}}{3.336 \times 10^{-30}} \text{ D}$$

$$= 0.21 \text{ D}$$

Μετατρέπουμε cm^{-2} σε m^{-2}
 1 debye (D) = $3.3356 \times 10^{-30} \text{ Cm}$

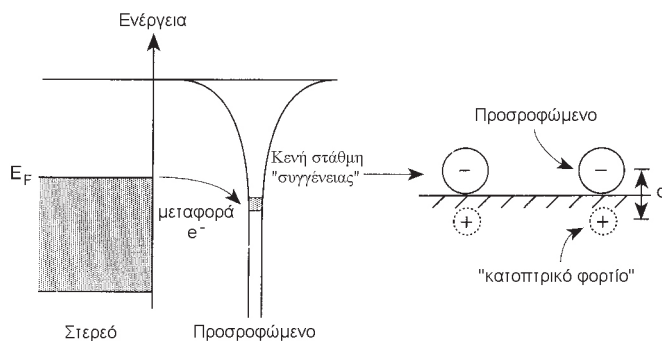
Από LEED, η απόσταση μεταξύ του επιπέδου των χημειορροφημένων μορίων και του επιπέδου του ειδώλου τους στο μέταλλο είναι της τάξεως των 3 Å. Επομένως, εφόσον η διπολική ροπή δίνεται από

$$\mu = Q \times d \tag{2.35}$$

όπου d = απόσταση φορτίων και Q = κλασματικό φορτίο στα χημειορροφημένα άτομα, μπορεί κανείς να εκτιμήσει το Q ως ίσο προς

$$\mu/d = 7.08 \times 10^{-31} \text{ Cm} / 3 \times 10^{-10} \text{ m} = 2.36 \times 10^{-21} \text{ C}$$

Δοθέντος ότι $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, αυτό σημαίνει ότι ένα φορτίο $\frac{2.36 \times 10^{-21}}{1.6 \times 10^{-19}} = 0.015$ ηλεκτρονίων εκτιμάται ότι βρίσκονται στα χημειορροφημένα μόρια. Επιπλέον,



Σχ. 2.40 Επιφανειακό δίπολο επαγόμενο από την προσρόφηση ηλεκτραρνητικού προσροφωμένου σε επιφάνεια μετάλλου. Παρατηρήστε τώρα ότι το επαγόμενο δίπολο είναι προς την κατεύθυνση αντίθετη από του Σχ. 2.39 αλλά ίδια με του Σχ. 2.38.

το πρόσημο του ΔV συχνά αντικατοπτρίζει την ολική κατεύθυνση της μεταφοράς του φορτίου. Θα χρησιμοποιήσουμε δύο ακραίες περιπτώσεις για αναδείξουμε το σημείο αυτό.

Ηλεκτροθετικά προσροφώμενα

Τα μέταλλα των αλκαλίων εμφανίζουν χαμηλή πρώτη ενέργεια ιοντισμού και, όταν προσροφώνται σε μια επιφάνεια στερεού, τείνουν να μεταφέρουν ηλεκτρόνια από την εξωτερική τους στοιβάδα σθένους προς το υπόστρωμα. Αυτή η διεργασία μεταφοράς ηλεκτρονίων δεν ολοκληρώνεται, αλλά σταματά όταν η ενέργεια Fermi των ηλεκτρονίων του υποστρώματος είναι ίση με την υψηλότερη κατειλημμένη κατάσταση των ηλεκτρονίων στην διευρυμένη στάθμη σθένους του προσροφωμένου.

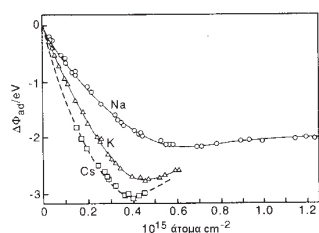
Το Σχ. 2.39 δείχνει διαγραμματικά την προσρόφηση ηλεκτροθετικών στοιχείων. Αφού το προσροφώμενο έχει μεταφέρει φορτίο ηλεκτρονίου στο υπόστρωμα, σχηματίζεται διπολικό στρώμα στο οποίο το ολικό θετικό φορτίο βρίσκεται τώρα στο προσροφώμενο, προκαλώντας ένα ίσο και αντίθετο κατοπτρικό φορτίο σε μια ισοδύναμη απόσταση κάτω από το επίπεδο της επιφάνειας. Σημειώστε ότι το διπολικό στρώμα βρίσκεται στην *αντίθετη* κατεύθυνση από το διπολικό στρώμα στην καθαρή επιφάνεια. Επομένως, *μείωση* του έργου εξαγωγής αναμένεται εφόσον το *ολικό* δίπολο της επιφάνειας έχει μειωθεί.

Ηλεκτραρνητικά προσροφώμενα

Ηλεκτραρνητικά προσροφώμενα συνήθως διαθέτουν κενές στάθμες συγγένειας, πάλι διευρυμένες σε ένα συντονισμό που βρίσκεται κυρίως ή εξ ολοκλήρου **κάτω** από την υψηλότερη κατειλημμένη στάθμη του υποστρώματος (Σχ. 2.40). Σε αυτή την περίπτωση συμβαίνει μεταφορά φορτίου κατ' αντίθετη έννοια από τα αλκάλια, δηλ. από το υπόστρωμα στο προσροφώμενο.

Συνεπώς, σχηματίζεται ένα διπολικό στρώμα με το αρνητικό φορτίο εξωτερικά, δηλ. στην ίδια διεύθυνση με το επιφανειακό δίπολο στην καθαρή επιφάνεια. Επομένως, το *καθαρό* επιφανειακό δίπολο αναμένεται να αυξηθεί με την προσρόφηση ηλεκτραρνητικών στοιχείων που προκαλούν **αύξηση του έργου εξαγωγής**. Υπάρχουν πολλοί τρόποι για την μέτρηση μεταβολών του ϕ . Όμως η συνηθέστερη τεχνική περιλαμβάνει την μέτρηση φάσματος υπεριώδους φωτοεκπομπής (UPS) για το οποίο θα γίνει συζήτηση στην παράγραφο 2.6.

Το Σχ. 2.41 παριστάνει την μεταβολή του ϕ που παρατηρείται συναρτήσει της κάλυψης με μέταλλα αλκαλίων. Σε χαμηλή κάλυψη, συμβαίνει γραμμική και γρήγορη μείωση του ϕ , το οποίο σταδιακά σταθεροποιείται και φτάνει σε ελάχιστο σε κάλυψη που αντιστοιχεί περίπου σε μια μονομοριακή στοιβάδα. Τελικά, παρατηρείται μια αργή αύξηση μέχρι μια τιμή η οποία κορέννεται κατά την συμπλήρωση του στρώματος του αλκάλειου, σημείο στο οποίο δεν συμβαίνει περαιτέρω μεταβολή κατά την απόθεση ακόλουθων στρωμάτων του μετάλλου. Αυτά τα αποτελέσματα ερμηνεύονται ως ένδειξη μιας μετατροπής μονωτή σε μέταλλο. Η γρήγορη γραμμική μείωση οφείλεται στην μεταφορά φορτίου μεταξύ αλκάλειου και επιφάνειας, η οποία δημιουργεί μερικώς φορτισμένα προσροφημένα αλκάλια. Καθώς αυξάνεται η επιφανειακή κάλυψη, τα θετικά φορτισμένα προσροφημένα ωθούνται πλησιέστερα μεταξύ τους με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι απωστικές πλευρικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Αυτή η αυξανόμενη απωστική αλληλεπίδραση οδηγεί σε «αποπόλωση», δηλ. μείωση του βαθμού μεταφοράς φορτίου, και σε ελάχιστο στην καμπύλη. Τέλος, καθώς η κάλυψη προσεγγίζει τον κορεσμό του μονομοριακού στρώματος, τα προσροφημένα γί-



Σχ. 2.41 Διάγραμμα μεταβολής του έργου εξαγωγής συναρτήσει κάλυψης για Na, K και Cs. Προσαρμοσμένο από την παραπομπή 6.

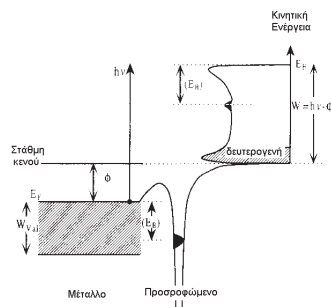
νονται εντελώς «μεταλλικά», δηλ. το ηλεκτρικό φορτίο των εξωτερικών ηλεκτρονίων σθένους το οποίο είχε χαθεί μέσω της μεταφοράς φορτίου στο υπόστρωμα επιστρέφεται στο προσροφημένο, επιτρέποντας τον σχηματισμό μεταλλικών δεσμών μεταξύ των αλκαλίων. Έτσι το μετρούμενο έργο εξαγωγής αποκτά μια τιμή κοντά σ' αυτήν της μάζας του μετάλλου.

Τα μοντέλλα που περιγράφηκαν παραπάνω για να εξηγηθεί το $\Delta\phi$ είναι σαφώς υπεραπλουστευμένα. Για παράδειγμα, ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των μετρήσεων του έργου εξαγωγής είναι ότι η μεταβολή στην διεύθυνση του επιφανειακού διπόλου εξαρτάται από το αν το προσροφώμενο παραμένει πάνω στην επιφάνεια ή μετακινείται σε θέσεις κάτω από την επιφάνεια: δηλ., ενώ ένα ηλεκτρωνητικό προσροφώμενο αναμένεται να αυξήσει την τιμή του ϕ , αν το προσροφώμενο καταλάβει υποεπιφανειακές θέσεις, το δίπολο που επάγεται από το προσροφώμενο προφανώς θα είναι στην αντίθετη διεύθυνση προκαλώντας μείωση του ϕ . Παρόλα αυτά, οι μετρήσεις έργου εξαγωγής προσφέρουν μοναδική διείσδυση στις ανακατατάξεις ηλεκτρονιακού φορτίου που συμβαίνουν κατά τον σχηματισμό ενός χημικού δεσμού στην επιφάνεια. Ακόμη περισσότερες πληροφορίες, όμως, μπορούν να ληφθούν με την χρήση της φασματοσκοπίας φωτοεκπομπής υπεριώδους (UPS).

2.6 Υπεριώδης φασματοσκοπία φωτοεκπομπής (UPS)

Πολλές επιφανειακές ιδιότητες ρυθμίζονται από τα χαλαρώς συνδεδεμένα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων και των μορίων της επιφάνειας. Για παράδειγμα, η «επιφανειακή ενέργεια» καθορίζεται από την αύξηση της ενέργειας αυτών των ηλεκτρονίων σθένους κατά την απώλεια δεσμών της μάζας ενός στερεού όταν σχηματίζεται μια επιφάνεια. Η κατανομή φορτίου στην μεσεπιφάνεια στερεού/κενού επίσης καθορίζει την τιμή του έργου εξαγωγής. Τέλος, η ισχύς των δεσμών επιφάνειας – προσροφωμένων και η σταθερότητα των δραστικών ενδιάμεσων στην κατάλυση απαιτούν μια λεπτομερή κατανόηση των ενεργειακών σταθμών σθένους υποστρώματος και προσροφωμένων. Η τεχνική UPS μοιάζει με την XPS, αλλά, ενώ η XPS χρησιμοποιείται για στοιχειακή ταυτοποίηση μέσω της μελέτης των ισχυρά συνδεδεμένων εσωτερικών ηλεκτρονίων, το αντικείμενο της UPS είναι η μελέτη των ασθενώς συνδεδεμένων σταθμών σθένους τα οποία μετέχουν στον σχηματισμό χημικού δεσμού.

Δοθέντος ότι γενικά μεγάλος αριθμός σταθμών σθένους (που προέρχονται από το υπόστρωμα και τα προσροφώμενα) περιλαμβάνονται σε ένα αρκετά στενό διάστημα ενεργειών (συνήθως ~ 10 eV), οι πηγές ακτίνων X είναι ακατάλληλες για μελέτες ταινιών σθένους εφόσον η εγγενής διασπορά ενέργειας περί το 1 eV οδηγεί σε χαμηλή ανάλυση των κορυφών σθένους. Φωτόνια υπεριώδους μικρότερης ενέργειας εμφανίζουν πολύ μικρότερο εύρος ενεργειών και έτσι είναι πιο χρήσιμα στην μελέτη της δομής ταινιών σθένους. Τέτοια φωτόνια παράγονται προκαλώντας ηλεκτρική εκκένωση μέσα σε ευγενές αέριο χαμηλής πίεσεως. Καθώς αποδιεγείρονται τα ηλεκτρονιακά διεγερμένα άτομα του ευγενούς αερίου, εκπέμπουν φωτόνια υπεριώδους υψηλής μονοχρωματικότητας. Οι δημοφιλέστερες πηγές είναι εκκενώσεις ηλίου και νέου, των οποίων οι σημαντικότερες γραμμές εκπομπής παρέχουν φωτόνια 21.22 eV (HeI) και 16.85 eV (NeI). Καθώς οι περισσότερες στάθμες σθένους του υποστρώματος και του προσροφωμένου παρατηρούνται μεταξύ της στάθμης Fermi και μιας ενέργειας συνδέσεως των 10



Σχ. 2.42 Ενεργειακό διάγραμμα πειράματος υπεριώδους φωτοεκπομπής.

eV, τέτοιες πηγές έχουν αρκετή ενέργεια για να διεγείρουν φωτοεκπομπή από τις στάθμες σθένους. Ανάλυση της ενέργειας των φωτοεκπεμπόμενων ηλεκτρονίων μπορεί να πραγματοποιηθεί με ένα ηλεκτροστατικό αναλυτή όπως περιγράφηκε προηγουμένως στην παράγραφο περί XPS.

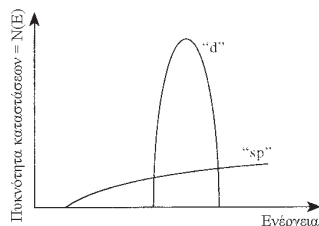
Το Σχ. 2.42 δείχνει την φωτοεκπομπή από την ταινία σθένους ενός στερεού και από το προσροφώμενο με μία μοναδική στάθμη σθένους χρησιμοποιώντας φωτόνια υπεριώδους ενέργειας $h\nu$. Τα ηλεκτρόνια με την υψηλότερη κινητική ενέργεια εκπέμπονται από την στάθμη Fermi. Στην εκπομπή από την ταινία σθένους του υποστρώματος προστίθενται ηλεκτρόνια τα οποία φωτοεκπέμπονται από την χαλαρά συνδεδεμένη στάθμη σθένους του προσροφωμένου. Οι ενέργειες συνδέσεως αυτών των σταθμών μπορούν να μετρηθούν με UPS χρησιμοποιώντας την εξίσωση Einstein κατά τρόπο ανάλογο με το XPS

$$E_b = h\nu - E_{kin} - \varphi$$

Ηλεκτρονιακή δομή καθαρών επιφανειών

Σε χαμηλές κινητικές ενέργειες, παρατηρείται πάντα μια ευρεία ισχυρή κορυφή UPS λόγω εκπομπής 'δευτερογενών'. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφ. 1, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια προκύπτουν από άμεσα εκπεμπόμενα φωτοηλεκτρόνια τα οποία αρχικά έχουν κινητικές ενέργειες σύμφωνες με την εξίσωση Einstein, τα οποία χάνουν ενέργεια μέσω διεγέρσεως πλασμονίων και φωνονίων καθώς διασχίζουν το στερεό, καθ' οδόν προς τον ανιχνευτή. Εφόσον έχουν συμμετάσχει σε πολλές διεγέρσεις προσφέρουν πολύ λίγες επιφανειακές πληροφορίες και γι' αυτό τα 'αγνοούμε'.

Η μορφή και το σχήμα της εκπομπής από το υπόστρωμα παρέχει πληροφορίες για την ηλεκτρονιακή δομή του υποστρώματος. Όπως προαναφέρθηκε, τα εξωτερικά ηλεκτρόνια σθένους ενός στερεού σχηματίζουν μια «ταινία (ζώνη) ενέργειας». Στην πρώτη σειρά στοιχείων μεταπτώσεως, για παράδειγμα, η ταινία προκύπτει από την επικάλυψη των εξωτερικών ηλεκτρονίων 3d και 4s, τα οποία σχηματίζουν μια «ταινία d» και μια «ταινία sp». Δοθέντος ότι τα εξωτερικά ηλεκτρόνια sp είναι τα πιο διάχυτα τροχιακά, υφίστανται την μεγαλύτερη επικάλυψη με τα γειτονικά άτομα και, συνεπώς, εμφανίζουν τις ευρύτερες ταινίες. Τα πιο ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια d έχουν μικρότερη ενεργή επικάλυψη και, συνεπώς, σχηματίζουν μια στενή ταινία με μεγάλη πυκνότητα ηλεκτρονικών ενεργειακών σταθμών («πυκνότητα καταστάσεων»). Αντιθέτως, καθώς η ταινία sp εξαπλώνεται σε μεγαλύτερο διάστημα ενεργειών, εμφανίζει μικρή πυκνότητα καταστάσεων. Το Σχ. 2.43 δείχνει την περίπτωση στην οποία η στενή «ταινία d» βρίσκεται στη μέση της ταινίας sp. Η θέση της στάθμης Fermi εξαρτάται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους. Για παράδειγμα. Το Σχ. 2.44 δείχνει την ηλεκτρονιακή δομή για μέταλλο με ανοιχτή ταινία d όπως το παλλάδιο, όπου η ταινία d είναι μερικώς συμπληρωμένη και η στάθμη Fermi βρίσκεται μέσα στην ταινία d. Αυτό σημειώνεται στο UPS με έντονη φωτοεκπομπή στη στάθμη Fermi. Αντιθέτως, για τον Cu, η ταινία d είναι πλήρης και η στάθμη Fermi κόβει την ταινία sp, προκαλώντας ασθενή εκπομπή από την ταινία sp με χαμηλή πυκνότητα καταστάσεων και μια έντονη εκπομπή ταινίας d που επικεντρώνεται 2-3 eV κάτω από την στάθμη Fermi από την πλήρη ταινία d. Έτσι, το UPS από το υπόστρωμα επιτρέπει την διατύπωση ποιοτικών συμπερασμάτων για την ηλεκτρονιακή δομή του υποστρώματος. Για παράδειγμα, η υψηλή καταλυτική δραστηριότητα συνήθως χαρακτηρίζεται από υψηλή πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων στη στάθμη Fermi. Έτσι, για παράδειγμα, μέταλλα όπως Cu, Ag και Au, τα οποία έχουν πλήρεις τις ταινίες d, είναι γενικά μάλλον ανενεργά και σχηματίζουν σχετικά ασθενείς χημικούς δεσμούς με τα προσροφώμενα σε σύγκριση με τα μέταλλα Pd ή Pt με ανοιχτές ταινίες d, τα οποία είναι εξαιρετικοί καταλύτες.



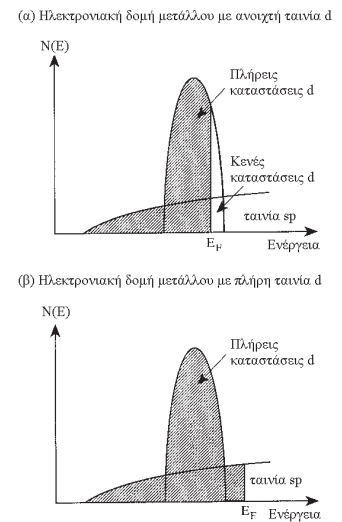
Σχ. 2.43 Η διακύμανση της πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας δεσμού ενός μετάλλου μεταπτώσεως.

Πραγματικά, μπορεί να επιτευχθεί έλεγχος της ηλεκτρονιακής δομής της επιφάνειας (και κατά συνέπεια της επιφανειακής δραστηριότητας ενός στερεού) με επιταξιακή ανάπτυξη ενός μετάλλου πάνω στην επιφάνεια ενός άλλου. Αυτό επιτρέπει την τροποποίηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων της επιφάνειας μέσω

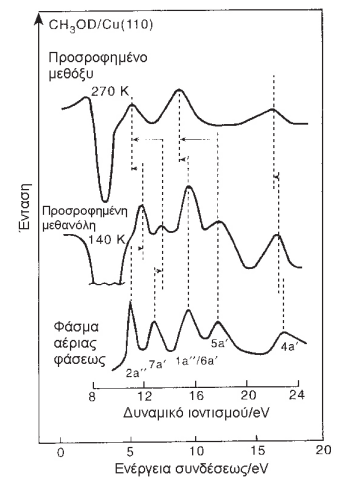
μεταφοράς φορτίου στο υπόστρωμα, αλλά επίσης τροποποίηση της σταθεράς πλέγματος του προσροφωμένου για να προσαρμοσθεί στην σταθερά πλέγματος του υποστρώματος. Ένας δεύτερος τρόπος προσαρμογής των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων επιφανειών γίνεται μέσω κραμάτων. Για παράδειγμα, όταν μισό μονομοριακό στρώμα παλλαδίου αποτίθεται πάνω σε επιφάνεια Cu(100), προκύπτει κράμα επιφάνειας από ανάμιξη Cu και Pd στην επιφάνεια. Τέτοια επιφάνεια, αν και περιέχει μεγάλο αριθμό ατόμων παλλαδίου, εμφανίζει αξιοσημείωτες χημικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, ενώ το μονοξείδιο του άνθρακα κανονικά προσροφάται ισχυρά σε επιφάνειες παλλαδίου σε θερμοκρασία δωματίου, το κράμα επιφάνειας δεν είναι σε θέση να προσροφήσει CO σε 300 K. Το UPS προσέφερε την απάντηση σε αυτό το αίνιγμα. Η εκπομπή από το κράμα επιφάνειας στην στάθμη Fermi είναι ασθενής και παρόμοια με του καθαρού Cu. Συγκρίνοντας τα φάσματα φωτοεκπομπής υπεριώδους από καθαρό Cu και από κράμα, η εκπομπή της ταινίας d του Pd επικεντρώνεται ~ 1 eV κάτω από την στάθμη Fermi, δηλώνοντας μια μετατόπιση των ηλεκτρονιακών καταστάσεων του Pd προς υψηλότερη ενέργεια συνδέσεως στο κράμα σε σχέση με την επιφάνεια του καθαρού Pd. Αυτό σημαίνει ότι η ταινία d του Pd στο κράμα είναι τώρα πλήρης. Κατ' ουσίαν, έχει παρασκευασθεί μια επιφάνεια Pd που μοιάζει με Cu, δηλ. έχει μια πλήρη ταινία d. Έχει αποδειχθεί ότι μια τέτοια επιφάνεια έχει ιδιότητες προσροφήσεως ενδιάμεσες μεταξύ αυτών του καθαρού Cu και του καθαρού Pd. Επομένως, η ευκαιρία για τεχνητή τροποποίηση της ηλεκτρονιακής δομής της επιφάνειας επιτρέπει την ρύθμιση της προσροφήσεως και των καταλυτικών ιδιοτήτων μιας επιφάνειας.

Το UPS ως ανιχνευτής μοριακών προσροφωμένων

Το UPS συλλέγει πληροφορίες για την μοριακή κατάσταση ενός προσροφωμένου χρησιμοποιώντας μια τεχνική γνωστή ως «αναγνώριση δακτυλικών αποτυπωμάτων». Αυτό βασίζεται σε σύγκριση του φωτοηλεκτρονικού φάσματος υπεριώδους ενός προσροφωμένου με το αντίστοιχο στην αέρια φάση. Σε τέτοιες μελέτες η εκπομπή από μοριακά τροχιακά του προσροφωμένου μπορεί να απομονωθεί σχεδιάζοντας ένα φάσμα διαφοράς, δηλ. το φάσμα που προκύπτει αφαιρώντας το φωτοηλεκτρονικό φάσμα της καθαρής επιφάνειας από το αντίστοιχο της καλυμμένης επιφάνειας. Το Σχ. 2.45 δείχνει φωτοηλεκτρονικά φάσματα υπεριώδους από μεθανόλη προσροφημένη σε Cu(110) και το αντίστοιχο φάσμα αέριας μεθανόλης. Η αρνητική απόκλιση στα φάσματα από προσροφημένη μεθανόλη κοντά στη στάθμη Fermi οφείλεται στην μείωση της εκπομπής από την ζώνη σθένους του υποστρώματος που προκαλείται από μη ελαστική σκέδαση καθώς ηλεκτρόνια περνούν μέσα από το προσροφημένο στρώμα της μεθανόλης. Στο Σχ. 2.45 φαίνεται επίσης το φάσμα της αέριας μεθανόλης. Τα τροχιακά σθένους της μεθανόλης σημειώνονται σύμφωνα με τη συμμετρία τους (που δεν μας αφορά εδώ). Καθώς όλα τα μοριακά τροχιακά γενικά υφίστανται μια ενεργειακή μετατόπιση όταν προσροφώνται σε μια επιφάνεια, το φάσμα του αερίου ευθυγραμμίζεται με ένα τροχιακό το οποίο δεν μετέχει στην σύνδεση με την επιφάνεια. Στην προκειμένη περίπτωση έχει χρησιμοποιηθεί το τροχιακό 5a' της μεθανόλης. Όπως φαίνεται, το φάσμα της χημειορροφημένης μεθανόλης σε 140 K συμφωνεί ικανοποιητικά με το φάσμα της αέριας φάσεως υποδηλώνοντας ότι το προσροφώμενο διατηρεί την μοριακή του ακεραιότητα όταν προσροφάται. Οι κορυφές 2a' και 7a' όμως έχουν μετατεθεί προς υψηλότερες ενέργειες συνδέσεως σε σχέση με τα άλλα χαρακτηριστικά. Αυτά τα τροχιακά είναι μη δεσμικά ζεύγη πάνω στο άτομο του οξυγόνου. Η διαφορική μετατόπισή τους μπορεί να θεωρηθεί ως ένδειξη ότι αυτά κυρίως ευθύνονται για



Σχ. 2.44 (α) Υψηλή πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων στην E_F για μέταλλα με ανοιχτές ταινίες d. (β) Χαμηλή πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων στην E_F για μέταλλα με πλήρεις ταινίες d.



Σχ. 2.45 Φάσματα φωτοϊοντισμού υπεριώδους της CH_3OD , η οποία προσροφήθηκε σε Cu(110) στους 140 K και θερμάνθηκε ακολούθως σε 270 K. Δίνεται επίσης το αντίστοιχο φάσμα της CH_3OD στην αέρια φάση. Βλ. κείμενο για λεπτομέρειες. Προσαρμοσμένο από την παραπομπή 7.

τον δεσμό χημειορροφήσεως προς την επιφάνεια. Έτσι μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η μεθανόλη προσροφάται μοριακά και συνδέεται μέσω του ζεύγους ηλεκτρονίων του οξυγόνου με την επιφάνεια του Cu.

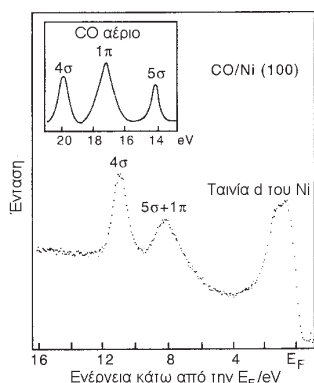
Αυτό το παράδειγμα δείχνει την γενική αρχή των δακτυλικών αποτυπωμάτων στην οποία:

(i) τα φωτοηλεκτρονικά φάσματα υπεριώδους αέριας φάσεως και προσροφωμένου έχουν ευθυγραμμιστεί χρησιμοποιώντας κατάλληλα τροχιακά τα οποία δεν συνδέονται με την επιφάνεια, και

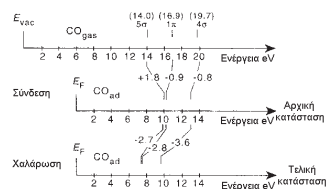
(ii) όποια τροχιακά έχουν μετατοπισθεί ουσιωδώς μπορεί να ενέχονται στην σύνδεση με την επιφάνεια.

Το πάνω φάσμα στο Σχ. 2.45 δείχνει την επίδραση της θερμάνσεως του μονομοριακού στρώματος μέχρι 270 K. Παρατηρείται μια ριζική αλλαγή στο φάσμα. Τα τέσσερα υψηλότερα κατειλημμένα τροχιακά περιορίζονται σε δύο κορυφές εκπομπής. Αυτό σηματοδοτεί μια μεγάλη αλλαγή στην σύνδεση με την επιφάνεια. Όμως η διάσπαση της μεθανόλης προς άνθρακα και οξυγόνο μπορεί να απορριφθεί δοθέντος ότι οι κορυφές του φάσματος δεν αντιστοιχούν σε ενέργειες που αναμένονται από τα τροχιακά $2p$ του ατομικού οξυγόνου και άνθρακα. Πραγματικά, η μεταβολή του φάσματος έχει ερμηνευθεί ως αποτέλεσμα διασπάσεως προσροφημένης μοριακής μεθανόλης προς ένα ενδιάμεσο της μεθόξυ ρίζας ($-OCH_3$) που συνδέεται μέσω του ατόμου του οξυγόνου στην επιφάνεια του Cu.

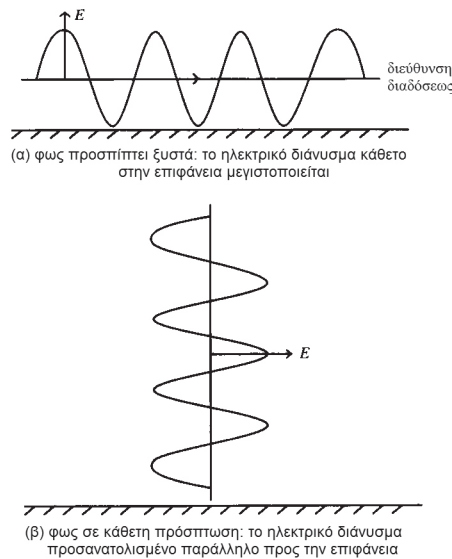
Όμως πρέπει να είναι κανείς προσεκτικός όταν αντιστοιχίζει *δογματικά* τις σχετικές μετατοπίσεις των κορυφών του φάσματος από προσροφώμενα καθαρά σε μεταβολές στους δεσμούς (τα λεγόμενα 'φαινόμενα αρχικής καταστάσεως'). Χαλάρωση των ηλεκτρονικών ενεργειών των τροχιακών σθένους που συνδέονται με την παρουσία οπής στα εσωτερικά ηλεκτρόνια (που σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της φωτοεκπομπής) μπορεί να παίζουν σημαντικό ρόλο (τα λεγόμενα 'φαινόμενα τελικής καταστάσεως' – βλ. σχόλια για την ακαταλληλότητα της θεωρίας Koopmans που εφαρμόζεται στην φωτοεκπομπή στην παρ. 2.1). Ένα παράδειγμα του φαινομένου αυτού είναι η προσρόφιση του CO σε μεταλλικές επιφάνειες. Το Σχ. 2.46 δείχνει τα κύρια χαρακτηριστικά από CO στην αέρια φάση και προσροφημένα, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι το πρώτο αναφέρεται στην στάθμη του κενού, ενώ το δεύτερο στην στάθμη Fermi του στερεού. Είναι προφανές ότι οι τρεις κορυφές του αερίου, 5σ , 1π και 4σ μετατρέπονται σε δύο μόνο κορυφές στην προσροφημένη φάση [8]. Φαίνεται επίσης ότι, σύμφωνα με την αρχή των δακτυλικών αποτυπωμάτων όπως αυτή εφαρμόστηκε παραπάνω στην μεθανόλη, φαίνεται πως τα τροχιακά 4σ και 1π εμπλέκονται στην σύνδεση του CO με το μέταλλο, εφόσον αυτά τα τροχιακά υφίστανται την μεγαλύτερη σχετική μετατόπιση σε σχέση με την αέρια φάση. Πραγματικά, τα τροχιακά 5σ και 1π επικαλύπτονται στην χημειορροφημένη κατάσταση (εξ ου παρατηρούνται μόνο δύο κορυφές από το μοριακά προσροφημένο CO στο φάσμα). Όμως η σύνδεση σε ενώσεις καρβονυλίου και μετάλλου είναι κατανοητή με το τροχιακό 5σ από το άτομο του άνθρακα να προσφέρει φορτίο στο μέταλλο και οπισθοσύνδεση φορτίου από το μέταλλο στο τροχιακό $2\pi^*$ του CO. Γιατί λοιπόν παραμένει ουσιαστικά αναλλοίωτο το τροχιακό 5σ όταν γίνεται η σύνδεση με την επιφάνεια; Η απάντηση έγκειται στην σύγκριση της επιδράσεως αρχικής (δεσμού) και τελικής (χαλαρώσεως) καταστάσεως. Το Σχ. 2.47 δείχνει το αποτέλεσμα θεωρητικού υπολογισμού των σχετικών συμμετοχών των φαινομένων αρχικής και τελικής καταστάσεως στο φάσμα του προσροφημένου CO. Είναι σαφές από το Σχ. 2.47 ότι οι επιδράσεις της αρχικής καταστάσεως όντως αντιστοιχούν σε μια σχετικά μεγάλη μετατόπιση στο τροχιακό 5σ του CO προς υψηλότερες ενέργειες συνδέσεως και σχετικά μικρότερες μετατοπίσεις στις κορυφές



Σχ. 2.46 Σύγκριση UPS αερίου και προσροφημένου CO. Προσαρμοσμένο από την παραπομπή 8.



Σχ. 2.47 Σύγκριση μετατοπίσεων που προκαλούνται στα μοριακά τροχιακά σθένους του CO λόγω επιδράσεων στην αρχική και την τελική κατάσταση [9].

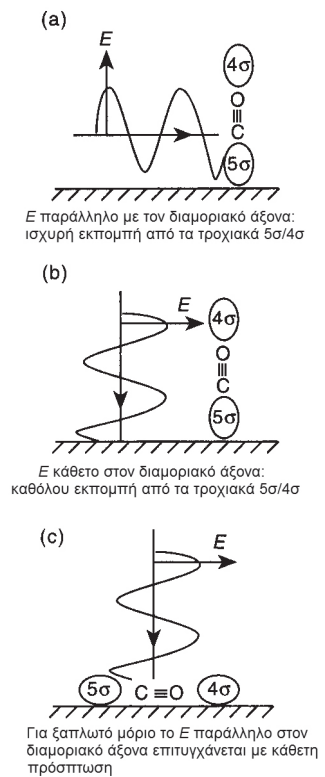


Σχ. 2.48 Μεταβολές το προσανατολισμού του ηλεκτρικού δίδανυσματος ενός φωτονίου υπεριώδους συναρτήσσει της γωνίας προσπτώσεως.

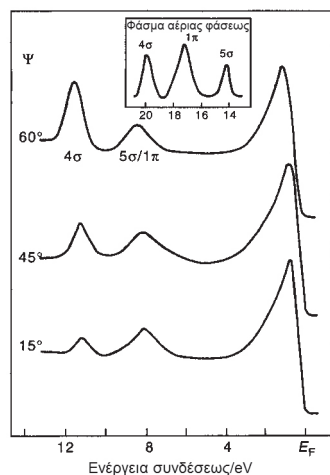
των 1π και 4σ προς χαμηλότερες ενέργειες συνδέσεως, όπως αναμένεται με βάση τις γνώσεις μας για την σύνδεση των μεταλλοκαρβονυλίων. Όμως η μεγάλη χαλάρωση των ενεργειών των τροχιακών που σχετίζονται με τον σχηματισμό κενών στα εσωτερικά ηλεκτρόνια μετατοπίζει τα τροχιακά 5σ, 1π και 4σ προς χαμηλότερες ενέργειες. Έτσι, η τελική μετατόπιση στο τροχιακό 5σ είναι μικρή, ενώ τα 1π και 4σ έχουν υποστεί μεγάλη μετατόπιση προς χαμηλότερες ενέργειες συνδέσεως συγκρινόμενα με τις ενέργειές τους στην αέρια φάση.

Μια επιπλέον (πολύ χρήσιμη) εφαρμογή των φωτοηλεκτρονιακών φασμάτων υπεριώδους είναι ο προσδιορισμός του **μοριακού προσανατολισμού**. Ο προσανατολισμός ενός μορίου μπορεί να μετρηθεί με μεταβολή του προσανατολισμού του ηλεκτρικού δίδανυσματος του προσπίπτοντος φωτός σε σχέση με τον διαμοριακό άξονα. Καθώς το φως είναι ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα με ένα ηλεκτρικό πεδίο το οποίο ταλαντώνεται σε ένα επίπεδο κάθετο στην διεύθυνση διαδόσεως, η διεύθυνση του ηλεκτρικού δίδανυσματος σε σχέση με την επιφάνεια του δείγματος μπορεί να μεταβληθεί αλλάζοντας την γωνία προσπτώσεως του φωτός. Το Σχ. 2.48 εξηγεί αυτό το σημείο. Για φως που προσπίπτει κάθετα στην επιφάνεια, η συνιστώσα του ηλεκτρικού δίδανυσματος που είναι παράλληλη με την επιφάνεια (E_{\parallel}) μεγιστοποιείται και η κάθετη συνιστώσα (E_{\perp}) μηδενίζεται. Καθώς αυξάνεται η γωνία προσπτώσεως, μεγαλώνει το μέγεθος του E_{\perp} . Όταν προσπίπτει ξυστά, υπάρχει ένα μίγμα των E_{\perp} και E_{\parallel} .

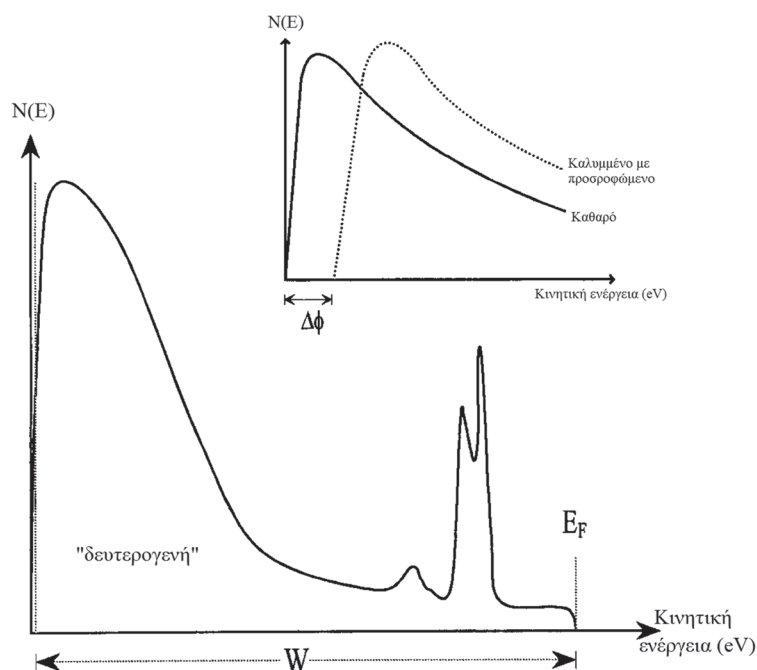
Για προσροφώμενα ισχύει ένα απλός κανόνας επιλογής. Τα τροχιακά σίγμα μπορούν να διεγερθούν με μέγιστη πιθανότητα όταν το ηλεκτρικό δίδανυσμα του φωτός είναι διευθετημένο παράλληλα με τον διαπυρηνικό άξονα, ενώ η διέγερση είναι απαγορευμένη όταν το ηλεκτρικό δίδανυσμα είναι κάθετο στον άξονα του δεσμού. Αντιθέτως, τα τροχιακά π διεγείρονται με μέγιστη πιθανότητα όταν το ηλεκτρικό δίδανυσμα είναι κάθετο στον άξονα του δεσμού, ενώ η διέγερση είναι απαγορευμένη όταν το ηλεκτρικό δίδανυσμα διευθετείται κατά μήκος του διαπυρηνικού άξονα. Ως εφαρμογή, θεωρήστε το φωτοηλεκτρονιακό φάσμα υπεριώδους από μόριο CO προσανατολισμένο και στην «όρθια» και στην «ξαπλωτή» διαμόρφωση για φως που προσπίπτει κάθετα στην επιφάνεια. Η χρήση του κανόνα επιλογής που αναπτύχθηκε παραπάνω προβλέπει ισχυρή εκπομπή από τα τροχιακά 4/5σ αν το μόριο υιοθετεί την «ξαπλωτή» διαμόρφωση και μηδενική



Σχ. 2.49 Διέγερση από σ τροχιακά συναρτήσσει του προσανατολισμού του ηλεκτρικού δίδανυσματος και της γεωμετρίας προσροφώσεως του προσροφώμενου.



Σχ. 2.50 Διακύμανση της εντάσεως των κορυφών UPS από CO προσροφημένο σε Co(10T0) συναρτήσει της γωνίας προσπτώσεως. Παρατηρήστε ότι η εκπομπή από το τροχιακό 4s του χημειορροφημένου CO αυξάνει σε ένταση καθώς η γωνία προσπτώσεως μεγαλώνει από 15 σε 69° ως προς την κάθετο. Αυτό είναι σύμφωνο με το να είναι ο άξονας του CO κάθετος στην επιφάνεια. Προσαρμοσμένο από την παραπομπή 10.



Σχ. 2.51 Το ενεργειακό εύρος W του φάσματος UP από ένα στερεό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιορισθεί το έργο εξαγωγής. Μεταβολές στο έργο εξαγωγής μπορεί να προκύψουν από αλλαγές στην αποκοπή της κορυφής των δευτερογενών (ένθετο).

ένταση αν το μόριο είναι «όρθιο» (Σχ. 2.49). Αντιστρόφως, για φως που προσπίπτει ξυστά, ισχυρή εκπομπή από τα τροχιακά 1π σε σχέση με τα τροχιακά 4/5σ προβλέπεται αν το μονοξείδιο του άνθρακα υιοθετεί την «ξαπλωτή» διαμόρφωση και ασθενής εκπομπή αν το μόριο παραμένει «όρθιο».

Το Σχ. 2.50 δείχνει το αποτέλεσμα ενός τέτοιου πειράματος για CO προσροφημένο σε Co(10T0). Η ένταση του τροχιακού 4s είναι σαφώς ελαχιστοποιημένη για φως που προσπίπτει σχεδόν κάθετα στην επιφάνεια και αυξάνεται δραστικά σε ένταση σε γωνία προσπτώσεως 60°, πράγμα που υποδηλώνει ότι το μόριο υιοθετεί την όρθια διαμόρφωση.

Μετρήσεις έργου εξαγωγής με UPS

Η τελευταία και σημαντική χρήση του UPS είναι η μέτρηση έργων εξαγωγής. Τα έργα εξαγωγής προσδιορίζονται με μέτρηση του πλήρους εύρους (W) ενός φάσματος UPS που διεγείρεται με καλά καθορισμένη ενέργεια φωτονίων (π.χ. HeI, $h\nu = 21.22$ eV), όπως φαίνεται στο Σχ. 2.51. Ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την υψηλότερη κατειλημμένη στάθμη, τη στάθμη Fermi (E_F), θα αποφέρουν την υψηλότερη κινητική ενέργεια, ισοδύναμη με $h\nu - \phi$. Τα ηλεκτρόνια με την χαμηλότερη κινητική ενέργεια μόλις ξεπερνούν το φράγμα του έργου εξαγωγής και συνεπώς «εκπέμπονται» με μηδενική κινητική ενέργεια. Το έργο εξαγωγής μπορεί να εξαχθεί σύμφωνα με την σχέση

$$\phi = h\nu - W \quad (2.36)$$

όπου W είναι το εύρος της ενέργειας στο φάσμα UPS. Μεταβολές του έργου εξαγωγής κατά την προσρόφηση προκαλούν μεταβολή του εύρους (W) του φάσματος UPS. Μια αύξηση στο έργο εξαγωγής προκαλεί μείωση του εύρους του φάσματος UPS, ενώ αντιστρόφως μια μείωση του ϕ οδηγεί σε αύξηση του εύρους. Η μεταβολή του έργου εξαγωγής εκδηλώνεται ως μια μετατόπιση στην «δευτερογενή ουρά» της χαμηλής κινητικής ενέργειας, όπως φαίνεται στο ένθετο του Σχ. 2.51.

2.7 Προγραμματισμένη θερμική εκρόφηση (TPD)

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφ. 1, η εκρόφηση προσροφημένων ατόμων και μορίων είναι μια από τις πιο θεμελιώδεις στοιχειώδεις διεργασίες και μπορεί να παράσχει πληροφορίες που αφορούν την ισχύ των αλληλεπιδράσεων μεταξύ της επιφάνειας και των προσροφημένων σωματιών. Στην προγραμματισμένη θερμική εκρόφηση (TPD), εφαρμόζεται μια κλιμάκωση (ράμπα) θερμοκρασίας στο δείγμα και ο ρυθμός εκροφίσεως παρακολουθείται από την ποσότητα του προσροφημένου που εκροφάται προς την αέρια φάση ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (βλ. Σχ. 2.52).

Οι πειραματικές προϋποθέσεις περιλαμβάνουν τα ακόλουθα:

- (i) Μια μέθοδο θερμάνσεως του δείγματος κατά τέτοιο τρόπο ώστε ο ρυθμός θερμάνσεως (β) να είναι γραμμικός στον χρόνο (t) και να υπακούει στην σχέση

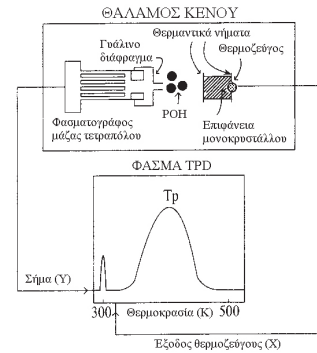
$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (2.37)$$

όπου T_0 είναι η αρχική θερμοκρασία του δείγματος. Η θέρμανση πρέπει να περιορίζεται ιδανικά μόνο στο δείγμα, αποφεύγοντας έτσι την εκρόφηση από άλλες επιφάνειες όπως το στήριγμα του δείγματος. Στην πράξη ο πιο κοινός τρόπος θερμάνσεως είναι θέρμανση αντιστάσεως στην οποία ένα ηλεκτρικό ρεύμα διοχετεύεται μέσα από λεπτά σύρματα στηρίξεως τα οποία είναι κολλημένα πάνω στις πλευρές του δείγματος. Τα σύρματα θερμαίνουν το δείγμα δι' αγωγή.

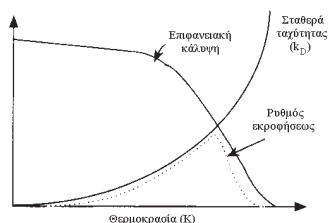
- (ii) Μια μέθοδο για να παρακολουθείται η θερμοκρασία του δείγματος. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με κόλληση ενός θερμοζεύγους στο στεφάνι του δείγματος.
- (iii) Έναν ανιχνευτή για να παρακολουθεί τον ρυθμό εκροφίσεως. Στα περισσότερα σύγχρονα εργαστήρια επιστήμης επιφανειών αυτό αποτελείται από ένα φασματογράφο μάζας τετραπόλου συντονισμένο στη μάζα του μορίου που απομακρύνεται από την επιφάνεια και τοποθετημένο κοντά στην επιφάνεια του δείγματος με άμεση ορατότητα προς αυτήν.

Συνήθεις ρυθμοί κυμαίνονται μεταξύ 1 και 100 K s⁻¹. Ένα γυάλινο διάφραγμα τοποθετείται συχνά πάνω από την περιοχή ιοντισμού του φασματογράφου μάζας για να διασφαλίσει ότι θα ανιχνευθούν μόνο πρόσθετα άτομα από την εμπρόσθια όψη του δείγματος. Για φασματογράφους μάζας που λειτουργούν χωρίς γυάλινο διάφραγμα, εμφανίζεται συχνά μια βοηθητική κορυφή από τα θερμαντικά σύρματα (τα οποία θερμαίνονται πολύ πιο γρήγορα από το δείγμα) κατά την έναρξη της σαρώσεως της θερμοκρασίας. Το Σχ. 2.52 δείχνει επίσης την μορφή του εξιδανικευμένου φάσματος TPD σε αντλούμενο σύστημα με μια βοηθητική κορυφή που φαίνεται κατά την έναρξη της σαρώσεως της θερμοκρασίας.

Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και η διαθέσιμη θερμική ενέργεια επαρκεί για να διασπάσει δεσμούς της επιφάνειας, παρατηρείται εκρόφηση. Για την απλούστερη περίπτωση ενός προσροφωμένου του οποίου η ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση είναι σταθερή συνάρτηση της καλύψεως, προκύπτει μια μονή κορυφή εκροφίσεως. Επιπλέον, δοθέντος ότι το πείραμα γίνεται σε θάλαμο κενού με συνεχή άντληση, η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται το μέγιστο της εκροφίσεως (T_p) αντιστοιχεί στον μέγιστο ρυθμό εκροφίσεως. Αυτό εκ πρώτης φαίνεται ασυνήθιστο καθώς η εκρόφηση είναι ενεργοποιημένη διεργασία με σταθερά ταχύτητας (k_d) η οποία ακολουθεί εξάρτηση Arrhenius και συνεπώς θα έπρεπε να αυξάνεται εκθετικά με την θερμοκρασία



Σχ. 2.52 Πειραματική διάταξη για την εκτέλεση πειράματος TPD. Φαίνεται και το φάσμα TPD.



Σχ. 2.53 Ο ρυθμός εκροφήσεως (εστιγμένη γραμμή) ως συνέλιξη της μεταβολής στην επιφανειακή κάλυψη και της σταθεράς ταχύτητας συναρτήσει θερμοκρασίας.

όπου E_d είναι η ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφιση και A είναι προεκθετικός συντελεστής. Παρατηρείται ένα μέγιστο διότι, αν και η k_d αυξάνεται εκθετικά με την θερμοκρασία, η επιφανειακή κάλυψη μειώνεται ταυτόχρονα. Η παρατηρούμενη κινητική εκροφήσεως είναι επομένως συνέλιξη αυτών των δύο παραγόντων, όπως αποδίδεται στο Σχ. 2.53 και εκφράζεται ρητά στην Εξ. 2.39.

Τα φάσματα TPD συνήθως καταγράφονται ως μια οικογένεια καμπυλών με αυξανόμενη αρχική επιφανειακή κάλυψη.

Επακόλουθη ανάλυση μπορεί να αποφέρει:

- (i) την ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφιση (E_d)
- (ii) πληροφορίες για την φύση και την ισχύ των πλευρικών αλληλεπιδράσεων πρόσθετων ατόμων
- (iii) την σχετική επιφανειακή κάλυψη του προσροφωμένου

Ο ρυθμός της διεργασίας εκροφήσεως μπορεί να διαμορφωθεί ως

$$\frac{-dN}{dt} = k_d N^m \quad (2.39)$$

όπου N = ο αριθμός των προσροφημένων μορίων, k_d είναι η σταθερά ταχύτητας για την διεργασία της εκροφήσεως και m είναι η τάξη της αντιδράσεως. Αν κάνει κανείς την αντικατάσταση

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dT} \times \frac{dT}{dt} = \frac{dN}{dT} \beta \quad (2.40)$$

όπου $\beta = \frac{dT}{dt}$ (ο ρυθμός θερμάνσεως)

Η Εξ. 2.39 μπορεί να μετατραπεί σε:

$$\frac{-dN}{dT} = \frac{k_d}{\beta} N^m$$

και αντικαθιστώντας το k_d από την 2.38:

$$\frac{-dN}{dT} = N^m \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (2.41)$$

Όταν $T = T_p$ (το μέγιστο της κορυφής της θερμικής εκροφήσεως)

$$\frac{d^2N}{dT^2} = 0 \quad (\text{ο ρυθμός εκροφήσεως φτάνει σε μέγιστο}). \quad (2.42)$$

Επομένως, με παραγωγή της Εξ. 2.41 ως προς T και εξισώνοντας με μηδέν, παίρνει κανείς μια γενική έκφραση που συνδέει T_p , E_d και N

$$\frac{E_d}{RT_p^2} = \frac{A}{\beta} m N^{m-1} \exp\left(-\frac{E_d}{RT_p}\right) \quad (2.43)$$

Συγκεκριμένα, για $m = 1$ (πρώτης τάξεως εκρόφιση)

$$\frac{E_d}{RT_p^2} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_d}{RT_p}\right) \quad (2.44)$$

Άρα, καθώς τα β και T_p είναι πειραματικές μετρήσιμες παράμετροι, η E_d μπορεί να υπολογισθεί αν είναι γνωστό ο προεκθετικός συντελεστής A . Συνήθως υποτίθεται για $m = 1$ ότι το A είναι της ίδιας τάξεως μεγέθους με την συχνότητα μοριακής δονήσεως και λαμβάνεται ως 10^{13} s^{-1} . Η ενέργεια ενεργοποίησης για την εκρόφιση μπορεί να υπολογισθεί με διαδοχικές προσεγγίσεις 'μαντεύοντας' αρχικά την E_d και βελτιώνοντας την εκτίμηση μέχρι να ικανοποιηθεί η ισότητα στην Εξ. 2.44. Εναλλακτικά, για $m = 1$ και A/β μεταξύ 10^8 και 10^{13} K^{-1} , έχει αποδειχθεί ότι μια τροποποιημένη μορφή της Εξ. 2.44 είναι ακριβής

$$E_d = RT_p \left[\ln \left(\frac{AT_p}{\beta} \right) - 3.46 \right] \quad (2.45)$$

όπου $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ και T_p είναι σε kelvin.

Όπως φαίνεται από τις Εξ. 2.44 και 2.45, το μέγιστο της κορυφής εκροφήσεως είναι ανεξάρτητο από την κάλυψη (οι 2.44 και 2.45 δεν περιλαμβάνουν όρους με N). Με αυξανόμενη κάλυψη, το μέγιστο της κορυφής εκροφήσεως παραμένει σε σταθερή θερμοκρασία και απλώς αυξάνει σε ένταση.

Πρέπει να τονισθεί ότι η παραπάνω ανάλυση κάνει μερικές υποθέσεις και συγκεκριμένα ότι η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προεκθετικός συντελεστής είναι ανεξάρτητοι από την κάλυψη. Επιπλέον, έχει υποθεθεί ότι η εκρόφιση συμβαίνει σε ένα βήμα. Συστήματα στα οποία η εκρόφιση εμφανίζει κινητική εκροφήσεως «πρόδρομο σταδίου» έχουν πιο περίπλοκο μηχανισμό εκροφήσεως δοθέντος ότι το πρόδρομο στάδιο θα παίζει επίσης ένα ρόλο στην διαδικασία της εκροφήσεως. Σε τέτοιες περιπτώσεις η εφαρμογή απλής κινητικής ενός σταδίου μπορεί να οδηγήσει σε σφάλματα κατά τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης εκροφήσεως χρησιμοποιώντας την Εξ. 2.45.

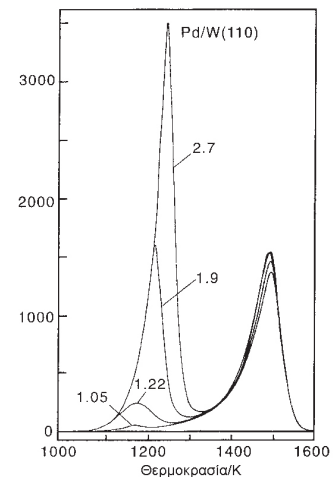
Για $m = 2$, η Εξ. 2.43 δίνει

$$\frac{E_d}{RT_p^2} = \frac{2AN}{\beta} \exp \left(-\frac{E_d}{RT_p} \right) \quad (2.46)$$

Αυτό σημαίνει ότι η T_p τώρα εξαρτάται από το N για διεργασία δεύτερης τάξεως και πραγματικά καθώς αυξάνεται το N , η T_p φαίνεται να μειώνεται για καθορισμένη τιμή του E_d . Επομένως, το χαρακτηριστικό φάσμα θερμικής εκροφήσεως για εκρόφιση δεύτερης τάξεως συναρτήσει αυξανόμενης καλύψεως είναι μια μετατόπιση σε T_p προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, αλλά οι κορυφές παραμένουν συμμετρικές. Αυτό αντιδιαστέλλεται προς τις διεργασίες πρώτης τάξεως, όπου οι κορυφές εκροφήσεως είναι ασύμμετρες.

Ενώ γενικά τα μονομοριακά χημειορροφημένα στρώματα εμφανίζουν πρώτης ή δεύτερης τάξεως κινητική εκροφήσεως, τα πολυστρωματικά συστήματα θα ακολουθούν κινητή μηδενικής τάξεως. Σε πολυστρωματικό σύστημα, το πρώτο στρώμα προσδένεται με το υπόστρωμα μέσω ενός ισχυρού δεσμού χημειορροφήσεως. Στο δεύτερο και τρίτο στρώμα, η σύνδεση θυμίζει ένα συμπύκνωμα ενός καθαρού προσροφωμένου. Η επίδραση του δεσμού στην επιφάνεια απομονώνεται σχεδόν πλήρως. Η ασθενέστερη σύνδεση των πολλών στρωμάτων εκδηλώνεται με κορυφή εκροφήσεως σε χαμηλότερη θερμοκρασία (μικρότερη ενέργεια συνδέσεως), σε σχέση με την εκρόφιση από χημειορροφημένο μονομοριακό στρώμα. Το Σχ. 2.54 δείχνει το TPD από μια επιφάνεια W(110) εκτεθειμένη σε αυξανόμενα ποσά παλλαδίου. Η κορυφή της υψηλής θερμοκρασίας είναι αποτέλεσμα της εκροφήσεως από το χημειορροφημένο μονομοριακό στρώμα και εμφανίζει κινητική πρώτης τάξεως, ενώ η κατάσταση χαμη-

Μπορούμε να εκτιμήσουμε την E_d σε kJ mol^{-1} από την T_p σε kelvin από την σχέση $E_D = T_p/4$.



Σχ. 2.54 Καταγραφόμενα θερμικής εκροφήσεως για παλλάδιο σε W(110) συναρτήσει καλύψεως μέχρι το μέγιστο των 2.7 μονοστοιβάδων. Παρατηρήστε ότι το εμβαδό της κορυφής υψηλής θερμοκρασίας αντιστοιχεί στην εκρόφιση της πρώτης μονοστοιβάδας του παλλαδίου. Η μεγαλύτερη, χαμηλότερης θερμοκρασίας κορυφή αντιστοιχεί στην εκρόφιση πολλαπλών στοιβάδων παλλαδίου. Επιπλέον, είναι εμφανές ότι η εκρόφιση των πολλαπλών στοιβάδων συμβαίνει μόνο μετά την πλήρωση της πρώτης μονοστοιβάδας. Προσαρμοσμένο από την παραπομπή 11.

λής θερμοκρασίας συνδέεται με την εκρόφιση των πολυστρωματικών συστημάτων. Οι κορυφές εκροφήσεως των πολλών στρωμάτων δεν εμφανίζουν κορεσμό και εξακολουθούν να αυξάνονται σε ένταση καθώς αποτίθεται όλο και πιο πολύ υλικό στην επιφάνεια. Η θερμοκρασία για την μέγιστη εκρόφιση (T_{π}) για μια διεργασία μηδενικής τάξεως μετατίθεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες με αυξανόμενη κάλυψη και όλες οι κορυφές εκροφήσεως έχουν κοινή αρχική καμπύλη προς τις χαμηλές θερμοκρασίες. Η μετατόπιση προς υψηλότερες θερμοκρασίες με αυξανόμενο πάχος του πολυστρωματικού στρώματος συμβαίνει διότι ο ρυθμός εκρόφισης αυξάνεται εκθετικά με την θερμοκρασία. Επομένως, ο ρυθμός μπορεί να αυξάνεται επ' άπειρον μέχρι όλα τα στρώματα να απομακρυνθούν και η θερμοκρασία της κορυφής απλώς περιορίζεται από το ποσό του πολυστρωματικού υλικού. Άρα, ένα απείρως παχύ στρώμα θα εμφάνιζε απείρως υψηλή θερμοκρασία μεγίστου κορυφής! Περιληπτικά, για συστήματα προσροφήσεως τα οποία δεν εμφανίζουν πλευρικές αλληλεπιδράσεις, η τάξη της εκροφήσεως μπορεί να διαφοροποιηθεί απλώς εξετάζοντας την διακύμανση του μεγίστου της κορυφής εκροφήσεως με την θερμοκρασία και το σχήμα της κορυφής.

Διαφοροποιημένη συμπεριφορά σε TPD

Η υπόθεση ότι η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ανεξάρτητη από την κάλυψη για πρώτης τάξεως κινητική προβλέπει μέγιστο εκροφήσεως ανεξάρτητο από την κάλυψη. Όμως σε μερικά συστήματα προσροφήσεως, τα οποία θα έπρεπε να εμφανίζουν κινητική πρώτης τάξεως, η αύξηση της εκθέσεως μπορεί να οδηγήσει σε μετατόπιση του μεγίστου της κορυφής εκροφήσεως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, κορυφές χαμηλής θερμοκρασίας μπορεί πολλές φορές να εμφανισθούν στην υψηλότερη έκθεση.

Η ύπαρξη πολλαπλών κορυφών εκροφήσεως και μετατοπίσεις στα μέγιστα των κορυφών εξαρτώμενες από την κάλυψη οφείλονται σε:

- (i) παρουσία περισσότερων της μιάς διακριτής θέσεως προσδέσεως με διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης (π.χ. από πάνω, κοίλης θέσεως κλπ.) και
- (ii) πλευρικές αλληλεπιδράσεις που εξαρτώνται από την κάλυψη μεταξύ των προσροφωμένων.

Είναι δύσκολο να διακρίνει κανείς μεταξύ των (i) και (ii) χωρίς την βοήθεια πρόσθετων πληροφοριών, όπως αυτές που παρέχονται από δονητική φασματοσκοπία (RAIRS ή HREELS), η οποία έχει την δυνατότητα να διακρίνει διαφοροποιήσεις στον αριθμό των θέσεων προσδέσεως (βλ. παρ. 2.9).

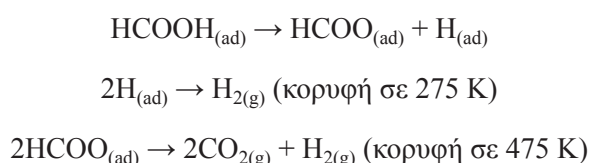
Όπως συζητήθηκε στο Κεφ. 1, απωστικές αλληλεπιδράσεις αποσταθεροποιούν γειτονικά άτομα και οδηγούν σε μείωση της ενέργειας προσροφήσεως, επομένως προκαλούν μετατόπιση στα μέγιστα εκροφήσεως προς χαμηλότερες θερμοκρασίες με αυξανόμενη κάλυψη. Αυτό οφείλεται στην άπωση μεταξύ προσροφωμένων καθώς η απόστασή τους μειώνεται και τα μόρια αναγκάζονται να πλησιάσουν (βλ. Παρ. 1.14). Για παράδειγμα, σε καλύψεις μικρότερες του 0.5 ML, τα μόρια του CO σε Co(10 $\bar{1}$ 0) καταλαμβάνουν μια μοναδική θέση προσροφήσεως και εμφανίζουν μια μοναδική κορυφή εκροφήσεως. Σε καλύψεις πάνω από 0.5 ML, τα μόρια του CO υποχρεώνονται να καταλάβουν θέσεις κατά μήκος των γραμμών πυκνής στοιβάξεως των ατόμων του υποστρώματος. Αυτό οδηγεί στον σχηματισμό μιας δεύτερης κορυφής εκροφήσεως χαμηλότερης θερμοκρασίας που συνδέεται με την πολύ αυξημένη άπωση μεταξύ των μορίων του CO σε τέτοιες μικρές διαμοριακές αποστάσεις.

Επιφανειακές καλύψεις από TPD

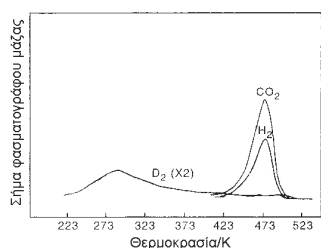
Άλλο πολύτιμο στοιχείο περιέχεται στο φάσμα TPD: η σχετική επιφανειακή κάλυψη. Εφόσον η ταχύτητα αντλήσεως του θαλάμου κενού παραμένει σταθερή κατά την διάρκεια των πειραμάτων εκροφήσεως, η ολοκληρωμένη επιφάνεια κάτω από μια κορυφή εκροφήσεως TPD είναι ευθέως ανάλογη της καλύψεως, αρκεί όλες οι άλλες μεταβλητές που επηρεάζουν το σήμα του φασματογράφου μάζας, π.χ. απολαβή ανιχνευτή, απόσταση μεταξύ δείγματος και χώρου ιοντισμού, ρυθμός θερμάνσεως, κλπ. να διατηρούνται σταθερές. Έτσι, απλή ολοκλήρωση της επιφάνειας κάτω από δύο καμπύλες TPD δίνει κατευθείαν την σχετική κάλυψη. Απόλυτες καλύψεις μπορούν να προσδιορισθούν με αυτή τη μέθοδο αρκεί να είναι διαθέσιμη η καμπύλη TPD για μια γνωστή απόλυτη κάλυψη του προσροφόμενου. Για παράδειγμα, προσρόφηση CO σε Rh (111) οδηγεί σε σχηματισμό δομής LEED ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° στην οποία οι δέσμες $\sqrt{3}$ μεγιστοποιούν την έντασή τους σε ακριβώς 0.33 ML. Έτσι, η ολοκληρωμένη επιφάνεια κάτω από την καμπύλη TPD αυτής της δομής αντιστοιχεί σε γνωστή απόλυτη κάλυψη και οποιαδήποτε άγνωστη κάλυψη μπορεί να υπολογισθεί από τον απλό λόγο των ολοκληρωμένων επιφανειών των φασμάτων εκροφήσεως.

$$\theta = \frac{\text{επιφάνεια κάτω από την καμπύλη TPD για άγνωστη κάλυψη}}{\text{επιφάνεια κάτω από την καμπύλη TPD για γνωστή κάλυψη}} \times \text{γνωστή κάλυψη} \quad (2.47)$$

Η τεχνική TPD μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μελετηθούν μηχανισμοί αντιδράσεων αποσυνθέσεως. Καθώς τα προσροφώμενα μόρια μπορεί να διασπώνται προς ποικιλία προϊόντων διαφορετικής μάζας, τέτοια πειράματα απαιτούν την ταυτόχρονη παρακολούθηση διαφόρων μαζών («πολύπλεξη»). Αυτό μπορεί να επιτευχθεί επιτρέποντας στον φασματογράφο μάζας να μεταπηδά γρήγορα (πολλές φορές το δευτερόλεπτο) μεταξύ διαφόρων παρατηρούμενων μαζών. Έτσι, ενώ η πραγματικά ταυτόχρονη παρατήρηση δεν είναι δυνατή, επιτυγχάνεται μια σχεδόν συνεχής καταγραφή. Για παράδειγμα, η αποσύνθεση μυρμηκικού οξέος σε Cu(110) μπορεί να μελετηθεί με TPD παρακολουθώντας τις μάζες του μητρικού ιόντος (HCOOH = 46 amu), υδρογόνου (H₂ = 2 amu) και διοξειδίου του άνθρακα (CO₂ = 44 amu) καθώς αυξάνεται σταδιακά η θερμοκρασία του δείγματος. Η εκρόφιση υδρογόνου παρατηρείται κάτω από την θερμοκρασία δωματίου, ακολουθούμενη από ταυτόχρονη έκλυση CO₂ και H₂ σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Δοθέντος ότι χωριστά πειράματα μελέτης προσροφήσεως μόνο CO₂ και H₂ δείχνουν ότι η εκρόφιση και των δύο (CO₂ και H₂) είναι πλήρης κάτω από την θερμοκρασία δωματίου, η μόνη εξήγηση για την κορυφή εκροφήσεως στην υψηλή θερμοκρασία είναι η διάσπαση ενός ενδιάμεσου το οποίο περιέχει άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο προς CO₂ και H₂, τα οποία εκροφώνται αμέσως. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται **εκρόφιση ελεγχόμενη από αντίδραση**. Έχει προταθεί ένα ενδιάμεσο με μυρμηκική ρίζα. Συνεπώς ο ακόλουθος μηχανισμός αντιδράσεως έχει προταθεί για να εξηγήσει την αποσύνθεση του HCOOH σε Cu(110):



Amu = ατομική μονάδα μάζας



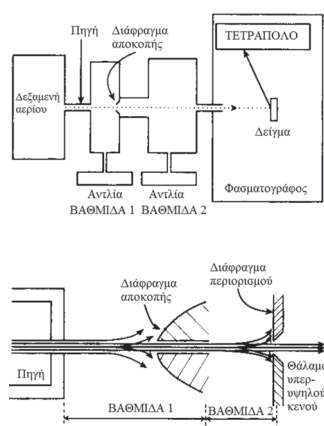
Σχ. 2.55 Καταγραφήματα TPD των CO_2 , D_2 και H_2 που προέκυψαν από διάσπαση του HCOOD σε $\text{Cu}(110)$. Προσαρμοσμένο από την παραπομπή 12.

Αν συνέβαινε αυτό, η εκρόφιση υδρογόνου σε χαμηλή θερμοκρασία θα ήταν το αποτέλεσμα αποπρωτονώσεως του υδρογόνου του υδροξυλίου. Για να ελεγχθεί η υπόθεση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η τεχνική της 'ισοτοπικής επισημάσεως'. Η ισοτοπική αντικατάσταση, όπως σε πολλά άλλα πεδία της χημείας, είναι μια ισχυρή τεχνική για την μελέτη μηχανισμών αντιδράσεων. Η προσρόφιση δευτεριωμένου μυρμηκικού οξέως (HCOOD) θα οδηγούσε σε αποπρωτονώση που θα έδινε αποκλειστικά άτομα δευτερίου, τα οποία κατά την επανασύνδεση θα προκαλούσαν έκλυση D_2 σε χαμηλή θερμοκρασία (μάζα 4) αντί για H_2 (μάζα 2) (βλ. Σχ. 2.55). Σαφώς, αν παρατηρείτο μίγμα HD στα φάσματα εκροφίσεως, θα απαιτείτο ένας πιο περίπλοκος μηχανισμός που θα περιελάμβανε διάσπαση των δεσμών C-H και O-D. Σε πολλές περιπτώσεις η σωστή επιλογή ισοτοπικής αντικαταστάσεως επιτρέπει να επιλυθεί ο μηχανισμός της επιφανειακής αντιδράσεως και να προταθεί ένας μηχανισμός αποσυνθέσεως.

2.8 Μοριακές δέσμες

'Μοριακή δέσμη' είναι μια κατευθυνόμενη πηγή μορίων αερίου με καλά καθορισμένες την κατανομή στον χώρο, την ροή σωματιδίων και, σε μερικές περιπτώσεις, την κατανομή ενεργειών μεταξύ των εσωτερικών βαθμών ελευθερίας (μεταφορική, δονητική, περιστροφική, ηλεκτρονιακή). Η περιπλοκότητα της πηγής δέσμης ποικίλει σημαντικά. Οι απλούστερες 'θερμικές' πηγές δημιουργούν κατανομή εσωτερικής ενέργειας Maxwell-Boltzmann. Οι πιο περίπλοκες έχουν υπερηχητικά ακροφύσια που συνδυάζονται με διέγερση με laser στις οποίες ουσιαστικά όλες οι κβαντικές καταστάσεις μέσα στο αέριο μόριο μπορούν να ελεγχθούν. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφ. 1, η ακριβής μεταφορική, περιστροφική κατάσταση του προσπίπτοντος μορίου μπορεί να έχει βαθύτατες συνέπειες στην πιθανότητα διασπαστικής προσροφίσεως και άλλων επιφανειακών αντιδράσεων. Επομένως, μελέτες με μοριακές δέσμες είναι σημαντικές στην μελέτη της ενέργειας ενεργοποιήσεως προσροφίσεως, πιθανότητας προσκολλησεως και κινητικής επιφανειακών αντιδράσεων.

Θερμικές δέσμες



Σχ. 2.56 Σχηματικό διάγραμμα συσκευής που χρησιμοποιείται σε πείραμα μοριακής δέσμης.

