

Μοριακή Φασματοσκοπία

Ασκήσεις του χειμερινού εξαμήνου 2020-2021

1. Για φωτόνιο με μήκος κύματος 500 nm να υπολογίσετε την συχνότητά του, τον κυματαριθμό του (σε cm^{-1}), την περίοδό του, την ενέργειά του (σε J και eV) και να προσδιορίσετε σε ποια φασματική περιοχή ανήκει.

Λύση:

$$\lambda = 500 \times 10^{-9} \text{ m}, \quad \nu = c/\lambda = 5.99585 \times 10^{14} \text{ Hz}, \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{5 \times 10^{-7} \text{ m}} = 2 \times 10^6 \text{ m}^{-1} = 20000 \text{ cm}^{-1},$$

$$T = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{5.99585 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 1.6678 \times 10^{-15} \text{ s} = 1.67 \text{ fs},$$

$$E = h\nu = 6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 5.99585 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = 3.97289 \times 10^{-19} \text{ J},$$

$$E = 3.97289 \times 10^{-19} \text{ J} \times \frac{1 \text{ eV}}{1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}} = 2.47968 \text{ eV}$$

Η ακτινοβολία βρίσκεται στο ορατό μέρος του φάσματος, στην περιοχή του κυανού.

2. Μια διεγερμένη κατάσταση έχει χρόνο ζωής 2 ns. Τι τιμή έχει ο συντελεστής Einstein αυθόρμητης αποδιεγέρσεως A_{21} αυτής της καταστάσεως. Αν η μετάπτωση παρατηρείται σε $\lambda = 350 \text{ nm}$, τι τιμή έχουν οι συντελεστές Einstein της διεγέρσεως και της εξαναγκασμένης αποδιεγέρσεως; Να θεωρήσετε ότι οι δύο εμπλεκόμενες καταστάσεις έχουν τον ίδιο ενεργειακό εκφυλισμό.

Λύση:

$$A_{21} = 1/\tau = 5 \times 10^8 \text{ rad s}^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{3.5 \times 10^{-7} \text{ m}} = 2.85714 \times 10^6 \text{ m}^{-1} = 28571 \text{ cm}^{-1}$$

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

$$B_{21} = \frac{5 \times 10^8 \text{ rad s}^{-1} \times (3.5 \times 10^{-7} \text{ m})^3}{8\pi \times 6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}} = 1.287 \times 10^{21} \text{ m rad kg}^{-1}$$

$$B_{12} = \frac{g_2}{g_1} B_{21} = B_{21} = 1.287 \times 10^{21} \text{ m rad kg}^{-1}$$

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

$$\rho(\nu; T) = \frac{8\pi h c \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \Rightarrow B_{21} = \frac{A_{21} \lambda_{21}^3}{8\pi h c} \Rightarrow B_{12} = B_{21} = 4.29 \times 10^{12} \text{ s rad kg}^{-1}$$

3. Σε ποια συχνότητα εμφανίζει την μεγαλύτερη τιμή η κατανομή Planck, αν η θερμοκρασία του μέλανος σώματος είναι $700 \text{ }^\circ\text{C}$;

Λύση:

Η κατανομή μέλανος σώματος δίνεται από την σχέση:

$$\rho(\nu; T) d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu$$

Η κατανομή εμφανίζει ακρότατο όπου μηδενίζεται η πρώτη παράγωγός της.

$$\frac{d\rho(\nu;T)}{d\omega} = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \left[3\nu^2 - \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} e^{\frac{h\nu}{kT}} \frac{h}{kT} \right] = 0 \Rightarrow \frac{h\nu}{kT} = 3 \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)$$

Με την αντικατάσταση $x = \frac{h\nu}{kT}$ η εξίσωση αποκτά απλούστερη εμφάνιση $x = 3(1 - e^{-x})$, αλλά δεν είναι επιλύσιμη με αναλυτικό τρόπο. Με επαναληπτική διαδικασία μπορούμε να βρούμε την λύση

$$x = 2.8214397 \Rightarrow \nu = 2.821439 \frac{kT}{h} = 2.821439 \times \frac{1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times (700 + 273.15) \text{ K}}{6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}} = 5.72 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

ή 1908 cm^{-1} που βρίσκεται στο μέσο του κλασικού υπερόθρου.

4. Πόσο είναι το εύρος γραμμής της οποίας η μετάπτωση έχει χρόνο ζωής 3 ns;

Λύση:

Το «φυσικό» εύρος γραμμής ισούται με την σταθερά Einstein A_{21} .

$\gamma = A_{21} = 1/\tau = 3.3 \times 10^9 \text{ rad s}^{-1}$. Σε διαστάσεις συχνότητας το εύρος είναι

$$\Delta\nu = \frac{\gamma}{2\pi} = \frac{3.3 \times 10^9 \text{ rad s}^{-1}}{2\pi \text{ rad}} = 53 \text{ MHz}$$

5. Πόσο είναι το εύρος γραμμής λόγω Doppler σε $\nu_0 = 400 \text{ THz}$ αερίου με μάζα 40 g/mol και θερμοκρασία 300 K ;

Λύση:

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

$$\Delta\nu = 2\nu \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{mc^2}} \Rightarrow \Delta\nu = \frac{2 \times 4 \times 10^{14} \text{ Hz}}{2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}} \sqrt{\frac{2 \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K} \ln 2}{40 \text{ g mol}^{-1}}} = 785 \text{ MHz}$$

6. Βρείτε σε πίνακες ή υπολογίστε την σφαιρική αρμονική $Y_{20}(\theta, \phi)$.

Λύση:

$$Y_{JM}(\theta, \phi) = \Theta_{JM}(\theta) \Phi_M(\phi)$$

$$\Phi_M(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\phi} \Rightarrow \Phi_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$\Theta_{JM}(\theta) = (-1)^M \sqrt{\frac{(2J+1)(J-|M|)!}{2(J+|M|)!}} P_J^M(\cos\theta)$$

$$P_J^M(x) = (1-x^2)^{\frac{|M|}{2}} \frac{d^{|M|}}{dx^{|M|}} P_J(x) \Rightarrow P_J^0(x) = P_J(x)$$

$$P_J(x) = \frac{1}{2^J J!} \frac{d^J}{dx^J} (x^2 - 1)^J$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2^2 2!} \frac{d^2}{dx^2} (x^2 - 1)^2 = \frac{1}{8} \frac{d}{dx} \frac{d}{dx} (x^4 - 2x^2 + 1) = \frac{1}{8} \frac{d}{dx} (4x^3 - 4x) = \frac{1}{8} (12x^2 - 4) = \frac{1}{2} (3x^2 - 1)$$

$$\Theta_{20}(\theta) = \sqrt{\frac{(2 \times 2 + 1)(2)!}{2(2)}} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{2}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_{20}(\theta, \phi) = \Theta_{20}(\theta) \Phi_0(\phi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{2}} (3 \cos^2 \theta - 1) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

7. Χρησιμοποιώντας την θεωρία κβαντικού ελλείμματος (Sobelman p. 36, Fig. 3.2) να υπολογίσετε την θέση (μήκος κύματος ή κυματάρημο) της μεταπτώσεως του $\text{Na } 3^2\text{P} - 3^2\text{S}$. Μπορείτε να συγκρίνετε με τα [πειραματικά δεδομένα](#) για το [νάτριο](#).

