Μοριακή Φασματοσκοπία
Ασκήσεις του χειμερινού εξαμήνου 2019-2020

1. Για φωτόνιο μήκους κύματος 632.8 nm να υπολογίσετε την συχνότητα, τον κυματαριθμό, την ενέργεια (σε J και eV), την περίοδο και την φασματική περιοχή του φωτονίου αυτού.
Λύση:
$\lambda = 632.8 \times 10^{-9}$ m
$\nu = \dfrac{c}{\lambda} = 4.73755 \times 10^{14}$ Hz $\qquad T = \dfrac{1}{\nu} = 2.11079 \times 10^{-15}$ s
$\tilde{\nu} = \dfrac{1}{\lambda} = 1.58028 \times 10^{4}$ cm^{-1} $\qquad$ περιοχή ορατού φάσματος
$E = h\nu = \dfrac{hc}{\lambda} = 3.13914 \times 10^{-19}$ J $\qquad E = q\dfrac{E}{q} = 1.9593$ eV

2. Μια μετάπτωση στα 27000 cm^{-1} εμφανίζει χρόνο ζωής 0.2 ns. Τι τιμή έχουν οι συντελεστές Einstein A_{21} και B_{21};
Λύση:
$A_{21} = 1/\tau = 5 \times 10^{9}$ rad s^{-1}

$$A_{21} = \frac{8\pi h \nu_{21}^3}{c^3} B_{21} \Rightarrow B_{21} = A_{21}\frac{c^3}{8\pi h \nu_{21}^3} = \frac{A_{21}}{8\pi h \tilde{\nu}_{21}^3} \Rightarrow$$

$$B_{21} = \frac{5\times 10^{9}\ \text{rad s}^{-1}}{8\pi \times 6.62607 \times 10^{-34}\ \text{J s} \times \left(27000\ \text{cm}^{-1}\right)^3} = 1.56 \times 10^{22}\ \text{m rad kg}^{-1}$$

Αν η έκφραση της κατανομής Planck περιλαμβάνει c στον αριθμητή, δηλ.

$$\rho(\nu;T) = \frac{8\pi hc\,\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \Rightarrow B_{21} = \frac{A_{21}}{8\pi hc\,\tilde{\nu}_{21}^3} \Rightarrow B_{21} = 5.2 \times 10^{13}\ \text{s rad kg}^{-1}$$

3. Δέσμη μορίων μάζας 60 g/mol κινείται με σταθερή ταχύτητα 1000 m/s υπό γωνία 60 μοιρών προς φωτεινή δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας μήκους κύματος λ_1. Αν τα μόρια μπορούν να απορροφήσουν ακτινοβολία με λ_0 = 450 nm, τι τιμή πρέπει να έχει το λ_1 για να απορροφηθεί η ακτινοβολία από τα μόρια; Αν τα ίδια μόρια βρίσκονται σε θερμική ισορροπία σε θερμοκρασία 372 K, τι εύρος θα παρουσιάζει η κορυφή απορροφήσεως;
Λύση:

$$\Delta\nu = \nu_0 \frac{v}{c} \Leftrightarrow \nu = \nu_0\left(1 + \frac{v_{\|}}{c}\right) \Rightarrow \lambda \approx \lambda_0\left(1 - \frac{v_{\|}}{c}\right)$$

Εδώ $v_{\|} = v\cos\phi = 1000\ \text{m s}^{-1} \times \cos\dfrac{\pi}{3} = 500\ \text{m s}^{-1}$. Επιπλέον, λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας όπως θα την δούν τα κινούμενα μόρια και λ_0 της (ακίνητης) πηγής που ζητείται.

Άρα: $\lambda_1 = 450\ \text{nm} \times \left(1 + \dfrac{500\ \text{m s}^{-1}}{3\times 10^{8}\ \text{m s}^{-1}}\right) = 450.00075$ nm

Το εύρος κορυφής λόγω του φαινομένου Doppler δίνεται από την σχέση:

$$\Delta \nu = 2\nu \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{mc^2}} = \frac{2}{\lambda} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}} \Rightarrow$$

$$\Delta \nu = \frac{2}{450 \times 10^{-9}\ \mathrm{m}} \sqrt{\frac{2 \times 8.314\ \mathrm{J\ K^{-1} mol^{-1}} \times 372\ \mathrm{K}\ \ln 2}{60\ \mathrm{g\ mol^{-1}}}} = 1.43\ \mathrm{GHz}$$

$$\Delta \lambda = \frac{c}{\nu - \frac{\Delta \nu}{2}} - \frac{c}{\nu + \frac{\Delta \nu}{2}} = \frac{c \Delta \nu}{\nu^2 - (\Delta \nu)^2} \approx \lambda^2 \frac{\Delta \nu}{c} = (450\ \mathrm{nm})^2 \times \frac{1.43 \times 10^9\ \mathrm{s^{-1}}}{3 \times 10^8\ \mathrm{m\ s^{-1}}} = 0.001\ \mathrm{nm}$$

Το ίδιο αποτέλεσμα προκύπτει με υπολογισμό του διαφορικού του λ ή με την μεταφορά σφάλματος: $\lambda = \frac{c}{\nu} \Rightarrow d\lambda = cd\frac{1}{\nu} = -\frac{c}{\nu^2} d\nu = -\frac{\lambda^2}{c} \Delta \nu$. Το αρνητικό πρόσημο δεν έχει νόημα και παραλείπεται.