Το Σχ. 2.56 δείχνει σχηματικά την απλούστερη 'θερμική' μοριακή πηγή. Η δέσμη σχηματίζεται με εκτόνωση ενός αερίου, συνήθως σε πίεση ≈ 0.1 atm σε θάλαμο πηγής μέσω ενός τριχοειδούς Pyrex διαμέτρου ~ 0.1 mm. Τα μόρια συγκρούονται πολλές φορές με τα τοιχώματα του τριχοειδούς κατά την διέλευσή τους, επομένως έρχονται σε θερμική ισορροπία με το τριχοειδές. Σύρμα λευκοχρύσου τυλιγμένο γύρω από την πηγή μπορεί να χρησιμεύσει για την μεταβολή της θερμοκρασίας του προσπίπτοντος αερίου. Καθώς η δέσμη πρέπει να εισέλθει στον θάλαμο κενού, μεταξύ της πηγής και του κεντρικού θαλάμου τοποθετούνται βαθμίδες διαφορικής αντλήσεως που αποτελούνται από μικρούς ενδιάμεσους θαλάμους, ο καθένας με την δική του αντλία κενού. Αυτό εξασφαλίζει ότι ο θάλαμος αναλύσεως παραμένει σε υπερυψηλό κενό όταν φτάσει η δέσμη στην επιφάνεια του δείγματος. Καθώς αυξάνει η διάμετρος της μοριακής δέσμης με την απόσταση από το τριχοειδές της πηγής, ένα διάφραγμα τοποθετημένο στον πρώτο θάλαμο, το οποίο αποτελείται από ένα μικρό άνοιγμα, χρησιμοποιείται για να επαναδιαμορφώσει το σχήμα της δέσμης. Η τελική διαμόρφωση γίνεται στον κυρίως θάλαμο του υπερυψηλού κενού ακριβώς πριν την αλληλεπίδραση με την υπό μελέτη επιφάνεια, αφήνοντας μια δέσμη διαμέτρου λίγων χιλιοστών

στην επιφάνεια του δείγματος και ροής $10^{13} - 10^{14}$ μορίων $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, δηλ. με ρυθμό αφίξεως μεταξύ περίπου 0.01 και 0.1 μονοστοιβάδες ανά δευτερόλεπτο. Μόλις χτυπήσουν την επιφάνεια του δείγματος τα ανακλώμενα σωματίδια ανιχνεύονται από τον φασματογράφο μάζας τετραπόλου που παρακολουθεί τον λόγο μάζας προς φορτίο του αερίου της δέσμης ή πιθανά προϊόντα εκροφήσεως και βρίσκονται μερικά εκατοστά από την επιφάνεια στόχο.

Η πιο βασική δυνατή μέτρηση με μια πηγή δέσμης είναι του **ρυθμού προσροφήσεως** ή της **‘πιθανότητας προσκολλησεως’** (βλ. παρ. 1.6). Η πιθανότητα προσκολλησεως (S) είναι ένας δείκτης της ικανότητας της επιφάνειας να προσροφά προσπίπτοντα σωματίδια και ορίζεται από την Εξ. 1.41. Το S γίνεται μονάδα, αν κάθε μόριο που συγκρούεται με την επιφάνεια προσροφάται, και μηδέν, αν δεν συμβαίνει καθόλου προσρόφηση. Η πιθανότητα προσκολλησεως εξαρτάται πολύ από τον συνδυασμό υποστρώματος- προσροφωμένου, την θερμοκρασία της επιφάνειας, την κάλυψη και τον βαθμό διεγέρσεως των εσωτερικών βαθμών ελευθερίας του προσπίπτοντος σωματιδίου (βλ. ξανά παρ. 1.6).

Το Σχ. 2.57 δείχνει σχηματικά μια μέτρηση πιθανότητας προσκολλησεως. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει πώς η μερική πίεση του αερίου αποκρίνεται σε πρόσπτωση σε αδρανή επιφάνεια στην οποία όλα τα μόρια ανακλώνται (καμμία προσρόφηση). Παρατηρήστε ότι η ξαφνική αύξηση της μερικής πίεσεως σε $t = 0$ από P_0 (την πίεση υποβάθρου αερίων στον θάλαμο υπερυψηλού κενού) σε P_f αντιστρέφεται αμέσως όταν διακόπτεται η δέσμη. Επιπροσθέτως, η επιφάνεια του ‘ορθογωνίου’ που ορίζεται από την διακεκομμένη γραμμή στο Σχ. 2.57 είναι ποσοτική μέτρηση του συνολικού αριθμού των μορίων που εισάγονται στον θάλαμο από την πηγή μοριακής δέσμης. Η συνεχής γραμμή δείχνει μια δέσμη προσπίπτουσα σε επιφάνεια που προκαλεί μια πιο σταδιακή αύξηση πίεσεως στον θάλαμο λόγω του ότι κάποια προσπίπτοντα σωματίδια προσροφώνται στο υπόστρωμα και έτσι δεν εμφανίζονται στην αέρια φάση. Σε αυτή την περίπτωση, η επιφάνεια λειτουργεί ουσιαστικά ως ταχεία αντλία. Ο αριθμός των μορίων που προσροφώνται δίνεται από την ολική σκιασμένη επιφάνεια μεταξύ της διακεκομμένης και της συνεχούς γραμμής.

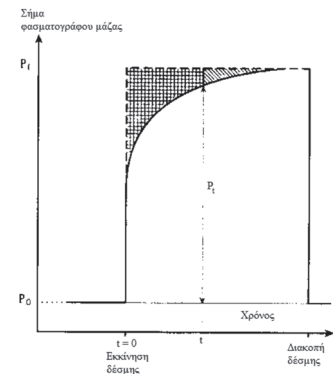
Η μέτρηση που φαίνεται στο Σχ. 2.57 ουσιαστικά περιέχει πληροφορίες που αφορούν την διακύμανση της πιθανότητας προσκολλησεως συναρτήσει της επιφανειακής κάλυψεως. Η πιθανότητα προσκολλησεως σε οποιοδήποτε χρόνο (t) μπορεί να υπολογισθεί χρησιμοποιώντας την

$$S(t) = \frac{P(f) - P(t)}{P(f) - P_0} \tag{2.48}$$

όπου $P(t)$ είναι η μερική πίεση του προσπίπτοντος αερίου πέρα από την P_0 σε χρόνο t και $P(f)$ είναι η πίεση όταν η επιφάνεια είναι κορεσμένη με αέριο. Η αντίστοιχη επιφανειακή κάλυψη [$\theta(t)$] μπορεί να προσδιορισθεί αν είναι γνωστή η ροή της πηγής (F) σε μόρια $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, δοθέντος ότι

$$\theta(t) = F \int_0^t S(t) dt \tag{2.49}$$

Το ολοκλήρωμα στην Εξ. 2.49 ισούται με την διαγραμμισμένη περιοχή στο Σχ. 2.57. Τα δεδομένα που περιλαμβάνονται στο Σχ. 2.57 μπορούν να μετατραπούν σε διάγραμμα πιθανότητας προσκολλησεως συναρτήσει επιφανειακής κάλυψεως (βλ. Σχ. 1.7). Τονίζεται άλλη μια φορά ότι διαγράμματα S συναρτήσει θ μπορούν να δώσουν πληροφορίες για τον μηχανισμό προσροφήσεως (Langmuir έναντι κινητική προδρόμου, για παράδειγμα).



Σχ. 2.57 Μέτρηση της πιθανότητας προσκολλησεως από δεδομένα μοριακής δέσμης. Βλ. κείμενο για λεπτομέρειες.

Για πολλά προσροφώμενα υπάρχει ενεργειακό φράγμα στην προσκόλληση. Αυτό είναι πολύ σύνηθες σε διεργασίες προσροφήσεως που απαιτούν σπάσιμο ενός ή περισσότερων δεσμών μέσα στο μόριο, (όπως αναπτύχθηκε στην Παρ. 1.5). Σε τέτοιες περιπτώσεις η πιθανότητα προσκολλησεως είναι συχνά μικρή, διότι η πλειονότητα των προσπιπτόντων μορίων δεν έχουν την απαιτούμενη ενέργεια για να υπερβούν το φράγμα. Η μεταβολή της πιθανότητας προσκολλησεως με την θερμοκρασία της δέσμης επιτρέπει τον υπολογισμό του φράγματος ενεργοποιήσεως για διάσταση. Η αναφορά στο Σχ. 1.8 του Κεφ. 1 για την διασπαστική προσρόφηση του οξυγόνου δείχνει ότι καθώς το μόριο προσεγγίζει την επιφάνεια, πρώτα εισέρχεται σε μια ασθενώς συνδεδεμένη φυσιορροφημένη κατάσταση. Για να προχωρήσει στην θερμοδυναμικά προτιμώμενη διστάμενη κατάσταση, είτε κατευθείαν είτε μετά από παγίδευση στην φυσιορροφημένη κατάσταση, πρέπει να περάσει πάνω από το φράγμα της ενέργειας ενεργοποιήσεως (E_{Diss}^a). Το σημείο διασταυρώσεως μεταξύ φρεάτων φυσιορροφήσεως και χημειορροφήσεως παριστάνει μια κατάσταση στην οποία ο δεσμός του μοριακού οξυγόνου σπάει εν μέρει και σχηματίζονται εν μέρει οι δεσμοί επιφάνειας – οξυγόνου. Καθώς η μετακίνηση στο φρέαρ της χημειορροφήσεως είναι ‘ενεργοποιημένη’ διεργασία της οποίας ο ρυθμός ανά σύγκρουση δίνεται από την πιθανότητα προσκολλησεως για διασπαστική προσρόφηση, η πιθανότητα προσκολλησεως πρέπει να ακολουθεί απόκριση τύπου Arrhenius. Η πιθανότητα προσκολλησεως σε μηδενική κάλυψη υπακούει στην σχέση

$$S_0 = S' \exp\left(\frac{-E_{\text{Diss}}^a}{RT}\right) \quad (2.50)$$

όπου T είναι η απόλυτη θερμοκρασία του προσπίπτοντος μορίου του αερίου και S' είναι η πιθανότητα προσκολλησεως απουσία ενεργειακού φράγματος. Επομένως μέτρηση του S_0 για ένα διάστημα θερμοκρασιών επιτρέπει την εξαγωγή της ενέργειας ενεργοποιήσεως μέσω διαγράμματος του $\ln(S_0)$ συναρτήσει $1/T$.

της μορφής $y = c + mx$

$$\ln(S_0) = \ln(S') - \frac{E_{\text{Diss}}^a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.51)$$

Οι μοριακές δέσμες είναι επίσης σημαντικές στην μελέτη των χημικών αντιδράσεων επιφανειών. Γενικά, αντιδράσεις με συμμετοχή δύο ή περισσότερων ειδών μπορούν να παρακολουθηθούν με δύο τρόπους.

(i) Προ-προσρόφηση γνωστής καλύψεως του αντιδραστήριου A πάνω στην επιφάνεια ακολουθείται από μεταφορά στην επιφάνεια του αντιδραστήριου B με δέσμη.

(ii) Χρησιμοποιώντας μια ‘μικτή δέσμη’ στην οποία τα δύο αντιδραστήρια βρίσκονται στην δέσμη του αερίου και φτάνουν ταυτόχρονα στην επιφάνεια.

Και στις δύο περιπτώσεις η ικανότητα του φασματογράφου μάζας ταυτόχρονης καταγραφής (όπως συζητήθηκε στην παράγραφο περί TPD) είναι κρίσιμη, επιτρέποντας την ταυτόχρονη μέτρηση του ρυθμού προσροφήσεως των αντιδραστήριων και του ρυθμού εκλύσεως των πιθανών προϊόντων εκροφήσεως.

Υπερηχητικές δέσμες

Πηγές ‘υπερηχητικής’ δέσμης σχηματίζονται με την εκτόνωση ενός αερίου μέσω μιας οπής με τον ίδιο τρόπο όπως στις ‘θερμικές’ δέσμες. Όμως διαφέρουν θεμελιωδώς κατά το ότι η πίεση της πηγής είναι πολύ υψηλότερη (αρκετές ατμόσφαιρες) και η οπή είναι πολύ μικρότερη (συνήθως κάτω από 100 μm).

Αυτό οδηγεί στον σχηματισμό πίδακα αερίου στον οποίο η μοριακή ταχύτητα ξεπερνά την τοπική ταχύτητα του ήχου, εξ ου και ο όρος ‘υπερηχητική’. Λόγω των μεγαλύτερων φορτίων αερίων που ρέουν από την πηγή προς τις βαθμίδες διαφορετικής αντλήσεως, απαιτούνται πολύ μεγαλύτερες αντλίες κενού που καθιστούν τον εξοπλισμό των υπερηχητικών μοριακών δεσμών ογκωδέστερο και ακριβότερο από τον αντίστοιχο θερμικών δεσμών. Χάρη στις συνθήκες της εκτόνωσεως, η κατανομή ταχυτήτων, που ήταν αρχικά Maxwell – Boltzmann (πολύ πλατιά), αποκτά οξεία κορυφή και εμφανίζει χαμηλή θερμοκρασία λόγω της ψύξεως που υφίσταται το αέριο κατά την εκτόνωση. Ακόμη περισσότερο, όλοι οι εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας (δονήσεως, περιστροφής, ηλεκτρονικοί) είναι παγωμένοι στις θεμελιώδεις καταστάσεις τους, επομένως η ακριβής κβαντική κατάσταση των μορίων της δέσμης είναι υπό τον έλεγχο του πειραματιστή. ‘Υπερηχητικές’ δέσμες συνδυάσμενες με διέγερση της δέσμης καθ’ οδόν προς το δείγμα με χρήση laser συντονισμένων σε συγκεκριμένη συχνότητα μοριακής δονήσεως, επιτρέπουν στον πειραματιστή να μετακινήσει προσπίπτοντα μόρια επιλεκτικά σε καλά καθορισμένες περιστροφικές/δονητικές/ηλεκτρονικές καταστάσεις πριν την αντίδραση με την επιφάνεια, επιτρέποντας έτσι την θεμελιώδη μελέτη των ενεργειακών πορειών των επιφανειακών αντιδράσεων. Με απλά λόγια, η ακριβής συνεισφορά για την υπέρβαση του φράγματος ενέργειας ενεργοποιήσεως για διάσπαση μπορεί να αναλυθεί, χρησιμοποιώντας υπερηχητικές δέσμες, σε συγκεκριμένη μοριακή μεταφορά, περιστροφή, δόνηση ή συνδυασμό και των τριών. Με τη χρήση τέτοιων πειραματικών τεχνικών γίνεται σήμερα η βαθύτερη κατανόηση σε μοριακό επίπεδο των μηχανισμών ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων και θα διερευνηθεί στα επόμενα χρόνια.

2.9 Δονητική φασματοσκοπία

Η δονητική φασματοσκοπία είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για την μελέτη των δεσμών ατόμων και μορίων προσροφώμενων σε μια επιφάνεια. Υπάρχουν τρεις ευρείες περιοχές ενδιαφέροντος που έχουν σχέση με την μελέτη επιφανειών.

Δονήσεις ατόμων του υποστρώματος μέσα στο επιφανειακό στρώμα: φωνόνια επιφάνειας

Τα φωνόνια έχουν αναφερθεί ήδη σε σχέση με την μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή ενός ηλεκτρονίου. Αποτελούν κβαντισμένες δονήσεις του κρυσταλλικού πλέγματος (όλα τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους σε ένα στερεό και μπορεί να θεωρηθεί ότι λειτουργούν ως μία γιγαντιαία συστοιχία συζευγμένων απλών αρμονικών ταλαντωτών). Η περιοχή της επιφάνειας έχει το δικό της φάσμα ‘φωνονίων’ που συνδέεται με κβαντισμένες δονήσεις ατόμων εστιασμένες ειδικά στην επιφάνεια. Τα πλάτη των δονήσεων των επιφανειακών φωνονίων σβήνουν εκθετικά προς την μάζα και προσφέρουν πληροφορίες σχετικά με την ισχύ των επιφανειακών δεσμών. Οι τρόποι δονήσεων των φωνονίων μια επιφάνειας εμφανίζονται σε πολύ χαμηλές ενέργειες, συνήθως κάτω από 600 cm^{-1} ($\sim 75 \text{ meV}$). Έτσι, για παράδειγμα, το ZnO εμφανίζει φωνόνια επιφάνειας σε 560 cm^{-1} (70 meV), ενώ οι συχνότητες φωνονίων για άτομα μετάλλων που συνδέονται σε βαθμίδες επιφανειών βρίσκονται σε ακόμη χαμηλότερες ενέργειες, γύρω στα 200 cm^{-1} ($\sim 25 \text{ meV}$).

Χημειορροφημένα άτομα

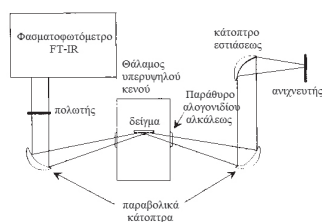
Προσροφημένα άτομα εμφανίζουν δονητικές συχνότητες στην περιοχή 20 – 100 meV ($200 - 800 \text{ cm}^{-1}$).

Χημειορροφημένα μόρια

Η πλειονότητα των δονήσεων χαρακτηριστικών ομάδων μέσα προσροφημένα μόρια συνήθως εμφανίζονται πάνω από τα 800 cm^{-1} .

Χρησιμοποιούνται κυρίως δύο δονητικές τεχνικές για να μετρηθούν οι δονητικές ιδιότητες των επιφανειών. Καθώς οι χημικοί επιφανειών ενδιαφέρονται ιδιαίτερος για τα προσροφημένα μόρια, θα εστιασθούμε στην δονητική φασματοσκοπία χημειορροφημένων ειδών.

2.9.1 Υπέρυθρη φασματοσκοπία ανακλάσεως – απορροφήσεως (Reflection – absorption infrared spectroscopy, RAIRS)



Σχ. 2.58 Σχηματικό διάγραμμα πειραματικής διατάξεως που χρησιμοποιείται στην υπέρυθρη φασματοσκοπία ανακλάσεως – απορροφήσεως.

Το γεγονός ότι η υπέρυθρη φασματοσκοπία παρέχει εξειδικευμένη πληροφορία για τους τύπους των δεσμών που υπάρχουν σε ένα μόριο, ότι είναι μη καταστροφική και το ότι δεν απαιτεί υπερυψηλό κενό την έχουν καταστήσει μια εξαιρετικά εύχρηστη τεχνική για επιφανειακή ανάλυση. Όμως πολλές επιφάνειες είναι αδιαφανείς στην υπέρυθρη ακτινοβολία, γι' αυτό πειράματα διαπερατότητας δεν είναι εφικτά. Επομένως, οι περισσότερες μελέτες χρησιμοποιούν την λεγόμενη τεχνική ανακλάσεως. Το Σχ. 2.58 δείχνει μία χαρακτηριστική πειραματική διάταξη για πείραμα RAIRS κενού. Η υπέρυθρη ακτινοβολία εστιάζεται μέσω ενός παραθύρου διαπερατού στο IR (συνήθως ένα αλογονίδιο αλκαλίου) πάνω στην επιφάνεια του δείγματος σε πολύ μεγάλη γωνία. Το φως είναι γενικά πολωμένο πριν την εστίαση. Το δείγμα, που λειτουργεί ως κάτοπτρο, αντανακλά την δέσμη μέσα από ένα δεύτερο σφραγισμένο παράθυρο, όπου επανακατευθύνεται σε ένα φωτοαγώγιο ημιαγώγιο ανιχνευτή όπως τελλουρίδιο υδραγύρου καδμίου (MCT) (περιοχή ανιχνεύσεως $5000-8000 \text{ cm}^{-1}$). Συνήθως η πορεία της υπέρυθρης δέσμης έξω από τον θάλαμο κενού ψεκάζεται με ξηρό άζωτο για να περιορισθεί η παρεμβολή από ταινίες απορρόφησης αερίων οι οποίες συνδέονται με το ατμοσφαιρικό H_2O και CO_2 .

Δοθέντος ότι μια μονοστοιβάδα μοριακού προσροφωμένου έχει κάλυψη περίπου 10^{15} μόρια cm^{-2} , και η ολική επιφάνεια ενός συνήθους δείγματος που μετρείται είναι μικρότερη από ένα τετραγωνικό εκατοστό, η ευαισθησία είναι σημαντικό πρόβλημα που συναντάται στην RAIRS. Επομένως, το πείραμα εκτελείται υπό μεγάλη γωνία, η οποία τείνει να μεγιστοποιεί την ευαισθησία της επιφάνειας για τους ακόλουθους λόγους.

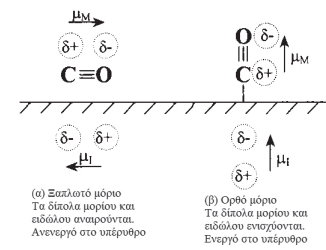
Πρώτον, στην τεχνική ανακλάσεως χρησιμοποιείται γεωμετρία διπλής διελύσεως. Η προσπίπτουσα δέσμη περνά μια φορά από το επιφανειακό στρώμα πριν φτάσει στο ανακλαστικό υπόστρωμα και μια δεύτερη φορά εξερχόμενη κατευθυνόμενη προς τον ανιχνευτή. Η επιλογή της μεγάλης γωνίας προσπτώσεως οδηγεί επίσης στην ταχεία αύξηση της οπτικής διαδρομής, επομένως αυξάνεται η ευαισθησία για πολύ λεπτά στρώματα προσροφωμένων. Δεύτερον, το μέγεθος του ηλεκτρικού διανύσματος της ακτινοβολίας αλλάζει επίσης δραστικά καθώς μεγαλώνει η γωνία. Όταν προσπίπτει υπέρυθρη ακτινοβολία σε μια επιφάνεια, το πλάτος και η φάση της ακτινοβολίας μεταβάλλονται κατά την ανάκλαση. Ο ακριβής μηχανισμός με τον οποίο επέρχονται οι μεταβολές αυτές είναι περίπλοκος. Όμως, το τελικό αποτέλεσμα είναι ενίσχυση του διανύσματος του ηλεκτρικού πεδίου του υπέρυθρου φωτονίου (\hat{E}) που είναι **κάθετο** στην επιφάνεια για

την μεγάλη γωνία προσπτώσεως, ενώ είναι μηδέν για το μέγεθος του \hat{E} που είναι παράλληλο με την επιφάνεια. Καθώς η ένταση της υπέρυθρης ταινίας θα εξαρτάται από το \hat{E}^2 , αυτό σημαίνει ότι **μόνο μοριακές δονήσεις που προκαλούν δυναμική διπολική ροπή κάθετη στην επιφάνεια θα δώσουν απορρόφηση στο υπέρυθρο**: αυτό αποκαλείται **κανόνας επιλογής επιφάνειας** για την δονητική φασματοσκοπία επιφανειών. Ένας άλλος τρόπος προσεγγίσεως του κανόνα επιλογής επιφανειών είναι να εξετάσουμε την απόκριση των ηλεκτρονίων σθένους του υποστρώματος στις μοριακές δονήσεις ενός προσροφωμένου. Στην όρθια διαμόρφωση, οι διπολικές ροπές των κατοπτρικών φορτίων και του μορίου του CO αλληλοενισχύονται. Επομένως, κατά την δόνηση, μια μεταβολή στο ολικό δίπολο που ενισχύεται από την επιφάνεια προκαλεί σημαντική υπέρυθη απορρόφηση. Αντιθέτως, για ένα μοριακό δίπολο παράλληλο στην επιφάνεια, κατά την δόνηση, το μοριακό και το κατοπτρικό δίπολο αναιρούνται και δεν παρατηρείται υπέρυθη απορρόφηση.

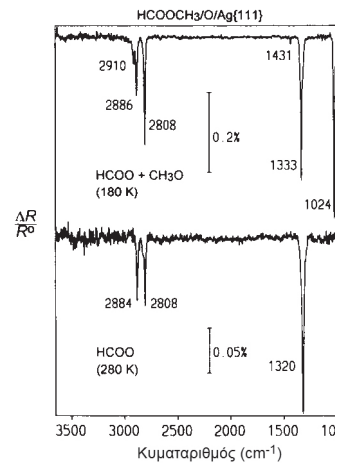
Χάρη στην εξαιρετικά υψηλή εγγενή διακριτική ικανότητα του RAIRS ($\leq 4 \text{ cm}^{-1}$), η παρατήρηση των φασμάτων απλών μορίων δίνει σημαντικές πληροφορίες. Για παράδειγμα, η σύνδεση μορίων CO σε θέσεις διαφορετικής συντάξεως, π.χ. από πάνω, γεφυρωτικά ή σε θέσεις υψηλότερης συντάξεως, δίνουν διαφορετικές συχνότητες δονήσεως λόγω του διαφορετικού βαθμού οπισθοσυνδέσεως του ηλεκτρονίων του υποστρώματος προς το χαμηλότερο μη κατειλημμένο τροχιακό του CO [13]. Το Σχ. 2.60 δείχνει μια σειρά φασμάτων ανακλάσεως υπέρυθρου από Ag(111) όπου έχουν συναποτεθεί σε χαμηλή θερμοκρασία αιθανοϊκό οξύ και οξυγόνο. Το φάσμα σε 180 K δηλώνει την παρουσία δύο καταλυτικών ενδιάμεσων: ένα μεθόξυ μόριο και ένα μυρμηκικό. Τέτοιες αντιστοιχίσεις γίνονται συνήθως με βάση άμεσες συγκρίσεις των συχνοτήτων εκτάσεως γνωστών μορίων. Μετά την θέρμανση της επιφάνειας σε 280 K, η ισχυρή ταινία στα 1024 cm^{-1} από την έκταση άνθρακα-οξυγόνου στο μεθόξυ εξαφανίζεται, μαζί με τις ταινίες σε υψηλότερους κυματαριθμούς που αποδίδονται στο ενδιάμεσο OCH_3 , ενώ οι ταινίες λόγω του μυρμηκικού παραμένουν αναλλοίωτες. Καθώς δεν παρατηρούνται νέες ταινίες στην περιοχή 2100-1500 cm^{-1} (χαρακτηριστικό του μονοξειδίου του άνθρακα), μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το μεθόξυ έχει αποσυντεθεί και εκροφηθεί από την επιφάνεια. Τέλος, το RAIRS είναι μια εξαιρετικά χρήσιμη μέθοδος για τον διαφωτισμό των μοριακών μηχανισμών αντιδράσεων σε επιφάνειες. Αν ανακύψουν ασάφειες στην απόδοση υπέρυθρων ταινιών, ειδικά αυτών που σχετίζονται με υδρογόνο, όπως στο TPD, η ισοτοπική αντικατάσταση μπορεί συχνά να χρησιμοποιηθεί για να διαλευκάνει την φύση των ενδιάμεσων, καθώς θα προκύψει μεταβολή σε μια δονητική συχνότητα κατά την επεξεργασία του δευτεριωμένου μοριακού αναλόγου.

2.9.2 Φασματοσκοπία απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίων υψηλής διακριτικής ικανότητας (High resolution electron energy loss spectroscopy, HREELS)

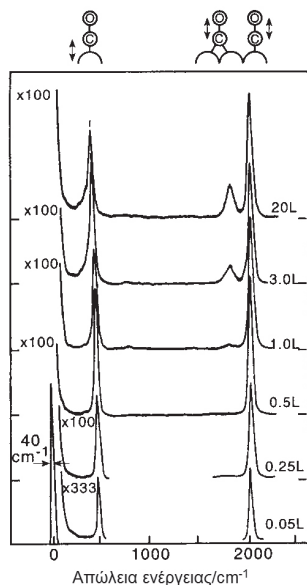
Μια δεύτερη μέθοδος για την διέγερση ατομικών μοριακών δονήσεων σε επιφάνειες είναι με δέσμη ηλεκτρονίων. Καθώς οι κβαντισμένες ενέργειες διεγέρσεως σε μοριακές δονήσεις κυμαίνονται μεταξύ εκατοστών του ηλεκτρονιοβόλτ και μερικών δεκάτων του, τα διεγείροντα ηλεκτρόνια πρέπει να είναι υψηλής μονοχρωματικότητας με μια διασπορά ενεργειών $< 10 \text{ meV}$ σε μια συνήθη πρωτεύουσα δέσμη με ενέργεια μεταξύ 1 και 10 eV. Η μονοχρωματική δέσμη υφίσταται κβαντισμένες ενεργειακές απώλειες λόγω της διεγέρσεως των επιφανειακών δονήσεων, οπότε παρατηρούνται κορυφές απώλειας ενέργειας.



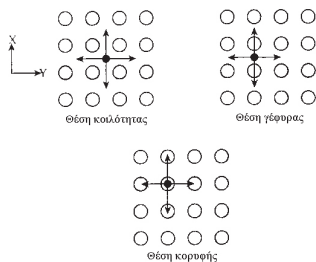
Σχ. 2.59 Σχεδιάγραμμα των κανόνων επιλογής για παρατήρηση RAIRS συναρτήσεως του μοριακού και κατοπτρικού διπόλου.



Σχ. 2.60 RAIRS για αιθανοϊκό οξύ συναποτεθειμένο με οξυγόνο σε Ag(111). Η εκρόφηση του ενδιάμεσου μεθόξυ φαίνεται από την εξαφάνιση της κορυφής στα 1024 cm^{-1} μετά την θέρμανση μέχρι 280 K. Το μυρμηκικό ενδιάμεσο που υπάρχει στα 180 K παραμένει προσροφημένο μετά την θέρμανση στα 280 K διότι παρατηρούνται αμελητέες διαφορές στις ταινίες απορροφήσεως σε ≈ 1330 και 2800 cm^{-1} [14].



Σχ. 2.61 Φάσματα HREEL του CO σε Rh(111) συναρτήσει αυξανόμενης καλύψεως του CO. Παρατηρούνται τρεις ταινίες που συνδέονται με την έκταση μετάλλου άνθρακα (480 cm^{-1}) και δύο ταινίες που προκύπτουν από εκτάσεις άνθρακα – οξυγόνου στα $\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$ [15].



Σχ. 2.62 Μатаιωμένες μετακινήσεις στις διευθύνσεις x και y για προσρόφηση σε θέσεις πάνω σε άτομο, σε γέφυρα και σε τετραπύχη κοίλη θέση. Για την κοίλη και την από πάνω θέση οι δονήσεις είναι εκφυλισμένες. Δεν ισχύει το ίδιο για την θέση γέφυρας.

Ένα χαρακτηριστικό φάσμα HREELS CO προσροφημένου σε Rh(111) φαίνεται στο Σχ. 2.61. Οι κορυφές απώλειας ενέργειας εμφανίζονται κοντά στην έντονη ‘ελαστική’ κορυφή σχετίζονται με την έκταση μετάλλου – άνθρακα στα 460 cm^{-1} και με τις εκτάσεις άνθρακα – οξυγόνου στα 1855 cm^{-1} και 2065 cm^{-1} .

Ένα κύριο πλεονέκτημα της HREELS σε σχέση με την RAIRS είναι η ικανότητά της να παρακολουθεί δονήσεις χαμηλότερα από 1000 cm^{-1} (απώλειες $< 124 \text{ meV}$) που συνδέονται με εκτάσεις υποστρώματος – ατόμου. Η RAIRS δεν μπορεί να παρατηρήσει δονήσεις χαμηλών συχνοτήτων διότι η υπέρυθη πηγή δεν μπορεί να παραγάγει επαρκή ροή φωτονίων κάτω από τα 1000 cm^{-1} . Σε πρόσφορες περιστάσεις μπορεί να προσδιορισθεί η πραγματική θέση προσρόφησης ενός ατόμου. Στην αέρια φάση ένα άτομο έχει τρεις βαθμούς ελευθερίας (μεταφορά στις διευθύνσεις x , y και z), αλλά όταν προσροφάται σε μια επιφάνεια οι τρεις τρόποι κινήσεως μετατρέπονται σε **δονήσεις** στις διευθύνσεις x , y και z . Αυτοί οι τρόποι δονήσεως αναφέρονται καμμία φορά ως ‘ματαιωμένες μετακινήσεις’. Το Σχ. 2.62 δείχνει την προσρόφηση ενός ατόμου σε μια κοίλη, γεφυρωτική και κορυφαία θέση είτε σε μια επιφάνεια (100) bcc είτε fcc και οι αντίστοιχες ματαιωμένες μετακινήσεις x και y (η ματαιωμένη μετακίνηση z δεν φαίνεται). Είναι προφανές ότι, για κοίλες και κορυφαίες θέσεις, οι ματαιωμένες μετακινήσεις x και y είναι ενεργειακά εκφυλισμένες και επομένως θα εμφανισθούν στην ίδια συχνότητα. Άρα, συνολικά δύο δονητικές κινήσεις θα παρατηρηθούν από κορυφαίες ή τετραπλές θέσεις. Η πρώτη θα αντιστοιχούσε στην ματαιωμένη μετακίνηση z και η δεύτερη στις δύο εκφυλισμένες ματαιωμένες μετακινήσεις x και y . Αντιθέτως, για την γεφυρωτική θέση, οι δονήσεις x και y είναι σαφέστατα μη εκφυλισμένες, εφόσον η ματαιωμένη μετακίνηση στην διεύθυνση κορυφίων θέσεων δεν είναι ενεργειακά ίδιες με ματαιωμένες μετακινήσεις προς μια τετραπλή υποδοχή. Επομένως, για προσρόφηση σε γεφυρωτική θέση, θα πρέπει να παρατηρούνται *τρεις* δονητικές συχνότητες που αντιστοιχούν σε κάθε μία από τις ματαιωμένες μετακινήσεις x , y και z . Για διασπαστική προσρόφηση υδρογόνου σε W(100), όντως παρατηρούνται τρεις δονήσεις εκτάσεως μετάλλου – υδριδίου με HREELS, δείχνοντας αναμφίβολα ότι, στην συγκεκριμένη περίπτωση, το άτομο του υδρογόνου πρέπει να προσροφάται σε *γεφυρωτική* θέση.

Ένα δεύτερο μεγάλο πλεονέκτημα της HREELS σε σύγκριση με την RAIRS είναι ότι η δονητική διέγερση μπορεί να συμβεί σε δύο ανεξάρτητους μηχανισμούς.

(i) Διπολική σκέδαση. Στην περίπτωση αυτή το ηλεκτρικό πεδίο του εισερχόμενου ηλεκτρονίου αλληλεπιδρά με το μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο που οφείλεται στην μοριακή δόνηση. Η αλληλεπίδραση είναι μεγάλης εμβέλειας και επομένως το εισερχόμενο ηλεκτρόνιο αισθάνεται την συνισταμένη του μοριακού και του κατοπτρικού διπόλου. Άρα, διεγείρει μόνο δονήσεις με μεταβολή διπολικής ροπής κάθετη στην επιφάνεια (βλ. Σχ. 2.59). Η διπολική σκέδαση εμφανίζει κορυφή στην ανακλαστική διεύθυνση (η γωνία προσπτώσεως ισούται με την γωνία ανακλάσεως) επομένως ο κανόνας επιλογής που λειτουργεί σε αυτή την διεύθυνση είναι ισοδύναμος με αυτόν της RAIRS.

(ii) Κρουστική σκέδαση. Αυτός είναι μηχανισμός μικρής εμβέλειας στον οποίο η άμεση σύγκρουση μεταξύ προσροφημένου και ηλεκτρονίου οδηγεί σε δονητική διέγερση. Αυτός ο μηχανισμός προκαλεί χαλάρωση του κανόνα επιλογής επιφανειών έτσι ώστε *όλες* οι δονήσεις (παράλληλες και κάθετες στην επιφάνεια) που συνοδεύονται από μεταβολή της διπολικής ροπής μπορούν να διεγερθούν. Οι δονήσεις που διεγείρονται από κρουστική σκέδαση παρατηρούνται καλύτερα **εκτός κανονικής γωνίας ανακλάσεως**. Σε αυτή την γεωμετρία, γίνο-

νται προσιτές μεταπτώσεις απαγορευμένες λόγω διπόλου χωρίς να καλύπτεται η έντασή τους από τις επιτρεπτές μεταπτώσεις. Η κρουστική σκέδαση είναι πιο ισότροπη από την διπολική σκέδαση, με τα ηλεκτρόνια να σκεδάζονται σε μια ευρεία περιοχή διευθύνσεων. Αυτό σημαίνει ότι οι μεταπτώσεις κρουστικής σκεδάσεως είναι, γενικά, αισθητά ασθενέστερες σε ένταση από τις διπολικές μεταπτώσεις, για τις οποίες όλη η ένταση σκεδάσεως εστιάζεται σε μια στενή περιοχή διευθύνσεων που επικεντρώνονται στην ανακλαστική διεύθυνση (διπολική σκέδαση).

Άρα, αν και δημιουργώντας κάπως πιο ευρείες κορυφές από την RAIRS, η HREELS έχει περισσότερες εφαρμογές σε μελέτη δονητικών μεταπτώσεων που κανονικά δεν είναι προσιτές με την RAIRS και επιπλέον μπορεί σε ευνοϊκές περιστάσεις να προκύψουν πληροφορίες σχετικά με την συμμετρία των ατομικών θέσεων προσροφήσεως.

3. ΛΥΜΕΝΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Η πίεση του αερίου O_2 που απαιτείται για να αποφέρει ορισμένη κάλυψη προσροφημένων ατόμων οξυγόνου σε επιφάνεια αργύρου σε 700 K είναι 1 mb. Όμως σε 800 K απαιτείται πίεση 36 mb για να επιτευχθεί η ίδια σταθερή κάλυψη της επιφάνειας. Εκτιμήστε την ισοστερική ενθαλπία προσροφήσεως για το $O_{2(g)}$ σε Ag.

Χρησιμοποιώντας την Εξ. 1.34

$$\left[\ln \frac{P_1}{P_2} \right]_{\theta} = \frac{\Delta H_{AD}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\therefore \ln \frac{36}{1} = \frac{\Delta H_{AD}}{8.314} \left(\frac{1}{800} - \frac{1}{700} \right)$$

$$\therefore 3.58 = \frac{\Delta H_{AD}}{8.314} \left(-1.7817 \times 10^{-4} \right)$$

$$\therefore \Delta H_{AD} = - \frac{3.58 \times 8.314}{1.7857 \times 10^{-4}}$$

$$= 167 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2. Ελέγξτε γραφικά την επιτυχία εφαρμογής των ισοθέρων Freundlich και Langmuir στα δεδομένα του πίνακα.

Από το διάγραμμα σας υπολογίστε τις σταθερές της ισόθερμης Langmuir.

Ισόθερμη Freundlich – υποθέτει λογαριθμική εξάρτηση της ενθαλπίας προσροφήσεως με την κάλυψη.

$$\theta = C_3 P^{1/C_4} \quad (1.39)$$

Λογαριθμούμε και τα δύο μέλη

$$\log_e \theta = \log_e C_3 + \frac{1}{C_4} \log_e P$$

Πίεση (Nm ⁻²)	Μάζα προσροφημένου αερίου ανά μονάδα επιφάνειας (g m ⁻²)
0.28	0.140
0.40	0.176
0.61	0.221
0.95	0.278
1.70	0.328
3.40	0.384

Αλλά από την Εξ. 1.19

$$\theta = m/m_{\infty}$$

$$\therefore \log_e \left(\frac{m}{m_{\infty}} \right) = \log_e C_3 + \frac{1}{C_4} \log_e P$$

$$\therefore \log_e m - \log_e m_{\infty} = \log_e C_3 + \frac{1}{C_4} \log_e P$$

$$\therefore \log_e m = \log_e C_3 + \log_e m_{\infty} + \frac{1}{C_4} \log_e P$$

$$\therefore \log_e m = \log_e (C_3 m_{\infty}) + \frac{1}{C_4} \log_e P$$

της μορφής $y = c + m x$

\therefore Σχεδιάστε $\log_e m$ συναρτήσει $\log_e P$. Αν προκύψει διάγραμμα με ευθεία γραμμή, η προσρόφηση ακολουθεί την ισόθερμη Freundlich. Πράγματι δεν την ακολουθεί!

Δοκιμάστε την **ισόθερμη Langmuir** – υποθέτει ότι η ενθαλπία προσροφήσεως είναι ανεξάρτητη της καλύψεως.

Από την Εξ. 1.19

$$\left(\frac{P}{m} \right) = \frac{1}{m_{\infty} K} + P \left(\frac{1}{m_{\infty}} \right)$$

της μορφής $y = c + m x$

P/m (N g ⁻¹)	P (N m ⁻²)
2.00	0.28
2.27	0.40
2.76	0.61
3.42	0.95
5.18	1.70
8.85	3.40

\therefore Σχεδιάστε P/m συναρτήσει P . Αν ακολουθείται προσρόφηση Langmuir, το διάγραμμα θα είναι ευθεία γραμμή με κλίση $1/m_{\infty}$ και τεταγμένη επί την αρχή $1/m_{\infty} K$.

Δοθέντος ότι προκύπτει ευθεία γραμμή, ακολουθείται προσρόφηση Langmuir, με $K = 1.82 \text{ (Nm}^{-2}\text{)}^{-1}$ και $m_{\infty} = 0.423 \text{ gm}^{-2}$.

3. Ο όγκος ενός αερίου (μετρημένου σε πίεση 1 atm και θερμοκρασία 273 K) που προσροφάται σε 1 g ζωάνθρακα σε διάφορες πιέσεις ήταν

P (cm Hg)	1.0	2.0	3.0	5.0	10.0
V (cm ³)	45.0	55.9	60.2	64.7	68.4

Η διάμετρος του μορίου του αερίου είναι περίπου 0.4 nm. Εκτιμήστε το εμβαδό της επιφάνειας του ζωάνθρακα. (Ο όγκος ενός γραμμομορίου ιδανικού αερίου σε 273 K και 1 atm είναι 0.0244 m³).

Θεωρήστε προσρόφηση Langmuir! Από την Εξ. 1.20

$$\therefore \left(\frac{P}{V} \right) = \frac{1}{V_{\infty} K} + P \left(\frac{1}{V_{\infty}} \right)$$

της μορφής $y = c + m x$

P/V (N g ⁻¹)	P (mm Hg)
0.02222	1.0
0.03578	2.0
0.04983	3.0
0.07728	5.0
0.14620	10.0

\therefore Σχεδιάστε P/V συναρτήσει P . Αν ακολουθείται προσρόφηση Langmuir, το διάγραμμα θα είναι ευθεία γραμμή με κλίση $1/V_{\infty}$ και τεταγμένη επί την αρχή $1/V_{\infty} K$.

Από την κλίση, $V_{\infty} = 73 \text{ cm}^3$.

Επομένως, εφόσον το V_{∞} αντιστοιχεί στον όγκο του αερίου που απαιτείται για τον σχηματισμό μονομοριακού στρώματος, μπορεί κανείς να μετατρέψει το V_{∞} σε αριθμό γραμμομορίων αερίου

$$\frac{73/10^6}{0.0244} = 2.99 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(Προσοχή: Μονάδες – χρειάζεται να μετατρέψετε τα cm^3 σε m^3)

Άρα το **πλήθος** των μορίων που αντιστοιχούν σε ένα μονομοριακό στρώμα είναι

$$2.99 \times 10^{-3} \times 6.022 \times 10^{23} = 1.8 \times 10^{21} \text{ μορια}$$

Γνωρίζουμε όμως ότι η διάμετρος ενός προσροφημένου μορίου είναι $0.4 \times 10^{-9} \text{ m}$. Επομένως, υποθέτοντας δομή συμπαγούς στρώματος, το ολικό εμβαδό του ζωάνθρακα πρέπει να είναι το εμβαδό ενός μορίου επί τον ολικό αριθμό των μορίων που αντιστοιχούν σε ένα μονομοριακό στρώμα:

$$\begin{aligned} \text{Εμβαδό επιφάνειας ζωάνθρακα} &= \pi \times \left(\frac{0.4 \times 10^{-2}}{2} \right)^2 \times 1.8 \times 10^{21} \\ &= 226 \text{ m}^2 \end{aligned}$$

∴ 1 g ζωάνθρακα έχει ολικό εμβαδό επιφάνειας 226 m^2 . Αυτό το μεγάλο μέγεθος συνδέεται με το πορώδες του υλικού.

4. Σχεδιάστε την επιφάνεια (110) χωροκεντρωμένου υλικού με σταθερά πλέγματος 3.16 \AA . Σημειώστε την μοναδιαία κυψελίδα της επιφάνειας και υπολογίστε την επιφανειακή πυκνότητα των ατόμων. Πόσο χρόνο θα απαιτούσε η προσρόφιση 0.5 ML υδρογόνου στην επιφάνεια σε 10^{-9} Torr σε 300 K , υποθέτοντας προσρόφιση διαστάσεως και μοναδιαία πιθανότητα προσκολλησεως;

Σύμφωνα με το Σχ. 1.15 η μοναδιαία κυψελίδα είναι ένα ορθογώνιο με εμβαδό $a \times \sqrt{2}a = \sqrt{2}a^2$.

$$\therefore \text{εμβαδό μοναδιαίας κυψελίδας} = \sqrt{2} \times (3.16 \text{ \AA})^2 = 14.12 \text{ \AA}^2$$

Κάθε μοναδιαία κυψελίδα περιέχει δύο άτομα: το κεντρικό άτομο είναι μοναδικό για την επιλεγμένη κυψελίδα και κάθε ένα από τα γωνιακά άτομα συνεισφέρουν από ένα τέταρτο ατόμου εφόσον ανήκουν σε τέσσερις μοναδιαίες κυψελίδες. Επομένως το εμβαδό ανά άτομο είναι $14.12 \text{ \AA}^2 / 2 = 7.06 \text{ \AA}^2$.

$$\begin{aligned} \text{Πυκνότητα ατόμων ανά cm}^3 &= \frac{1}{7.06 \times 10^{-16}} \\ &= 1.416 \times 10^{15} \end{aligned}$$

Για να υπολογισθεί ο ρυθμός προσκρούσεων:

$$Z = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$$

$$1 \text{ Torr} = 1.333 \times 10^2 \text{ Nm}^{-2}$$

$$\therefore 10^{-9} \text{ Torr} = 1.333 \times 10^{-7} \text{ Nm}^{-2} = 1.333 \times 10^{-11} \text{ N cm}^{-2}$$

$$m = \text{μάζα μορίου H}_2 = \frac{2 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}$$

$$m = 3.321 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1.333 \times 10^{-11} \text{ Ncm}^{-2}}{\left[2\pi \left(3.321 \times 10^{-27} \text{ kg} \right) \left(1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \right) \left(300 \text{ K} \right) \right]^{1/2}} \\ &= 1.434 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Συνεπώς ο ρυθμός καλύψεως αναμένεται να είναι

$$\frac{1.434 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}}{1.416 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}} = 1.013 \times 10^{-3} \text{ μονομοριακά στρώματα ανά s.}$$

Θεωρώντας όμως προσρόφηση **διαστάσεως**, δηλ. κάθε μόριο H_2 να διασπάται σε 2 άτομα κατά την προσρόφηση:

Κάλυψη = 2.026×10^{-3} μονομοριακά στρώματα ανά δευτερόλεπτο.

Επομένως, ο χρόνος που απαιτείται σε πίεση 10^{-9} Torr για να συσσωρευθεί 0.5 ML προσροφώμενης ουσίας είναι $0.5 \times 1/(2.026 \times 10^{-3})$ δευτερόλεπτα ή 4.1 λεπτά.

Αυτό το παράδειγμα αναδεικνύει την χειρότερη δυνατή περίπτωση: ένα αέριο κινείται με μεγάλη ταχύτητα με πιθανότητα προσκολλησεως μονάδα. Σημειώστε ότι ακόμη κι αν η πίεση μειωθεί σε 10^{-9} Torr, συσσωρεύεται αρκετή μόλυνση σε λίγα λεπτά.

5. Η απόθεση στρώματος μετάλλου σε υπόστρωμα Cu προκαλεί μείωση της εντάσεως της κορυφής του φάσματος Auger του Cu κινητής ενέργειας 60 eV σε 76, 50, 25 και 6% της τιμής για καθαρή επιφάνεια για κάλυψη πάχους αντίστοιχα ίσου με 2, 5, 10 και 20 Å. Προσδιορίστε γραφικά την τιμή της μέσης ελεύθερης διαδρομής των ηλεκτρονίων Auger ενέργειας 60 eV.

Μια έκφραση για την μείωση του σήματος Auger του υποστρώματος συναρτήσει του πάχους του στρώματος d σε κάθετη εκπομπή είναι:

$$I(d) = I_0 \exp\left(\frac{-d}{\lambda}\right) \quad (1.53)$$

όπου I_0 = η ένταση από καθαρή επιφάνεια και λ = η μη ελαστική μέση διαδρομή. Παίρνοντας του φυσικούς λογαρίθμους

$$\ln I(d) = \ln I_0 - \frac{d}{\lambda}$$

Κανονικοποιώντας την ένταση της καθαρής επιφάνειας σε 1 ($\ln I_0 = 0$)

$$\ln I(d) = \frac{-d}{\lambda} = -\left(\frac{1}{\lambda}\right)d$$

της μορφής $y = m x$

d (Å)	I(d)	ln I(d)
0	1	0.00
2	0.76	-0.274
5	0.50	-0.693
10	0.25	-1.386
20	0.06	-2.813

Επομένως ένα διάγραμμα του $\ln I(d)$ συναρτήσει του πάχους του στρώματος θα έπρεπε να είναι γραμμικό με κλίση $= -\frac{1}{\lambda}$.

$$\text{κλίση} = -0.141 \text{ \AA}^{-1} = -\frac{1}{\lambda}$$

$$\therefore \lambda = 7.1 \text{ \AA}$$

Όντως μη ελαστικές μέσες ελεύθερες διαδρομές προσδιορίζονται ακριβώς με αυτό τον τρόπο, δηλ. μετρώντας την μείωση των σημάτων XPS ή Auger του υποστρώματος συναρτήσει του πάχους του στρώματος (το οποίο έχει βαθμονομηθεί ήδη). Η επεξεργασία βασίζεται στο γεγονός ότι η απόθεση λαμβάνει χώρα κατά στρώματα, πράγμα που δεν είναι πάντα ακριβώς σωστό, και δημιουργεί μια διασπορά πειραματικών τιμών.

6. Ένα λεπτό στρώμα χαλκού το οποίο αναπτύσσεται κατά στρώματα πάνω σε υπόστρωμα παλλαδίου οδηγεί σε μείωση της κορυφής του φάσματος XPS (BE = 335 eV) στο 40% της τιμής της καθαρής κορυφής όταν διεγείρεται με ακτινοβολία Al- K_α ($h\nu = 1486.6$ eV). Εκτιμήστε:

(α) το πάχος του στρώματος Cu.

(β) την μείωση του σήματος XPS σε γωνία εκπομπής 70° .

(Μπορείτε να υποθέσετε ότι η μέση ατομική διάμετρος είναι 2.55 \AA . Θεωρήστε $\phi = 5 \text{ eV}$).

(α) Πρώτον, υπολογίστε την μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή του σήματος XPS του υποστρώματος:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_b - \phi = 1486.6 - 335 - 5 \text{ eV}$$

$$E_{\text{kin}} = 1147 \text{ eV}$$

\therefore Η μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή δίνεται από την Εξ. 1.54:

$$\lambda (\text{nm}) = \frac{538a}{(E_{\text{kin}})^2} + 0.41a^{3/2} (E_{\text{kin}})^{1/2} = \frac{538}{(1147)^2} \times 0.255 + 0.41(0.255)^{3/2} (1147)^{1/2}$$

$$\therefore \lambda = 1.79 \text{ nm}$$

Η μείωση της κορυφής XPS του υποστρώματος με το πάχος του στρώματος ακολουθεί εκθετικό νόμο. Σε κάθετη εκπομπή ισχύει η Εξ. 1.53:

$$I(d) = I_0 \exp(-d/\lambda)$$

Παίρνουμε τους φυσικούς λογαρίθμους

$$\ln[I(d)/I_0] = -d/\lambda$$

$$d = -\lambda \ln[I(d)/I_0] = -1.79 \log_e(0.4)$$

$$\therefore d = 1.64 \text{ nm}$$

\therefore Το πάχος του στρώματος του χαλκού είναι 1.64 nm .

(β) Για κάθετη εκπομπή, το ενεργό μήκος της διαδρομής των ηλεκτρονίων είναι αυξημένο κατά

$$d_{\text{eff}} = d/\cos\theta$$

$$\therefore d_{\text{eff}} = \frac{1.64}{\cos 70^\circ} = 4.8 \text{ nm}$$

Άρα
$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(\frac{-4.8}{1.79}\right) = 0.068$$

\therefore Σε γωνία εκπομπής 70° η κορυφή XPS του υποστρώματος είναι 7% της εντάσεως της καθαρής επιφάνειας. Συγκρίνετε αυτό με την τιμή σε κάθετη εκπομπή.

7. Η πιθανότητα προσκολλησεως με διάσταση του οξυγόνου σε Cu(110) μετρήθηκε σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες με θερμική μοριακή δέσμη. Τα δεδομένα υποδηλώνουν γραμμική πτώση του S με την κάλυψη για κάθε θερμοκρασία. Το σχέδιο LEED (που φαίνεται στο σχήμα παρακάτω) παρατηρήθηκε και σε χαμηλές καλύψεις και προσέλαβε μέγιστη ένταση σε κάλυψη ακριβώς 0.5 ML . Από τα δεδομένα:

(α) Υπολογίστε την ενέργεια ενεργοποίησης για προσρόφηση διασπάσεως.

(β) Προτείνετε δομή του πρόσθετου στρώματος που να είναι συνεπής με το σχέδιο του LEED.

(γ) Εξηγήστε την εξάρτηση του S από την θ σε σχέση με τον μηχανισμό της προσροφήσεως.

(S_0 σε 300 K = 0.22, S_0 σε 850 K = 0.45, όπου η θερμοκρασία αφορά την μοριακή δέσμη.)

(α) Η εξάρτηση της πιθανότητας προσκολλησεως σε μηδενική κάλυψη (S_0) ακολουθεί εξάρτηση κατά Arrhenius

$$S_0 = S' \exp\left(-\frac{E_{Diss}}{RT}\right) \quad (i)$$

όπου S' είναι η πιθανότητα προσκολλησεως με μηδενική ενέργεια ενεργοποιήσεως. Λογαριθμούμε

$$\ln S_0 = \ln S' - \frac{E_{Diss}}{RT} \quad (ii)$$

Έτσι, για να προσδιορίσουμε την E_{Diss} , είτε πρέπει να ξέρουμε την S' είτε να κατασκευάσουμε διάγραμμα του $\ln S$ συναρτήσει $1/T$.

Αν ξέρουμε την S_0 σε δύο θερμοκρασίες T_1 και T_2

$$(\ln S_0)_{T_1} = \ln S' - \frac{E_{Diss}}{RT_1} \quad (iii)$$

$$(\ln S_0)_{T_2} = \ln S' - \frac{E_{Diss}}{RT_2} \quad (iv)$$

Αφαιρώντας την Εξ. iii από την Εξ. iv

$$(\ln S_0)_{T_2} - (\ln S_0)_{T_1} = -\frac{E_{Diss}}{RT_2} + \frac{E_{Diss}}{RT_1} = \frac{E_{Diss}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln \frac{(S_0)_{T_2}}{(S_0)_{T_1}} = \frac{E_{Diss}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

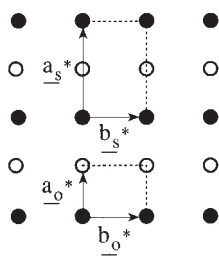
Όμως $S_0 = 0.22$ σε 300 K και $S_0 = 0.45$ σε 850 K.

$$\therefore \ln \frac{0.45}{0.22} = \frac{E_{Diss}}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{850}\right)$$

$$\therefore E_{Diss} = 2.77 \text{ kJ mol}^{-1}$$

● = Ίχνη υποστρώματος

○ = Ίχνη επιστρώσεως



Αντίστροφος χώρος

(β) Από το σχέδιο του LEED, προσδιορίστε το αντίστροφο πλέγμα του υποστρώματος και την μοναδιαία κυψελίδα του πρόσθετου στρώματος.

Τα διανύσματα της μοναδιαίας κυψελίδας του υποστρώματος

$$\mathbf{a}_0^* = \frac{1}{2} \mathbf{a}_s^* + 0\mathbf{b}_s^*$$

$$\mathbf{a}_0^* = 0\mathbf{a}_s^* + \mathbf{b}_s^*$$

Σχηματίζουμε τον πίνακα του αντίστροφου χώρου \mathbf{G}^*

$$\mathbf{G}^* = \begin{bmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Μετατρέπουμε από τον αντίστροφο στον πραγματικό χώρο

$$G = \frac{1}{\det G^*} \begin{bmatrix} G_{22}^* & G_{21}^* \\ G_{12}^* & G_{11}^* \end{bmatrix} \quad (\text{βλ. Εξ. 2.25})$$

$$G = \frac{1}{1 \times 1/2 - 0 \times 0} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Γράφουμε τα διανύσματα του πραγματικού χώρου του υπερκείμενου στρώματος συναρτήσει των διανυσμάτων του υποστρώματος

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_0 &= 2\mathbf{a}_s + 0\mathbf{b}_s \\ \mathbf{b}_0 &= 0\mathbf{a}_s + 1\mathbf{b}_s \end{aligned}$$

Σχεδιάζουμε την επιφάνεια του υποστρώματος και κατασκευάζουμε την μοναδιαία κυψελίδα του υπερκείμενου στρώματος χρησιμοποιώντας τα παραπάνω διανύσματα (βλ. σχήμα απέναντι).

Συμβολισμός κατά Wood: Cu(110) – p(2×1) – O – (0.5 ML)

Συμβολισμός πίνακα: Cu(110) – $\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ – O – (0.5 ML)

(γ) Γενικά η προσρόφηση με διάσταση απαιτεί δύο διαδοχικές θέσεις για προσρόφηση και συνεπώς παρουσιάζει εξάρτηση της πιθανότητας προσκολλησεως που δίνεται από την

$$S \propto (1 - \theta)^2$$

που είναι προφανώς μη γραμμική συνάρτηση της καλύψεως (βλ. Σχ. 1.7)

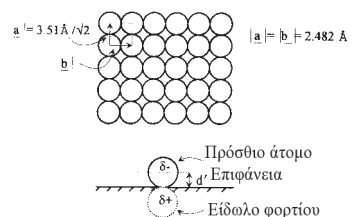
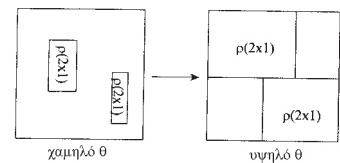
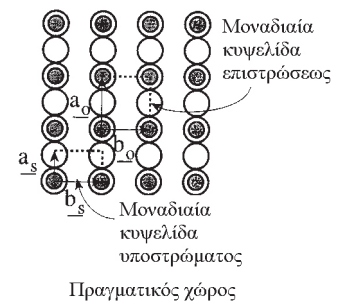
Όμως, ενώ η προσρόφηση γίνεται με διάσταση, παρατηρείται γραμμική εξάρτηση. Αυτό οφείλεται στον μηχανισμό της προσροφήσεως και μπορεί να ερμηνευθεί αν σχηματίζονται νησίδες συμμετρίας p(2×1) ακόμη και σε χαμηλές καλύψεις, όπως φαίνονται στο σχήμα. Αυτό εξηγεί γιατί παρατηρείται ένα σχέδιο LEED p(2×1) σε καλύψεις μικρότερες από 0.5 ML. Καθώς η έκταση ελεύθερη από νησίδες p(2×1) είναι ανάλογη της καλύψεως, μεταξύ 0 και 0.5 ML, εξηγείται επίσης η γραμμική μεταβολή της πιθανότητας προσκολλησεως που παρατηρείται πειραματικά. Έτσι αναμένουμε $S \propto (1 - 2\theta)$.

8. Προσρόφηση 0.25 ML θείου σε Ni(100) προκαλεί αύξηση του έργου εξαγωγής κατά 0.24 eV. Εκτιμήστε την κατεύθυνση και το ποσοστό μεταφοράς φορτίου μεταξύ θείου και νικελίου (το νικέλιο κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα με σταθερά πλέγματος 3.51 Å). Επιπλέον, το διάστημα μεταξύ των στρωμάτων θείου και νικελίου προσδιορίστηκε με LEED σε 1.3 Å. Θεωρήστε ότι αυτό παριστάνει την απόσταση μεταξύ του φορτίου της προσροφημένης ουσίας και του επιπέδου του ειδώλου.

Η μεταβολή του έργου εξαγωγής Δφ σχετίζεται με την διπολική ροπή (μ) ανά προσροφώμενο μόριο με την εξίσωση

$$\frac{\Delta\phi}{e} = n \frac{\mu}{\epsilon_0}$$

όπου n = η επιφανειακή πυκνότητα της προσροφημένης ουσίας σε πρόσθετα άτομα ανά m² και ε₀ = η ηλεκτρική επιδεκτικότητα του κενού = 8.854×10⁻¹² C V⁻¹ m⁻¹. Υπολογίζουμε το n (βλ. σχήμα)



$$\text{Εμβαδό μοναδιαίας κυψελίδας} = (2.48 \text{ \AA})^2 = 6.15 \text{ \AA}^2$$

Η μοναδιαία κυψελίδα περιέχει ένα άτομο επιφάνειας διότι καθένα από τα τέσσερα άτομα τα οποία αποτελούν την μοναδιαία κυψελίδα ανήκει σε 4 κυψελίδες.

$$\therefore \text{Αριθμός ατόμων ανά } m^2 = \frac{1 m^2}{6.15 \text{ \AA}^2} = \frac{1 m^2}{6.15 \times 10^{-20} m^2}$$

$$\therefore \text{Ένα μονομοριακό στρώμα} = 1.626 \times 10^{19} \text{ άτομα } m^{-2}$$

Αλλά η επιφανειακή κάλυψη του θείου είναι μόνο 0.25 ML

$$\therefore n = \frac{1.625}{4} \times 10^{19} = 4.065 \times 10^{18} m^{-2}$$

Υπολογισμός του μ

$$\mu = \frac{\Delta\phi\epsilon_0}{en} = \frac{(0.24 \text{ V})(8.854 \times 10^{-12} \text{ CV}^{-1} m^{-2})}{4.065 \times 10^{18} m^{-2}}$$

$$\mu = 5.225 \times 10^{-31} \text{ C m}$$

Όμως $\mu = q d$

όπου q = φορτίο στο πρόσθετο άτομο (βλ. σχήμα)

$$d = 2d' = 1.3 \text{ \AA} = \text{διάκενο στρωμάτων}$$

$$q = \frac{\mu}{d} = \frac{5.227 \times 10^{-31} \text{ C m}}{1.30 \times 10^{-10} \text{ m}}$$

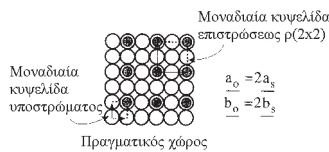
$$q = 4.02 \times 10^{-21} \text{ C}$$

Το φορτίο ενός ηλεκτρονίου, e , ισούται με $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

Επομένως το κλασματικό φορτίο στο πρόσθετο άτομο θείου είναι

$$\frac{4.02 \times 10^{-21}}{1.60 \times 10^{-19}} = 0.025$$

δηλ. 2.5% του φορτίου ενός ηλεκτρονίου. Δοθέντος ότι η τιμή $\Delta\phi$ αυξήθηκε, το επιπλέον φορτίο είναι αρνητικό και βρίσκεται στο θείο.



9. Υπολογίστε τον αριθμό των δεσμών LEED που οπισθοσκεδάζονται από επίστρωμα $p(2 \times 2)$ πάνω σε Pd(100) στα 50 V με κάθετη πρόσπτωση (Το παλλάδιο είναι εδροκεντρωμένο κυβικό με σταθερά πλέγματος 3.89 Å). Τι γωνία σχηματίζει η δέσμη (1,0) με την κάθετο στην επιφάνεια;

Πρώτα σχεδιάζουμε την δομή του πραγματικού πλέγματος (βλ. σχήμα)

Υπολογισμός των a_s και b_s

$$2(|\mathbf{a}_s|)^2 = c^2$$

όπου c η σταθερά πλέγματος του εδροκεντρωμένου μετάλλου (βλ. Σχ. 1.14)

Καθώς $c = 3.89 \text{ \AA}$ για το Pd

$$|\mathbf{a}_s| = \sqrt{\frac{(3.89)^2}{2}} = 2.751 \text{ \AA} = |\mathbf{b}_s|$$

Συνεπώς $|\mathbf{a}_s| = 2 \times 2.75 \text{ \AA} = 5.501 \text{ \AA} = |\mathbf{b}_0|$

Τώρα πρέπει να κατασκευασθεί το αντίστροφο πλέγμα του επιστρώματος $p(2 \times 2)$.

$$|\mathbf{a}_0^*| = \frac{2\pi}{|\mathbf{a}_0|} = \frac{2\pi}{5.501 \text{ \AA}} = 1.142 \text{ \AA}^{-1}$$

$$|\mathbf{b}_0^*| = \frac{2\pi}{|\mathbf{b}_0|} = \frac{2\pi}{5.501 \text{ \AA}} = 1.142 \text{ \AA}^{-1}$$

Τώρα μπορεί να σχεδιασθεί το αντίστροφο πλέγμα με τις σωστές αναλογίες (βλ. σχήμα).

Το αντίστροφο πλέγμα αποτελείται από πλεγματικές ράβδους κάθετες στο επίπεδο του χαρτιού. Για να υπολογισθεί ο αριθμός των σκεδαζόμενων δεσμών, πρώτα υπολογίζουμε το κυματάνυσμα της προσπίπτουσας δέσμης

$$|\mathbf{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Για να υπολογίσουμε το μήκος κύματος de Broglie (λ):

$$\lambda (\text{\AA}) = \sqrt{\frac{150.4}{E_p (\text{eV})}} = \sqrt{\frac{150.4}{50}}$$

Αρα, $|\mathbf{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda} = 3.624 \text{ \AA}^{-1}$

Σχεδιάζουμε διάνυσμα μεγέθους 3.624 \AA^{-1} στην αρχή των αξόνων του αντίστροφου πλέγματος και κατασκευάζουμε ένα κύκλο ακτίνας $|\mathbf{k}_0|$. Όλα τα σημεία του αντίστροφου πλέγματος που βρίσκονται εντός του κύκλου θα παραγάγουν δέσμες περιθλάσεως.

\therefore Αναμένουμε να προκύψουν 37 δέσμες περιθλάσεως στα 50 eV.

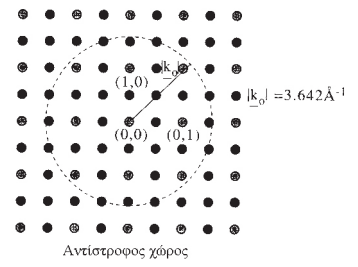
Για να υπολογίσουμε την διεύθυνση της δέσμης (0,1) σχεδιάζουμε μια τομή μέσα στο αντίστροφο πλέγμα κατά μήκος της διεύθυνσεως $[01\bar{1}]$ και κάθετα στην επιφάνεια του κρυστάλλου (βλ. σχήμα)

$$\sin \theta = \left(\frac{\frac{2\pi}{a}}{3.624 \text{ \AA}^{-1}} \right) = 0.630$$

$\therefore \theta = 39^\circ$

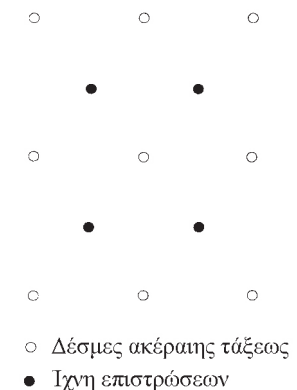
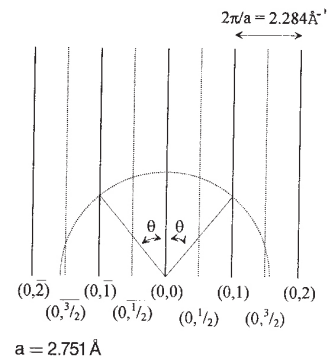
Επιπλέον είναι προφανές ότι 7 δέσμες θα περάσουν στο κενό στην συγκεκριμένη διεύθυνση (το \mathbf{k}_0 τέμνει τις ράβδους του αντίστροφου πλέγματος σε 7 σημεία).

10. Προσρόφηση 0.5 ML καλίου πάνω σε $\text{Co}\{10\bar{1}0\}$ προκαλεί τον σχηματισμό LEED που φαίνεται δίπλα. Κορεσμός της καλυμμένης με K επιφάνειας με CO σε 300 K δεν αλλάζει την συμμετρία του σχεδίου του LEED, αν και παρατηρούνται έντονες αλλαγές στα φάσματα $I(V)$ των δεσμών των επιστρωμάτων. Το RAIRS έδειξε μια μοναδική έντονη δόνηση εκτάσεως του CO σε 1732 cm^{-1} (για 0.5 ML CO σε καθαρό $\text{Co}\{10\bar{1}0\}$ εμφανίζεται μια ταινία στα 2020 cm^{-1}). Το φάσμα της μάζας 28 για 0.5 ML CO σε καθαρό $\text{Co}\{10\bar{1}0\}$ έδειξε μια κορυφή

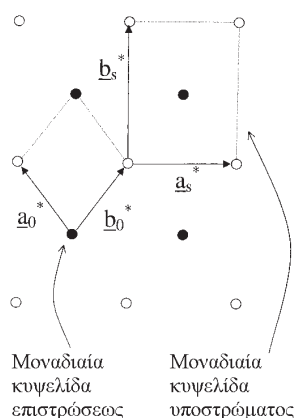


- Πρόσθετα ίχνη λόγω προσροφημένου
- Καθαρό υπόστρωμα

$|\mathbf{a}_s^*| = |\mathbf{b}_s^*| = 2\pi/2.751 \text{ \AA} = 2.284 \text{ \AA}^{-1} = 2|\mathbf{a}_0^*|$



- Δέσμες ακέραιης τάξεως
- Ίχνη επιστρώσεων



εκροφήσεως σε 398 K, ενώ η συναπόθεση με K προκάλεσε μετακίνηση του μεγίστου της εκροφήσεως σε 611 K, αλλά καμιά μεταβολή στο ολοκλήρωμα της καμπύλης εκροφήσεως ($\beta = 2 \text{ K s}^{-1}$). Χρησιμοποιώντας αυτά τα δεδομένα:

(α) να προτείνετε δομή για το επίστρωμα της συναποθέσεως CO/K

(β) να εκτιμήσετε την αύξηση της ενέργειας συνδέσεως του CO λόγω του K

(γ) δοθέντος ότι το K είναι δότης ηλεκτρονίων ως προσροφώμενο να προτείνετε ένα λόγο για την μετακίνηση της δονήσεως εκτάσεως του CO σε χαμηλότερες τιμές εξαιτίας του K.

Από το σχέδιο LEED μπορεί να προσδιοριστεί η μοναδιαία κυψελίδα της συναποτεθειμένης δομής K/CO (βλ. σχήμα). Γράφουμε τα διανύσματα της μοναδιαίας κυψελίδας του αντίστροφου πλέγματος για το επίστρωμα συναρτήσει του υποστρώματος

$$\mathbf{a}_0^* = -\frac{1}{2} \mathbf{a}_s^* + \frac{1}{2} \mathbf{b}_s^*$$

$$\mathbf{b}_0^* = \frac{1}{2} \mathbf{a}_s^* + \frac{1}{2} \mathbf{b}_s^*$$

$$\therefore G^* = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

\therefore Ο πίνακας της δομής του πραγματικού πλέγματος δίνεται από:

$$G = \frac{1}{\det G^*} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

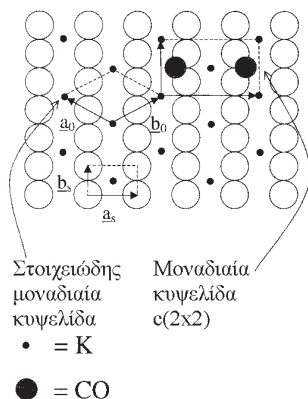
(βλ. Εξ. 2.25)

$$\text{όπου } \det G^* = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} - \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \right) = -\frac{1}{2}$$

$$\therefore G = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\therefore \mathbf{a}_0 = -\mathbf{a}_s + \mathbf{b}_s$$

$$\mathbf{b}_0 = \mathbf{a}_s + \mathbf{b}_s$$



Σχεδιάζουμε την επιφάνεια του υποστρώματος επιλέγοντας μία κενή θέση για κάθε άτομο K (βλ. σχήμα).

Όπως είναι σχεδιασμένη η δομή δίνει κάλυψη καλίου 0.5 ML. Η μοναδιαία κυψελίδα c(2x2) περιέχει δύο άτομα καλίου (το άτομο στο κέντρο της μοναδιαίας κυψελίδας συν τα άτομα στις γωνίες της κυψελίδας). Η κυψελίδα περιλαμβάνει επίσης 4 άτομα του υποστρώματος. Επομένως η κάλυψη καλίου είναι 2:4 ή 0.5 ML.

Καθώς το ολοκλήρωμα της καμπύλης εκροφήσεως είναι ανάλογο της επιφανειακής κάλυψης μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η κάλυψη του CO και κατά την συναπόθεση είναι επίσης 0.5 ML.

Επιπλέον το γεγονός ότι παρατηρείται μόνο μία δόνηση εκτάσεως του CO υποδηλώνει ότι όλα τα μόρια CO βρίσκονται σε όμοιο χημικό περιβάλλον.

Επιπροσθέτως οι μεγάλες μετατοπίσεις στην δόνηση εκτάσεως του CO και στη θέση του μεγίστου της καμπύλης εκροφίσεως υποδηλώνουν μια έντονη αλληλεπίδραση μεταξύ καλίου και CO, δηλ. το K και το CO βρίσκονται σε στενή επαφή. Επομένως πρέπει να τοποθετήσουμε 2 μόρια CO στην μοναδιαία κυψελίδα $c(2 \times 2)$ σε ταυτόσημα χημικά περιβάλλοντα. Οι θέσεις προσροφίσεως του CO που προσφέρουν τον περισσότερο χώρο (με τις μικρότερες απωστικές αλληλεπιδράσεις) είναι οι θέσεις «εκτός γέφυρας» (βλ. σχήμα). Ο μόνος τρόπος για να βρούμε τις πραγματικές θέσεις του K και του CO (θυμηθείτε ότι υποθέσαμε ότι το K βρίσκεται σε τετραπλή υποδοχή) είναι ένας πλήρης δυναμικός υπολογισμός LEED.