Λύση:

Σύμφωνα με την θεωρία οι στάθμες ενέργειας των διεγερμένων καταστάσεων των αλκαλίων δίνονται από την σχέση:

$$E_{nl} = -\frac{Ry}{(n - \Delta_l)^2} \quad \text{Στην μετάπτωση εμπλέκονται οι στάθμες } E_{31}$$

και E_{20} . Για το Na οι τιμές της παραμέτρου Δ_l είναι $\Delta_0 = 1.35$ και $\Delta_1 = 0.86$ (τιμές παρμένες από το βιβλίο J. C. Foot, *Atomic Physics*, σελ. 63). Άρα:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= E_{31} - E_{30} = -Ry \left[\frac{1}{(3 - 0.86)^2} - \frac{1}{(3 - 1.35)^2} \right] = \\ &= -109737 \text{ cm}^{-1} \times \left[\frac{1}{2.14^2} - \frac{1}{1.65^2} \right] = 16345 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{16345 \text{ cm}^{-1}} = 612 \text{ nm}$$

Η πειραματική τιμή της μεταπτώσεως (στον πίνακα είναι αυτή με την μεγαλύτερη ένταση) είναι στα 589 nm. Για την ακρίβεια είναι στα 588.9950 nm και στα 589.5924 nm διότι η κατάσταση 3^2P είναι διπλή με ειδικότερο χαρακτηρισμό $^2\text{P}_{1/2}$ και $^2\text{P}_{3/2}$.

8. Δίνεται η σταθερά περιστροφής του $^{35}\text{Cl}_2$ $B_e = 0.2440 \text{ cm}^{-1}$. Να υπολογίσετε το μήκος δεσμού του μορίου, την θέση της μεταπτώσεως $J = 10 \rightarrow 11$, την στάθμη με τον μεγαλύτερο πληθυσμό μορίων σε θερμοκρασία 298 K και την τιμή της B_e για το $^{37}\text{Cl}_2$.

Λύση:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2} \Rightarrow R_e = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \mu B_e}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow R_e = \sqrt{\frac{6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2 \times 6.02214 \times 10^{23}}{8\pi^2 \times 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \times 34.96885 \times 10^{-3} \text{ kg} \times 0.2440 \text{ cm}^{-1}}} = 1.987 \text{ \AA}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{E_{J'} - E_{J''}}{hc} = B_e J'(J'+1) - B_e J''(J''+1) = B_e (J''+1)(J''+2) - B_e J''(J''+1) = 2B_e (J''+1) \Rightarrow$$

$$\tilde{\nu} = 2 \times 0.2440 \text{ cm}^{-1} \times (10 + 1) = 22 \times 0.2440 \text{ cm}^{-1} = 5.368 \text{ cm}^{-1}$$

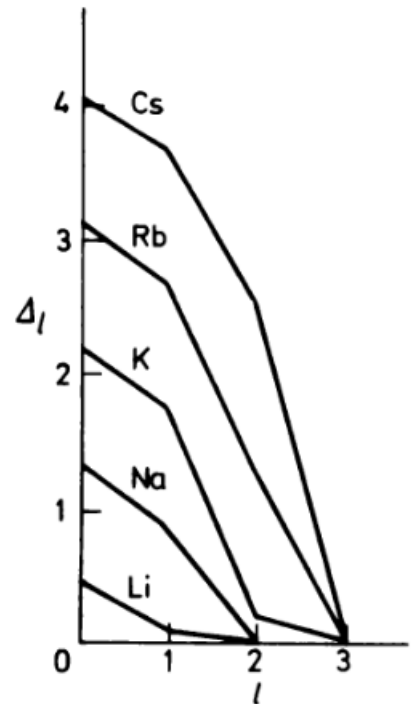
Όμως το $^{35}\text{Cl}_2$ έχει μηδενική διπολική ροπή, άρα δεν μπορεί να κάνει μετάπτωση $10 \rightarrow 11$ με αλληλεπίδραση με φωτόνιο. Συνεπώς δεν παρατηρείται η μετάπτωση.

Η κατανομή περιστροφικών πληθυσμών δίνεται από την γενική σχέση της κατανομής Boltzmann:

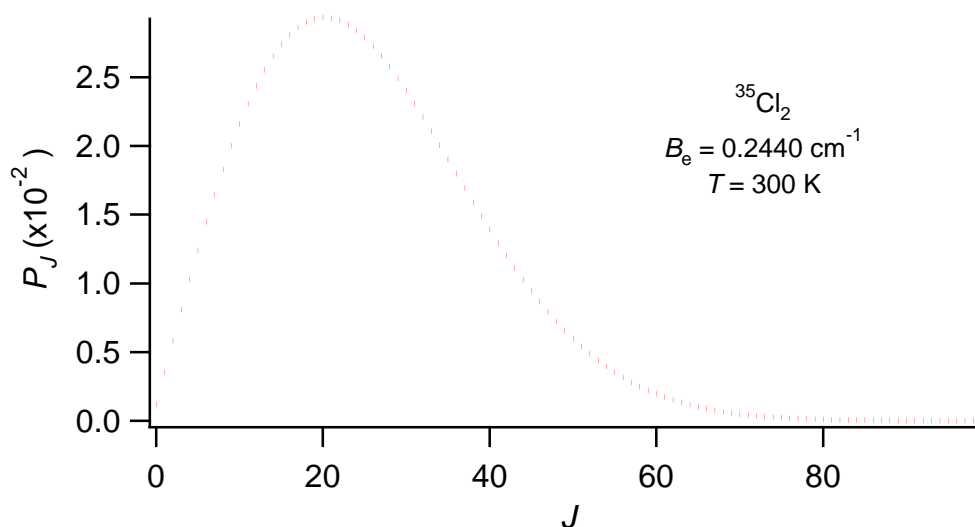
Η πιθανότητα να βρίσκεται ένα μόριο στην στάθμη J είναι

$$P_J = \frac{N_J}{N} = A g_J e^{-\frac{E_J}{kT}} = A(2J+1)e^{-\frac{hcB_e J(J+1)}{kT}}, \quad \text{όπου η σταθερά κανονικοποίησης } A \text{ δίνεται από την}$$

σχέση $A = \sum_{J=0}^{\infty} g_J e^{-\frac{E_J}{kT}}$ η οποία είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας.



Η κατανομή έχει την ακόλουθη μορφή:



Η στάθμη με τον μεγαλύτερο πληθυσμό βρίσκεται με εύρεση του σημείου όπου η πρώτη παράγωγος της κατανομής ως προς J μηδενίζεται.

$$\frac{dP_J}{dJ} = 0 \Rightarrow \frac{d}{dJ} A(2J+1)e^{-\frac{hcB_e J(J+1)}{kT}} = 0 \Rightarrow A \left[2 - (2J+1)^2 \frac{hcB_e}{kT} \right] e^{-\frac{hcB_e J(J+1)}{kT}} = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 2J+1 = \sqrt{\frac{2kT}{hcB_e}} \Rightarrow J_{\max} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{2kT}{hcB_e}} - 1 \right) = \sqrt{\frac{kT}{2hcB_e}} - \frac{1}{2} \Rightarrow$$

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{2 \times 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \times 0.244 \text{ cm}^{-1}}} - \frac{1}{2} = 20.17 \Rightarrow J_{\max} = 20$$

Το αποτέλεσμα επιβεβαιώνεται από την γραφική παράσταση.