4. Τι ταχύτητα αντιστοιχεί στην μετατόπιση που δηλώνει το μπλε βέλος στο σχήμα 4 επί της καμπύλης της 1.5 ημέρας στο άρθρο *Nature* **574**, 497 (2019);

   Λύση:

   Για πηγή που πλησιάζει στον παρατηρητή:

$$\Delta \nu = \nu_0 \frac{v}{c} \Leftrightarrow \nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) \Rightarrow \lambda^{-1} = \lambda_0^{-1} \left(1 + \frac{v}{c}\right) \Rightarrow \frac{v}{c} = \frac{\lambda_0}{\lambda} - 1 \Rightarrow v = c\left(\frac{\lambda_0}{\lambda} - 1\right) \Rightarrow$$

$$v = 3 \times 10^8\ \mathrm{m\ s^{-1}} \left(\frac{11000}{8000} - 1\right) = 1.13 \times 10^8\ \mathrm{m\ s^{-1}}$$

5. Να υπολογίσετε το μήκος κύματος της τρίτης γραμμής (τύπου) Paschen για τα ιόντα Be^{+3} και N^{+7}.

   Λύση:

   Το N^{+7} δεν έχει ηλεκτρόνια, άρα δεν εμφανίζει ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις.

   Το Be^{+3} είναι υδρογονοειδές άτομο και οι ενεργειακές του στάθμες δίνονται από την σχέση: $E_n = -\frac{Z^2}{n^2} R_\infty \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1}$. Η σειρά Paschen αφορά μεταπτώσεις μεταξύ της $n'' = 3$ και ανώτερων σταθμών. Εδώ ζητείται το $n' = n'' + 3 = 3 + 3 = 6$.

   Η ζητούμενη ενεργειακή διαφορά είναι

$$\Delta E = E_6 - E_3 = -4^2 R_\infty \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} \left[\left(\frac{1}{6}\right)^2 - \left(\frac{1}{3}\right)^2\right] = \frac{4}{3} R_\infty \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} \Rightarrow$$

$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{4}{3} \times 109737.316\ \mathrm{cm^{-1}} \times \left(1 + \frac{9.10938 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}}{\frac{9.012182\ \mathrm{g\ mol^{-1}}}{6.02214129 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}}}\right)^{-1} = \frac{4}{3} \times 109737.316\ \mathrm{cm^{-1}} \times 0.999939 \Rightarrow$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = 145822\ \mathrm{cm^{-1}}$$

$$\lambda = \tilde{\nu}^{-1} = \left(145822\ \mathrm{cm^{-1}}\right)^{-1} = 68.5684\ \mathrm{nm}$$

6. Να υπολογίσετε τις ροπές αδράνειας των ακόλουθων μορίων και να προσδιορίσετε τι τύπου στρόβος είναι το καθένα χρησιμοποιώντας δεδομένα από το CRC Handbook of Chemistry and

Physics, **9**-15 - **9**-41. Χρησιμοποιούμε πάντα τις μάζες των ατόμων των πιο άφθονων ισοτόπων των στοιχείων, τις οποίες μπορείτε να βρείτε στο ίδιο βιβλίο **11**-50 - **11**-199: α) NaCl, β) HCNO, γ) $CHCl_3$, δ) CH_3Cl, ε) H_2O_2

Λύση:

α) NaCl: $I = \mu R_e = \left(m_{Na}^{-1} + m_{Cl}^{-1}\right)^{-1} R_e \Rightarrow$

$$I = \frac{\left(22.9898^{-1} + 34.9688^{-1}\right)^{-1}\text{g}}{6.02214 \times 10^{23}} \times \left(2.3609 \times 10^{-10}\ \text{m}\right)^2 = 1.28381 \times 10^{-45}\ \text{kg m}^2$$

Ελέγχουμε το αποτέλεσμα συγκρίνοντας την φασματοσκοπική σταθερά περιστροφή που υπολογίζουμε από την ροπή αδρανείας με την αντίστοιχη τιμή της βιβλιογραφίας.

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 cI} \Rightarrow B_e = \frac{6.62607 \times 10^{-34}\ \text{J s}}{8\pi^2 \times 2.99792458\ \text{m s}^{-1} \times 1.28381 \times 10^{-45}\ \text{kg m}^2} = 0.21804\ \text{cm}^{-1}$$

Η τιμή είναι σε πολύ καλή σύμπτωση με την τιμή $B_e = 0.218063\ \text{cm}^{-1}$ που δίνεται στο Huber & Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules, σελ. 436.

β) HCNO: Το μόριο είναι γραμμικό. Πρώτα πρέπει να εντοπίσουμε την θέση του κέντρου μάζας. Ας υποθέσουμε ότι βρίσκεται μεταξύ N και O και απέχει από το N απόσταση r_N.

Η συνθήκη ισορροπίας είναι:

$$m_H r_H + m_C r_C + m_N r_N = m_O r_O \Rightarrow m_H\left(r_{CH} + r_{CN} + r_N\right) + m_C\left(r_{CN} + r_N\right) + m_N r_N = m_O\left(r_{NO} - r_N\right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow r_N = \frac{m_O r_{NO} - m_H\left(r_{CH} + r_{CN}\right) - m_C r_{CN}}{m_H + m_C + m_N + m_O} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow r_N = \frac{15.9949 \times 1.207 - 1.007825 \times \left(1.027 + 1.161\right) - 12 \times 1.161}{1.007825 + 12 + 14.003074 + 15.9949}\ \text{Å} = \frac{3.1687}{43.0058}\ \text{Å} = 0.07368\ \text{Å}$$

$$I = m_H r_H^2 + m_C r_C^2 + m_N r_N^2 + m_O r_O^2 = m_H\left(r_{CH} + r_{CN} + r_N\right)^2 + m_C\left(r_{CN} + r_N\right)^2 + m_N r_N^2 + m_O\left(r_{NO} - r_N\right)^2 \Rightarrow$$