Το τελικό συμπέρασμα που μπορούμε να εξαγάγουμε σχετικά με την δομή αφορά τον προσανατολισμό του CO. Καθώς παρατηρείται μια ισχυρή ταινία απορροφίσεως του CO χρήση του κανόνα επιλογής για επιφάνειες μας επιτρέπει να απορρίψουμε μια γεωμετρία προσροφίσεως όπου το μόριο κείται με τον μοριακό άξονα παράλληλο με την επιφάνεια.

Υποθέτοντας ότι η εκρόφιση του CO είναι πρώτης τάξεως μπορούμε να εφαρμόσουμε την Εξ. 2.45 για να εκτιμήσουμε το E_d :

$$E_d = RT_p \left[\ln \frac{AT_p}{\beta} - 3.46 \right]$$

όπου $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, T_p η θερμοκρασία στο μέγιστο της εκροφίσεως, β ο ρυθμός θερμάνσεως σε $\text{K s}^{-1} = 2 \text{ K s}^{-1}$ και A προεκθετικός παράγοντας $= 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

CO σε καθαρό Co {10 $\bar{1}$ 0}

$$E_d = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} 398 \text{ K} \left[\ln \frac{10^{13} \text{ s}^{-1} 398 \text{ K}}{2 \text{ K s}^{-1}} - 3.46 \right]$$

$$E_d = 3.31 \text{ kJ mol}^{-1} \left[\ln (1.99 \times 10^{15}) - 3.46 \right]$$

$$E_d = 105.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

CO σε Co {10 $\bar{1}$ 0} παρουσία K

$$E_d = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} 611 \text{ K} \left[\ln \frac{10^{13} \text{ s}^{-1} 611 \text{ K}}{2 \text{ K s}^{-1}} - 3.46 \right]$$

$$E_d = 5.08 \text{ kJ mol}^{-1} \left[\ln (2.04 \times 10^{15}) - 3.46 \right]$$

$$E_d = 161.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Η μεγάλη αύξηση του E_d που προκαλείται από το κάλιο μπορεί να είναι αποτέλεσμα είτε της αυξημένης συνδέσεως του CO με το κοβάλτιο, είτε εξαιτίας ελκτικής πλευρικής αλληλεπιδράσεως μεταξύ K και CO (ή συνδυασμός και των δύο!).

Δοθέντος ότι η μεταφορά φορτίου στα τροχιακά $2\pi^*$ του προσροφημένου CO θα εξασθενήσει τον δεσμό C-O, μια περιγραφή συνεπής με τα δεδομένα θα ήταν το K να προσφέρει φορτίο στο υπόστρωμα (κι έτσι το ίδιο να φορτίζεται

θετικά) και το υπόστρωμα να επιστρέφει μέρος του πρόσθετου φορτίου σε τροχιακά $2\pi^*$ στο CO, προκαλώντας μείωση της συχνότητας εκτάσεως του CO και μια αυξημένη ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του πλεονάζοντος αρνητικού φορτίου στο CO και του πλεονάζοντος θετικού φορτίου στο K (αύξηση του E_d).

Βιβλιογραφία*

- 1-2 Adamson A. W. and Gast A. P., *Physical Chemistry of Surfaces*, (1999), Wiley Interscience, New York (6th Ed.).
- 1-1 Atkins P. W., de Paula J. and Keeler J., *Physical Chemistry*, (2022), Oxford University Press, Oxford, (12th Ed.).
- 1-3 Aveyard R. and D. A. Haydon, *Introduction to the principles of surface chemistry*, (1973), Cambridge University Press, Cambridge.
- 2-10 Barnes C. J. in *Encyclopedia of analytical science*, (1995) Academic Press, pp. 5066.
- 2-7 Bowker M. and R. J. Madix, *Surf. Sci.*, **95** (1980) 190.
- 2-4 Christmanm K., G. Ertl and O. Schober, *Surf. Sci.*, **40** (1973) 61.
- 1-4 Conrad H., G. Ertl, J. Koch and E. Latta, *Surf. Sci.*, **43** (1974) 462.
- 2-5 Courtesy of Omicron. Vakuumphysik GmbH, Germany
- 2-9 Ellis D. E., E. J. Baerends, H. Adachi and F. W. Averill, *Surf. Sci.*, **64** (1977) 649.
- 2-6 Gerlach R. L. and T. N. Rhodin, *Surf. Sci.*, **19** (1970) 403.
- 2-13 Jorgensen W. L. and L. Salem in *The organic chemists book of orbitals*, (1973), Academic Press, New York.
- 2-12 Madix R. J., *Surf. Sci.*, **89** (1979) 540
- 1-5 Morris M. A., M. Bowker and D. A. King in *Comprehensive chemical kinetics*, eds. C. H. Bamford, C. F. H. Tipper and R. G. Compton, (1984), Elsevier, Amsterdam.
- 2-8 Plummer E. W., T. Gustafsson, W. Gudarski and D. E. Eastman, *Phys. Rev.*, **A15** (1977) 2339.
- 2-1 *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, eds. D. Briggs and M. P. Seah, (1993), Wiley, New York.
- 1-9 *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, eds. D. Briggs and M. P. Seah, (1993), Wiley, New York
- 1-7 Preuss E., B. Kraul-Urban and R. Butz, *Kernforschungsanlage Jülich Laue Atlas*, (1973), Wiley, New York.
- 2-11 Schlenk W. and E. Bauer, *Surf. Sci.*, **93** (1980) 9.
- 2-2 Siegbahn K., *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **318** (1986) 3.
- 2-3 Siegbahn K. in *ESCA – Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy*, (1967) Almquist and Wiksells, Uppsala.
- 2-14 Sim W. S., P. Gardner and D. A. King, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 12509.
Ευχαριστούμε τους Wee Sun Sim (Cambridge) και Peter Gardner (UMIST) για την παροχή αντιγράφων των πρωτότυπων διαγραμμάτων.
- 2-15 Somorjai G. A. in *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, (1993) Wiley Interscience, New York.
- 1-6 Van Santen R. A. and J. W. Niemantsverdriet, in *Fundamental and applied catalysis*, eds. M. V. Twigg and M. S. Spencer, (1995), Plenum, New York.
- 1-8 Weston G. F., *Ultrahigh Vacuum Practice*, (1985), Butterworths, London.

* Ο πρώτος αριθμός αναφέρεται στο κεφάλαιο και ο δεύτερος στη σειρά εμφάνισης κάθε παραπομπής.

ΜΕΡΟΣ

V

Δυναμική Αντιδράσεων

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Η μελέτη της δυναμικής των στοιχειωδών αντιδράσεων στην αέρια φάση εξετάζει θεμελιώδη ερωτήματα σχετικά με το πώς αλληλεπιδρούν άτομα και μόρια και υφίστανται χημικές αλλαγές. Σκοπός του Εκκινήτη αυτού είναι να παρουσιάσει την δυναμική των αντιδράσεων σε ένα προσιτό επίπεδο δεύτερου ή τρίτου έτους και να προσφέρει μια ενοποιημένη αντιμετώπιση της δυναμικής και της κινητικής των στοιχειωδών χημικών αντιδράσεων. Πολλές από τις κομβικές έννοιες αναπτύσσονται με πρόσφατα πειραματικά αποτελέσματα και παρέχεται ένας εκτενής κατάλογος παραπομπών στην πρωτότυπη επιστημονική βιβλιογραφία.

Θέλω να ευχαριστήσω εξαιρετικά τους Javier Aoiz και David Manolopoulos για την προσφορά δεδομένων για διαγράμματα, αλλά και για κριτική ανάγνωση του Εκκινήτη. Είμαι επίσης υπόχρεος στον Simon Gatenby για την προσεκτική ανάγνωση του χειρογράφου και για την βοήθεια στην σχεδίαση πολλών σχημάτων. ■

Οξφόρδη
Οκτώβριος 1997

M. Brouard

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

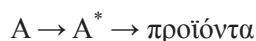
1.1 Στοιχειώδεις αντιδράσεις έναντι σύνθετων αντιδράσεων

Κεντρικός σκοπός της χημείας είναι η κατανόηση της μοριακής αλλαγής. Πώς αλληλεπιδρούν μεταξύ τους τα μόρια και μεταβάλλονται σε νέα χημικά είδη; Γιατί είναι μερικές αντιδράσεις αργές και άλλες γρήγορες και γιατί εξαρτώνται οι ταχύτητες των χημικών αντιδράσεων από τις πειραματικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία και η πίεση; Αυτά τα ερωτήματα μπορούν να απαντηθούν πιο συστηματικά για χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην αέρια φάση, όπου ελαχιστοποιούνται οι περίπλοκες αλληλεπιδράσεις των αντιδρώντων με το περιβάλλον (όπως ένας διαλύτης στην υγρή φάση). Όμως ακόμη και στην αέρια φάση η χημεία που λαμβάνει χώρα μπορεί να είναι εξαιρετικά περίπλοκη, εμπλέκοντας πολλές επιμέρους πορείες αντιδράσεως (και μη). Αυτή η περιπλοκότητα αναδεικνύεται από την χημεία αέριας φάσεως που παρατηρείται στην καύση και στην ατμόσφαιρα.

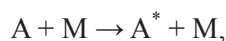
Το κύριο θέμα αυτού του βιβλίου είναι οι στοιχειώδεις αντιδράσεις στην αέρια φάση. Αν ήταν δυνατό να μετρήσουμε ή, ιδανικά, να προβλέψουμε εκ των προτέρων τις ταχύτητες και τα προϊόντα αυτών των θεμελιωδών διεργασιών, τότε πιο περίπλοκες αντιδράσεις στην αέρια φάση με πολλές εκατοντάδες στοιχειώδη βήματα θα μπορούσαν να περιγραφούν από ένα πρότυπο. Πραγματικά, χωρίς τέτοια λεπτομερή γνώση των στοιχειωδών αντιδράσεων θα ήταν αδύνατο να προσφέρουμε ποσοτική κατανόηση των περίπλοκων χημικών διεργασιών στην αέρια φάση.

1.2 Στοιχειώδεις διεργασίες

Οι περισσότερες στοιχειώδεις αντιδράσεις μπορούν να χαρακτηρισθούν είτε ως μονομοριακές ή διμοριακές και αυτές τις διεργασίες θα εξετάσουμε σε βάθος. Οι μονομοριακές αντιδράσεις μπορούν να παρασταθούν από την εξίσωση

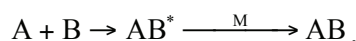


η οποία τονίζει ότι ένα σταθερό μόριο, A, μπορεί να αντιδράσει μόνο αν αποκτήσει αρκετή ενέργεια για να υπερβεί ένα ενεργειακό φράγμα στην αντίδραση. Το αντιδρών μπορεί να αποκτήσει αυτή την ενέργεια με πολλούς τρόπους. Ένα τρόπος είναι μέσω μιας διμοριακής συγκρούσεως με ένα μη αντιδρών μόριο M (μια μη ελαστική διεργασία μεταφοράς ενέργειας με σύγκρουση),



η οποία μπορεί να χαρακτηριστεί ως θερμική ενεργοποίηση. Εναλλακτικά, το A μπορεί να ενεργοποιηθεί με την απορρόφηση φωτός: η συνολική διεργασία αντιδράσεως ονομάζεται τότε φωτοδιάσπαση. Παρόλο που θα παρουσιασθούν παραδείγματα θερμικά διεγερμένων και φωτοεπαγόμενων μονομοριακών αντιδράσεων, πιο συστηματικές περιγραφές δυναμικής φωτοχημείας και φωτοδιασπάσεως μπορούν να αναζητηθούν αλλού (βλ. Βιβλιογραφία υποβάθρου).

Μια τελική κατηγορία αντιδράσεων είναι οι *προσεταιριστικές αντιδράσεις*,



Αυτές οι αντιδράσεις μπορούν να θεωρηθούν τυπικά ως το αντίστροφο των μονομοριακών αντιδράσεων. Υπό ορισμένες συνθήκες το AB^* μπορεί να έχει αρκετή ενέργεια για να υποστεί περαιτέρω αντίδραση για να σχηματισθούν τα προϊόντα Γ και Δ και η ολική διεργασία μπορεί να ονομασθεί *χημική ενεργοποίηση*. Οι προσεταιριστικές αντιδράσεις και η χημική ενεργοποίηση μπορούν να περιγραφούν χρησιμοποιώντας τις ίδιες θεωρίες όπως αυτές που έχουν αναπτυχθεί για να εξηγήσουν τις μονομοριακές αντιδράσεις και δεν θα αναλυθούν λεπτομερώς.

1.3 Κινητική και δυναμική αντιδράσεων

Θερμικές σταθερές ταχύτητας

Η ταχύτητα μιας διμοριακής αντιδράσεως μεταξύ δύο μορίων A και B είναι ανάλογη των συγκεντρώσεων, [A] και [B], με την σταθερά αναλογίας να είναι η σταθερά ταχύτητας, $k(T)$, όπως ορίζεται από τον νόμο της ταχύτητας,

$$-\frac{d[A]}{dt} = k(T)[A][B].$$

Το μέγεθος της σταθεράς ταχύτητας εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες που ελέγχονται πειραματικά, με κυριότερη την θερμοκρασία. Παρατηρήσεις της μεταβολής της σταθεράς ταχύτητας με την θερμοκρασία οδήγησαν τον Arrhenius να προτείνει την ακόλουθη εμπειρική εξίσωση για την $k(T)$:

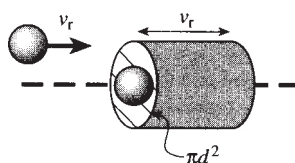
$$k(T) = Ae^{-E_a/RT}. \quad (1.1)$$

Γενικά, η ενέργεια ενεργοποιήσεως για την αντίδραση, E_a , ορίζεται από την εξίσωση

$$\frac{d \ln k(T)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (1.2)$$

Μια ιστορική αναφορά της εξελίξεως αυτής και άλλων εξισώσεων υπάρχει στο βιβλίο του Laidler *Chemical Kinetics*.

Εξαγωγή των σχέσεων της απλής θεωρίας συγκρούσεων παρουσιάζεται σε πολλά από τα γενικά βιβλία που παρατίθενται στην βιβλιογραφία Υποβάθρου. Μια πιο λεπτομερής εξαγωγή θα παρουσιασθεί στο Κεφ. 4.



Σχ. 1.1 Η ενεργός διατομή συγκρούσεων σκληρών σφαιρών, πd^2 . Σημειώνεται και ο όγκος συγκρούσεως ο οποίος σαρώνεται ανά μονάδα χρόνου.

Η σχετική ταχύτητα των αντιδρώντων (A + B) καθορίζει την κινητική ενέργεια της συγκρούσεως, $\epsilon_t = \frac{1}{2} \mu v_r^2$, όπου $\mu = m_A m_B$, με $m_{AB} = m_A + m_B$ (βλ. Παρ. 2.4).

Απλή θεωρία συγκρούσεων

Μια από τις πρώτες προσπάθειες με μερική επιτυχία για την εξήγηση της μορφής της εκφράσεως του Arrhenius, η *απλή θεωρία συγκρούσεων*, αναγνώριζε ότι οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα μέσω συγκρούσεων. Μια απλοποιημένη απόδειξη της εκφράσεως της θεωρίας συγκρούσεων για την σταθερά ταχύτητας διμοριακής αντιδράσεως αρχίζει εξισώνοντας την ταχύτητα της αντιδράσεως με τον ρυθμό των συγκρούσεων πολλαπλασιασμένο επί το κλάσμα των συγκρούσεων που έχουν επαρκή *κινητική* ενέργεια για να υπερβούν το φράγμα της αντιδράσεως, ϵ_0 (βλ. Κεφ. 2). Η τελική έκφραση μπορεί να γραφεί ως

$$k(T) = Z_{AB}^0 e^{-\epsilon_0/k_B T}, \quad (1.3)$$

όπου Z_{AB}^0 , ο αριθμός συγκρούσεων ή ο παράγοντας συχνότητας συγκρούσεων (η συχνότητα συγκρούσεων διαιρεμένη με την πυκνότητα κατά αριθμό) των αντιδρώντων, δίνεται από την

$$Z_{AB}^0 = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \sigma_c.$$

Ο πρώτος όρος στην παραπάνω εξίσωση είναι η μέση *σχετική* ταχύτητα των αντιδρώντων, $\langle v_r \rangle$, ενώ ο δεύτερος είναι η ενεργός διατομή συγκρούσεων. Ο δεύτερος, που έχει διαστάσεις επιφάνειας, είναι η επιφάνεια μέσα στην οποία τα αντιδρώντα A και B πρέπει να πλησιάσουν μεταξύ τους για να συμβεί μια σύγκρουση, όπως φαίνεται στο Σχ. 1.1. Στην απλή θεωρία συγκρούσεων, αυτό εκτιμάται υποθέτοντας ότι τα αντιδρώντα είναι σκληρές σφαίρες και δίνεται από το πd^2 , όπου η διάμετρος συγκρούσεως, d , είναι το άθροισμα των ακτίνων των δύο αντιδρώντων, $d = r_A + r_B$.

Παρόλο που η μορφή της σταθεράς ταχύτητας που προκύπτει από μια απλή θεωρία συγκρούσεων είναι ικανοποιητικά όμοια με αυτήν της εκφράσεως του Arrhenius (υποδηλώνοντας ότι το μοντέλλο είναι τουλάχιστον στον σωστό δρόμο), λεπτομερής σύγκριση των σταθερών ταχύτητας που προβλέπονται από την Εξ. 1.3 με πειραματικά δεδομένα αναδεικνύει σημαντικές διαφορές, κυρίως συνδεδεμένες με τον προβλεπόμενο παράγοντα A , ο οποίος μπορεί να διαφέρει από τον πειραματικό κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Μερικά αντιπροσωπευτικά δεδομένα δίνονται στον Πίν. 1.1, όπου οι προβλέψεις της απλής θεωρίας συγκρούσεων έχουν βασισθεί στην υπόθεση ότι το ύψος του φράγματος είναι ίσο με την πειραματικά προσδιορισμένη ενέργεια ενεργοποίησης και οι ακτίνες συγκρούσεως έχουν προκύψει από δεδομένα ιξώδους. Επίσης εμφανίζεται στον πίνακα ο *στερεοχημικός παράγοντας*, P , που ορίζεται εμπειρικά ως ο λόγος του πειραματικού προς τον υπολογισμένο παράγοντα A του Arrhenius.

Στην πραγματικότητα τα μόρια δεν μπορούν να θεωρηθούν ως σκληρές σφαίρες και η διαφορά μεταξύ πειράματος και της απλής θεωρίας μπορεί να μην προκαλεί έκπληξη. Όμως οι αποκλίσεις είναι πολύ μεγάλες ώστε να ερμηνευθούν με τον ακατάλληλο υπολογισμό της ενεργού διατομής της *συγκρούσεως*, καθώς είναι σαφές από τις μεγάλες αποκλίσεις του στερεοχημικού παράγοντα από την μονάδα. Το υποκείμενο πρόβλημα βρίσκεται στον ορισμό μιας συγκρούσεως με αντίδραση ως μια σύγκρουση με αρκετή *κινητική ενέργεια* για να υπερβεί το φράγμα της αντιδράσεως. Οι αντιδράσεις, σε αντίθεση με τις συγκρούσεις χωρίς αντίδραση, μπορεί να πρέπει να πλησιάσουν τα αντιδρώντα σε προτιμώμενους σχηματισμούς ή προσανατολισμούς για να διευκολύνουν τα ηλεκτρόνια να αναδιαταχθούν και έτσι να επιτρέψουν να σπάσουν δεσμοί ή να σχηματισθούν νέοι.

Καθώς αυξάνεται η πολυπλοκότητα των αντιδρώντων, μειώνεται η πιθανότητα να πλησιάσουν με τον σωστό προσανατολισμό και οι συγκρούσεις με αντίδραση καθίστανται ένα διαρκώς μειούμενο υποσύνολο όλων των συγκρούσεων, όπως αποτυπώνεται από το μειούμενο μέγεθος του στερεοχημικού παράγοντα.

Πίνακας 1.1 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών (βάσει της απλής θεωρίας συγκρούσεων) παραγόντων A . P είναι ο στερεοχημικός παράγοντας που αναφέρεται στο κείμενο και είναι απλώς ο λόγος πειραματικών και θεωρητικών παραγόντων A . Δεδομένα από Pilling and Seakins, *Reaction kinetics*

Αντίδραση	T/K	$E_a/kJ\ mol^{-1}$	$10^{-11} A_{\text{expt}}/dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$	$10^{-11} A_{\text{scf}}/dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$	P
$K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$	600	0	10.0	2.1	4.8
$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$	300	0	0.24	1.1	0.22
$2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$	470	102	0.094	0.59	0.16
$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	880	180	1.2×10^{-5}	7.3	1.7×10^{-6}

Ενεργές διατομές αντιδράσεων

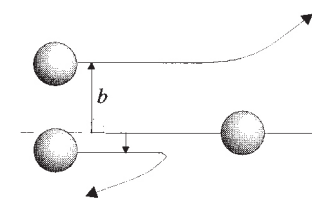
Για να φανεί η σημασία των ενεργών διατομών αντιδράσεων σ εξετάσουμε την σύγκρουση αντιδράσεως με περισσότερες λεπτομέρειες. Θεωρήστε μια σύγκρουση μεταξύ δύο αντιδρώντων μορίων, A και B , όπως φαίνεται στο Σχ. 1.2. Τα αντιδρώντα πλησιάζουν με σχετική ταχύτητα v_r , η οποία μπορεί να είναι έτσι προσανατολισμένη ώστε τα αντιδρώντα να συγκρουσθούν μετωπικά (δηλ. κατά μήκος της γραμμής που ενώνει τα κέντρα μάζας των δύο αντιδρώντων) ή με μια «ξώφαλση» σύγκρουση, όπως στο σχήμα. Η διαφορά μεταξύ των δύο συναντήσεων μπορεί να ποσοτικοποιηθεί με τον *συντελεστή κρούσεως*, b , της συγκρούσεως, ο οποίος ορίζεται ως η πλησιέστερη απόσταση προσεγγίσεως των αντιδρώντων απουσία αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους. Με αυτό τον ορισμό, οι μετωπικές συγκρούσεις συμβαίνουν όταν $b = 0$ και μια «ξώφαλση» σύγκρουση συμβαίνει όταν $b > 0$.

Γενικά, ένας πειραματικός που προσπαθεί να μετρήσει την σταθερά ταχύτητας ή την ενεργό διατομή δεν έχει κανένα έλεγχο επί του μεγέθους του συντελεστή κρούσεως στην οποία θα λάβει χώρα μια συγκεκριμένη σύγκρουση. Η ενεργός διατομή αντιδράσεως (η επιφάνεια του δραστηκού στόχου) πρέπει να παριστάνει τον μέσο όρο επί συγκρούσεων με διαφορετικούς συντελεστές κρούσεως. Επιπροσθέτως, οι συγκρούσεις με αντίδραση σχηματίζουν ένα υποσύνολο μόνο όλων των συγκρούσεων: είναι όλες εκείνες οι συγκρούσεις οι οποίες οδηγούν σε αντίδραση σε αντίθεση με μεταφορά ενέργειας. Επομένως, πέραν του ότι λαμβάνεται ο μέσος όρος επί όλων των συγκρούσεων με διαφορετικά b , η ενεργός διατομή αντιδράσεως πρέπει να ερμηνεύσει και την πιθανότητα αντιδράσεως σε μια σύγκρουση σε συγκεκριμένο συντελεστή κρούσεως, $P(b)$. Ο ορθός υπολογισμός μέσου όρου οδηγεί στην ακόλουθη έκφραση για το σ_r

$$\sigma_r = \int_0^{b_{\text{max}}} P(b) 2\pi b db, \quad (1.4)$$

όπου η $P(b)$, η πιθανότητα αντιδράσεως σε μια σύγκρουση στον καθορισμένο συντελεστή κρούσεως, είναι γνωστή ως *συνάρτηση αδιαφάνειας*. Το άνω όριο του ολοκληρώματος, b_{max} , υποδηλώνει ότι υπάρχει πεπερασμένο διάστημα συντελεστών κρούσεως οι οποίοι μπορούν να οδηγήσουν σε αντίδραση· πέρα από το b_{max} , οι συγκρούσεις είναι τόσο πλάγιες ώστε η πιθανότητα αντιδράσεως να είναι εξαιρετικά μικρή. Η χρήση του $2\pi b db$ για να παραστήσει το «στοιχείο

Η διαφορά μεταξύ ενεργών διατομών αντιδράσεως και συγκρούσεως μπορεί να δειχθεί πολύ πρόχειρα αντικαθιστώντας την δεύτερη, σ_c , η οποία εμφανίζεται στην Εξ. 1.3 με την $\sigma_r = P \sigma_c$, όπου P , ο στερεοχημικός παράγοντας, αναπαριστά την μέση πιθανότητα αντιδράσεως κατά την σύγκρουση.

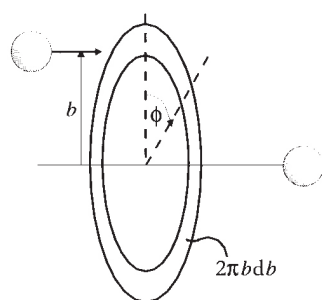


Σχ. 1.2 Ο ορισμός του συντελεστή κρούσεως

Πιο θεμελιωδώς, ο συντελεστής κρούσεως ορίζει την κλασική τροχιακή στροφορμή των αντιδρώντων· βλ. Κεφ. 3.

Οι ορισμοί που δίνονται εδώ για την ενεργό διατομή αντιδράσεως προκύπτουν από την κλασική μηχανική· βλ. Κεφ. 3.

Μπορεί να επισημανθεί ότι και η συνάρτηση αδιαφάνειας, $P(b)$, είναι μια μέση πιθανότητα αντιδράσεως επί των συνευρέσεων των αντιδρώντων με διαφορετικούς σχετικούς προσανατολισμούς.



Σχ. 1.3 Η εξαγωγή μέσου όρου του στόχου βάσει του συντελεστή κρούσεως.

όγκου» για την ολοκλήρωση αντανάκλα το γεγονός ότι ο πειραματικός δεν έχει έλεγχο επί την αζιμουθιακής γωνίας, φ , στην οποία συμβαίνει η σύγκρουση. Επομένως, η ενεργός διατομή αντιδράσεως μπορεί να θεωρηθεί ως η μέση τιμή ενός στόχου για βελάκια της πιθανότητας αντιδράσεως, $P(b)$, επί ενός πεπερασμένου διαστήματος συντελεστών κρούσεως. Η αζιμουθιακή γωνία φ και η αφητηρία του παράγοντα $2\pi b db$ φαίνονται στο Σχ. 1.3.

Για να φανεί ότι η Εξ. 1.4 προσφέρει ένα λογικό ορισμό της ενεργού διατομής αντιδράσεως, ας πάρουμε την απλούστερη περίπτωση συναρτήσεως αδιαφάνειας, $P(b)$,

$$P(b) = 1 \quad b \leq b_{\max},$$

και μηδέν οπουδήποτε αλλού. Η προκύπτουσα ενεργός διατομή δίνεται από την

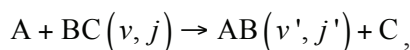
$$\sigma_r = \int_0^{b_{\max}} 2\pi b db = \pi b_{\max}^2,$$

που έχει τις σωστές διαστάσεις επιφάνειας ανά μόριο, όπως αναφέρθηκε. Αυτή η απλή έκφραση επιτρέπει την εκτίμηση του μέγιστου συντελεστή κρούσεως για αντίδραση από πειραματικά προσδιορισμένες ενεργές διατομές αντιδράσεως.

Ενεργές διατομές για αντιδράσεις από κατάσταση σε κατάσταση

Μέχρι τώρα δεν αναφέρθηκε αν τα αντιδρώντα μόρια συμμετέχουν σε συγκρούσεις που οδηγούν σε αντίδραση. Φαίνεται λογικό να υποθέσουμε ότι η πιθανότητα αντιδράσεως σε μια σύγκρουση, και κατά συνέπεια η ενεργός διατομή αντιδράσεως, εξαρτάται από την κινητική ενέργεια των αντιδρώντων και από την εσωτερική περιστροφική και δονητική κατάσταση. Για παράδειγμα, αν σπάσει ένας συγκεκριμένος δεσμός αντιδρώντος κατά την πορεία της αντιδράσεως, η αρχική δονητική ενέργεια στον δεσμό του αντιδρώντος μπορεί να ενισχύσει επιλεκτικά το σπάσιμό του. Αν συνέβαινε αυτό, τότε η πιθανότητα αντιδράσεως και η ενεργός διατομή θα εξαρτώντο όχι μόνο από την ολική ενέργεια των αντιδρώντων μορίων, αλλά και από τους βαθμούς ελευθερίας (μεταφορά, περιστροφή ή δόνηση αντιδρώντων) στους οποίους είχε αποθηκευθεί ενέργεια αρχικά.

Τώρα απλώς ας παραδεχθούμε την δυνατότητα μιας τέτοιας εξαρτήσεως και ας εισαγάγουμε τον συμβολισμό με τον οποίο μπορεί να χαρακτηριστεί. Θεωρήστε το πρότυπο τριατομικό σύστημα, το οποίο υπόκειται στην διμοριακή αντίδραση ενός ατόμου με ένα διατομικό σε συγκεκριμένη κινητική ενέργεια συγκρούσεως,



Στο Κεφ. 4 συζητείται η εξάρτηση των ενεργών διατομών αντιδράσεως και των σταθερών ταχύτητας από την ενέργεια και την εσωτερική κατάσταση. Εκεί θα φανεί ότι ενεργός διατομή αντιδράσεως εξαρτάται επίσης από την εσωτερική κατάσταση των προϊόντων της αντιδράσεως και στα επόμενα θα λάβουμε υπόψη μας αυτή την εξάρτηση.

όπου οι δονητικές και περιστροφικές καταστάσεις αντιδρώντων και προϊόντων χαρακτηρίζονται με v, j και v', j' αντίστοιχα. Οι ενεργές διατομές αντιδράσεων από κατάσταση σε κατάσταση, $\sigma_{if}(v_r)$, εισάγονται για να προσδιορίσουν τις μεταβολές της ενεργού διατομής αντιδράσεως με τις δονητικές (v και v') και περιστροφικές (j και j') καταστάσεις αντιδρώντων και προϊόντων μορίων και την εξάρτησή τους από την ενέργεια συγκρούσεως, $\epsilon_r = \frac{1}{2} \mu v_r^2$ (ή την σχετική ταχύτητα, v_r). Για απλοποίηση των συμβολισμών, οι εσωτερικές καταστάσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων συμβολίζονται με i και f αντίστοιχα. Οι ενεργές διατομές για αντίδραση από κατάσταση σε κατάσταση μπορούν πάλι να ερμηνευθούν ως επιφάνειες δραστηκών στόχων, αν και σε αυτή την περίπτωση τα αντιδρώντα μόρια προσεγγίζουν σε καλά καθορισμένες αρχικές κβαντικές καταστάσεις και τα προϊόντα αποχωρούν σε συγκεκριμένες τελικές καταστάσεις.

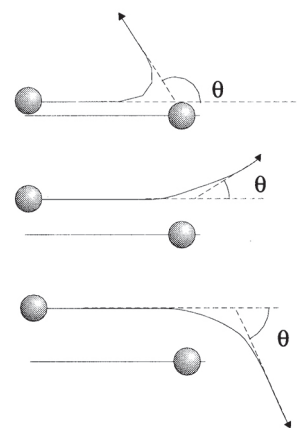
Διαφορικές ενεργές διατομές

Όταν συγκρούονται δύο μόρια και αντιδρούν, τα προϊόντα σκεδάζονται σε ποικίλες κατευθύνσεις (γωνίες σκεδάσεως) σε σχέση με την διεύθυνση προσεγγίσεως των αντιδρώντων. Αυτή η κατευθυντική ιδιότητα των χημικών αντιδράσεων απεικονίζεται για την απλή περίπτωση της συγκρούσεως δύο ατόμων στο Σχ. 1.4. Το μέγεθος που χαρακτηρίζει την γωνιακή εξάρτηση της ενεργού διατομής αντιδράσεως είναι γνωστή ως *διαφορική ενεργός διατομή* (με διαστάσεις επιφάνειας ανά στερεά γωνία, $d\omega = \sin \theta d\theta d\varphi$), $d\sigma_r/d\omega$. Οι «ολοκληρωμένες» ενεργές διατομές των προηγούμενων παραγράφων προκύπτουν από τις διαφορικές ενεργές διατομές με ολοκλήρωση επί των γωνιών σκεδάσεως (θ και φ),

$$\sigma_r = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{d\sigma_r}{d\omega} \sin \theta d\theta d\varphi . \tag{1.5}$$

Και πάλι, το μέγεθος $d\sigma_r/d\omega \sin \theta d\theta d\varphi$ μπορεί να θεωρηθεί ως η επιφάνεια του δραστικού στόχου, αλλά αυτή τη φορά οι αντιδράσεις που οδηγούν σε προϊόντα που σκεδάζονται στο γωνιακό διάστημα $\theta \rightarrow \theta + d\theta$ και $\varphi \rightarrow \varphi + d\varphi$.

Η σημασία της διαφορικής ενεργού διατομής έγκειται στο γεγονός ότι είναι ευαίσθητη (αν και έμμεσα) στις ιδιότητες οι οποίες δεν είναι συνήθως επιδεκτικές σε πειραματική μελέτη, όπως η συνάρτηση αδιαφάνειας (βλ. Κεφ. 3). Κατά συνέπεια είναι μια από τις πιο *μετρήσιμες* ιδιότητες μιας χημικής αντιδράσεως η οποία μπορεί να συγκριθεί με θεωρητική πρόβλεψη.



Σχ. 1.4 Οι συγκρούσεις οδηγούν σε σκέδαση με μια κατανομή των γωνιών σκεδάσεως.

1.4 Από ενεργές διατομές σε σταθερές ταχύτητας

Θερμικός μέσος όρος

Ο όρος *θερμική σταθερά ταχύτητας* υποδηλώνει ότι τα αντιδρώντα μόρια είναι σε θερμική ισορροπία σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Στην θερμική ισορροπία τα μόρια διαθέτουν κατανομές κινητικών, περιστροφικών και δονητικών ενεργειών και έτσι οι συγκρούσεις πρέπει επίσης να εμπλέκουν σωματίδια προικισμένα με κατανομές σχετικών ταχυτήτων και εσωτερικών κβαντικών καταστάσεων. Η θερμική σταθερά ταχύτητας πρέπει να αντανακλά το μέσο αποτέλεσμα αυτών των πολλών διαφορετικών συγκρούσεων.

Η στατιστική μηχανική παρέχει τον ακριβή ορισμό της θερμικής ισορροπίας. Η σχετική μεταφορική κίνηση των αντιδρώντων σε θερμική ισορροπία χαρακτηρίζεται από την κατανομή Maxwell-Boltzmann των σχετικών ταχυτήτων,

$$f(v_r) dv_r = \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\mu v_r^2 / 2k_B T} 4\pi v_r^2 dv_r . \tag{1.6}$$

Αυτή μπορεί να γραφεί εναλλακτικά συναρτήσει της (κινητικής) ενέργειας συγκρούσεως, $\epsilon_t = \frac{1}{2} \mu v_r^2$, χρησιμοποιώντας την σχέση $d\epsilon_t = \mu v_r dv_r$,

$$f(\epsilon_t) d\epsilon_t = \frac{2}{\pi^{1/2} (k_B T)^{3/2}} e^{-\epsilon_t / k_B T} d\epsilon_t . \tag{1.7}$$

Επιπλέον, στην θερμική ισορροπία οι εσωτερικές (περιστροφικές, δονητικές και ηλεκτρονιακές) καταστάσεις των αντιδρώντων μορίων έχουν πληθυσμούς σύμφωνα με τον νόμο του Boltzmann,

$$p(i) = \frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i / k_B T}}{q_{\text{int}}} , \tag{1.8}$$

Η θερμική ισορροπία δεν διατηρείται πάντα, ιδιαίτερα στις δονήσεις των αντιδρώντων σε χαμηλές πιέσεις. Επειδή ο ρυθμός συγκρούσεων μεταφοράς ενέργειας (που είναι υπεύθυνος για την επαναφορά του συστήματος στην ισορροπία) είναι μικρός σε σχέση με την ταχύτητα της αντιδράσεως, απαιτούνται εναλλακτικές διαδικασίες υπολογισμού μέσου όρου για τον προσδιορισμό της ταχύτητας της αντιδράσεως.

όπου g_{int} είναι η μοριακή συνάρτηση κατανομής των αντιδρώντων για τους εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας και g_i είναι ο βαθμός εκφυλισμού της στάθμης i στην ενέργεια ε_i .

Από ενεργές διατομές από κατάσταση σε κατάσταση σε σταθερές ταχύτητας

Για να βρούμε μια έκφραση που να συνδέει τις θερμικές σταθερές ταχύτητας με διαφορικές ενεργές διατομές αντιδράσεως από κατάσταση σε κατάσταση χρειάζομαστε, πρώτα, να μετασηματίσουμε τις ενεργές διατομές (με διαστάσεις επιφάνεια/μόριο) σε *σταθερές ταχύτητας από κατάσταση σε κατάσταση* (με διαστάσεις $1/(\text{συγκέντρωση} \times \text{χρόνος})$). Η σταθερά ταχύτητας για αντίδραση από αρχική κατάσταση σε τελική κατάσταση, $v_{if}(v_r)$, για αντιδρώντα που προσεγγίζουν με σχετική ταχύτητα v_r μπορεί να γραφεί ως

$$\begin{aligned} v_{if}(v_r) &= v_r \sigma_{if}(v_r) [A] [BC(i)] \\ &= k_{if}(v_r) [A] [BC(i)] \end{aligned} \quad (1.9)$$

όπου $[BC(i)]$ παριστάνει την συγκέντρωση (αριθμός ανά μονάδα όγκου) των αντιδρώντων μορίων BC στην στάθμη i . Το μέγεθος $v_r \sigma_{if}(v_r)$ εξισώνεται με την σταθερά ταχύτητας $k_{if}(v_r)$ ειδική για την εσωτερική κατάσταση και την ταχύτητα. Ανάλογα προς την απλή θεωρία συγκρούσεων, το $v_r \sigma_{if}(v_r)$ παριστάνει τον όγκο αντιδράσεως που σαρώνεται ανά μονάδα χρόνου. Αντίθετα με την απλή θεωρία συγκρούσεων το $v_r \sigma_{if}(v_r)$ αναφέρεται ειδικά σε μια αντίδραση στην οποία η ενέργεια συγκρούσεως καθώς και οι αρχικές και οι τελικές καταστάσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων είναι καλά καθορισμένες.

Η *θερμική σταθερά ταχύτητας από κατάσταση σε κατάσταση*, $k_{if}(v_r)$, η οποία ορίζεται για σταθερή θερμοκρασία αντί για σταθερή ταχύτητα ή κινητική ενέργεια, προκύπτει λαβαίνοντας μέσο όρο των σταθερών ταχύτητας για συγκεκριμένες ταχύτητες στην Εξ. 1.9 πάνω στην κατανομή Maxwell-Boltzmann των ταχυτήτων που δίνονται από την Εξ. 1.6,

$$\begin{aligned} k_{if}(T) &= \int_0^\infty v_r \sigma_{if}(v_r) f(v_r) dv_r \\ &= \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v_r \sigma_{if}(v_r) e^{-\mu v_r^2 / 2k_B T} 4\pi v_r^2 dv_r. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Η μέση τιμή $\langle v_r \sigma_{if}(v_r) \rangle$ δεν είναι ίδια με την μέση ταχύτητα επί την μέση ενεργό διατομή, $\langle v_r \rangle \langle \sigma_{if}(v_r) \rangle$ όπως θα μπορούσε να θεωρηθεί βάσει της απλής θεωρίας συγκρούσεων.

Η *θερμική σταθερά ταχύτητας* (από κατάσταση σε κατάσταση) είναι επομένως ένας μέσος όρος του $v_r \sigma_{if}(v_r)$ πάνω στην κατανομή των Maxwell-Boltzmann των σχετικών ταχυτήτων, $\langle v_r \sigma_{if}(v_r) \rangle$.

Από σταθερές ταχύτητας από κατάσταση σε κατάσταση σε θερμικές σταθερές ταχύτητας

Εφόσον ο *ολικός* ρυθμός απομάκρυνσης από την αρχική κατάσταση, i , είναι το άθροισμα των ρυθμών απομάκρυνσης από αυτή την κατάσταση σε όλες τις πιθανές τελικές καταστάσεις, οι σταθερές ταχύτητας για συγκεκριμένη αρχική κατάσταση μπορεί να ορισθεί από την εξίσωση

$$k_i(T) = \sum_f k_{if}(T) \quad (1.11)$$

Τέλος, οι σταθερές ταχύτητας ως μέσοι όροι καταστάσεων προκύπτουν αθροίζοντας επί όλων των αρχικών καταστάσεων, ζυγισμένων από τους πληθυσμούς των αντιδρώντων μορίων σε αυτές τις αρχικές καταστάσεις, $p(i)$ (Εξ. 1.8),

$$k(T) = \sum_{i(T)} p(i) k_i \quad (1.12)$$

Αυτό δικαιολογείται αν προσέξουμε ότι η ταχύτητα της αντιδράσεως, v , μπορεί να γραφεί ως

$$\begin{aligned} v &= k(T)[A][BC] \\ &= \sum_i k_i(T)[A][BC(i)] \\ &= \sum_i k_i(T) p(i)[A][BC] \end{aligned}$$

Εισαγωγή στο $N(\varepsilon)$ και στις πιθανότητες αντιδράσεων

Η Παρ. 1.3 τονίζει τον ρόλο της πιθανότητας αντιδράσεως σε μια σύγκρουση για τον καθορισμό του μεγέθους της ενεργού διατομής αντιδράσεως και, συνεπώς, την θερμική σταθερά ταχύτητας. Δοθέντος του θεμελιώδους ρόλου της, θα περίμενε κανείς ότι η θερμική σταθερά ταχύτητας θα έπρεπε να μπορεί να εκφραστεί πιο άμεσα συναρτήσει των πιθανοτήτων αντιδράσεως αντί των ενεργών διατομών αντιδράσεως, όπως έγινε στις προηγούμενες παραγράφους. Αυτό συμβαίνει όντως: υπάρχει μια εναλλακτική έκφραση για την θερμική σταθερά ταχύτητας,

$$k(T) = \frac{1}{h q_T} \int_0^\infty N(\varepsilon) e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon, \quad (1.13)$$

όπου q_T είναι η ολική μοριακή συνάρτηση κατανομής, που υπολογίζεται σχετικά εύκολα γνωρίζοντας τις μεταφορικές, περιστροφικές και δονητικές ενεργειακές στάθμες των αντιδρώντων και ε είναι η ολική ενέργεια (δηλ. το άθροισμα των μεταφορικών, περιστροφικών και δονητικών ενεργειών των αντιδρώντων). Το μέγεθος $N(\varepsilon)$ ονομάζεται *σωρευτική πιθανότητα αντιδράσεως* και ορίζεται ως το άθροισμα των πιθανοτήτων αντιδράσεως (μεταξύ 0 και 1), $P_n(\varepsilon)$, επί όλων των αρχικών καταστάσεων, n :

$$N(\varepsilon) = \sum_n g_n P_n(\varepsilon) \quad (1.14)$$

Παρόλο που παρουσιάζεται χωρίς απόδειξη σε αυτή τη φάση, είναι δυνατό να εκτιμήσουμε ότι η Εξ. 1.13 έχει ελκυστική μορφή. Όλες οι λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με την δυναμική των συγκρούσεων που οδηγούν σε αντίδραση περιλαμβάνονται σε ένα αδιάστατο όρο, $N(\varepsilon)$, το άθροισμα των πιθανοτήτων αντιδράσεως για κάθε κατάσταση αντιδρώντων, n . Αν θεωρήσουμε διαφορετικές καταστάσεις αντιδρώντων είτε καθαρά δραστικές ($P_n(\varepsilon) = 1$) είτε καθαρά μη δραστικές ($P_n(\varepsilon) = 0$), τότε το $N(\varepsilon)$ μπορεί να θεωρηθεί, αρκετά συνοπτικά, ως ο αριθμός των δραστικών καταστάσεων των αντιδρώντων μέχρι μια ενέργεια ε .¹ Η Εξ. 1.13 παίζει ένα κεντρικό ρόλο στην ανάπτυξη των θεωριών των θερμικών σταθερών ταχύτητας, οι οποίες περιγράφονται στα δύο τελευταία κεφάλαια του μέρους αυτού του βιβλίου.

Για τον ακριβή ορισμό των όρων που εμφανίζονται σε αυτή την έκφραση και μια συζήτηση για την σχέση αυτής της εξίσωσης με άλλες των προηγούμενων παραγράφων, βλ. Κεφ. 5.

2. ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Προαπαιτούμενο για τον υπολογισμό της ενεργού διατομής αντιδράσεως ή σταθεράς ταχύτητας είναι η γνώση των δυνάμεων που δρουν στους πυρήνες. Τέτοιες πληροφορίες προκύπτουν συνήθως από την συνάρτηση δυναμικής ενέργειας, η οποία είναι γνωστή ως *επιφάνεια δυναμικής ενέργειας* (PES). Η λέξη «επιφάνεια» τονίζει ότι η συνάρτηση δυναμικής ενέργειας εξαρτάται από τις σχετικές θέσεις όλων των πυρήνων που εμπλέκονται στην αντίδραση και γι' αυτό είναι γενικά συνάρτηση πολλών παραμέτρων.

2.1 Υπολογισμός επιφανειών δυναμικής ενέργειας

Μια δυσκολία σχετική με την θεωρητική μελέτη των χημικών αντιδράσεων είναι ότι περιλαμβάνουν την κίνηση ηλεκτρονίων και πυρήνων. Ευτυχώς, τα ηλεκτρόνια είναι πολύ ελαφρότερα από τους πυρήνες και αποκρίνονται γρήγορα στις αλλαγές της πυρηνικής γεωμετρίας, επιτρέποντας την αποσύζευξη ηλεκτρονιακής και πυρηνικής κινήσεως. Αυτός ο *αδιαβατικός* διαχωρισμός ηλεκτρονιακής και πυρηνικής κινήσεως, γνωστός ως προσέγγιση Born-Oppenheimer, επιτρέπει στους χημικούς να κοιτούν τις αντιδράσεις ως κινήσεις των πυρήνων πάνω σε απλές επιφάνειες ηλεκτρονιακής δυναμικής ενέργειας.

Διαχωριστικότητα Born-Oppenheimer

Η χρήση της κβαντικής μηχανικής είναι απαραίτητη για τον χειρισμό της ηλεκτρονιακής κινήσεως. Εντός της προσεγγίσεως Born-Oppenheimer η ολική μοριακή κυματοσυνάρτηση, $\Psi(r_e, R_n)$ (που είναι συνάρτηση των γενικευμένων συντεταγμένων ηλεκτρονίων και πυρήνων, r_e και R_n) γράφεται ως γινόμενο ηλεκτρονιακών και πυρηνικών όρων

$$\Psi(r_e; R_n) = \Psi_e(r_e; R_n) \psi_n(R_n)$$

όπου $\Psi_e(r_e; R_n)$ είναι η κυματοσυνάρτηση που χαρακτηρίζει την ηλεκτρονιακή κίνηση και $\psi_n(R_n)$ την πυρηνική κίνηση. Η Ψ_e εξαρτάται από τις σχετικές θέσεις όλων των ηλεκτρονίων, r_e , και, παραμετρικά, από τις θέσεις των πυρήνων, R_n , και ικανοποιεί την εξίσωση Schrödinger για την ηλεκτρονιακή κίνηση:

$$H_e \Psi_e(r_e; R_n) = E(R_n) \Psi_e(r_e; R_n).$$

Οι προκύπτουσες ιδιοτιμές, $E(R_n)$, που περιλαμβάνουν διαπυρηνικές απώσεις, αντιστοιχούν στις ηλεκτρονιακές ενεργειακές στάθμες, ή καταστάσεις, του μορίου σε σταθερή γεωμετρία πυρήνων, R_n . Επαναλαμβάνοντας τον υπολογισμό σε διαφορετικές γεωμετρίες είναι δυνατή η αποτύπωση της μεταβολής της ολικής ηλεκτρονιακής κυματοσυναρτήσεως με το R_n . Η συνάρτηση $E(R_n)$ μπορεί να θεωρηθεί ως η δυναμική ενέργεια την οποία αισθάνονται οι πυρήνες σε ορισμένο R_n και στο εξής θα χρησιμοποιούμε το σύμβολο $V(R_n)$ για αυτή την ενέργεια αντί για $E(R_n)$. Χρησιμοποιείται για την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger για την πυρηνική κίνηση

$$H_n \psi_n(R_n) = [T_n + V(R_n)] \psi_n(R_n) = E_n \psi_n(R_n). \quad (2.1)$$

όπου T_n παριστάνει τον τελεστή της κινητικής ενέργειας για την κίνηση των πυρήνων. Αν η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας που χρησιμοποιείται σε αυτή την εξίσωση αντιστοιχεί σε σταθερό μόριο, τότε οι E_n θα ήταν οι στάθμες των δέσμιων δονητικών/περιστροφικών καταστάσεων του μορίου.

Μια σημαντική συνέπεια της προσεγγίσεως Born-Oppenheimer είναι ότι η δυναμική ενέργεια μεταξύ ατόμων που εμπλέκονται στην αντίδραση είναι ανεξάρτητη από την μάζα του ισότοπου. Πραγματικά, η μελέτη των διακυμάνσεων της δομής των ενεργειακών σταθμών των μορίων κατά την ισοτοπική αντικατάσταση παρέχει ένα σημαντικό κριτήριο ελέγχου για την εγκυρότητα της προσεγγίσεως Born-Oppenheimer.

Ανασκόπηση της θεωρίας μοριακών τροχιακών

Στην θεωρία μοριακών τροχιακών, η ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση για ένα μόριο, Ψ_e , προσεγγίζεται από ένα γινόμενο μονοηλεκτρονιακών τροχιακών, ψ_i ,

$$\Psi_e = \prod_i^n \psi_i$$

όπου το γινόμενο διατρέχει όλα τα ηλεκτρόνια, n , στο μόριο. Αυτή η προσέγγιση είναι ανάλογη προς (και όντως δανεισμένη από) την τροχιακή προσέγγιση που χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς ηλεκτρονιακής δομής ατόμων. Κάθε ηλεκτρόνιο, στο μονοηλεκτρονιακό του τροχιακό, θεωρείται ότι νοιώθει την μέση άπωση μεταξύ ηλεκτρονίων που προσδιορίζεται από τις μέσες θέσεις των άλλων ηλεκτρονίων στο μόριο. Μια προσέγγιση στο πρόβλημα της μοριακής ηλεκτρονιακής δομής είναι να εκφραστούν τα μονοηλεκτρονιακά μοριακά τροχιακά ως γραμμικός συνδυασμός των ατομικών τροχιακών, ϕ_j (εξ ου και το ακρωνύμιο LCAO),

$$\psi = \sum_j c_j \phi_j, \quad (2.2)$$

όπου οι συντελεστές του αναπτύγματος c_j είναι το πλάτος του j στού ατομικού τροχιακού στο μονοηλεκτρονιακό τροχιακό, ψ .

Οι παραπάνω κυματοσυναρτήσεις είναι προσεγγιστικές και απαιτείται μια διαδικασία για να βελτιστοποιηθούν και να προσδιορισθεί ένα σύνολο συντελεστών c_j οι οποίοι οδηγούν στην καλύτερη προσέγγιση της αληθινής κυματοσυναρτήσεως. Μια συνήθης μέθοδος εφαρμόζει την αρχή των παραλλαγών, η οποία λέει ότι η προσεγγιστική ενέργεια της θεμελιώδους καταστάσεως ενός μορίου, E_{trial} , που προκύπτει χρησιμοποιώντας μια δοκιμαστική κυματοσυνάρτηση, ψ_{trial} , θα είναι πάντα άνω φράγμα της αληθινής ενέργειας της θεμελιώδους καταστάσεως του μορίου, E :

$$E_{\text{trial}} = \frac{\int \Psi_{\text{trial}}^* H \Psi_{\text{trial}}}{\int \Psi_{\text{trial}}^* \Psi_{\text{trial}}} \geq E.$$

Για πολυηλεκτρονιακά προβλήματα, η δοκιμαστική κυματοσυνάρτηση της θεμελιώδους καταστάσεως του μορίου πρέπει να βελτιστοποιηθεί με επαναληπτική διαδικασία, διότι η μέση άπωση μεταξύ ηλεκτρονίων την οποία νοιώθει ένα ηλεκτρόνιο στο προσεγγιστικό μονοηλεκτρονιακό τροχιακό εξαρτάται από τις μονοηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις όλων των άλλων ηλεκτρονίων στο μόριο. Η μέθοδος που εφαρμόζεται συχνά για αυτή την βελτιστοποίηση ονομάζεται διαδικασία αυτοσυνεπούς πεδίου. Όμως ακόμη κι αυτή η μεθοδολογία δεν λαμβάνει σωστά υπόψιν τις απώσεις μεταξύ ηλεκτρονίων, διότι αγνοεί τις στιγ-

Οι κυματοσυναρτήσεις ηλεκτρονιακού spin πρέπει να περιληφθούν στα μονοηλεκτρονιακά τροχιακά. Τότε το γινόμενο αντικαθίσταται από μια ορίζουσα Slater, η οποία διασφαλίζει ότι η ολική ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση, με το ηλεκτρονιακό spin, ικανοποιεί την αρχή του Pauli.

Στην απλή θεωρία μοριακών τροχιακών αυτή η διαδικασία εφαρμόζεται για την εύρεση του καλύτερου συνόλου συντελεστών (δηλ. το σύνολο που ελαχιστοποιεί την E_{trial}) θέτοντας τις παραγώγους της E_{trial} ως προς κάθε συντελεστή, c_j , ίση με μηδέν. Αυτό οδηγεί σε ένα σύστημα εξισώσεων, γνωστές ως σεκουλικές εξισώσεις, των οποίων η λύση δίνει τους συντελεστές και τις ενέργειες των τροχιακών.

Για σύστημα τεσσάρων ατόμων, η μεγαλύτερη υπολογιστική προσπάθεια υπολογισμού της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας έχει εστιαστεί στην περιοχή κοντά στην διαδρομή της ελάχιστης ενέργειας (βλ. Παρ. 2.2) και η επιφάνεια θεωρείται ότι είναι ακριβής μόνο για την περιγραφή της αντιδράσεως $\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$ σε χαμηλές ενέργειες.²

μιαίες συσχετίσεις μεταξύ των θέσεων κάθε ηλεκτρονίου στο μόριο. Αυτά τα φαινόμενα μπορεί να συνυπολογισθούν χρησιμοποιώντας τεχνικές όπως η αλληλεπίδραση απεικονίσεων και περισσότερες λεπτομέρειες για αυτήν και άλλες διαδικασίες υπάρχουν στα κείμενα της Βιβλιογραφίας υποβάθρου.

Για να υπολογισθεί η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας πρέπει να λυθεί πολλές φορές η εξίσωση Schrödinger για την ηλεκτρονιακή κίνηση για μεγάλο εύρος των πυρηνικών διαμορφώσεων, R_n . Αυτό δίνει τη δυναμική ενέργεια ως σειρά σημείων που αντιστοιχούν σε διαφορετικές γεωμετρίες πυρήνων και αυτά συνήθως προσαρμόζονται σε μια αναλυτική συνάρτηση ώστε να μπορεί να υπολογισθεί η δυναμική ενέργεια σε οποιαδήποτε αυθαίρετη γεωμετρία. Η τελευταία διαδικασία είναι απαραίτητη για υπολογισμούς δυναμικής αντιδράσεων, οι οποίοι απαιτούν να υπολογίζεται η δυναμική ενέργεια συνεχώς από τα αντιδρώντα ως τα προϊόντα. Μέχρι σήμερα (1997) έχουν υπολογισθεί από πρώτες αρχές σχετικά λίγες επιφάνειες δυναμικής ενέργειας με αρκετή ακρίβεια ώστε να παράσχουν αξιόπιστα δεδομένα για σταθερές ταχύτητας· πρόκειται για μικρά συστήματα (ως προς τον αριθμό των ατόμων, αλλά και των ηλεκτρονίων) όπως $\text{H} + \text{H}_2$, $\text{F} + \text{H}_2$ και $\text{H} + \text{H}_2\text{O}$.

Λόγω της δυσκολίας υπολογισμού ακριβών επιφανειών δυναμικής ενέργειας από πρώτες αρχές για συστήματα μεγαλύτερα από τα παραπάνω έχουν αναπτυχθεί πολλές προσεγγιστικές διαδικασίες για την εκτίμηση των χαρακτηριστικών της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας. Μια συνήθης στρατηγική είναι να κλιμακωθούν οι ενέργειες αντιδρώντων και προϊόντων (και καμμία φορά των συχνοτήτων δονήσεως) οι οποίες προκύπτουν από υπολογισμούς πρώτων αρχών χαμηλού επιπέδου (δηλ. υπολογισμούς που δεν λαμβάνουν υπόψιν τους σωστά την συσχέτιση των ηλεκτρονίων ή χρησιμοποιούν πολύ μικρά σύνολα βάσεως κατά την ανάπτυξη των μοριακών τροχιακών της Εξ. 2.2) σύμφωνα με τις πειραματικές τιμές. Μια άλλη είναι να υπολογισθεί με ακρίβεια η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας μόνο σε περιοχές που αναμένεται να είναι σημαντικές για την αντίδραση, π.χ. στην περιοχή του ενεργειακού φράγματος (βλ. παρακάτω). Ακόμη πιο προσεγγιστικές είναι οι ημειμπειρικές επιφάνειες δυναμικής ενέργειας LEPS (London, Eyring, Polanyi και Sato) και DIM (διατομικά σε μόρια), για τις οποίες υπάρχουν λεπτομέρειες στα κείμενα της Βιβλιογραφίας υποβάθρου. Και οι δύο αυτές επιφάνειες κατασκευάζονται αποκλειστικά από πειραματικά εξαχθείσες πληροφορίες για τις καμπύλες δυναμικής ενέργειας των διατομικών AB, BC και AC. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της επιφάνειας LEPS είναι ότι εκφράζεται με μια σχετικά απλή αναλυτική συνάρτηση, η οποία επιτρέπει τον αποτελεσματικό υπολογισμό της δυναμικής ενέργειας σε οποιαδήποτε γεωμετρία των πυρήνων.

2.2 Τύποι επιφανειών δυναμικής ενέργειας

Καμπύλες δυναμικής ενέργειας διατομικών

Για ένα διατομικό μόριο η καμπύλη δυναμικής ενέργειας είναι συνάρτηση μιας παραμέτρου, του μήκους δεσμού ή της ατομικής αποστάσεως, R . Για ένα σταθερό μόριο έχει την συνήθη μορφή Morse (βλ. Σχ. 2.1). Στο Σχ. 2.1 περιλαμβάνεται επίσης η απωστική διεγερμένη κατάσταση του μορίου, η οποία μπορεί να προκύψει από προώθηση ενός ηλεκτρονίου σθένους από δεσμικό σε αντιδεσμικό τροχιακό. Η καμπύλη δυναμικής ενέργειας για ένα σταθερό μόριο στην θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση είναι απωστική σε μικρές αποστάσεις, αλλά μετά

γίνεται ελκτική σε μεγαλύτερες αποστάσεις, τείνοντας προς το όριο διασπάσεως των δύο χωριστών ατόμων (η δυναμική ενέργεια στο όριο αυτό γενικά τίθεται ίση με μηδέν, αν τα θραύσματα παράγονται στην θεμελιώδη τους κατάσταση κατά την διάσπαση). Αυτή η καμπύλη δυναμικού υποστηρίζει δέσμιες δονητικές στάθμες (δηλ. τις λύσεις της εξίσωσης Schrödinger για την πυρηνική κίνηση, Εξ. 2.1) μέχρι το όριο διασπάσεως, όπου συγκλίνουν στο συνεχές της διασπάσεως. Προσεγγιστικές αρμονικές δονητικές συχνότητες,

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

μπορούν να προκύψουν από την καμπύλη δυναμικής ενέργειας προσδιορίζοντας την σταθερά δυνάμεως, k , που ορίζεται ως

$$k = \left(\frac{d^2V}{dx^2} \right)_{x=0}$$

όπου x είναι η μετατόπιση ($R - R_e$) και R_e είναι μήκος δεσμού ισορροπίας του μορίου στον πυθμένα του φρέατος δυναμικής ενέργειας· αυτό το μήκος δεσμού χρησιμεύει στον ορισμό της σταθεράς περιστροφής στην ισορροπία για το μόριο. Το κυριότερο όμως είναι ότι η γνώση της καμπύλης δυναμικής ενέργειας επιτρέπει τον προσδιορισμό της δυνάμεως που ασκείται στα άτομα σε οποιαδήποτε διαπυρηνική απόσταση, μέσω της εξίσωσης,

$$F(R) = - \frac{dV(R)}{dR}$$

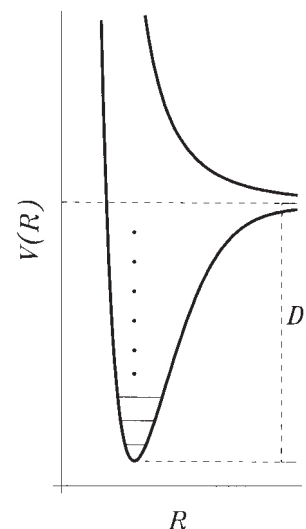
Αν τα δύο εμπλεκόμενα άτομα ήταν κλειστής στοιβάδας άτομα ευγενών αερίων, τότε η μορφή της καμπύλης δυναμικής ενέργειας θα διέφερε από την Morse που παρατηρείται στα σταθερά διατομικά μόρια. Υπ' αυτές τις συνθήκες, το δυναμικό σε μικρές αποστάσεις κυριαρχείται από την απωστική αλληλεπίδραση μεταξύ των πυρήνων και μεταξύ των γεμάτων νεφών φορτίου (σύγκρινε την απωστική καμπύλη στο Σχ. 2.1). Σε μεγάλες αποστάσεις όμως το δυναμικό εμφανίζει ένα ρηχό φρέαρ που συνδέεται με τις μεγάλης εμβέλειας ελκτικές αλληλεπιδράσεις διασποράς, γνωστές ως δυνάμεις *van der Waals*. Οι καμπύλες δυναμικής ενέργειας για χαλαρά σύμπλοκα *van der Waals* είναι δύσκολο να υπολογισθούν με ακρίβεια χρησιμοποιώντας τεχνικές πρώτων αρχών, διότι η αιτία των ελκτικών δυνάμεων οφείλεται στην στιγμιαία συσχέτιση μεταξύ θέσεων των ηλεκτρονίων στα δύο άτομα. Η ενέργεια συσχέτισεως ηλεκτρονίων είναι το πιο δύσκολο κομμάτι σε υπολογισμούς επιφάνειας δυναμικής ενέργειας. Οι καμπύλες δυναμικού συχνά χρησιμοποιούν ως πρότυπο το λεγόμενο δυναμικό Lennard-Jones,

$$V(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \tag{2.3}$$

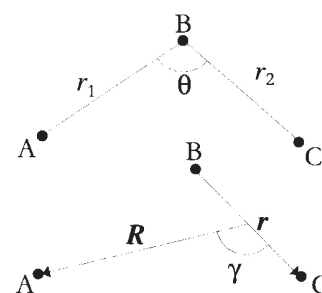
όπου ϵ είναι το βάθος του φρέατος και σ η απόσταση όταν η δυναμική ενέργεια είναι μηδέν.

Επιφάνεια δυναμικής ενέργειας τριατομικών

Η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας για ένα σύστημα τριών ατόμων ως συνάρτηση τριών συντεταγμένων, είτε των τριών διατομικών μηκών δεσμού ή, συνηθέστερα, των μηκών δεσμού των BC και AB, r_{BC} και r_{AB} , και της γωνίας μεταξύ των δε-



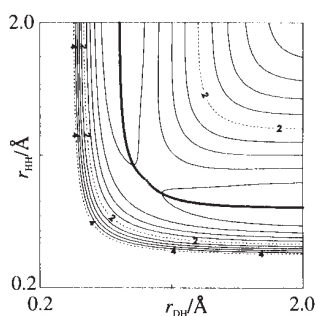
Σχ. 2.1 Σχηματικές καμπύλες δυναμικής ενέργειας για ένα διατομικό μόριο. D_e είναι η ενέργεια διασπάσεως μετρημένη από τον πυθμένα του φρέατος.



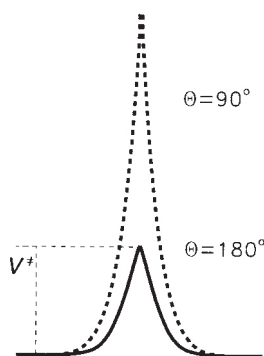
Σχ. 2.2 Δύο επιλογές συντεταγμένων για την περιγραφή μιας τριατομικής επιφάνειας δυναμικής ενέργειας.

Μπορεί κανείς να βρει μια συζήτηση για την απλή θεωρία μοριακών τροχιακών σε τριατομικά συστήματα στο βιβλίο των Levine και Bernstein *Molecular reaction dynamics and molecular reactivity*.

Γενικά, για μια αντίδραση N ατόμων η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας είναι συνάρτηση $3N - 6$ βαθμών ελευθερίας.



Σχ. 2.3 Η συγγραμμική επιφάνεια δυναμικής ενέργειας για $D + H_2$.



Σχ. 2.4 Η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας κατά μήκος της διαδρομής ελάχιστης ενέργειας για την $D + H_2$. Η επάνω καμπύλη δείχνει την ίδια διακύμανση για $\theta = 90^\circ$. V^* είναι το ύψος του φράγματος δυναμικής ενέργειας.

Για το μονοϊσοτοπικό σύστημα $H'-H-H$, η συντεταγμένη της συμμετρικής εκτάσεως είναι κατά μήκος της γραμμής $r_{HH} = r_{HH}$ του Σχ. 2.3. Επομένως το όριο διασπάσεως, όπου φτάνει η δόνηση εκτάσεως ορθογωνική προς την MEP, αντιστοιχεί στα τελειώς χωρισμένα άτομα $H' + H + H$.

σμών BC και AB, θ (βλ. Σχ. 2.2). Θα χρησιμοποιήσουμε το δεύτερο σύστημα. Για να σχεδιασθεί η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας, ένας βαθμός ελευθερίας πρέπει να παγώσει και θα θέσουμε την γωνία δεσμών ίση με 90° (έτσι ώστε το A να πλησιάζει το BC με *συγγραμμικό* τρόπο). Η δυναμική ενέργεια μπορεί τότε να σχεδιασθεί συναρτήσει των δύο μηκών δεσμού.

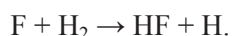
Ένα παράδειγμα της προκύπτουσας συγγραμμικής επιφάνειας δυναμικής ενέργειας φαίνεται στο Σχ. 2.3 για την αντίδραση $D + H_2$ (χρησιμοποιούμε το ισότοπο D απλώς για να διακρίνουμε τα άτομα).³ Η επιφάνεια καταγράφεται με την μορφή ισοενεργειακών γραμμών. Με την προσέγγιση Born-Oppenheimer η δυναμική ενέργεια των αντιδρώντων (αυθαίρετα ίση με μηδέν) είναι ταυτόσημη με αυτή των προϊόντων και γ' αυτό το διάγραμμα είναι συμμετρικό ως προς την διαγώνιο $r_{HD} = r_{HH}$. Θεωρήστε την τομή στο δυναμικό παράλληλα με τον άξονα r_{HH} όταν r_{DH} είναι μεγάλο και σταθερό (δηλ. παράλληλα στον άξονα y στο δεξιό άκρο του διαγράμματος). Αυτή η περιοχή του δυναμικού αντιστοιχεί στα αντιδρώντα και η καμπύλη δυναμικής ενέργειας κατά μήκος της τομής είναι απλώς το διατομικό δυναμικό τύπου Morse για το H_2 . Μια παρόμοια τομή στο δυναμικό σε μεγάλες σταθερές αποστάσεις r_{HH} (που αντιστοιχούν σε μια γραμμή στην κορυφή του διαγράμματος παράλληλη με τον άξονα των x), που είναι η περιοχή των προϊόντων στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας, δίνει την καμπύλη δυναμικής ενέργειας του DH. Η αντίδραση συμβαίνει όταν τα αντιδρώντα πλησιάσουν και η περιοχή της επιφάνειας όπου και τα τρία άτομα είναι κοντά είναι στο κάτω αριστερό μέρος του διαγράμματος (αντιστοίχως, στην πάνω δεξιά περιοχή του διαγράμματος παριστάνεται η δυναμική ενέργεια όταν τα τρία άτομα έχουν απομακρυνθεί).

Η έντονη γραμμή στο Σχ. 2.3 παριστάνει την διαδρομή χαμηλότερης ενέργειας από τα αντιδρώντα στα προϊόντα και ονομάζεται *διαδρομή ελάχιστης ενέργειας* (MEP) ή *συντεταγμένη αντίδρασης*. Η διακύμανση της δυναμικής ενέργειας κατά μήκος αυτής της συντεταγμένης φαίνεται στο Σχ. 2.4. Καθώς το άτομο D πλησιάζει το H_2 , η δυναμική ενέργεια ανεβαίνει κατά μήκος της *κοιλιάδας των αντιδρώντων* μέχρι να φτάσει στο φράγμα και ακολούθως πέφτει καθώς το $D-H-H$ περνά στην *κοιλιάδα των προϊόντων* της επιφάνειας. Η κίνηση κατά μήκος της MEP μπορεί να θεωρηθεί ως η μεταφορική κίνηση πάνω από το φράγμα, παίρνοντας το DH_2 από τα αντιδρώντα στα προϊόντα. Αντιθέτως, κίνηση σε κάθετη διεύθυνση προς της MEP παριστάνει συμμετρική έκταση της *δονητικής* συντεταγμένης του $D-H-H$. Η διακύμανση της δυναμικής ενέργειας κατά μήκος αυτής της συντεταγμένης αντιστοιχεί σε ένα φρέαρ αντί σε φράγμα και είναι όμοια με τις καμπύλες τύπου Morse που περιγράφηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Επομένως, η περιοχή του φράγματος περιλαμβάνει ένα *σαγματικό σημείο* στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας. Κίνηση κατά μήκος της συντεταγμένης αντίδρασης αντιστοιχεί σε μη δεσμική, μεταφορική κίνηση πάνω από το φράγμα, ενώ κινήσεις κατά μήκος άλλων συντεταγμένων, ορθογωνικών προς την MEP, αντιστοιχούν σε δεσμικές δονητικές κινήσεις.

Αν θέλουμε να περιγράψουμε τις αντιδράσεις σωστά, πρέπει να επιτρέψουμε συγκρούσεις του D όπου προσεγγίζει το H_2 πλαγίως καθώς επίσης συγκρούσεις με περιστροφικά διεγερμένα αντιδρώντα H_2 και προϊόντα DH. Για να συμπεριλάβουμε τέτοιες περιπτώσεις είναι απαραίτητη η γνώση των διακυμάνσεων της δυναμικής ενέργειας με την γωνία των δεσμών. Πέρα από την συγγραμμική επιφάνεια δυναμικής ενέργειας του Σχ. 2.3, πρέπει να κατασκευασθεί ολόκληρη οικογένεια παρόμοιων επιφανειών που θα αντιστοιχούν σε διαφορετικές γωνίες του DH_2 . Για το DH_2 λεπτομερείς υπολογισμοί δείχνουν ότι η δυναμική ενέργεια

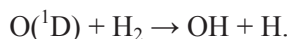
αυξάνεται απότομα καθώς μειώνεται η γωνία από 180° και έτσι η διαδρομή ελάχιστης ενέργειας για αυτή την αντίδραση αντιστοιχεί στην συγγραμμική διαδρομή που φαίνεται ήδη στο Σχ. 2.4. Αυτό το διάγραμμα δείχνει επίσης την διακύμανση της δυναμικής ενέργειας στην περιοχή του φράγματος καθώς μειώνεται η γωνία από 180° . Τα μήκη δεσμού που χρησιμοποιήθηκαν για να φανεί αυτή η διακύμανση είναι τα ίδια με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για τον ορισμό της MEP.