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2} \Rightarrow \frac{B_e}{B'_e} = \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}} \Rightarrow B'_e = B_e \sqrt{\frac{\mu}{\mu'}} = B_e \sqrt{\frac{M_{35}}{M_{37}}} = 0.2440 \text{ cm}^{-1} \sqrt{\frac{34.96885}{36.9659}} = 0.2373 \text{ cm}^{-1}$$

9. 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: XeF₂, CHF₃, CF₃I.

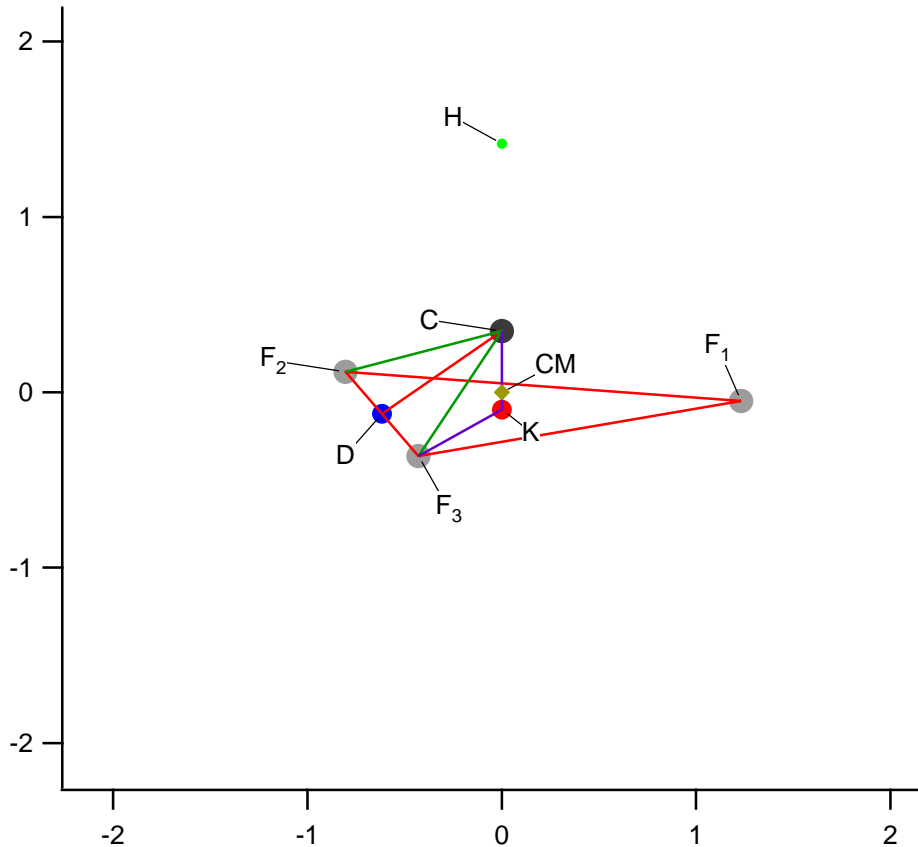
Λύση:

α) Το XeF₂ είναι γραμμικό τριατομικό μόριο, συμμετρικό. Το μόνο γεωμετρικό στοιχείο που χρειάζεται για την περιγραφή του είναι το μήκος δεσμού μεταξύ του ατόμου του ξένου και κάθε ατόμου φθορίου ($r = 1.977 \text{ \AA}$). Λόγω συμμετρίας το κέντρο μάζας του μορίου βρίσκεται πάνω στο άτομο του ξένου.

$$I = \sum_1^3 m_i r_i^2 = m_{\text{Xe}} 0^2 + 2m_{\text{F}} r^2 = 2 \times \frac{18.99840 \text{ g mol}^{-1}}{6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \times (1.977 \times 10^{-10} \text{ m})^2 = 2.4661 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I} \Rightarrow B_e = \frac{6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \times 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \times 2.4661 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2} = 0.1135 \text{ cm}^{-1}$$

β) Το CHF₃ έχει συμμετρία C_{3v} και περιγράφεται από τα μήκη δεσμού μεταξύ των ατόμων του άνθρακα και του υδρογόνου ($r_{\text{CH}} = 1.098 \text{ \AA}$) ή του φθορίου $r_{\text{CH}} = 1.332 \text{ \AA}$) και από την γωνία μεταξύ των δεσμών C - F ($\varphi = 108.8^\circ$).



Σχεδιάζουμε το ισοσκελές τρίγωνο FCF για το οποίο δίνεται η γωνία FCF. Το σημείο D είναι το ίχνος του ύψους του. Στο ορθογώνιο τρίγωνο FCD υπολογίζουμε το μισό της βάσεως FF από το μήκος της υποτείνουσας FC και την γωνία FCD που είναι μισή από την FCF.

$$FD = FC \sin \frac{\phi}{2} = r_{CF} \sin \frac{\phi}{2}$$

Το τρίγωνο FFF είναι ισόπλευρο και έχει κέντρο το σημείο K. Οι γωνίες FKF είναι 120° , ενώ η DKF είναι 60° . Στο ορθογώνιο τρίγωνο KDF υπολογίσαμε προηγουμένως την κάθετη πλευρά DF, άρα μπορούμε να βρούμε το μήκος της υποτείνουσας FK.

$$FK = \frac{FD}{\sin 60^\circ} = FD \frac{2\sqrt{3}}{3} = \frac{2\sqrt{3}}{3} r_{CF} \sin \frac{\phi}{2}$$

Τέλος στο ορθογώνιο τρίγωνο CKF γνωρίζουμε τα μήκη της υποτείνουσας (ο δεσμός CF) και της κάθετης πλευράς FK. Άρα μπορούμε να υπολογίσουμε την άλλη κάθετη πλευρά CK.

$$CK = \sqrt{CF^2 - FK^2} = \sqrt{r_{CF}^2 - \left(\frac{2\sqrt{3}}{3} r_{CF} \sin \frac{\phi}{2} \right)^2} = r_{CF} \sqrt{1 - \frac{4}{3} \sin^2 \frac{\phi}{2}} = 0.4585 \text{ \AA}$$

Τώρα πλέον μπορούμε να βρούμε την θέση του κέντρου μάζας πάνω στην HK.

Οι συνθήκες ισορροπίας για κάθε άξονα είναι $\sum_{i=1}^5 m_i x_i = x_K \sum_{i=1}^5 m_i$, $\sum_{i=1}^5 m_i y_i = y_K \sum_{i=1}^5 m_i$ και

$$\sum_{i=1}^5 m_i z_i = z_K \sum_{i=1}^5 m_i. \text{ Για λόγους συμμετρίας προεξοφλήσαμε ότι το κέντρο μάζας βρίσκεται πάνω στον}$$

άξονα του μορίου. Από την τρίτη σχέση, θεωρώντας ότι έχουμε προσωρινό σύστημα αναφοράς με αρχή των αξόνων πάνω στο άτομο του άνθρακα, έχουμε:

$$m_H (-r_{CH}) + 3m_F (CK) = z_K (m_H + m_C + 3m_F) \Rightarrow z_K = \frac{3m_F (CK) - m_H r_{CH}}{m_H + m_C + 3m_F} = 0.3575 \text{ \AA}$$

Μεταθέτουμε την αρχή των αξόνων σε σημείο που απέχει από το άτομο του άνθρακα z_K και βρίσκεται προς το επίπεδο των τριών ατόμων φθορίου (διότι πήραμε στην προηγούμενη σχέση θετική την z_F και αρνητική την z_H).

