

## Μοριακή Φασματοσκοπία (Φθινόπωρο 2022)

### Λύσεις Ασκήσεων

1. Ένα γνωστό laser του Nd:YAG εκπέμπει σε  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ . Να υπολογίσετε την συχνότητα, τον κυματαριθμό (αντίστροφο μήκος κύματος) και την ενέργεια ενός φωτονίου (σε joules και eV) αυτής της ακτινοβολίας και να προσδιορίσετε σε ποια φασματική περιοχή αντιστοιχεί αυτή.

Λύση:

$\lambda = 1064 \times 10^{-9} \text{ m}$ ,  $\nu = c/\lambda = 2.818 \times 10^{14} \text{ Hz}$ , δηλ. βρισκόμαστε στο εγγύς υπέρυθρο.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{1064 \times 10^{-9} \text{ m}} = 9.398 \times 10^5 \text{ m}^{-1} = 9398 \text{ cm}^{-1},$$

$$E = h\nu = 6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2.818 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = 1.867 \times 10^{-19} \text{ J},$$

$$E = 1.867 \times 10^{-19} \text{ J} \times \frac{1 \text{ eV}}{1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}} = 1.165 \text{ eV}$$

2. Χρησιμοποιώντας την σταθερά Wien (που δίνεται στην βιβλιογραφία) να υπολογίσετε το μήκος κύματος όπου παρατηρείται η εντονότερη εκπομπή ακτινοβολίας ενός μέλανος σώματος που έχει θερμοκρασία ίση με του ανθρώπινου σώματος και να αναφέρετε σε ποια φασματική περιοχή ανήκει.

Λύση:

$$b = 0.002897771955 \text{ m K} = \lambda_{\max} T \Rightarrow \lambda_{\max} = b / T = 0.002897771955 \text{ m K} / 309.85 \text{ K} = 9.35 \mu\text{m}$$

Άρα το μέγιστο της ακτινοβολίας παρατηρείται στο εγγύς υπέρυθρο.

3. Ο χρόνος ζωής της μεταπτώσεως  $\text{Ba } ^1\text{P}_{1/2} - ^1\text{S}$  στα  $553.6 \text{ nm}$  είναι  $8.37 \pm 0.08 \text{ ns}$  [[S. Niggli, M. C. E. Huber, Phys. Rev. A 39 3924 \(1989\)](#)]. Να υπολογίσετε τους συντελεστές Einstein  $A_{21}$ ,  $B_{21}$  και  $B_{12}$  για αυτή την μετάπτωση.

Λύση:

Ο χρόνος ζωής της μεταπτώσεως είναι το αντίστροφο του ρυθμού αυθόρμητης αποδιεγέρσεως. [Για την ακρίβεια είναι το αντίστροφο του αθροίσματος των ρυθμών όλων των πορειών αποδιεγέρσεως.] Συνεπώς  $A_{21} = \tau^{-1} = (8.37 \text{ ns})^{-1} = 1.195 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ .

Η σχέση μεταξύ των συντελεστών Einstein αυθόρμητης και εξαναγκασμένης αποδιεγέρσεως

$$\text{είναι } A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21}$$

$$\text{Η μετάπτωση παρατηρείται σε συχνότητα } \nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow A_{21} = \frac{8\pi h}{\lambda^3} B_{21} \Rightarrow B_{21} = \frac{\lambda^3}{8\pi h} A_{21} \Rightarrow$$

$$B_{21} = \frac{(553.6 \text{ nm})^3}{8\pi \times 6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}} \times 1.195 \times 10^8 \text{ s}^{-1} = 1.217 \times 10^{21} \text{ s}^{-1}$$

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \Rightarrow B_{12} = \frac{g_2}{g_1} B_{21} \Rightarrow B_{12} = \frac{3}{1} \cdot 1.217 \times 10^{21} \text{ s}^{-1} = 3.65 \times 10^{21} \text{ s}^{-1}$$

4. Άτομα Ba στην αέρια φάση θερμοκρασίας  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  διεγείρονται στην μετάπτωση  $^1\text{P}_{1/2} - ^1\text{S}$ . Ποιο είναι το αναμενόμενο εύρος της κορυφής;

Λύση:

Λόγω της θερμικής κινήσεως η μετάπτωση θα εμφανίσει διεύρυνση λόγω του φαινομένου Doppler. Η κορυφή θα έχει μορφή Gauss και το σχετικό εύρος της (πλήρες εύρος στα μισά του

$$\text{ύψους FWHM) θα είναι } \frac{\Delta \nu}{\nu_0} = \frac{\Delta \tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_0} = 2 \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{mc^2}}.$$

Χρησιμοποιούμε τον κυματαριθμό της μεταπτώσεως  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  οπότε  $\Delta\tilde{\nu} = \frac{2}{\lambda} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{mc^2}} \Rightarrow$

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{2}{553.6 \times 10^{-9} \text{ m}} \sqrt{\frac{2 \times 1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 1073 \text{ K} \times \ln 2}{\frac{137.905 \times 10^{-3} \text{ kg}}{6.02214 \times 10^{23}} \times (299791459 \text{ m s}^{-1})^2}} = 3.61 \text{ m}^{-1} = 0.0361 \text{ cm}^{-1}$$

5. Να υπολογίσετε τον κυματαριθμό και το μήκος κύματος της 2ης γραμμής Pfund του τρίτου και να δώσετε την λεπτή της υφή.