Αρκετά διαφορετική επιφάνεια δυναμικής ενέργειας προκύπτει για το σύστημα $F + H_2$, το οποίο φαίνεται για την συγγραμμική προσέγγιση στο Σχ. 2.5,⁴



Επειδή ο δεσμός HF είναι πολύ ισχυρότερος από του H_2 , η αντίδραση είναι πολύ εξώθερμη. Για σαφήνεια, καμπύλες με ενέργεια μεγαλύτερη από μηδέν (ορισμένο εδώ ως η ενέργεια των $F + H_2$ σε άπειρη απόσταση) σχεδιάζονται με συνεχείς γραμμές, ενώ καμπύλες αρνητικής ενέργειας σχεδιάζονται με διακεκομμένες γραμμές. Η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας δεν είναι πλέον συμμετρική και το μικρό φράγμα της αντιδράσεως εμφανίζεται στην κοιλάδα εισόδου των αντιδρώντων. Μια τέτοια επιφάνεια λέγεται ότι διαθέτει *πρώιμο φράγμα*. Ένα άλλο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό της επιφάνειας είναι ότι η διαδρομή ελάχιστης ενέργειας για αυτή την αντίδραση δεν αντιστοιχεί σε συγγραμμική προσέγγιση. Για να φανεί αυτό είναι βολικό να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικές συντεταγμένες, R , r και γ , η απόσταση του F από το κέντρο μάζας του H_2 , η διαπυρηνική απόσταση H–H και η γωνία μεταξύ του διανύσματος \mathbf{R} και του άξονα του δεσμού του H_2 , r (βλ. Σχ. 2.2). Αυτή η απεικόνιση της επιφάνειας φαίνεται στο Σχ. 2.6. Η απομένουσα συντεταγμένη, το μήκος δεσμού του H_2 , r , έχει την βελτιστοποιημένη τιμή του σαγματικού σημείου ($r = 0.77 \text{ \AA}$).

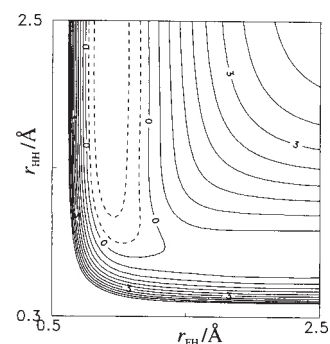
Το τελευταίο μας παράδειγμα επιφάνειας δυναμικής ενέργειας είναι για την αντίδραση ηλεκτρονιακά διεγερμένων ατόμων οξυγόνου, $O(^1D)$, με H_2 ,⁵



Αυτή η αντίδραση προχωρεί πάνω σε μια επιφάνεια με ένα βαθύ ενεργειακό ελάχιστο, που αντιστοιχεί στην θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση του μορίου του νερού, και την διαδρομή ελάχιστης ενέργειας που αντιστοιχεί στην εισαγωγή του ατόμου του O μέσα στον δεσμό του H_2 , με κάθετη γωνία προσεγγίσεως. Είναι βολικό να χρησιμοποιήσουμε τις ίδιες συντεταγμένες με το προηγούμενο παράδειγμα και στο Σχ. 2.7 σχεδιάζεται η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας συναρτήσει των R και r , την απόσταση O– H_2 και το μήκος δεσμού H_2 . Η γωνία, γ , μεταξύ των διανυσμάτων \mathbf{R} και \mathbf{r} έχει την τιμή 90° · η ομάδα σημείου του HOH που αντιστοιχεί σε αυτό το διάγραμμα είναι, συνεπώς, C_{2v} . Το ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας στην επιφάνεια, που αντιστοιχεί στην θεμελιώδη κατάσταση του μορίου του νερού, φαίνεται επίσης στο σχήμα. Παρατηρήστε ότι δεν υπάρχει φράγμα για την είσοδο του $O(^1D)$ στην επιφάνεια.

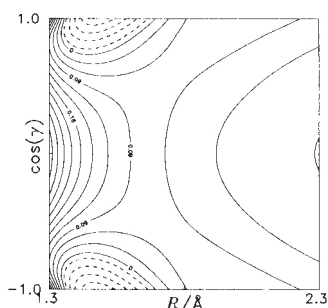
Μη αδιαβατικότητα και κανόνες συσχετίσεως

Μέχρι στιγμής έχουμε υποθέσει ότι η προσέγγιση Born-Oppenheimer είναι έγκυρη. Όμως υπάρχουν περιπτώσεις όπου δεν είναι δυνατό να διαχωριστούν οι κινήσεις ηλεκτρονίων και πυρήνων, ιδίως σε ενέργειες κοντά στο όριο μοριακής διασπάσεως, όπου, μέσα στην εικόνα Born-Oppenheimer, συγκλίνουν πολλές ηλεκτρονιακές καταστάσεις σε κοινή ασύμπτωτη διασπάσεως. Σε τέτοιες περι-

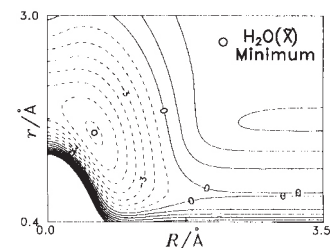


Σχ. 2.5 Η συγγραμμική επιφάνεια δυναμικής ενέργειας για την $F + H_2$.

Τα (R, r, γ) μαζί αποκαλούνται συντεταγμένες Jacobi.



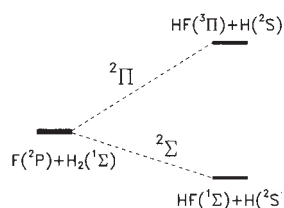
Σχ. 2.6 Η εξάρτηση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας για την $F + H_2$ από τις συντεταγμένες Jacobi R και γ .



Σχ. 2.7 Η εξάρτηση από R και r της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας για την $O(^1D) + H_2$. Η γωνία γ διατηρείται σταθερή στις 90° .

Μια συνοπτική αναφορά στην αντιμετώπιση μη αδιαβατικών φαινομένων δίνεται στο βιβλίο των Billing και Mikkelsen Molecular dynamics and chemical kinetics.

Ένα άλλο παράδειγμα τέτοιας αντιδράσεως δίνεται στον Πίν. 1.1, συγκεκριμένα η $K + Br_2$. Προσέξτε ότι αυτή η αντίδραση διαθέτει πολύ μεγάλο παράγοντα A κατά Arrhenius και στερεοχημικό παράγοντα μεγαλύτερο της μονάδας.



Σχ. 2.8 Διάγραμμα συσχετίσεως για την $F + H_2$.

Περισσότερα παραδείγματα διαγραμμάτων συσχετίσεως υπάρχουν στο βιβλίο του Herzberg *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*.

στάσεις πρέπει να ληφθεί υπόψιν η σύζευξη μεταξύ των κινήσεων πυρήνα και ηλεκτρονίων και αυτό επιτυγχάνεται με αντιμετώπιση της συζεύξεως ως διαταράξεως για την ασύζευκτη κίνηση Born-Oppenheimer.

Παραδείγματα μη αδιαβατικών φαινομένων ανακλύπτουν σε χημικές αντιδράσεις μεταξύ ατόμων αλκαλίων με μόρια αλογόνου, όπως στην



η οποία σε υψηλές ενέργειες συγκρούσεως υφίσταται μια ανταγωνιστική αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίου για να δώσει $K^+ + I_2^-$. Η αντίδραση που παράγει τα ουδέτερα προϊόντα προχωρεί μέσω ενός μηχανισμού γνωστού ως μηχανισμός *καμακιού*, κατά τον οποίο ένα ηλεκτρόνιο πηδά (το καμάκι) από το K στο I_2 σε μεγάλες αποστάσεις $K-I_2$. Η μεταφορά του ηλεκτρονίου πραγματοποιείται στην τομή μεταξύ της ομοιοπολικής επιφάνειας δυναμικής ενέργειας, η οποία είναι κυρίως απωστικού χαρακτήρα, και την ελκτική ιοντική επιφάνεια, που συσχετίζεται με την ασύμπτωτη των $K^+ + I_2^-$. Επειδή η μεταφορά του ηλεκτρονίου συμβαίνει σε μεγάλες διαπυρηνικές αποστάσεις, αυτές οι αντιδράσεις συνήθως έχουν πολύ μεγάλες ενεργές διατομές και σταθερές ταχύτητας (βλ. Παρ. 4.2). Η δημιουργία ιοντικών προϊόντων σε υψηλές ενέργειες συγκρούσεως αποτυπώνει το πέρασμα στην ιοντική επιφάνεια και την παραγωγή ιόντων με αρκετή ενέργεια για να διαφύγουν από την έλξη Coulomb.

Τα μέσα μας για να διαπιστώσουμε αν είναι πιθανό φαινόμενα μη αδιαβατικότητας να είναι σημαντικά είναι να αναγνωρίσουμε τις ηλεκτρονιακές συμμετρίες των χαμηλών ηλεκτρονιακών καταστάσεων των αντιδρώντων και των προϊόντων και να προσπαθήσουμε να συσχετίσουμε αυτές τις καταστάσεις σύμφωνα με τις συμμετρίες τους. Ένα παράδειγμα τέτοιου διαγράμματος συσχετίσεως για την αντίδραση $F + H_2$ δίνεται στο Σχ. 2.8.⁶ Για απλότητα το διάγραμμα είναι σχεδιασμένο θεωρώντας την συγγραμμική προσέγγιση του F προς το H_2 . Η θεμελιώδης κατάσταση του ατόμου του F είναι 2P , και το τροχιακό p που περιέχει το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο μπορεί να πλησιάσει είτε κατά μήκος του άξονα H-H, είτε κάθετα σε αυτόν. Αυτές οι δύο διαμορφώσεις οδηγούν σε καταστάσεις $^2\Sigma$ και $^2\Pi$ του υπερμορίου F-H-H. Εξετάζοντας τα προϊόντα είναι γνωστό από απλές παρατηρήσεις μοριακών τροχιακών ότι το HF έχει μια $^1\Sigma$ ως θεμελιώδη κατάσταση και μια $^3\Pi$ ως πρώτη διεγερμένη. Όταν άτομα $H(^2S)$ πλησιάζουν το HF σε οποιαδήποτε από αυτές τις δύο καταστάσεις (πάλι σε συγγραμμική διαμόρφωση) οι διπλές μοριακές καταστάσεις του F-H-H που παράγονται είναι συμμετρίας $^2\Sigma$ και $^2\Pi$. Έτσι οι χαμηλότερες ηλεκτρονιακές καταστάσεις και των αντιδρώντων και των προϊόντων είναι $^2\Sigma$ και συσχετίζονται αδιαβατικά μεταξύ τους σε μια επιφάνεια δυναμικού. Αυτό υποδηλώνει ότι φαινόμενα μη αδιαβατικότητας είναι απίθανο να έχουν κυρίαρχο ρόλο στην αντίδραση $F + H_2$.

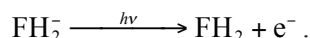
2.3 Πειραματικές μετρήσεις επιφανειών δυναμικής ενέργειας

Ο ακριβής ορισμός του όρου μεταβατική κατάσταση δίνεται στο Κεφ. 5. Προς το παρόν απλώς αναφερόμαστε στην περιοχή του φράγματος της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας, όπου τα δύο αντιδρώντα βρίσκονται πολύ κοντά.

Υπάρχουν καθιερωμένες φασματοσκοπικές τεχνικές για την μελέτη μεταπτώσεων μεταξύ ηλεκτρονιακών, δονητικών και περιστροφικών ενεργειακών σταθμών σταθερών διατομικών και πολυατομικών μορίων. Θα ήταν επιθυμητό να είχαμε παρόμοια φασματοσκοπικά εργαλεία για την μελέτη περιοχών της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας μακριά από τις ασύμπτωτες των αντιδρώντων και προϊόντων και κοντά στο φράγμα ή στην *περιοχή της μεταβατικής καταστάσεως*.

Η περιοχή του φράγματος στην επιφάνεια της δυναμικής ενέργειας δεν αντιστοιχεί σε σταθερό μόριο, το οποίο καθιστά την άμεση φασματοσκοπική ψηλάφηση της περιοχής της μεταβατικής καταστάσεως πολύ δύσκολη. Μία μέθοδος για την σταθεροποίηση των (δραστικών) αντιδρώντων μορίων κάνει χρήση των μεγάλης εμβέλειας ελκτικών δυνάμεων van der Waals, οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν σε ένα μικρό φρέαρ δυναμικού σε μεγάλες διαπυρηνικές αποστάσεις, ακόμη και για αντιδράσεις που προχωρούν πάνω σε επιφάνειες με ένα φράγμα. Τα αντιδρώντα ψύχονται με αδιαβατική εκτόνωση από υψηλή πίεση μίγματος των αντιδρώντων μέσα από μικρή οπή σε θάλαμο χαμηλής πίεσεως, μια τεχνική γνωστή ως *ψύξη πίδακα*. Συγκρούσεις που συμβαίνουν αμέσως μετά το άνοιγμα της εκτονώσεως οδηγούν στον σχηματισμό και την σταθεροποίηση συμπλόκων van der Waals, τα οποία μπορούν να ψυχθούν περαιτέρω με επακόλουθες συγκρούσεις μεταφοράς ενέργειας. Απαξ και σχηματισθούν, τα μόρια van der Waals μπορούν να παρατηρηθούν με ποικιλία φασματοσκοπικών τεχνικών. Παραδείγματα παρέχονται από τις μελέτες των συμπλόκων van der Waals Ca–HX. Τα ηλεκτρονικά φάσματα των συμπλόκων προσφέρουν πληροφορίες για την περιοχή μεταβατικής καταστάσεως στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας για τις αντιδράσεις ηλεκτρονικά διεγερμένων ατόμων Ca* με υδραλογόνα (HX).⁸

Μια πρόσφατη εναλλακτική φασματοσκοπική μέθοδος για παρατήρηση της περιοχής της μεταβατικής καταστάσεως χρησιμοποιεί μια παραλλαγή της φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας που είναι γνωστή ως φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία αποσπάσεως ανιόντων. Σε αυτά τα πειράματα, σταθερά, αν και ασθενώς, δεσμικά ανιόντα του υπό μελέτη συστήματος, όπως το FH₂⁻ και IHI⁻ παρασκευάζονται με βομβαρδισμό ηλεκτρονίων σε κατάλληλο μίγμα πρόδρομων μορίων ψυγμένων με πίδακα. Αφού δημιουργηθούν τα ανιόντα μελετώνται με συμβατική φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία, στην οποία μετρείται η κατανομή κινητικής ενέργειας των εκτινασσόμενων ηλεκτρονίων λόγω απορροφήσεως φωτονίων, για παράδειγμα,⁹

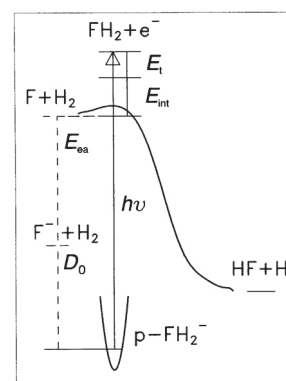


Το παραγόμενο μόριο μετά την εκτίναξη του ηλεκτρονίου είναι το ουδέτερο «υπερμόριο» (FH₂), αντί για ένα θετικό ιόν, όπως στην περίπτωση της συμβατικής φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας. Η κατανομή (ή φάσμα) των κινητικών ενεργειών των ηλεκτρονίων αντανακλά την κατανομή εσωτερικής περιστροφικής και δονητικής ενέργειας, E_{int}, που έχει το ουδέτερο σωματίδιο. Αυτό προκύπτει από την απλή εξίσωση διατήρησης της ενέργειας για την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου,

$$E_t = h\nu - E_{\text{int}} - D_0 - E_{\text{ea}} ,$$

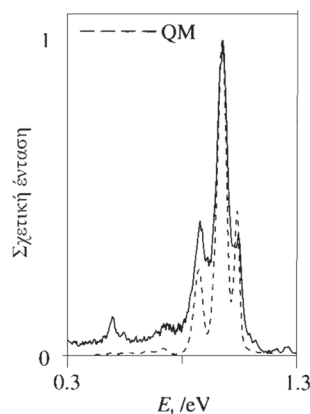
όπου D₀ είναι η ενέργεια διασπάσεως του ανιόντος και E_{ea} είναι η ηλεκτροσυγγένεια του F, όπως φαίνεται στο Σχ. 2.9.

Το φωτοηλεκτρονικό φάσμα του FH₂⁻ που προκύπτει φαίνεται στο Σχ. 2.10. Αποτελείται από μια σειρά ευρέων μεταπτώσεων που αντιστοιχούν σε διέγερση δονητικών «καταστάσεων» στην περιοχή του φράγματος της αντιδράσεως F + H₂. Η διεύρυνση των γραμμών αντανακλά την *διεύρυνση λόγω χρόνου ζωής* που συνδέεται με την ταχεία διάσπαση του FH₂ προς F + H₂ και προς HF + H. Οι ίδιες οι μεταπτώσεις μπορούν να ερμηνευθούν χρησιμοποιώντας τα ίδια επιχειρήματα Frank-Condon που εφαρμόζονται στα ηλεκτρονικά και φωτοηλεκτρονικά φάσματα των διατομικών μορίων. Υπολογισμοί πρώτων αρχών της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας δείχνουν ότι το ανιόν, FH₂⁻, έχει μια σταθερή



Σχ. 2.9 Σχηματικό διάγραμμα του πειράματος φωτοηλεκτρονικής αποσπάσεως ιόντος σε FH₂⁻.

Μια εισαγωγή στην φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία δίνεται στο βιβλίο του Atkins Φυσικοχημεία.



Σχ. 2.10 Το φάσμα φωτοηλεκτρονικής αποσπάσεως ιόντος του FH₂⁻. Η διακεκομμένη γραμμή είναι το κβαντικά υπολογισμένο φάσμα.

γραμμική γεωμετρία (με το ανιόν F^- να απέχει κατά μέσο όρο περίπου 2 \AA από το κέντρο μάζας του H_2), ενώ το ουδέτερο υπερμόριο FH_2 έχει προτιμώμενη κεκαμμένη διαμόρφωση στην περιοχή του φράγματος (βλ. Σχ. 2.6). Τα φασματικά χαρακτηριστικά αυτής της μεταπτώσεως από γραμμική σε κεκαμμένη αντιστοιχούν έτσι σε διέγερση προς στάθμες κάμψεως του FH_2 . Αυτές οι στάθμες μπορούν να θεωρηθούν ως εμποδιζόμενες περιστροφές του H_2 γύρω από τον δεσμό $F-H_2$, ο οποίος διεγείρεται όταν το ηλεκτρόνιο στο γραμμικό ανιόν απομακρύνεται ξαφνικά με την διαδικασία του φωτοϊοντισμού. Έτσι το φάσμα παρέχει πολύ άμεση πειραματική πληροφορία ότι η διαδρομή ελάχιστης ενέργειας για την αντίδραση $F + H_2$ περνά από την κεκαμμένη δομή του FH_2 στο φράγμα.

2.4 Κίνηση πάνω στην επιφάνεια

Η κίνηση των πυρήνων πάνω στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας δεν μπορεί να θεωρηθεί απλώς ως μετακίνηση κατά μήκος της μονοδιάστατης διαδρομής ελάχιστης ενέργειας. Η κίνηση είναι πολυδιάστατη και η μέθοδος που επιλέγεται για να προσδιορισθεί η δυναμική των πυρήνων εξαρτάται από την πειραματική ιδιότητα που περιγράφεται όπως επίσης και από την περιπλοκότητα της αντιδράσεως που μελετάται. Ιδανικά, θα χρησιμοποιούνταν οι κβαντομηχανικές μέθοδοι, αλλά αυτό είναι ακόμη εφικτό μόνο για σχετικά ελαφρά συστήματα τριών ή τεσσάρων ατόμων. Συχνά η κλασική μηχανική χρησιμοποιείται ως προσεγγιστική εναλλακτική. Η εγκυρότητα της χρήσεως κλασικής μηχανικής για μελέτες δυναμικής αντιδράσεων εξακολουθεί να συζητείται και πτυχές αυτού του θέματος θα θιχθούν πιο κάτω.

Κλασική μηχανική

Μια συνηθισμένη παραλλαγή της μεθόδου κλασικών τροχιών είναι η περίπου κλασική μέθοδος (QCT), στην οποία η αρχική περιστροφική και δονητική ενέργεια επιλέγεται να αντιστοιχεί στις γνωστές κβαντομηχανικές στάθμες των μορίων.

Η κλασική κίνηση των ατόμων που εμπλέκονται σε μια σύγκρουση παριστάνεται από την χρονική εξάρτηση των θέσεών τους, συνήθως αποκαλούμενη *τροχιά*. Η κίνηση προσδιορίζεται λύνοντας τους νόμους του Νεύτωνα, με αρχικές συνθήκες που αντιστοιχούν στις αρχικές ταχύτητες ή *ορμές* κάθε αντιδρώντος ατόμου και στις αρχικές σχετικές θέσεις. Οι νόμοι κινήσεως του Νεύτωνα συνήθως εκφράζονται συναρτήσει των εξισώσεων Hamilton,

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial P_i} &= \frac{dQ_i}{dt} \equiv \dot{Q}_i \\ -\frac{\partial H}{\partial Q_i} &= \frac{dP_i}{dt} \equiv \dot{P}_i \end{aligned} \quad (2.4)$$

όπου Q_i παριστάνει την *ιστή* (X , Y και Z) συντεταγμένη, με συζυγή ορμή P_i και H , γνωστή ως Χαμιλτονιανή, είναι η ολική ενέργεια του συστήματος (δηλ. το άθροισμα της κινητικής, T , και της δυναμικής, V , ενέργειας, εκφρασμένες στις παραπάνω «συντεταγμένες» θέσεως και ορμής). Για μια αντίδραση με τρία άτομα υπάρχουν συνολικά $3N = 9$ συντεταγμένες και εννέα ορμές, που αντιστοιχούν στις θέσεις και τις ορμές κάθε ατόμου κατά μήκος των αξόνων X , Y και Z . Έτσι, για τρία άτομα οι εξισώσεις κινήσεως του Hamilton (2.4) είναι ένα σύνολο 18 συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων. Όπως φαίνεται παρακάτω, οι έξι από αυτές τις εξισώσεις περιγράφουν την θέση και την ορμή του κέντρου μάζας του συστήματος, οι οποίες διατηρούνται σε όλη την διάρκεια της αντιδράσεως, και

μπορούν επομένως να αφαιρεθούν από το πρόβλημα. Αυτό αφήνει συνολικά 12 διαφορικές εξισώσεις οι οποίες πρέπει να λυθούν αριθμητικά για κάθε σύνολο αρχικών συνθηκών για να χαρακτηρίσουν την χρονική εξέλιξη (τροχιά) των τριών ατόμων. Οι τροχιές πρέπει να ικανοποιούν τους νόμους διατήρησης της ενέργειας, της ορμής και της στροφορμής και αυτοί οι περιορισμοί συνήθως εφαρμόζονται για να ελεγχθεί αν η αριθμητική ολοκλήρωση πραγματοποιήθηκε με επαρκή ακρίβεια.

Για να υπολογισθεί η ενεργός διατομή της αντιδράσεως ή η σταθερά ταχύτητας πρέπει να υπολογισθούν πολλές τροχιές (συνήθως $> 10^3$), με κάθε τροχιά να αντιστοιχεί σε διαφορετικές αρχικές συνθήκες του συστήματος. Η δειγματοληψία των τελευταίων πρέπει να αντανakλά τα επίπεδα υπολογισμού μέσου όρου που περιγράφηκαν στο Κεφ. 1, αν και οι ακριβείς λεπτομέρειες της δειγματοληψίας εξαρτώνται από την ιδιότητα η οποία θα προσδιορισθεί (βλ. Κεφ. 3).

Η εφαρμογή των εξισώσεων Hamilton μπορεί να φανεί στην απλή περίπτωση συγκρούσεων δύο ατόμων, A και B. Η Χαμιλτονιανή, το άθροισμα της κινητικής και δυναμικής ενέργειας των δύο σωματιδίων, γράφεται πιο βολικά ως

$$H = \frac{\mathbf{P}_{\text{cm}}^2}{2M} + \frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} + V(R), \quad (2.5)$$

όπου οι όροι που εμφανίζονται στην έκφραση ορίζονται ρητά ως

$$\mathbf{P}_{\text{cm}} = M\dot{\mathbf{R}}_{\text{cm}}$$

$$\mathbf{P} = \mu\dot{\mathbf{R}}$$

$$\mathbf{R}_{\text{cm}} = \frac{1}{M} (m_A \mathbf{R}_A + m_B \mathbf{R}_B)$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B$$

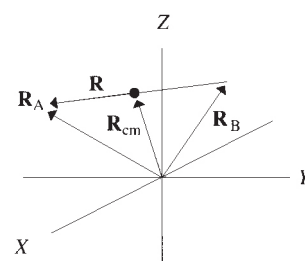
και M και μ είναι η ολική μάζα και η ανηγμένη μάζα των δύο ατόμων, \mathbf{R}_A και \mathbf{R}_B είναι τα διανύσματα θέσεώς τους. Οι συντεταγμένες φαίνονται στο Σχ. 2.11. Οι όροι \mathbf{P}^2 είναι τα τετράγωνα των μέτρων των ορμών, εφόσον $\mathbf{P} \cdot \mathbf{P} = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2$

Ο πρώτος όρος της Εξ. 2.5 είναι η κινητική ενέργεια που συνδέεται με την κίνηση του κέντρου μάζας (CM), ενώ οι υπόλοιποι δύο όροι είναι η κινητική ενέργεια που συνδέεται με την *σχετική* κίνηση των δύο σωματιδίων και η δυναμική ενέργεια. Η δυναμική ενέργεια εξαρτάται μόνο από την απόσταση που χωρίζει τα σωματίδια, R .

Εφαρμόζοντας την δεύτερη από τις εξισώσεις του Hamilton (η οποία αναγνωρίζεται ως μια έκφραση του δεύτερου νόμου του Νεύτωνα) σε κάθε μία από τις συντεταγμένες του κέντρου μάζας, παίρνουμε την ακόλουθη εξίσωση:

$$-\frac{\partial H}{\partial R_{\text{cm},i}} \equiv -\frac{\partial V}{\partial R_{\text{cm},i}} = 0 = \frac{dP_{\text{cm},i}}{dt}$$

Η τελευταία ισότητα δηλώνει ότι η ορμή (άρα και η ταχύτητα) του κέντρου μάζας δεν αλλάζουν με τον χρόνο· δηλ. είναι σταθερές κατά την διάρκεια της συγκρούσεως. Αυτό ισχύει διότι δεν ασκούνται *εξωτερικές* δυνάμεις ($= -\partial V/\partial R_{\text{cm}}$) στο κέντρο μάζας: η δυναμική ενέργεια εξαρτάται μόνο από την διατομική απόσταση (δηλ. τις *σχετικές* θέσεις των ατόμων A και B). Έτσι μπορούμε



Σχ. 2.11 Συντεταγμένες της κίνησης δύο ατόμων.

Το σύστημα αναφοράς (δηλ. οι άξονες των συντεταγμένων) που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την σχετική κίνηση των σωματιδίων συνήθως αποκαλείται το σύστημα αναφοράς του κέντρου μάζας (CM). Σε αυτό το σύστημα η θέση του CM είναι σταθερή κατά την σύγκρουση και οι ορμές ως προς CM των δύο σωματιδίων είναι ίσες και αντίθετες σε όλους τους χρόνους.

Μια λεπτομερής ανάλυση της κβαντομηχανικής δυναμικής αντιδράσεων (ή της κβαντικής θεωρίας σκεδάσεως με αντίδραση) είναι πέρα από το αντικείμενο του βιβλίου αυτού και ο αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει στα συγγράμματα που παρατίθενται στην Βιβλιογραφία Υποβάθρου.

να γράψουμε την Χαμιλτονιανή που περιγράφει την σχετική κίνηση των δύο ατόμων ως

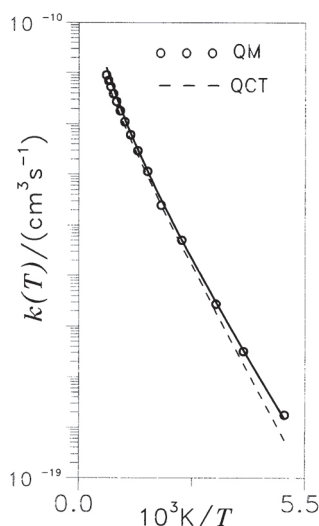
$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} + V(R), \quad (2.6)$$

όπου \mathbf{P}^2 είναι το τετράγωνο του μέτρου της ορμής που συνδέεται με την σχετική κίνηση των δύο σωματιδίων. Παρόλο που αυτό το παράδειγμα είναι απλό, το τελικό αποτέλεσμα ισχύει γενικότερα. Όλες οι αντιδράσεις μπορούν να περιγραφούν χρησιμοποιώντας απλοποιημένες Χαμιλτονιανές γραμμένες συναρτήσεως των σχετικών θέσεων και ορμών.

Κβαντικοί υπολογισμοί

Σημαντική πρόοδος σε κβαντικούς υπολογισμούς δυναμικής έχουν γίνει τις τελευταίες δύο δεκαετίες, διευκολυνόμενη από νέους αποτελεσματικούς αριθμητικούς αλγόριθμους και την τεράστια βελτίωση της ταχύτητας των υπολογιστών και της χωρητικότητας της μνήμης τους. Το πρόβλημα της επίλυσης της εξίσωσης του Schrödinger για την πυρηνική κίνηση έχει κλίμακα όχι απλώς ανάλογη με το πλήθος των ατόμων (όπως στην περίπτωση των νόμων του Νεύτωνα), αλλά επίσης με τον αριθμό των κβαντικών καταστάσεων των αντιδρώντων και προϊόντων οι οποίες είναι προσιτές για την δεδομένη ενέργεια ή θερμοκρασία. Έτσι, αν και υπήρξαν αρκετά παραδείγματα ακριβών κβαντικών υπολογισμών δυναμικής σε αντιδράσεις τριών ατόμων στις οποίες όλοι οι βαθμοί ελευθερίας είχαν υποστεί σωστή επεξεργασία, η περισσότερη εργασία έχει πραγματοποιηθεί σε απλές αντιδράσεις με ελαφρά άτομα. Αντιδράσεις που χωρούν σε επιφάνειες με βαθιά φρέατα δυναμικής ενέργειας, όπως η αντίδραση $O(^1D) + H_2$ (βλ. Παρ. 2.1), μόνο πρόσφατα συγκέντρωσαν προσοχή, παράλληλα με την μελέτη απλών αντιδράσεων τεσσάρων ατόμων όπως η $H + H_2O$. Όμως, για τις πιο δύσκολες αντιδράσεις, η επίδραση της στροφορμής δεν έχει υποστεί ακριβή αντιμετώπιση.

Η δυνατότητα να λύσουμε αυστηρά το πρόβλημα της δυναμικής των πυρήνων επιτρέπει την σύγκριση με σταθερές ταχύτητας και ενεργές διατομές υπολογισμένες με πιο προσεγγιστικές μεθόδους χρησιμοποιώντας την επιφάνεια δυναμικής ενέργειας. Παρόλο που η επιφάνεια μπορεί να μην είναι ακριβής, μια τέτοια σύγκριση των αποτελεσμάτων επιτρέπει στους χημικούς να ελέγξουν την εγκυρότητα των προσεγγιστικών επεξεργασιών. Ας συγκρίνουμε για παράδειγμα πειραματικές¹⁰ και υπολογισμένες σταθερές ταχύτητας για την αντίδραση $D + n-H_2$ (όπου n συμβολίζει το κανονικό υδρογόνο) που προέκυψαν από ακριβείς κβαντομηχανικές¹¹ (QM) μεθόδους και με την μέθοδο των σχεδόν κλασικών τροχιών¹² (QCT) (βλ. Σχ. 2.12), χρησιμοποιώντας την ίδια επιφάνεια πρώτων αρχών δυναμικής ενέργειας. Οι υπολογισμοί της επιφάνειας και της δυναμικής δεν έχουν καμμία παράμετρο. Η συμφωνία μεταξύ των κβαντικών αποτελεσμάτων και του πειράματος είναι εντυπωσιακά, αν και όχι τέλεια σε υψηλές ενέργειες. Λίγο πιο εντυπωσιακή είναι η καλή αντιστοιχία μεταξύ των σταθερών ταχύτητας υπολογισμένων με την μέθοδο QCT και κβαντομηχανικά, όπου οι αποκλίσεις ποικίλουν από συντελεστή τρία για χαμηλές θερμοκρασίες μέχρι συντελεστή λιγότερο από δύο για υψηλές θερμοκρασίες.



Σχ. 2.12 Διάγραμμα Arrhenius του $k(T)$ για την αντίδραση $D + n-H_2$, όπου συγκρίνονται δεδομένα σταθεράς ταχύτητας πειραματικά, QCT και κβαντικά (QM).

Τέτοια καλή συμφωνία μεταξύ θεωρίας πρώτων αρχών και πειράματος είναι προς το παρόν εφικτή μόνο για τις απλούστερες χημικές αντιδράσεις. Επιπλέον, η καλή συμφωνία μεταξύ κβαντικής και κλασικής μηχανικής μπορεί να μην συμβεί σε άλλες αντιδράσεις.

3 Η ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΣ ΔΙΑΤΟΜΗ

3.1 Ελαστική σκέδαση

Οι συγκρούσεις χωρίς αντίδραση μπορούν να καταταγούν σε αυτές που διατηρούν την κινητική ενέργεια (ελαστικές συγκρούσεις) και σε εκείνες που δεν την διατηρούν (μη ελαστικές συγκρούσεις). Οι μη ελαστικές συγκρούσεις οδηγούν σε μεταφορά ενέργειας μεταξύ μεταφορικών και εσωτερικών (ηλεκτρονιακών, δονητικών και περιστροφικών) βαθμών ελευθερίας, ενώ οι ελαστικές συγκρούσεις απλώς μεταφέρουν κινητική ενέργεια από ένα σώμα σε ένα άλλο. Θα εστιάσουμε εδώ στις τελευταίες διεργασίες προκειμένου να εισαγάγουμε τις έννοιες της φυγοκεντρικής κινητικής ενέργειας και της τροχιακής στροφορμής, οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στις χημικές αντιδράσεις.

Πειραματικές συνθήκες

Η διαφορική ενεργός διατομή χαρακτηρίζει την εξάρτηση της ενεργού διατομής της συγκρούσεως ή της αντιδράσεως από την γωνία σκεδάσεως. Φανταστείτε μια δέσμη ατόμων, A, να προσπίπτει σε άτομα στόχους, B, όπως φαίνεται στο Σχ. 3.1. Θεωρήστε ότι τα άτομα στόχοι είναι ακίνητα και ότι τα άτομα A κινούνται με καλά καθορισμένη ταχύτητα, ισοδύναμη με την σχετική ταχύτητα (διότι $v_r = v_A - v_B$ και $v_B = 0$). Θα χρησιμοποιήσουμε την εμφάνιση αποκλίσεως στην πορεία του ατόμου A ως τρόπο ορισμού του αν συνέβη σύγκρουση ή όχι. Οι αποκλίσεις ανιχνεύονται παρακολουθώντας τα άτομα (με ένα φασματογράφο μάζας, για παράδειγμα) συναρτήσει την γωνίας ως προς την αρχική διεύθυνση της δέσμης, όπως φαίνεται. Για να ορίσουμε την γωνία σκεδάσεως επακριβώς, τοποθετείται μια σχισμή διαμορφώσεως δέσμης μπροστά από τον ανιχνευτή.

Η διαφορική ενεργός διατομή μπορεί να εκφρασθεί ποσοτικά συναρτήσει της ροής των σκεδαζόμενων ατόμων (ο αριθμός των σκεδαζόμενων ατόμων που φτάνουν ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα επιφάνειας ή ανά στερεακτίσιο) από την ακόλουθη εξίσωση:

$$J_A = \frac{d\sigma}{d\Omega} v_r [A] \Delta V [B], \quad (3.1)$$

όπου $v_r [A]$ αντιστοιχεί στην *προσπίπτουσα ροή* ατόμων A που φτάνει σε ένα μικρό όγκο στόχου, ΔV , ατόμων B σε συγκέντρωση [B]. Παρατηρήστε ότι το δεξί μέλος έχει τις σωστές διαστάσεις αριθμού ανά μονάδα χρόνου ανά στερεακτίσιο. Έτσι γνωρίζοντας την ταχύτητα της δέσμης, τις συγκεντρώσεις των ατόμων A και B και τον όγκο τομής ή αλληλεπιδράσεως, μπορούμε να μετασχηματίσουμε την ένταση του ανιχνευόμενου σήματος στην διαφορική ενεργό διατομή που μας ενδιαφέρει.

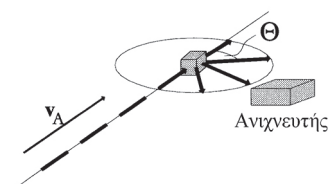
Στην πράξη δεν είναι εύκολο να προσδιορισθούν όλες οι παραπάνω πειραματικές παράμετροι επακριβώς και συχνά προσδιορίζεται η *γωνιακή κατανομή* των σκεδαζόμενων προϊόντων. Στο σύστημα αναφοράς του κέντρου μάζας (όπου οι γωνιακές συντεταγμένες συμβολίζονται με ω), μπορούμε να γράψουμε

$$P(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{d\omega},$$

όπου $P(\theta, \varphi)$ παριστάνει την πυκνότητα πιθανότητας να σκεδασθούν προϊόντα στις πολικές γωνίες θ, φ . Η μέτρηση της γωνιακής κατανομής δεν απαιτεί γνώση

Ο αναγνώστης παραπέμπεται στην Βιβλιογραφία Υποβάθρου για περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με την μη ελαστική σκέδαση.

Δέσμες ατόμων μπορούν να παραχθούν με τις μεθόδους που περιγράφονται στην Παρ. 3.2.



Σχ. 3.1 Εικόνα της μετρήσεως της διαφορικής ενεργού διατομής.

Το κεφαλαίο Ω χρησιμοποιείται για να δηλώσει τις πολικές γωνίες (θ, φ) που ορίζονται στο εργαστήριο, οι οποίες δεν είναι ίδιες με αυτές που χρησιμοποιούνται για να χαρακτηρίσουν την σχετική κίνηση των σωματιδίων. Έτσι προκύπτει η ανάγκη να μετατραπούν τα πειραματικά δεδομένα από το σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου στο σύστημα του κέντρου μάζας (βλ. Παρ. 3.2).

Πιο ποσοτικά στοιχεία της ελαστικής σκεδάσεως στην κλασική μηχανική δίνονται στο Παράρτημα Α.1.

των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων ατόμων ή του όγκου διασταυρώσεως, αλλά είναι επιθυμητό να εκτελεστεί το πείραμα με καλά καθορισμένη σχετική ταχύτητα και επομένως ενέργεια συγκρούσεως.

Κλασική ελαστική σκέδαση δύο ατόμων

Η κλασική κίνηση δύο ατόμων χωρίς δομή περιγράφεται πλήρως από τις εξισώσεις κινήσεως του Hamilton, χρησιμοποιώντας την Χαμιλτονιανή για την *σχετική* κίνηση που δίνεται στην Εξ. 2.6. Επειδή η Χαμιλτονιανή παριστάνει την ολική ενέργεια που συνδέεται με την σχετική κίνηση του συστήματος, η οποία διατηρείται κατά την διάρκεια της συγκρούσεως, μπορούμε να εξισώσουμε την Χαμιλτονιανή με την *αρχική σχετική κινητική ενέργεια* των σωματιδίων, ε_i . Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι, αρχικά, όταν τα σωματίδια βρίσκονται σε άπειρη απόσταση, η δυναμική ενέργεια μπορεί να εκληφθεί ως μηδέν:

$$H = \varepsilon_i = \frac{1}{2} \mu v_i^2,$$

όπου $\mu = m_A m_B / m_{AB}$. Η Εξ. 2.6 μπορεί να μετατραπεί, πιο αποκαλυπτικά, σε πολικές συντεταγμένες, στην

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} \mu \dot{R}^2 + \frac{L^2}{2\mu R^2} + V(R). \quad (3.2)$$

Ο πρώτος όρος στην εξίσωση είναι η κινητική ενέργεια που συνδέεται με την σχετική κίνηση των δύο ατόμων. Είναι γνωστός ως *ακτινική κινητική ενέργεια*. Ο δεύτερος όρος, αναφερόμενος ως *φυγοκεντρική κινητική ενέργεια*, είναι ενέργεια που συνδέεται με την τροχιακή κίνηση των σωματιδίων, με *τροχιακή στροφορμή* L . Η διεύθυνση και το μέτρο της τροχιακής στροφορμής διατηρούνται (δηλ. παραμένουν σταθερά) κατά τη διάρκεια μιας ελαστικής συγκρούσεως μεταξύ δύο ατόμων και το μέτρο της τροχιακής στροφορμής μπορεί να οριστεί ως

$$L = \mu R^2 \dot{\theta} = \mu v_i b, \quad (3.3)$$

όπου b είναι ο συντελεστής κρούσεως για την κρούση που περιγράφηκε στην Παρ. 1.3.

Οι δύο εξισώσεις κινήσεως, οι Εξ. 3.2 και 3.3, χαρακτηρίζουν την ακτινική και γωνιακή σχετική κίνηση των δύο ατόμων. Αναδιατάσσοντας την τελευταία εξίσωση προκύπτει μια έκφραση για την εξάρτηση από τον χρόνο της γωνίας, θ .

$$\dot{\theta} = v_r \frac{b}{R^2},$$

ενώ η ακτινική εξίσωση μπορεί να γραφεί ως

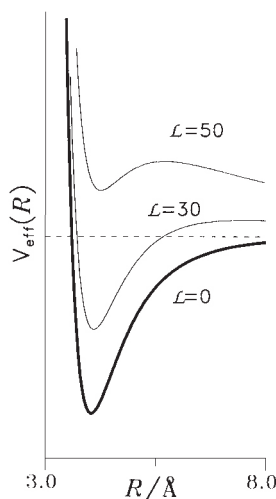
$$\frac{1}{2} \mu \dot{R}^2 = \varepsilon_i - V_{\text{eff}}(R), \quad (3.4)$$

όπου $V_{\text{eff}}(R)$ ορίζεται ως

$$V_{\text{eff}}(R) = V(R) + \varepsilon_i \frac{b^2}{R^2}.$$

Επομένως η ακτινική κίνηση των δύο ατόμων μπορεί να θεωρηθεί ως η κίνηση ενός σωματιδίου με ισοδύναμη μάζα μ μέσα σε ένα ενεργό δυναμικό $V_{\text{eff}}(R)$ το

Η διατήρηση της τροχιακής στροφορμής μας επιστρέφει να θεωρήσουμε ότι οι συγκρούσεις μεταξύ ατόμων συμβαίνουν επί ενός επιπέδου (βλ. Παράρτημα Α.1).



Σχ. 3.2 Η καμπύλη ενεργού δυναμικής ενέργειας για δύο άτομα.

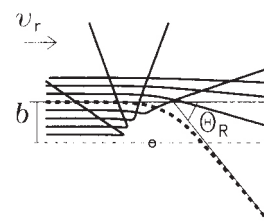
οποίο αποτελείται από το άθροισμα της δυναμικής ενέργειας και της φυγοκεντρικής κινητικής ενέργειας. Ο τελευταίος όρος αυξάνεται καθώς μειώνεται η απόσταση R . Το ενεργό δυναμικό φαίνεται στο Σχ. 3.2 για διαφορετικές τιμές του συντελεστή κρούσεως, b , και συνεπώς την τροχιακή στροφορμή (Σχ. 3.2). Ακόμη και χωρίς φράγμα στην καμπύλη δυναμικής ενέργειας, $V(R)$, το ενεργό δυναμικό συχνά έχει ένα φράγμα γνωστό ως *φυγοκεντρικό φράγμα*, το οποίο αυξάνεται σε μέγεθος με αυξανόμενη στροφορμή.

Γενικά, οι εξισώσεις κινήσεως πρέπει να ολοκληρωθούν αριθμητικά, υπό την αίρεση των αρχικών συνθηκών. Αυτές είναι η αρχική σχετική κινητική ενέργεια των ατόμων, ο συντελεστής κρούσεως (ο οποίος επίσης εξυπηρετεί στον ορισμό της τροχιακής στροφορμής μέσω της Εξ. 3.3), η αρχική απόσταση, R , και η διεύθυνση της τροχιακής στροφορμής (αυτή ορίζει το επίπεδο της συγκρούσεως). Η τελική «τροχιά» περιγράφει την χρονική εξάρτηση της θέσεως R , και της γωνίας θ του σωματιδίου με την ενεργή μάζα μ που υπόκειται στην δυναμική ενέργεια $V(R)$.

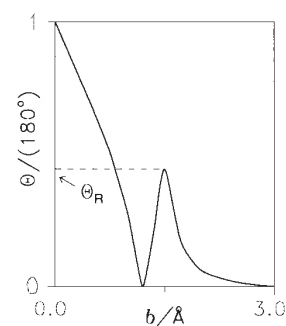
Το Σχ. 3.3 δείχνει μια σειρά από κλασικές τροχιές για σταθερή αρχική κινητική ενέργεια, αλλά διαφορετικές τιμές για τον συντελεστή κρούσεως, b (συνεπώς και τροχιακή στροφορμή, L). Η καμπύλη δυναμικής ενέργειας που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς είναι το δυναμικό Lennard-Jones, Εξ. 2.3. Στις συγκρούσεις που συμβαίνουν στα μεγαλύτερα b , το προσπίπτον άτομο αποκλίνει ελάχιστα εξαιτίας της δυναμικής ενέργειας και η κίνηση είναι σχεδόν αδιατάρακτη από την παρουσία του άλλου ατόμου. Αυτές οι συγκρούσεις χαρακτηρίζονται από μικρές γωνίες σκεδάσεως, $\theta \sim 0$, όπως φαίνεται στο Σχ. 3.3· η σκέδαση σε γωνίες $\theta < 90^\circ$ συνήθως εμπίπτει στην κατηγορία της *εμπρόσθιας* σκεδάσεως. Καθώς μειώνεται ο συντελεστής κρούσεως, τα άτομα πρώτα αντιλαμβάνονται το ελκτικό κομμάτι μεγάλης εμβέλειας της καμπύλης δυναμικής ενέργειας και πλησιάζουν κατά τη διάρκεια της κρούσεως, οδηγώντας σε γωνίες σκεδάσεως $\theta > 0$. Όμως καθώς το b μειώνεται ακόμη περισσότερο, τα άτομα αισθάνονται την μικρής εμβέλειας απωστική περιοχή του δυναμικού και η σκέδαση αρχίζει να επανέρχεται προς τα εμπρός. Τέλος, από τους μικρότερους συντελεστές κρούσεως τα σκεδαζόμενα άτομα κινούνται προς το οπίσθιο ημισφαίριο, $\theta > 90^\circ$. Όταν η κρούση γίνεται κατά μέτωπο, $b = 0$, τότε τα άτομα σκεδαζονται προς τα πίσω σε $\theta = 180^\circ$.

Οι τροχιές που φαίνονται στο Σχ. 3.3 μπορεί να παρασταθούν με εναλλακτικό τρόπο σχεδιάζοντας την γωνία σκεδάσεως, θ , συναρτήσει του συντελεστή κρούσεως, πάλι για σταθερή ενέργεια συγκρούσεως, ϵ_i (βλ. Σχ. 3.4). Συγκρούσεις με συγκεκριμένο συντελεστή κρούσεως οδηγούν σε σκέδαση σε συγκεκριμένη γωνία, θ . Αυτό είναι αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό της σκεδάσεως ατόμων και αποτελεί συνέπεια της σφαιρικής, ισότροπης φύσεως των συγκρούμενων σωματιδίων· η άμεση σχέση μεταξύ συντελεστή κρούσεως και γωνίας σκεδάσεως δεν υπάρχει σε κρούσεις αντιδράσεως. Η γωνία σκεδάσεως *ουράνιου τόξου*, θ_R , ορίζεται επίσης στα Σχ. 3.3 και 3.4. Αυτό συμβαίνει στον συντελεστή κρούσεως όπου η κλίση της γραμμής στο Σχ. 3.4 είναι μηδέν, $|d\theta/db| = 0$. Η θ_R εξαρτάται από την αρχική κινητική ενέργεια και συμβαίνει σε ένα συντελεστή κρούσεως όπου το μεγάλης εμβέλειας *ελκτικό* μέρος της καμπύλης δυναμικής ενέργειας δίνει την μεγαλύτερη απόκλιση. Παρατηρήστε ότι η σκέδαση σε συγκεκριμένες γωνίες μικρότερες από την γωνία ουράνιου τόξου μπορεί να προκύψει από συγκρούσεις σε ακόμη και τρεις διαφορετικές τιμές συντελεστή κρούσεως.

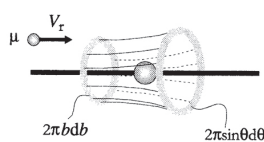
Η διαφορική ενεργός διατομή για ελαστική σκέδαση μπορεί να εκφρασθεί άμεσα συναρτήσει του συντελεστή κρούσεως. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί παρα-



Σχ. 3.3 Η κλασική σύγκρουση μεταξύ δύο σημειακών ατόμων συναρτήσει του συντελεστή κρούσεως.

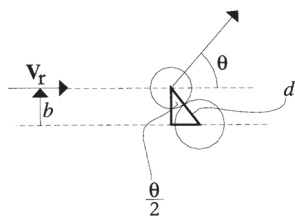


Σχ. 3.4 Διάγραμμα της γωνίας σκεδάσεως συναρτήσει του συντελεστή κρούσεως για σκέδαση ατόμου από άτομο.



Σχ. 3.5 Συγκρούσεις στο διάστημα τιμών του συντελεστή κρούσεως $b \rightarrow b + db$ οδηγούν σε γωνίες σκεδάσεως στο διάστημα $\theta \rightarrow \theta + d\theta$.

Η διαφορική ενεργός διατομή είναι συνάρτηση μόνο της θ και η διεργασία της σκεδάσεως έχει αξιμουθιακή ή κυλινδρική συμμετρία γύρω από το διάστημα της αρχικής σχετικής ταχύτητας v_r , το οποίο αντανακλά την τυχαία κατανομή των συντελεστών κρούσεως. Και οι συγκρούσεις αντιδράσεως διαθέτουν αυτή την συμμετρία, αρκεί τα αντιδρώντα μόρια να μην είναι προσανατολισμένα από τον πειραματιστή. Έτσι ο παράγοντας 2π προκύπτει από την ολοκλήρωση της αξιμουθιακής γωνίας φ (βλ. Σχ. 3.5).



Σχ. 3.6 Σχέση μεταξύ b και θ σε συγκρούσεις μεταξύ σκληρών σφαιρών.

τηρώντας ότι η πιθανότητα, dp , μιας συγκρούσεως σε συντελεστή κρούσεως στο διάστημα b ως $b + db$ μπορεί να γραφεί ως

$$dp = \frac{1}{\sigma} 2\pi b db, \quad (3.5)$$

όπου σ είναι η ολοκληρωμένη ενεργός διατομή *συγκρούσεως*. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.5, συγκρούσεις σε αυτό το διάστημα συντελεστών κρούσεως οδηγούν σε σκέδαση σε καλά καθορισμένες γωνίες, στο διάστημα θ ως $\theta + d\theta$, και έτσι μπορούμε να γράψουμε την πιθανότητα σκεδάσεως σε αυτές τις γωνίες ως

$$dp = \frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma}{d\omega} \sin \theta d\theta. \quad (3.6)$$

Με δεδομένη την άμεση σχέση μεταξύ συντελεστή κρούσεως και γωνίας σκεδάσεως, αυτές οι δύο πιθανότητες πρέπει να είναι ίσες και, ύστερα από αναδιάταξη της προκύπτουσας εκφράσεως, έχουμε την ακόλουθη έκφραση για την διαφορική ενεργό διατομή:

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{b}{\sin \theta \left| \frac{d\theta}{db} \right|}. \quad (3.7)$$

Η σκέδαση σκληρών σφαιρών διαμέτρου d παρέχει την σχετικά απλή εικόνα της χρήσεως αυτής της εξίσωσεως. Πρώτον, απαιτείται μια εξίσωση που να συνδέει την γωνία σκεδάσεως με τον συντελεστή κρούσεως: αυτό μπορεί να προκύψει από απλή τριγωνομετρία με τη βοήθεια του Σχ. 3.6, που οδηγεί στην

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{b}{d}.$$

Διαφορίζοντας αυτή την εξίσωση ως προς b ,

$$\left| \frac{d \cos \frac{\theta}{2}}{db} \right| = \frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} \left| \frac{d\theta}{db} \right| = \frac{1}{d},$$

με αντικατάσταση στην Εξ. 3.7 δίνει την διαφορική ενεργό διατομή

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{1}{2} \frac{\sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2}}{\sin \theta} d^2 = \frac{d^2}{4}.$$

Η διαφορική ενεργός διατομή για σκέδαση δύο σκληρών σφαιρών είναι επομένως ανεξάρτητη της γωνίας σκεδάσεως, δηλ. είναι *ισότροπη*. Η ολοκληρωμένη ενεργός διατομή συγκρούσεως σκληρών σφαιρών μπορεί να προκύψει ολοκληρώνοντας την διαφορική ενεργό διατομή επί όλων των γωνιών σκεδάσεως, που οδηγεί στην

$$\sigma = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\omega} \sin \theta d\theta d\varphi = \pi d^2.$$

Η Εξ. 3.7 έχει μερικές εντυπωσιακές, σχεδόν ανησυχητικές ιδιότητες όταν εφαρμοσθεί στην σκέδαση ατόμων αντί για σκληρές σφαίρες. Δηλώνει ότι η

κλασική διαφορική ενεργός διατομή τείνει στο άπειρο όταν $\sin\theta$ τείνει στο μηδέν (π.χ. όταν $\theta \rightarrow 0^\circ$), και όταν $|d\theta/db|$ τείνει στο μηδέν, που συμβαίνει στην γωνία ουράνιου τόξου. Η διαφορική ενεργός διατομή για σκέδαση από δυναμικό Lennard-Jones φαίνεται στο Σχ. 3.7. Προκύπτει ότι είναι απροσδιόριστη για μικρές γωνίες σκεδάσεως και στην γωνία ουράνιου τόξου. Η χαμηλή ένταση σκεδάσεως στην οπίσθια κατεύθυνση αντανακλά την χαμηλή πιθανότητα των κατά μέτωπο συγκρούσεων (όπως σε ένα στόχο το κέντρο παριστάνει ένα πολύ μικρό εμβαδό). Το γεγονός ότι η πιθανότητα συγκρούσεως είναι μηδέν για $b = 0$ εξασφαλίζει ότι η διαφορική ενεργός διατομή δεν τείνει στο άπειρο για $\theta = 180^\circ$ (βλ. Εξ. 3.5).

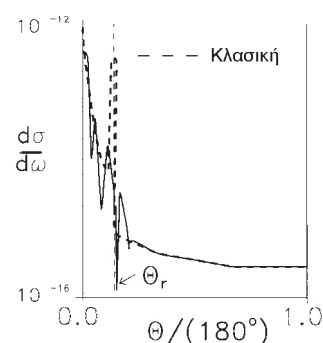
Η κλασική διαφορική ενεργός διατομή συγκρούσεως τείνει στο άπειρο σε μικρές γωνίες σκεδάσεως για οποιοδήποτε δυναμικό το οποίο δεν μηδενίζεται πέρα από μια πεπερασμένη απόσταση, d , (όπως το δυναμικό σκληρών σφαιρών), καθότι, αν το δυναμικό δεν είναι ακριβώς μηδέν, θα συμβεί πεπερασμένη απόκλιση ακόμη και σε πολύ μεγάλους συντελεστές κρούσεως. Κρούσεις μικρών αποκλίσεων και μεγάλων b συνεισφέρουν σημαντικά στην κλασική διαφορική ενεργό διατομή, διότι τέτοιες κρούσεις έχουν μεγάλη πιθανότητα να συμβούν, όπως αποτυπώνεται από την συμμετοχή του στατιστικού βάρους b στην Εξ. 3.7.

Κβαντική ελαστική σκέδαση δύο ατόμων

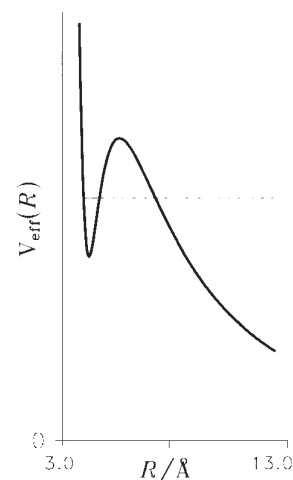
Η αυστηρή ανάλυση της σκεδάσεως ατόμων χρησιμοποιεί κβαντική μηχανική. Το πρόβλημα των απείρων στην εμπρόσθια σκέδαση και στην γωνία ουράνιου τόξου, που εντοπίζονται στην κλασική διαφορική ενεργό διατομή, δεν συναντώνται χρησιμοποιώντας κβαντική μηχανική. Ο λόγος γίνεται κατανοητός με την βοήθεια της αρχής της απροσδιοριστίας του Heisenberg. Στην κλασική μηχανική κρούσεις με μεγάλη τροχιακή στροφορμή οδηγούν σε μικρές, αλλά (κατ' αρχήν) μετρήσιμες αποκλίσεις. Για κβαντικά σωματίδια η αρχή της απροσδιοριστίας θέτει ένα κάτω φράγμα στην ακρίβεια με την οποία μπορούν να προσδιορισθούν ταυτόχρονα η θέση και η ορμή ενός σωματιδίου. Αυτό με τη σειρά του περιορίζει την ελάχιστη παρατηρήσιμη γωνία αποκλίσεως, δοθέντος ότι η ακριβής μέτρηση της γωνίας αποκλίσεως θα επέτρεπε τον ακριβή προσδιορισμό της θέσεως και της ορμής του ατόμου-στόχου.

Ένα παράδειγμα κβαντομηχανικά υπολογισμένης διαφορικής ενεργού διατομής φαίνεται στο Σχ. 3.7, όπου τα δεδομένα συγκρίνονται με τα κλασικά αποτελέσματα. Σε αντιδιαστολή προς τα τελευταία η κβαντομηχανική διαφορική ενεργός διατομή είναι πεπερασμένη σε όλες τις γωνίες σκεδάσεως. Επίσης δείχνει μια έντονα ταλαντούμενη μορφή στην περιοχή του κλασικού ουράνιου τόξου. Κλασικά υπάρχουν τρεις διακριτές τροχιές που οδηγούν σε σκέδαση σε γωνίες κάτω από την γωνία του ουράνιου τόξου (βλ. Σχ. 3.4) και μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η συμβολή μεταξύ των κβαντομηχανικών κυμάτων κατά μήκος των τριών διαδρομών οδηγεί στο σχέδιο του Σχ. 3.7.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό της κβαντικής ελαστικής σκεδάσεως είναι η *σκέδαση συντονισμού*. Κλασικά η ακτινική κίνηση των ατόμων αποδείχθηκε ότι συμβαίνει σε ένα ενεργό δυναμικό που προσδιορίζεται από το άθροισμα της πραγματικής καμπύλης δυναμικής ενέργειας και της φυγοκεντρικής κινητικής ενέργειας. Σε ορισμένες ενέργειες και τροχιακές στροφορμές το ενεργό δυναμικό μπορεί να υποστηρίξει σχεδόν δέσμιες κβαντικές καταστάσεις· δηλ. μετασταθείς καταστάσεις οι οποίες μπορεί να αποσβεστούν μέσω φαινομένου σήραγγος στο ενεργό δυναμικό (βλ. Σχ. 3.8). Αν η κινητική ενέργεια των σκεδαζόμενων ατόμων είναι κοντά σε μια από τις καταστάσεις, παρατηρείται μια μεγάλη αύξηση στην



Σχ. 3.7 Απεικόνιση κλασικής και κβαντομηχανικής διαφορικής ενεργού διατομής για σκέδαση ατόμου από άτομο.



Σχ. 3.8 Μια σχεδόν δέσμια κατάσταση στο ενεργό δυναμικό η οποία ευθύνεται για την σκέδαση συντονισμού.

ενεργό διατομή της κρούσεως, γνωστή ως *συντονισμός σχήματος*, της οποίας το εύρος προσδιορίζεται από την πιθανότητα διελεύσεως μέσω του φυγοκεντρικού φράγματος λόγω φαινομένου σήραγγος. Η γωνιακή κατανομή των σκεδαζόμενων ατόμων αλλάζει επίσης σε ενέργειες κοντά στον συντονισμό, αποτυπώνοντας το γεγονός ότι τα σκεδαζόμενα άτομα έχουν πεπερασμένη πιθανότητα να παραμείνουν μέσα στο ενεργό δυναμικό, όπου περιφέρονται το ένα γύρω από το άλλο μέχρι να βγουν πάλι έξω.

3.2 Σκέδαση αντιδράσεως

Το πρότυπο αδιαφάνειας για απλές αντιδράσεις

Σε σκέδαση αντιδράσεων δεν υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ του συντελεστή κρούσεως και της γωνίας σκεδάσεως. Ο λόγος είναι ότι ο συντελεστής κρούσεως και η αρχική κινητική ενέργεια είναι ανεπαρκείς αρχικές συνθήκες για να ορίσουν την σκέδαση αντιδράσεως. Για κάθε κρούση αντιδράσεως σε δεδομένο συντελεστή κρούσεως και ενέργεια συγκρούσεως τα αντιδρώντα θα προσανατολισθούν κατά διαφόρους τρόπους και μπορεί να διαθέτουν διαφορετικά ποσά εσωτερικής διεγέρσεως. Έτσι θα υπάρχει μια κατανομή γωνιών σκεδάσεως που παράγονται από συγκρούσεις σε συγκεκριμένες τιμές των b και ϵ_i .

Όμως σε συγκρούσεις απλών αντιδράσεων μπορεί να διατηρηθεί κάποια συσχέτιση μεταξύ του συντελεστή κρούσεως και της γωνίας σκεδάσεως. Στο πρότυπο αδιαφάνειας των χημικών αντιδράσεων υποθέτουμε ότι οι κατά μέτωπο συγκρούσεις ευνοούν οπισθοσκέδαση των προϊόντων της αντιδράσεως, ενώ οι ξυστές συγκρούσεις υποτίθεται ότι παράγουν κατά προτίμηση προϊόντα σε εμπρόσθια σκέδαση, όπως στην ελαστική σκέδαση που περιγράφηκε προηγουμένως. Στο πλαίσιο αυτού του προτύπου, η διαφορική ενεργός διατομή που προέκυψε για ελαστική σκέδαση (Εξ. 3.7) ξαναγράφεται ως

$$\frac{d\sigma_t}{d\omega} = \frac{P(b)b}{\sin\theta \left| \frac{d\theta}{db} \right|} \quad b \leq b_{\max}, \quad (3.8)$$

όπου η συνάρτηση αδιαφάνειας, $P(b)$, εισάγεται για να επιτρέψει την εξάρτηση της πιθανότητας αντιδράσεως από τον συντελεστή κρούσεως. Η ενεργός διατομή αντιδράσεως μπορεί να γραφεί είτε συναρτήσει ενός ολοκληρώματος της διαφορικής ενεργός διατομής για όλες τις γωνίες σκεδάσεως (Εξ. 1.5), είτε της συναρτήσεως αδιαφάνειας για όλους τους συντελεστές κρούσεως.

Υποθέστε ότι η συνάρτηση αδιαφάνειας έχει την απλή μορφή $P(b) = 1$ για $b \leq b_{\max}$, και μηδέν οπουδήποτε αλλού. Οι αντιδράσεις που χωρούν κατά προτίμηση μέσω κατά μέτωπο συγκρούσεων μπορούν να περιγραφούν επιλέγοντας μια χαμηλή τιμή του b_{\max} . Η Εξ. 3.8 δείχνει ότι τέτοιες αντιδράσεις θα εμφανίζουν οπισθοσκέδαση στην διαφορική ενεργός διατομή, διότι οι συγκρούσεις που θα οδηγούσαν σε εμπρόσθια σκέδαση, αυτές σε μεγάλο b , είναι ανενεργές (δηλ. έχουν $P(b) = 0$). Επιπροσθέτως, οι αντιδράσεις που παράγουν προϊόντα με οπισθοσκέδαση αναμένεται ότι θα έχουν επίσης μικρές ενεργές διατομές για αντίδραση.

Αντιθέτως, η Εξ. 3.8 δείχνει ότι αντιδράσεις που συμβαίνουν πάνω σε μια ευρεία περιοχή του συντελεστή κρούσεως και, επομένως, έχουν μεγαλύτερες τιμές του b_{\max} , θα έπρεπε να παράγουν προϊόντα της αντιδράσεως σε εμπρόσθια

σκέδαση, κατ' αναλογία προς την συμπεριφορά που παρατηρείται σε συγκρούσεις μεταξύ ατόμων. Αυτές οι αντιδράσεις αναμένεται να έχουν επίσης μεγάλη ενεργό διατομή αντιδράσεως.

Το πρότυπο αδιαφάνειας παρέχει ένα ποιοτικό οδηγό για την ερμηνεία διαφορικών ενεργών διατομών σε απλές χημικές αντιδράσεις – δηλ. εκείνες τις αντιδράσεις οι οποίες χωρούν χωρίς σχηματισμό ενδιάμεσων συμπλόκων (βλ. Παρ. 3.3). Στην επόμενη ενότητα περιγράφουμε λεπτομερώς πώς μπορούν να προκύψουν διαφορικές ενεργές διατομές πιο ποσοτικά από υπολογισμούς κλασικών τροχιών.¹³

Η μέθοδος των περίπου κλασικών τροχιών

Στο Σχ. 3.9 φαίνεται το σύστημα συντεταγμένων που χρησιμοποιείται συχνά σε υπολογισμούς δυναμικής αντιδράσεων τριών ατόμων. Μπορούμε να επεκτείνουμε την κλασική Χαμιλτονιανή που περιγράφει την σχετική κίνηση της ελαστικής σκεδάσεως ατόμων (Εξ. 2.6) σε μια κατάλληλη για αντιδράσεις τριών ατόμων συμπεριλαμβάνοντας έναν όρο για την κινητική ενέργεια που συνδέεται με την εσωτερική περιστροφική και δονητική κίνηση του διατομικού, $p^2/2\mu_{BC}$, όπου μ_{BC} είναι η ανηγμένη μάζα του διατομικού μορίου· δηλ.

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu_{BC}} + V(R, r, \gamma), \tag{3.9}$$

όπου

$$\frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} = \frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{P}}{2\mu} = \frac{1}{2\mu} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)$$

και

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2\mu_{BC}} = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}}{2\mu_{BC}} = \frac{1}{2\mu_{BC}} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

είναι οι κινητικές ενέργειες που συνδέονται με την σχετική κίνηση των A και BC και με την εσωτερική κίνηση του διατομικού BC αντίστοιχα. (μ σε αυτές τις εκφράσεις είναι η ανηγμένη μάζα του ζεύγους αντιδρώντων A + BC, δηλ. $m_A m_{BC}/M$, όπου M είναι η ολική μάζα των αντιδρώντων.) Κατ' αναλογία προς την σκέδαση ατόμων ο όρος της κινητικής ενέργειας στην Εξ. 3.9 μπορεί να ξαναγραφεί συναρτήσει ακτινικής και τροχιακής (φυγοκεντρικής) κινητικής ενέργειας,

$$\frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} = \frac{1}{2} \mu \dot{R}^2 + \frac{L^2}{2\mu R^2},$$

και η δονητική και περιστροφική ενέργεια του διατομικού αντιδρώντος,

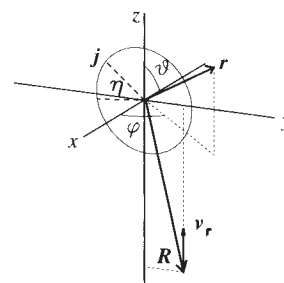
$$\frac{\mathbf{p}^2}{2\mu_{BC}} = \frac{1}{2} \mu_{BC} \dot{r}^2 + \frac{j^2}{2\mu_{BC} r^2},$$

όπου j είναι η στροφορμή του διατομικού αντιδρώντος με μέτρο j .

Τροχιές παράγονται από την επίλυση του συστήματος των συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων κινήσεως του Hamilton, με τις επιλεγμένες αρχικές συνθήκες. Για κάθε τροχιά οι αρχικές συνθήκες επιλέγονται τυχαία (κατά τον λεγόμενο τρόπο *Monte Carlo*) με την ακόλουθη διαδικασία. Με βάση το Σχ. 3.9, η αρχική σχετική θέση και ορμή των αντιδρώντων μπορεί να γραφεί ως

Ένας λόγος για την αναμενόμενη εμπρόσθια σκέδαση είναι ότι η επίπεδη συνάρτηση αδιαφάνειας σταθμίζεται από τον συντελεστή κρούσεως b (βλ. Εξ. 3.8). Η παρουσία αυτού του παράγοντα αντανάκλα την υψηλότερη πιθανότητα σε συγκρούσεις με μεγάλους συντελεστές κρούσεως: είναι απλώς τέτοιες συγκρούσεις που οδηγούν σε εμπρόσθια σκέδαση.

Η ύλη αυτού του τμήματος είναι πιο προχωρημένη και μπορεί να παραληφθεί κατά την πρώτη ανάγνωση.



Σχ. 3.9 Το σύστημα αναφοράς που χρησιμοποιείται σε αντιδράσεις τριών ατόμων.

Για τις συνιστώσες X και x των R και r και τις αντίστοιχες ορμές οι εξισώσεις Hamilton γίνονται

$$\frac{dR_x}{dt} = \frac{P_x}{\mu}$$

$$\frac{dP_x}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial R_x}$$

$$\frac{dr_x}{dt} = \frac{p_x}{\mu_{BC}}$$

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial r_x}$$

Ανάλογες εκφράσεις ισχύουν και για τις άλλες συνιστώσες των R και r, ώστε να υπάρχουν συνολικά 12 συζευγμένες διαφορικές εξισώσεις.

Επειδή η σκέδαση έχει κυλινδρική συμμετρία γύρω από το v_r , δεν είναι απαραίτητο να εκτελούνται υπολογισμοί με ρητά διαφορετικές θέσεις X και Y και συνιστώσες ορμής, αρκεί ο προσανατολισμός των διατομικών να επιλέγεται τυχαία (βλ. παρακάτω).

$$(R_x, R_y, R_z) = (0, b, -\sqrt{R_i^2 - b^2}),$$

και

$$(P_x, P_y, P_z) = (0, 0, \mu v_r),$$

όπου R_i είναι η αρχική ακτινική απόσταση, επιλεγμένη έτσι ώστε η δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασεως μεταξύ των A και BC να είναι αμελητέα και v_r είναι η αρχική σχετική ταχύτητα. Η επιλογή του b , του συντελεστή κρούσεως, εξαρτάται από την ιδιότητα που εκτιμάται. Αν απαιτούνται συναρτήσεις αδιαφάνειας ($P(b)$), τότε το b συνήθως επιλέγεται τυχαία στο διάστημα $0 \rightarrow b_{\max}$, όπου το b_{\max} επιλέγεται έτσι ώστε οι τροχιές με $b \geq b_{\max}$ να μην οδηγούν σε αντίδραση. Αν, από την άλλη, απαιτούνται ενεργές διατομές αντιδράσεως ή διαφορικές ενεργές διατομές, είναι πιο αποτελεσματικό να δειγματοληπτείται το b^2 τυχαία στο διάστημα μεταξύ 0 και b_{\max}^2 . Το αποτέλεσμα είναι να βαραίνει η δειγματοληψία των τροχιών με υψηλές τιμές b , συνεπώς με το γεγονός ότι η πιθανότητα μια συγκρούσεως στο διάστημα $b \rightarrow b + db$ είναι $2\pi b db$.

Οι καρτεσιανές συνιστώσες του διανύσματος της αρχικής θέσεως του διατομικού, r , του οποίου το κέντρο μάζας παριστάνει την αρχή των αξόνων του Σχ. 3.9, μπορεί να παρασταθούν ως

$$R_x = r \sin\theta \cos\varphi$$

$$R_y = r \sin\theta \sin\varphi$$

$$R_z = r \cos\theta,$$

όπου φ και $\cos\theta$ επιλέγονται τυχαία στα διαστήματα $0 \rightarrow 2\pi$ και $-1 \rightarrow +1$, αντίστοιχα. Η επιλογή της αρχικής ορμής που συνδέεται με το διατομικό μόριο απλοποιείται αν οι τροχιές αρχίζουν στα αρχικά μήκη δεσμών, $r = R_{AB}$, που είναι ίσα με το σημείο αναστροφής της κλασικής δονητικής κινήσεως, που για αρμονικό ταλαντωτή είναι

$$r_{\pm} = r_e \pm \sqrt{\frac{2h\nu}{k} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)},$$

όπου ν είναι η δονητική συχνότητα, k είναι η σταθερά δυνάμεως και ν η αρχική δονητική κατάσταση του BC. Για να εξασφαλισθεί τυχαία επιλογή της δονητικής φάσεως του διατομικού μορίου, η αρχική απόσταση των αντιδρώντων, R , τροποποιείται προσθέτοντας ένα ποσό $\Delta R_i = \frac{1}{2} \nu_r \tau_{\text{vib}} k$, όπου k είναι ένας τυχαίος αριθμός μεταξύ 0 και 1 και $\tau_{\text{vib}} = 1/\nu$ είναι η δονητική περίοδος. Αυτό σημαίνει ότι όταν τα αντιδρώντα φτάσουν σε απόσταση R_i , η δονητική φάση του BC θα είναι τυχαία. Σημαίνει επίσης ότι η αρχική ορμή που συνδέεται με την δονητική κίνηση του BC, $\mu_{BC} \dot{r}$, είναι μηδέν, διότι αρχικά (δηλ. σε $R = R_i + \Delta R_i$) το μόριο BC βρίσκεται στο κλασικό σημείο αναστροφής, όπου η ολική δονητική ενέργεια του BC είναι δυναμική ενέργεια.