Για να υπολογίσουμε τις ροπές αδράνειας, χρειαζόμαστε τις αποστάσεις των ατόμων από τους 3 άξονες. Από τον άξονα z απέχουν 3 άτομα φθορίου εξίσου (FK), ενώ τα άλλα δύο βρίσκονται πάνω στον άξονα. Από τους άξονες x και y , ο άνθρακας απέχει z_K , το υδρογόνο επιπλέον το μήκος δεσμού CH, ενώ τα άτομα φθορίου ισχύει $r_x^2 = y^2 + z^2$.

$$I_z = \sum_{i=1}^5 m_i r_{zi}^2 = 3m_F (FK)^2 = 3m_F \left(\frac{2\sqrt{3}}{3} r_{CF} \sin \frac{\phi}{2} \right)^2 = 12 m_F r_{CF}^2 \sin^2 \frac{\phi}{2} = 89.1403 \text{ g mol}^{-1} \text{ \AA}^2 = 1.4802 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2$$

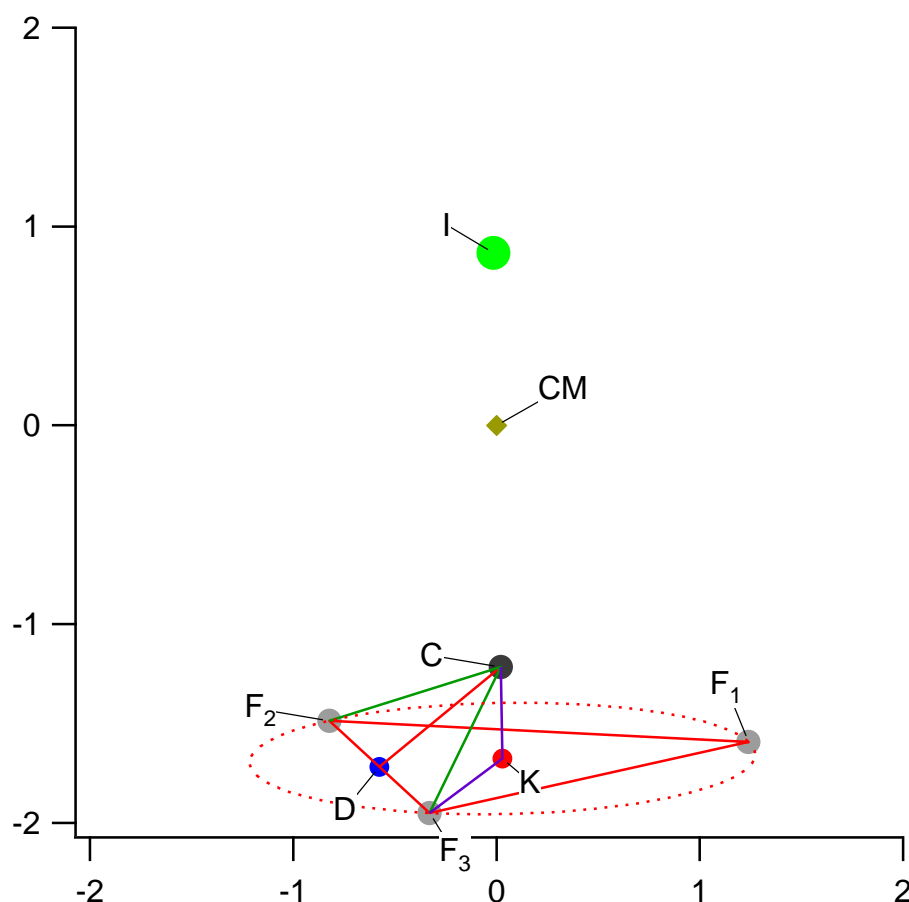
$$I_x = I_y = \sum_{i=1}^5 m_i r_{xi}^2 = \sum_{i=1}^5 m_i (y_i^2 + z_i^2) = m_C z_K^2 + m_H (z_K + r_{CH})^2 + m_F [3(CK - z_K)^2 + 2(FD)^2]$$

$$r_{FK} = 0.458505 \text{ \AA}, r_{C-CM} = z_K = 0.357499 \text{ \AA}, I_x = 19.1069 \text{ \AA}^2 \text{ g/mol}, I_z = 89.1403 \text{ \AA}^2 \text{ g/mol} \text{ ή}$$

$$I_x = I_y = 3.17278 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2, I_z = 1.48021 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2.$$

Άρα, το CHF_3 είναι πεπλατυσμένος συμμετρικός στρόβος.

γ) Το CF_3I έχει επίσης συμμετρία C_{3v} και περιγράφεται από τα μήκη δεσμού μεταξύ των ατόμων του άνθρακα και του ιωδίου ($r_{CI} = 2.138 \text{ \AA}$) ή του φθορίου ($r_{CH} = 1.330 \text{ \AA}$) και από την γωνία μεταξύ των δεσμών C – F ($\phi = 108.1^\circ$).



$$r_{F-K} = 0.472507 \text{ \AA}, r_{C-CM} = -1.24753 \text{ \AA}, I_x = 302.607 \text{ \AA}^2 \text{ g/mol}, I_z = 88.0939 \text{ \AA}^2 \text{ g/mol},$$

$$I_x = I_y = 5.02491 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2, I_z = 1.46283 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2.$$

Άρα, το CF_3I είναι επιμήκης συμμετρικός στρόβος.

10. Οι φασματοσκοπικές σταθερές δονήσεως του CaO είναι $\omega_e = 732.1 \text{ cm}^{-1}$ και $\omega_e x_e = 4.8 \text{ cm}^{-1}$. Να υπολογίσετε την ενέργεια δεσμού, D , σε cm^{-1} , την σταθερά δυνάμεως, k , σε N m^{-1} και την περίοδο της κλασικής ταλαντώσεως, T σε s.