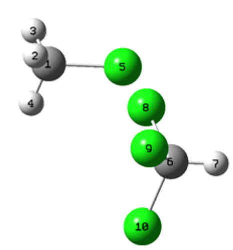
$$I = \begin{bmatrix} 1.007825 \times \left(1.027 + 1.161 + 0.0737\right)^2 + 12 \times \left(1.161 + 0.0737\right)^2 + \\ + 14.003074 \times 0.0737^2 + 15.9949 \times \left(1.207 - 0.0737\right)^2 \end{bmatrix} \frac{\text{g}}{\text{mol}}\ \text{Å}^2 =$$

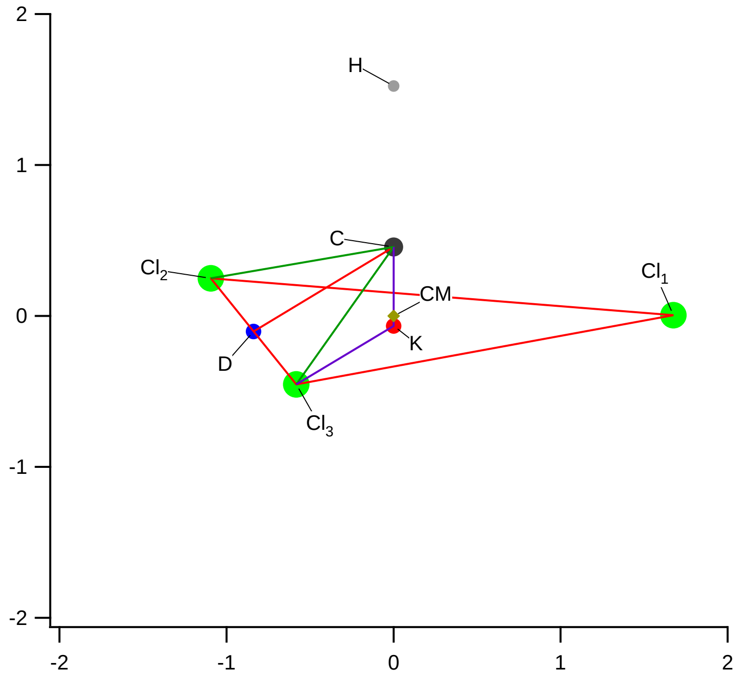
$$= 44.0685\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}\ \text{Å}^2 = 7.3178 \times 10^{-46}\ \text{kg m}^2$$

Η φασματοσκοπική σταθερά περιστροφής που προκύπτει είναι:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 cI} \Rightarrow B_e = \frac{6.62607 \times 10^{-34}\ \text{J s}}{8\pi^2 \times 2.99792458\ \text{m s}^{-1} \times 7.3178 \times 10^{-46}\ \text{kg m}^2} = 38.253\ \text{cm}^{-1}$$

γ) $CHCl_3$: Ο δεσμός C-H είναι ο άξονας συμμετρίας του μορίου και οι άλλοι δύο κύριοι άξονες ορίζουν επίπεδο παράλληλο με το επίπεδο των τριών ατόμων χλωρίου. Το κέντρο μάζας (C.M.) θα βρεθεί πάνω στον κύριο άξονα, μεταξύ των ατόμων άνθρακα και του επιπέδου των ατόμων χλωρίου. Πρώτα πρέπει να βρούμε την απόσταση του άνθρακα από το κέντρο βάρους των 3 ατόμων χλωρίου. Τα δεδομένα είναι τα μήκη δεσμών C – H (1.100 Å) και C – Cl (1.785 Å) και η γωνία φ μεταξύ δύο δεσμών C – Cl (111.3°). [Στο σχήμα οι γωνίες 9610, 869, 8610, στο επόμενο σχήμα οι γωνίες Cl_2CCl_3, Cl_3CCl_1, Cl_1CCl_2]. Τα 3 άτομα χλωρίου είναι κορυφές ενός ισόπλευρου τριγώνου. Ανά δύο αυτά τα άτομα με το άτομο του άνθρακα σχηματίζουν ισοσκελή τρίγωνα. Φέρνουμε το ύψος από τον άνθρακα στη βάση των χλωρίων στο σημείο D και υπολογίζουμε το μισό μήκος της βάσεως Cl_2D:





$$\frac{r_{\text{ClCl}}}{2} = r_{\text{CCl}} \sin\frac{\phi}{2} \Rightarrow r_{\text{ClCl}} = 2 r_{\text{CCl}} \sin\frac{\phi}{2} \Rightarrow r_{\text{ClCl}} = 2 \times 1.785 \text{ Å} \times \sin\frac{111.3°}{2} = 2.9474 \text{ Å}$$

Η απόσταση των χλωρίων από το κέντρο K του ισόπλευρου τριγώνου (8910 ή $Cl_1Cl_2Cl_3$) είναι 2/3 του ύψους του τριγώνου, του οποίου την πλευρά μόλις υπολογίσαμε.

$$r_{\text{ClK}} = \frac{2}{3} r_{\text{ClCl}} \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{2}{3} 2 r_{\text{CCl}} \sin\frac{\phi}{2}\frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{2\sqrt{3}}{3} r_{\text{CCl}} \sin\frac{\phi}{2} \Rightarrow$$

$$r_{\text{ClK}} = \frac{2\sqrt{3}}{3} \times 1.785 \text{ Å} \times \sin\frac{111.3°}{2} = 1.70169 \text{ Å}$$