Οι μόνες συνθήκες που απομένουν να προσδιορισθούν είναι αυτές που ορίζουν τον προσανατολισμό της αρχικής στροφορμής του BC. Για ένα διατομικό μόριο, η στροφορμή πρέπει να είναι προσανατολισμένη (τυχαία) σε επίπεδο κάθετο προς τον άξονα του δεσμού, r . Όσον αφορά το μέγεθος της αρχικής στροφορμής του BC, j ($\equiv \hbar \sqrt{j(j+1)}$), και την γωνία προσανατολισμού

Στη μέθοδο QCT οι αρχικές «καταστάσεις» του διατομικού επιλέγονται να αντιστοιχούν σε γνωστές κβαντομηχανικές ενεργειακές στάθμες του μορίου (βλ. Κεφ. 2).

η που ορίζεται στο Σχ. 3.9, οι συνιστώσες της ορμής του BC μπορούν να γραφούν ως

$$p_x = \frac{j_x}{r} = -\frac{j}{r} (\sin \varphi \cos \eta + \cos \varphi \cos \theta \sin \eta)$$

$$p_y = \frac{j_y}{r} = \frac{j}{r} (\cos \varphi \cos \eta + \sin \varphi \cos \theta \sin \eta)$$

$$p_z = \frac{j_z}{r} = \frac{j}{r} (\sin \theta \sin \eta)$$

όπου το η επιλέγεται τυχαία στο διάστημα 0 → 2π.

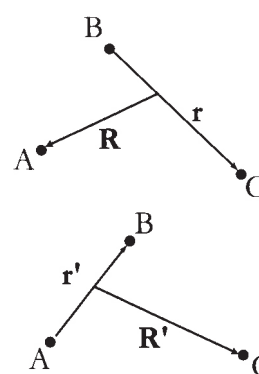
Αφού επιλεγούν οι αρχικές συνθήκες, οι εξισώσεις κινήσεως ολοκληρώνονται αριθμητικά μέχρι να απομακρυνθούν πολύ τα άτομα. Η αντίδραση AB + C, για παράδειγμα, θεωρείται ότι πραγματοποιήθηκε αν τα μήκη δεσμών R_{AB} και R_{BC} είναι και τα δύο μεγαλύτερα από μια τιμή-κατώφλι στην οποία η επίδραση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας σε αυτές τις συντεταγμένες είναι αμελητέα. Παρόμοια κριτήρια ορίζουν τις μη αντιδρώσες συγκρούσεις (ελαστικές και μη) και την αντίδραση που παράγει AC + B. Κάθε τροχιά πρέπει να αναλυθεί για να προσδιορισθούν η περιστροφική και η δονητική ενέργεια και κατάσταση των προϊόντων AB και η γωνία σκεδάσεως. Για αυτό τον σκοπό είναι βοηθητικό να εκφράσουμε τις θέσεις και τις ορμές των ατόμων σε ένα νέο σύνολο συντεταγμένων (κέντρου μάζας), R' και r', κατάλληλο για τα προϊόντα AB και C της αντιδράσεως, όπως φαίνεται στο Σχ. 3.10. Αντιστοίχιση σε «κβαντικές καταστάσεις» των προϊόντων επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας μια διαδικασία κατανομής της ενέργειας (και της ορμής) σε διαστήματα, στην οποία η κεντρική ενέργεια στο κάθε διάστημα αντιστοιχεί σε μια γνωστή ενεργειακή κατάσταση του προϊόντος. Μια παρόμοια διαδικασία ακολουθείται για να προσδιορισθεί η διαφορική ενεργός διατομή. Η γωνία σκεδάσεως (που ορίζεται συμβατικά ως η γωνία μεταξύ της ταχύτητας ως προς το κέντρο μάζας του εισερχόμενου ατόμου και αυτής του εξερχόμενου διατομικού AB) για ορισμένη τροχιά δίνεται από την $\cos \theta = -\dot{R}'_z / \dot{R}'$, όπου \dot{R}' είναι η σχετική ταχύτητα των προϊόντων. Αυτή πρέπει να εκφρασθεί συναρτήσει των συντεταγμένων των αντιδρώντων, για τα οποία η v_f είναι παράλληλη προς το Z. Μετά τον υπολογισμό N τροχιών, χρησιμοποιώντας τυχαία επιλεγμένες αρχικές συνθήκες, η διαφορική ενεργός διατομή προκύπτει κατανέμοντας τις τροχιές σε διαστήματα του cosθ, εύρους Δcosθ και υπολογίζοντας την εξίσωση

$$\frac{d\sigma_r}{d\omega} = \frac{N_r(\theta)}{N} \frac{\pi b_{\max}^2}{2\pi \Delta \cos \theta} \quad N \rightarrow \infty,$$

όπου N_r(θ) είναι ο αριθμός των τροχιών αντιδράσεως στο διάστημα cosθ → cosθ + Δcosθ.

Μοριακές δέσμες και άλλα πειράματα σκεδάσεως

Για μια χημική αντίδραση που συμβαίνει σε καλά καθορισμένη κινητική ενέργεια, για παράδειγμα



Σχ. 3.10 Συντεταγμένες αντιδρώντων και προϊόντων σε αντιδράσεις τριών ατόμων.

Τα συστήματα αναφοράς ως προς το κέντρο μάζας των αντιδρώντων και των προϊόντων συνδέονται με τον ακόλουθο μετασχηματισμό.

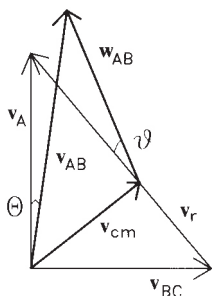
$$\begin{pmatrix} R' \\ r' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -a & b \\ -c & -d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ r \end{pmatrix}$$

όπου a = m_A/m_{AB}, b = m_{BC}/μ', c = 1, και d = m_C/m_{BC}. μ' είναι η ανηγμένη μάζα του ζεύγους των προϊόντων, AB και C. Ο ίδιος μετασχηματισμός ισχύει και για τις δύο καρτεσιανές συνιστώσες κάθε διανύσματος θέσεως και τις αντίστοιχες ταχύτητες (δηλ. η παράγωγος χρόνου της παραπάνω σχέσεως).

Έχουμε υποθέσει ότι το τετράγωνο του συντελεστή κρούσεως δειγματοληπτείται ομοιόμορφα, αντί για το ίδιο το b, όπως εξηγήσαμε παραπάνω. Η διαδικασία παρακάμπτει την ανάγκη να ολοκληρώσει κανείς ρητά επί της συναρτήσεως αδιαφάνειας όταν υπολογίζει την διαφορική ενεργό διατομή και την ενεργό διατομή της αντιδράσεως.

τα προϊόντα της αντιδράσεως μπορεί να γεννηθούν σε ποικιλία εσωτερικών καταστάσεων ($v' j'$). Θα είναι εφοδιασμένα επομένως με μια κατανομή σχετικών ταχυτήτων, η οποία αντανακλά τον πληθυσμό σε αυτές τις διάφορες εσωτερικές καταστάσεις. Το ιδανικό πείραμα θα ήταν να μετρηθεί η ένταση ή ροή των σκεδαζόμενων προϊόντων συναρτήσει της γωνίας σκεδάσεως και ταχύτητας στο σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου, για καλά καθορισμένη ενέργεια συγκρούσεως των αντιδρώντων και εσωτερική κατάσταση του BC. Απόπειρες να επιτευχθεί αυτός ο στόχος συνήθως χρησιμοποιούν την τεχνική των διασταυρούμενων μοριακών δεσμών, σε συνδυασμό με τον γενικής χρήσεως ανιχνευτή, τον φασματογράφο μάζας τετραπόλου (χρόνου πτήσεως) με ιοντιστή ηλεκτρονίων. Μια νέα γενεά φασματοσκοπικών τεχνικών βασισμένων σε laser χρησιμοποιείται μερικές φορές στο περιβάλλον των διασταυρούμενων μοριακών δεσμών. Παρόλο που αυτές εφαρμόζονται λίγο λιγότερο από την φασματομετρία μάζας, έχουν το πλεονέκτημα ότι παρέχουν πιο αναλυτικές πληροφορίες για την εσωτερική ενέργεια των προϊόντων από τις συμβατικές μεθόδους.

Μια λεπτομερής περιγραφή του πειράματος της μοριακής δέσμης υπάρχει στο βιβλίο του Bernstein *Chemical dynamics via molecular beam and laser techniques*.



Σχ. 3.11 Διάγραμμα Newton που δείχνει τον μετασχηματισμό από το εργαστήριο στο κέντρο μάζας.

Ο φασματογράφος μάζας χρόνου πτήσεως είναι μια παραλλαγή της συμβατικής φασματομετρίας μάζας που επιτρέπει να αναλυθεί πλήθος ιόντων που φτάνουν στον ανιχνευτή συναρτήσει χρόνου. Γνωρίζοντας την απόσταση από το κέντρο της σκεδάσεως μπορούμε να υπολογίσουμε τις ταχύτητες των προϊόντων από τους μετρημένους χρόνους αφίξεως. Ο χρονισμός του πειράματος ελέγχεται συνήθως από τεμαχισμό της δέσμης των αντιδρώντων: η καταγραφή συναρτήσει χρόνου επιτρέπει τον προσδιορισμό των κατανομών μάζας και ταχύτητας των προϊόντων συναρτήσει της γωνίας σκεδάσεως.

Το πείραμα των διασταυρούμενων μοριακών δεσμών. Η παραγωγή μοριακών δεσμών επιτυγχάνεται εν γένει με δύο τρόπους, ανάλογα με τα αντιδρώντα που χρησιμοποιούνται. Πολλές από τις πρώτες εφαρμογές της στρατηγικής των μοριακών δεσμών ήταν για αντιδράσεις με άτομα των μετάλλων των αλκαλίων. Σε αυτά τα πειράματα μια διάχυτη δέσμη τέτοιων ατόμων παράγεται με θέρμανση του μετάλλου μέσα σε ένα φούρνο και επιτρέποντας την διαφυγή των ατόμων της αέριας φάσεως μέσα από μια μικρή οπή προς τον θάλαμο κενού για σκέδαση. Η μοριακή δέσμη τότε χαρακτηρίζεται από αρκετά ευρεία κατανομή ταχυτήτων, η οποία αντιστοιχεί στην θερμοκρασία του φούρνου.

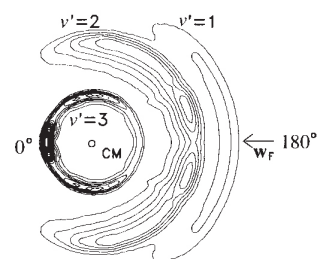
Μοριακές δέσμες από σταθερά αντιδρώντα μόρια γενικά παράγονται με μια εναλλακτική μέθοδο. Σε αυτήν γίνεται αδιαβατική εκτόνωση του σχετικού αερίου σε πολύ υψηλή πίεση, το οποίο είναι συχνά αναμιγμένο με ένα αδρανές φέρον αέριο όπως He, μέσα από ένα ακροφύσιο. Ανάλογα με την διάμετρο του ακροφυσίου και την πίεση, μπορεί να παραχθεί κατευθυνόμενη μοριακή ροή, η οποία χαρακτηρίζεται από πολύ μεγάλες μοριακές ταχύτητες στην διεύθυνση της δέσμης και πολύ χαμηλές σε κάθετη διεύθυνση. Μπορούν να παραχθούν και παλμικές μοριακές δέσμες ανοίγοντας το ακροφύσιο για βραχεία διαστήματα χρησιμοποιώντας, για παράδειγμα, μια πιεζοηλεκτρική διάταξη. Παρόλο που τέτοιες διαδικασίες μειώνουν τον αξιοποιήσιμο χρόνο του πειράματος (το κλάσμα του χρόνου κατά τη διάρκεια του οποίου μπορούν να συλλεγούν χρήσιμα δεδομένα), η χρήση παλμικών μοριακών δεσμών μειώνει την συνολική ροή αερίων μέσα από την συσκευή, επιτρέποντας την χρήση σχετικά μικρών αντλιών κενού. Επιπλέον επιτρέπει να γίνουν τα πειράματα με πολύ υψηλές πιέσεις πίσω από το ακροφύσιο, που παράγει κρύες και μεγάλης εντάσεως μοριακές δέσμες. Οι παλμικές μοριακές δέσμες ταιριάζουν ιδανικά σε εφαρμογές στις οποίες η τεχνική ανιχνεύσεως είναι επίσης παλμική, όπως συμβαίνει συχνά στις μεθόδους που βασίζονται σε laser. Παλμικές και συνεχούς λειτουργίας μέθοδοι χωρίς διάχυση έχουν το πρόσθετο πλεονέκτημα ότι οι περιστροφικοί (και σε μικρότερο βαθμό οι δονητικοί) βαθμοί ελευθερίας των αντιδρώντων μορίων ψύχονται με χαλάρωση λόγω συγκρούσεων στην περιοχή αμέσως μετά το ακροφύσιο: επιτυγχάνονται με ευκολία περιστροφικές θερμοκρασίες λίγων Kelvin. Πρόσφατες εξελίξεις εστιάζονται κυρίως στην επέκταση της τεχνικής για την παραγωγή δεσμών με άτομα ή ρίζες, για παράδειγμα με χημική αντίδραση ή ηλεκτρική εκκένωση ακριβώς πριν την μοριακή εκτόνωση.

Οι μοριακές δέσμες, που παράγονται με τις παραπάνω μεθόδους, συνήθως διαμορφώνονται με τη βοήθεια ενός αποχωριστή πριν την είσοδο στον χώρο της αντιδράσεως στον θάλαμο σκεδάσεως. Ο θάλαμος διατηρείται σε πολύ χαμηλές πιέσεις για να αποφεύγονται οι δευτερεύουσες συγκρούσεις, οι οποίες θα οδηγούσαν σε μεταφορά ενέργειας και ορμής και θα παραμόρφωναν τις γωνιακές κατανομές και τις πληροφορίες για την κατάσταση των προϊόντων. Οι ταχύτητες των δεσμών και κατά συνέπεια η ενέργεια συγκρούσεως μπορεί να ρυθμισθεί χρησιμοποιώντας διαφορετικές πιέσεις και φέροντα αέρια, ή επιτρέποντας στις δέσμες των αντιδρώντων να διασταυρωθούν σε διαφορετικές γωνίες. Τα προϊόντα της αντιδράσεως ανιχνεύονται σε κάποια καλά καθορισμένη απόσταση από τον χώρο αλληλεπιδράσεως και σε μεταβλητή γωνία σκεδάσεως ως προς το εργαστήριο χρησιμοποιώντας φασματομετρία μάζας χρόνου πτήσεως με ιοντισμό ηλεκτρονίων.

Τα πρωτογενή δεδομένα από αυτά τα πειράματα περιλαμβάνουν την ένταση των προϊόντων της αντιδράσεως (ανάλογη της πυκνότητας κατά αριθμό των προϊόντων) συναρτήσει της ταχύτητας και της γωνίας (ως προς το εργαστήριο), που συνήθως ορίζονται ως προς την διεύθυνση της μοριακής δέσμης ενός αντιδρώντος. Για τον προσδιορισμό της διαφορικής ενεργού διατομής και της σχετικής ταχύτητας των προϊόντων, η ένταση του σήματος πρέπει να μετατραπεί σε ροή (βλ. Εξ. 3.1) πολλαπλασιάζοντας με την ταχύτητα των προϊόντων, και μετά να μετατραπεί από το σύστημα αναφοράς τους εργαστηρίου στο σύστημα αναφοράς του κέντρου μάζας. Το *διάγραμμα Newton* του Σχ. 3.11 δείχνει τα κύρια χαρακτηριστικά αυτού του μετασχηματισμού, όπου 'v' δηλώνει την ταχύτητα στο σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου και 'w' στο σύστημα αναφοράς του κέντρου μάζας. Οι πληροφορίες που προκύπτουν συνήθως σχεδιάζονται με την μορφή διαγραμμάτων ισοδιάστατων καμπυλών με την ροή των προϊόντων και την γωνία, όπου το κέντρο μάζας αντιστοιχεί σε ένα σημείο στο κέντρο του διαγράμματος και οι ισοδιάστατες παριστάνουν τους γεωμετρικούς τόπους των σημείων με ίση ροή προϊόντων συναρτήσει της γωνίας σκεδάσεως και της ταχύτητας των προϊόντων στο σύστημα αναφοράς του κέντρου μάζας του μορίου. Ένα τέτοιο διάγραμμα φαίνεται στο Σχ. 3.12.¹⁷

Τεχνικές με laser. Παρόλο που τα πειράματα με διασταυρούμενες μοριακές δέσμες παρέχουν καλά καθορισμένες κινητικές ενέργειες αντιδρώντων και καλή γωνιακή ανάλυση, ένα μειονέκτημα του φασματογραφικού ανιχνευτή μάζας με ιοντισμό ηλεκτρονίων είναι η σχετικά χαμηλή ανάλυση της κινητικής ενέργειας των προϊόντων. Αυτή η χαμηλή ανάλυση σημαίνει ότι, εκτός από εξαιρετικά πρόσφορες περιπτώσεις, δεν είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί αυτή η τεχνική για να προσδιορισθούν διαφορικές ενεργές διατομές για συγκεκριμένες κβαντικές καταστάσεις των προϊόντων.

Οι φασματοσκοπικές τεχνικές για την παρατήρηση των προϊόντων της αντιδράσεως έχουν εφαρμοσθεί παραδοσιακά για να προσδιορισθούν οι κατανομές πληθυσμών σε εσωτερικές καταστάσεις των προϊόντων (βλ. Παρ. 4.1). Τέτοιες τεχνικές, οι οποίες γενικά χρησιμοποιούν ακτινοβολία laser υψηλής μονοχρωματικότητας, εγγενώς παρέχουν καλύτερη ανάλυση καταστάσεων των προϊόντων, αλλά σπανίως χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με διασταυρούμενες δέσμες, διότι η πυκνότητα των παραγόμενων μορίων σε συγκεκριμένη κβαντική κατάσταση είναι συνήθως πολύ μικρή για να επιτρέψει αξιόπιστη ανίχνευση. Μια πρωτοπόρα μελέτη, η οποία συνεδύασε διασταυρούμενες δέσμες με ανίχνευση βασισμένη σε laser, χρησιμοποίησε της τεχνική φθορισμού επαγόμενου από laser για την παρατήρηση προϊόντων OH της αντιδράσεως $H + NO_2$.¹⁴ Η μελέτη χρη-



Σχ. 3.12 Διάγραμμα με ισοδιάστατες γραμμές ροής προϊόντος HF από την αντίδραση $F + H_2$.

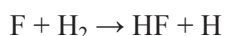
σιμοποίησε το φαινόμενο Doppler για να εξαγάγει τις κατανομές ταχύτητας και γωνίας σε επιλεγμένες περιστροφικές και δονητικές καταστάσεις του OH. Συνεχιζόμενες βελτιώσεις στην ευαισθησία ανιχνεύσεως αρχίζουν να οδηγούν σε εξάπλωση της χρήσεως τεχνικών σαν αυτή για να μετρηθούν ταυτόχρονα κατανομές εσωτερικών καταστάσεων προϊόντων και διαφορικές ενεργές διατομές για συγκεκριμένες καταστάσεις.¹⁵

Μια πιο πρόσφατη εναλλακτική τεχνική,¹⁶ η οποία δεν χρησιμοποιεί διασταυρούμενες μοριακές δέσμες, χρησιμοποιεί παλμική φωτόλυση με laser κατάλληλου πρόδρομου μορίου για να παραγάγει «δέσμες» ταχέων ατόμων ή ριζών σε χαμηλές πιέσεις (βλ. Παρ. 4.1). Παλμική παρατήρηση των προϊόντων της αντιδράσεως ύστερα από μια σύντομη καθυστέρηση μεταξύ διεγέρσεως και ανιχνεύσεως χρησιμοποιεί το φαινόμενο Doppler για να προσδιορίσει την κατανομή ταχυτήτων των προϊόντων της αντιδράσεως, από την οποία μπορεί να προκύψει η διαφορική ενεργός διατομή στο σύστημα αναφοράς του κέντρου μάζας. Η τεχνική ταιριάζει καλά σε αντιδράσεις με τρία άτομα και για να ληφθούν οι υψηλότερες ενεργειακές και γωνιακές πληροφορίες απαιτείται η χρήση μεταφορικά ψυχρών πρόδρομων και αντιδρώντων μορίων. Η μεταφορική ψύξη επιτυγχάνεται με την τεχνική ψύξεως με πίδακα (βλ. Παρ. 2.3), με ταυτόχρονη εκτόνωση των πρόδρομων μορίων και των μορίων στόχων σε μια παλμική μοριακή δέσμη. Οι πυκνότητες κατά αριθμό των αντιδρώντων μορίων που παράγονται με αυτή τη μέθοδο είναι ακόμη τάξεις μεγέθους ψηλότερες απ' ό,τι στην πειραματική διαμόρφωση των διασταυρούμενων μοριακών δεσμών.

3.3 Περιπτώσεις

Απλές αντιδράσεις

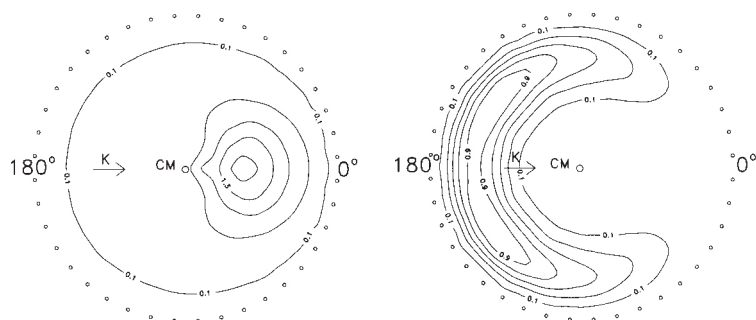
Ο χάρτης ισοδιάστατων ταχυτήτων–γωνιών για την αντίδραση



φαίνεται στο Σχ. 3.12.¹⁷ Η πλειονότητα των προϊόντων HF εντοπίζονται στο πίσω ημισφαίριο, με μέγιστο στην γωνία σκεδάσεως των 180° σε σχέση με την διεύθυνση των αντιδρώντων ατόμων F. Σε συνδυασμό με την χαμηλή ενεργό διατομή αντιδράσεως, τα δεδομένα δηλώνουν την προτιμώμενη αντίδραση σε χαμηλούς συντελεστές κρούσεως. Η μεγάλη ενεργειακή απόσταση περιστροφικών και δονητικών σταθμών στο HF διευκολύνουν την ανάλυση των διαφορετικών δονητικών σταθμών του προϊόντος (που συμβολίζονται με v' στο Σχ. 3.12) στα διαγράμματα ισοδιάστατων ταχυτήτων–γωνιών. Επομένως, διαγράμματα σαν κι αυτά περιέχουν πληροφορίες για την κατανομή των μορίων HF σε διαφορετικές δονητικές καταστάσεις του προϊόντος (βλ. Παρ. 4.3). Είναι αξιοσημείωτο ότι προϊόντα HF τα οποία γεννιούνται στις υψηλότερες δονητικές στάθμες (που αντιστοιχούν στον εσώτερο κύκλο του Σχ. 3.12) σκεδάζονται επιλεκτικά στο εμπρόσθιο ημισφαίριο. Υπολογισμοί κλασικών τροχιών¹⁹ πάνω σε ακριβή επιφάνεια δυναμικής ενέργειας⁴, οι οποίοι ερμηνεύουν πολλά από τα χαρακτηριστικά που φαίνονται στο πείραμα, αποκαλύπτουν ότι προϊόντα με υψηλή δονητική διέγερση προέρχονται από σχετικά υψηλούς συντελεστές κρούσεως. Όμως μια αποτυχία των κλασικών υπολογισμών είναι ότι η διαφορική ενεργός διατομή για το HF($v' = 3$) δεν δείχνει αρκετή ένταση στην εμπρόσθια κατεύθυνση συγκρινόμενη με το πείραμα. Κβαντομηχανικοί υπολογισμοί²⁰ πάνω στην ίδια επιφάνεια δείχνουν καλύτερη συμφωνία με το πείραμα. Δείχνουν αυξημένη σκεδάση στο

Αυτή η αντίδραση, μαζί με την $\text{D}_2 + \text{I}_2$ που περιγράφεται παρακάτω, αποτελούν παραδείγματα αντιδράσεων με κινηματικούς περιορισμούς (βλ. Παρ. 4.3).

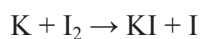
Πιο πρόσφατα πειράματα¹⁸ έχουν προσδιορίσει διαφορικές ενεργές διατομές με περιστροφική ανάλυση προϊόντων.



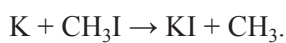
Σχ. 3.13 Διάγραμμα με ισοδιάστατες γραμμές ροής του προϊόντος KI από τις αντιδράσεις $K + I_2$ (αριστερά) και $K + CH_3I$ (δεξιά).

εμπρόσθιο ημισφαίριο, η οποία οφείλεται στο φαινόμενο σήραγγος. Κλασικά, η αντίδραση σε πολύ μεγάλους συντελεστές κρούσεως περιορίζεται σε ορισμένη ενέργεια συγκρούσεως από το ύψος του φυγοκεντρικού φράγματος στο ενεργό δυναμικό. Κβαντομηχανικά, η αντίδραση μπορεί να συμβεί σε μεγαλύτερες στροφορμές, διότι τα αντιδρώντα μπορούν να περάσουν το φυγοκεντρικό δυναμικό με φαινόμενο σήραγγος. Αυτές οι συγκρούσεις αντιδράσεως με μέγιστο L σκεδάζονται κυρίως στην εμπρόσθια κατεύθυνση.

Περαιτέρω παραδείγματα διαφορικών ενεργών διατομών αντιδράσεως προσφέρονται από τις δύο αντιδράσεις^{21,22}

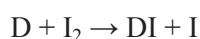


και

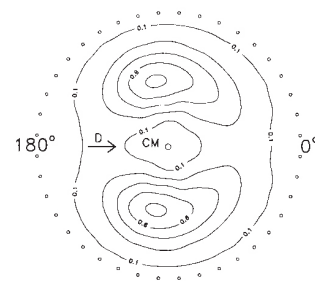


Και οι δύο αντιδράσεις χωρούν μέσω του *μηχανισμού καμακιού*, αλλά εμφανίζουν αντιθετικά χαρακτηριστικά συνδεόμενα με την προτιμώμενη αντίδραση σε μεγάλους και μικρούς συντελεστές κρούσεως. Αυτό συμβαίνει διότι η μεταφορά φορτίου μέσω της οποίας γίνονται οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται σε πολύ διαφορετικές αποστάσεις αντιδρώντων στις δύο περιπτώσεις. Για την αντίδραση $K + I_2$ η μεταφορά φορτίου συμβαίνει σε μεγάλα R και η πιθανότητα αντιδράσεως, $P(b)$, είναι κοντά στην μονάδα για πολύ μεγάλο διάστημα τιμών συντελεστή κρούσεως. Έτσι η ολική και η διαφορική ενεργός διατομή αντιδράσεως κυριαρχούνται από τις πιο πιθανές με υψηλό συντελεστή κρούσεως, που οδηγούν σε εμπρόσθια σκέδαση (βλ. Σχ. 3.13). Αντιθέτως, τα αντιδρώντα στην αντίδραση $K + CH_3I$ πρέπει να είναι πολύ κοντά για να πραγματοποιηθεί η μεταφορά φορτίου. Κατά συνέπεια, η συνάρτηση αδιαφάνειας κορυφώνεται σε μικρούς συντελεστές κρούσεως, όπως είναι εμφανές από την χαμηλή ενεργό διατομή και την έντονη οπίσθια κορύφωση της διαφορική ενεργού διατομής, που φαίνεται στο Σχ. 3.13.

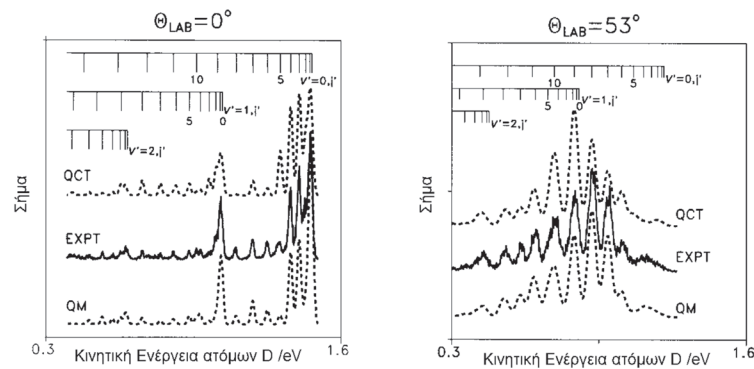
Η γωνιακή κατανομή των σκεδαζόμενων προϊόντων στην αντίδραση²³



παρέχει ένα άλλο διακριτό παράδειγμα (βλ. Σχ. 3.14). Τα προϊόντα DI εντοπίζονται κατά προτίμηση σε πλάγιες διευθύνσεις, κάθετα στο διάνυσμα της σχετικής ταχύτητας των αντιδρώντων. Μια ερμηνεία είναι ότι αυτό αντικατοπτρίζει μια προτιμώμενη πλάγια προσβολή του ατόμου D στον δεσμό του I_2 . Επειδή το άτομο D είναι πολύ ελαφρότερο από το ιώδιο, η διεύθυνση ανακρούσεως του προϊόντος DI καθορίζεται από την γωνία προσβολής και μεταβάλλεται λίγο από την ορμή την οποία έχει το εισερχόμενο άτομο D.

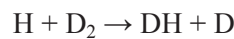


Σχ. 3.14 Διάγραμμα με ισοδιάστατες γραμμές ροής προϊόντος DI από την αντίδραση $D + I_2$.



Σχ. 3.15 Φάσματα χρόνου πτήσεως του ατόμου D για την αντίδραση $H + D_2$ στις σημειωμένες γωνίες σκεδάσεως (ως προς το σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου). Αυτές οι γωνίες αντιστοιχούν περίπου σε οπίσθια (αριστερά) και πλάγια (δεξιά) σκέδαση του HD. Οι επισημασμένες κορυφές συνδέονται με την παραγωγή προϊόντος HD σε διαφορετικές δονητικές – περιστροφικές καταστάσεις.

Ως τελευταίο παράδειγμα εξετάζουμε μια ισότροπη παραλλαγή της απλούστερης όλων των χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνει ουδέτερα σωματίδια, δηλ.



Τα δεδομένα, που φαίνονται στο Σχ. 3.15, προέκυψαν χρησιμοποιώντας μια φασμοσκοπική μέθοδο τελευταίας τεχνολογίας για τον ιοντισμό των παραγόμενων ατόμων D, που επέτρεψε να ληφθεί ανάλυση του χρόνου πτήσεως του προϊόντος D καλύτερη απ' ό,τι με συμβατική φασματομετρία μάζας με ιοντισμό ηλεκτρονίων.²⁴ Το παραγόμενο D έχει τόσο υψηλή ανάλυση ταχύτητας ώστε να μπορούν να διακρίνονται οι διαφορικές ενεργές διατομές των επιμέρους δονητικών-περιστροφικών καταστάσεων του συμπαραγόμενου DH. Η αντίδραση κυριαρχείται από συγκρούσεις χαμηλών συντεστών κρούσεως, σχεδόν συγγραμμικές, για τις οποίες το φράγμα της αντιδράσεως είναι ελάχιστο και η γενική παρατήρηση της οπισθοσκέδασης είναι σε ποιοτική συμφωνία με τις προσδοκίες που βασίζονται στο απλό πρότυπο της αδιαφάνειας. Συγγραμμικές συγκρούσεις σε χαμηλούς συντελεστές κρούσεως δεν μπορούν να δώσουν ένα μηχανισμό για την δημιουργία της περιστροφής του προϊόντος HD και είναι σημαντικό ότι πειραματικά παρατηρείται λίγη περιστροφή προϊόντος. Επιπροσθέτως, τα προϊόντα HD που εμφανίζουν στενή κορυφή οπισθοσκέδασης αντιστοιχούν σε εκείνα που παράγονται σε χαμηλές περιστροφικές καταστάσεις. Υψηλές περιστροφικές καταστάσεις του HD προέρχονται από συγκρούσεις αντιδράσεως σε υψηλότερους συντελεστές κρούσεως και η σκέδαση αυτών των προϊόντων είναι λιγότερο εστιασμένη στην οπίσθια κατεύθυνση. Οι διαφορικές ενεργές διατομές και οι πληθυσμοί των κβαντικών καταστάσεων του προϊόντος έχουν υπολογισθεί κβαντομηχανικά και κλασικά. Και οι δύο υπολογισμοί, ιδιαίτερος ο πρώτος, είναι σε καλή συμφωνία με το πείραμα.²⁴

Η περιστροφική περίοδος ενός συμπλόκου ($=2\pi/\omega$) μπορεί να υπολογισθεί κλασικά από την εξίσωση $J = I\omega$, όπου J είναι το μέτρο της ολικής περιστροφικής στροφορμής του συμπλόκου, I είναι η ροπή αδράνειας (περί τον άξονα περιστροφής που μας ενδιαφέρει) και ω η γωνιακή ταχύτητα, σε rad s^{-1} . Το μέτρο της στροφορμής μπορεί να εκτιμηθεί κβαντομηχανικά χρησιμοποιώντας την εξίσωση $J = \hbar\sqrt{J(J+1)}$, όπου J είναι ο κβαντικός αριθμός της ολικής στροφορμής του συμπλόκου.

Αντιδράσεις μέσω μακρόβιων ενδιάμεσων

Οι αντιδράσεις που χωρούν με την μεσολάβηση μακρόβιων συμπλόκων, το πρότυπο αδιαφάνειας δεν μπορεί να καθοδηγήσει την ερμηνεία της διαφορικής ενεργού διατομής. Αν ο χρόνος ζωής του ενδιάμεσου συμπλόκου είναι μεγάλος σε σχέση με την περίοδο περιστροφής του συμπλόκου, τότε η προσεγγιστική συσχέτιση μεταξύ συντελεστή κρούσεως και γωνίας σκεδάσεως για απλές αντιδρά-

σεις δεν ισχύει. Τέτοιες αντιδράσεις εμφανίζουν διαφορικές ενεργές διατομές που είναι συμμετρικές ως προς την πλάγια σκέδαση σε γωνία 90°. Το ακριβές σχήμα της διαφορικής ενεργού διατομής εξαρτάται από την δομή του συμπλόκου (π.χ. αν είναι επιμήκης ή πεπλατυσμένος στρόβος) και από τους περιορισμούς στην διατήρηση της στροφορμής (βλ. Παρ. 4.3).

Φανταστείτε ότι ένα σύμπλοκο σχηματίζεται από συνδυασμό των A και B με τροχιακή στροφορμή L (σε αυτό το απλό παράδειγμα υποθέτουμε ότι η περιστροφική στροφορμή των αντιδρώντων είναι μηδέν και ότι η τροχιακή στροφορμή διατηρείται). Τα αντιδρώντα μπορούν να πλησιάσουν σε οποιαδήποτε αζιμουθιακή γωνία φ (βλ. Σχ. 3.5), έτσι ώστε το L, που πρέπει να είναι κάθετο στο v_r, μπορεί να κατευθύνεται οπουδήποτε στον κύκλο, όπως φαίνεται στο Σχ. 3.16. Για ορισμένη διεύθυνση του L, η σύγκρουση περιορίζεται σε ένα επίπεδο και έτσι, αν το σύμπλοκο επιζεί για πολλές περιστροφικές περιόδους, η πιθανότητα σκεδάσεως σε γωνίες θ και θ + dθ πρέπει να είναι ομοιόμορφη. Λαμβάνοντας μέσο όρο όλων των συγκρούσεων, με διαφορετικούς προσανατολισμούς του L, προκύπτει πιθανότητα σκεδάσεως στο διάστημα θ → θ + dθ και φ → φ + dφ που είναι ανεξάρτητο των πολικών γωνιών. Έτσι μπορούμε να γράψουμε

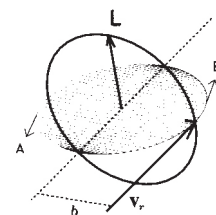
$$P(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \equiv \frac{1}{d\sigma} \frac{d\sigma}{d\omega} \sin \theta d\theta d\varphi = N d\theta d\varphi,$$

όπου N είναι η σταθερά κανονικοποίησης. Ανακατατάσσοντας την έκφραση και υπολογίζοντας την σταθερά κανονικοποίησης προκύπτει

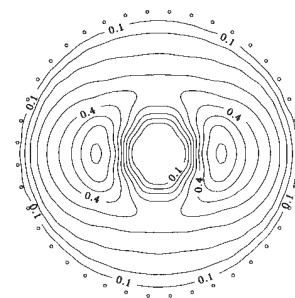
$$\frac{1}{d\sigma} \frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{1}{2\pi^2 \sin \theta}.$$

Η διαφορική ενεργός διατομή προβλέπεται ότι θα κορυφώνεται συμμετρικά στην εμπρόσθια και οπίσθια κατεύθυνση. Ένα παράδειγμα αντιδράσεως που έχει διαφορική ενεργό διατομή με σχεδόν συμμετρικές κορυφές εμπρός και πίσω, O + Br₂, φαίνεται στο Σχ. 3.17.²⁵

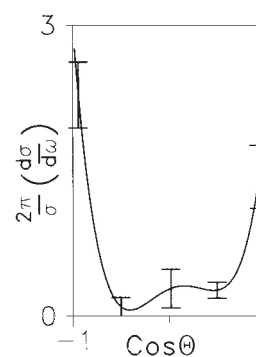
Πιο συχνά, ο χρόνος ζωής ενός δραστικού ενδιάμεσου δεν είναι μακρός σε σχέση με την περίοδο περιστροφής του (και το L δεν διατηρείται) και σε τέτοιες περιπτώσεις παρατηρείται κάποια ασυμμετρία στην διαφορική ενεργό διατομή. Ένα παράδειγμα είναι η αντίδραση προσθήκης O(¹D) + H₂, η οποία εμφανίζει μια ελαφρά προτίμηση για οπισθοσκέδαση στην διαφορική ενεργό διατομή ως μέσο όρο καταστάσεων σε χαμηλές ενέργειες συγκρούσεως. Η διαφορική ενεργός διατομή με ανάλυση καταστάσεων του προϊόντος για το OH(v' = 0, j' = 14) δείχνει πιο έντονη την οπισθοσκέδαση²⁶ (βλ. Σχ. 3.18) και οι υπολογισμοί QCT δηλώνουν ότι αυτή η συμπεριφορά ανακύπτει εξαιτίας ενός μικρού υποσυνόλου ενδιάμεσων συμπλόκων (ειδικότερα, αυτά τα σύμπλοκα H₂O τα οποία χαλαρώνουν προς προϊόν OH(v' = 0) σε χαμηλές περιστροφικές καταστάσεις) που χαλαρώνει σε κλίμακα χρόνων βραχύτερη από την περίοδο περιστροφής. Σε υψηλότερες ενέργειες συγκρούσεως επικρατεί η οπισθοσκέδαση.²⁷ Αυτή η συμπεριφορά έχει αποδοθεί (σε αντιδιαστολή προς τον παραπάνω μηχανισμό) σε ανταγωνιστική αντίδραση πάνω σε ηλεκτρονικά διεγερμένη επιφάνεια δυναμικής ενέργειας, η οποία δεν συσχετίζεται με την θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση του μορίου του νερού.^{5,27} Η αντίδραση στην ανώτερη επιφάνεια θεωρείται ότι συμβαίνει μέσω ενός άμεσου μηχανισμού αποσπάσεως, αντί για μηχανισμό προσθήκης, και παράγει προϊόντα με οπισθοσκέδαση.



Σχ. 3.16 Η προέλευση της εμπρόσθιας-οπίσθιας συμμετρίας στην διαφορική ενεργό διατομή για ένα μακρόβιο διατομικό σύμπλοκο.



Σχ. 3.17 Διάγραμμα με ισοδιάστατες γραμμές ροής προϊόντος BrO από την αντίδραση O + Br₂.



Σχ. 3.18 Διαφορική ενεργός διατομή για την αντίδραση O(¹D) + H₂. Τα μετρούμενα προϊόντα OH βρίσκονταν σε v' = 0, j' = 14.

3.4 Στερεοχημεία

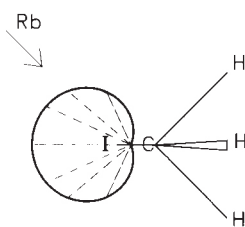
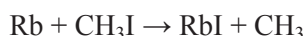
Η στερεοχημεία ή στερεοδυναμική ασχολείται επίσης με την πόλωση της στροφορμής των προϊόντων της αντίδρασης, δηλ. με την γωνιακή κατανομή της στροφορμής των προϊόντων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί πολωμένο φως για να πολώσει την στροφορμή των αντιδρώντων και για να καταγράψει την πόλωση της στροφορμής των προϊόντων.^{16, 28}

Το ανομοιογενές πεδίο χρησιμοποιείται για να εστιάσει μόρια σε καταστάσεις με συγκεκριμένα J , K και M_J μέσα από σχισμές που τοποθετούνται στην πορεία της μοριακής δέσμης. Η μέθοδος εφαρμόζεται ευκολότερα σε αντιδρώντα που είναι επιμήκεις συμμετρικοί στρόβοι.

Έχουμε δει ότι οι διαφορετικές ενεργές διατομές σε απλές αντιδράσεις προσφέρουν πληροφορίες για την κατανομή των συντελεστών κρούσεως και των γωνιών προσβολής που οδηγούν σε αντίδραση. Η στερεοχημεία είναι το πεδίο της δυναμικής αντιδράσεων που ασχολείται με την εξάρτηση της χημικής δραστηριότητας από τον προσανατολισμό των αντιδρώντων. Για να πάρουμε άμεσες στερεοχημικές πληροφορίες είναι απαραίτητο να προσανατολίσουμε εκ των προτέρων τα αντιδρώντα και έτσι να επηρεάσουμε το αν οι συγκρούσεις πραγματοποιούνται κατά προτίμηση στην συγγραμμική ή στην πλευρική διαμόρφωση.

Έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τρόποι για τον προσανατολισμό εκ των προτέρων των μορίων. Η απλούστερη μέθοδος, η οποία είναι κατάλληλη για αντιδρώντα μόρια που έχουν διπολική ροπή, χρησιμοποιεί ένα ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο για να τα προσανατολίσει. Παρόλο που η τεχνική μπορεί να εφαρμοσθεί σε μεγάλη ποικιλία μοριακών συστημάτων, το κύριο μειονέκτημά της είναι ο τελικός προσανατολισμός που επιτυγχάνεται εξαρτάται από την αρχική στροφορμή του μορίου, στην εκτός πεδίου περιοχή της εκτονώσεως της μοριακής δέσμης. Αν και μπορούν να παραχθούν εξαιρετικά προσανατολισμένα μόρια αν αρχικά είναι κατειλημμένες μόνο στάθμες χαμηλής στροφορμής του μορίου (όπως συμβαίνει στις πιο κρύες περιπτώσεις των μοριακών δεσμών), οι καταστάσεις υψηλότερης στροφορμής είναι δυσκολότερο να προσανατολισθούν, καθώς εκτελούν κίνηση εκκρεμούς μεγάλου πλάτους μέσα στο ηλεκτρικό πεδίο. Ένας τρόπος για την αντιμετώπιση του προβλήματος είναι η προεπιλογή των καταστάσεων στροφορμής των αντιδρώντων πριν εισέλθουν στην περιοχή του ομογενούς ηλεκτρικού πεδίου. Αυτό επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ένα ανομοιογενές δεκαεξαπολικό ηλεκτροστατικό πεδίο, για παράδειγμα.

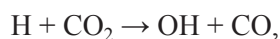
Η μοριακή δέσμη των προσανατολισμένων αντιδρώντων μορίων διασταυρώνεται με την δέσμη του άλλου αντιδραστήριου υπό καλά καθορισμένη γωνία ως προς το ομογενές ηλεκτρικό πεδίο. Στο παράδειγμα του Σχ. 3.19 τα προϊόντα (RbI) της αντίδρασης



Σχ. 3.19 Η πιθανότητα αντίδρασης για την αντίδραση $\text{Rb} + \text{CH}_3\text{I}$ συναρτίζεται της γωνίας συγκρούσεως μεταξύ του εισερχόμενου ατόμου Rb και του άξονα του δεσμού C-I.

ανιχνεύθηκαν με φασματογράφο μάζας στην οπίσθια διεύθυνση σκεδάσεως. Το σχήμα παριστάνει την πιθανότητα αντίδρασης (για την παραγωγή RbI σε οπισθοσκεδάση) συναρτίζεται της γωνίας προσανατολισμού μεταξύ του διανύσματος της σχετικής ταχύτητας των αντιδρώντων και του δεσμού C-I (ο οποίος συμπίπτει με την διεύθυνση της διπολικής ροπής). Η πιθανότητα αντίδρασης μεγιστοποιείται όταν τα εισερχόμενα άτομα Rb προσεγγίζουν κατά μέτωπο με το άκρο του ιωδίου του μεθυλοϊωδιδίου και σβήνει στο μηδέν όταν το Rb προσβάλλει την ουρά (δηλ. προς την ομάδα CH_3 του αντιδρώντος).²⁹ Έτσι, υπάρχει ένα κώνος αποδοχής γύρω από το άκρο του ιωδίου του μορίου κατά μήκος του οποίου πρέπει να προσεγγίσει το άτομο του Rb αν είναι να αντιδράσει. Τα δεδομένα παρέχουν άμεση πειραματική απόδειξη της στερεοχημικής παρεμποδίσεως, την οποία συχνά επικαλούνται σε πεδία όπως η συνθετική οργανική χημεία.

Μια εναλλακτική τεχνική έχει εφαρμοσθεί για την μελέτη της αντίδρασης



η οποία θεωρείται ότι χωρεί μέσω του ενδιάμεσου HOCO .³⁰ Η αντίδραση ξεκινά με φωτόλυση με laser του συμπλόκου van der Waals $\text{HX}-\text{CO}_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ και I) (βλ. Κεφ. 2).³¹ το χρωμοφόρο HBr απορροφά την ακτινοβολία παράγοντας

μεταφορικά διεγερμένα άτομα H, των οποίων η διεύθυνση κινήσεως καθορίζεται από την γεωμετρία του συμπλόκου στην θεμελιώδη δονητική στάθμη. Πειράματα αυτού του τύπου παρέχουν κάποιο έλεγχο επί του συντελεστή κρούσεως και επί της γωνίας προσανατολισμού των αντιδρώντων και έχουν χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό δεδομένων για την διάθεση της ενέργειας, τα οποία μπορούν να συγκριθούν με αυτά που λαμβάνονται από αντιδράσεις θερμών ατόμων στην αέρια φάση (βλ. Κεφ. 4), και για να προκύψουν εκτιμήσεις για την διάρκεια ζωής του ενδιάμεσου συμπλόκου HOCO.

4 ΕΝΕΡΓΟΣ ΔΙΑΤΟΜΗ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΣ

4.1 Πειραματικές επισημάνσεις

Πειράματα μοριακών δεσμών

Πειράματα με μοριακές δέσμες παρέχουν υψηλή διακριτική ικανότητα για την αρχική ενέργεια συγκρούσεως. Εξαιτίας αυτού χρησιμοποιούνται συχνά για να μετρήσουν την εξάρτηση της διατομής της αντιδράσεως από την μεταφορική ενέργεια (*συνάρτηση διεγέρσεως*). Η συνάρτηση διεγέρσεως μπορεί (κατ' αρχήν) να προκύψει από ολοκλήρωση της διαφορικής ενεργού διατομής εφ' όλων των γωνιών σκεδάσεως, αλλά υπάρχουν πιο άμεσες μέθοδοι. Για αντιδράσεις όπου παράγονται ιόντα, η $\sigma_r(\epsilon_r)$ μπορεί να προκύψει εκτρέποντας όλα τα ιοντικά προϊόντα (ανεξαρτήτως γωνίας σκεδάσεως) προς τον σωλήνα πτήσεως ενός φασματογράφου μάζας χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρικό πεδίο. Επομένως το πείραμα είναι άμεσα ευαίσθητο στην ολοκληρωμένη και όχι την διαφορική ενεργό διατομή. Εναλλακτικά, για αντιδράσεις με μεγάλη ενεργό διατομή, όπως πολλές αντιδράσεις καμακιού, η συνάρτηση διεγέρσεως μπορεί να προκύψει από μέτρηση της μείωσης της ροής της δέσμης του αντιδρώντος (δηλ. στην εμπρόσθια κατεύθυνση σκεδάσεως). Αυτή η απλή μέθοδος είναι έγκυρη μόνο αν η πλειονότητα των συγκρούσεων, οι οποίες οδηγούν σε παρέκλιση της ταχύτητας του αντιδρώντος, οδηγούν επίσης σε αντίδραση αντί απλώς ελαστικές ή μη διεργασίες.

Πληροφορίες για την διάθεση της εσωτερικής ενέργειας μπορούν επίσης να ληφθούν από συμβατικά πειράματα διασταυρούμενων μοριακών δεσμών, σε συνδυασμό με ανίχνευση με φασματογράφο μάζας. Όπως είδαμε, τέτοια πειράματα αποφέρουν την ροή των προϊόντων συναρτήσει της γωνίας σκεδάσεως και της ταχύτητας των προϊόντων. Άρα, από διατήρηση ενέργειας και ορμής, μπορεί να προκύψουν πληροφορίες για την κατανομή εσωτερικής ενέργειας των προϊόντων. Παραδείγματα τεχνικών μοριακών δεσμών με υψηλότερη διακριτική ικανότητα, τα οποία εξαρτώνται από μεθόδους ανιχνεύσεως που βασίζονται σε laser, έχουν αναπτυχθεί παραπάνω (βλ. Παρ. 3.3).

Πειράματα με φασματοσκοπική βάση

Η υψηλότερη (κβαντικής καταστάσεως) διακριτική ικανότητα παρέχεται συνήθως από πειράματα που βασίζονται σε ακτινοβολία ή σε laser. Αυτές οι μέθοδοι γενικά εφαρμόζονται σε πειράματα που εκτελούνται σε συνθήκες «δοχείου» αντί με διασταυρούμενες μοριακές δέσμες. Οι συναρτήσεις διεγέρσεως έχουν εξαχθεί χρησιμοποιώντας φασματοσκοπικές μεθόδους για την ανίχνευση των προϊόντων. Στο πείραμα *θερμών ατόμων* με ισχυρή φωτόλυση το ατομικό αντιδρών παράγεται φωτολυτικά χρησιμοποιώντας παλμική ακτινοβολία laser. Τα υδραλογόνα

Τα αλογονίδια του υδρογόνου χρησιμοποιούνται εν μέρει διότι διαθέτουν συνεχές απορροφήσεως σε βολική περιοχή μηκών κύματος και διότι η περίσσεια ενέργειας (η ενέργεια του φωτονίου μείον την ενέργεια διασπάσεως του δεσμού) διοχετεύεται σχεδόν αποκλειστικά σε κινητική ενέργεια των ελαφρών ατόμων H εξαιτίας της αρχής διατηρήσεως της στροφορμής.

χρησιμοποιούνται συχνά ως πρόδρομοι φωτολύσεως για μεταφορικά διεγερμένα («θερμά») άτομα H: η κινητική ενέργεια των ατόμων H μπορεί να μεταβληθεί είτε με επιλογή του πρόδρομου μορίου είτε μεταβάλλοντας το μήκος κύματος της φωτολύσεως. Τα μοριακά προϊόντα ανιχνεύονται ύστερα από μικρή, γνωστή καθυστέρηση, χρησιμοποιώντας, για παράδειγμα, φθορισμό επαγόμενο από laser. Για να προκύψουν *απόλυτες* (αντί για σχετικές) ενεργές διατομές, πρέπει να προσδιορισθούν οι απόλυτες συγκεντρώσεις των προϊόντων. Αυτό συνήθως επιτυγχάνεται βαθμονομώντας την ένταση του σήματος με γνωστό πρότυπο, όπως το σήμα που προκύπτει για το ίδιο προϊόν, αλλά που παράγεται από φωτόλυση πρόδρομου μορίου με γνωστές την απορροφητικότητα και την κβαντική απόδοση διασπάσεως.

Παρόμοιες διαδικασίες βαθμονομήσεως απαιτούνται για να μετατραπούν οι σχετικές ενεργές διατομές αντιδράσεως για συγκεκριμένες τελικές καταστάσεις (δηλ. πληθυσμοί κβαντικών καταστάσεων) στις αντίστοιχες απόλυτες ενεργές διατομές.

Περισσότερες λεπτομέρειες για αυτές και άλλες μεθόδους φασματοσκοπικής ανιχνεύσεως υπάρχουν στα κείμενα της Βιβλιογραφίας Υποβάθρου.

Οι χρόνοι καθυστέρησης και οι πιέσεις που απαιτούνται για να αποφευχθεί η χαλάρωση μπορούν να εκτιμηθούν από τον παράγοντα συχνότητας συγκρούσεων Z_{AB}^0 (βλ. Παρ. 1.3). Οι πειραματικοί συνήθως προσπαθούν να εργάζονται χαμηλότερα από τις συνθήκες μονών συγκρούσεων, πράγμα που σημαίνει ότι αντιδρώντα και προϊόντα υφίστανται λιγότερες από μια σύγκρουση στην κλίμακα χρόνων του πειράματος.

Αν τα προϊόντα γεννώνται διεγερμένα δονητικά ή ηλεκτρονιακά, τότε μπορούν να ανιχνευθούν παρακολουθώντας την (υπέρυθρη ή ορατή) χημειοφωταύγεια. Η πρώτη εκπομπή μετρήθηκε σε πολλές πρωτοπόρες μελέτες της διαθέσεως της ενέργειας σε χημικές αντιδράσεις και η φασματοσκοπία εκπομπής υπερύθρου χρησιμοποιείται ευρέως ακόμη και σήμερα, εν μέρει λόγω της ευαισθησίας της σε μεγάλη ποικιλία εκπεμπόντων μορίων. Οι εφαρμογές της μεθόδου έχουν διευκολυνθεί από την διάδοση των τεχνικών ταχέως μετασχηματισμού Fourier. Όμως η χημειοφωταύγεια υπερύθρου είναι «τυφλή» σε μόρια που παράγονται σε $v = 0$.

Πολλές μέθοδοι ανιχνεύσεως βασίζονται σε μεγάλης εντάσεως μονοχρωματική ακτινοβολία από laser. Από αυτές, οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες είναι ο *φθορισμός επαγόμενος από laser* (LIF) και ο *πολυφωτονικός ιοντισμός επανζημένος λόγω συντονισμού* (REMPI). Επειδή από την τεχνική REMPI παράγονται ιόντα, η μέθοδος έχει μεγαλύτερη ευαισθησία από την LIF, στην οποία ανιχνεύονται εκπεμπόμενα φωτόνια. Όμως το σχήμα REMPI είναι μια διεργασία πολλών φωτονίων και μερικές φορές είναι πιο δύσκολο να συσχετίσει κανείς τις εντάσεις με τον πληθυσμό στάθμης απ' ό,τι με LIF.

Επιλεκτική διέγερση αντιδρώντων μορίων επιτυγχάνεται πιο δύσκολα. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες μέθοδοι περιλαμβάνουν άμεση απορρόφηση ακτινοβολίας laser (διέγερση) προς συγκεκριμένες δονητικές-περιστροφικές καταστάσεις, αλλά, εναλλακτικά, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν πιο περίπλοκες «μη γραμμικές» οπτικές μέθοδοι. Ένα σημαντικό σημείο που αφορά τέτοια πειράματα, είτε πρόκειται για την προετοιμασία των καταστάσεων των αντιδρώντων είτε την ανίχνευση των προϊόντων, είναι η ανάγκη να αποφευχθεί η χαλάρωση μέσω συγκρούσεων. Το πρόβλημα είναι πιο έντονο σε πειράματα τύπου «δοχείου». Για να αποφευχθεί η χαλάρωση λόγω συγκρούσεων πρέπει να χρησιμοποιούνται χαμηλές ολικές πιέσεις, ενώ στα πειράματα με laser τύπου διεγέρσεως – ανιχνεύσεως (έντονης φωτολύσεως) να μεσολαβούν μικροί χρόνοι καθυστέρησης μεταξύ προετοιμασίας των αντιδρώντων και διερευνησεως των προϊόντων. Επειδή η μεταφορική και περιστροφική χαλάρωση είναι γενικά πιο αποτελεσματική από την δονητική χαλάρωση, είναι μερικές φορές πιο εύκολο να συγκεντρωθούν πληροφορίες για την χρήση και την διάθεση της δονητικής ενέργειας από άλλες μορφές ενέργειας.

4.2 Πρότυπα χρήσεως και αποσβέσεως ενέργειας

Ο ρόλος της ενέργειας συγκρούσεως

Αντιδράσεις με φράγμα. Μια ποιοτική εκτίμηση του πώς μεταβάλλεται η ενεργός διατομή της αντίδρασης με την ενέργεια συγκρούσεως παρέχεται από το πρότυπο της γραμμής των κέντρων, το οποίο αποτελεί την βάση της απλής θεωρίας συγκρούσεων (βλ. Παρ. 1.3). Σε αυτό το πρότυπο, τα αντιδρώντα θεωρούνται ως δύο σφαιρικά σωματίδια χωρίς δομή, τα οποία αντιδρούν αρκεί η ακτινική κινητική ενέργεια να είναι μεγαλύτερη από μηδέν στο φράγμα της αντίδρασης, $V(R = R_0) = \varepsilon_0$, δηλ.

$$\frac{1}{2} \mu \dot{R}^2 \geq 0 \text{ σε } R = R_0,$$

όπου R_0 είναι η απόσταση των σωματιδίων στο φράγμα. Για επιλεγμένη αρχική κινητική ενέργεια, $\varepsilon_i (= \frac{1}{2} \mu v_i^2)$, η αντίδραση υποτίθεται ότι χωρεί με μοναδιαία πιθανότητα σε όλες τις τιμές του συντελεστή κρούσεως ($P(b) = 1$) μέχρι μια μέγιστη τιμή, b_{\max} . Η τελευταία εκτιμάται χρησιμοποιώντας την ακτινική εξίσωση (Εξ. 3.4), που προκύπτει για την σύγκρουση μεταξύ δύο σωματιδίων χωρίς δομή. Αυτό, στο φράγμα, διαβάζεται ως

$$\frac{1}{2} \mu \dot{R}^2 = \varepsilon_i - \varepsilon_i \frac{b^2}{R_0^2} - \varepsilon_0. \quad (4.1)$$

Ο δεύτερος όρος στο δεξιό μέλος της εξίσωσης είναι η φυγοκεντρική κινητική ενέργεια που συνδέεται με την τροχιακή κίνηση των αντιδρώντων. Σε καθορισμένη ενέργεια συγκρούσεως η ακτινική κινητική ενέργεια στο φράγμα είναι μηδέν, όταν η φυγοκεντρική κινητική ενέργεια και, επομένως, και ο συντελεστής κρούσεως είναι μέγιστα. Άρα, θέτοντας το δεξιό μέλος της Εξ. 4.1 ίσο με μηδέν οδηγεί στην ακόλουθη εξίσωση για το b_{\max} :

$$b_{\max}^2 = R_0^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_i} \right). \quad (4.2)$$

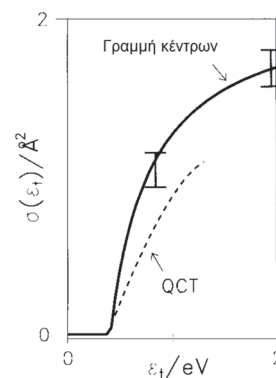
Τέλος, αντικαθιστώντας το b_{\max} και το $P(b)$ στην Εξ. 1.4 δίνει την ενεργό διατομή για αντίδραση με εξάρτηση από την (μεταφορική) ενέργεια ως

$$\sigma_r(\varepsilon_i) = \pi R_0^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_i} \right) \quad \varepsilon_i \geq \varepsilon_0. \quad (4.3)$$

Στο Σχ. 4.1 φαίνονται οι υπολογισμένες με QCT και οι πειραματικές ενεργές διατομές, $\sigma_r(\varepsilon_i)$, για την αντίδραση $H + D_2$, όπου συγκρίνονται με την συναρτησιακή μορφή που προβλέπεται από το πρότυπο της γραμμής των κέντρων. Τα πειραματικά δεδομένα ελήφθησαν χρησιμοποιώντας την μέθοδο αντλήσεως – μετρήσεως με παλμικό laser. Η πρότυπη συνάρτηση διεγέρσεως έχει προσαρμοσθεί (μεταβάλλοντας το R_0) ώστε να συμφωνεί κατά το δυνατό με τα πειραματικά αποτελέσματα. Παρόλο που είναι ποιοτικά σωστή, η Εξ. 4.3 προβλέπει πιο γρήγορη αύξηση στην ενεργό διατομή με αύξηση της ενέργειας συγκρούσεως απ' ό,τι παρατηρείται στους υπολογισμούς QCT χωρίς παραμέτρους.

Οι ανακρίβειες του απλού προτύπου της γραμμής των κέντρων τονίζονται περαιτέρω αν χρησιμοποιηθεί η Εξ. 4.3 για τον υπολογισμό της θερμικής σταθεράς ταχύτητας, $k(T)$, λαμβάνοντας μέσο όρο από την κατανομή Maxwell-

βλ. Παρ. 3.1, στην οποία βασίζεται το υλικό που παρουσιάζεται εδώ.



Σχ. 4.1 Σύγκριση πειραματικής και υπολογισμένης (QCT) συναρτησεως διεγέρσεως για την αντίδραση $H + D_2$ που προέκυψε από το πρότυπο της γραμμής των κέντρων.

Το πρότυπο της γραμμής των κέντρων μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά εισάγοντας προσεγγιστικά το στερεοχημικό φαινόμενο.³² Στο τροποποιημένο πρότυπο της γραμμής των κέντρων αυτό επιτυγχάνεται με ένα φράγμα, ε_r , που εξαρτάται από τον προσανατολισμό.

Η παρακάτω διαδικασία, η οποία υποθέτει ότι η ενεργός διατομή αντιδράσεως εξαρτάται αποκλειστικά από την θέση και το ύψος του φυγοκεντρικού φράγματος στο τμήμα μεγάλης εμβέλειας του ενεργού δυναμικού, οδηγεί σε αυτό που αποκαλείται ενεργός διατομή συλλήψεως ή σταθερά ταχύτητας.

Boltzmann των ενεργειών συγκρούσεως χρησιμοποιώντας την Εξ. 1.7. Το αποτέλεσμα είναι

$$k(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \pi R_0^2 e^{-\varepsilon_0/k_B T},$$

που είναι ταυτόσημο με την έκφραση του $k(T)$ για την απλή θεωρία συγκρούσεως (Εξ. 1.3), αρκεί η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων στο φράγμα της αντιδράσεως να εξισωθεί με το άθροισμα των ακτίνων σκληρών σφαιρών των αντιδρώντων, d . Είδαμε ήδη ότι αυτή η εξίσωση δίνει συντελεστές A σε έντονη διαφωνία με το πείραμα.

Αντιδράσεις χωρίς φράγμα. Για αντιδράσεις που χωρούν πάνω σε ελκτική επιφάνεια δυναμικής ενέργειας χωρίς φράγμα, η παρουσία ενός φυγοκεντρικού φράγματος στο ενεργό δυναμικό μπορεί να εμποδίζει την αντίδραση. Υποθέτοντας, όπως στο πρότυπο της γραμμής των κέντρων, ότι τα αντιδρώντα σωματίδια δεν έχουν δομή, η Εξ. 4.1 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του μέγιστου συντελεστή κρούσεως για αντίδραση, αρκεί να είναι γνωστή η μορφή του μεγάλης εμβέλειας ελκτικού δυναμικού. Αυτό συχνά παραμετροποιείται στην μορφή (πρβλ. Εξ. 2.3)

$$V(R) = -\frac{C_n}{R^n},$$

όπου C_n είναι σταθερά και $n = 4$ για αντιδράσεις ιόντος – μορίου και $n = 6$ για αντιδράσεις με ουδέτερα σωματίδια. Το πρώτο βήμα είναι να υπολογίσουμε την θέση του φυγοκεντρικού φράγματος στο ενεργό δυναμικό, $V_{\text{eff}}(R)$, το οποίο είναι το άθροισμα της δυναμικής ενέργειας και της φυγοκεντρικής ενέργειας που περιγράψαμε στην Παρ. 3.1:

$$V_{\text{eff}}(R) = \varepsilon_t \frac{b^2}{R^2} - \frac{C_n}{R^n}.$$

Το $V_{\text{eff}}(R)$ έχει ένα ελάχιστο σε $R = R_0$, όπου

$$R_0 = \left(\frac{nC_n}{2\varepsilon_t b^2} \right)^{1/(n-2)}.$$

Εφαρμόζοντας την Εξ. 3.4 με αυτή την τιμή για το R_0 παρέχει μια έκφραση για τον μέγιστο συντελεστή κρούσεως για τον οποίο $\frac{1}{2} \mu \dot{R}^2 \geq 0$. Όπως και στο πρότυπο της γραμμής των κέντρων, η συνάρτηση αδιαφάνειας για αντίδραση θεωρείται μονάδα για $b \leq b_{\text{max}}$ και η έκφραση που προκύπτει για την συνάρτηση διεγέρσεως είναι

$$\sigma_r(\varepsilon_t) = \pi b_{\text{max}}^2 = \pi \left(\frac{n}{2} \right) \left(\frac{2}{n-2} \right)^{(n-2)/n} \left(\frac{C_n}{\varepsilon_t} \right)^{2/n}. \quad (4.4)$$

Έτσι, οι ενεργές διατομές για αντιδράσεις που χωρούν πάνω σε ελκτικές επιφάνειες δυναμικής ενέργειας αναμένεται να μειώνονται με αύξηση της ενέργειας συγκρούσεως. Η ποιοτική αιτία για αυτή την μείωση είναι ότι για δεδομένο συντελεστή κρούσεως υψηλότερες ενέργειες συγκρούσεως δημιουργούν υψηλότερα φυγοκεντρικά φράγματα. Έτσι, καθώς αυξάνεται η ενέργεια συγκρούσεως, είναι απαραίτητες μικρότερες τιμές του b_{max} για να διασφαλισθεί ότι η

ακτινική κινητική ενέργεια είναι επαρκής για να υπερβεί το φυγοκεντρικό φράγμα, όπως είναι προφανές από την Εξ. 4.4.

Συναρτήσεις διεγέρσεως που μειώνονται με αυξανόμενη ενέργεια συγκρούσεως όντως παρατηρούνται σε αντιδράσεις ιόντος – μορίου και υπάρχει συχνά λογική συμφωνία με το παραπάνω πρότυπο *σπλήψεως*. Αντιδράσεις με ουδέτερα σωματίδια που δεν διαθέτουν φράγματα για αντίδραση και χωρούν πάνω σε ελκτικές επιφάνειες δυναμικής ενέργειας, όπως οι $K + I_2$ και $O(^1D) + H_2$, συχνά εμφανίζουν μειούμενες ενεργές διατομές με αυξανόμενη ενέργεια συγκρούσεως, παρόλο που η ακριβής εξάρτηση είναι ευαίσθητη στο σχήμα της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας σε μεγάλες αποστάσεις.

Για αντιδράσεις όπως η $K + I_2$, που, όπως είδαμε, χωρούν μέσω του μηχανισμού καμακιού, οι εκτιμήσεις για την ενεργό διατομή της αντιδράσεως (και, κατ' αρχήν, την εξάρτηση από την ενέργεια συγκρούσεως) μπορούν να γίνουν από την γνώση της περιοχής τομής μεταξύ της ιοντικής και της ομοιοπολικής επιφάνειας (βλ. Σχ. 4.2). Ας θεωρήσουμε ότι η εξάρτηση μεγάλης απόστασεως από την ομοιοπολική επιφάνεια κυριαρχείται από τον ελκτικό όρο van der Waals (δηλ. $V(R) = -C_6/R^6$). Τότε το σημείο διασταυρώσεως, R_c , μεταξύ της ομοιοπολικής και της ιοντικής καμπύλης προκύπτει όταν οι δυναμικές ενέργειες είναι ίσες:

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_c} + \Delta E = -\frac{C_6}{R_c^6}.$$

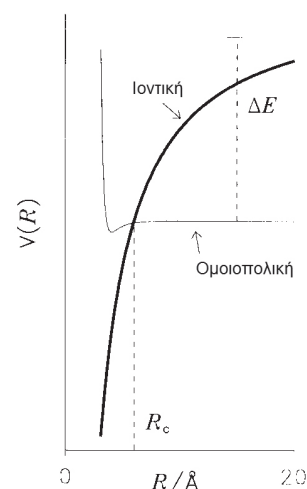
όπου ο πρώτος όρος είναι το ελκτικό δυναμικό Coulomb μεταξύ δύο ετερόνυμων μονά φορτισμένων σωματιδίων (π.χ. $K^+ + I_2^-$) και $1/(4\pi\epsilon_0) \approx 9 \times 10^9 \text{ J C}^{-2} \text{ m}$. ΔE είναι η ασυμπτωτική απόσταση του ομοιοπολικού και του ιοντικού δυναμικού και δίνεται από την $\Delta E = E_{IP} - E_{ea}$, την διαφορά μεταξύ δυναμικού ιοντισμού του ατόμου ($A = K$, στο παράδειγμα) και της ηλεκτρονιακής συγγένειας του μορίου ($BC = I_2$). Επειδή το μεγάλης εμβέλειας ελκτικό δυναμικό στην ομοιοπολική επιφάνεια είναι μικρό σε σχέση με το ιοντικό δυναμικό, το δεξιό μέλος της παραπάνω εκφράσεως μπορεί να τεθεί ίσο με μηδέν και η απόσταση των αντιδρώντων στο σημείο τομής γίνεται

$$R_c \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \Delta E}.$$

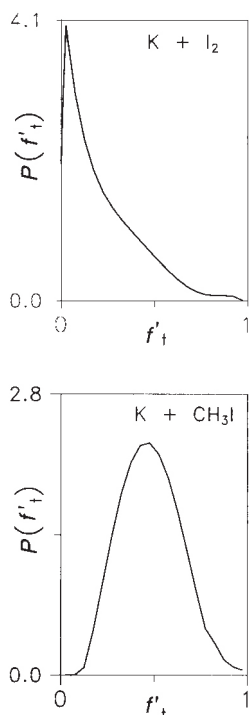
Το σημείο τομής παρέχει μια εκτίμηση για τον μέγιστο συντελεστή κρούσεως της αντιδράσεως. Αν θεωρήσουμε την πιθανότητα αντιδράσεως μονάδα για $b \leq b_{\max}$ (που είναι λογικό δοθείσης της ισχυρής έλξεως μεταξύ των αντιδρώντων αφού περάσουν στην ιοντική επιφάνεια δυναμικής ενέργειας), τότε η ενεργός διατομή της αντιδράσεως θα είναι

$$\sigma_r = \pi R_c^2.$$

Για άτομα των μετάλλων αλκαλίων τα δυναμικά ιοντισμού μειώνονται στην ομάδα από το Li στο Cs και, επομένως, οι ακτίνες διασταυρώσεως και οι ενεργές διατομές για αντιδράσεις με ορισμένο μόριο αλογόνου αναμένεται να μειώνονται από το Li στο Cs. Επιπροσθέτως, επειδή η ηλεκτρονιακή συγγένεια είναι θετική αν η προσκόλληση ηλεκτρονίου είναι εξώθερμη, μόρια με μεγάλη θετική ηλεκτρονιακή συγγένεια διαθέτουν μεγάλη ενεργό διατομή και μια τάση για μεγα-



Σχ. 4.2 Καμπύλες δυναμικής ενέργειας για μια αντίδραση καμακιού.



Σχ. 4.3 Οι κατανομές της εκλύσεως της κινητικής ενέργειας των προϊόντων στις αντιδράσεις $K + I_2$ και $K + CH_3I$. f_t' είναι το κλάσμα της διαθέσιμης ενέργειας που αποδίδεται στην μεταφορική κίνηση.

στοποίηση της διαφορικής ενεργού διατομής προς τα εμπρός. Αντιθέτως, η ηλεκτρονιακή συγγένεια του CH_3I είναι ελαφρώς αρνητική. Η ενεργός διατομή για την αντίδραση $K + CH_3I$ είναι, επομένως, πολύ μικρή και τα προϊόντα της αντίδρασης σκεδάζονται προς τα πίσω στο σύστημα αναφοράς του κέντρου μάζας (βλ. Παρ. 3.3).