Λύση:

Η δονητική ενέργεια δίνεται από την σχέση: $E_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$

Στο όριο όπου $E_{v_{\max}} = D$, ισχύει επίσης $E_{v_{\max}+1} = D$, δηλ. $E_{v_{\max}} = E_{v_{\max}+1} \Rightarrow$

$$\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 = \omega_e \left(v + 1 + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + 1 + \frac{1}{2} \right)^2 \Rightarrow$$

$$\omega_e - 2(v+1)\omega_e x_e = 0 \Rightarrow v_{\max} = \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} - 1 \Rightarrow$$

$$D = E_{v_{\max}} = \omega_e \left(\frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} - 1 + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} - 1 + \frac{1}{2} \right)^2 = \frac{\omega_e^2}{2\omega_e x_e} - \frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} + \frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e x_e}{4} = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} - \frac{\omega_e x_e}{4}$$

Στην βιβλιογραφία η σχέση αυτή εμφανίζεται χωρίς τον δεύτερο (μικρό) όρο. Η διαφορά δεν οφείλεται σε απλοποίηση, αλλά σε διαφορετικό προσδιορισμό του v_{\max} . Αυτό βρίσκεται από την τιμή στην οποία παύει να αυξάνεται η δονητική ενέργεια, δηλ. προσδιορίζεται με παραγωγή της έκφρασης της δονητικής ενέργειας ως προς v .

$$\frac{dE_v}{dv} = 0 \Rightarrow \omega_e - 2\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) = 0 \Rightarrow v_{\max} + \frac{1}{2} = \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e}. \text{ Οπότε:}$$

$$D = E_{v_{\max}} = \omega_e \left(\frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} \right) - \omega_e x_e \left(\frac{\omega_e}{2\omega_e x_e} \right)^2 = \frac{\omega_e^2}{2\omega_e x_e} - \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \Rightarrow$$

$$D = \frac{732.1^2}{4 \times 4.8} \text{ cm}^{-1} = 27915 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow k = \omega^2 \mu, \text{ όπου } \omega = 2\pi\nu = 2\pi c \tilde{\nu} = 2\pi c \omega_e \text{ και}$$

$$\mu = (m_{\text{Ca}}^{-1} + m_{\text{O}}^{-1})^{-1} = (39.9626^{-1} + 15.9949^{-1})^{-1} \text{ g mol}^{-1} = 11.4229 \text{ g mol}^{-1}, \text{ οπότε:}$$

$$k = (2\pi c \omega_e)^2 \mu \Rightarrow k = (2\pi \times 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \times 732.1 \text{ cm}^{-1})^2 \times \frac{11.4229 \text{ g mol}^{-1}}{6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 360.7 \text{ N m}^{-1}$$

$$T = \nu^{-1} = (c \tilde{\nu})^{-1} = (c \omega_e)^{-1} \Rightarrow T = (2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \times 732.1 \text{ cm}^{-1})^{-1} = 45.5 \text{ ns}$$

11. Σε πόση απόσταση (σε Å) από την θέση ισορροπίας του CaO εμφανίζει μέγιστο η πιθανότητα στην κατάσταση $v = 1$ και σε πόση μηδενίζεται η κινητική ενέργεια κλασικά;

Λύση:

Πρέπει να υπολογίσουμε την $\Psi_v(x)$ για $v = 1$. $\Psi_v(x) = N_v H_v(\sqrt{\alpha} x) e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$, $\alpha = \frac{\mu \omega}{\hbar} = \frac{\mu 2\pi c \omega_e}{\hbar} = \frac{4\pi^2 c \mu \omega_e}{h}$,

$$N_v = \sqrt{\frac{1}{2^v v!}} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \text{ και } H_v(y) = (-1)^v e^{y^2} \frac{d^v}{dy^v} e^{-y^2}. H_1(y) = (-1) e^{y^2} \frac{d}{dy} e^{-y^2} = -e^{y^2} e^{-y^2} (-2y) = 2y = 2\sqrt{\alpha} x.$$

$$\Psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} 2\alpha^{\frac{1}{2}} x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} = \sqrt{2} \pi^{-\frac{1}{4}} \alpha^{\frac{3}{4}} x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}.$$

Το ακρότατο (μέγιστο ή ελάχιστο) εμφανίζεται στην θέση όπου

$$\frac{d\Psi_1(x)}{dx} = 0 \Rightarrow e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} (1 - \alpha x^2) = 0 \Rightarrow x = \pm \frac{1}{\sqrt{\alpha}} = \pm \sqrt{\frac{\hbar}{\mu 2\pi \omega_e}}$$

$$x = \pm \sqrt{\frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{4\pi^2 \times 11.4229 \text{ g mol}^{-1} \times 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \times 732.1 \text{ cm}^{-1}}} = \pm 6.3 \text{ pm}$$

Η πιθανότητα καθορίζεται από το μέτρο της κυματοσυναρτήσεως, δηλ. από το

$$\Psi_1^*(x)\Psi_1(x) = \Psi_1^2(x) = \pi^{-\frac{1}{2}} \alpha^{\frac{3}{2}} x^2 e^{-\alpha x^2}, \text{ οπότε το μέγιστο θα βρεθεί από την επίλυση ως προς } x \text{ της:}$$

$$\frac{d\Psi_1^2(x)}{dx} = 0 \Rightarrow \frac{d}{dx} x^2 e^{-\alpha x^2} = 0 \Rightarrow e^{-\alpha x^2} (2x - 2\alpha x^3) = 0 \Rightarrow x = \pm \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \text{ που δίνει το ίδιο αποτέλεσμα.}$$

Στα άκρα της κλασικής ταλαντώσεως όλη η ενέργεια είναι δυναμική ενέργεια. Οπότε:

$$E_1 = \frac{1}{2} kx^2 \Rightarrow x = \sqrt{\frac{2}{k} hc \left[\omega_e \left(1 + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(1 + \frac{1}{2} \right)^2 \right]} = \sqrt{\frac{2}{k} hc \left[\frac{3\omega_e}{2} - \frac{9}{4} \omega_e x_e \right]} = \sqrt{\frac{3hc}{k} \left[\omega_e - \frac{3}{2} \omega_e x_e \right]} \Rightarrow$$

$$x = \sqrt{\frac{3 \times 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{360.7 \text{ N m}^{-1}} \left[732.1 - \frac{3}{2} \times 4.8 \right] \text{ cm}^{-1}} = 10.9 \text{ pm}$$

12. 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 χαρακτηρίστε κάθε κορυφή από άποψη μεταβολής των κβαντικών αριθμών δονήσεως. Θυμηθείτε ότι στο υπέρυθρο ενεργές είναι μόνο οι μεταπτώσεις στις οποίες μεταβάλλεται η διπολική ροπή κατά τη δόνηση.

α/α	Θέση (cm^{-1})	Ένταση
1	730	vs
2	1340	m
3	1950	w
4	2700	m
5	3290	vs
6	3310	w
7	3900	m
8	4100	m
9	5260	m
10	6660	m

Λύση:

vs είναι οι μεταπτώσεις συντονισμού, δηλ. με $\Delta\nu = 1$. Ενεργές μεταπτώσεις μπορεί να είναι η ασύμμετρη έκταση και η κάμψη cis. Άρα $\nu_3 = 3290 \text{ cm}^{-1}$ και $\nu_5 = 730 \text{ cm}^{-1}$. Η 2^η κορυφή είναι συνδυασμού των δύο μικρότερης συχνότητας δονήσεων, αφού είναι μικρότερη από το διπλάσιο της ν_5 . Συνεπώς $\nu_4 = 1340 - 730 = 610 \text{ cm}^{-1}$. Η 4^η κορυφή είναι συνδυασμού της ν_5 και μιας άλλης, και συγκεκριμένα της $\nu_2 = 2700 - 730 = 1970 \text{ cm}^{-1}$. Η 10^η κορυφή είναι συνδυασμού της ν_3 με την άλλη έκταση των υδρογόνων, $\nu_1 = 6660 - 3290 = 3370 \text{ cm}^{-1}$. Τώρα πλέον ξέρουμε όλες τις συχνότητες δονήσεως και απομένει να τις επαληθεύσουμε από τις υπόλοιπες κορυφές. Η 7^η, η 8^η και η 9^η είναι κορυφές συνδυασμών δύο δονήσεων. Η 9^η πρέπει να είναι συνδυασμού της ν_3 με $5260 - 3290 = 1970 \text{ cm}^{-1} = \nu_2$. Η 8^η πρέπει να συνδυάζει την ενεργή ν_3 με την $4100 - 3290 = 810 \text{ cm}^{-1}$, που δεν υπάρχει, αλλά $4100 - 3370 = 730 \text{ cm}^{-1} = \nu_5$. Παρομοίως $3900 - 3290 = 610 \text{ cm}^{-1}$. Απομένουν οι ασθενείς

μεταπτώσεις που εμπλέκουν 3 δονήσεις ή υπέρτονες και συνδυασμούς. Η 3^η κορυφή διαφέρει από την 2^η ακριβώς κατά $610 \text{ cm}^{-1} = \nu_4$, ενώ η 6^η διαφέρει από την 4^η πάλι κατά 610 cm^{-1} .

