$2^η$ Σειρά Ασκήσεων Μοριακής Φασματοσκοπίας

1. Οι φασματοσκοπικές σταθερές περιστροφής του CH_3I είναι 5.173931 cm^{-1} και 0.250215625 cm^{-1}, ενώ οι σταθερές φυγοκεντρικής διορθώσεως είναι $D_J = 0.2103983 \times 10^{-6}$ cm^{-1}, $D_{JK} = 3.294545 \times 10^{-6}$ cm^{-1} και $D_K = 87.34 \times 10^{-6}$ cm^{-1} [R. Paso and R. Antilla, *J. Molec. Spectr.* **140**, 46–53 (1990)]. Να υπολογίσετε τον κυματαριθμό της μεταπτώσεως |4 2 1> ← |3 2 1>.

   Λύση

Το CH_3I είναι επιμήκης συμμετρικός στρόβος, καθώς έχει την περισσότερη μάζα πάνω στον άξονα του μορίου, άρα έχει μεγάλες ίσες ροπές αδράνειας γύρω από άξονες κάθετους στον άξονα του μορίου. Συνεπώς οι σταθερές που δίνονται αντιστοιχούν στις σταθερές A = 5.173931 cm^{-1} και B = C = 0.250215625 cm^{-1}.
Η ενέργεια μιας καταστάσεως περιστροφής δίνεται από την σχέση

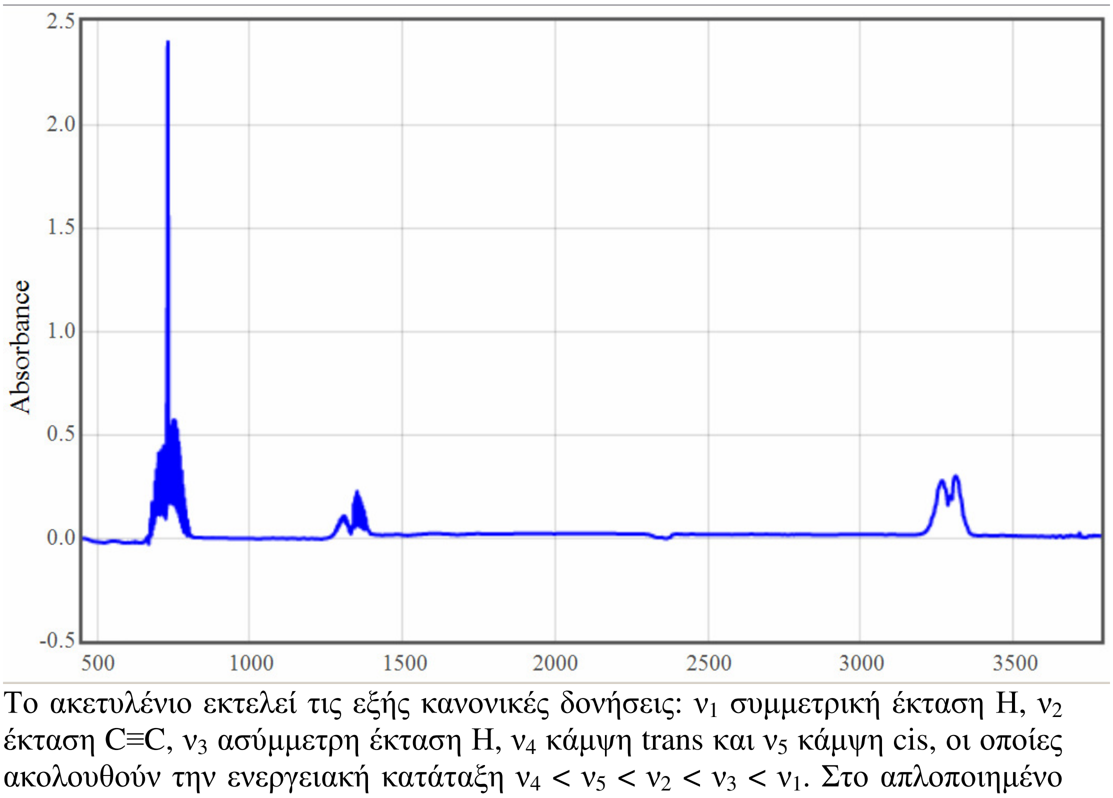
$$\frac{E_{JK}}{hc} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 - D_J J^2 (J+1)^2 - D_K K^4 - D_{JK} J(J+1)K^2$$