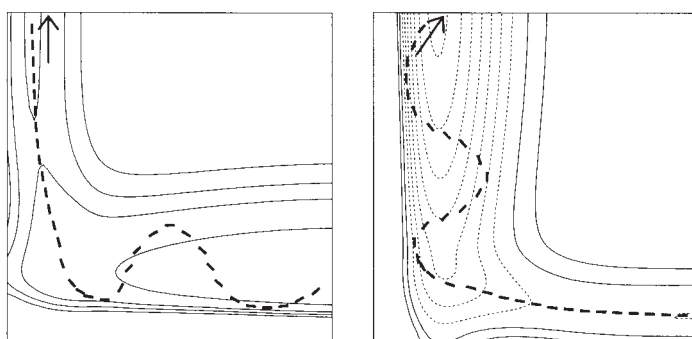
Κίνηση πάνω στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας

Τα απλά μονοδιάστατα πρότυπα που παρουσιάσαμε παραπάνω δεν παρέχουν καμιά πληροφορία για την σχετική σημασία της κινητικής ενέργειας έναντι της εσωτερικής (δονητικής ή περιστροφικής) ενέργειας για την διευκόλυνση ή την παρεμπόδιση της χημικής αντίδρασης. Ούτε διαφωτίζουν την προέλευση της διαθέσιμης πλεονάζουσας ενέργειας με εξειδικευμένο τρόπο στις χημικές αντιδράσεις. Απαιτείται κατανόηση της κίνησης των πυρήνων πάνω στην πλήρη επιφάνεια δυναμικής ενέργειας για να ερμηνευθεί τέτοια συμπεριφορά.

Διάθεση ενέργειας. Τα διαφορετικά δεδομένα σχετικά με την διάθεση της ενέργειας στις αντιδράσεις $K + I_2$ και $K + CH_3I$ επισημάνθηκαν στην Παρ. 3.3. Τα δεδομένα επανασχεδιάστηκαν στο Σχ. 4.3, το οποίο δείχνει την κατανομή των κινητικών ενεργειών των προϊόντων στις δύο αντιδράσεις. Με δεδομένο ότι η ενέργεια διατηρείται (και είναι καλά καθορισμένη στα πειράματα διασταυρούμενων δεσμών), υψηλή μεταφορική διέγερση των προϊόντων συσχετίζεται με χαμηλή εσωτερική διέγερσή τους και το αντίστροφο. Το KI από την αντίδραση $K + I_2$ είναι προικισμένο με υψηλή εσωτερική διέγερση, ενώ το KI από την αντίδραση $K + CH_3I$ παράγεται με χαμηλή εσωτερική διέγερση. Τα δεδομένα μπορούν να ερμηνευθούν ποιοτικά με τους κανόνες του *Polanyi*,³³ σύμφωνα με τους οποίους η εσωτερική διέγερση των προϊόντων εντείνεται με αυξανόμενη πρώιμη έκλυση του εξώθερμου της αντίδρασης στην κοιλάδα εισόδου στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας. Οι σχηματικές τροχιές σχεδιασμένες για δύο συγγραμμικές επιφάνειες (βλ. Σχ. 4.4) καταδεικνύουν αυτή την τάση. Επειδή οι επιφάνειες είναι σχεδιασμένες για συγγραμμικές γεωμετρίες μόνο, η εσωτερική διέγερση αντιστοιχεί σε δονητική διέγερση. Καθώς η έκλυση της διαθέσιμης ενέργειας συμβαίνει νωρίτερα στην κοιλάδα εισόδου, οι τροχιές επιταχύνονται διαρκώς κατά μήκος της κοιλάδας των αντιδρώντων, παράλληλα με τον άξονα x στο Σχ. 4.4. Αυτή η συντεταγμένη αντιστοιχεί στο μήκος δεσμού του σχηματιζόμενου προϊόντος AB και καθώς αυξάνεται η πρώιμη έκλυση της διαθέσιμης ενέργειας, οι τροχιές δεν μπορούν να ακολουθήσουν τις ισοδυναμικές γραμμές και προσπερνούν το ελάχιστο στην κοιλάδα των προϊόντων της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας, εναποθέτοντας κατά προτίμηση την διαθέσιμη ενέργεια στην δονητική διέγερση του AB . Η αντίδραση καμακιού $K + I_2$, με μεγάλη ακτίνα διασταυρώσεως και πρώιμη έκλυση ενέργειας, ταιριάζει με αυτή την εικόνα. Για την αντίδραση $K + CH_3I$ αντιθέτως η ενέργεια εκλύεται, όταν τα αντιδρώντα έχουν πλησιάσει πολύ, και ένα μεγαλύτερο κλάσμα της διαθέσιμης ενέργειας εκλύεται ως μεταφορική διέγερση των προϊόντων.

Σε συντεταγμένες με στάθμιση μάζας, αυτές οι δύο αντιδράσεις έχουν γωνίες παραμορφώσεως $\sim 70^\circ$ και $\sim 80^\circ$: βλ. Παρ. 4.3.

Αξιοποίηση της ενέργειας. Αν οι τροχιές του Σχ. 4.4 εκτελούνταν αντίστροφα (δηλ. αρχίζοντας από $AB + C$), η διαδρομή που θα καταγραφόταν θα ήταν η ίδια, αλλά θα έδινε πληροφορίες για την σχετική αποτελεσματικότητα της αρχικής κινητικής έναντι δονητικής διεγέρσεως στην διευκόλυνση της αντίδρασης στην ενδόθερμη κατεύθυνση. Το Σχ. 4.4 δηλώνει ότι αντιδράσεις που έχουν πρώιμα φράγματα (φράγματα στην κοιλάδα των αντιδρώντων) θα προωθούνται κατά προτίμηση από αρχική μεταφορική διέγερση, ενώ αντιδράσεις με όσιμα φράγα-



Σχ. 4.4 Παραδείγματα εφαρμογής των κανόνων του Polanyi που καθορίζουν την διάθεση της διαθέσιμης ενέργειας σε επιφάνειες με όψιμο (αριστερά) ή πρώιμο (δεξιά) διάθεση ενέργειας. Στις αντίστροφες πορείες τα φράγματα εμφανίζονται νωρίς (αριστερά) και αργά (δεξιά).

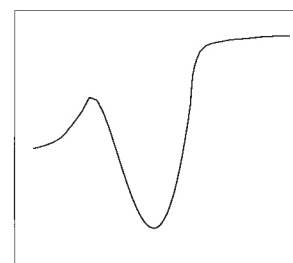
ματα (φράγματα στην κοιλάδα των προϊόντων) θα προωθούνται κατά προτίμηση από δονητική διέγερση των αντιδρώντων.

Η αντίδραση μεταξύ K και HCl(ν) προσφέρει ένα παράδειγμα αντιδράσεως πάνω σε επιφάνεια με όψιμο φράγμα και σε αυτή την περίπτωση έχουν προσδιορισθεί οι σχετικές αποτελεσματικότητες δονητικής και μεταφορικής διεγέρσεως των αντιδρώντων.³⁴ Η δονητική διέγερση του HCl σε $\nu = 1$ αυξάνει την ενεργό διατομή της αντιδράσεως κατά δύο τάξεις μεγέθους, ενώ το ίδιο ποσό ενέργειας σε μεταφορά των αντιδρώντων προκαλεί μέτρια αύξηση.

Στατιστική διάθεση της ενέργειας

Μέχρι τώρα η έμφαση ήταν στην απλές διμοριακές αντιδράσεις. Αυτές οι αντιδράσεις δείχνουν έντονη δυναμική εξάρτηση, είτε στον τρόπο που χρησιμοποιείται η ενέργεια για να υπερπηδηθεί ένα φράγμα ή στο σύστημα εκλύσεως της ενέργειας. Αντιθέτως, για αντιδράσεις που χωρούν μέσω σχηματισμού ενός ενδιάμεσου πάνω σε επιφάνειες δυναμικής ενέργειας με μορφή αντιδράσεων παρόμοια με αυτές του Σχ. 4.5, η διάθεση της ενέργειας συχνά χαρακτηρίζεται από το αν είναι ή δεν είναι *στατιστική*. Τέτοιες περιπτώσεις εξασφαλίζουν σχετικά εύκολο σχηματισμό συμπλόκου, αλλά σχετικά αργή διάσπαση προς προϊόντα. Η απουσία ενός φράγματος εξόδου εξασφαλίζει επιπλέον ότι η ενέργεια δεν εκλύεται αυθόρμητα καθώς χωρίζουν τα προϊόντα. Αν το σύμπλοκο παγιδευθεί στο φρέαρ δυναμικής ενέργειας για επαρκή χρόνο, η δονητική του ενέργεια μπορεί να κατανομηθεί τυχαία μεταξύ των διαφόρων τρόπων δότησεως μέσω ενός μηχανισμού που ονομάζεται *ενδομοριακή δονητική αναδιανομή* (IVR) (βλ. Παρ. 5.3). Αν τα θραύσματα μετά χωρίσουν χωρίς δυναμική έκλυση ενέργειας με συγκεκριμένο τρόπο, οι κατανομές των εσωτερικών καταστάσεων στα προϊόντα της αντιδράσεως μπορεί να εμφανίζονται ως τυχαίες ή στατιστικές.

Οι στατιστικοί πληθυσμοί μπορούν να υπολογισθούν εκτιμώντας τον λόγο του πλήθους των καταστάσεων των προϊόντων που σχετίζονται με μια συγκεκριμένη δονητική-περιστροφική στάθμη σε ορισμένη ολική διαθέσιμη ενέργεια, ϵ' , διαιρεμένη με τον ολικό αριθμό των προσιτών καταστάσεων σε αυτή την ενέργεια. Αν το πλήθος των καταστάσεων μετρηθεί απλώς με κριτήριο την διατήρηση της ενέργειας, η στατιστική κατανομή είναι γνωστή ως *εκ των προτέρων* κατανομή, $P_0(\nu', j')$. Η θεωρία του *χώρου των φάσεων* παρέχει μια εναλλακτική στατιστική κατανομή η οποία, πέραν της ενέργειας, διατηρεί επίσης την ολική στροφορμή. Τέτοιες στατιστικές κατανομές μπορούν να ερμηνευθούν ως οι αναμενόμενες κατανομές απουσία δυναμικής κατευθύνσεως που οφείλονται στις δυνάμεις που περιγράφονται από την επιφάνεια δυναμικής ενέργειας.



Σχ. 4.5 Η καμπύλη μια αντιδράσεως που μπορεί να οδηγήσει σε στατιστική διάθεση της ενέργειας.

Σε σταθερή ενέργεια, ο όρος «στατιστικός» σημαίνει ότι κάθε κβαντική κατάσταση του προϊόντος έχει την ίδια πιθανότητα να καταληφθεί.

Η εκ των προτέρων κατανομή είναι συγκριτικά εύκολο να υπολογισθεί εφόσον αναγνωρισθεί ότι οι μεταφορικές «καταστάσεις» των προϊόντων πρέπει να συμπεριληφθούν στην καταμέτρηση των καταστάσεων. Η πυκνότητα μεταφορικών καταστάσεων, δηλ. ο αριθμός των μεταφορικών καταστάσεων ανά μονάδα όγκου ανά μονάδα ενέργειας, δίνεται από την

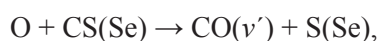
$$\rho_t(\varepsilon_t) = \frac{\mu^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \varepsilon_t^{1/2}. \quad (4.5)$$

Για τα προϊόντα $AB + C$ μιας τριατομικής αντιδράσεως η εκ των προτέρων κατανομή πληθυσμού σε ορισμένη κατάσταση $AB(v', j')$ είναι επομένως

$$P_0(v', j') \propto (2j' + 1) [\varepsilon' - \varepsilon'_v - \varepsilon'_r]^{1/2}.$$

Ο πρώτος όρος στην έκφραση αυτή οφείλεται στον εκφυλισμό της καταστάσεως j' , ενώ ο δεύτερος λαμβάνει υπόψη του την πυκνότητα των μεταφορικών καταστάσεων για τα συγκεκριμένα προϊόντα $AB(v', j')$, τα οποία παράγονται με μεταφορική ενέργεια $[\varepsilon' - \varepsilon'_v - \varepsilon'_r]$, όπου ε'_v και ε'_r είναι η δονητική και περιστροφική ενέργεια του $AB(v', j')$.

Η εκ των προτέρων κατανομή χρησιμοποιείται επίσης στην *ανάλυση εκπλήξεως* των κατανομών των καταστάσεων των προϊόντων, η οποία προσφέρει ένα μέτρο του αν η κατανομή είναι στατιστική ή όχι, όπως επίσης ένα βολικό τρόπο να παραμετροποιηθούν τα δεδομένα. Παίρνοντας το παράδειγμα των δονητικών πληθυσμών, αυτή η ανάλυση περιλαμβάνει σχεδίαση της δονητικής εκπλήξεως, που ορίζεται ως $\ln(P(v')/P_0(v'))$ (όπου $P(v')$ και $P_0(v')$ είναι αντίστοιχα οι μετρημένοι και οι εκ των προτέρων δονητικοί πληθυσμοί), συναρτήσει του κλάσματος της διαθέσιμης ενέργειας, ε' , που εκλύεται ως δονητική διέγερση $f'_v = \varepsilon'_v/\varepsilon'$. Τέτοια διαγράμματα είναι συχνά γραμμικά, αν και σπανίως με μηδενική κλίση η οποία προβλέπεται αν η μετρημένη και η εκ των προτέρων κατανομή είναι ίδιες. Ενδιαφέροντα παραδείγματα προσφέρονται από την ανάλυση εκπλήξεως για τις δύο αντιδράσεις³⁵



Οι αναλύσεις εκπλήξεως αυτών των δεδομένων συζητούνται εκτενέστερα από τους Pilling και Smith στο Modern gas kinetics.

που παράγουν ιδιαίτερα ανεστραμμένη, μη στατιστική δονητική κατανομή. Παρά τις διαφορές στις ενέργειες των δύο αντιδράσεων, τα διαγράμματα εκπλήξεως για τις δύο περιπτώσεις είναι σχεδόν όμοια και σχεδόν γραμμικά. Οι αναλύσεις υποδηλώνουν ότι η δυναμική που οδηγεί σε αναστροφές δονητικών πληθυσμών σε αυτές τις δύο αντιδράσεις είναι παρόμοια.

4.3 Κινηματικοί περιορισμοί

Ένας κινηματικός περιορισμός είναι ένας περιορισμός που επιβάλλεται καθαρά λόγω του συνδυασμού των μαζών των αντιδρώντων και των προϊόντων και λόγω της λειτουργίας των αρχών διατηρήσεως ορμής, στροφορμής και ολικής ενέργειας. Είναι σημαντικό να διαπιστωθεί ποιες παρατηρήσιμες ιδιότητες των χημικών αντιδράσεων καθορίζονται από τέτοιους παράγοντες μάζας και ποιες υπόκεινται σε δυναμικό έλεγχο.

Γωνία παραμορφώσεως

Όταν φανταζόμαστε κλασικές τροχιές σε μια διδιάστατη τομή της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας (όπως φάνηκε στην συζήτηση των κανόνων του Polanyi), θεωρούμε την κίνηση των σωματιδίων ως μιας σημειακής μάζας πάνω στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας. Όμως αυτή η εικόνα είναι σωστή μόνο αν η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας έχει σχεδιασθεί στις λεγόμενες συντεταγμένες με στάθμιση μάζας.

Η κλασική Χαμιλτονιανή για την τριατομική αντίδραση A + BC, Εξ. 3.9, μπορεί να ξαναγραφτεί ρητά συναρτήσει των διανυσμάτων ταχύτητας (ως προς το σύστημα αναφοράς του κέντρου μάζας), \mathbf{R} και $\dot{\mathbf{r}}$,

$$H = \frac{1}{2} \mu \left[\mathbf{R}^2 + (\alpha^{1/2} \dot{\mathbf{r}}^2) \right] + V(R, r, \gamma),$$

όπου $\alpha = \mu_{AB}/\mu$. Για την συγγραμμική αντίδραση A + BC η εξίσωση αυτή γράφεται

$$H = \frac{1}{2} \mu \left[R^2 + (\alpha^{1/2} \dot{r}^2) \right] + V(R, r, 0).$$

Σε αυτή την αναπαράσταση η ολική κινητική ενέργεια του συστήματος γράφεται ως άθροισμα δύο ανεξάρτητων όρων, με κοινό παράγοντα την μάζα μ . Η κίνηση μπορεί να παρασταθεί γραφικά σχεδιάζοντας την επιφάνεια δυναμικής ενέργειας στις ανεξάρτητες συντεταγμένες $x = R$ και $y = \alpha^{1/2}r$. Τότε η κίνηση (η τροχιά) της σημειακής μάζας, μ , κατά μήκος την συντεταγμένης x θα παρίστανε την προσέγγιση των αντιδρώντων και κίνηση κατά μήκος της συντεταγμένης y θα παρίστανε δονητική κίνηση του διατομικού αντιδρώντος.

Παρόλο που η παραπάνω μορφή της Χαμιλτονιανής παρέχει την σωστή εικόνα της πυρηνικής κινήσεως, η διαισθητική μας άποψη για χημικές αντιδράσεις είναι συναρτήσει των μηκών των δεσμών r_{AB} , r_{BC} , κλπ, αντί για τις συντεταγμένες R και $\alpha^{1/2}r$. Για συγγραμμική προσέγγιση των αντιδρώντων, το τελευταίο μπορεί να εκφρασθεί συναρτήσει των μηκών δεσμού ως

$$x \equiv R = r_{AB} + \frac{m_C}{m_{BC}} r_{BC}$$

και

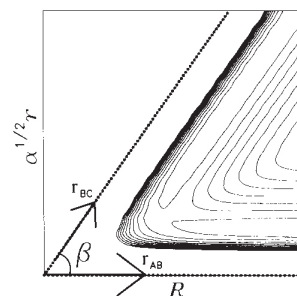
$$y \equiv \alpha^{1/2}r = \alpha^{1/2}r_{BC}.$$

Το Σχ. 4.6 δείχνει σχηματικά μια επιφάνεια δυναμικής ενέργειας σχεδιασμένη σε συντεταγμένες με στάθμιση μάζας. Φαίνονται επίσης οι άξονες των μηκών δεσμού r_{AB} και r_{BC} . Παρόλο που το r_{AB} κείται κατά μήκος του άξονα x , το r_{AB} σχηματίζει γωνία β με τον άξονα x , όπως φαίνεται, όπου

$$\cos^2 \beta = \left[\frac{m_C^2}{m_C^2 + m_{BC}^2 \alpha} \right] = \frac{m_A m_C}{m_{AB} m_{BC}}.$$

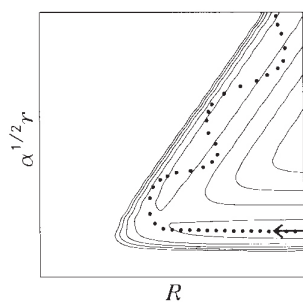
Έτσι, αν εξετάσουμε (συγγραμμικές) αντιδράσεις ως σημειακές μάζες που κινούνται πάνω σε επιφάνειες δυναμικής ενέργειας, πρέπει να σταθμίσουμε και να παραμορφώσουμε του άξονες των δεσμών με μια παραμορφωτική γωνία β . Επιπροσθέτως, το $\cos \beta$ δίνεται απλώς συναρτήσει του παράγοντα μάζας. Η παραμορφωτική γωνία θα είναι κοντά στις 90° όταν το άτομο που προσβάλλει (ή απομακρύνεται) είναι πολύ ελαφρότερο από το διατομικό μόριο ($\cos^2 \beta$), αλλά

Μια επανάληψη της Παρ. 3.2 θα ήταν χρήσιμη σε αυτό το σημείο.



Σχ. 4.6 Η σχέση μεταξύ των συντεταγμένων με στάθμιση μάζας και βάσει του μήκους δεσμού.

Οι συντεταγμένες με στάθμιση μάζας (x, y) των μηκών δεσμού δίνονται από τις $(r_{AB}, 0)$ και $\left(\frac{m_C}{m_{AB}} r_{BC}, \alpha^{1/2} r_{BC} \right)$.



Σχ. 4.7 Σχηματικές τροχιές πάνω σε μια επιφάνεια με μικρή γωνία παραμορφώσεως, β .

μπορεί να είναι πολύ μικρή όταν το μεταφερόμενο άτομο, B, είναι πολύ ελαφρότερο από τα A και C ($\cos^2\beta \rightarrow 1$). Οι κανόνες του Polanyi, όπως είδαμε στην Παρ. 4.2, εφαρμόζονται μόνο στην πρώτη περίπτωση, αυτή του ελαφρού ατόμου που προσβάλλει. Για αντιδράσεις με παραμορφωτικές γωνίες $\beta \ll 90^\circ$, το σχήμα της διαθέσεως της ενέργειας σε εξώθερμες αντιδράσεις μπορεί να είναι πολύ διαφορετικό από αυτό που αναμένεται βάσει των κανόνων του Polanyi και τα δεδομένα διαθέσεως της ενέργειας εκτιμώνται πιο εύκολα στο σύστημα συντεταγμένων με στάθμιση μάζας. Εν γένει, για εξώθερμες αντιδράσεις, καθώς μειώνεται η παραμορφωτική γωνία, εκλύεται περισσότερη ενέργεια ως δονητική διέγερση του διατομικού προϊόντος, όπως φαίνεται στο Σχ. 4.7.

Διατήρηση στροφορμής

Για να περιγράψουμε πλήρως χημικές αντιδράσεις, πρέπει να ληφθεί σωστά υπόψιν η στροφορμή αντιδρώντων και προϊόντων. Είδαμε στην Παρ. 3.2 ότι υπάρχουν δύο πηγές στροφορμής σε αντιδράσεις τριών ατόμων (παραβλέποντας ηλεκτρονιακό και πυρηνικό spin): η τροχιακή στροφορμή του ζεύγους των αντιδρώντων, L , και η περιστροφική κίνηση του αντιδρώντος διατομικού μορίου, j . Παρομοίως, για τα προϊόντα μπορούμε να εντοπίσουμε την τροχιακή στροφορμή εξόδου, L' , και την περιστροφική στροφορμή του προϊόντος AB, j' . Απουσία εξωτερικών δυνάμεων, η ολική στροφορμή του συστήματος, J , πρέπει να διατηρείται και μπορούμε να γράψουμε

$$L + j = J = L' + j' \quad (4.6)$$

Αυτή η εξίσωση πρέπει να παραβληθεί με τους περιορισμούς της διατηρήσεως της στροφορμής σε σκέδαση ατόμων, που περιγράφονται στην Παρ. 3.1. Σε αυτή την περίπτωση, η ολική στροφορμή των «αντιδρώντων» και «προϊόντων» ατόμων είναι η τροχιακή στροφορμή, $J = L$, και τελευταία πρέπει επομένως να διατηρηθεί σε ελαστικές συγκρούσεις ατόμων.

Βλ. Παράρτημα Α.2 για τις εκφράσεις που συνδέουν την κλασική και την κβαντική τροχιακή στροφορμή.

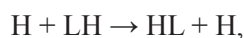
Θεωρήστε την ειδική περίπτωση της αντιδράσεως $F + H_2$, που εξετάσαμε στην Παρ. 3.3. Αυτή η αντίδραση χαρακτηρίζεται, σε μέτριες ενέργειες συγκρούσεως, από μια μάλλον μικρή ενεργό διατομή αντιδράσεως, ενδεικτική συγκρούσεων μικρού συντελεστή κρούσεως. Αυτό το γεγονός, μαζί με την χαμηλή ανηγμένη μάζα των αντιδρώντων, εξασφαλίζει ότι το μέτρο της τροχιακής στροφορμής των αντιδρώντων, $L = \mu v_i b$, είναι ασυνήθιστα μικρό (για παράδειγμα, $L \leq \hbar$ για ενέργεια συγκρούσεως περίπου 0.1 eV). Το ίδιο ισχύει για το μέτρο της τροχιακής στροφορμής των προϊόντων, $L' = \mu' v'_i b'$, όπου πάλι αντανακλά το γεγονός ότι $\mu' \sim \mu/2$ (στην ίδια ενέργεια συγκρούσεως, L' είναι συνήθως $\leq 10 \hbar$). Παρατηρείται χαμηλή τροχιακή στροφορμή, ειδικά για προϊόντα που γεννώνται σε υψηλές δονητικές καταστάσεις, διότι για να διατηρηθεί η ολική ενέργεια αυτά πρέπει να γεννηθούν με μικρές σχετικές ταχύτητες, v'_i . Η περιστροφική στροφορμή του αντιδρώντος H_2 είναι επίσης πολύ μικρή. Ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου, μόνο μερικές περιστροφικές καταστάσεις του H_2 είναι θερμικά προσιτές. Έτσι, η διατήρηση της στροφορμής απαιτεί ότι $0 \leq j' \leq L' + J$. Συνήθως μόνο περίπου δέκα περιστροφικές καταστάσεις έχουν σημαντικούς πληθυσμούς σε μια ενέργεια συγκρούσεως των ~ 0.1 eV. Εφόσον μόνο λίγες περιστροφικές στάθμες των προϊόντων έχουν πληθυσμούς, οι εκλύσεις κινητικής ενέργειας που συνδέονται με HF που γεννιέται σε διαφορετικές δονητικές καταστάσεις είναι σαφώς διακριτές και, κατά συνέπεια, διαφορετικές ενεργές διατομές με διακριτική ικανότητα δονητικής καταστάσεως προϊόντων μπορούν να παρατηρηθούν σε πειράματα μοριακών δεσμών. Αυτό δεν θα ήταν δυνατό αν υπήρχε πληθυσμός σε υψηλότερες περιστροφικές στάθμες των προϊόντων, διότι η έκλυση κινητικής ενέργειας που συνδέεται με διαφορετικές δονητικές και περιστροφικές καταστάσεις των προϊόντων θα είχαν επικαλύψεις.

Οι δονητικές κατανομές στα προϊόντα HF της αντιδράσεως $F + H_2$ που προέκυψαν από δεδομένα μοριακών δεσμών φαίνονται στο Σχ. 4.8 (παρόμοια

δεδομένα προέκυψαν σε παλαιότερα πειράματα υπέρυθρης χημειοφωταύγειας³⁶). Παρατηρείται σημαντική αναστροφή του δονητικού πληθυσμού και κατά μέσο όρο ~65% της πλεονάζουσας ενέργειας εμφανίζεται ως δονητική διέγερση των προϊόντων και μόλις ~8% ως περιστροφή των προϊόντων (αναγκαστικά το υπόλοιπο παραμένει στην κινητική ενέργεια των προϊόντων). Η επιλεκτική διάθεση της ενέργειας είναι σε ποιοτική συμφωνία με την αναμενόμενη για μια εξώθερμη αντίδραση με πρώιμο φράγμα και μια παραμορφωτική γωνία μόνο 47°, παρόλο που η ποσοτική συμφωνία μεταξύ υπολογισμένων κατανομών πληθυσμών και πειραμάτων επετεύχθη μόλις πρόσφατα.⁶

Αντιδράσεις μεταφοράς ελαφρού ατόμου

Ας εξετάσουμε λεπτομερέστερα την κατηγορία αντιδράσεων που είναι γνωστές ως αντιδράσεις μεταφοράς ελαφρού ατόμου, τις οποίες μπορούμε να παραστήσουμε ως



όπου H και L αντιστοιχούν σε βαριά και ελαφρά άτομα. Τέτοιες αντιδράσεις έχουν $\cos^2\beta \rightarrow 1$ και, επομένως, πολύ μικρότερες παραμορφωτικές γωνίες, οι οποίες ευνοούν την έκλυση της πλεονάζουσας ενέργειας (στην κατεύθυνση της εξώθερμης αντιδράσεως) σε δονητική διέγερση των προϊόντων (αυτές δείχνουν επίσης μια τάση να διατηρούν την κινητική ενέργεια). Ένα παράδειγμα είναι η αντίδραση

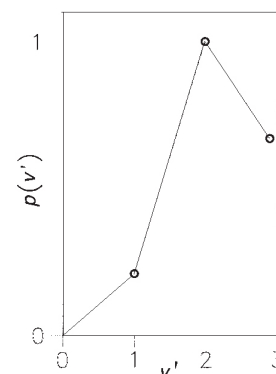


που έχει παραμορφωτική γωνία 10.8°. Η πειραματικά εξαχθείσα δονητική κατανομή φαίνεται στο Σχ. 4.9: τα κλάσματα της ενέργειας που εκλύονται ως μεταφορά, περιστροφή και δόνηση είναι $f_t^? \sim 0.15$, $f_r^? \sim 0.15$ και $f_v^? \sim 0.70$. Αυτά τα χαρακτηριστικά μπορούσαν να αναπαραχθούν με υπολογισμούς κλασικών τροχιών χρησιμοποιώντας μια *απωστική* επιφάνεια δυναμικής ενέργειας (δηλ. μια με όψιμη έκλυση της διαθέσιμης ενέργειας), οι οποίες, για μια παραμορφωτική γωνία 90°, αναμένεται να αποφέρουν αυξημένη έκλυση μεταφορικής ενέργειας.³⁷

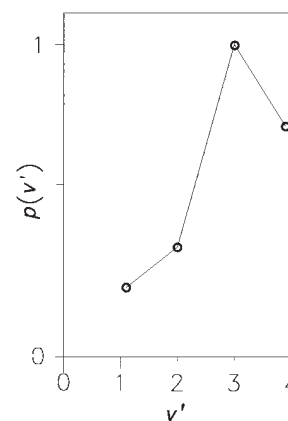
Οι μικρές ανηγμένες μάζες των διατομικών LH των αντιδρώντων και των προϊόντων σημαίνει ότι είναι μεγάλα τα διαστήματα μεταξύ των περιστροφικών τους ενεργειακών σταθμών. Έτσι, λίγες περιστροφικές στάθμες αντιδρώντων είναι κατειλημμένες σε θερμοκρασία δωματίου και συγκριτικά μόνο λίγες καταστάσεις προϊόντων είναι ενεργειακά προσιτές. Για τέτοιες αντιδράσεις επομένως συνήθως βρίσκει κανείς $j \ll L$ και $j' \ll L'$. Εφόσον το J διατηρείται σε όλη την αντίδραση και $L \sim J \sim L'$, υπάρχει μια τάση να διατηρηθεί η τροχιακή στροφορμή κατά τη διάρκεια της αντιδράσεως,

$$L \rightarrow L'.$$

Αυτό είναι εξαιρετικά εμφανές για αντιδράσεις μεταφοράς ελαφρού ατόμου που χωρούν πάνω σε ελκτικές επιφάνειες δυναμικής ενέργειας, διότι χαρακτηρίζονται από μεγάλες ενεργές διατομές και επομένως μεγάλες αρχικές τροχιακές στροφορμές. Θυμηθείτε ότι αν διατηρείται η τροχιακή στροφορμή κατά την αντίδραση και αν η αντίδραση χωρεί μέσω μακρόβιου συμπλόκου, τότε η διαφορική ενεργός διατομή αναμένεται να δείχνει συμμετρικές κορυφές στην εμπρόσθια και οπίσθια κατεύθυνση (βλ. Παρ. 3.3).



Σχ. 4.8 Δονητικοί πληθυσμοί του προϊόντος HF από την αντίδραση $\text{F} + \text{H}_2$.



Σχ. 4.9 Οι δονητικοί πληθυσμοί του προϊόντος HCl από την αντίδραση $\text{Cl} + \text{HI}$.

Αντιδράσεις με ελαφρά άτομα που προσβάλλουν ή αποχωρούν

Τώρα ας θεωρήσουμε αντιδράσεις στο άλλο άκρο του κινηματικού φάσματος, εκείνες που περιλαμβάνουν προσβολή από ελαφρό άτομο,



ή αποχώρηση ελαφρού ατόμου



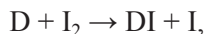
Και οι δύο κατηγορίες αντιδράσεων χαρακτηρίζονται από $\cos^2\beta \rightarrow 0$ και παραμορφωτικές γωνίες κοντά στις 90° . Λόγω των σχετικών μεγεθών των ανηγμένων μαζών των αντιδρώντων και των προϊόντων στις δύο περιπτώσεις, η τάση διαθέσεως της στροφορμής μπορεί να γραφεί ως

$$j \rightarrow L'$$

και

$$L \rightarrow j',$$

αντίστοιχα. Έχουμε συναντήσει μια αντίδραση της πρώτης κατηγορίας στην Παρ. 3.3, την

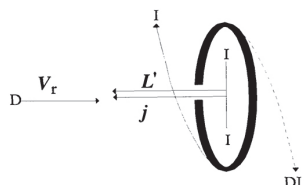


και οι αντιδράσεις των ατόμων H/D με αλογόνα (X_2) σχηματίζουν ένα γενικότερο σύνολο αντιδράσεων που υπακούουν προσεγγιστικά σε αυτό το κινηματικό όριο. Σε αυτά τα συστήματα παρατηρείται μια συσχέτιση (ιδιαιτέρως αξιοσημείωτη σε υπολογισμούς QCT σε ημιεμπειρικές επιφάνειες δυναμικής ενέργειας) μεταξύ του ποσοστού του εξώθερμου που εκλύεται στην κοιλάδα εισόδου και στο κλάσμα της ενέργειας που αποτίθεται σε εσωτερικές περιστροφικές και δονητικές κινήσεις των προϊόντων υδραλογόνων, όπως αναμένεται βάσει των κανόνων του Polanyi. Έτσι στην αντίδραση $H + Cl_2$, η ενέργεια εκλύεται όταν το άτομο του H είναι πολύ κοντά στο Cl_2 και $f_i' \sim 0.5$, ενώ για την $D + I_2$ περίπου το 70% της ενέργειας εκλύεται ως εσωτερική διέγερση των προϊόντων, αντανακλώντας την πρώιμη έκλυση της διαθέσιμης ενέργειας.³⁸

Η διαφορική ενεργός διατομή για την αντίδραση $D + I_2$ παρατηρήθηκε ότι δείχνει κυρίως πλάγια σκέδαση. Μία πιθανή εξήγηση για αυτή την συμπεριφορά μπορεί να είναι μια προτίμηση για πλάγια προσβολή του ατόμου του D στον δεσμό του I_2 (βλ. Παρ. 3.3). Αν συμβαίνει αυτό, οι συγκρούσεις θα είναι πιο δραστικές αν το j προσανατολίζεται παράλληλα προς το διάνυσμα της σχετικής ταχύτητας των αντιδρώντων, εφόσον αυτές οι συγκρούσεις θα είναι πιο πιθανό να έχουν πλάγια προσβολή απ' ό,τι αν το j είναι προσανατολισμένο κάθετα στο v_r (βλ. Σχ. 4.10). Σε αυτό το κινηματικό όριο, το j αποτυπώνεται στο L' και επομένως το τελευταίο θα προσανατολίζεται κατά προτίμηση παράλληλα προς την διεύθυνση της δέσμης των ατόμων του D. Τέλος, επειδή η σχετική ταχύτητα των προϊόντων κείται αναγκαστικά κάθετα προς την στροφορμή των προϊόντων, προβλέπεται μια προτίμηση για πλάγια σκέδαση των προϊόντων DI ως προς την διεύθυνση των ατόμων D. Αντιθέτως, στις αντιδράσεις $H + Cl_2$ και Br_2 παρατηρείται κυρίως οπισθοσκέδαση, πιθανόν διότι αυτές οι αντιδράσεις χωρούν κατά προτίμηση μέσω συγγραμμικών γεωμετριών.

Ένα παράδειγμα αντιδράσεως που περιλαμβάνει ένα ελαφρό αποχωρούν άτομο είναι η εξώθερμη αντίδραση καμακίου

Η τάση αυτή ισχύει μόνο αν η τροχιακή στροφορμή των αντιδρώντων είναι μικρή σε σύγκριση με το j . Παρά την μικρή ανηγμένη μάζα των αντιδρώντων, μ , το μέτρο του L καθορίζεται από το $\mu v_r b$ και το L είναι πιθανό να είναι μικρό μόνο σε αντιδράσεις που κυριαρχούνται από σχετικά μικρούς συντελεστές κρούσεως αντιδράσεως, σε χαμηλές ενέργειες.



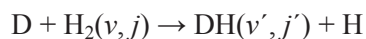
Σχ. 4.10 Δημιουργία πλάγιας σκέδασης στην αντίδραση $D + I_2$.



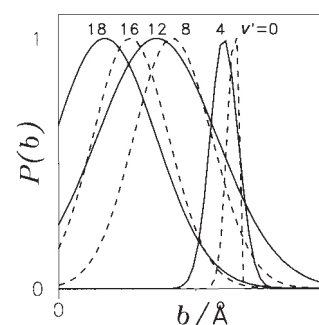
η οποία παράγει σημαντικά ποσά περιστροφικής και δονητικής διεγέρσεως στο BaI. Η σημασία αυτή της κινηματικής κατηγορίας αντιδράσεων πηγάζει από το γεγονός ότι η κατανομή της περιστροφικής στροφορμής των προϊόντων καθορίζεται, μέσω της τάσεως της στροφορμής που δόθηκε παραπάνω, από την κατανομή της δραστικής στροφορμής των αντιδρώντων, $P(L)$. Για καθορισμένη ενέργεια συγκρούσεως η τελευταία είναι ανάλογη της συναρτήσεως αδιαφάνειας, $P(b)$. Έτσι, μετρήσεις των κατανομών των περιστροφικών πληθυσμών σε συγκεκριμένες δονητικές στάθμες των προϊόντων της αντιδράσεως επιτρέπουν τον άμεσο προσδιορισμό των συναρτήσεων αδιαφάνειας για συγκεκριμένη στάθμη των προϊόντων. Τέτοιες μετρήσεις έχουν γίνει για αυτή την αντίδραση³⁹ χρησιμοποιώντας την τεχνική των διασταυρούμενων μοριακών δεσμών, σε συνδυασμό με φθορισμό επαγόμενο από laser για την καταγραφή της περιστροφικής και δονητικής κατανομής των προϊόντων BaI εν τω γεννάσθαι. Τα δεδομένα της συναρτήσεως αδιαφάνειας εμφανίζονται σχηματικά στο Σχ. 4.11. Ανάλογα με την ενέργεια συγκρούσεως του πειράματος, η μέγιστη τροχιακή στροφορμή των αντιδρώντων, L_{\max} , προσδιορίζεται από την μέγιστη τιμή του j' που επιτρέπεται από την διατήρηση της ενέργειας ή από το ύψος του φυγοκεντρικού φράγματος. Τα προϊόντα BaI($v=0$) παράγονται σε υψηλές περιστροφικές στάθμες υποδηλώνοντας μια συνάρτηση αδιαφάνειας που κορυφώνεται πολύ κοντά στο L_{\max} . Καθώς αυξάνεται η δονητική διέγερση στο προϊόν BaI, οι συναρτήσεις αδιαφάνειας εμφανίζουν μέγιστο σε χαμηλότερες τιμές L και b . Έτσι, υψηλά διεγερμένα προϊόντα προκύπτουν από σχετικά μικρούς συντελεστές κρούσεως, ενώ προϊόντα BaI με χαμηλή δονητική διέγερση παράγονται κυρίως από συγκρούσεις με μεγάλους συντελεστές κρούσεως. Αυτή η συσχέτιση υπαγορεύεται κυρίως από τους κινηματικούς και ενεργειακούς περιορισμούς της αντιδράσεως. Ο δυναμικός ρόλος που παίζει η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας έγκειται στον καθορισμό των δονητικών πληθυσμών του προϊόντος BaI.

4.4 Περιπτώσεις

Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί πολύ λεπτομερείς πειραματικές και θεωρητικές μελέτες της αντιδράσεως



όπως επίσης την άλλων ισοτοπικών παραλλαγών του συστήματος $\text{H} + \text{H}_2$. Σε μια τέτοια μελέτη προέκυψαν σχετικές ενεργές διατομές (πληθυσμοί) αντιδράσεως από κατάσταση σε κατάσταση διεγείροντας το H_2 σε συγκεκριμένες περιστροφικές καταστάσεις του $v = 1$, χρησιμοποιώντας μια μη γραμμική τεχνική laser γνωστή ως εξαναγκασμένη άντληση Raman. Τα θερμά αντιδρώντα άτομα D παράγονταν με φωτόλυση του DI και οι κατανομές πληθυσμών δονητικών και περιστροφικών καταστάσεων στα προϊόντα HD προσδιορίστηκαν με REMPI. Το Σχ. 4.12 συγκρίνει τους δονητικούς πληθυσμούς που προέκυψαν για τα μόρια H_2 σε χαμηλές περιστροφικές καταστάσεις του $v = 0$ και στην στάθμη $j = 1$ του H_2 ($v = 1$). Τα δεδομένα δηλώνουν ότι η δονητική διέγερση των αντιδρώντων αυξάνει την δονητική διέγερση των προϊόντων. Οι κατανομές πληθυσμών ομοιάζουν ικανοποιητικά (αν και όχι τέλεια στις υψηλότερες ενέργειες που μελετήθηκαν) με τις προβλέψεις των κβαντομηχανικών υπολογισμών πρώτων αρχών.



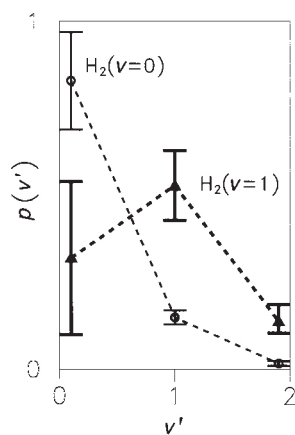
Σχ. 4.11 Οι συναρτήσεις αδιαφάνειας, $P_v(b)$, για καταστάσεις v' του BaI από την αντίδραση Ba + HI.

Αυτό είναι αντίστροφο από την συσχέτιση που παρατηρήθηκε παραπάνω στην αντίδραση $\text{D} + \text{I}_2$, όπου η κατανομή της τροχιακής στροφορμής των προϊόντων καθορίζεται από την κατανομή της περιστροφικής στροφορμής των αντιδρώντων που αντιδρούν.

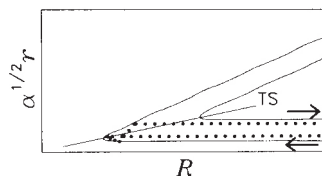
Η σημασία των κινηματικών περιορισμών και των περιορισμών λόγω διατήρησης της στροφορμής τονίζεται από την επιτυχία των κινηματικών προτύπων.⁴⁰ Το απλούστερο αυτών το πρότυπο του αποσπώμενου θεατή. Αυτό και άλλα πιο εξεζητημένα πρότυπα μπορούν να εξαχθούν από τις εξισώσεις μετασχηματισμού συντεταγμένων της Παρ. 3.2 (βλ. Levine & Bernstein, Molecular reaction dynamics and chemical reactivity).

Αυτό και άλλα παραδείγματα εξετάζονται στο άρθρο ανασκοπήσεως των C. B. Moore και I. W. M. Smith.⁴¹

Αυτή η τεχνική διεγέρσεως μεταφέρει περισσότερο από 30% του πληθυσμού του $v = 0$ στο H_2 ($v = 1$). Επειδή και οι δύο δονητικές καταστάσεις είναι κατελιγμένες και δίνουν και οι δύο προϊόντα HD, τα δεδομένα διαθέσεως ενέργειας για συγκεκριμένες δονητικές καταστάσεις των αντιδρώντων προκύπτουν αφαιρώντας το σήμα που προκύπτει χωρίς $\text{H}_2(v = 1)$ από αυτό που προκύπτει όταν και οι δύο καταστάσεις έχουν σημαντικούς πληθυσμούς.



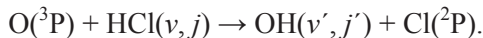
Σχ. 4.12 Οι δονητικοί πληθυσμοί του προϊόντος HD μετά την αντίδραση ατόμων D με H₂ στις καταστάσεις $v = 0$ και $v = 1$.



Σχ. 4.13 Σχηματικές τροχιές για την αντίδραση $O + HCl$ που δείχνουν την αποτελεσματική μεταφορά δονητικής διεγέρσεως από τα αντιδρώντα στα προϊόντα.

Τα δεδομένα επίσης υποστηρίζουν την ιδέα ότι η δονητική διεγέρση στο αντιδρών μόριο HOD δεν τυχαίοποιείται αποτελεσματικά στην κλίμακα χρόνων του πειράματος μέσω του μηχανισμού IVR· βλ. Παρ. 5.3.

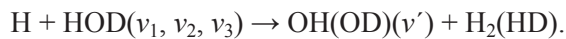
Μια άλλη αντίδραση που έχει μελετηθεί με πλήρη ειδίκευση των ενεργειακών σταθμών των αντιδρώντων και προϊόντων είναι η⁴³



Η αντίδραση είναι περίπου θερμικά ουδέτερη και διαθέτει ένα επαρκώς μεγάλο φράγμα ώστε η σταθερά ταχύτητας για την αντίδραση με $HCl(v = 0)$ να είναι μικρή συγκρινόμενη με άλλων υψηλότερων δονητικών καταστάσεων. Τα αντιδρώντα HCl είχαν προετοιμασθεί στις στάθμες $v = 2, j = 1, 6, 9$, χρησιμοποιώντας άμεση υπέρυθη διεγέρση με laser και τα προϊόντα OH μετρήθηκαν με LIF. Τα άτομα οξυγόνου στην θεμελιώδη κατάσταση παρασκευάστηκαν με παλμική φωτόλυση του NO₂. Η αντίδραση αυτή μεταφοράς ελαφρού ατόμου διαθέτει μια μικρή παραμορφωτική γωνία ($\beta \sim 17^\circ$) και σημαντικό κλάσμα της πλεονάζουσας ενέργειας εκλύεται ως δονητική διεγέρση του OH (η κλασματική έκλυση ενέργειας στην δονητική και περιστροφική διεγέρση του OH είναι $f_v' \sim 0.4, f_r' \sim 0.3$). Η δονητική κατανομή είναι ανεστραμμένη και συνεπής με αποτελεσματική μεταφορά δονητικής διεγέρσεως από τα αντιδρώντα στα προϊόντα. Τέτοια συμπεριφορά αναμένεται για αντιδράσεις μεταφοράς ελαφρού ατόμου, διότι η μικρή παραμορφωτική γωνία εξασφαλίζει ότι η δονητική συντεταγμένη του αντιδρώντος είναι σχεδόν παράλληλη με αυτή του προϊόντος στο σύστημα αναφοράς με στάθμιση μαζών (βλ. Σχ. 4.13).

Η ιδιαίτερη έμφαση στην μελέτη ήταν στον ρόλο που παίζει η περιστροφική διεγέρση του αντιδρώντος. Το κλάσμα της ενέργειας που εκλύεται ως περιστροφή του OH διαπιστώθηκε ότι δεν είναι ευαίσθητο στην περιστροφική κατάσταση του αντιδρώντος (αν και οι περιστροφικές κατανομές του OH όντως μετατοπίζονται προς υψηλότερα j' όταν αυξάνεται η περιστροφική ενέργεια του HCl). Με δεδομένο ότι η περιστροφική διεγέρση δεν προέρχεται από την περιστροφική διεγέρση των αντιδρώντων, προτάθηκε μια εναλλακτική πηγή για την διεγέρση, συγκεκριμένα ότι η αντίδραση χωρεί κατά προτίμηση μέσω ελαφρά κεκαμμένων (αντί για γραμμικών) διαμορφώσεων στην περιοχή του φράγματος. Επομένως, η περιστροφική διεγέρση του προϊόντος παράγεται από την απωστική έκλυση ενέργειας στο φράγμα, η οποία, ακόμη και για την ελαφρά κεκαμμένη διαμόρφωση είναι επαρκής για να παραχθεί η παρατηρούμενη περιστροφική διεγέρση.

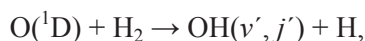
Ένα ακόμη πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα της δονητικής εξειδίκευσεως προσφέρεται από την αντίδραση



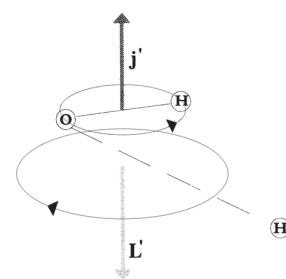
Οι σχετικές σταθερές ταχύτητας για τα αντιδρώντα σε διαφορετικές δονητικές καταστάσεις έχουν προσδιορισθεί από πλήθος ερευνητών και η αντίδραση, μαζί με άλλες ισοτοπικές παραλλαγές, έχει γίνει αντικείμενο ανασκοπήσεως.⁴⁴ Η επιλεκτική διεγέρση των δονήσεων των H-OD ή HO-D οδηγεί στην διάσπαση κατά προτίμηση του διεγερμένου δεσμού, παράγοντας με μεγάλη απόδοση είτε προϊόντα OD είτε OH. Η αντίδραση είναι ενδόθερμη στην εμπρόσθια κατεύθυνση και η διαδρομή ελάχιστης ενέργειας θεωρείται ότι περνά από επίπεδες γεωμετρίες του HHOH, με ένα (ελάχιστο) φράγμα να παρατηρείται για τις σχεδόν συγγραμμικές διαμορφώσεις του H-H-O. Η δονητική διεγέρση σε ένα από τους δεσμούς του HOD θεωρείται ότι μειώνει και ανοίγει το φράγμα της αντιδράσεως· δηλ. για να ανοίξει ο δραστικός κώνος της αποδοχής (βλ. Παρ. 3.4). Είναι ενδιαφέρον ότι η αντίστροφη αντίδραση, $OH(v_1) + H_2(v_2)$, επίσης εμφανίζει έντονη δονητική εξειδίκευση.⁴⁵ Διεγέρση της δονήσεως του «θεατή» OH στο $v_1 = 1$ οδηγεί σε μικρή μεταβολή στην σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, συγκρινόμενη προς

την χρήση αντιδρώντων στην θεμελιώδη δονητική κατάσταση. Αντιθέτως, δονητική διέγερση στο $v_2 = 1$ στον δεσμό H_2 (δηλ. στον δεσμό που θα σπάσει) οδηγεί σε εκατονταπλασιασμό της σταθεράς ταχύτητας.

Για το τελευταίο παράδειγμα, ας επιστρέψουμε σύντομα στην εξώθερμη αντίδραση



η οποία, σε χαμηλές ενέργειες συγκρούσεως, πιστεύεται ότι συμβαίνει μέσω μηχανισμού εισαγωγής που οδηγεί σε βραχύβιο ενδιάμεσο H_2O (βλ. Παρ. 3.3). Η κατανομή εσωτερικών καταστάσεων των προϊόντων OH έχουν προσδιορισθεί με LIF μετά την παραγωγή ατόμων $O(^1D)$ από φωτόλυση είτε του O_3 είτε N_2O .⁴⁶ Ένα σημαντικό κλάσμα της διαθέσιμης ενέργειας ($f_r' \sim 0.3$) αποτίθεται ως περιστροφική διέγερση του OH πέρα από την δονητική διέγερση ($f_v' \sim 0.4$), πράγμα που υποδηλώνει κάποια μνήμη στα προϊόντα της αντιδράσεως των υψηλά κεκαμμένων και διεγερμένων μεταβατικών ενδιάμεσων H_2O . Μια συνέπεια του μηχανισμού για την παραγωγή της περιστροφής του OH (εμφανής από υπολογισμούς QCT) είναι ότι, για υψηλές περιστροφικές καταστάσεις στο $OH(v' = 0)$, το διάνυσμα της περιστροφικής στροφορμής κείται αντιπαράλληλα προς το διάνυσμα της τροχιακής στροφορμής των προϊόντων, όπως φαίνεται στο Σχ. 4.14. Τέτοιες ιδιότητες προσανατολισμού διανυσμάτων είναι ένα άλλο στοιχείο της στερεοχημείας, που συζητήθηκε στην Παρ. 3.4.



Σχ. 4.14 Οι σχετικοί προσανατολισμοί της περιστροφικής και της τροχιακής στροφορμής των προϊόντων OH της αντιδράσεως $O(^1D) + H_2$.

Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται όταν φωτολύεται νερό μέσω μιας γραμμικής διεγερμένης ηλεκτρονιακής καταστάσεως. Η ξαφνική αλλαγή της γεωμετρίας από κεκαμμένη σε γραμμική, που προκαλείται από την απορρόφηση του φωτονίου, οδηγεί σε περιστροφικά διεγερμένα προϊόντα OH , με την περιστροφική στροφορμή τους αντιπαράλληλη προς την τροχιακή τους στροφορμή.

5 ΜΙΚΡΟΚΑΝΟΝΙΚΕΣ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

5.1 Η συσσωρευτική πιθανότητα αντιδράσεως

Κίνηση κατά μήκος της συντεταγμένης της αντιδράσεως

Οι μεταβολές της δυναμικής ενέργειας κατά μήκος της διαδρομής ελάχιστης ενέργειας είναι διαφορετικές απ' ό,τι σε κάθετη διεύθυνση (βλ. Παρ. 2.2). Κινήσεις κατά μήκος της τελευταίας μπορούν να θεωρηθούν ως συμβατικές δονήσεις, (συμμετρική) έκταση και κάμψη, ενώ οι κινήσεις κατά μήκος της πρώτης αντιστοιχούν σε μεταφορική κίνηση πάνω από το φράγμα. Αρχικά θα εστιασθούμε σε μονοδιάστατη κίνηση κατά μήκος της συντεταγμένης αντιδράσεως.

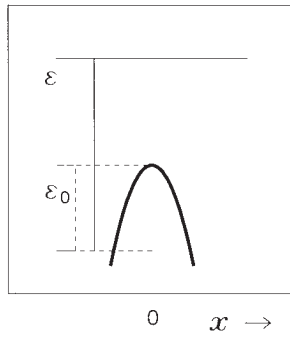
Ο ρυθμός, dv , με τον οποίο πλησιάζουν μεταξύ τους τα αντιδρώντα (A και BC) κατά μήκος της συντεταγμένης της αντιδράσεως (δηλ. η ροή αντιδρώντων – ο αριθμός των ζευγών αντιδρώντων που πλησιάζουν ανά μονάδα μήκους και μονάδα χρόνου) σε σχετικές ταχύτητες μεταξύ v_r και $v_r + dv_r$, δίνεται (σε μια διάσταση) από την

$$dv = v_r f(v_r) [A] [BC] dv_r,$$

όπου $f(v_r)$ είναι η μονοδιάστατη κατανομή Maxwell-Boltzmann των σχετικών ταχυτήτων. Η ταχύτητα της αντιδράσεως, dv , είναι η πιθανότητα της αντιδράσεως, $P(\epsilon_t)$, σε ορισμένη ενέργεια συγκρούσεως, ϵ_t , επί τον ρυθμό με τον οποίο πλησιάζουν τα αντιδρώντα:

$$dv_r = P(\epsilon_t) v_r f(v_r) [A] [BC] dv_r.$$

Επομένως η θερμικά μέση σταθερά ταχύτητας μπορεί να γραφτεί ως



Σχ. 5.1 Μονοδιάστατη παραβολική καμπύλη δυναμικού.

Μια κάπως πιο ρεαλιστική πρότυπη καμπύλη δυναμικής ενέργειας για κίνηση κατά μήκος της συντεταγμένης αντιδράσεως είναι το φράγμα Eckart, που συζητείται ποιοτικά από τους Atkins και Friedman στο Molecular quantum mechanics.

η οποία σε μια διάσταση έχει μονάδες $m \text{ μόρια}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Αυτό μπορεί επίσης να εκφρασθεί καθαρά συναρτήσει της αρχικής μεταφορικής ενέργειας, $\varepsilon_t = \frac{1}{2} \mu v_t^2$ ως

$$k(T) = \int_0^\infty P(\varepsilon_t) f(\varepsilon_t) \frac{d\varepsilon_t}{\mu},$$

όπου η μονοδιάστατη κατανομή Maxwell-Boltzmann των ενεργειών συγκρούσεως δίνεται από την

$$f(\varepsilon_t) = \frac{\mu}{h q_t} e^{-\varepsilon_t/k_B T},$$

και q_t , η μονοδιάστατη μεταφορική συνάρτηση κατανομής ανά μονάδα μήκους, παριστάνει τον αριθμό των θερμικά προσιτών μεταφορικών καταστάσεων ανά μονάδα μήκους στην θερμοκρασία T :

$$q_t = \left(\frac{2\pi\mu k_B T}{h^2} \right)^{1/2}.$$

Αντικαθιστώντας την $f(\varepsilon_t)$ στην παραπάνω έκφραση της $k(T)$ προκύπτει

$$k(T) = \frac{1}{h q_t} \int_0^\infty P(\varepsilon_t) e^{-\varepsilon_t/k_B T} d\varepsilon_t, \quad (5.1)$$

Σε πιο ρεαλιστικά δυναμικά ενέργειας, η αρχική ενέργεια συγκρούσεως ισούται με την ολική ενέργεια και το ε_t μπορεί να αντικατασταθεί από το ε στην παραπάνω εξίσωση.

Θεωρήστε την πιθανότητα «αντιδράσεως» για μονοδιάστατη κίνηση (π.χ. στην διεύθυνση x) πάνω από φράγμα με ύψος ε_0 . Αντίδραση σημαίνει διέλευση ενός σωματιδίου πάνω (ή μέσα) από το φράγμα. Ας υποθέσουμε ότι το φράγμα είναι μια ανεστραμμένη παραβολή συναρτήσει x (δηλ. $V(x) = \varepsilon_0 - kx^2/2$ όπως φαίνεται στο Σχ. 5.1). Κλασικά, η πιθανότητα αντιδράσεως (η πιθανότητα ένα σωματίδιο, αρχικά σε $x < 0$ κινούμενο με φορά $+x$, να διασταυρώσει το φράγμα) θα είναι μονάδα αρκεί η ολική ενέργεια, ε (το άθροισμα της κινητικής και δυναμικής ενέργειας), να ξεπερνά το ύψος του φράγματος, ε_0 . Συναρτήσει της ολικής ενέργειας, ε , η $P(\varepsilon)$ είναι βηματική συνάρτηση, όπως φαίνεται στο Σχ. 5.2 και μπορεί να γραφεί ως

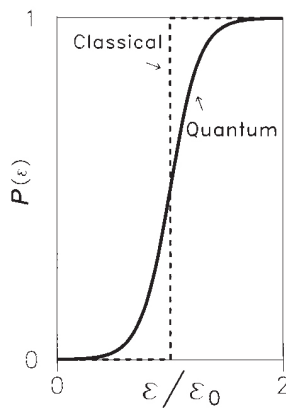
$$P(\varepsilon) = 1 \quad \varepsilon > \varepsilon_0,$$

και

$$P(\varepsilon) = 0 \quad \varepsilon \leq \varepsilon_0.$$

Κβαντομηχανικά, ένα σωματίδιο μάζας μ που πλησιάζει το φράγμα από την αριστερή πλευρά του Σχ. 5.1 μπορεί να διέλθει μέσα από το φράγμα ή να ανακλασθεί πίσω στην κατεύθυνση $-x$. Για το πρόβλημα του παραβολικού δυναμικού οι πιθανότητες ανακλάσεως ($R(\varepsilon)$) και διαπερατότητας ($T(\varepsilon)$) μπορούν να εκφραστούν αναλυτικά

$$R(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{2\pi\varepsilon}},$$



Σχ. 5.2 Κλασική και κβαντομηχανική $P(\varepsilon)$ για μονοδιάστατη παραβολική καμπύλη δυναμικού.

$$T(\varepsilon) \equiv P(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{-2\pi\varepsilon'}}, \tag{5.2}$$

όπου

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{h\nu^*},$$

και ν^* , η φανταστική συχνότητα δονήσεως, ορίζεται ως

$$\nu^* = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

Έτσι, όπως φαίνεται στο Σχ. 5.2, η $P(\varepsilon)$ είναι μια αύξουσα συνάρτηση του ε και προσεγγίζει τις κλασικές τιμές του 0, όταν $\varepsilon \ll \varepsilon_0$, και του 1, όταν $\varepsilon \gg \varepsilon_0$. Για ενέργειες κάτω από το φράγμα, το φράγμα δεν είναι εντελώς αδιαπέραστο (δηλ. το σωματίδιο μπορεί να διέλθει μέσα από το φράγμα) και πάνω από το φράγμα, το φράγμα δεν είναι εντελώς διαπερατό (δηλ. το σωματίδιο μπορεί να ανακλασθεί από το φράγμα παρόλο που η ολική ενέργεια υπερβαίνει το ύψος του φράγματος). Παρατηρήστε ότι το κβαντικό αποτέλεσμα τείνει προς το κλασικό καθώς αυξάνεται το μ και καθώς μειώνεται το k , η σταθερά δυνάμεως. Έτσι η κβαντομηχανική διέλευση γίνεται πιο σημαντική για ελαφρά σωματίδια που περνούν μέσα από λεπτά φράγματα.

Ένα άλλο διαφωτιστικό παράδειγμα προσφέρεται από την μονοδιάστατη κίνηση ενός σωματιδίου πάνω από το φράγμα του Σχ. 5.3, το οποίο έχει ένα μικρό φρέαρ, και έχει την μορφή

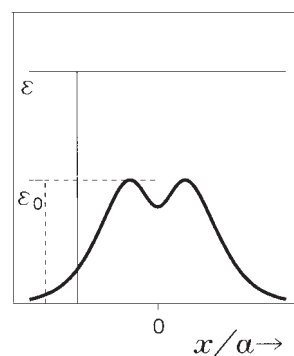
$$V(x) = V_0 \left[1/2 + (x/\alpha)^2 \right] \sec^2 h^2(x/\alpha).$$

Η κλασική πιθανότητα αντιδράσεως για αυτό το σχήμα δυναμικής ενέργειας είναι ακριβώς ίδια όπως στο παραβολικό φράγμα. Αν το σωματίδιο έχει αρκετή (κινητική) ενέργεια για να υπερβεί το πρώτο φράγμα, πρέπει να έχει αρκετή για να υπερβεί το δεύτερο και συνεπώς να «αντιδράσει».

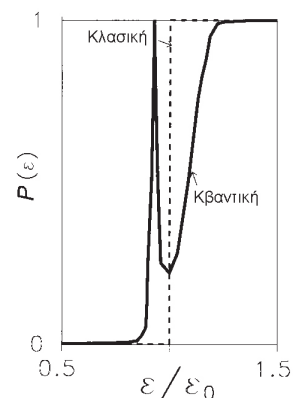
Αντιθέτως, η κβαντομηχανική πιθανότητα διελεύσεως, $P(\varepsilon)$, που φαίνεται στο Σχ. 5.4, είναι πολύ διαφορετική από αυτήν που προκύπτει απουσία του φρέατος.⁴⁷ Στην αύξουσα συνάρτηση πιθανότητα διελεύσεως ως προς ε προστίθεται μια κορυφή ή *συντονισμός*. Ανάλογα με το βάθος του φρέατος και την ανηγμένη μάζα των σωματιδίων, το φρέαρ δυναμικού μπορεί να υποστηρίξει *σχεδόν δέσμιες* δονητικές στάθμες. Όταν η ολική ενέργεια είναι κοντά στην ενέργεια μια σχεδόν δέσμιας καταστάσεως, η πιθανότητα αντιδράσεως παρουσιάζει απότομη αύξηση. Για την συγκεκριμένη (συμμετρική) μορφή δυναμικού, η $P(\varepsilon)$ αυξάνεται στην μονάδα· το φράγμα γίνεται εντελώς διαπερατό στην περιοχή του συντονισμού. Το φαινόμενο λέγεται *διέλευση συντονισμού*. Η συμπεριφορά είναι ανάλογη με αυτήν που προκύπτει κατά την διέλευση μέσα από φυγοκεντρικά φράγματα σε ενεργά δυναμικά: βλ. Παρ. 3.1.

Κίνηση σε πολλές διαστάσεις

Ας εξετάσουμε τώρα μια αντίδραση $A + BC$ στις πλήρεις διαστάσεις της και ας υποθέσουμε ότι τα αντιδρώντα βρίσκονται σε θερμική ισορροπία. Πλησιάζουν σε συγκεκριμένες κβαντικές καταστάσεις και η Εξ. 5.1 ισχύει για την κβαντική κατάσταση κάθε αντιδρώντος, n , σταθμισμένη από τον πληθυσμό Boltzmann των μορίων σε αυτή την κατάσταση:



Σχ. 5.3 Μονοδιάστατη καμπύλη δυναμικού με φρέαρ.



Σχ. 5.4 Κβαντομηχανική $P(\varepsilon)$ για μονοδιάστατο δυναμικό με φρέαρ.

Αυτές οι καταστάσεις των αντιδρώντων, περιλαμβάνουν όχι μόνο τις εσωτερικές καταστάσεις των αντιδρώντων BC, αλλά και τις καταστάσεις τροχιακής στροφορμής των αντιδρώντων, οι οποίες χαρακτηρίζονται από ένα κβαντικό αριθμό l και έχουν εκφυλισμό $2l + 1$ (βλ. Παραρτήματα A.2 και A.3).

$$k(T) = \frac{1}{h q_r} \int_0^\infty \sum_n P_n(\varepsilon) \frac{g_n e^{-\varepsilon_n/k_B T}}{q_{A:\text{int}} q_{BC:\text{int}}} e^{-\varepsilon_t/k_B T} d\varepsilon_t, \quad (5.3)$$

όπου g_n είναι ο εκφυλισμός της καταστάσεως n και οι συναρτήσεις κατανομής δίνονται από τις

$$q_{A:\text{int}} = q_{A:\text{el}}$$

$$q_{BC:\text{int}} = q_{BC:\text{rot}} q_{BC:\text{vib}} q_{BC:\text{el}},$$

και (επειδή είμαστε τώρα στις τρεις διαστάσεις)

$$q_t = \left(\frac{2\pi\mu k_B T}{h^2} \right)^{3/2}.$$

Η Εξ. 5.3 συνήθως γράφεται πιο συμπυκνωμένα ως

$$k(T) = \frac{1}{h q_r} \int_0^\infty N(\varepsilon) e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon, \quad (5.4)$$

(που είναι ίδια με την Εξ. 1.13) όπου ε είναι η ολική ενέργεια (το άθροισμα της κινητικής και εσωτερικής ενέργειας των αντιδρώντων)

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_n,$$

$q_r (= q_t q_{A:\text{int}} q_{BC:\text{int}})$ είναι η ολική συνάρτηση κατανομής των αντιδρώντων και

$$N(\varepsilon) = \sum_n g_n P_n(\varepsilon).$$

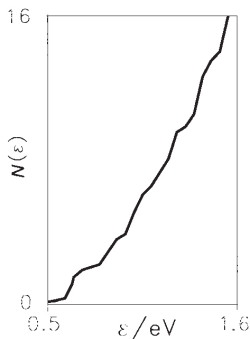
Επομένως, $N(\varepsilon)$ είναι το άθροισμα των πιθανοτήτων αντιδράσεως (μεταξύ 0 και 1) για όλες τις καταστάσεις των αντιδρώντων. Μπορεί να ερμηνευθεί, λιγότερο αυστηρά, ως ο αριθμός των δραστικών καταστάσεων των αντιδρώντων σε ενέργεια, ε (βλ. Παρ. 1.4).

Κβαντομηχανικά υπολογισμένες συσσωρευτικές πιθανότητες αντιδράσεως, $N(\varepsilon)$, απεικονίζονται στα Σχ. 5.5 και 5.6 για τις αντιδράσεις $\text{H} + \text{H}_2$ ⁴⁸ και $\text{F} + \text{H}_2$.⁶ Η δομή τύπου κλίμακας στο $N(\varepsilon)$, που είναι κοινή στις δύο αντιδράσεις, θυμίζει την μονοδιάστατη κλασική συμπεριφορά του Σχ. 5.2. Παρατηρήστε επίσης την σχετικά οξεία δομή τύπου συντονισμού που παρατηρείται στην αντίδραση $\text{F} + \text{H}_2$ σε χαμηλές ενέργειες: κοντά στο κατώφλι, οι υπολογισμοί του $N(\varepsilon)$ δηλώνουν την παρουσία τοπικών ελαχίστων (ή φρεάτων) στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας, τα οποία οδηγούν σε κορυφές στο $N(\varepsilon)$ ανάλογες με αυτές του Σχ. 5.4. Από λεπτομερή ανάλυση προκύπτει ότι η πλειονότητα των οξέων χαρακτηριστικών του Σχ. 5.6 μπορούν να συνδεθούν με σχεδόν δέσμιες στάθμες στην κοιλάδα των προϊόντων, που οφείλονται σε μεγάλης εμβέλειας ασθενές ελάχιστο van der Waals στην επιφάνεια της δυναμικής ενέργειας. Οι κορυφές συνδέονται ειδικά με τις δονήσεις εκτάσεως του δεσμού van der Waals $\text{H}-\text{HF}$, στην οποία το μόριο HD είναι σε $\nu' = 3$.²⁰

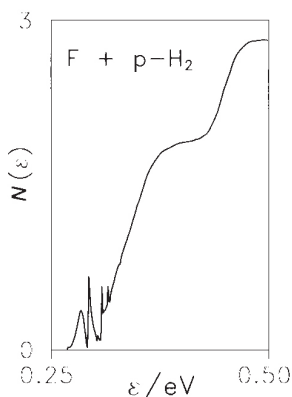
5.2 Η θεωρία μεταβατικής καταστάσεως (TST) και $N^\ddagger(\varepsilon)$

Η Εξ. 5.4 είναι η ακριβής έκφραση για την θερμική σταθερά ταχύτητας. Όμως ο ακριβής υπολογισμός του $N(\varepsilon)$ με κβαντομηχανικά μέσα είναι υπολογιστικά εντατικός και είναι ακόμη εφικτός μόνο για σχετικά μικρά συστήματα των τριών

Η εσωτερική συνάρτηση κατανομής για το άτομο A είναι απλώς η ηλεκτρονιακή συνάρτηση κατανομής, η οποία συνήθως δίνεται από τον ηλεκτρονιακό εκφυλισμό της θεμελιώδους ηλεκτρονιακής καταστάσεως. Η μορφή της εσωτερικής συναρτήσεως κατανομής του BC υποθέτει ότι οι βαθμοί ελευθερίας του αντιδρώντος διαχωρίζονται.



Σχ. 5.5 Υπολογισμένη συσσωρευτική πιθανότητα αντιδράσεως, $N(\varepsilon)$, για την αντίδραση $\text{H} + \text{H}_2$ για $J = 0$. Η ολική στροφορμή, J , περιορίζεται στο 0 και στα δύο διαγράμματα.



Σχ. 5.6 Υπολογισμένη συσσωρευτική πιθανότητα αντιδράσεως, $N(\varepsilon)$, για την αντίδραση $\text{F} + \text{H}_2$ για $J = 0$.

ή τεσσάρων ατόμων. Είναι επιθυμητό να διερευνήσουμε εναλλακτικές, προσεγγιστικές μεθόδους για τον υπολογισμό του $N(\epsilon)$. Στη συνέχεια θα επανεξετάσουμε την αντίδραση των τριών ατόμων



Η μεταβατική κατάσταση (TS)

Η μεταβατική κατάσταση (ABC^\ddagger) μπορεί να θεωρηθεί ως στενωπός κάπου στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας, μέσα από την οποία πρέπει να περάσουν τα αντιδρώντα αν πρόκειται να σχηματίσουν προϊόντα. Ακριβέστερα, είναι μια *διαιρούσα επιφάνεια* (για παράδειγμα, η τομή στην συγγραμμική επιφάνεια δυναμικής ενέργειας του Σχ. 5.7), η οποία χωρίζει τα αντιδρώντα από τα προϊόντα.

Οι υποθέσεις της θεωρίας μεταβατικής καταστάσεως είναι ότι

1. σε σταθερή θερμοκρασία, τα αντιδρώντα βρίσκονται σε θερμική ισορροπία ή, σε σταθερή ενέργεια, όλες οι καταστάσεις των αντιδρώντων είναι εξίσου προσιτές (βλ. Παρ. 5.3)·
2. η κίνηση κατά μήκος της συντεταγμένης αντιδράσεως (η διαδρομή ελάχιστης ενέργειας) διαχωρίζεται από κίνηση εγκάρσια σε αυτήν·
3. η κίνηση κατά μήκος της συντεταγμένης αντιδράσεως είναι κλασική·
4. η κίνηση κατά μήκος της διαδρομής ελάχιστης ενέργειας είναι άμεση.

Από αυτές, η κύρια υπόθεση της θεωρίας μεταβατικής καταστάσεως είναι αυτή της «άμεσης δυναμικής» στην υπόθεση 4, η οποία συχνά αναφέρεται ως ο κανόνας της *μη επιστροφής*.