Η απόσταση του K από τον άνθρακα υπολογίζεται από το πυθαγόρειο θεώρημα στο τρίγωνο 6K9 ή $CKCl_3$:

$$r_{\text{CK}}^2 = r_{\text{CCl}}^2 - r_{\text{ClK}}^2 = r_{\text{CCl}}^2\left(1 - \frac{4}{3}\sin^2\frac{\phi}{2}\right) \Rightarrow r_{\text{CK}} = r_{\text{CCl}}\sqrt{1 - \frac{4}{3}\sin^2\frac{\phi}{2}}$$

$$\Rightarrow r_{\text{CK}} = 1.785 \text{ Å} \times \sqrt{1 - \frac{4}{3}\sin^2\frac{111.3°}{2}} = 0.5390 \text{ Å}$$

Μπορούμε τώρα να υπολογίσουμε την θέση του κέντρου μάζας:

$$m_{\text{H}} r_{\text{H}} + m_{\text{C}} r_{\text{C}} = 3 m_{\text{Cl}} r_{\text{ClK}} \Rightarrow m_{\text{H}}\left(r_{\text{CH}} + r_{\text{CK}}\right) + m_{\text{C}} r_{\text{CK}} = 3 m_{\text{Cl}}\left(r_{\text{CK}} - r_{\text{C}}\right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow r_{\text{C}} = \frac{3 m_{\text{Cl}} r_{\text{CK}} - m_{\text{H}} r_{\text{CH}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{C}} + 3 m_{\text{Cl}}} \Rightarrow r_{\text{C}} = \frac{3 \times 34.9688 \times 0.5390 - 1.007825 \times 1.100}{1.007825 + 12 + 3 \times 34.9688} \text{ Å} = 0.4701 \text{ Å}$$

Για τον υπολογισμό των ροπών αδρανείας χρειαζόμαστε τις αποστάσεις των μαζών από τους (κύριους) άξονες περιστροφής. Η απόσταση του κάθε ατόμου από ένα άξονα είναι π.χ. από τον x: $r_x^2 = y^2 + z^2$. Η απόσταση των ατόμων υδρογόνου και άνθρακα από τον άξονα z (τον άξονα συμμετρίας του μορίου) είναι 0 γιατί βρίσκονται πάνω στον άξονα, ενώ του κάθε χλωρίου από τον ίδιο άξονα είναι r_{ClK} που έχουμε υπολογίσει ήδη.

$$I_z = 3m_{\mathrm{Cl}} r_{\mathrm{ClK}}^2 \Rightarrow I_z = 3 \times 34.9688 \ \mathrm{g\ mol^{-1}} \times 1.70169^2 \ \mathrm{Å}^2 = 303.78 \ \mathrm{g\ mol^{-1}\ Å^2} = 5.044 \times 10^{-45} \ \mathrm{kg\ m^2}$$

Αν ο ένας από τους δύο άλλους, ισοδύναμους κύριους άξονες, π.χ. ο y, τοποθετηθεί παράλληλα με ένα διαστήματα Cl-K, τότε η απόσταση εκείνου του ατόμου χλωρίου από αυτό τον άξονα είναι ίση με την απόσταση του κέντρου μάζας από το κέντρο του ισόπλευρου τριγώνου των 3 ατόμων χλωρίου, διότι για αυτό το άτομο $x = 0$. Τα άλλα δύο άτομα χλωρίου απέχουν το ίδιο από το επίπεδο των αξόνων x και y, δηλ. έχουν το ίδιο z, αλλά τα x τους έχουν μήκος το μισό της πλευράς του ισόπλευρου τριγώνου, δηλ. είναι ίσο με το $\mathrm{Cl_2D}$.

$$I_x = m_{\mathrm{C}} r_{\mathrm{C}}^2 + m_{\mathrm{H}} \left(r_{\mathrm{CH}} + r_{\mathrm{C}}\right)^2 + m_{\mathrm{Cl}} \left[r_{\mathrm{Cl}_1 x}^2 + r_{\mathrm{Cl}_2 x}^2 + r_{\mathrm{Cl}_3 x}^2\right]$$

$$r_{\mathrm{Cl}_1 x}^2 = \left(r_{\mathrm{CK}} - r_{\mathrm{C}}\right)^2 ,$$

$$r_{\mathrm{Cl}_2 x}^2 = r_{\mathrm{Cl}_3 x}^2 = \left(r_{\mathrm{CK}} - r_{\mathrm{C}}\right)^2 + \left(\frac{1}{2} r_{\mathrm{ClCl}}\right)^2 = \left(r_{\mathrm{CK}} - r_{\mathrm{C}}\right)^2 + \left(\frac{1}{2} 2 r_{\mathrm{CCl}} \sin\frac{\phi}{2}\right)^2 = \left(r_{\mathrm{CK}} - r_{\mathrm{C}}\right)^2 + r_{\mathrm{CCl}}^2 \sin^2\frac{\phi}{2}$$

$$I_x = m_{\mathrm{C}} r_{\mathrm{C}}^2 + m_{\mathrm{H}} \left(r_{\mathrm{CH}} + r_{\mathrm{C}}\right)^2 + m_{\mathrm{Cl}} \left[3\left(r_{\mathrm{CK}} - r_{\mathrm{C}}\right)^2 + 2 r_{\mathrm{CCl}}^2 \sin^2\frac{\phi}{2}\right] \Rightarrow$$

$$I_x = 12 \times 0.4701^2 + 1.007825 \times \left(1.100 + 0.4701\right)^2 + 34.9688 \times \left[3 \times \left(0.5390 - 0.4701\right)^2 + 2 \times 1.785^2 \sin^2\frac{111.3°}{2}\right]$$

$$I_x = 157.53 \ \mathrm{g\ mol^{-1} Å^2} \Rightarrow I_x = 2.616 \times 10^{-45} \ \mathrm{kg\ m^2}$$