Η μετάπτωση αντιστοιχεί σε κυματαριθμό

$$\tilde{\nu} = \frac{E_{J+1K} - E_{JK}}{hc} = \left[B(J+1)(J+2) + (A-B)K^2 - D_J (J+1)^2 (J+2)^2 - D_K K^4 - D_{JK}(J+1)(J+2)K^2\right] -$$

$$-\left[BJ(J+1) + (A-B)K^2 - D_J J^2 (J+1)^2 - D_K K^4 - D_{JK} J(J+1)K^2\right] = 2B(J+1) - 4D_J (J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2$$

$$= 2\times 0.250215625 \times 4 - 4\times 0.2103983\times 10^{-6}\times 4^3 - 2\times 3.294545\times 10^{-6}\times 4\times 2^2 = 2.00161\,\text{cm}^{-1}$$

2. 

Το ακετυλένιο εκτελεί τις εξής κανονικές δονήσεις: ν_1 συμμετρική έκταση H, ν_2 έκταση C≡C, ν_3 ασύμμετρη έκταση H, ν_4 κάμψη trans και ν_5 κάμψη cis, οι οποίες ακολουθούν την ενεργειακή κατάταξη $\nu_4 < \nu_5 < \nu_2 < \nu_3 < \nu_1$. Στο απλοποιημένο φάσμα που ακολουθεί εμφανίζονται πολύ ισχυρές κορυφές (vs) από θεμελιώδεις μεταπτώσεις, μέτριας εντάσεως (m) από συνδυασμούς διεγέρσεως δύο κανονικών τρόπων δονήσεων και ασθενείς (w) από υπέρτονες ή άλλες μεταπτώσεις συνδυασμού. Υπολογίστε τις δονητικές σταθερές κάθε κανονικού τρόπου δονήσεως και συμπληρώστε τον πίνακα με την ανάλυση του κυματαριθμού κάθε κορυφής ώστε να φαίνεται η μεταβολή των κβαντικών αριθμών κάθε εμπλεκόμενου τρόπου δονήσεως (π.χ. $\nu_3 + 2\ \nu_2$). Θυμηθείτε ότι στο υπέρυθρο ενεργές είναι μόνο οι μεταπτώσεις στις οποίες μεταβάλλεται η διπολική ροπή κατά τη δόνηση.

α/α	Θέση (cm^{-1})	Ενταση	
1	730	vs	ν_5
2	1340	m	$\nu_4 + \nu_5$
3	1950	w	$2\nu_4 + \nu_5$
4	2700	m	$\nu_2 + \nu_5$
5	3290	vs	ν_3
6	3310	w	$\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$
7	3900	m	$\nu_3 + \nu_4$
8	4100	m	$\nu_1 + \nu_5$
9	5260	m	$\nu_2 + \nu_3$
10	6660	m	$\nu_1 + \nu_3$

$\nu_1 = 3370$ $\nu_2 = 1970$ $\nu_3 = 3290$ $\nu_4 = 610$ $\nu_5 = 730$

3. Ποιές από τις παρακάτω μεταπτώσεις διατομικών μορίων είναι επιτρεπτές και εξαιτίας τίνος κανόνα επιλογής είναι απαγορευμένες οι άλλες; Υπάρχει κάποια αδύνατη (ενώ οι απαγορευμένες είναι πολύ μικρής εντάσεως) μετάπτωση; $^1\Pi_g - {}^1\Pi_u$, $^1\Delta_u - {}^1\Sigma^+_g$, $^3\Phi_g - {}^1\Pi_g$, $^4\Sigma^+_g - {}^2\Sigma^+_u$, $^2\Sigma^+_g - {}^3\Sigma^+_u$, $^4\Gamma - {}^4\Phi$, $^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma^+$, $^3\Pi_g - {}^3\Pi_g$.