Το άθροισμα των μεταβατικών καταστάσεων, $N^\ddagger(\epsilon)$

Στην μεταβατική κατάσταση (την κρίσιμη γεωμετρία όπου δεν υπάρχει επιστροφή), η δεύτερη από τις παραπάνω υποθέσεις μας επιτρέπει να γράψουμε την ολική ενέργεια σε διαχωρίσιμη μορφή

$$\epsilon = \epsilon_t^\ddagger + \epsilon_n^\ddagger + \epsilon_0,$$

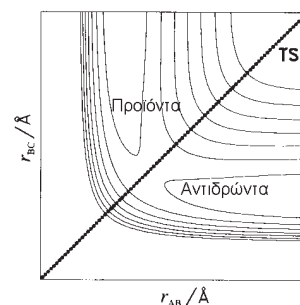
όπου ϵ_0 είναι η *διαφορά στις ενέργειες μηδενός* μεταξύ αντιδρώντων και μεταβατικής καταστάσεως (βλ. Σχ. 5.8). Αν η κίνηση κατά μήκος της συντεταγμένης αντιδράσεως περιγραφεί κλασικά στην μεταβατική κατάσταση, τότε κάθε μια από τις εσωτερικές καταστάσεις της συνιστά ένα κατώφλι για την αντίδραση και η πιθανότητα αντιδράσεως για κάθε μια από αυτές τις αντιδράσεις είναι κλιμακωτή συνάρτηση,

$$P(\epsilon) = 1 \text{ αν } \epsilon > \epsilon_n^\ddagger + \epsilon_0,$$

και μηδέν σε άλλη περίπτωση, όπου θεωρήσαμε ότι, αφού σχηματισθεί, η μεταβατική κατάσταση πρέπει να συνεχίσει προς τα προϊόντα. Καθώς αυξάνεται η συνολική ενέργεια και ξεπερνά το κατώφλι, η εκτίμηση της μεταβατικής καταστάσεως για την συσσωρευτική πιθανότητα αντιδράσεως θα αυξηθεί κατά μία μονάδα (πρβλ. την κλασική, μονοδιάστατη κίνηση του Σχ. 5.2)· δηλ. η $N^\ddagger(\epsilon)$ μπορεί να εκφρασθεί ως

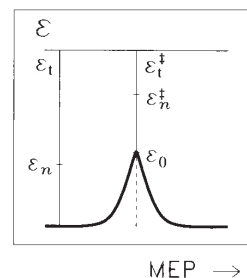
$$N^\ddagger(\epsilon) = \sum_n g_n^\ddagger,$$

όπου το άθροισμα καλύπτει όλες τις στάθμες για τις οποίες $\epsilon > \epsilon_n^\ddagger + \epsilon_0$. Σύμφωνα με την θεωρία μεταβατικής καταστάσεως, η συσσωρευτική πιθανότητα αντιδρά-



Σχ. 5.7 Η διαιρούσα επιφάνεια της μεταβατικής καταστάσεως χωρίζει τα αντιδρώντα από τα προϊόντα.

Στην εκδοχή της θεωρίας μεταβατικής καταστάσεως που παρουσιάζεται εδώ η (δέσμια) κίνηση κάθετα στην πορεία ελάχιστης ενέργειας εξετάζεται κβαντομηχανικά.



Σχ. 5.8 Οι ενεργειακές στάθμες της μεταβατικής καταστάσεως.

σεως θα είναι ίση με τον αριθμό των διαθέσιμων μεταβατικών καταστάσεων κάτω από αυτή την ενέργεια, ε . Θα διαθέτει δομή κλίμακας με αυξανόμενη ολική ενέργεια, όπου κάθε σκαλοπάτι (ύψους μονάδος) αντιστοιχεί στο άνοιγμα ενός νέου κατωφλιού για αντίδραση στην μεταβατική κατάσταση. Στην θεωρία μεταβατικής καταστάσεως η συσσωρευτική πιθανότητα αντιδράσεως (το άθροισμα των δραστικών καταστάσεων των αντιδρώντων) προσεγγίζεται από το άθροισμα των μεταβατικών καταστάσεων.

Απαιτούνται $3N-3$ βαθμοί ελευθερίας για να ορίσουν την περιστροφική και δονητική κίνηση της μεταβατικής καταστάσεως. Ένας βαθμός ελευθερίας αντιστοιχεί στην συντεταγμένη αντίδρασεως και οι υπόλοιποι $3N-4$ αντιστοιχούν στις δεσμικές συντεταγμένες περιστροφής και δονήσεως του συστήματος στην μεταβατική κατάσταση.

Για αντιδράσεις με μεγάλα φράγματα η μεταβατική κατάσταση τοποθετείται καλύτερα στην κορυφή του φράγματος αντιδράσεως, επειδή το φράγμα συνιστά την μικρότερη στενωπό μέσα από την οποία πρέπει να περάσουν τα αντιδρώντα για να σχηματίσουν προϊόντα (βλ. επόμενη παράγραφο). Οι ενεργειακές στάθμες της μεταβατικής καταστάσεως θα μπορούσαν να υπολογισθούν με επίλυση της εξίσωσεως Schrödinger για τις δέσμιες κινήσεις στους $3N-4$ βαθμούς ελευθερίας του μορίου στην μεταβατική κατάσταση. Σε πολλές εφαρμογές όμως υποθέτουμε ότι οι δονητικές κινήσεις είναι αρμονικές και η περιστροφική κίνηση ενός άκαμπτου περιστροφέα, όπως φαίνεται στον επόμενο υπολογισμό.

Πίνακας 5.1 Άθροισμα μεταβατικών «καταστάσεων» του H_3^+ με μηδενική ολική στροφορμή για τις πρώτες 10 καταστάσεις, υπολογισμένες με την υπόθεση της ανεξάρτητης αρμονικής κινήσεως. n_s και n_b είναι το πλήθος των κβάντων εκτάσεως και κάμψεως.

ε/eV	(n_s, n_b)	$N^\ddagger(\varepsilon)$
0.66	0, 0	2
0.88	0, 2	4
0.91	1, 0	6
1.10	0, 4	8
1.14	1, 2	10
1.17	2, 0	12
1.33	0, 6	14
1.36	1, 4	16
1.39	2, 2	18
1.43	3, 0	20

Ας θεωρήσουμε άλλη μια φορά την αντίδραση $H + H_2$. Θα περιορισθούμε στον υπολογισμό του $N^\ddagger(\varepsilon)$ για μηδενική ολική στροφορμή, $J = 0$. Για απλοποίηση του υπολογισμού, ας υποθέσουμε ότι η κίνηση στην μεταβατική κατάσταση είναι αρμονική με συχνότητες της εκτάσεως και της διπλά εκφυλισμένης κάμψεως 2058 και 909 cm^{-1} (αυτές οι συχνότητες προκύπτουν από την ίδια επιφάνεια δυναμικής ενέργειας που χρησιμοποιείται για τον ακριβή υπολογισμό του $N(\varepsilon)$). Για να υπολογίσουμε το $N^\ddagger(\varepsilon)$, απλώς μετρούμε το πλήθος των καταστάσεων κάτω από την δεδομένη ενέργεια ε , λαμβάνοντας υπόψιν το φράγμα δυναμικής ενέργειας των 0.418 eV και την ενέργεια μηδενός της μεταβατικής καταστάσεως των 0.24 eV. Παρατηρήστε ότι το $N^\ddagger(\varepsilon)$ πρέπει να πολλαπλασιασθεί επί 2 για να λάβουμε υπόψη μας ότι οποιοδήποτε από τα δύο άτομα H του αντιδρώντος H_2 μπορεί να αποσπασθεί και ότι η ολική ενέργεια σε αυτό το παράδειγμα ορίζεται έτσι ώστε να συμπεριλάβει την ενέργεια μηδενός του αντιδρώντος H_2 . (Για να μετρήσουμε τις καταστάσεις σε αυτό το παράδειγμα είναι απαραίτητο να λάβουμε υπόψη μας την δονητική στροφορμή στις διεγερμένες στάθμες κάμψεως. Για ολική στροφορμή $J = 0$, προκύπτει ότι μόνο άρτια κβάντα της κάμψεως μπορούν να συνεισφέρουν και μόνο μια από τις εκφυλισμένες στάθμες κάμψεως με άρτιο αριθμό κβάντων διεγέρσεως έχει μηδενική στροφορμή.) Τα δεδομένα του Πίν. 5.1 φαίνονται και στο Σχ. 5.9. Η δομή κλίμακας του $N^\ddagger(\varepsilon)$ αντικατοπτρίζει περίπου αυτό που παρατηρείται στα ακριβή δεδομένα του $N(\varepsilon)$ του Σχ. 5.5, παρόλο

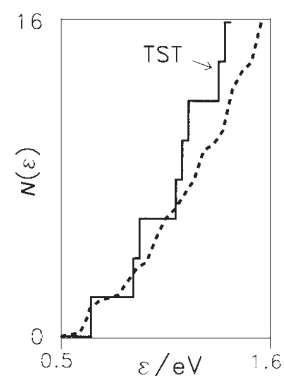
που τα σκαλοπάτια του τελευταίου εμφανίζονται εξομαλυσμένα λόγω του κβα-
ντομηχανικού φαινομένου σήραγγος. Με ένα τέτοιο απλό υπολογισμό, η θέση
των σκαλοπατιών δεν αναμένεται να είναι ακριβής: οι ακριβείς τιμές του $N(\varepsilon)$
είναι κάπως μικρότερες από τις εκτιμήσεις της μεταβατικής καταστάσεως, οι
οποίες είναι, εν μέρει, αποτέλεσμα της εφαρμογής των υποθέσεων περί αρμονι-
κότητας και διαχωρισμού των κινήσεων.

Η υπόθεση περί μη επιστροφής

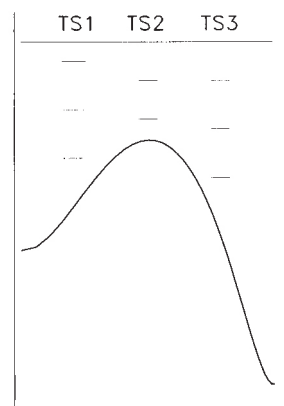
Η διαιρούσα επιφάνεια μπορεί να βρίσκεται οπουδήποτε πάνω στην επιφάνεια
δυναμικής ενέργειας, αν και κάποιες θέσεις θα είναι πολύ πιο κατάλληλες από
άλλες. Το Σχ. 5.10 δείχνει πώς το σύνολο μεταβατικών «καταστάσεων» μπορεί
να μεταβάλλεται με την θέση της διαιρούσας επιφάνειας. Μεταβολή της θέσης
της μεταβατικής καταστάσεως οδηγεί σε αλλαγές στα διαστήματα μεταξύ ενεργ-
γειακών σταθμών: Διαφορετικές θέσεις της μεταβατικής καταστάσεως αντιστοι-
χούν σε διαφορετικές τομές της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας και συνεπώς σε
διαφορετικές δονητικές σταθερές δυνάμεως και ροπές αδράνειας.

Ένα πιο γενικό κριτήριο για την τοποθέτηση της πιο καλής μεταβατικής
καταστάσεως, ιδιαίτερα χρήσιμο για αντιδράσεις χωρίς φράγμα, είναι να βρει
κανείς την θέση η οποία ελαχιστοποιεί τον αριθμό των μεταβατικών «καταστά-
σεων», $N^\ddagger(\varepsilon)$. Η επιλογή προσφέρει την χαμηλότερη εκτίμηση του $k(T)$. Για
αντιδράσεις με μεγάλα φράγματα ο ελάχιστος αριθμός των μεταβατικών κατα-
στάσεων σε ορισμένη ενέργεια συμπίπτει με την θέση του φράγματος, διότι
μεγάλο μέρος της ενέργειας στο φράγμα καθορίζεται από την μορφή της δυνα-
μικής ενέργειας. Η ελαχιστοποίηση του αριθμού των μεταβατικών καταστάσεων
είναι επιθυμητή διότι ελαχιστοποιείται η επίδραση των επαναδιασταυρούμενων
τροχιών. Το κλάσμα των τροχιών που ξαναπερνούν από την μεταβατική κατά-
σταση εξαρτάται από την μορφή της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας και από
την παραμορφωτική γωνία που ορίστηκε στην Παρ. 4.3. Για επιφάνειες με μικρή
παραμορφωτική γωνία, οι τροχιές είναι πιο επιρρεπείς να περάσουν από την
μεταβατική κατάσταση στην περιοχή του φράγματος, αλλά μετά αδυνατούν να
κάνουν απότομη στροφή προς την κοιλάδα των προϊόντων και, αντιθέτως, ανα-
κρούουν στον απωστικό τοίχο του δυναμικού και ξαναπερνούν από την μεταβα-
τική κατάσταση προς τα αντιδρώντα (βλ. Σχ. 5.11). Τέτοιες επαναδιασταυρώσεις
οδηγούν σε μείωση της κλασικής σταθεράς ταχύτητας σε σχέση με αυτήν που
προκύπτει από την θεωρία μεταβατικής καταστάσεως (η οποία κατ' ουσίαν με-
τράει τροχιές ως δραστικές και αυτές που επιστρέφουν). Η καλύτερη θέση για
την μεταβατική κατάσταση είναι επομένως αυτή που δίνει την χαμηλότερη εκτί-
μηση του $N^\ddagger(\varepsilon)$ και επομένως του $k(T)$.

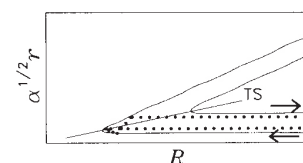
Η επιστροφή είναι συνήθως μικρό πρόβλημα για αντιδράσεις με μεγάλα
φράγματα σε χαμηλές ολικές ενέργειες, αλλά μπορεί να καταστεί σημαντικό
καθώς αυξάνεται η ενέργεια. Δραστικές τροχιές σε χαμηλές ενέργειες έχουν
μόλις επαρκή ενέργεια για να περάσουν το φράγμα και επομένως τείνουν να
ακολουθούν την διαδρομή ελάχιστης ενέργειας από τα αντιδρώντα στα προϊόντα.
Καθώς αυξάνεται η ενέργεια, οι τροχιές αρχίζουν να εξερευνούν περιοχές πέρα
από την διαδρομή ελάχιστης ενέργειας και συνεπώς είναι πιο επιρρεπείς σε επι-
στροφή στα αντιδρώντα.



Σχ. 5.9 Υπολογισμένα $N^\ddagger(\varepsilon)$ θεωρώ-
ντας διαχωρίσιμες αρμονικές δονη-
τικές κινήσεις για την αντίδραση
 $H + H_2$. Τα δεδομένα συγκρίνονται
με τα ακριβή $N^\ddagger(\varepsilon)$ που φαίνονται
στο Σχ. 5.5.

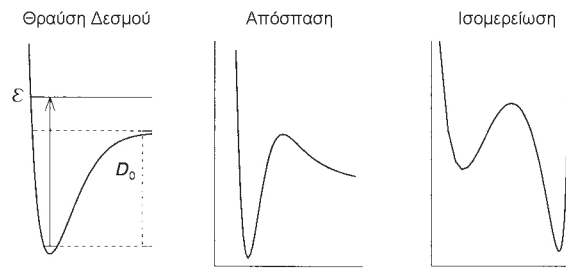


Σχ. 5.10 Καταστάσεις της μεταβα-
τικής καταστάσεως για τρεις διαφο-
ρετικές θέσεις της διαιρούσας επι-
φάνειας.



Σχ. 5.11 Επαναδιασταυρούμενες
τροχιές σε επιφάνεια δυναμικής
ενέργειας με μικρή γωνία παραμορ-
φώσεως.

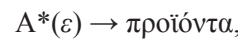
Στην μικροκανονική παραλλα-
κτική θεωρία μεταβατικής κατα-
στάσεως αναζητούμε την καλύ-
τερη θέση της διαιρούσας επιφά-
νειας της μεταβατικής καταστά-
σεως εντοπίζοντας την τιμή της
συντεταγμένης αντίδρασεως η
οποία δίνει τις λιγότερες στάθμες
μεταβατικών καταστάσεων σε
κάθε ενέργεια.



Σχ. 5.12 Μορφές δυναμικής ενέργειας για αντιδράσεις θραύσεως δεσμού, αποσπάσεως και ισομερίωσης.

5.3 $k(\varepsilon)$ για μονομοριακές αντιδράσεις

Για να αντιδράσει ένα μόριο σε μονομοριακή αντίδραση πρέπει πρώτα να αποκτήσει επαρκή ενέργεια ώστε να υπερβεί το κατώφλι ενέργειας για την αντίδραση, ε_0 (βλ. Παρ. 3.2). Εδώ θα εστιάσουμε στην διεργασία μονομοριακής εξαλείψεως ενός ενεργοποιημένου μορίου,



και θα δείξουμε ότι η σταθερά ταχύτητα για συγκεκριμένη ενέργεια για αυτή την διεργασία μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει των συσσωρευτικών πιθανοτήτων για αντίδραση. Το Σχ. 5.12 δείχνει τους χαρακτηριστικούς τύπους μεταβολών δυναμικής ενέργειας που συναντώνται συχνά σε μονομοριακές αντιδράσεις, όπως στην διάσπαση δεσμών, ισομερίωση και αντιδράσεις αποσπάσεως. Οι σχετικές ενέργειες σημειώνονται επίσης στο σχήμα.

Σχέση μεταξύ $k(\varepsilon)$ και $N(\varepsilon)$

Ο ρυθμός μειώσεως για ένα μόριο σε συγκεκριμένη ενέργεια, ε , χαρακτηρίζεται από την μικροκανονική σταθερά ταχύτητας, $k(\varepsilon)$. Ορίζεται έτσι ώστε το $k(\varepsilon)$ να παριστάνει την σταθερά του ρυθμού μειώσεως ανά κατάσταση αντιδρώντος για ένα μόριο στην ενέργεια ε . Συναρτήσει του $k(\varepsilon)$ η θερμική σταθερά ταχύτητας μπορεί να γραφεί ως

$$k(T) = \frac{1}{q_r} \int_0^\infty k(\varepsilon) \rho(\varepsilon) e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon, \quad (5.5)$$

όπου $\rho(\varepsilon) d\varepsilon$ είναι ο αριθμός των καταστάσεων του αντιδρώντος στην περιοχή ενεργειών $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon$ και το $\rho(\varepsilon)$ αναφέρεται ως *πυκνότητα καταστάσεων* του αντιδρώντος (με διαστάσεις 1/ενέργεια). Συγκρίνοντας την παραπάνω εξίσωση με την Εξ. 5.4 προκύπτει η ακόλουθη σχέση μεταξύ της μικροκανονικής σταθεράς ταχύτητας και $N(\varepsilon)$:

$$k(\varepsilon) = \frac{N(\varepsilon)}{h\rho(\varepsilon)}. \quad (5.6)$$

Το δεξί μέλος της εκφράσεως αυτής έχει τις σωστές μονάδες για μια σταθερά ταχύτητας πρώτης τάξεως (s^{-1}).

Για θερμικά ενεργοποιημένες μονομοριακές αντιδράσεις αυτή η έκφραση ισχύει για $k_\infty(T)$, την οριακή σταθερά ταχύτητας για υψηλή πίεση: βλ. Παρ. 6.2.

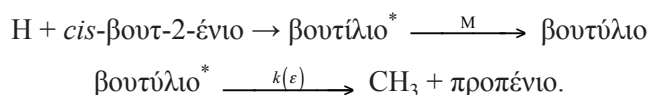
Μια κάπως πιο βελτιωμένη έκφραση της μικροκανονικής σταθεράς ταχύτητας αναγνωρίζει ότι η ολική στροφορμή του αντιδρώντος μορίου πρέπει να διατηρείται κατά την διάρκεια της αντίδρασης:

$$k(\varepsilon) = \sum_J k(\varepsilon, J) \\ = \sum_J \frac{N(\varepsilon, J)}{h\rho(\varepsilon, J)}$$

όπου $k(\varepsilon, J)$ είναι η μικροκανονική σταθερά ταχύτητας σε συγκεκριμένη ενέργεια, ε , και ολική στροφορμή, J .

Απόδειξη για την ενεργειακή εξάρτηση των ταχυτήτων αντιδράσεων

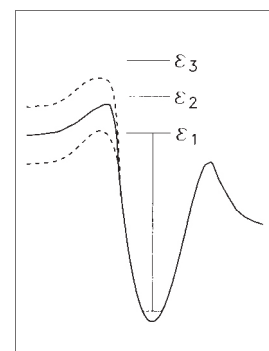
Αντίθετα από το $N(\epsilon)$, οι σταθερές ταχύτητας $k(\epsilon)$ μπορούν να μετρηθούν απευθείας και από νωρίς βρέθηκαν αποδείξεις για την ενεργειακή εξάρτησή της από πειράματα χημικής ενεργοποίησης. Μια τέτοια μελέτη εξέτασε την αντίδραση των ατόμων H με *cis*- και *trans*-βουτενίου-2 και βουτενίου-1.⁴⁹ Τα άτομα H παράγονταν με διάσπαση H₂ φωτοενεργοποιημένη με Hg. Οι τρεις αντιδράσεις παράγαν ενεργοποιημένες ρίζες βουτυλίου, οι οποίες μπορούσαν είτε να σταθεροποιηθούν με χαλάρωση μέσω συγκρούσεων με την περίσσεια H₂ στην δεξαμενή του αερίου (οι ρίζες που σχηματίζονται έτσι μπορούν μετά να αντιδράσουν περαιτέρω για να σχηματίσουν βουτάνιο ως κύριο προϊόν) ή να διασπασθούν για να παραγάγουν προπένιο, για παράδειγμα



Οι τρεις διαφορετικές αντιδράσεις παράγουν ενεργοποιημένες ρίζες βουτυλίου με διαφορετική εσωτερική ενέργεια (βλ. Σχ. 5.13), που θα μπορούσε να ελεγχθεί περαιτέρω μεταβάλλοντας την θερμοκρασία και την πίεση. Οι σταθερές ταχύτητας, που καθορίζονται από την σχετική απόδοση του προπενίου και του βουτανίου, βρέθηκε ότι εξαρτώνται από την πηγή που χρησιμοποιείται για την παραγωγή των ριζών βουτυλίου και ότι *αυξάνονται* με την εσωτερική ενέργεια των ριζών. Σε επακόλουθα πειράματα,⁵⁰ χρησιμοποιώντας *cis*-βουτ-2-ένιο, η σταθερά ταχύτητας μετρήθηκε σε πολύ ευρεία περιοχή πιέσεων μέχρι 20 MPa (200 atm). Μεταβάλλοντας την πίεση άλλαζε ο μέσος χρόνος ζωής των ενεργοποιημένων μορίων (δηλ. ο μέσος χρόνος που μεσολαβούσε μέχρι το μόριο να υποστεί σύγκρουση με το περιβάλλον αέριο και να σταθεροποιηθεί). Στις πιο μεγάλες πιέσεις που μελετήθηκαν ο χρόνος ζωής της ενεργοποιημένης ρίζας βουτυλίου εκτιμήθηκε ότι ήταν μόλις 2×10^{-13} s και οι σταθερές ταχύτητας βρέθηκε ότι δεν επηρεάζονται από τον χρόνο ζωής στην περιοχή 1×10^{-8} μέχρι 2×10^{-13} s.

Αυτά τα πειράματα δηλώνουν ότι όχι μόνο αυξάνεται η σταθερά ταχύτητας με την εσωτερική ενέργεια του A*, αλλά επίσης ότι η κλίμακα χρόνων για την αντίδραση σε χημικά ή θερμικά ενεργοποιημένες μονομοριακές αντιδράσεις είναι συνήθως εξαιρετικά μεγαλύτερες απ' ό,τι απαιτείται για την ανακατανομή της ενέργειας στο ενεργοποιημένο μόριο. Αν δεν συνέβαινε η ενέργεια να ανακατανομηθεί γρήγορα, τότε ο ρυθμός μειώσεως του ενεργοποιημένου μορίου δεν θα ήταν ανεξάρτητος από τον χρόνο ζωής του συμπλόκου. Ταχεία ανακατανομή της ενέργειας είναι η βάση για την προσέγγιση της *ροής ελεύθερης ενέργειας* (βλ. παρακάτω) και είναι θεμελιώδης υπόθεση σε πολλές θεωρίες μονομοριακών αντιδράσεων.

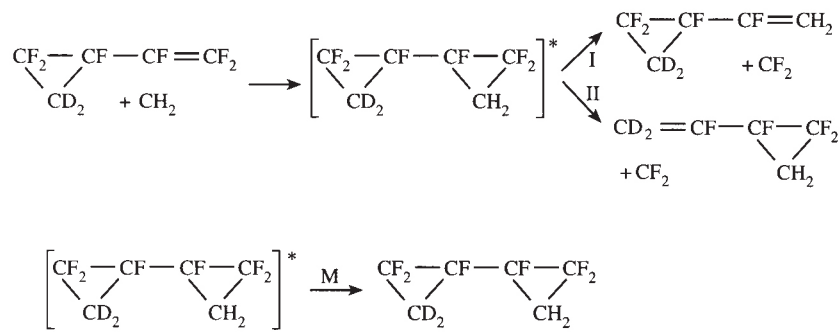
Η ανακατανομή της ενέργειας φαίνεται πιο καθαρά σε μεταγενέστερη μελέτη χημικής ενεργοποίησης της διασπάσεως του δικυκλοπροπυλο παραγώγου που παράγεται από την ακόλουθη αντίδραση,⁵¹ στην οποία τα αντιδρώντα CH₂ παράγονται από την φωτόλυση του κετενίου:



Σχ. 5.13 Μορφές αντιδράσεων για χημικά ενεργοποιημένη παραγωγή ριζών βουτυλίου.

Η ενεργειακή εξάρτηση των σταθερών ταχύτητας συμφωνούσε με την θεωρία RRKM (βλ. παρακάτω).

Απουσία ταχείας τυχαιοποίησης της ενέργειας, ο ρυθμός μειώσεως των μορίων με διέγερση σε διαφορετικές δονητικές κινήσεις θα διέφεραν. Τέτοια εξειδικευμένη σε δονητική κίνηση συμπεριφορά θα οδηγούσε σε σταθερές ταχύτητας που εξαρτώνται από τον χρόνο ζωής, διότι σε μεγάλους χρόνους, για παράδειγμα, θα επιζούσαν μόνο τα μόρια με αργούς ρυθμούς μειώσεως.



Τα προϊόντα I και II διαφοροποιούνται κατά την θραυσματοποίηση στο φασματογράφο μάζας. Ο λόγος των προϊόντων I/II βρίσκεται κοντά στο 1 και δεν μεταβάλλεται με την πίεση στην περιοχή 0.8 ως 310 torr (0.1-40 kPa). Όταν η πίεση αυξήθηκε περισσότερο, άρχισε να επικρατεί το προϊόν I. Έτσι αποδείχθηκε ότι σε υψηλές πιέσεις, όπου το ενεργοποιημένο ενδιάμεσο επιζεί μόνο για σύντομο χρόνο πριν σταθεροποιηθεί, η δονητική ενέργεια στο ενεργοποιημένο ενδιάμεσο δεν έχει αρκετό χρόνο να μεταφερθεί από τον δακτύλιο που είχε διεγερθεί αρχικά κατά το στάδιο της χημικής ενεργοποίησης. Λεπτομερής ανάλυση δηλώνει ότι ο χρόνος για την αναδιανομή της ενέργειας είναι $\sim 10^{-12}$ s.

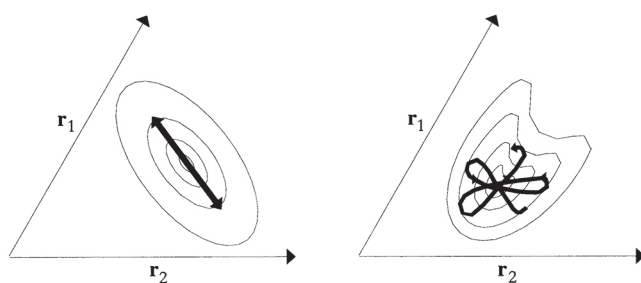
Ροή ελεύθερης ενέργειας και θεωρία RRKM

Οι Εξ. 5.4 και 5.5 ισχύουν όταν τα αντιδρώντα βρίσκονται σε θερμική ισορροπία σε σταθερή θερμοκρασία. Η Εξ. 5.6, που προέκυψε από την σύγκριση των δύο εκφράσεων, επίσης ισχύει μόνο σε συνθήκες ισορροπίας. Το $k(\varepsilon)$ αποτελεί μικροκανονική σταθερά ταχύτητας σε σταθερή ενέργεια και η Εξ. 5.6 ισχύει μόνο όταν όλες οι καταστάσεις των αντιδρώντων, για σταθερή ολική ενέργεια, είναι εξίσου προσιτές. Για μια διμοριακή αντίδραση, στην οποία τα αντιδρώντα είναι χωριστά άτομα ή μόρια, αυτός ο περιορισμός είναι συνθήκη στην οποία μπορούν οι πειραματικοί να ασκήσουν κάποιο έλεγχο: για παράδειγμα, μεταβάλλοντας την πίεση. Σε μια μονομοριακή αντίδραση, το αντιδρών μόριο είναι ένα ενεργοποιημένο μόριο και η συνθήκη όλες οι καταστάσεις να είναι εξίσου προσιτές δεν επιτυγχάνεται εύκολα από τον πειραματικό. Οι θεωρίες RRK και RRKM (Rice, Ramspeger, Kassel και Marcus) για μονομοριακές αντιδράσεις υποθέτουν ότι, ακόμη κι αν οι εσωτερικές καταστάσεις του ενεργοποιημένου μορίου δεν έχουν ίδιους πληθυσμούς, η ροή δονητικής ενέργειας μεταξύ των δονητικών βαθμών ελευθερίας είναι τόσο ταχεία, συγκρινόμενη με την ταχύτητα της αντιδράσεως, ώστε η υπόθεση για εξίσου προσιτές εσωτερικές καταστάσεις παραμένει ισχυρή, δηλ. και οι δύο υποθέτουν γρήγορη ενδομοριακή δονητική ανακατανομή (IVR).

Εντός της υποθέσεως περί ροής ελεύθερης ενέργειας, η Εξ. 5.6 δίνει την ακριβή σταθερά ταχύτητας μονομοριακής αντιδράσεως σε καθορισμένη ενέργεια. Μπορεί κανείς να απλοποιήσει την εκτίμηση της σταθεράς ταχύτητας κάνοντας τις επιπλέον υποθέσεις της θεωρίας μεταβατικής καταστάσεως (υποθέσεις 2 ως 4 Παρ. 5.2). Όπως στην διμοριακή περίπτωση, αυτό επιτρέπει να αντικατασταθεί η συσσωρευτική πιθανότητα αντιδράσεως, $N(\varepsilon)$, από τον αριθμό των μεταβατικών καταστάσεων κάτω από την ενέργεια ε , $N^\ddagger(\varepsilon)$. Το αποτέλεσμα είναι η έκφραση RRKM για την μικροκανονική σταθερά ταχύτητας

$$k(\varepsilon) = \frac{N^\ddagger(\varepsilon)}{h\rho(\varepsilon)} \quad (5.7)$$

Όπως η Εξ. 5.6, η Εξ. 5.7 για το $k(\varepsilon)$ είναι πιο αυστηρά γραμμένη συναρτήσει αθροίσματος επί όλων των σταθερών ταχύτητας συγκεκριμένης ολικής στροφορμής $k(\varepsilon, J)$.



Σχ. 5.14 Κλασικές τροχιές σε αρμονική και αναρμονική επιφάνεια δυναμικής ενέργειας.

Ενδομοριακή δονητική ανακατανομή

Έχει αφιερωθεί αρκετή προσπάθεια τα τελευταία χρόνια για να διαπιστωθεί αν η δονητική ενέργεια όντως κινείται ελεύθερα μέσα σε ένα μόριο σε υψηλές ενέργειες και, αν ναι, για να προσδιορισθεί ο μηχανισμός με τον οποίο συμβαίνει η ανακατανομή. Μεγάλο μέρος αυτής της δουλειάς εμπλέκει την φασματοσκοπική διερεύνηση των μορίων πολύ κοντά στο κατώφλι της αντιδράσεώς τους.⁵² Παρόλο που υπάρχουν παραδείγματα μορίων στα οποία η δονητική ενέργεια παραμένει έντονα εντοπισμένη, ακόμη και σε πολύ υψηλές ενέργειες, η υπόθεση ταχείας ροής ενέργειας φαίνεται εξαιρετικά ανθεκτική. Μια κρίσιμη παράμετρος είναι η πυκνότητα των δονητικών καταστάσεων του αντιδρώντος, $\rho(\varepsilon)$, η οποία αυξάνεται γρήγορα με την μοριακή περιπλοκότητα (και γι' αυτό με το s , τον αριθμό των δονητικών κινήσεων σε ένα μόριο) και με την ολική ενέργεια, ε . Κατά κανόνα, αν η $\rho(\varepsilon)$ ξεπερνά ~ 50 καταστάσεις ανά cm^{-1} , η υπόθεση περί ταχείας ροής ελεύθερης ενέργειας είναι πιθανό να ισχύει, αρκεί η σταθερά ταχύτητας της αντιδράσεως να μην ξεπερνά $\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Έτσι η υπόθεση περί ροής της ελεύθερης ενέργειας στο RRK και RRKM (και άλλα, συναφή «στατιστικά» πρότυπα) είναι πιθανότατα έγκυρη για μεγάλα μόρια με μεγάλα κατώφλια αντιδράσεως.

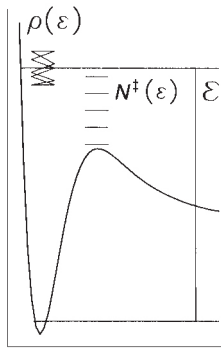
Υπάρχουν πολλοί μηχανισμοί με τους οποίους μπορεί να ανακατανομηθεί η δονητική ενέργεια σε ένα μόριο σε υψηλή ενέργεια, εκ των οποίων όλοι μπορεί να θεωρηθεί ότι παρέχουν ένα τρόπο συζεύξεως των «κανονικών» τρόπων δονήσεως του μορίου μεταξύ τους. Οι κανονικοί τρόποι δονήσεως παρέχουν ένα (γνωστό) μέσο χαρακτηρισμού των δονητικών κινήσεων (και φασμάτων) των μορίων σε χαμηλές ενέργειες. Η μοριακή περιστροφή θεωρείται ότι παίζει ένα σημαντικό ρόλο στην διευκόλυνση της συζεύξεως μεταξύ των τρόπων δονήσεως, με δυνάμεις Coriolis και φυγοκεντρικές. Η αναρμονικότητα στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας είναι επίσης σημαντική στον μηχανισμό συζεύξεως. Το φαινόμενο της αναρμονικότητας φαίνεται στο Σχ. 5.14, όπου συγκρίνονται σημαντικές κλασικές τροχιές, που παριστάνουν δονητικές κινήσεις σε αρμονικές και αναρμονικές επιφάνειες. Οι τροχιές στην αρμονική περίπτωση φαίνεται ότι ταλαντώνονται για όλο τον χρόνο κατά μήκος των κανονικών συντεταγμένων (π.χ. τις συντεταγμένες της συμμετρικής και της αντισυμμετρικής εκτάσεως), ενώ στην αναρμονική περίπτωση οι τροχιές φαίνεται ότι εξερευνούν όλη την επιφάνεια δυναμικής ενέργειας που είναι διαθέσιμη για την δεδομένη ενέργεια.

Πυκνότητα και άθροισμα καταστάσεων

Ας υποθέσουμε ότι ισχύει η υπόθεση της ροής ελεύθερης ενέργειας και ας επιστρέψουμε στην εκτίμηση του $k(\varepsilon)$ χρησιμοποιώντας την Εξ. 5.7 της RRKM. Το Σχ. 5.15 δείχνει τα σωματίδια στα οποία εφαρμόζονται τα αθροίσματα και οι πυκνότητες καταστάσεων. Η πυκνότητα καταστάσεων υπολογίζεται για το ενεργό σύμπλοκο σε ενέργεια ε , ενώ το άθροισμα των καταστάσεων αναφέρεται στο

Στην Παρ. 4.4 είδαμε ότι το H_2O ήταν ένα παράδειγμα τέτοιου μορίου.

Αντιστρόφως, η υπόθεση περί της ροής της ελεύθερης ενέργειας καταρρέει αν η αντίδραση είναι άμεση. Αυτό συμβαίνει συχνά στην φωτοχημεία, ειδικά όταν η μοριακή φωτοδιάσπαση συμβαίνει μέσω απωστικής ηλεκτρονιακής καταστάσεως. Ακολουθεί θραυσματοποίηση σε χρόνους της τάξεως μεγέθους της δονητικής περιόδου $\ll 10^{-12} \text{ s}$ και η διεργασία υπόκειται σε δυναμικό έλεγχο από την επιφάνεια της δυναμικής ενέργειας.



Σχ. 5.15 Αθροίσματα καταστάσεων υπολογίζονται στην μεταβατική κατάσταση, πυκνότητες καταστάσεων υπολογίζονται για το ενεργοποιημένο μόριο.

Ένας από τους τρόπους δονήσεως αντιστοιχεί στην μεταφορική κίνηση κατά μήκος της συντεταγμένης αντιδράσεως, ενώ οι μεταβατικές «καταστάσεις» προκύπτουν από κίνηση κάθετα στην συντεταγμένη αντίδρασεως.

Αυτές οι εκφράσεις στατιστικής μηχανικής μπορεί να φαίνονται γνωστές: ανάλογες εκφράσεις εμφανίζονται στην στατιστική Bose-Einstein.

άθροισμα των εσωτερικών καταστάσεων του μορίου στην μεταβατική κατάσταση μέχρι συνολική ενέργεια ε . Στην μεταβατική κατάσταση η ολική ενέργεια υποδιαιρείται στην ενέργεια του κατωφλίου, ε_0 , και σε μια ενέργεια ε^\ddagger στις κινήσεις δονήσεως και περιστροφής της μεταβατικής καταστάσεως. Όπως στην περίπτωση των διμοριακών αντιδράσεων, αν είναι γνωστές οι στάθμες δονήσεως και περιστροφής της μεταβατικής καταστάσεως, τότε το $N^\ddagger(\varepsilon)$ μπορεί να υπολογισθεί μετρώντας το πλήθος των μεταβατικών καταστάσεων μεταξύ των ενεργειών $\varepsilon^\ddagger = 0$ και $\varepsilon^\ddagger = \varepsilon - \varepsilon_0$, όπως είχε γίνει για την αντίδραση $H + H_2$ στην Παρ. 5.2.

Η πυκνότητα καταστάσεων των αντιδρώντων σε ενέργεια ε μπορεί να υπολογισθεί μέσω μιας παρόμοιας διαδικασίας άμεσης καταμετρήσεως, λαμβάνοντας την παράγωγο του αθροίσματος των καταστάσεων των αντιδρώντων $N_r(\varepsilon)$, σε ενέργεια ε , συναρτήσει της ενέργειας

$$\rho(\varepsilon) = \frac{dN_r(\varepsilon)}{d\varepsilon},$$

όπου υποθέσαμε ότι οι αποστάσεις μεταξύ σταθμών είναι τόσο μικρές σε υψηλές ενέργειες ώστε το άθροισμα καταστάσεων να μπορεί να θεωρηθεί συνεχής συνάρτηση του ε . Είναι σχετικά εύκολο να εφαρμοσθούν αλγόριθμοι άμεσης καταμετρήσεως και χρησιμοποιούνται ευρέως στην προσομοίωση μονομοριακών αντιδράσεων. Όμως, με δεδομένη την αβεβαιότητα με την οποία είναι συνήθως γνωστές οι μεταβατικές καταστάσεις και οι δονητικές συχνότητες των αντιδρώντων σε υψηλές ενέργειες, έχουν αναπτυχθεί εναλλακτικές κλασικές και ημικλασικές μέθοδοι για τον υπολογισμό των αθροισμάτων και πυκνοτήτων καταστάσεων και χρησιμοποιούνται ευρέως.

Η απλούστερη από αυτές τις μεθόδους θεωρεί ότι οι δονητικές κινήσεις είναι αρμονικές. Για $s (= 3N - 6)$ ταυτόσημους αρμονικούς ταλαντωτές με συχνότητα ν , ο ολικός αριθμός των κβάντων που θα κατανεμηθούν μεταξύ αυτών των κινήσεων σε ενέργεια ε είναι περίπου $i = \varepsilon/h\nu$. Κάθε δονητική στάθμη που περιέχει j κβάντα, έχει εκφυλισμό g_j , που αποτυπώνει τον αριθμό των ισοδύναμων τρόπων κατανομής j κβάντων σε s όμοιους τρόπους κινήσεως:

$$g_j = \frac{(j+s-1)!}{j!(s-1)!} = \frac{(j+s-1) \dots (j+1)}{(s-1)!}.$$

Αν το διάστημα μεταξύ δονητικών σταθμών είναι μικρό και υπάρχουν πολλά κβάντα, j , για να κατανεμηθούν στους αρμονικούς τρόπους ταλαντώσεως (δηλ. $j \gg (s-1)$), τότε οι εκφυλισμοί μπορούν να γραφούν ως

$$g_j \approx \frac{j^{s-1}}{(s-1)!}.$$

Το ολικό άθροισμα καταστάσεων μέχρι την ενέργεια $\varepsilon = i h \nu$ επομένως θα είναι το άθροισμα (και περίπου το ολοκλήρωμα) όλων εκφυλισμένων καταστάσεων

$$N_r(\varepsilon) = \sum_{j=0}^{j=i} g_j \sim \frac{i^s}{s!},$$

ή συναρτήσει ενεργειών

$$N_r(\varepsilon) = \frac{1}{s!} \left(\frac{\varepsilon}{h\nu} \right)^s.$$

Εφαρμόζοντας αυτή την εξίσωση στο σωματίδιο στην μεταβατική κατάσταση, το οποίο έχει μια ενέργεια $\varepsilon^\ddagger = \varepsilon - \varepsilon_0$ διαθέσιμη για κατανομή σε $s - 1$ εσωτερικές δονητικές κινήσεις, δίνει

$$N^\ddagger(\varepsilon) = \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{h\nu} \right)^{s-1} \quad (5.8)$$

Αν οι κινήσεις δεν έχουν την ίδια συχνότητα, τότε το άθροισμα των καταστάσεων του αντιδρώντος για s τρόπους κίνησης δίνεται κατά προσέγγιση από την

$$N_r(\varepsilon) = \frac{1}{s!} \left(\frac{\varepsilon^s}{\prod_k h\nu_k} \right),$$

όπου το γινόμενο στο παρονομαστή λαβαίνει τιμές για όλους τους s ταλαντωτές στο μόριο.

Η πυκνότητα καταστάσεων των αντιδρώντων, για τις περιπτώσεις αυτές των αρμονικών ταλαντωτών, είναι η παράγωγος του $N_r(\varepsilon)$ ως προς την ενέργεια. Η έκφραση που προκύπτει για s ίδιους ταλαντωτές είναι

$$\rho(\varepsilon) \sim \frac{1}{h\nu(s-1)!} \left(\frac{\varepsilon}{h\nu} \right)^{s-1}, \quad (5.9)$$

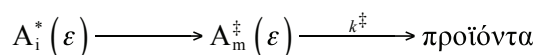
και, για μη ισοδύναμους αρμονικούς ταλαντωτές, είναι

$$\rho(\varepsilon) \sim \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\varepsilon^{s-1}}{\prod_k h\nu_k} \right).$$

Πιο περίπλοκες εκφράσεις, οι οποίες λαμβάνουν υπόψιν τους την ενέργεια μηδενός και την αναρμονικότητα, μπορούν να αναζητηθούν σε βιβλία της Βιβλιογραφίας υποβάθρου.

Θεωρία RRK

Στην θεωρία RRK γίνεται διάκριση μεταξύ ενεργοποιημένου μορίου, $A_i^*(\varepsilon)$, και του ενεργού συμπλόκου (της μεταβατικής καταστάσεως), $A_m^\ddagger(\varepsilon)$:



Αγνοούνται οποιεσδήποτε συνέπειες της μοριακής περιστροφής (βλ. παραπάνω) και υποθέτουμε περαιτέρω ότι

(1) υπάρχουν s αρμονικοί τρόποι δονήσεως της ίδιας συχνότητας, ν , στο ενεργοποιημένο μόριο, A^* , και ότι υπάρχουν i κβάντα κατανεμημένα σε αυτούς του s τρόπους δονήσεως (δηλ. $\varepsilon = i h\nu$).

(2) στο A_m^\ddagger , m κβάντα είναι εντοπισμένα σε μία δονητική κίνηση. Την συντεταγμένη της αντιδράσεως (δηλ. $\varepsilon_0 = m h\nu$), αφήνοντας $i - m$ κβάντα για να κατανεμηθούν στους $s - 1$ υπολειπόμενους τρόπους δονήσεως (οι οποίοι υποθέτουμε πάλι ότι έχουν την ίδια συχνότητα όπως στο διεγερμένο μόριο).

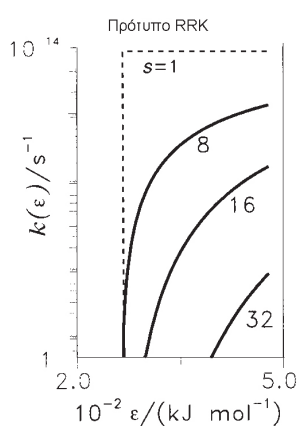
(3) η ενέργεια μπορεί να ρέει ελεύθερα και γρήγορα στο ενεργοποιημένο μόριο και το ενεργό σύμπλοκο: αυτό επιτρέπει την χρήση της Εξ. 5.7 για τον υπολογισμό του $k(\varepsilon)$.

Αντικατάσταση των Εξ. 5.8 και 5.9 για τα κλασικά αρμονικά αθροίσματα και πυκνότητες καταστάσεων στην Εξ. 5.7 δίνει την

$$k(\varepsilon) = \frac{h\nu}{h} \left(\frac{\varepsilon^\ddagger}{\varepsilon} \right)^{s-1} = \nu \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon} \right)^{s-1}. \quad (5.10)$$

Η επίδραση της μοριακής περιστροφής μπορεί να ερμηνευθεί υπολογίζοντας τα αθροίσματα και τις πυκνότητες καταστάσεων συναρτήσει του κβαντικού αριθμού της ολικής στροφορμής, J . Αυτό επιτυγχάνεται προσθέτοντας στην δυναμική ενέργεια την φυγοκεντρική κινητική ενέργεια (που συνδέεται με την τροχιακή κίνηση των απομακρυνόμενων προϊόντων) και υπολογίζοντας τα αθροίσματα και τις πυκνότητες καταστάσεων του ενεργού δυναμικού για κάθε τιμή του J .

Η πορεία που ακολουθείται εδώ χρησιμοποιεί την έκφραση της RRKM, Εξ. 5.7. Ιστορικά η θεωρία RRKM αναπτύχθηκε από την θεωρία RRK και η αρχική διαδικασία από τους Rice και Ramsperger, που επεκτάθηκε αργότερα από τον Kassel, ήταν αρκετά διαφορετική.



Σχ. 5.16 Η ενεργειακή εξάρτηση των σταθερών ταχύτητας της RRK, $k(\varepsilon)$ για διαφορετικά πλήθη ταλαντωτών, s .

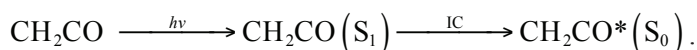
Παρόλο που οι παλμοί laser διάρκειας femτοδευτερολέπτων παρέχουν καλύτερη διακριτική ικανότητα χρόνου, το ενεργειακό τους εύρος είναι υποδεέστερο των παλμών των picοδευτερολέπτων, ως συνέπεια της σχέσεως απροσδιοριστίας χρόνου-ενέργειας· βλ. Atkins και Friedman Molecular quantum mechanics.

Στην αρχική μορφή της θεωρίας RRK ο παράγοντας ν δινόταν από το k^\ddagger , την σταθερά ταχύτητας στην οποία το ενεργό σύμπλοκο διασπάται για να σχηματίσει προϊόντα. Η θεωρία δεν παρείχε τον τρόπο για τον υπολογισμό της σταθεράς ταχύτητας, αλλά θεωρείτο ότι είναι της τάξεως μεγέθους της δονητικής συχνότητας.

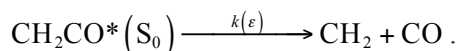
Η ενεργειακή εξάρτηση του $k(\varepsilon)$ φαίνεται στο Σχ. 5.16 για διάφορους αριθμούς ταλαντωτών s . Καθώς αυξάνεται το s (που αντιστοιχεί σε μεγαλύτερη μοριακή περιπλοκότητα), οι σταθερές ταχύτητας μειώνονται. Η «στατιστική» ερμηνεία αυτού είναι σαφής: καθώς αυξάνεται το πλήθος των δονητικών κινήσεων υπάρχει μικρότερη πιθανότητα ενέργεια ε_0 , από την ολική ε , να παραμείνει στην συντεταγμένη αντιδράσεως. Όταν υπάρχει μόνο μια δονητική κίνηση στο μόριο, η πιθανότητα η συντεταγμένη αντιδράσεως να έχει τουλάχιστον την ενέργεια ε_0 είναι μονάδα, αρκεί $\varepsilon \geq \varepsilon_0$.

5.4 Μέτρηση του $k(\varepsilon)$

Έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι για την μέτρηση του $k(\varepsilon)$. Η πιο άμεση από αυτές χρησιμοποιεί παλμική ακτινοβολία laser pico και femτο δευτερολέπτων. Μια τέτοια μέθοδος χρησιμοποιεί την φωτοχημική διαδικασία για εσωτερική μετατροπή (IC), κατά την οποία ένα μόριο περνά από μια διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση σε άλλη με την ίδια πολλαπλότητα spin χωρίς συγκρούσεις ή εκπομπή ακτινοβολίας. Η μέθοδος έχει εφαρμοσθεί στην διάσπαση του κετενίου.⁵³ Χρησιμοποιήθηκε παλμική ακτινοβολία laser για να διεγερθεί ηλεκτρονιακά το κετένιο στην πρώτη διεγερμένη απλή κατάσταση (S_1), από την οποία παθαίνει πολύ ταχεία εσωτερική μετατροπή προς την θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση (S_0):

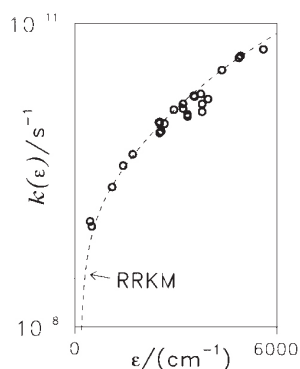


Η εσωτερική μετατροπή διατηρεί την ολική ενέργεια και έτσι το μόριο στην θεμελιώδη του κατάσταση παρασκευάζεται σε πολύ υψηλές δονητικές και περιστροφικές καταστάσεις, οι οποίες βρίσκονται ακριβώς πάνω από το κατώφλι της ενέργειας για διάσπαση,



Το θραύσμα CH_2 ανιχνεύθηκε με χρονικά αναλυμένο φθορισμό επαγόμενο από laser (LIF) (βλ. Παρ. 4.1). Το βήμα της διασπάσεως στην παραπάνω ακολουθία θεωρείτο ότι καθόριζε την ταχύτητα της αντιδράσεως και οι σταθερές ταχύτητας, $k(\varepsilon)$, προσδιορίστηκαν με καταγραφή της εντάσεως φθορισμού του CH_2 συναρτήσεως του χρόνου καθυστερήσεως μεταξύ παλμού διεγέρσεως «αντήσεως» και του παλμού LIF «μετρήσεως». Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχ. 5.17, όπου συγκρίνονται με αναλυτικούς υπολογισμούς RRKM. Περαιτέρω πειράματα στο σύστημα, που ανασκοπούνται αλλού,^{41,52} θεωρείται ότι δείχνουν την εμφάνιση μιας δομής κλίμακας στο $k(\varepsilon)$, που αντανακλά την δομή κλίμακας που παρατηρήθηκε ήδη στο $N(\varepsilon)$.⁵⁴

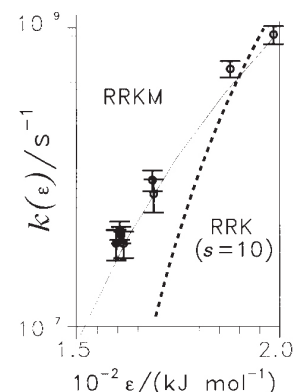
Μια εναλλακτική μέθοδος εφαρμόζει άμεση διέγερση με laser σε υπέρτονες δονητικές περίπου δέσμιες στάθμες υψηλής ενέργειας. Οι μεταπτώσεις με τις υψηλότερες εντάσεις είναι γενικά αυτές που εμπλέκουν διέγερση σε υπέρτονες στάθμες εκτάσεως του X-H, επειδή αυτή έχει μεγάλες αναρμονικότητες. Πειράματα σε πραγματικό χρόνο με διέγερση και μέτρηση, ανάλογα με αυτά που



Σχ. 5.17 Πειραματικές τιμές $k(\varepsilon)$ για την διάσπαση κετενίου σε σύγκριση με σταθερές ταχύτητας υπολογισμένες με RRKM.

περιγράψαμε πιο πάνω, έχουν πραγματοποιηθεί, αλλά πολλές μελέτες έκαναν χρήση του ίδιου «ρολογιού» χαλαρώσεων μέσω συγκρούσεων το οποίο εφαρμόστηκε στις πρωτοποριακές μελέτες χημικής ενεργοποίησης που εξετάστηκαν νωρίτερα. Ένα παράδειγμα είναι η ισομερείωση του κυκλοβουτανίου σε βουταδιένιο, κατά την οποία η διέργερση αποτέθηκε αρχικά στις υπέρτονες στάθμες εκτάσεως των μεθυλενικών και ολεφινικών C-H στην περιοχή ενεργειών των ν_{CH} .⁵⁵ Τα δεδομένα συνοψίζονται στο Σχ. 5.18, όπου συγκρίνονται με το απλούστερο πρότυπο RRK (βλ. Παρ. 5.3). Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων των $k(\epsilon)$ χρησιμοποιώντας την κλασική έκφραση RRK (Εξ. 5.10) απαιτεί $s \sim 10$, δηλ. περίπου το μισό του αριθμού των ταλαντωτών στο μόριο ($3N - 6$). Αυτό μπορεί να εκληφθεί ως ένδειξη ότι οι μισοί ταλαντωτές στο μόριο μετέχουν στην ροή της ενέργειας. Όμως αυτό δεν ισχύει. Οι υποθέσεις της RRK, ότι όλοι οι ταλαντωτές στο μόριο και στην μεταβατική κατάσταση είναι ταυτόσημοι και αρμονικοί, είναι ακραίες. Πολύ καλύτερη συμφωνία με το πείραμα επιτυγχάνεται θεωρώντας ότι όλες οι κινήσεις μετέχουν στην IVR, με την προϋπόθεση ότι η έκφραση RRKM για το $k(\epsilon)$ υπολογίζεται χρησιμοποιώντας διαδικασίες άμεσης καταμετρήσεως για τα αθροίσματα και τις πυκνότητες καταστάσεων (ή πιο αξιόπιστες ημικλασικές προσεγγίσεις αυτών) και λαμβάνοντας σωστά υπόψιν τις διαφορετικές δονητικές συχνότητες της μεταβατικής καταστάσεως και των κινήσεων των αντιδρώντων. Αυτό το συμπέρασμα ενισχύεται από δεδομένα του Σχ. 5.18, τα οποία αποκαλύπτουν ότι η σταθερά ταχύτητας εξαρτάται μόνο από την ενέργεια του ενεργοποιημένου μορίου και όχι από τον τύπο της δονητικής κινήσεως που διεγείρεται αρχικά.

Για να εφαρμοσθεί το πρότυπο RRK, η k^\ddagger τέθηκε ίση με την οριακή τιμή υψηλής πίεσης του παράγοντα A , $A_\infty = 5.75 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (βλ. Παρ. 6.2). Το κατώφλι ενέργειας ϵ_0 για την αντίδραση είναι 11600 cm^{-1} .



Σχ. 5.18 Σταθερές ταχύτητας, $k(\epsilon)$ για την ισομερείωση κυκλοβουτανίου σε σύγκριση την θεωρίες RRK (με $s = 10$) και RRKM.

6 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

6.1 Κανονική θεωρία μεταβατικής καταστάσεως (CTST)

Στην επόμενη παράγραφο θα ασχοληθούμε με την απόδειξη και την εφαρμογή της θεωρίας μεταβατικής καταστάσεως σε διμοριακές αντιδράσεις.

Απόδειξη

Θεωρήστε, ξανά, την τριατομική αντίδραση



Είδαμε στην Παρ. 5.2 ότι η θεωρία μεταβατικής καταστάσεως οδηγεί στην ακόλουθη έκφραση για τις πιθανότητες αντιδράσεως στην μεταβατική κατάσταση,

$$P_n(\epsilon) = 1 \text{ αν } \epsilon > \epsilon_n^\ddagger + \epsilon_0.$$

Αντικατάσταση στην Εξ. 5.3, με αλλαγή της μεταβλητής ολοκληρώσεως σε ϵ_i^\ddagger , δίνει την

$$\begin{aligned} k(T) &= \frac{1}{h q_i} \int_0^\infty \frac{\sum_n g_n^\ddagger e^{-\epsilon_n^\ddagger/k_B T}}{q_{A:\text{int}} q_{BC:\text{int}}} e^{-\epsilon_0/k_B T} e^{-\epsilon_i^\ddagger/k_B T} d\epsilon_i^\ddagger \\ &= \frac{\sum_n g_n^\ddagger e^{-\epsilon_n^\ddagger/k_B T}}{h q_i q_{A:\text{int}} q_{BC:\text{int}}} e^{-\epsilon_0/k_B T} \int_0^\infty e^{-\epsilon_i^\ddagger/k_B T} d\epsilon_i^\ddagger \end{aligned}$$

Το q_{int}^\ddagger εξαιρεί τους μεταφορικούς βαθμούς ελευθερίας που αντιστοιχούν στην κίνηση κατά μήκος της συντεταγμένης της αντιδράσεως.

Υπολογίζοντας το ολοκλήρωμα για όλες τις μεταφορικές ενέργειες οδηγεί στην ακόλουθη έκφραση μεταβατικής καταστάσεως για την θερμική σταθερά ταχύτητας:

$$k(T) = \frac{1}{h q_t} \int_0^\infty \frac{\sum_n g_n^\ddagger e^{-\varepsilon_n^\ddagger/k_B T}}{q_{\Lambda:\text{int}} q_{\text{BC}:\text{int}}} e^{-\varepsilon_0/k_B T} e^{-\varepsilon_t^\ddagger/k_B T} d\varepsilon_t^\ddagger, \quad (6.1)$$

όπου

$$q_{\text{int}}^\ddagger = \sum_n g_n^\ddagger e^{-\varepsilon_n^\ddagger/k_B T} = q_{\text{rot}}^\ddagger q_{\text{vib}}^\ddagger q_{\text{el}}^\ddagger,$$

$$q_{\text{BCint}} = q_{\text{BCrot}} q_{\text{BCvib}} q_{\text{BCel}},$$

και (επειδή $\mu = m_A m_{\text{BC}}/M$, όπου M είναι η ολική μάζα)

$$q_t = \left(\frac{2\pi\mu k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \equiv \left(\frac{q_t^\ddagger}{q_{\Lambda:t} q_{\text{BC:t}}} \right)^{-1}.$$

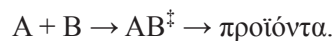
Η Εξ. 6.1 μπορεί να ξαναγραφτεί, πιο οικεία, συναρτήσει της ολικής μοριακής συναρτήσεως κατανομής της μεταβατικής καταστάσεως και των αντιδρώντων μορίων, ως

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{q^\ddagger}{q_A q_{\text{BC}}} e^{-\varepsilon_0/k_B T}. \quad (6.2)$$

Η CTST μπορεί να ξαναγραφτεί σε θερμοδυναμική μορφή (βλ. Benson Thermochemical kinetics).

Εφαρμογές της κανονικής θεωρίας μεταβατικής καταστάσεως

Επανασύνδεση δύο ατόμων: επανεξέταση της απλής θεωρίας συγκρούσεων. Φανταστείτε τα άτομα ως σκληρές σφαίρες χωρίς δομή οι οποίες αντιδρούν αν η ενέργεια συγκρούσεως των αντιδρώντων κατά μήκος της γραμμής των κέντρων ξεπερνά το ύψος του φράγματος:



Η συνάρτηση κατανομής της μεταβατικής καταστάσεως είναι

$$q_{\text{int}}^\ddagger = q_{\text{rot}}^\ddagger = \frac{k_B T}{B^\ddagger},$$

όπου ο μοναδικός «δονητικός» τρόπος κινήσεως του AB^\ddagger είναι η συντεταγμένη αντιδράσεως και έτσι δεν περιλαμβάνεται στον υπολογισμό της συναρτήσεως κατανομής της μεταβατικής καταστάσεως. Η περιστροφική σταθερά της μεταβατικής καταστάσεως,

$$B^\ddagger = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu d^2},$$

όπου

$$d = r_A + r_B,$$

υπολογίζεται με βάση την υπόθεση ότι η μεταβατική κατάσταση αντιστοιχεί σε εφαπτόμενα σωματίδια. Η μεταφορική συνάρτηση κατανομής είναι

$$q_t = \left(\frac{2\pi\mu k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \equiv \left(\frac{q_t^\ddagger}{q_{\Lambda:t} q_{\text{BC:t}}} \right)^{-1},$$

και, για τους εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας των αντιδρώντων χωρίς δομή,

$$q_{\Lambda:\text{int}} = q_{\text{BC}:\text{int}} = 1.$$

Σταθερά προϊόντα AB μπορούν να σχηματισθούν μόνο αν τα διεγερμένα AB που παράγονται από ένωση ατόμων σταθεροποιηθούν μέσω συγκρούσεων με ένα πρόσθετο αέριο σε υψηλή πίεση.

Αντικατάσταση στην έκφραση του $k(T)$, Εξ. 6.1, δίνει

$$k(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \pi d^2 e^{-\varepsilon_0/k_B T} \quad (6.3)$$

η οποία, ενδεχομένως αναπάντεχα, είναι η ίδια έκφραση που προέκυψε από την απλή θεωρία συγκρούσεων. Παρατηρήστε την ανάκτηση της διατομής συγκρούσεως, πd^2 .

Ο στερεοχημικός παράγοντας. Μια απλοποιημένη έκφραση της θεωρίας μεταβατικής καταστάσεως (TST) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προκύψει εκτίμηση τάξεως μεγέθους για τον στερεοχημικό παράγοντα, P , μιας αντιδράσεως, ο οποίος δεν είναι διαθέσιμος εκ των προτέρων από την απλή θεωρία συγκρούσεων (SCT). Πρώτον, η έκφραση SCT για την σταθερά ταχύτητας μπορεί να γραφεί συναρτήσει της TST,

$$k_{\text{SCT}}(T) \sim \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\text{rot}}^2}{q_{\text{t}}^3} e^{-\varepsilon_0/k_B T},$$

όπου όλες οι συναρτήσεις καταμερισμού έχουν επανορισθεί συναρτήσει συναρτήσεων καταμερισμού ανά βαθμό ελευθερίας. Ας πάρουμε για συγκεκριμένο παράδειγμα μια αντίδραση $AB + CD$ που περνά από μη γραμμική μεταβατική κατάσταση. Η σταθερά ταχύτητας μπορεί να εκφρασθεί ως

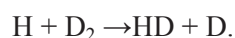
$$k_{\text{TST}}(T) \sim \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\text{rot}}^3 q_{\text{vib}}^5}{q_{\text{t}}^3 q_{\text{rot}}^4 q_{\text{vib}}^2} e^{-\varepsilon_0/k_B T}.$$

Λαμβάνοντας τον λόγο των εκφράσεων TST και SCT προκύπτει ο στερεοχημικός παράγοντας

$$P = \frac{k_{\text{TST}}(T)}{k_{\text{SCT}}(T)} \sim \left(\frac{q_{\text{vib}}}{q_{\text{rot}}} \right)^3 \sim 10^{-2} - 10^{-4},$$

όπου χρησιμοποιήθηκαν οι εκτιμήσεις της τάξεως μεγέθους των συναρτήσεων κατανομής (σε θερμοκρασία δωματίου) του Πίν. 6.1. Ανάλογες διαδικασίες υποδηλώνουν ότι γενικά καθώς αυξάνεται η περιπλοκότητα των αντιδρώντων, ο παράγοντας P που προβλέπεται από την TST μειώνεται, όπως μειώνεται ο εκτιμώμενος στερεοχημικός παράγοντας.

H αντίδραση $H + D_2$. Θα δούμε τώρα μια ποσοτική εκτίμηση της κανονικής θεωρίας μεταβατικής καταστάσεως και θα υπολογίσουμε την θερμική σταθερά ταχύτητας για την αντίδραση



Για να υπολογίσουμε την Εξ. 6.1 πρέπει να ξέρουμε την γεωμετρία και τις συχνότητες δονήσεως του μορίου στην μεταβατική κατάσταση. Και οι δύο ποσότητες προκύπτουν από την επιφάνεια δυναμικής ενέργειας: η τελευταία έχει υπολογισθεί με υψηλή ακρίβεια για το σύστημα $H + H_2$ και τα δεδομένα συνοψίζονται στον Πίν. 6.2. Η γεωμετρία της μεταβατικής καταστάσεως (δηλ. στο φράγμα) είναι γραμμική. Σε 300 K μπορούμε να εκτιμήσουμε κάθε όρο ως εξής (όπου ε_z αναφέρεται στην ενέργεια μηδενός):

$$\varepsilon_0 = V^\ddagger + \varepsilon_z^{\text{HDD}} - \varepsilon_z^{\text{DD}}$$

$$= 39.91 + 18.84 - 18.89 = 40.16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$e^{-\varepsilon_0/k_B T} = 1.02 \times 10^{-7}$$

Πίνακας 6.1 Εκφράσεις για τις συναρτήσεις κατανομής που χρησιμοποιούνται στην CTST για γραμμικά και μη γραμμικά μόρια

Κίνηση	Σύμβολο	Βαθμοί ελευθερίας	Συνάρτηση κατανομής	Τάξη μεγέθους
Μεταφορά	$q_{\text{A,t}}$	3	$\left(\frac{2\pi m_A k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$	$10^{30} - 10^{33} \text{ m}^{-3}$
Περιστροφή (γραμμικά)	$q_{\text{B,C,rot}}$	2	$\frac{k_B T}{\sigma h c B}$	$10^1 - 10^2$
Περιστροφή (μη γραμμικά)	$q_{\text{ABC,rot}}$	3	$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{k_B T}{h c}\right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{ABC}\right)^{1/2}$	$10^2 - 10^3$
Δόνηση (γραμμικά)	$q_{\text{ABC,vib}}$	$3N - 5$	$\prod_i^{3N-5} q_{\text{vib}}^i$	1 - 10
Δόνηση (μη γραμμικά)	$q_{\text{ABC,vib}}$	$3N - 6$	$\prod_i^{3N-6} q_{\text{vib}}^i$	1 - 10
Δόνηση TS (γραμμικά)	q_{vib}^\ddagger	$3N - 6$	$\prod_i^{3N-6} q_{\text{vib}}^i$	1 - 10
Δόνηση TS (μη γραμμικά)	q_{vib}^\ddagger	$3N - 7$	$\prod_i^{3N-7} q_{\text{vib}}^i$	1 - 10
Ηλεκτρονιακή	$q_{\text{B,C,el}}$	-	$\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}$	g_0

$$q_{\text{vib}}^i = \left(1 - e^{-h\nu/k_B T}\right)^{-1}$$

Περιστροφικές σταθερές, A , B και C και συχνότητες δονήσεως, ν , εκφρασμένες σε cm^{-1} .

$$\frac{k_B T}{h} = 6.25 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

$$q_t = \left(\frac{2\pi\mu k_B T}{h^2}\right)^{3/2} = 6.99 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$$

Υποθέτουμε ότι μπορούν να εφαρμοστούν οι εκφράσεις υψηλών θερμοκρασιών για τις περιστροφικές συναρτήσεις κατανομής. Ακόμη και σε 300 K εισάγεται έτσι πολύ μικρό σφάλμα.

Για την μεταβατική κατάσταση,

$$I^\ddagger = \frac{m_1 m_2 + 4m_1 m_2 + m_2 m_3}{M} r_c^{\ddagger 2} = 4.02 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

$$B^\ddagger = \frac{\hbar^2}{2I^\ddagger} = 1.38 \times 10^{-22} \text{ J molecule}^{-1}$$

$$q_{\text{rot}}^\ddagger = \frac{k_B T}{B^\ddagger} = 30.0$$

$$q_{\text{vib}}^\ddagger = \prod_i \left(1 - e^{-h\nu_i/k_B T}\right)^{-1} = 1.0002 \times (1.037)^2 = 1.076$$

Για τα αντιδρώντα,

$$I_{\text{D}_2} = 9.14 \times 10^{-48} \text{ kg m}^2$$

$$B_{D_2} = \frac{\hbar^2}{2I_{D_2}} = 6.08 \times 10^{-22} \text{ J molecule}^{-1}$$

$$q_{D_2:rot} = \frac{k_B T}{2B} = 3.41$$

$$q_{D_2:vib} = \left(1 - e^{-h\nu/k_B T}\right)^{-1} = 1.00$$

Αντικατάσταση στην έκφραση για το $k(T)$ δίνει

$$k(T) = 8.5 \times 10^{-17} e^{-\epsilon_0/k_B T}$$

$$= 8.6 \times 10^{-24} \text{ m}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$= 8.6 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

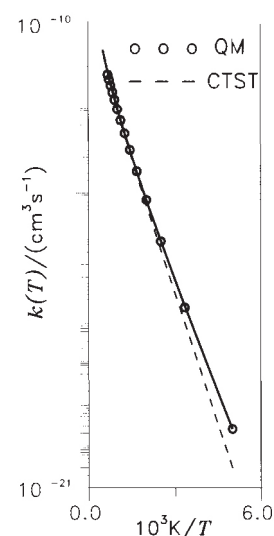
Πίνακας 6.2 Παράμετροι TS για $H + D_2$

Παράμετρος	Αντιδρώντα (D_2)	Μεταβατική κατάσταση
$r_{e,HD}/\text{\AA}$	-	0.93
$r_{e,DD}/\text{\AA}$	0.741	0.93
Δυναμική ενέργεια/ kJ mol^{-1}	0.0	39.91
Συχνότητες/ cm^{-1}		
Έκταση	3109	1762
Κάμψη (διπλά εκφυλισμένη)	-	694

Η πειραματική⁵⁶ και η κβαντομηχανικά υπολογισμένη⁵⁷ σταθερά ταχύτητας σε 300 K είναι $2.1 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ μόριο}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $1.9 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ μόριο}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η υπολογισμένη τιμή βάσει περίπου κλασικών τροχιών⁵⁸ είναι $1.8 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ μόριο}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Τα αποτελέσματα φαίνονται πληρέστερα σε διάγραμμα Arrhenius στο Σχ. 6.1.

Η απόκλιση μεταξύ σταθερών ταχύτητας CTST και πειραματικών (ή QM) μπορεί να αποδοθεί στην παράβλεψη του φαινομένου σήραγγος στον υπολογισμό CTST (βλ. παρακάτω). Όμως παρατηρήστε ότι η κλασική μηχανική δουλεύει αρκετά καλά, υποδηλώνοντας ότι η απουσία της συνεισφοράς του φαινομένου σήραγγος στις κλασικές σταθερές ταχύτητας αντισταθμίζεται από την απουσία δονητικής ενέργειας μηδενός, η οποία μειώνει το ενεργό ύψος του φράγματος σε σύγκριση με το κβαντομηχανικό. Ο υπολογισμός CTST χειρίζεται κλασικά την κίνηση κατά μήκος της συντεταγμένης αντιδράσεως (δηλ. χωρίς σήραγγα). Όμως η ενέργεια μηδενός στην μεταβατική κατάσταση συμπεριλαμβάνεται (διότι κίνηση ορθογωνική προς την διαδρομή ελάχιστης ενέργειας λαμβάνεται υπόψιν κβαντομηχανικά σε αυτή την εκδοχή της CTST). Το τελευταίο οδηγεί σε υψηλότερο φράγμα απ' ότι στην περίπτωση της κλασικής επεξεργασίας. Έτσι, με αυτή την έννοια, η CTST αποτελεί τον χειρότερο συνδυασμό και των δύο κόσμων (υψηλό φράγμα χωρίς σήραγγα) και οδηγεί σε υψηλότερες ενέργειες ενεργοποιήσεως και χαμηλότερες σταθερές ταχύτητας από τις πειραματικά παρατηρούμενες.

Διορθώσεις φαινομένου σήραγγος. Μπορούν να επιτευχθούν σημαντικές βελτιώσεις στην θεωρία μεταβατικής καταστάσεως αν συμπεριληφθούν προσεγγιστικές διορθώσεις φαινομένου σήραγγος μιας διαστάσεως για να ερμηνευθεί η κβαντομηχανική κίνηση μέσα από το φράγμα της αντιδράσεως. Η προσεγγιστική



Σχ. 6.1 Διάγραμμα Arrhenius για τις θερμικές σταθερές ταχύτητας της αντιδράσεως $H + D_2$.