δ) $\mathrm{CH_3Cl}$: Το μόριο έχει την ίδια γεωμετρία με το προηγούμενο. Τα δεδομένα εδώ είναι τα μήκη δεσμών C – H (1.090 Å) και C – Cl (1.785 Å) και η γωνία φ μεταξύ δύο δεσμών C – H (110.8°). Οι πράξεις είναι ακριβώς οι ίδιες, αλλά τα αποτελέσματα διαφέρουν λόγω της διαφοράς των μαζών.

$$r_{\mathrm{HK}} = \frac{2\sqrt{3}}{3} r_{\mathrm{CH}} \sin\frac{\phi}{2} = \frac{2\sqrt{3}}{3} 1.09 \ \mathrm{Å} \times \sin\frac{110.8°}{2} = 1.03602 \ \mathrm{Å}$$

$$r_{\mathrm{CK}} = r_{\mathrm{CH}} \sqrt{1 - \frac{4}{3}\sin^2\frac{\phi}{2}} = 1.090 \ \mathrm{Å} \times \sqrt{1 - \frac{4}{3}\sin^2\frac{110.8°}{2}} = 0.33877 \ \mathrm{Å}$$

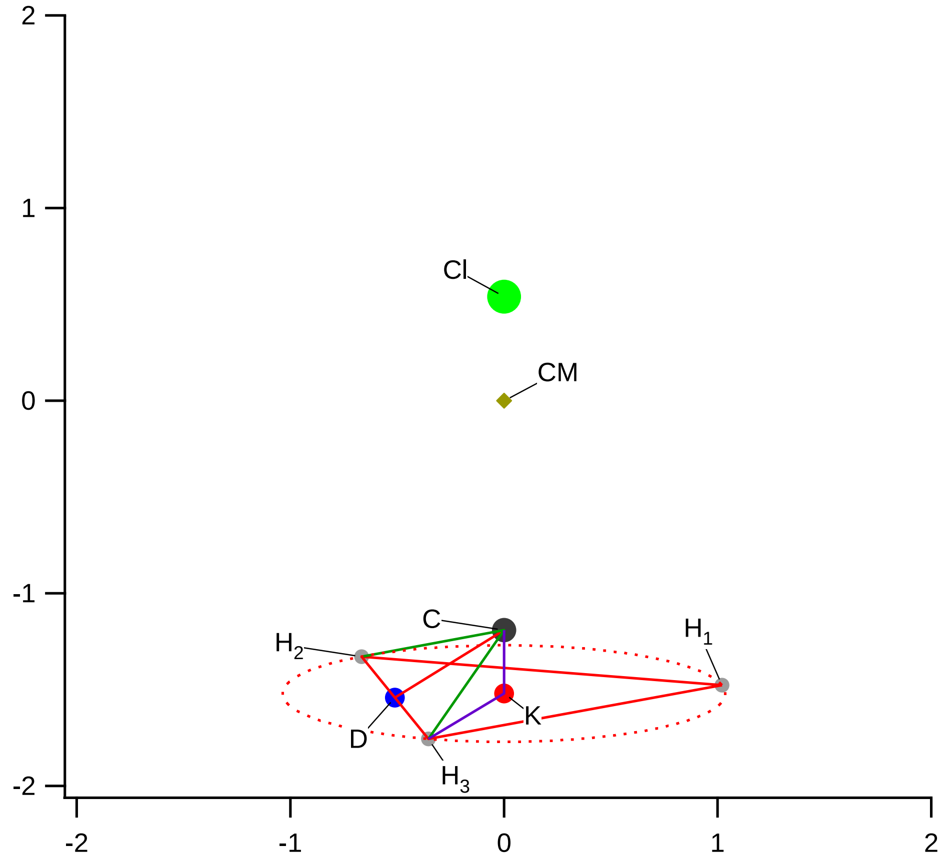
$r_{\mathrm{C}} = \dfrac{3m_{\mathrm{H}} r_{\mathrm{CK}} - m_{\mathrm{Cl}} r_{\mathrm{CCl}}}{3m_{\mathrm{H}} + m_{\mathrm{C}} + m_{\mathrm{Cl}}} = -1.2281 \ \mathrm{Å}$, δηλ. το κέντρο μάζας βρίσκεται μεταξύ C και Cl.

$$I_z = 3m_{\mathrm{H}} r_{\mathrm{HK}}^2 \Rightarrow I_z = 3 \times 1.007825 \ \mathrm{g\ mol^{-1}} \times 1.03602^2 \ \mathrm{Å}^2 = 3.2452 \ \mathrm{g\ mol^{-1}\ Å^2} = 5.3888 \times 10^{-47} \ \mathrm{kg\ m^2}$$

$$I_x = m_{\mathrm{C}} r_{\mathrm{C}}^2 + m_{\mathrm{Cl}} \left(r_{\mathrm{CCl}} + r_{\mathrm{C}}\right)^2 + m_{\mathrm{H}} \left[3\left(r_{\mathrm{CK}} - r_{\mathrm{C}}\right)^2 + 2 r_{\mathrm{CH}}^2 \sin^2\frac{\phi}{2}\right] \Rightarrow$$

$$I_x = 12 \times 0.5569^2 + 34.9688 \times \left(1.785 - 1.2281\right)^2 + 1.007825 \times \left[3 \times \left(0.33877 + 1.2281\right)^2 + 2 \times 1.090^2 \sin^2\frac{110.8°}{2}\right] \Rightarrow$$

$$I_x = 37.9894 \ \mathrm{g\ mol^{-1}\ Å^2} = 6.3083 \times 10^{-46} \ \mathrm{kg\ m^2}$$