Λύση:

$^1\Pi_g - {}^1\Pi_u$: επιτρεπτή

$^1\Delta_u - {}^1\Sigma^+_g$: απαγορεύεται λόγω $\Delta\Lambda = 2$ (αντί του επιτρεπτού $0, \pm 1$)

$^3\Phi_g - {}^1\Pi_g$: απαγορευμένη λόγω $\Delta\Lambda = 2$ και $\Delta S \neq 0$

$^4\Sigma^+_g - {}^2\Sigma^+_u$: απαγορευμένη λόγω $\Delta S \neq 0$

$^2\Sigma^+_g - {}^3\Sigma^+_u$: αδύνατη λόγω αλλαγής αριθμού ηλεκτρονίων

$^4\Gamma - {}^4\Phi$: επιτρεπτή

$^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma^+$: επιτρεπτή

$^3\Pi_g - {}^3\Pi_g$: απαγορευμένη λόγω μη αλλαγής μεταξύ g και u

4. Για το μόριο $^{88}Sr^{32}S$ προσδιορίστηκαν οι ακόλουθες τιμές φασματοσκοπικών σταθερών για την μετάπτωση $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$: T_e = 13932.707 cm^{-1}, ω'_e = 339.145 cm^{-1}, $\omega'_e x'_e$ = 0.5524 cm^{-1}, R'_e = 2.52260 Å, D'_0 = 3.48 eV, ω''_e = 388.264 cm^{-1}, $\omega''_e x''_e$ = 1.280 cm^{-1}, R''_e = 2.43968 Å, $D'_0 \approx 3$ eV. Να υπολογίσετε α) τις φασματοσκοπικές σταθερές περιστροφής για τις δύο ηλεκτρονιακές καταστάσεις, β) τις παραμέτρους του δυναμικού Morse για τις δύο καταστάσεις. Να σχεδιάσετε σε κοινό διάγραμμα τις καμπύλες δυναμικής ενέργειας. Να σχεδιάσετε την κατανομή περιστροφικών καταστάσεων για την θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση, για θερμοκρασία του αερίου ίση με 400 K. Να σχεδιάσετε διάγραμμα Fortrat με τους κλάδους P και R για τις δονητικές μεταπτώσεις (v',v") = (0,0), (1,1) και (1,0) για τιμές J μεταξύ 0 και 120. Σε ποιο κλάδο της (0,0) εμφανίζεται κεφαλή, σε ποια τιμή J και σε ποιον κυματαριθμό; Δίνονται οι μάζες των ισοτόπων (σε g/mol), S: 31.9720707, Sr: 87.905617

Λύση

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c\mu R^2}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = 23.4449\ \text{g/mol} = \frac{23.449\ \text{g}}{6.02214\times 10^{23}} = 3.89312\times 10^{-26}\ \text{kg}$$

$$B' = \frac{6.62606957\times 10^{-34}\ \text{Js}}{8\pi^2 \times 299792458\ \text{m s}^{-1} \times 3.89312\times 10^{-26}\ \text{kg} \times \left(2.52260\times 10^{-10}\ \text{m}\right)^2} = 0.112993\,\text{cm}^{-1}$$

$$B'' = \frac{6.62606957\times 10^{-34}\ \text{Js}}{8\pi^2 \times 299792458\ \text{m s}^{-1} \times 3.89312\times 10^{-26}\ \text{kg} \times \left(2.43968\times 10^{-10}\ \text{m}\right)^2} = 0.120804\,\text{cm}^{-1}$$

Το δυναμικό Morse έχει 3 παραμέτρους. Εδώ οι δύο δίνονται και απομένει να υπολογίσουμε την παράμετρο β από τη σχέση για κάθε κατάσταση:

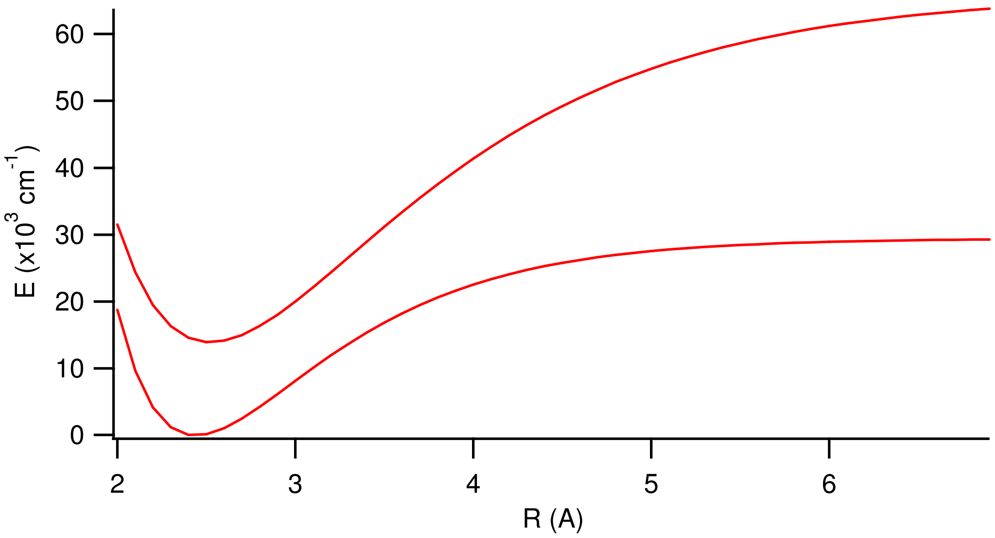
$$\beta = \sqrt{\frac{8\pi^2 c\mu}{h}\omega_e x_e}$$

$$\beta'' = \sqrt{\frac{8\pi^2\, 299792458\ \text{m s}^{-1} \times 3.89312\times 10^{-26}\ \text{kg}}{6.62606957\times 10^{-34}\ \text{J s}} \times 1.280\,\text{cm}^{-1}} = 1.33423\ \text{Å}^{-1}$$

$$\beta' = \sqrt{\frac{8\pi^2\, 299792458\ \text{m s}^{-1} \times 3.89312\times 10^{-26}\ \text{kg}}{6.62606957\times 10^{-34}\ \text{J s}} \times 0.5524\,\text{cm}^{-1}} = 0.8765\ \text{Å}^{-1}$$

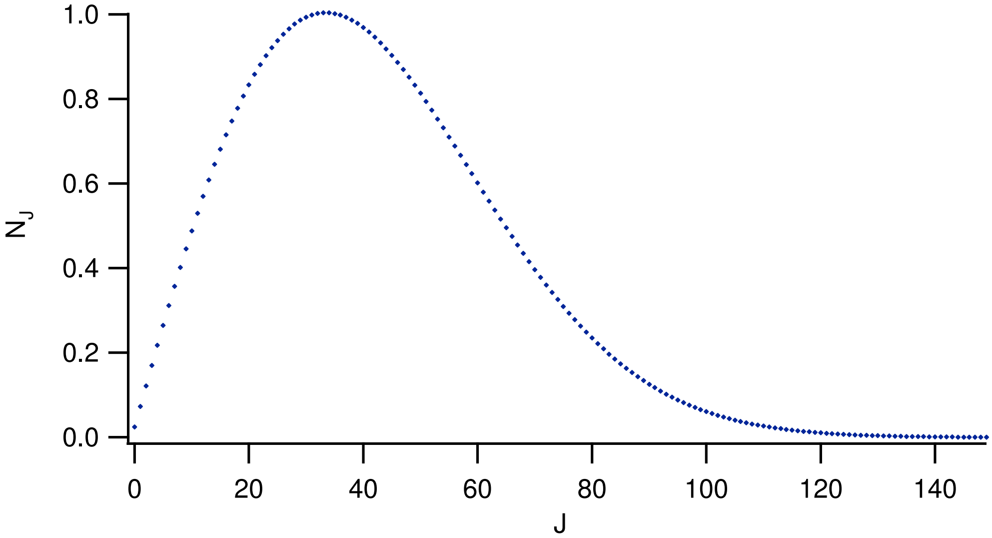
Οι τιμές ενέργειας του δυναμικού Morse δίνονται από τη σχέση

$$E(R) = D\left(1 - \exp[-\beta(R - R_e)]\right)^2 + T$$



Οι πληθυσμοί των περιστροφικών καταστάσεων δίνονται από τη σχέση

$$N_J = N\frac{(2J+1)\exp\left(-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}\right)}{\sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)\exp\left(-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}\right)}$$



Η ενέργεια των μορίων δίνεται από τη σχέση

$$\frac{E_{vJ}}{hc} = T_e + \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + B_e J(J+1)$$