α/α	Θέση (cm^{-1})	Ένταση	Ανάλυση
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	$\nu_3 + \nu_2$
10	6660	m	$\nu_1 + \nu_3$

Δόνηση	cm^{-1}
1	3370
2	1970
3	3290
4	610
5	730

13. Δίνονται οι ακόλουθες φασματοσκοπικές σταθερές για το PN. Για την $X^1\Sigma^+$: $\omega_e = 1337.24 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 6.983 \text{ cm}^{-1}$, $B_e = 0.7862 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_e = 0.00557 \text{ cm}^{-1}$. Για την $A^1\Pi$: $T = 39805.7 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e = 1103.09 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 7.222 \text{ cm}^{-1}$, $B_e = 0.7307 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_e = 0.00663 \text{ cm}^{-1}$. Να βρείτε τις εκφράσεις για τους κλάδους P και R της $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$, $\nu'' = 2 \rightarrow \nu' = 2$ και να σχεδιάσετε το αντίστοιχο διάγραμμα Fortrat για J μέχρι 60.

Λύση:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_R &= T' + \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) \omega_e' - \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e' x_e' + B_e' (J+1)(J+2) - \alpha_e' \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) (J+1)(J+2) - \\ &- \left[T_e'' + \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) \omega_e'' - \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e'' x_e'' + B_e'' J(J+1) - \alpha_e'' \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) J(J+1) \right] = \\ &= T' + \left(2 + \frac{1}{2} \right) \omega_e' - \left(2 + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e' x_e' + B_e' (J+1)(J+2) - \alpha_e' \left(2 + \frac{1}{2} \right) (J+1)(J+2) - \\ &- \left[\left(2 + \frac{1}{2} \right) \omega_e'' - \left(2 + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e'' x_e'' + B_e'' J(J+1) - \alpha_e'' \left(2 + \frac{1}{2} \right) J(J+1) \right] = \\ &= T' + 2.5(\omega_e' - \omega_e'') - 6.125(\omega_e' x_e' - \omega_e'' x_e'') + (J+1)[(B_e' (J+2) - B_e'' J) - 2.5(\alpha_e' (J+2) - \alpha_e'' J)] = \\ &= T' + 2.5(\omega_e' - \omega_e'') - 6.125(\omega_e' x_e' - \omega_e'' x_e'') + (J+1)[(B_e' - B_e'')J + 2B_e' - 2.5((\alpha_e' - \alpha_e'')J + 2\alpha_e')] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_P &= T' + \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) \omega_e' - \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e' x_e' + B_e' (J-1)J - \alpha_e' \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) (J-1)J - \\ &- \left[T_e'' + \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) \omega_e'' - \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e'' x_e'' + B_e'' J(J+1) - \alpha_e'' \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) J(J+1) \right] = \\ &= T' + \left(2 + \frac{1}{2} \right) \omega_e' - \left(2 + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e' x_e' + B_e' (J-1)J - \alpha_e' \left(2 + \frac{1}{2} \right) (J-1)J - \\ &- \left[\left(2 + \frac{1}{2} \right) \omega_e'' - \left(2 + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e'' x_e'' + B_e'' J(J+1) - \alpha_e'' \left(2 + \frac{1}{2} \right) J(J+1) \right] = \\ &= T' + 2.5(\omega_e' - \omega_e'') - 6.125(\omega_e' x_e' - \omega_e'' x_e'') + J[(B_e' (J-1) - B_e'' (J+1)) - 2.5(\alpha_e' (J-1) - \alpha_e'' (J+1))] = \\ &= T' + 2.5(\omega_e' - \omega_e'') - 6.125(\omega_e' x_e' - \omega_e'' x_e'') + J[(B_e' - B_e'')J - B_e'' - B_e'] - 2.5((\alpha_e' - \alpha_e'')J - \alpha_e' - \alpha_e'') \end{aligned}$$

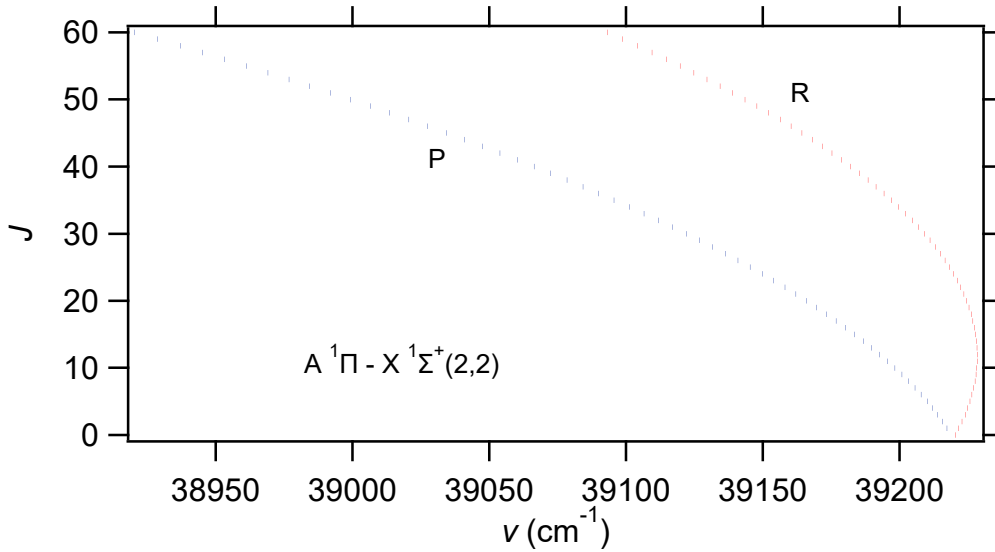
Οπότε:

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + (J+1)[(B_e' - B_e'')J + 2B_e' - 2.5((\alpha_e' - \alpha_e'')J + 2\alpha_e')]$$