ε) H_2O_2: r_{OH} = 0.950 Å = r_1, r_{OO} = 1.475 Å = r_2, φ(OOH) = 94.8°, dihedral angle of internal rotation θ = 119.8° (C2)

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι μια αλυσίδα 4 ατόμων H-O-O-H, με συμμετρία στα μήκη δεσμών και στις γωνίες, αλλά δεν είναι ούτε γραμμικό, ούτε επίπεδο. Ένας προφανής άξονας του μορίου είναι η ευθεία που ενώνει τα άτομα οξυγόνου, αλλά θα αποδείξουμε ότι δεν είναι κύριος άξονας περιστροφής του μορίου. Ας τον ονομάσουμε *x* και ας θέσουμε την αρχή των αξόνων στο μέσο του δεσμού O-O. Τότε, ανεξάρτητα από την θέση των αξόνων *y* και *z*, οι συντεταγμένες των δύο ατόμων O είναι ($-r_1/2$,0,0) και ($r_1/2$,0,0).

Ας θεωρήσουμε ότι το ένα άτομο υδρογόνου βρίσκεται στο επίπεδο *xy*. Το άλλο άτομο υδρογόνου με τα δύο άτομα οξυγόνου ορίζουν ένα άλλο επίπεδο (*ε*) το οποίο τέμνει το επίπεδο *xy* κατά μήκος του άξονα *x*, εφόσον τα δύο άτομα οξυγόνου ανήκουν και στα δύο επίπεδα. Η γωνία μεταξύ των επιπέδων είναι η δίεδρη γωνία θ και μετριέται φέρνοντας ένα τρίτο επίπεδο (ζ) κάθετο στην ευθεία τομής των επιπέδων (δηλ. τον άξονα *x*). Η τομές των δύο επιπέδων, δηλ. του *xy* (που περιέχει τα H_1, O_1 και O_2) και του *ε* (που περιέχει τα H_2, O_1 και O_2), με το τρίτο επίπεδο ορίζουν την δίεδρη γωνία θ. Μας εξυπηρετεί να φανταστούμε ότι κατασκευάζουμε το επίπεδο ζ έτσι ώστε να περιέχει το άτομο O_2. Θα προβάλουμε το H_2 στο επίπεδο ζ, δηλ. θα φέρουμε από το H_2 κάθετη στο επίπεδο στο σημείο A. Το ευθύγραμμο τμήμα H_2A είναι παράλληλο προς τον άξονα *x*, άρα το μήκος του είναι διαφορά της συντεταγμένης *x* των ατόμων O_2 και H_2.

Τα τρίγωνα $H_1O_1O_2$ και $O_1O_2H_2$ βρίσκονται στα επίπεδα *xy* και *ε* και είναι ίσα. Γνωρίζουμε τις δύο πλευρές τους (r_{OO} = r_1, r_{OH} = r_2) και την γωνία φ μεταξύ αυτών των πλευρών. Συνεπώς η συντεταγμένη x των ατόμων H_1 και H_2 είναι $\mp\left(\frac{r_1}{2}+r_2\cos(\pi-\phi)\right)=\mp\left(\frac{r_1}{2}-r_2\cos\phi\right)$. Για το H_1 η συντεταγμένη y είναι $-r_2\sin(\pi-\phi)=-r_2\sin\phi$. Το αρνητικό πρόσημο οφείλεται στο γεγονός ότι τοποθετήσαμε το H_1 στον αρνητικό ημιάξονα y. Για να προσδιορίσουμε τις συντεταγμένες του άλλου ατόμου υδρογόνου θα φέρουμε την προβολή του σημείου A στο επίπεδο xy. Έχουμε σχηματίσει έτσι 2 ορθογώνια τρίγωνα, το O_2H_2A με ορθή γωνία στο A και το O_2AB με ορθή γωνία στο B. Στο O_2H_2A, η γωνία στο O_2 είναι φ-π/2, οπότε

$$O_2A=r_2\cos\left(\phi-\frac{\pi}{2}\right)=r_2\sin\phi \text{ και } H_2A=r_2\sin\left(\phi-\frac{\pi}{2}\right)=-r_2\cos\phi .$$

Στο O_2AB, η γωνία στο O_2 είναι παραπληρωματική της δίεδρης γωνίας θ, οπότε

$$O_2B=O_2A\cos(\pi-\theta)=-r_2\sin\phi\cos\theta \text{ και } AB=O_2A\sin(\pi-\theta)=r_2\sin\phi\sin\theta .$$

Άρα, οι συντεταγμένες του H_2 είναι $\left(\frac{r_1}{2}-r_2\cos\phi,-r_2\sin\phi\cos\theta,r_2\sin\phi\sin\theta\right)$. Είναι όλες θετικές τιμές διότι οι γωνίες φ και θ είναι μεγαλύτερες από 90° και το συνημίτονό τους είναι αρνητικό. Συνολικά, οι συντεταγμένες των ατόμων στο αρχικό σύστημα αναφοράς είναι:

H_1	$-\frac{r_1}{2}+r_2\cos\phi$	$r_2\sin\phi$	0
O_1	$-\frac{r_1}{2}$	0	0
O_2	$\frac{r_1}{2}$	0	0
H_2	$\frac{r_1}{2}-r_2\cos\phi$	$-r_2\sin\phi\cos\theta$	$r_2\sin\phi\sin\theta$

Οι συνθήκες ισορροπίας για κάθε άξονα είναι $\sum_{i=1}^{4}m_ix_i=x_K\sum_{i=1}^{4}m_i$, $\sum_{i=1}^{4}m_iy_i=y_K\sum_{i=1}^{4}m_i$ και $\sum_{i=1}^{4}m_iz_i=z_K\sum_{i=1}^{4}m_i$. Αντικαθιστούμε τις παραπάνω τιμές και βρίσκουμε τις συντεταγμένες του κέντρου μάζας στο αρχικό σύστημα αναφοράς.

$$x_K=0,\ y_K=\frac{m_H r_2\sin\phi(1-\cos\theta)}{m_H+m_O} \text{ και } z_K=\frac{m_H r_2\sin\phi\sin\theta}{2m_H+2m_O}$$

Οι συντεταγμένες κάθε ατόμου στο νέο σύστημα αναφοράς που έχει ως αρχή των αξόνων του το κέντρο μάζας του μορίου είναι:

H_1	$-\frac{r_1}{2}+r_2\cos\phi$	$r_2\sin\phi-\frac{m_H r_2\sin\phi(1-\cos\theta)}{m_H+m_O}$	$-\frac{m_H r_2\sin\phi\sin\theta}{2m_H+2m_O}$
O_1	$-\frac{r_1}{2}$	$-\frac{m_H r_2\sin\phi(1-\cos\theta)}{m_H+m_O}$	$\frac{m_H r_2\sin\phi\sin\theta}{2m_H+2m_O}$
O_2	$\frac{r_1}{2}$	$-\frac{m_H r_2\sin\phi(1-\cos\theta)}{m_H+m_O}$	$-\frac{m_H r_2\sin\phi\sin\theta}{2m_H+2m_O}$
H_2	$\frac{r_1}{2}-r_2\cos\phi$	$-r_2\sin\phi\cos\theta-\frac{m_H r_2\sin\phi(1-\cos\theta)}{m_H+m_O}$	$r_2\sin\phi\sin\theta-\frac{m_H r_2\sin\phi\sin\theta}{2m_H+2m_O}$

Μπορούμε να υπολογίσουμε τις ροπές αδράνειας με τις σχέσεις:

$$I_x = \sum_{i=1}^{4} m_i r_{xi}^2 = \sum_{i=1}^{4} m_i\left(y_i^2 + z_i^2\right),\ I_y = \sum_{i=1}^{4} m_i r_{yi}^2 = \sum_{i=1}^{4} m_i\left(x_i^2 + z_i^2\right),\ I_z = \sum_{i=1}^{4} m_i r_{zi}^2 = \sum_{i=1}^{4} m_i\left(x_i^2 + y_i^2\right),$$

Θα πρέπει όμως να ελέγξουμε αν οι επιλεγμένοι άξονες είναι πραγματικά κύριοι άξονες περιστροφής. Αυτό μπορεί να γίνει με υπολογισμό των μη διαγώνιων στοιχείων του τανυστή της ροπής αδράνειας, τα οποία είναι τα γινόμενα αδράνειας και τα οποία πρέπει να είναι μηδέν, αν είναι σωστοί οι άξονες.

$$I_{xy} = -\sum_{i=1}^{4} m_i x_i y_i\ ,\ I_{xz} = -\sum_{i=1}^{4} m_i x_i z_i\ ,\ I_{yz} = -\sum_{i=1}^{4} m_i y_i z_i$$

Από το γεγονός ότι η ομάδα συμμετρίας του μορίου είναι C_2 καταλαβαίνουμε ότι ο άξονας συμμετρίας του μορίου αντικαθιστά τα όμοια άτομα. Συνεπώς, ο άξονας αυτός πρέπει να είναι ταυτόχρονα μεσοκάθετος στα H_1H_2 και O_1O_2.

7. Η σταθερά δονήσεως του HI στην θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση είναι 2309.01 cm^{-1} και η σταθερά περιστροφής είναι 6.42636 cm^{-1}. Να βρείτε ποια δονητική και ποια περιστροφική κατάσταση έχει τον μεγαλύτερο πληθυσμό σε 293 K. Να υπολογίσετε κλασικώς την περίοδο δονήσεως και περιστροφής αυτών των καταστάσεων και την σταθερά δυνάμεως (σε N/m).
Λύση:
Οι κατανομές πληθυσμών είναι Boltzmann. Οι περιστροφικές στάθμες έχουν εκφυλισμό $2J+1$, ενώ οι δονητικές όχι.

$$N_v = Ae^{-\frac{E_v}{kT}} = Ae^{-\frac{hc\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right)}{kT}} \text{ και } N_J = Ag_J e^{-\frac{E_J}{kT}} = A(2J+1)e^{-\frac{hcB_e J(J+1)}{kT}}.$$

Τα μέγιστα των πληθυσμιακών κατανομών βρίσκονται με εύρεση των τιμών των v και J στις οποίες μηδενίζονται οι πρώτες παράγωγοι των κατανομών.