και ο κυματαριθμός μιας μεταπτώσεως των κλάδων R και P αντίστοιχα από τις σχέσεις:

$$\hat{\nu}_R(v',v'') = \frac{E_{v'J+1} - E_{v''J}}{hc} =$$

$$= T'_e + \omega'_e\left(v'+\frac{1}{2}\right) - \omega'_e x'_e\left(v'+\frac{1}{2}\right)^2 + B'_e(J+1)(J+2) - \left[\omega''_e\left(v''+\frac{1}{2}\right) - \omega''_e x''_e\left(v''+\frac{1}{2}\right)^2 + B''_e J(J+1)\right] =$$

$$= \tilde{\nu}_0 + (J+1)\left[2B'_e + (B'_e - B''_e)J\right]$$

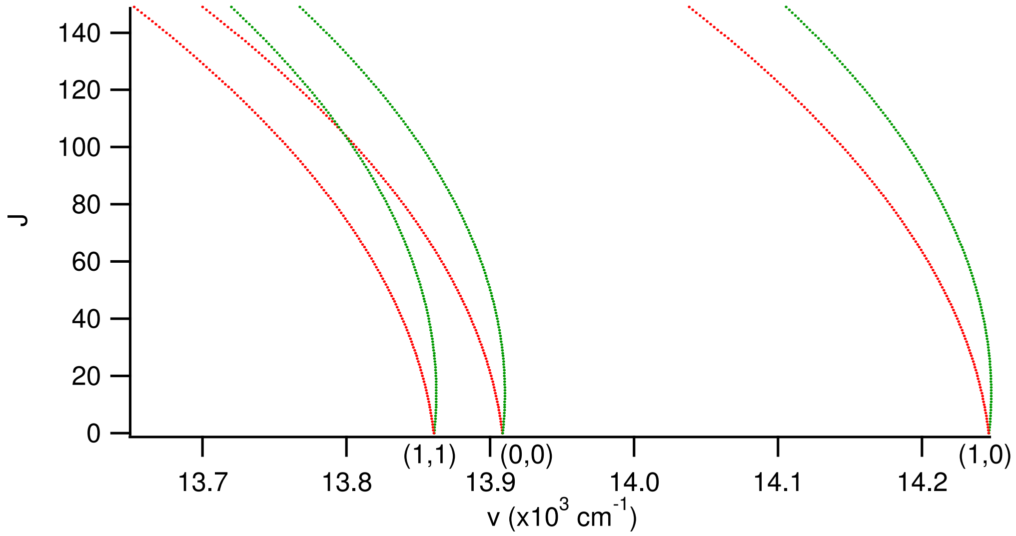
και

$$\hat{\nu}_P(v',v'') = \frac{E_{v'J-1} - E_{v''J}}{hc} =$$

$$= T'_e + \omega'_e\left(v'+\frac{1}{2}\right) - \omega'_e x'_e\left(v'+\frac{1}{2}\right)^2 + B'_e(J-1)J - \left[\omega''_e\left(v''+\frac{1}{2}\right) - \omega''_e x''_e\left(v''+\frac{1}{2}\right)^2 + B''_e J(J+1)\right] =$$

$$= \tilde{\nu}_0 - J\left[B'_e + B''_e - (B'_e - B''_e)J\right]$$

όπου $\tilde{\nu}_0 = T'_e + \omega'_e\left(v'+\frac{1}{2}\right) - \omega'_e x'_e\left(v'+\frac{1}{2}\right)^2 - \omega'_e\left(v'+\frac{1}{2}\right) + \omega'_e x'_e\left(v'+\frac{1}{2}\right)^2$



Από το διάγραμμα Fortrat φαίνεται ότι όλοι οι κλάδοι R εμφανίζουν κεφαλή. Η θέση της υπολογίζεται από την τιμή του J που μηδενίζει την πρώτη παράγωγο

$$\frac{d\tilde{\nu}_R}{dJ}=0 \Rightarrow \frac{d\left[(J+1)\left[2B'_e+(B'_e-B''_e)J\right]\right]}{dJ}=0 \Rightarrow \left[2B'_e+(B'_e-B''_e)J\right]+(J+1)(B'_e-B''_e)=0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow J_{\max}=-\frac{2B'_e+(B'_e-B''_e)}{2(B'_e-B''_e)} \Rightarrow J_{\max}=13.9652\approx 14 \Rightarrow \tilde{\nu}_R(0,0,J=14)=13910.079\,\mathrm{cm^{-1}}$$

22/1/2017