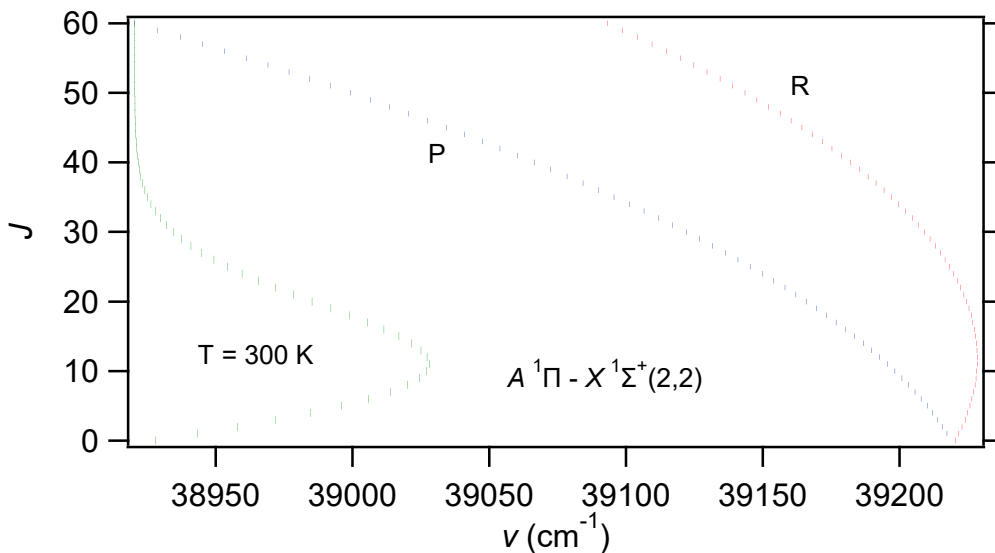
$$\tilde{\nu}_p = \tilde{\nu}_0 + J[(B_e' - B_e'')J - B_e'' - B_e'] - 2.5((\alpha_e' - \alpha_e'')J - \alpha_e' - \alpha_e'')$$

$$\text{όπου } \tilde{\nu}_0 = T' + 2.5(\omega_e' - \omega_e'') - 6.125(\omega_e' x_e' - \omega_e'' x_e'') = 39218.9 \text{ cm}^{-1}$$

Ακολουθεί το διάγραμμα Fortrat της ταινίας $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$, $(v', v'') = (2, 2)$



στο οποίο προσθέτουμε για λόγους αναφοράς μια θερμική κατανομή περιστροφικών καταστάσεων.



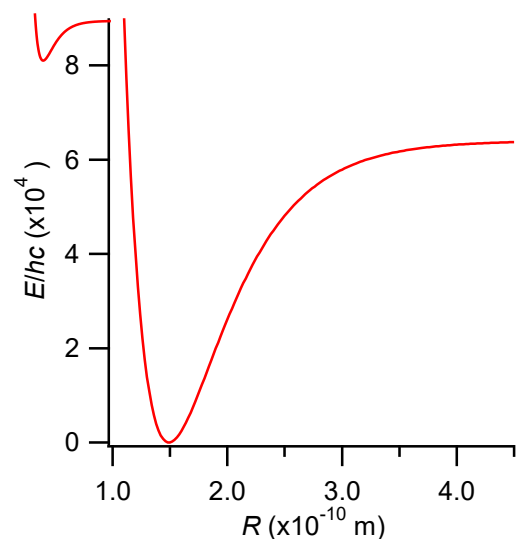
Υπολογίζουμε τις παραμέτρους της καμπύλης δυναμικής ενέργειας Morse και τις σχεδιάζουμε για να δούμε την ομοιότητα των 2 καταστάσεων.

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}, \quad \beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu \omega_e x_e}{h}} \quad \text{και} \quad R_e = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \mu B_e}}$$

Προκύπτουν οι τιμές:

Κατάσταση	D_e (cm ⁻¹)	β (Å ⁻¹)	R_e (Å)
$A^1\Pi$	42121.6	2.033	1.547
$X^1\Sigma^+$	64020.1	1.999	1.491

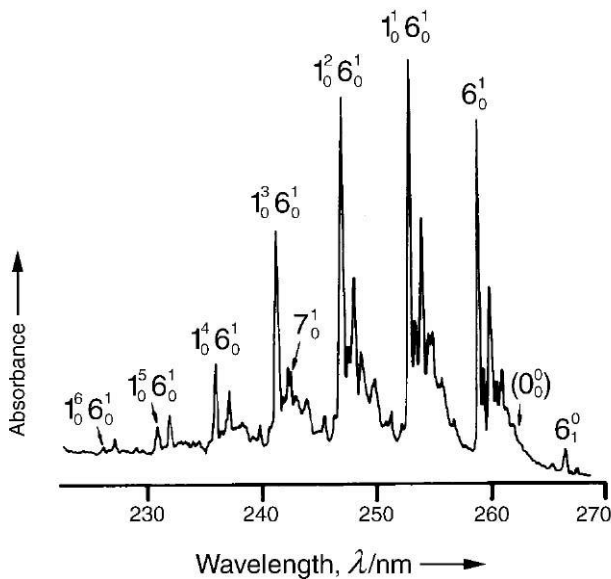
Οι δύο καταστάσεις έχουν μεγάλες ομοιότητες ως προς το σχήμα των καμπυλών δυναμικής ενέργειας, γεγονός που ευνοεί μεταπτώσεις μεταξύ δονητικών καταστάσεων με ίδιους κβαντικούς αριθμούς στις οποίες



αντιστοιχούν μεγάλες τιμές συντελεστών Franck-Condon.

14. Από το φάσμα του βενζολίου (Hollas 280 ή Bernath 383) να προσδιορίσετε όσες φασματοσκοπικές σταθερές μπορείτε.

Λύση:



Σε αυτό το φάσμα διακρίνουμε κορυφές που οφείλονται στην ηλεκτρονιακή μετάπτωση και στις επισημασμένες αλλαγές των κβαντικών αριθμών συγκεκριμένων δονήσεων. Όλες σχεδόν είναι μια δονητική πρόοδος για διαδοχικές διεγερμένες δονητικές καταστάσεις του 1^{ου} τρόπου δονήσεως που διεγείρεται ταυτόχρονα με τον 6^ο τρόπο δονήσεως κατά μια μονάδα εκείνου του κβαντικού αριθμού δονήσεως. Άρα είναι δυνατό να προσδιορίσουμε την φασματοσκοπική σταθερά δονήσεως ω_1' του 1^{ου} τρόπου δονήσεως και ενδεχομένως την αντίστοιχη της σταθεράς αναρμονικότητας x_1' , εφόσον εμφανίζονται 7 κορυφές αυτής της προόδου. Επιπλέον, εφόσον επισημαίνεται η θέση της ηλεκτρονιακής μεταπτώσεως χωρίς καμμία δονητική διέγερση (0_0^0) και σημειώνονται οι μεταπτώσεις 6_0^1 και 7_0^1 ,

μπορούμε να προσδιορίσουμε τις σταθερές δονήσεως ω_6' και ω_7' για τον 6^ο και τον 7^ο τρόπο δονήσεως. Σε αυτή την συζήτηση αναφερόμαστε στις σταθερές δονήσεως της διεγερμένης ηλεκτρονιακής καταστάσεως, όχι αυτές της θεμελιώδους. Το ω_6'' (της θεμελιώδους ηλεκτρονιακής καταστάσεως) μπορεί να προσδιορισθεί χάρη στην παρουσία της κορυφής 6_1^0 .