$$\frac{dN_v}{dv} = -Ae^{-\frac{hc\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right)}{kT}}\frac{hc\omega_e}{kT} = 0 \Rightarrow v = \infty$$ μόνο που λύση αυτή αφορά ελάχιστο και όχι μέγιστο στην κατανομή. Η σωστή απάντηση είναι ότι η κατανομή είναι γνησίως φθίνουσα και έχει την μεγαλύτερη τιμή στην μικρότερη τιμή της ανεξάρτητης μεταβλητής, δηλ. σε $v = 0$.

$$\frac{dN_J}{dJ} = Ae^{-\frac{hcB_eJ(J+1)}{kT}}\left[2-(2J+1)\frac{hcB_e(2J+1)}{kT}\right] = 0 \Rightarrow 2J+1 = \sqrt{2\frac{kT}{hcB_e}} \Rightarrow J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2hcB_e}} - \frac{1}{2}$$

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{1.380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}} \times 293\ \mathrm{K}}{2\times 6.42636\ \mathrm{cm^{-1}} \times 6.62607 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s} \times 299792458\ \mathrm{m\ s^{-1}}}} - \frac{1}{2} = 3.48 - 0.5 = 2.98 \approx 3$$

$$T = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{\tilde{\nu}c} = \frac{1}{\omega_e c} = \left(2309.01\ \mathrm{cm^{-1}} \times 299792458\ \mathrm{m\ s^{-1}}\right)^{-1} = 1.44 \times 10^{-14}\ \mathrm{s} = 14\ \mathrm{fs}$$

$$L = I\omega = I\frac{2\pi}{T} \Rightarrow T = \frac{2\pi I}{L} = \frac{2\pi\frac{h}{8\pi^2 cB_e}}{\hbar\sqrt{J(J+1)}} = \frac{1}{2cB_e\sqrt{J(J+1)}} \Rightarrow$$

$$T = \frac{1}{2\times 3\times 10^{10}\ \mathrm{cm\ s^{-1}} \times 6.43\ \mathrm{cm^{-1}}\sqrt{3(3+1)}} = 7.5 \times 10^{-13}\ \mathrm{s} = 0.75\ \mathrm{ps}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{\mathrm{k}}{\mu}} \Rightarrow k = \omega^2\mu = (2\pi c\omega_e)^2\mu \Rightarrow$$

$$k = \left(2\times\pi\times 2309\ \text{cm}^{-1}\times 3\times 10^{10}\ \text{cm s}^{-1}\right)^2 \times \left(1.007825^{-1} + 126.90468^{-1}\right)^{-1}\frac{10^{-3}\,\text{g}}{6.02214\times 10^{23}} = 314\ \text{N m}^{-1}$$

Σύγκρινε με E. Bright Wilson, Jr, J. C. Decius, Paul C. Cross, *Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, σελ. 175.

8. Δίνονται οι συντελεστές Dunham για το $^{12}C^{16}O$ σε cm^{-1}:
Y_{10} = 2169.812 615(26)
Y_{20} = -13.287 812 0(87)
Y_{30} = 0.010 383 46(980)
Y_{40} = 0.740 03(1300) × 10^{-4}
Y_{50} = -0.137 37(5913) × 10^{-6}
Y_{01} = 1.931 280 858 2(555)
Y_{11} = -0.017 504 036 7(1302)
Y_{21} = 0.486 50(4041) × 10^{-6}
Y_{31} = 0.333 87(2754) × 10^{-7}
Y_{02} = -0.612 159 11(230) × 10^{-5}
Y_{12} = 0.100 669(3765) × 10^{-8}
Y_{22} = -0.177 14(2551) × 10^{-9}
Y_{03} = 0.589 265(709) × 10^{-11}
Y_{13} = -0.145 467(300) × 10^{-12}
Y_{04} = -0.360 976(20) × 10^{-16}
Y_{14} = -0.684 5(47) × 10^{-18}
Y_{05} = -0.471 36(167) × 10^{-22}
Να υπολογίσετε την θέση της μεταπτώσεως (v'' = 0, J'' = 10) → (v' = 3, J'' = 9).
Λύση:
Η δονητική και περιστροφική ενέργεια ενός διατομικού μορίου συναρτήσει των συντελεστών Dunham δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{E(v,J)}{hc} = \sum_{i,k} Y_{ik}\left(v+\frac{1}{2}\right)^i \left[J(J+1)\right]^k$$

Με τη βοήθεια υπολογιστικού προγράμματος υπολογίζουμε τους όρους E(0,10) και E(3,9) και εκτελούμε την αφαίρεση.

$$\tilde{\nu} = E(3,9) - E(0,10) = 7600.277280 - 1292.989785 = 6307.28749\ \text{cm}^{-1}$$

Οι αριθμοί σε παρενθέσεις δίπλα στις τιμές των σταθερών Dunham είναι οι αβεβαιότητες στα τελευταία ψηφία καθεμιάς. π.χ. έχουμε Y_{21} = 0.48650(4041)×10^{-6}, το οποίο σημαίνει ότι η τιμή της σταθεράς είναι 0.48650×10^{-6} και η αβεβαιότητάς της είναι 4041×10^{-11}. Αν θεωρήσουμε οι αβεβαιότητες αυτές είναι ανεξάρτητες, δηλ. δεν έχουν συσχέτιση, τότε οι αντίστοιχες αβεβαιότητες είναι $\sigma_{0,10}$ = 0.000016, $\sigma_{3,9}$ = 0.00049, σ_{ν} = 0.00048

11,13/9/2020, 30/12/2020