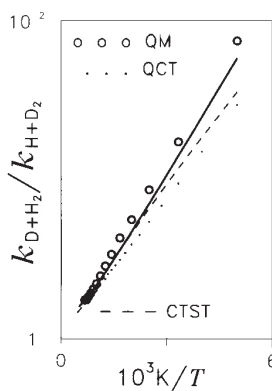
Πληρέστερη ερμηνεία για την καλή συμφωνία μεταξύ των $k(T)$ των QCT και QM μπορεί να βρεθεί αλλού.¹²

Αυτές οι διορθώσεις είναι ακόμη προσεγγιστικές διότι η πραγματική κβαντομηχανική κίνηση δεν διαχωρίζεται· βλ. Παρ. 5.2. Στην πραγματικότητα δεν υπάρχει αυστηρή κβαντομηχανική εκδοχή της TST.¹

διόρθωση στην θερμική (κανονική) σταθερά ταχύτητας μέσω TST, κ , δίνεται ως ένα ολοκλήρωμα επί της μεταφορικής ενέργειας της πιθανότητας διελύσεως από μονοδιάστατο φράγμα:

$$\kappa = \int_{-\infty}^{\infty} T(\epsilon_t) e^{-\epsilon_t/k_B T} d\epsilon_t$$

Το $T(\epsilon_t)$ μπορεί να υπολογισθεί προσεγγιστικά υποθέτοντας ότι το φράγμα έχει παραβολική μορφή (δηλ. χρησιμοποιώντας την Εξ. 5.2 θέτοντας στο μηδέν το ύψος του φράγματος) ή, πιο ρεαλιστικά, χρησιμοποιώντας το φράγμα Eckart. Ο παράγοντας $e^{-\epsilon_t/k_B T}$ στο ολοκλήρωμα διασφαλίζει ότι οι διορθώσεις σήραγγος καθίστανται σημαντικότερες σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπως απαιτείται για τα δεδομένα του Σχ. 6.1.



Σχ. 6.2 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του ισοτοπικού φαινομένου (k_{D+H_2}/k_{H+D_2}) για τις αντιδράσεις ανταλλαγής υδρογόνου.

Ισοτοπικά φαινόμενα. Η θεωρία μεταβατικής καταστάσεως παρέχει ένα εξαιρετικό μέσο για τον προσδιορισμό ισοτοπικών φαινομένων, διότι λάθη στις ιδιότητες της μεταβατικής καταστάσεως (συχνότητες και γεωμετρία) τείνουν να αλληλοαναιρούνται όταν λαμβάνεται ο λόγος των σταθερών ταχύτητας για δύο ισοτοπικές αντιδράσεις. Σε μορφή Arrhenius ο λόγος των σταθερών ταχύτητας για μια αντίδραση με ένα άτομο H και ένα άτομο D μπορεί να γραφεί

$$\ln \frac{k_H}{k_D} = \ln \frac{A_H}{A_D} - \frac{E_{aH} - E_{aD}}{RT}$$

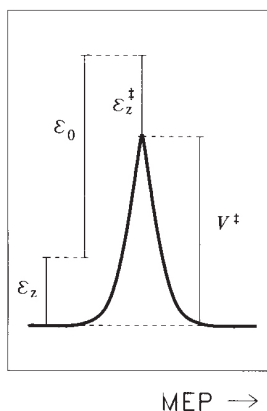
όπου $E_{aD,H}$ είναι οι ενέργειες ενεργοποίησης των αντιδράσεων με και χωρίς ισοτοπική αντικατάσταση. Ο κυρίαρχος όρος στην έκφραση σε χαμηλή ενέργεια είναι ο δεύτερος όρος, ο οποίος ανακύπτει από την διαφορά στην ενέργεια ενεργοποίησης των δύο αντιδράσεων.

Το Σχ. 6.2 δείχνει τα κινητικά ισοτοπικά φαινόμενα για τις αντιδράσεις $D + H_2$ και $H + D_2$.⁵⁶ Η κλίση της γραμμής στο διάγραμμα αυτό καθορίζεται προσεγγιστικά από την διαφορά στις ενέργειες ενεργοποίησης των δύο αντιδράσεων, η οποία με την σειρά της κυριαρχείται από την μεταβολή στην ενέργεια μηδενός στα αντιδρώντα και την μεταβατική κατάσταση κατά την ισοτοπική αντικατάσταση (βλ. Σχ. 6.3 και την επόμενη παράγραφο). Η τεταγμένη επί την αρχή του διαγράμματος είναι ο λόγος των παραγόντων A στο όριο των υψηλών θερμοκρασιών, ο οποίος, στην θεωρία μεταβατικής καταστάσεως, δίνεται από τον λόγο των συναρτήσεων κατανομής. Για αυτή την αντίδραση, ο λόγος των παραγόντων A είναι κοντά στην μονάδα σε υψηλές θερμοκρασίες. Η ειρωνία είναι ότι το προβλεπόμενο από την CTST ισοτοπικό φαινόμενο είναι στην πραγματικότητα πλησιέστερα στα πειραματικά δεδομένα παρά σε αυτό που προκύπτει από την μέθοδο QCT παρόλο που η τελευταία δίνει πολύ καλύτερη συμφωνία με τις απόλυτες πειραματικές σταθερές ταχύτητας.

Ένα άνω φράγμα στο κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο προκύπτει υποθέτοντας ότι οι ενέργειες μηδενός στην μεταβατική κατάσταση δεν είναι ευαίσθητες στην ισοτοπική αντικατάσταση. Αυτό είναι μια λογική υπόθεση για αντιδράσεις όπου ο δεσμός με την αντικατάσταση δευτερίου είναι αισθητά ασθενέστερος στην μεταβατική κατάσταση, οπότε η διαφορά στις ενέργειες ενεργοποίησης μπορεί να προσεγγισθεί από τις διαφορές των ενεργειών μηδενός των αντιδρώντων,

$$E_{aH} - E_{aD} \sim E_{zD} - E_{zH}$$

Οι σχετικές τιμές ενέργειας συνοψίζονται στο Σχ. 6.3.



Σχ. 6.3 Ενέργειες που χρησιμοποιούνται για μια εκτίμηση CTST του ισοτοπικού φαινομένου.

Εξάρτηση από θερμοκρασία. Μια ποσοτική ιδέα σχετικά με την εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας από την θερμοκρασία που προβλέπεται από την TST μπορεί να προκύψει υποθέτοντας ότι οι δονητικές συναρτήσεις κατανομής είναι μονάδα. Θεωρήστε μια αντίδραση $A + BC$ που προχωρεί μέσω γραμμικής μεταβατικής καταστάσεως.

$$k(T) = CT^1 \frac{T^1}{T^2 T^1} e^{-E_0/RT}$$

$$= CT^{-\frac{1}{2}} e^{-E_0/RT},$$

όπου C είναι μια σταθερά. Γενικά, η εξάρτηση από την θερμοκρασία της διμοριακής σταθεράς ταχύτητας έχει την μορφή:

$$k(T) = CT^n e^{-E_0/RT},$$

και από τον ορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης, Εξ. 1.2, προκύπτει η

$$\frac{d \ln k(T)}{dT} = \frac{nRT + E_0}{RT^2} = \frac{E_a}{RT^2},$$

δηλ.

$$E_a = E_0 + nRT$$

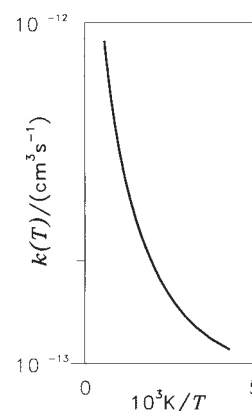
Εφόσον $E_0 \gg RT$, η εξάρτηση από την θερμοκρασία της σταθεράς ταχύτητας καθορίζεται την διαφορά της ενέργειας μηδενός μεταξύ αντιδρώντων και μεταβατικής καταστάσεως, E_0 .

Διέλευση μέσα από το φράγμα της αντιδράσεως δείξαμε ήδη ότι είναι μια αιτία για την καμπυλότητα στο διάγραμμα Arrhenius, η οποία γίνεται ιδιαίτερα εμφανής σε χαμηλές θερμοκρασίες για αντιδράσεις με ελαφρά άτομα. Όπως αποδείξαμε παραπάνω μια άλλη πηγή της καμπυλότητας είναι η εξάρτηση από τη θερμοκρασία των συναρτήσεων κατανομής που εμφανίζονται στην έκφραση TST για τον παράγοντα A , η οποία είναι πολύ εμφανής σε αντιδράσεις με χαμηλό φράγμα ενεργοποίησης. Ιδιαίτερα χτυπητά παραδείγματα περιλαμβάνουν την αντίδραση $OH + H_2$ (βλ. παρακάτω) και την αντίδραση



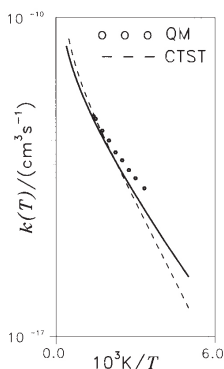
η οποία χωρεί μέσω ενεργοποιημένου συμπλόκου HOCO (βλ. Παρ. 3.3). Ένα διάγραμμα Arrhenius με τα δεδομένα σταθεράς ταχύτητας για αυτή την αντίδραση φαίνεται στο Σχ. 6.4.⁵⁹ Η αντίδραση περιγράφεται καλύτερα ως αντίδραση προσεταιρισμού, ακολουθούμενη από διάσπαση του ενδιάμεσου HOCO.⁶⁰ Η ασυνήθιστη εξάρτηση από την θερμοκρασία αποδίδεται στον ανταγωνισμό μεταξύ διασπάσεως του συμπλόκου HOCO πίσω προς τα αντιδρώντα και διασπάσεως προς σχηματισμό προϊόντων. Η σταθερά ταχύτητας της τελευταίας πιστεύεται ότι αυξάνεται γρήγορα με την θερμοκρασία, εν μέρει διότι οι δονητικές συναρτήσεις κατανομής για τους τρόπους δονήσεως χαμηλών συχνοτήτων της δεύτερης μεταβατικής καταστάσεως αυξάνονται γρήγορα με την θερμοκρασία. Διέλευση μέσα από το δεύτερο φράγμα μπορεί να είναι επίσης σημαντική.^{41,61}

Συμπεριφορά διαφορετική από Arrhenius μπορεί επίσης να προκύψει αν οι ειδικές για συγκεκριμένες αρχικές καταστάσεις σταθερές ταχύτητας εμφανίζουν έντονη εξάρτηση από την κβαντική κατάσταση των αντιδρώντων. Αυτό θα μπορούσε να είναι μια ενίσχυση (ή μείωση) της σταθεράς ταχύτητας συγκεκριμένης



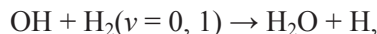
Σχ. 6.4 Διάγραμμα Arrhenius για τις σταθερές ταχύτητας της αντιδράσεως $OH + CO$.

Τα δεδομένα εξετάζονται με περισσότερες λεπτομέρειες από τους Pilling και Smith στο Modern gas kinetics.



Σχ. 6.5 Διάγραμμα Arrhenius για τις σταθερές ταχύτητας της αντίδρασης $\text{OH} + \text{H}_2$.

καταστάσεως με την περιστροφική ή δονητική διέγερση των αντιδρώντων. Ένα παράδειγμα καμπυλότητας στο διάγραμμα Arrhenius που οφείλεται σε δονητική ενίσχυση των σταθερών ταχύτητας συγκεκριμένων καταστάσεων είναι η αντίδραση (βλ. Παρ. 4.4)



όπου η αύξηση της σταθεράς ταχύτητας με την δονητική διέγερση του H_2 είναι μεγαλύτερη από 100πλάσια στην θερμοκρασία δωματίου. Οι σταθερές ταχύτητας ειδικές για συγκεκριμένες καταστάσεις έχουν μετρηθεί συναρτήσει της θερμοκρασίας και παρόλο που φαίνεται να ταιριάζουν σε διάγραμμα Arrhenius (για ένα μικρό διάστημα θερμοκρασιών όμως), ένα διάγραμμα Arrhenius της θερμικής σταθεράς ταχύτητας προβλέπεται να δείχνει έντονη καμπυλότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου το $\text{H}_2(\nu = 1)$ αποκτά σημαντικό πληθυσμό.

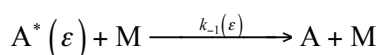
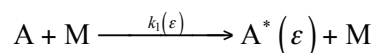
Η καμπύλη συμπεριφορά κατά Arrhenius για αυτή την αντίδραση ερμηνεύεται ικανοποιητικά με την CTST, αρκεί να γίνει η σωστή διόρθωση για το φαινόμενο σήραγγος. Τα πειραματικά δεδομένα φαίνονται στο Σχ. 6.5,⁶² όπου συγκρίνονται με τα αποτελέσματα ακριβών κβαντομηχανικών υπολογισμών,⁶³ και με τις προβλέψεις της CTST χωρίς μονοδιάστατη διόρθωση σήραγγος. Και οι δύο υπολογισμοί χρησιμοποιούν την ίδια επιφάνεια δυναμικής ενέργειας από υπολογισμούς πρώτων αρχών (ab initio).⁶⁴ Τα πιο ακριβή κβαντομηχανικά αποτελέσματα σαφώς δείχνουν ότι η χρησιμοποιούμενη επιφάνεια είναι ελαττωματική. Οι κβαντομηχανικά υπολογισμένες σταθερές ταχύτητας είναι αισθητά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες πειραματικές, ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες, υποδηλώνοντας ότι η σημασία του φαινομένου σήραγγος υπερεκτιμάται. Πιο πρόσφατοι υπολογισμοί σε επιφάνεια δυναμικής ενέργειας πρώτων αρχών² υποστηρίζουν την άποψη ότι το εύρος του φράγματος στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας που χρησιμοποιείται στους παραπάνω υπολογισμούς είναι πολύ μικρό.

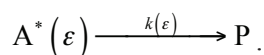
6.2 Μονομοριακές αντιδράσεις με θερμική ενεργοποίηση

Το σχήμα Lindemann με ενεργειακή εξάρτηση

Το σχήμα Lindemann ανεξάρτητο της ενέργειας, που αποτελεί την βάση της θεωρίας Lindemann, συζητείται σε πολλά κείμενα που περιλαμβάνονται στην Βιβλιογραφία υποβάθρου.

Είδαμε (Παρ. 5.3) ότι η σταθερά ταχύτητας για ένα μόριο που υφίσταται μονομοριακή αντίδραση εξαρτάται από την ενέργεια. Σε μονομοριακή αντίδραση με θερμική ενεργοποίηση τα μόρια αποκτούν την απαραίτητη ενέργεια για να αντιδράσουν με συγκρούσεις μεταφοράς ενέργειας και, όπως στο στάδιο στοιχειώδους αντιδράσεως, οι σταθερές ταχύτητας αυτών των συγκρούσεων που ενεργοποιούν ή απενεργοποιούν εξαρτώνται επίσης από την ενέργεια του ενεργοποιημένου μορίου. Ας εξετάσουμε το τροποποιημένο σχήμα Lindemann με ενεργειακή εξάρτηση που περιλαμβάνει ένα ενεργοποιημένο μόριο, $A^*(\epsilon)$, με μια συγκεκριμένη εσωτερική ενέργεια ϵ , η οποία υπερβαίνει το κατώφλι της ενέργειας για αντίδραση ϵ_0 . Οι διεργασίες της στοιχειώδους ενεργοποίησης, απενεργοποίησης και αντίδρασεως μπορούν να γραφούν ως εξής:





Το M αναφέρεται στην δεξαμενή αερίου η οποία θα μπορούσε να είναι το ίδιο το μόριο, αλλά συνήθως είναι αδρανές αέριο. Η συγκέντρωσή του είναι γενικά πολύ μεγαλύτερη από των άλλων αντιδρώντων και έτσι η [M] ορίζει την πίεση του πειράματος μέσω εφαρμογής των νόμων των αερίων. Η ταχύτητα σχηματισμού προϊόντων για ορισμένη ενέργεια μπορεί να γραφεί ως

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{uni}(\varepsilon)[A] = k(\varepsilon)[A^*(\varepsilon)].$$

Εφαρμόζοντας την προσέγγιση στάσιμης καταστάσεως στην συγκέντρωση του ενεργοποιημένου μορίου σε ορισμένη ενέργεια, $A^*(\varepsilon)$ δίνει την μονομοριακή σταθερά ταχύτητας για ορισμένη ενέργεια ως

$$k_{uni}(\varepsilon) = \frac{[A^*(\varepsilon)]}{[A]} k(\varepsilon) = \frac{k_1(\varepsilon)[M]}{k_{-1}(\varepsilon)[M] + k(\varepsilon)} k(\varepsilon).$$

Ολοκληρώνοντας επί των ενεργειών, παίρνουμε την μονομοριακή σταθερά ταχύτητας,

$$k_{uni}(T) = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} n(\varepsilon) k(\varepsilon) d\varepsilon, \tag{6.4}$$

όπου $k(\varepsilon)$ είναι η σταθερά ταχύτητας που εξαρτάται από την ενέργεια (βλ. Παρ. 5.3) και το

$$n(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{k_1(\varepsilon)[M]}{k_{-1}(\varepsilon)[M] + k(\varepsilon)} d\varepsilon$$

παριστάνει το κλάσμα (ή πληθυσμό) των μορίων A στο διάστημα ενεργειών $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon$. Επιπλέον, το γινόμενο $n(\varepsilon) k(\varepsilon) d\varepsilon$ στην Εξ. 6.4 παριστάνει την συνεισφορά στην σταθερά ταχύτητας μονομοριακής αντιδράσεως σε αυτό το διάστημα ενεργειών, δηλ. $k_{uni}(\varepsilon) d\varepsilon$.

Η υπόθεση ισχυρών συγκρούσεων. Στο τροποποιημένο σχήμα Lindemann υπάρχει η εννοούμενη υπόθεση ότι συγκρούσεις απενεργοποίησης απομακρύνουν επαρκή ενέργεια από το $A^*(\varepsilon)$ για να το καταστήσουν ανενεργό. Αν ισχύει αυτό, η $k_{-1}(\varepsilon)$ θα ισούται με το πλήθος των συγκρούσεων, Z_{AM}^0 , ανεξάρτητα από την ενέργεια. Μεμονωμένες συγκρούσεις που χαλαρώνουν το $A^*(\varepsilon)$ σε A συνήθως αποκαλούνται *ισχυρές συγκρούσεις*.

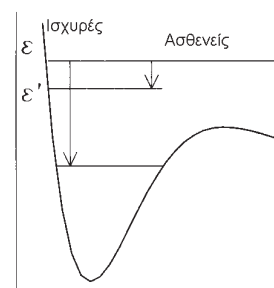
Πιο λεπτομερείς υπολογισμοί υποδηλώνουν ότι μια κάπως πιο καλή προσέγγιση είναι να υποθέσουμε ότι μόνο ένα κλάσμα, λ , των συγκρούσεων είναι ικανό να απενεργοποιεί το $A^*(\varepsilon)$ σε A, δηλ. $k_{-1}(\varepsilon) = \lambda Z_{AM}^0 = \frac{\omega}{[M]}$.

Το λ συνήθως αντιμετωπίζεται ως ρυθμιζόμενη παράμετρος που χρησιμοποιείται για να προσαρμόσει το πτωτικό τμήμα της καμπύλης (την διακύμανση του k_{uni} με την πίεση). Λαμβάνει προσεγγιστικά υπόψιν τις *ασθενείς συγκρούσεις* που απενεργοποιούν εν μέρει το $A^*(\varepsilon)$ σε ενέργειες (ε') οι οποίες είναι πάνω από το κατώφλι ενέργειας. Ασθενείς συγκρούσεις φαίνονται στο Σχ. 6.6.

Σε αυτή την προσέγγιση οι πληθυσμοί $n(\varepsilon)$, Εξ. 6.4, μπορούν να ξαναγραφούν συναρτήσει του ω :

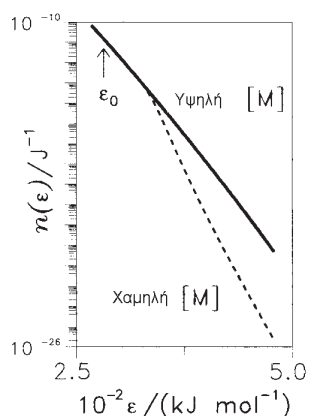
$$n(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{k_1(\varepsilon)[M]}{\omega + k(\varepsilon)} d\varepsilon. \tag{6.5}$$

Στην προσέγγιση στάσιμης καταστάσεως, ο ρυθμός μεταβολής της συγκεντρώσεως των ενεργοποιημένων μορίων, $d[A^*(\varepsilon)]/dt$, τίθεται ίσος με μηδέν. Αυτή η προσέγγιση ισχύει αυστηρά μόνο στο όριο $k_1(\varepsilon)[M] \ll k_{-1}(\varepsilon)[M] + k(\varepsilon)$ αλλά σύγκριση με την ακριβή λύση δείχνει ότι αυτό είναι μια λογική προσέγγιση αρκεί η κρίσιμη ενέργεια $\varepsilon_0 \gg k_B T$.



Σχ. 6.6 Σύγκριση μεταξύ ασθενών και ισχυρών συγκρούσεων.

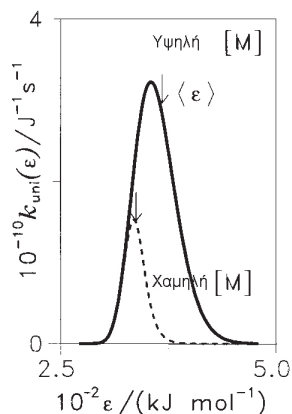
Έχουν προταθεί άλλες επεξεργασίες για να ληφθούν καλύτερα υπόψιν οι ασθενείς συγκρούσεις. Μια προσέγγιση προχωρεί στην επίλυση της Κεντρικής εξίσωσης, η οποία περιγράφει τις συζευγμένες εξισώσεις μεταβολών για τα ενεργοποιημένα μόρια με διαφορετικό ενεργειακό περιεχόμενο. Αυτή η προσέγγιση περιγράφεται λεπτομερώς από τους Robinson και Holbrook στο Unimolecular reactions.



Σχ. 6.7 Η εξάρτηση των πληθυσμών $n(\varepsilon)$ από την πίεση.

Τα δεδομένα στα οποία βασίζονται τα Σχ. 6.7 και 6.8 έχουν προκύψει από το πρότυπο RRK για μονομοριακές αντιδράσεις.

Η προηγούμενη συζήτηση παρέχει το σκεπτικό για ένα από τους κύριους περιορισμούς του ενεργειακά ανεξάρτητου μηχανισμού Lindemann για μονομοριακές αντιδράσεις.



Σχ. 6.8 Συνεισφορές εξαρτώμενες από την ενέργεια στην k_{uni} συναρτήσεως της πίεσως.

Πληθυσμοί εξαρτώμενοι από την πίεση. Σε πολύ υψηλές πιέσεις, οι ρυθμοί ενεργοποίησης και απενεργοποίησης είναι ίσοι και ξεπερνούν κατά πολύ την ταχύτητα της αντιδράσεως, ενώ τα A^* και A είναι σε θερμική ισορροπία. Μπορεί κανείς να γράψει, με την βοήθεια της Εξ. 6.4,

$$n(\varepsilon) = \frac{[A^*(\varepsilon)]}{[A]} = \frac{k_1(\varepsilon)}{k_{-1}(\varepsilon)} \quad [M] \rightarrow \infty \quad (6.6)$$

$$= \frac{\rho(\varepsilon) e^{-\varepsilon/k_B T}}{q_A},$$

όπου η τελευταία εξίσωση είναι η έκφραση Boltzmann για το κλάσμα των μορίων A με ενέργεια ε σε *θερμική ισορροπία*. Στο όριο της συνεχούς ενέργειας, οι εκφυλισμοί καταστάσεων, g , αντικαθίστανται από την εξαρτώμενη από την ενέργεια πυκνότητα καταστάσεων των αντιδρώντων, $\rho(\varepsilon)$, η οποία εισήχθη στην Παρ. 5.3. Η Εξ. 6.6 δείχνει την ανάγκη να λαμβάνεται υπόψη η ενεργειακή εξάρτηση των διεργασιών ενεργοποίησης και απενεργοποίησης. Εντός της υποθέσεως ισχυρών συγκρούσεων, η σταθερά ταχύτητας για την απενεργοποίηση δεν εξαρτάται από την ενέργεια κι έτσι το $k_{-1}(\varepsilon)$ πρέπει να εξαρτάται από την ενέργεια κατά τρόπο που να ικανοποιεί την συνθήκη ισορροπίας της Εξ. 6.6.

Οι εξαρτώμενοι από την ενέργεια πληθυσμοί φαίνονται στο Σχ. 6.7. Στο όριο της υψηλής πίεσως, η κατανομή πληθυσμού δίνεται από τον νόμο Boltzmann. Όμως καθώς μειώνεται η πίεση, η ισορροπία μεταξύ A^* και A διαταράσσεται από την αντίδραση και η κατανομή των ενεργοποιημένων μορίων δεν δίνεται πλέον από την Εξ. 6.6. Τα πιο υψηλά διεγερμένα μόρια A^* απομακρύνονται κατά προτίμηση με αντίδραση, καθότι (όπως έχουμε δει) έχουν τις μεγαλύτερες σταθερές ταχύτητας. Κατά συνέπεια, η μέση ενέργεια εκείνων των μορίων τα οποία αντιδρούν μεταβάλλεται με την πίεση. Σε υψηλές πιέσεις, η μέση ενέργεια των αντιδρώντων μορίων είναι υψηλή, ενώ σε χαμηλές πιέσεις η μέση ενέργειά τους είναι κοντά στο κατώφλι της ενέργειας για αντίδραση. Αυτή η συμπεριφορά παριστάνεται στο Σχ. 6.8, όπου το γινόμενο $k(\varepsilon) n(\varepsilon)$ σχεδιάζεται συναρτήσεως της ενέργειας. Οι θερμικές σταθερές ταχύτητας που συνδέονται με τα στοιχειώδη στάδια του σχήματος Lindemann εμφανίζονται επίσης να εξαρτώνται από την πίεση. Ο λόγος για αυτό είναι ότι και ο πληθυσμός των $A^*(\varepsilon)$ και η σταθερά ταχύτητας, $k(\varepsilon)$, εξαρτώνται από την ενέργεια.

Η έκφραση RRK για το $k_1(\varepsilon)$

Για να προβλεφθεί η εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας μονομοριακής αντιδράσεως απαιτείται μια έκφραση για το $k_1(\varepsilon)$. Αυτό μπορεί να προκύψει από την εξίσωση για τους πληθυσμούς στις διεγερμένες καταστάσεις *στο όριο των υψηλών πιέσεων* (Εξ. 6.6), όταν το ενεργοποιημένο μόριο βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με τα αντιδρώντα.

Η συνάρτηση κατανομής για s πανομοιότυπους αρμονικούς ταλαντωτές, που εμφανίζονται στον παρονομαστή της Εξ. 6.6, μπορεί να γραφεί ως

$$q_A = \left(\frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \right)^s.$$

Για πυκνές ενεργειακές στάθμες ($h\nu \ll k_B T$), αυτή η έκφραση μπορεί να αντικατασταθεί από την υψηλής θερμοκρασίας κλασική προσέγγιση για την δονητική συνάρτηση κατανομής,

$$q_A \approx \left(\frac{1}{1 - (1 - h\nu/k_B T)} \right)^s = \left(\frac{k_B T}{h\nu} \right)^s.$$

Η πυκνότητα καταστάσεων που χρησιμοποιήθηκε στην Εξ. 6.6 έχει εξαχθεί νωρίτερα (βλ. Εξ. 5.9). Αντικαθιστώντας αυτές τις εκφράσεις στην Εξ. 6.6, ύστερα από λίγες τροποποιήσεις, έχουμε

$$\frac{k_1(\varepsilon) d\varepsilon}{k_{-1}(\varepsilon)} = \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^{s-1} e^{-\varepsilon/k_B T} \frac{d\varepsilon}{k_B T}. \tag{6.7}$$

Η θεωρία RRK κάνει την υπόθεση των ισχυρών συγκρούσεων για την σταθερά ταχύτητας απενεργοποίησης, $k_{-1}(\varepsilon)$, η οποία δίνεται επομένως από τον αριθμό συγκρούσεων, Z_{AM}^0 .

Ο λόγος των σταθερών ταχύτητας, Εξ. 6.7, είναι ισοδύναμος με την κατανομή πληθυσμού σε άπειρη πίεση (βλ. Εξ. 6.6). Η εξάρτηση αυτής της κατανομής από τον αριθμό των ταλαντωτών s φαίνεται στο Σχ. 6.9. Καθώς αυξάνεται το s , η κατανομή διευρύνεται και κορυφώνεται σε υψηλότερες ενέργειες (τα μέγιστα και οι ενέργειες στις οποίες αυτά παρατηρούνται δίνονται στον Πίν. 6.3).

Η έκφραση Hinshelwood. Ολοκλήρωση της Εξ. 6.7 επί των ενεργειών δίνει μια έκφραση για τον μέσο λόγο σταθερών ταχύτητας, $k_1(\varepsilon)/k_{-1}(\varepsilon)$, στο όριο των υψηλών πιέσεων,

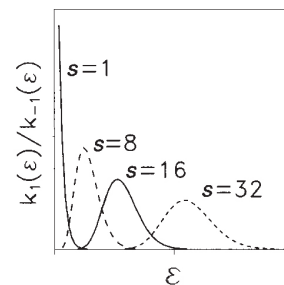
$$\begin{aligned} \frac{k_1(\varepsilon)}{k_{-1}(\varepsilon)} &= \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{k_1(\varepsilon)}{k_{-1}(\varepsilon)} d\varepsilon \\ &\approx \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\varepsilon_0}{k_B T} \right)^{s-1} e^{-\varepsilon_0/k_B T}. \end{aligned} \tag{6.8}$$

Αυτή η εξίσωση δίνει το κλάσμα των μορίων (με s πανομοιότυπους δονητικούς βαθμούς ελευθερίας) σε θερμική ισορροπία τα οποία διαθέτουν ενέργεια πάνω από το κατώφλι της αντιδράσεως ε_0 . Αν κανείς συνδυάσει το $k_{-1}(T)$ με τον αριθμό των συγκρούσεων, η Εξ. 6.8 μπορεί να αναδιαταχθεί για να δώσει μια έκφραση για την μέση σταθερά ταχύτητας ενεργοποίησης στο όριο των υψηλών πιέσεων. Μπορεί να γραφεί στην μορφή που δίνεται από την απλή θεωρία συγκρούσεων (Εξ. 1.3) με προσθήκη του «στερεοχημικού παράγοντα» που ορίζεται ως

$$P = \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\varepsilon_0}{k_B T} \right)^{s-1}.$$

Τιμές για αυτό τον παράγοντα δίνονται στον Πίν. 6.4 για ένα χαρακτηριστικό κατώφλι ενέργειας αντιδράσεως των 100 kJ mol^{-1} . Καθώς αυξάνεται η μοριακή περιπλοκότητα, η πιθανότητα να βρεθεί ένα μόριο πάνω από το κατώφλι ενέργειας, ε_0 , αυξάνεται δραστικά και $P \gg 1$. Η σταθερά ταχύτητας ενεργοποίησης είναι έτσι πολύ μεγαλύτερη από την προβλεπόμενη από την απλή θεωρία συγκρούσεων, σε αντίθεση με την συμπεριφορά που παρατηρείται σε διμοριακές αντιδράσεις.

Η έκφραση RRK για $k_{uni}(T)$. Μια γενική, αν και κάπως άκομψη, έκφραση για το $k_{uni}(T)$ προκύπτει με αντικατάσταση των εκφράσεων 5.10 και 6.7 στην Εξ. 6.4. Η προβλεπόμενη από την θεωρία RRK εξάρτηση από την πίεση του $k_{uni}(T)$ μο-



Σχ. 6.9 Οι μεταβολές των πληθυσμών σε άπειρη πίεση με τον αριθμό των ταλαντωτών, s .

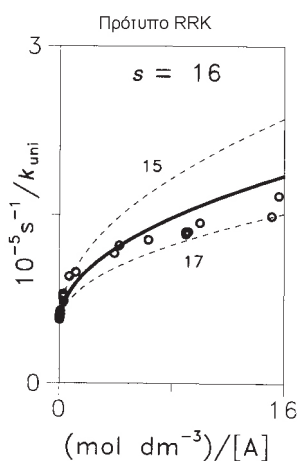
Η τελική έκφραση είναι λογική προσέγγιση του ολοκληρώματος όταν $\varepsilon_0 \gg s k_B T$. Πρώτα εξήχθη από τον Hinshelwood, αν και στην θεωρία Hinshelwood των μονομοριακών αντιδράσεων γίνεται η υπόθεση ότι ισχύει σε όλες τις πιέσεις.

Πίνακας 6.3 Η εξάρτηση του μεγίστου $k_1(\varepsilon)/k_{-1}(\varepsilon)$ από το s

s	ε_{\max}	$\frac{k_1(\varepsilon_{\max})}{k_{-1}(\varepsilon_{\max})}$
1	0	$1/k_b T$
2	$k_b T$	$0.37/k_b T$
3	$2k_b T$	$0.27/k_b T$
10	$9k_b T$	$0.13/k_b T$

Πίνακας 6.4 “Στερεοχημικοί παράγοντες” του Hinshelwood, P , για $\varepsilon_0 = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ και $T = 298 \text{ K}$

s	P
1	1
2	40
3	810
10	7.8×10^8



Σχ. 6.10 Ένα διάγραμμα Lindemann μονομοριακών σταθερών ταχύτητας για την ισομερείωση *cis-trans* του βουτ-2-ενίου.

ρεί να φανεί σε διάγραμμα Lindemann, ένα διάγραμμα του $1/k_{\text{uni}}(T)$ συναρτήσει $1/[M]$ (βλ. Σχ. 6.10). Τα πειραματικά δεδομένα⁶⁵ είναι για την ισομερείωση *cis-trans* του βουτενίου-2. Για να πάρουμε συμφωνία με τις πειραματικές πτωτικές καμπύλες, το s πρέπει να αντιμετωπισθεί ως προσαρμόσιμη παράμετρος και (όπως φαίνεται στην Παρ. 5.3) συνήθως παίρνει μια τιμή περίπου μισή από το πραγματικό πλήθος των ταλαντωτών του μορίου. Παρόλο που η θεωρία RRK εν πολλοίς έχει υπερκερασθεί από πιο εξεζητημένες θεωρίες, όπως η RRKM, οι εξισώσεις που παρουσιάστηκαν παραπάνω εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται για προσαρμογή και παραμετροποίηση πειραματικών δεδομένων.

Η έκφραση RRK για το $k_0(T)$. Στο όριο των χαμηλών πιέσεων ($[M] \rightarrow 0$), η μονομοριακή σταθερά ταχύτητας απλοποιείται στην έκφραση

$$\begin{aligned} k_0(T) &= \int_{\varepsilon_0}^{\infty} k_1(\varepsilon) [M] d\varepsilon \\ &= Z_{\text{AM}}^0 [M] \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\varepsilon_0}{k_{\text{B}}T} \right)^{s-1} e^{-\varepsilon_0/k_{\text{B}}T} \end{aligned}$$


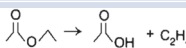
όπου έχει χρησιμοποιηθεί η υπόθεση των ισχυρών συγκρούσεων για το $k_{-1}(T)$. Η οριακή σταθερά ταχύτητας μηδενικής πίεσης, $k_0(T)$, εξαρτάται αποκλειστικά από την σταθερά ταχύτητας για το στάδιο της ενεργοποιήσεως και από την συγκέντρωση του αερίου δεξαμενής, M , και επομένως είναι κυρίως ευαίσθητη στον περιστροφικό και δονητικό χαρακτήρα των ενεργοποιημένων μορίων, A^* , δεν εξαρτάται από την φύση των ενεργών συμπλόκων, A^\ddagger . Μέτρηση του $k_0(T)$ παρέχει επομένως ένα χρήσιμο τρόπο για την εκτίμηση της εγκυρότητας της υποθέσεως των ισχυρών συγκρούσεων και των εκφράσεων που χρησιμοποιούνται για την περιστροφική και δονητική πυκνότητα καταστάσεων $\rho(\varepsilon)$.

Η έκφραση RRK για το $k_{\infty}(T)$. Στο όριο της υψηλής πίεσης ($[M] \rightarrow \infty$), το $k_{\text{uni}}(T)$ απλοποιείται περίπου στην απλή εξίσωση

$$\begin{aligned} k_{\infty}(T) &= \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{k_1(\varepsilon)}{k_{-1}(\varepsilon)} k(\varepsilon) d\varepsilon \\ &\approx k^\ddagger e^{-\varepsilon_0/k_{\text{B}}T}. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Το k^\ddagger ($\equiv \nu$) μπορεί να συνδεθεί με τον οριακό παράγοντα A υψηλών πιέσεων, A_{∞} . Δοθέντος ότι η θεωρία RRK δεν προσφέρει τρόπο υπολογισμού του k^\ddagger εκ των προτέρων, πρέπει και αυτό να θεωρηθεί προσαρμόσιμη παράμετρος. Στην πράξη, οι τιμές του A_{∞} ποικίλουν μερικές τάξεις μεγέθους από μια αντίδραση σε άλλη, όπως φαίνεται από τα δεδομένα του Πίν. 6.5. Η αδυναμία της θεωρίας RRK να δώσει μια δικαιολόγηση για αυτή την διακύμανση δείχνει άλλο ένα περιορισμό αυτού του προτύπου και ένα λόγο για τον οποίο πρέπει να στραφούμε στην θεωρία RRKM για να το διορθώσουμε.

Πίνακας 6.5 Παράγοντες A_{∞} για μερικές μονομοριακές αντιδράσεις. Δίνονται επίσης οι λόγοι των συναρτήσεων καταμερισμού της μεταβατικής καταστάσεως προς των αντιδρώντων υποθέτοντας θερμοκρασία ~ 500 K.

Αντίδραση	A_{∞}/s^{-1}	q^\ddagger/q_A
$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	1.5×10^{17}	14400
	3.2×10^{15}	310
$(\text{CHO})_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{H}_2$	1.0×10^{14}	96
	2.0×10^{11}	0.019

Η θεωρία RRKM στο όριο των υψηλών πιέσεων

Είδαμε στην Παρ. 5.3 ότι η θεωρία RRKM είναι μια *μικροκανονική* (σταθερής ενέργειας) θεωρία μεταβατικής καταστάσεως για μονομοριακές αντιδράσεις και έχουν αναπτυχθεί ήδη οι διαδικασίες για τον υπολογισμό του $k(\varepsilon)$ εντός της θεωρίας. Ο πιο ακριβής υπολογισμός της πυκνότητας καταστάσεων των αντιδρώντων, $\rho(\varepsilon)$, από της θεωρίας RRK επιτρέπει επίσης τον βελτιωμένο υπολογισμό της σταθεράς ταχύτητας διεγέρσεως $k_1(\varepsilon)$ μέσω της εξίσωσης 6.6. Στο όριο των υψηλών πιέσεων, όπου τα A και A^* βρίσκονται σε ισορροπία, η θεωρία RRKM δίνει της ακόλουθη έκφραση για το $k_\infty(T)$ (βλ. Εξ. 5.5):

$$k_\infty(T) = \frac{1}{hq_A} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} N^\ddagger(\varepsilon) e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon.$$

Επειδή το $N^\ddagger(\varepsilon)$ είναι απλώς το άθροισμα μεταβατικών καταστάσεων, αυτή η εξίσωση απλοποιείται σε αυτήν που αναμένεται βάσει της CTST, δηλ.

$$k_\infty(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{q^\ddagger}{q_A} e^{-\varepsilon_0/k_B T}. \quad (6.10)$$

Όπως στην περίπτωση της εφαρμογής της CTST σε διμοριακές αντιδράσεις, ο υπολογισμός των όρων της Εξ. 6.10, ειδικά το q^\ddagger , απαιτεί να γνωρίζουμε τις ροπές αδράνειας και τις δονητικές συχνότητες της μεταβατικής καταστάσεως. Πιο ποιοτικά, μπορούμε να πάρουμε μια ιδέα της δομής της μεταβατικής καταστάσεως αντιστρέφοντας τους πειραματικά προσδιορισμένους παράγοντες A για να προκύψουν λόγοι των συναρτήσεων κατανομής της μεταβατικής καταστάσεως και των αντιδρώντων. Παραδείγματα δίνονται στον Πίν. 6.5.

Αντιδράσεις με μεγάλους παράγοντες A διαθέτουν σχετικά μεγάλες συναρτήσεις κατανομής της μεταβατικής καταστάσεως. Μπορούμε να ερμηνεύσουμε την συνάρτηση κατανομής ως μια εκτιμήτρια του μέσου αριθμού θερμικά προσιτών κβαντικών καταστάσεων σε θερμοκρασία T . Έτσι μεγάλοι παράγοντες A συσχετίζονται με μεταβατικές καταστάσεις με μικρά ενεργειακά διαστήματα και χαμηλές δονητικές και περιστροφικές συχνότητες. Τέτοιες *χαλαρές* μεταβατικές καταστάσεις βρίσκονται συνήθως σε αντιδράσεις διασπάσεως δεσμών, οι οποίες χωρούν πάνω σε επιφάνειες χωρίς φράγμα σε αντίστροφη αντίδραση επανασυνδέσεως. Οι μεταβατικές καταστάσεις σε αυτές τις περιπτώσεις εμφανίζονται αργά κατά μήκος της συντεταγμένης αντιδράσεως, όταν τα θραύσματα έχουν απομακρυνθεί ήδη σε σχετικά μεγάλες αποστάσεις και οι κινήσεις της μεταβατικής καταστάσεως, που συσχετίζονται με τις δονήσεις κάμψεως και κλονίσεως των αντιδρώντων, περιγράφονται καλύτερα ως χαμηλής συχνότητας ελεύθερες ή εμποδιζόμενες περιστροφές.

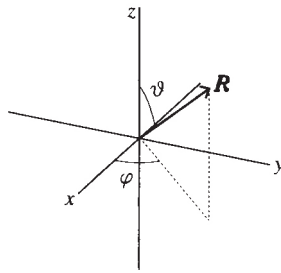
Αντιθέτως, αντιδράσεις με μικρούς παράγοντες A έχουν μικρές συναρτήσεις κατανομής μεταβατικής καταστάσεως. Επομένως, διαθέτουν επίσης *σφικτές* μεταβατικές καταστάσεις με δονήσεις σχετικά μεγάλης συχνότητας. Τέτοια συμπεριφορά είναι χαρακτηριστική των αντιδράσεων που χωρούν μέσω κυκλικών μεταβατικών καταστάσεων, επειδή οι κινήσεις που περιγράφονται ως εμποδιζόμενες περιστροφές στις αντιδράσεις καθίστανται δονήσεις σχετικά μεγάλης συχνότητας στην μεταβατική κατάσταση. Αυτές οι αντιδράσεις συνήθως πραγματοποιούνται πάνω σε επιφάνειες με μεγάλα φράγματα τα οποία βρίσκονται νωρίς κατά μήκος της συντεταγμένης αντιδράσεως.

Αυτή η έκφραση πρέπει να συγκριθεί με την έκφραση της RRK, Εξ. 6.9. Ο προεκθετικός παράγοντας στην έκφραση της RRKM είναι ισοδύναμος με το k^\ddagger της θεωρίας RRK.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

A.1 Κλασική ελαστική σκέδαση δύο ατόμων

Οι εξισώσεις κινήσεως



Σχ. Α.1 Πολικές συντεταγμένες για την σκέδαση μεταξύ ατόμων.

Η Χαμιλτονιανή της κλασικής μηχανικής (CM), Εξ. 2.6, μπορεί να γραφεί σε πολικές συντεταγμένες, που ορίζονται στο Σχ. Α.1. Αυτό επιτυγχάνεται γράφοντας $\mathbf{P}^2 = \mu^2 (\dot{R}_x^2 + \dot{R}_y^2 + \dot{R}_z^2)$, όπου \dot{R}_i παριστάνει την παράγωγο ως προς χρόνο της *i*στής καρτεσιανής συνιστώσας του \mathbf{R} , συναρτήσει των παραγώγων ως προς χρόνο των R , θ και φ , χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\begin{aligned} R_x &= R \sin \theta \cos \varphi \\ R_y &= R \sin \theta \sin \varphi \\ R_z &= R \cos \theta. \end{aligned}$$

Η τελική έκφραση είναι

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} \mu \dot{R}^2 + \frac{L^2}{2\mu R^2} + V(R), \quad (\text{A.1})$$

όπου

$$L^2 = \mu^2 R^4 (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2),$$

και παριστάνει το τετράγωνο της κλασικής στροφορμής.

Η Εξ. Α.1, σε συνδυασμό με την δεύτερη από τις εξισώσεις Hamilton 2.4, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αποδειχθεί η διατήρηση της στροφορμής του συστήματος. Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί επίσης να προκύψει από τον ορισμό της στροφορμής

$$\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P} = \mu (\mathbf{R} \times \dot{\mathbf{R}}),$$

όπου το '×' παριστάνει το εξωτερικό ή διανυσματικό γινόμενο μεταξύ των δύο διανυσμάτων. Αν η παράγωγος ως προς χρόνο αυτής της εξίσωσης υπολογισθεί με τον κανόνα της αλυσίδας, το αποτέλεσμα είναι

$$\dot{\mathbf{L}} = \frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mu [(\dot{\mathbf{R}} \times \dot{\mathbf{R}}) + (\mathbf{R} \times \ddot{\mathbf{R}})] = 0.$$

Ο πρώτος όρος στις αγκύλες είναι μηδέν διότι το $\dot{\mathbf{R}}$ είναι αναγκαστικά παράλληλο προς τον εαυτό του (συνεπώς το εξωτερικό γινόμενο πρέπει να είναι μηδέν), ενώ ο δεύτερος όρος είναι μηδέν διότι η επιτάχυνση, $\ddot{\mathbf{R}}$, που παράγεται από το δυναμικό, είναι κατά μήκος του \mathbf{R} . Έτσι το μέγεθος και η διεύθυνση της τροχιακής στροφορμής διατηρείται (σταθερή) κατά την σύγκρουση. Η διατήρηση της διεύθυνσεως του \mathbf{L} υποδηλώνει, περαιτέρω, ότι η σχετική κίνηση των σωματιδίων περιορίζεται σε ένα επίπεδο, ανάλογα προς την πλανητική κίνηση, όπως αναφέρθηκε στο Κεφ. 3. Εξαιτίας αυτού, μπορούμε αυθαίρετα να ορίσουμε το επίπεδο έτσι ώστε $\varphi = 0$ και $\dot{\varphi} = 0$, και η τροχιακή στροφορμή μπορεί να γραφεί απλώς ως

$$L = \mu R^2 \dot{\theta}. \quad (\text{A.2})$$

Επειδή η τροχιακή στροφορμή διατηρείται, η φυγοκεντρική ενέργεια, που δίνεται από τον δεύτερο όρο στην Εξ. Α.1, πρέπει να αυξηθεί καθώς τα σωματίδια πλησιάζουν μεταξύ τους.

Το μέγεθος της αρχικής στροφορμής, L , μπορεί να προσδιορισθεί συναρτήσει του συντελεστή κρούσεως, b , ως

$$L = \mu |\mathbf{R} \times \dot{\mathbf{R}}| = \mu R \sin \theta_{v_r} = \mu v_r b. \quad (\text{A.3})$$

Αντικατάσταση της Εξ. A.3 στην A.1 και αναδιάταξη για το \dot{R} δίνουν μια διαφορική εξίσωση για την ακτινική κίνηση

$$\dot{R} = \frac{dR}{dt} = \pm \left(\frac{2}{\mu} \left[\varepsilon_t - \left(\varepsilon_t \frac{b^2}{R^2} + V(R) \right) \right] \right)^{1/2}. \quad (\text{A.4})$$

Η δεύτερη διαφορική εξίσωση για την γωνιακή κίνηση δίνεται απλώς αναδιατάσσοντας την Εξ. A.2

$$\dot{\theta} = \frac{d\theta}{dt} = \frac{L}{\mu R^2}. \quad (\text{A.5})$$

Η συνάρτηση αποκλίσεως, χ

Οι Εξ. A.4 και A.5 μπορούν να ολοκληρωθούν αριθμητικά για οποιαδήποτε καμπύλη δυναμικής ενέργειας, $V(R)$, για να προκύψει η τροχιά των ατόμων με οποιεσδήποτε αρχικές συνθήκες. Εναλλακτικά, οι δύο εξισώσεις μπορούν να συνδυασθούν σε μία που να συνδέει την γωνία αποκλίσεως, χ , των δύο σκεδαζόμενων ατόμων με τον συντελεστή κρούσεως. Η γωνία αποκλίσεως σχετίζεται με την γωνία, θ_c , η γωνιακή συντεταγμένη του \mathbf{R} στην απόσταση R_c πλησιέστερης προσεγγίσεως, μέσω της εξίσωσης (βλ. Σχ. A.2):

$$\chi(\varepsilon_t, b) = \pi - 2\theta_c. \quad (\text{A.6})$$

Η απόσταση στο πλησιέστερο σημείο μπορεί να προκύψει από την Εξ. A.4 θέτοντας την ακτινική ταχύτητα \dot{R} ίση με μηδέν,

$$R_c^2 = b^2 \left[1 - \frac{V(R_c)}{\varepsilon_t} \right]^{-1}.$$

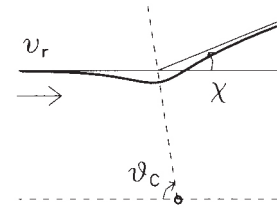
Τέλος, η θ_c μπορεί να προκύψει από συνδυασμό των Εξ. A.4 και A.5, χρησιμοποιώντας την

$$\theta = \int \frac{d\theta}{dt} dt = \int \frac{d\theta}{dt} \frac{dt}{dR} dR,$$

από την οποία παίρνουμε

$$\theta_c = b \int_{R_c}^{\infty} \frac{dR}{R^2 \left[1 - \frac{b^2}{R^2} - \frac{V(R)}{\varepsilon_t} \right]^{1/2}}. \quad (\text{A.7})$$

Οι Εξ. A.7 και A.6 αποκαλύπτουν την άμεση σχέση μεταξύ του συντελεστή κρούσεως μιας συγκρούσεως και της γωνίας κατά την οποία αποκλίνουν τα απομακρυνόμενα θραύσματα. Γενικά, ο υπολογισμός της εξαρτήσεως του συντελεστή κρούσεως από την γωνία αποκλίσεως για όλες εκτός από τις απλούστερες καμπύλες δυναμικής ενέργειας απαιτεί αριθμητική ολοκλήρωση της Εξ. A.7. Ένας τέτοιος υπολογισμός φαίνεται στο Σχ. 3.4, όπου φαίνεται η εξάρτηση του συντελεστή κρούσεως από την γωνία αποκλίσεως. Η γωνία σκεδάσεως ορίζεται ως το μέτρο της γωνίας αποκλίσεως, $\theta = |\chi|$. Η εξίσωση για την κλασική



Σχ. A.2 Η σχέση μεταξύ της γωνίας αποκλίσεως, χ , και της γωνίας, θ_c για την σκέδαση μεταξύ ατόμων.

διαφορική ενεργό διατομή, Εξ. 3.7, σε συνδυασμό με τις Εξ. Α.6 και Α.7, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογισθεί η διαφορική ενεργός διατομή, όπως φαίνεται στο Σχ. 3.7.

A.2 Κβαντομηχανική ενεργός διατομή αντιδράσεως

Η κλασική ενεργός διατομή αντιδράσεως εκφράζεται ως ένα ολοκλήρωμα της συναρτήσεως αδιαφάνειας επί όλων των τιμών συντελεστή κρούσεως. Για παράδειγμα, η συνάρτηση διεγέρσεως της αρχικής καταστάσεως i μπορεί να γραφεί ως

$$\sigma_i(\varepsilon_i) = \int_0^{b_{\max}} P_i(b) 2\pi b db,$$

όπου $P_i(b)$ είναι η συνάρτηση αδιαφάνειας για τα αντιδρώντα στην κατάσταση i . Κβαντομηχανικά η ειδική για συγκεκριμένη αρχική κατάσταση ενεργός διατομή αντιδράσεως μπορεί να εκφραστεί ως το άθροισμα των (εξαρτώμενων από την ενέργεια) πιθανοτήτων αντιδράσεως επί όλων των τιμών τροχιακής στροφορμής των αντιδρώντων

$$\sigma_i(\varepsilon_i) = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_0^{l_{\max}} (2l+1) P_i(l),$$

όπου l είναι ο κβαντικός αριθμός της τροχιακής στροφορμής k_i είναι το *κυματάκι* για την σχετική μεταφορική κίνηση των αντιδρώντων μορίων στην αρχική κατάσταση i και ορίζεται συναρτήσει του μήκους κύματος de Broglie, λ_i , και της ορμής των αντιδρώντων, p_i , έτσι

$$k_i^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda_i^2} = \frac{p_i^2}{\hbar^2} = \frac{2\mu\varepsilon_i}{\hbar^2}.$$

Παρατηρήστε ότι το k_i^2 έχει διαστάσεις $1/\text{επιφάνεια}$.

Η κβαντομηχανική έκφραση για την ενεργό διατομή της αντιδράσεως μεταπίπτει στην κλασική, αν η L θεωρηθεί ότι είναι συνεχής, αντί για κβαντισμένη (που είναι ιδιαίτερα σωστό για αντιδράσεις οι οποίες έχουν πιθανότητες αντιδράσεως που κορυφώνονται σε μεγάλα l),

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)} \approx \hbar\left(l + \frac{1}{2}\right) = \mu v_r b = \hbar k_i b,$$

όπου εξισώσαμε την κλασική ορμή μv_r με $\hbar k_i$, με τη βοήθεια της εξισώσεως de Broglie. Στο κλασικό όριο, μπορούμε να αντικαταστήσουμε το άθροισμα επί των κβαντικών αριθμών τροχιακής στροφορμής με ένα ολοκλήρωμα:

$$\sigma_i(\varepsilon_i) \sim \frac{\pi}{k_i^2} \int_0^{l_{\max}} (2l+1) P_i(l) dl \equiv \frac{\pi}{k_i^2} \int_0^{b_{\max}} P_i(b) 2k_i^2 b db,$$

που απλοποιείται στην κλασική εξίσωση για την ενεργό διατομή που δίνεται πιο πάνω.

Για μια αντίδραση (όπως η $A + BC$) η ολική στροφορμή, όχι μόνο η τροχιακή στροφορμή, διατηρείται. Για ορισμένο κβαντικό αριθμό τροχιακής στροφορμής αντιδρώντων, l , και κβαντικό αριθμό στροφορμής περιστροφής του BC , j , ο κβαντικός αριθμός ολικής στροφορμής J πρέπει να βρίσκεται στο διάστημα

$$|l - j| \leq J \leq |l + j|.$$

Για να διατηρηθεί η ολική στροφορμή, μια ανάλογη έκφραση επίσης συνδέει τις στροφορμές των προϊόντων με κβαντικούς αριθμούς l' και j' με το J .

A.3 Συσσωρευτική πιθανότητα αντιδράσεως

Στο Κεφ. 1, η θερμική σταθερά ταχύτητας εκφράστηκε συναρτήσει των ενεργών διατομών για αντιδράσεις σε ορισμένες καταστάσεις με τη βοήθεια μιας περίπλοκης σειράς αθροισμάτων επί αρχικών και τελικών καταστάσεων και ένα ολοκλήρωμα επί της ενέργειας συγκρούσεως. Αλλάζοντας την σειρά των αθροίσεων και ολοκληρώσεως και μετασχηματίζοντας το ολοκλήρωμα για την ολική ενέργεια, είναι δυνατό να ξαναγράψουμε την σταθερά ταχύτητας στην επιθυμητή μορφή, δηλ.

$$k(T) = \frac{1}{h q_r} \int_0^\infty N(\varepsilon) e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon.$$

Η τελική σχέση μεταξύ $N(\varepsilon)$ και της ενεργού διατομής μπορεί να γραφεί ως

$$N(\varepsilon) = h \sum_i g_i \rho(\varepsilon_i) \sum_f v_r \sigma_{if}(\varepsilon_i),$$

όπου g_i είναι ο εκφυλισμός της αρχικής καταστάσεως i (ο οποίος, για παράδειγμα, μπορεί είναι $2j+1$ κατάλληλος για μη προσανατολισμένα διατομικά αντιδρώντα μόρια με περιστροφικό κβαντικό αριθμό j). Τα αθροίσματα σε αυτή την εξίσωση συμπεριλαμβάνουν όλες τις ενεργειακώς προσιτές αρχικές και τελικές καταστάσεις αντιδρώντων και προϊόντων (f) που έχουν

$$\varepsilon = \varepsilon_i + \varepsilon_f = \varepsilon'_i + \varepsilon'_f.$$

Στην έκφραση για το $N(\varepsilon)$, το $\rho(\varepsilon_i)$ παριστάνει την *πυκνότητα μεταφορικών καταστάσεων* ανά μονάδα όγκου. Ορίζεται έτσι ώστε $\rho(\varepsilon_i) d\varepsilon_i$ να είναι ο αριθμός των μεταφορικών καταστάσεων στο διάστημα ενεργειών $\varepsilon_i \rightarrow \varepsilon_i + d\varepsilon_i$ (βλ. Εξ. 4.5),

$$\rho(\varepsilon_i) d\varepsilon_i = \frac{4\pi\mu(2\mu\varepsilon_i)^{1/2}}{h^3} d\varepsilon_i.$$

Από τον ορισμό της πυκνότητας μεταφορικών καταστάσεων, ο παράγοντας $h \rho(\varepsilon_i) v_r$ μπορεί να γραφεί πιο συμπυκνωμένα ως k_i^2/π , και έτσι το $N(\varepsilon)$ γίνεται

$$N(\varepsilon) = \sum_i g_i \frac{k_i^2}{\pi} \sigma_i(\varepsilon_i),$$

όπου

$$\sigma_i(\varepsilon_i) = \sum_f \sigma_{if}(\varepsilon_i).$$

Αντικατάσταση της κβαντομηχανικής εκφράσεως για την ειδική για ορισμένη αρχική κατάσταση ενεργό διατομή αντιδράσεως (που δίνεται στην προηγούμενη παράγραφο) επιτρέπει να γραφεί η συσσωρευτική πιθανότητα αντιδράσεως ως

$$N(\varepsilon) = \sum_i \sum_l g_i (2l+1) P_l(l) = \sum_n g_n P_n(\varepsilon),$$

Οι απαραίτητοι μετασχηματισμοί εκτελούνται αναλυτικά στο βιβλίο των Levine και Bernstein *Molecular reaction dynamics and chemical reactivity*.

Η εξαγωγή της εκφράσεως για την πυκνότητα των μεταφορικών καταστάσεων ανά μονάδα όγκου βασίζεται στην κβαντομηχανική λύση για σωματίδιο σε τρισδιάστατο κουτί.

όπου το άθροισμα διατρέχει με το n όλες τις καταστάσεις των αντιδρώντων, συμπεριλαμβανομένων των καταστάσεων τροχιακής στροφορμής. Αυτή η εξίσωση παρέχει επιπλέον δικαιολόγηση για την ερμηνεία του $N(\varepsilon)$ ως συσσωρευτική πιθανότητα αντιδράσεως. Τονίζει επίσης ότι, θεμελιωδώς, πρόκειται για κβαντομηχανική οντότητα, παρόλο που οι παραπάνω εξισώσεις όντως προσφέρουν ένα τρόπο για να την υπολογίσουμε κλασικά, μέσω της ενεργού διατομής αντιδράσεως από κατάσταση σε κατάσταση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Βιβλιογραφία υποβάθρου

Γενικά κείμενα

- Andrews, D. L. (1992). *Lasers in chemistry*, 2nd edn. Springer, Berlin.
- Atkins, P. W. (1998). *Physical chemistry*, 6th edn. Oxford University Press.
- Atkins, P. W. and Friedman, R. S. (2011). *Molecular quantum mechanics*, 5th edn. Oxford University Press.
- Herzberg, G. (1966). *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*. Van Nostrand, New York.
- Hollas, J. M. (1982). *High resolution spectroscopy*. Butterworth, London.
- Hollas, J. M. (2004). *Modern spectroscopy*. 4th edn. Wiley, New York.
- Richards, W. G. and Scott, P. R. (1994). *Energy levels in atoms and molecules*, Oxford Chemistry Primer Series. Oxford University Press.
- Softley, T. P. (1994). *Atomic spectra*, Oxford Chemistry Primer Series, Oxford University Press. Μέρος II του βιβλίου αυτού.
- Trevena, D. H. (1993). *Statistical mechanics*, Ellis Horwood, Chichester.
- Wayne, C. E. and Wayne, R. P. (1996). *Photochemistry*, Oxford Chemistry Primer Series. Oxford University Press.
- Wayne R. P. (1988). *Principles and applications of photochemistry*. Oxford University Press. Wayne R. P. (1991). *Chemistry of atmospheres*. Clarendon Press, Oxford.

Κείμενα κινητικής και δυναμικής αντιδράσεων

- Benson, S. W. (1976). *Thermochemical kinetics*. Wiley, New York.
- Bernstein, R. B. (1982). *Chemical dynamics via molecular beam and laser techniques*. Clarendon Press, Oxford.
- Beynon, J. H. and Gilbert, J. R. (1984). *Applications of transition state theory to unimolecular reactions*. John Wiley, Chichester.
- Billing, G. D. and Mikkelsen K. V. (1996). *Molecular dynamics and chemical kinetics*. John Wiley, New York.
- Gilbert, R. G. and Smith, S. C. (1990). *Theory of unimolecular and recombination reactions*. Blackwell, Oxford.
- Laidler, K. J. (1987). *Chemical kinetics*, 3rd edn. Harper and Row, New York.
- Levine, R. D. and Bernstein, R. B. (1987). *Molecular reaction dynamics and chemical reactivity*. Clarendon Press, Oxford.
- Levine, R.D. (2005). *Molecular Reaction Dynamics*, Cambridge University Press.
- Pilling M. J. and Seakins P. W. (1995). *Reaction kinetics*. Oxford University Press.

- Pilling M. J. and Smith I. W. M. (1987). *Modern gas kinetics*. Blackwell, Oxford.
- Robinson, P. J. and Holbrook, K. A. (1972). *Unimolecular reactions*. John Wiley, London.
- Smith, I. W. M. (1980). *Kinetics and dynamics of elementary gas reactions*. Butterworth, London.
- Steinfeld, J. I., Francisco, J. S., and Hase, W. L. (1989). *Chemical kinetics and dynamics*. Prentice Hall, Englewood Cliffs.

Παραπομπές

1. Miller, W. H. (1993). *Accounts of Chemical Research* **26**, 174.
2. Alagia, M., Balucani, N., Casavecchia, P., Stranges, D., Volpi, G. G., Clary, D. C., Kliesch, A., and Werner, H.-J. (1996). *Chemical Physics* **207**, 389.
3. Liu, B. (1973). *Journal of Chemical Physics* **58**, 1924; Siegbahn, P. and Liu, B. (1978). *ibid.* **68**, 2457; Truhlar, D. G. and Horowitz, C. J. (1978). *ibid.* **68**, 2466.
4. Stark, K. and Werner, H.-J. (1996). *Journal of Chemical Physics* **104**, 6515.
5. Ho, T.-S., Hollebeek, T., Rabitz, H., Harding, L. B., and Schatz, G. C. (1996). *Journal of Chemical Physics* **105**, 10472; Walch, S. P. and Harding, L. B. (1988). *Journal of Chemical Physics* **88**, 7653.
6. Manolopoulos, D. E. (1997). *Journal of Chemical Society Faraday Transactions* **93**, 673.
7. 'Structure and dynamics of reactive transition states' (1991). *Faraday Discussions of the Chemical Society* **91**.
8. Soep, B., Whitham, C. J., Keller, A., and Visticot J. P. (1991). *Faraday Discussions of the Chemical Society* **91**, 191.
9. Weaver, A., Metz, R. B., Bradforth, S. E., and Neumark, D. M., (1990). *Journal of Chemical Physics* **83**, 5352; Manolopoulos, D. E., Stark, K., Werner, H.-J., Arnold, D. W., Bradforth, S. E., and Neumark, D. M. (1993). *Science* **262**, 1852.
10. Michael, J. V. and Fisher, J. R. (1990). *Journal of Physical Chemistry* **94**, 3318.
11. Mielke, S. L., Lynch, G. C., Truhlar, D. G., and Schwenke, D. W., (1994). *Journal of Physical Chemistry* **98**, 8000.
12. Aoiz, F. J., Banares, L., Diez-Rojo, T., Herrero, V. J., and Saez Rabanos, V. (1996). *Journal of Physical Chemistry* **100**, 4071.
13. Karplus, M., Porter, R. N., and Sharma, R. D. (1965). *Journal of Chemical Physics* **43**, 3259.
14. Murphy, E. J., Brophy, J. H., Arnold, G. S., Dimpfl, W. L. and Kinsey, J. L. (1979). *Journal of Chemical Physics* **70**, 5910.
15. Mestagh, J. M., Visticot, J. P., and Suits, A. G. (1995). In *The chemical dynamics and kinetics of small radicals* (ed. K. Liu and A. Wagner), Part II, p. 668, World Scientific, Singapore.
16. Brouard, M. and Simons, J. P. (1995). *The chemical dynamics and kinetics of small radicals* (ed. K. Liu and A. Wagner), Part II, p. 795. World Scientific, Singapore; Orr-Ewing, A. J. and Zare, R. N., *ibid.* Part II, p. 936.
17. Neumark, D. M., Wodtke, A. M., Robinson, G. N., Hayden, C. C., and Lee, Y. T. (1985). *Journal of Chemical Physics* **82**, 3045.
18. Faubel, M., Martinez-Haya, B., Rusin, L. Y., Tappe, U., Toennies, J. P., Aoiz, F. J., and Banares, L. (1996). *Chemical Physics* **207**, 227; *ibid.* 245.

19. Aoiz, F. J., Banares, L., Herrero, V. J., Saez Rabanos, V., Stark, K., and Werner, H.-J. (1994). *Chemical Physics Letters* **223**, 215.
20. Castillo, J. F., Manolopoulos, D. E., Stark, K., and Werner, H.-J., (1996). *Journal of Chemical Physics* **104**, 6531.
21. Gillen, K. T., Rulis, A. M., and Bernstein, R. B. (1971). *Journal of Chemical Physics* **54**, 2831.
22. Rulis, A. M. and Bernstein, R. B. (1972). *Journal of Chemical Physics* **57**, 2831.
23. McDonald, J. D., LeBreton, P. R., Lee, Y. T., and Herschbach, D. R. (1972). *Journal of Chemical Physics* **56**, 769.
24. Schnieder, L., Seekamp-Rahn, K., Borkowski, J., Wrede, E., Welge, K. H., Aoiz, F. J., Banares, L., D'Mello, M. J., Herrero, V. J., Saez Rabanos, V., and Wyatt, R. E. (1995). *Science* **269**, 207.
25. Parish, D. D. and Herschbach, D. R. (1973). *Journal of American Chemical Society* **95**, 6133.
26. Alexander, A. J., Aoiz, F. J., Brouard, M., Burak, L., Fujimura, Y., Short, J., and Simons, J. P. (1996). *Chemical Physics Letters* **262**, 589.
27. Che, D.-C. and Liu, K. (1995). *Journal of Chemical Physics* **103**, 5164.
28. 'Orientation and polarization effects in reactive processes' (1989). *Journal of Chemical Society Faraday Transactions 2* **85**, 925; (1993). *Journal of Chemical Society Faraday Transactions* **89**, 1401.
29. Parker, D. H., Chatravorty, K. K., and Bernstein, R. B., (1981). *Journal of Physical Chemistry* **85**, 466.
30. Kudla, K. and Schatz, G. C. (1995). In *The chemical dynamics and kinetics of small radicals* (ed. K. Liu and A. Wagner), Part I, p. 438. World Scientific, Singapore.
31. Ionov, S. I., Brucker, G. A., Jaques, C., Valachovic, L., and Wittig, C. (1992). *Journal of Chemical Physics* **97**, 9486.
32. Smith, I. W. M. (1982). *Journal of Chemical Education* **59**, 9.
33. Polanyi, J. C. (1972). *Accounts of Chemical Research* **5**, 161; Polanyi, J. C., and Wong, W.H. (1969). *Journal of Chemical Physics* **51**, 1439.
34. Odiorne, T. J., Brooks, P. R., and Kaspar, J. V. (1971). *Journal of Chemical Physics* **55**, 1980.
35. Hancock, G., Ridley, B. A., and Smith, I. W. M. (1972). *Journal of Chemical Society Faraday Transactions 2* **68**, 2117.
36. Polanyi, J. C., and Woodall, K. B. (1972). *Journal of Chemical Physics* **57**, 1574.
37. Maylotte, D. H., Polanyi, J. C., and Woodall, K. B. (1972). *Journal of Chemical Physics* **57**, 1547; Parr, C. A., Polanyi, J. C., and Wong, W. H. (1973). *Journal of Chemical Physics* **58**, 5.
38. Polanyi, J. C., Schreiber, J. L., and Sloan, J. J. (1975). *Chemical Physics* **9**, 403; Pattengill, M. D., Polanyi, J. C. and Schreiber, J. L. (1976). *Journal of Chemical Faraday Transactions 2* **72**, 897.
39. Tsekouras, A. A., Leach, C. A., Kalogerakis, K. S., and Zare, R. N., (1992). *Journal of Chemical Physics* **97**, 7220.
40. Elsom, I. R. and Gordon, R. G. (1982). *Journal of Chemical Physics* **76**, 3009.
41. Moore, C. B. and Smith, I. W. M. (1996). *Journal of Physical Chemistry* **100**, 12848.
42. Adelman, D. E., Shafer, N. E., Kliner, D. A. V., and Zare, R. N., (1992). *Journal of Chemical Physics* **97**, 7323.

43. Zhang, R., van der Zande, W. J., Bronikowski, M. J., and Zare, R. N. (1991). *Journal of Chemical Physics* **94**, 2704.
44. Crim, F. F. (1996). *Journal of Physical Chemistry* **100**, 12725.
45. Light, G. C. and Matsumoto, J. H. (1978). *Chemical Physics Letters* **58**, 578; Zellner, R. and Steinert, W. (1981). *ibid.* **81**, 568; Glass, G. P. and Chaturvedi, B. K. (1981). *Journal of Chemical Physics* **75**, 2749.
46. Butler, J. E., Jurish, G. M., Watson, I. A., and Wiesenfeld, J. R., (1986). *Journal of Chemical Physics* **84**, 5365.
47. Manolopoulos, D. E. and Light, J. C. (1993). *Chemical Physics Letters* **216**, 18.
48. Seideman, T. and Miller, W. H. (1992). *Journal of Chemical Physics* **97**, 2499.
49. Rabinovitch, B. S., Kubin, R. R., and Harrington, R. E. (1963). *Journal of Chemical Physics* **38**, 405; Placzek, D. W., Rabinovitch, B. S., and Dorer, F. H. (1966). *Journal of Chemical Physics* **44**, 279.
50. Oref, I., Schuelzle, D., and Rabinovitch, B. S. (1971). *Journal of Chemical Physics* **54**, 575.
51. Rynbrandt, J. D. and Rabinovitch, B. S. (1971). *Journal of Physical Chemistry* **74**, 4175; (1971). *Journal of Chemical Physics* **54**, 2275.
52. 'Mode selectivity in unimolecular reactions' (1989). *Chemical Physics* **139**, 1; 'Overtone spectroscopy and dynamics' (1995). *ibid.* **190**, 157; 'Unimolecular reaction dynamics' (1995). *Faraday Discussions of the Chemical Society* **102**.
53. Potter, E.D., Gruebele, M., Khundlar, L. R., and Zewail, A. H. (1989). *Chemical Physics Letters* **164**, 463.
54. Kim, S. K., Lovejoy, E. R., and Moore, C. B. (1995). *Journal of Chemical Physics* **102**, 3202.
55. Jasinski, J. M., Frisoli, J. K., and Moore, C. B. (1983). *Journal of Chemical Physics* **79**, 1312.
56. Michael, J. V. (1990). *Journal of Chemical Physics* **92**, 3394.
57. Park, T. J. and Light, J. C. (1992). *Journal of Chemical Physics* **96**, 8853; Michael, J. V., Fisher, J. R., Bowman, J. M., and Sum, Q. (1990). *Science* **249**, 269.
58. Aoiz, F. J., Banares, L., Herrero, V. J., and Saez Rabanos, V. (1997). *Journal of Physical Chemistry* **101**, 6165.
59. The data are reviewed in 'Evaluated kinetic data for combustion modelling' (1992). *Journal of Physical Chemistry Ref. Data* **21**, 411. For low temperature measurements see Frost, M. J., Sharkey, P., and Smith, I. W. M. (1993). *Journal of Physical Chemistry* **97**, 12254.
60. Troe, J. (1996). *Journal of Chemical Physics* **105**, 983.
61. Schatz, G. C., Fitzcharles, M. S., and Harding, L. B. (1987). *Faraday Discuss. Chemical Society* **84**, 359; (1991). *Journal of Chemical Physics* **95**, 1635.
62. Ravishankara, A. R., Nicovich, J. M., Thompson, R. L., and Tully F. P., (1981). *Journal of Physical Chemistry* **85**, 2498.
63. Manthe, U., Seideman, T., and Miller, W. H. (1994). *Journal of Chemical Physics* **101**, 4759.
64. Walch, S. P. and Dunning Jr, T. H. (1980). *Journal of Chemical Physics* **72**, 1303; Schatz, G. C. and Elgersma, H. (1980). *Chemical Physics Letters* **73**, 21.
65. Rabinovitch B. S. and Michel, K. W. (1959). *Journal of American Chemistry Society* **81**, 5065.