Κατασκευάζουμε πίνακα με τα μήκη κύματος των θέσεων των κορυφών, μετατρέπουμε σε κυματάρηθους και ετοιμάζουμε διάγραμμα για τις θέσεις της προόδου. Για την μέγιστη δυνατή ακρίβεια της αναγνώσεως των θέσεων των κορυφών χρησιμοποιούμε ένα πρόγραμμα επεξεργασίας εικόνας (π.χ. Paint) για να καθορίσουμε την κλίμακα ώστε να μετατρέψουμε τις γεωμετρικές αποστάσεις σε nm.

Οι θέσεις των υποδιαίρεσεων 230 και 270 nm είναι 169 και 645 κουκίδες κατά μήκος του οριζόντιου άξονα.

Αν μια κορυφή εμφανίζεται σε x κουκίδες, τότε το μήκος κύματος της κορυφής είναι:

$$\frac{270 - 230 \text{ nm}}{645 - 169 \text{ κκ}} = \frac{\lambda - 230 \text{ nm}}{(x - 169) \text{ κκ}} \Rightarrow \lambda = 230 \text{ nm} + \frac{270 - 230 \text{ nm}}{645 - 169 \text{ κκ}} (x - 169) \text{ κκ}$$

Σύμφωνα με την αντιστοίχιση των κορυφών οι θέσεις τους υπολογίζονται ως εξής:

α/α	Κορυφή	Κουκίδες	λ (nm)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	$\Delta E_{\text{δov}}$ (cm^{-1})
ν_0	0_0^0	554	262.3529412	38116.59193	0
ν_1	6_1^0	603	266.4705882	37527.59382	-588.9981093
ν_2	6_0^1	510	258.6554622	38661.46849	544.8765578
ν_3	$1_0^1 6_0^1$	439	252.6890756	39574.32657	1457.734643
ν_4	$1_0^2 6_0^1$	369	246.8067227	40517.5349	2400.942971
ν_5	$1_0^3 6_0^1$	301	241.092437	41477.86685	3361.274924
ν_6	$1_0^4 6_0^1$	239	235.8823529	42394.01496	4277.423034
ν_7	$1_0^5 6_0^1$	179	230.8403361	43319.98544	5203.39351
ν_8	$1_0^6 6_0^1$	122	226.0504202	44237.91822	6121.326287
ν_9	7_0^1	318	242.5210084	41233.54123	3116.949305

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{hc} (E'(\tilde{\nu}') - E''(\tilde{\nu}'')) = T' + \sum_{i=1}^{30} \omega_i' \left(\nu_i' + \frac{1}{2} \right) - \sum_{i=1}^{30} \omega_i'' \left(\nu_i'' + \frac{1}{2} \right)$$

$$\tilde{\nu}_0 = T' + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{30} \omega_i' - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{30} \omega_i'' = 38116.59 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_1 = T' + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{30} \omega_i' - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{30} \omega_i'' - \omega_6'' \Rightarrow \omega_6'' = 590.00 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_2 = T' + \omega_6' + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{30} \omega_i' - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{30} \omega_i'' \Rightarrow \omega_6' = 544.88 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_9 = T' + \omega_7' + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{30} \omega_i' - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{30} \omega_i'' \Rightarrow \omega_7' = 3116.95 \text{ cm}^{-1}$$

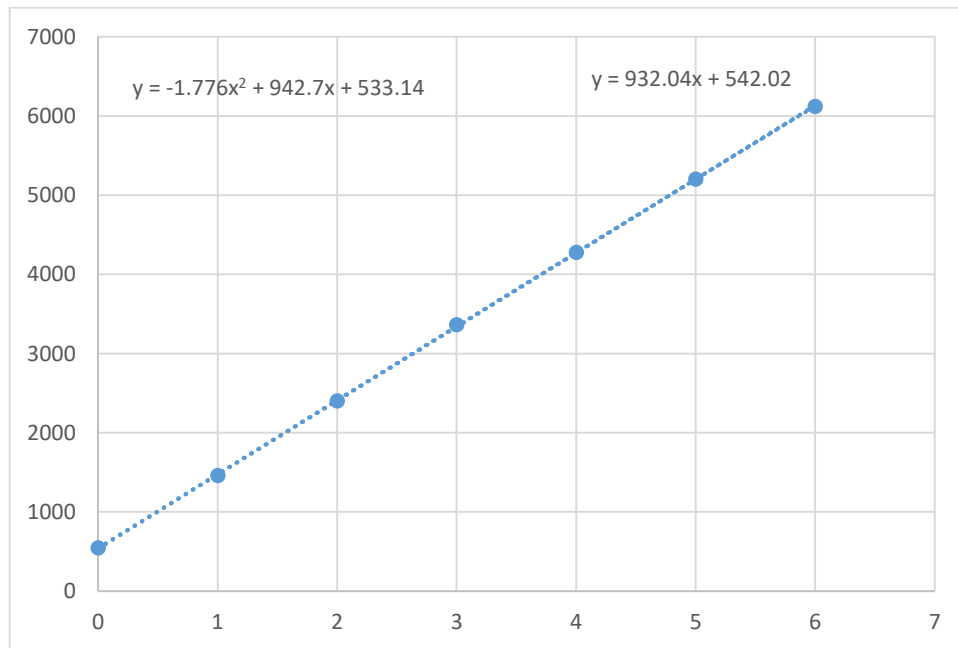
$$\tilde{\nu}_i = T' + \omega_6' + \omega_1'(i-2) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{30} \omega_i' - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{30} \omega_i'', i = 2, 3, \dots, 8$$

Κατασκευάζουμε διάγραμμα των θέσεων των κορυφών της προόδου. Από τις θέσεις των κορυφών ν_2 ως ν_9 με την μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων με προσαρμογή είτε σε ευθεία, είτε σε δευτεροβάθμια εξίσωση υπολογίζονται οι φασματοσκοπικές σταθερές δονήσεως της ηλεκτρονικά διεγερμένης καταστάσεως.

Προκύπτουν οι εξισώσεις: $\nu = (932.04 \pm 2.75) \nu_1 + (542.02 \pm 9.91)$

ή $\nu = (-1.776 \pm 1.54) \nu_1^2 + (942.7 \pm 9.59) \nu_1 + (533.14 \pm 12.3)$

Από τις τιμές των αβεβαιοτήτων συμπεραίνουμε ότι δεν υπάρχουν επαρκείς πληροφορίες για τον προσδιορισμό της σταθεράς αναρμονικότητας του 1^{ου} τρόπου δονήσεως. Οπότε καταλήγουμε στις τιμές $\omega_1' = (932 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$ και $\omega_6' = (542 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$. Η τελευταία είναι σε συμφωνία με το αποτέλεσμα της ν_2 .



Οι σταθερές δονήσεως των υπόλοιπων τρόπων δονήσεως δεν μπορούν να προσδιορισθούν διότι δεν παρατηρούνται κορυφές που να αποδίδονται σε μεταβολές των κβαντικών αριθμών αυτών των δονήσεων. Κατά συνέπεια δεν μπορεί να προσδιορισθεί ούτε η ηλεκτρονική διεγερση T_e' .

Τα τελικά αποτελέσματα είναι:

$$\omega_1' = (932 \pm 3) \text{ cm}^{-1}, \omega_6' = (542 \pm 10) \text{ cm}^{-1}, \omega_6'' = 590 \text{ cm}^{-1}, \omega_7' = 3117 \text{ cm}^{-1}$$