Λύση:

Η σειρά Pfund αφορά μεταπτώσεις μεταξύ της  $n'' = 4$  και  $n' > 4$ . Η 2<sup>η</sup> γραμμή έχει  $n' = 6$ .

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} R_\infty \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} \Rightarrow \Delta E = E_6 - E_4 = -\left(\frac{1}{36} - \frac{1}{16}\right) R_\infty \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} = \frac{5}{144} R_\infty \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1}$$

$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{5}{144} \times 109737.356816 \text{ cm}^{-1} \times \left(1 + \frac{9.10938 \times 10^{-31} \text{ kg}}{\frac{3.016049 \times 10^{-3} \text{ kg}}{6.02214 \times 10^{23}} - 9.10938 \times 10^{-31} \text{ kg}}\right)^{-1} = 3809.63 \text{ cm}^{-1}$$

Η λεπτή υφή συνίσταται από τις μεταπτώσεις παραπλήσιας, αλλά διαφορετικής ενέργειας, οι οποίες οφείλουν την ύπαρξή τους σε διασχίσεις των βασικών ενεργειακών καταστάσεων (που εξαρτώνται μόνο από το  $n$ ) με άρση εκφυλισμού λόγω συζεύξεως τροχιακής στροφορμής και αυτοστροφής του ηλεκτρονίου (spin) λαμβάνοντας υπόψιν και τους κανόνες επιλογής για όλους τους εμπλεκόμενους κβαντικούς αριθμούς.

Για κάθε  $n$  έχουμε τιμές του  $l$  τέτοιες ώστε  $0 \leq l < n$  και κάθε ενεργειακή στάθμη που χαρακτηρίζεται από το  $n$  διασχίζεται σε 2 στάθμες λόγω  $j = l \pm s$ , εφόσον  $l > 0$ , ενώ σε όλες τις περιπτώσεις  $s = \frac{1}{2}$ . Άρα, για  $n'' = 4$ ,  $l'' = 0, 1, 2, 3$  και έχουμε τις εξής καταστάσεις  $|n'' l'' j''\rangle$ :

$|4 0 \frac{1}{2}\rangle, |4 1 \frac{1}{2}\rangle, |4 1 \frac{3}{2}\rangle, |4 2 \frac{3}{2}\rangle, |4 2 \frac{5}{2}\rangle, |4 3 \frac{5}{2}\rangle$  και  $|4 3 \frac{7}{2}\rangle$

ενώ για  $n' = 6$ ,  $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  και έχουμε τις καταστάσεις  $|n' l' j'\rangle$

$|6 0 \frac{1}{2}\rangle, |6 1 \frac{1}{2}\rangle, |6 1 \frac{3}{2}\rangle, |6 2 \frac{3}{2}\rangle, |6 2 \frac{5}{2}\rangle, |6 3 \frac{5}{2}\rangle, |6 3 \frac{7}{2}\rangle, |6 4 \frac{7}{2}\rangle, |6 4 \frac{9}{2}\rangle, |6 5 \frac{9}{2}\rangle$  και  $|6 5 \frac{11}{2}\rangle$ .

Οι κανόνες επιλογής είναι  $\Delta l = \pm 1$  και  $\Delta j = 0, \pm 1$ . Συνεπώς οι επιτρεπτές μεταπτώσεις διεγέρσεως είναι:

$|4 0 \frac{1}{2}\rangle \rightarrow |6 1 \frac{1}{2}\rangle$  και  $|4 0 \frac{1}{2}\rangle \rightarrow |6 1 \frac{3}{2}\rangle$

$|4 1 \frac{1}{2}\rangle \rightarrow |6 0 \frac{1}{2}\rangle$  και  $|4 1 \frac{1}{2}\rangle \rightarrow |6 2 \frac{3}{2}\rangle$

$|4 1 \frac{3}{2}\rangle \rightarrow |6 0 \frac{1}{2}\rangle, |4 1 \frac{3}{2}\rangle \rightarrow |6 2 \frac{3}{2}\rangle, |4 1 \frac{3}{2}\rangle \rightarrow |6 2 \frac{5}{2}\rangle$

$|4 2 \frac{3}{2}\rangle \rightarrow |6 1 \frac{1}{2}\rangle, |4 2 \frac{3}{2}\rangle \rightarrow |6 1 \frac{3}{2}\rangle, |4 2 \frac{3}{2}\rangle \rightarrow |6 3 \frac{5}{2}\rangle$

$|4 2 \frac{5}{2}\rangle \rightarrow |6 1 \frac{3}{2}\rangle, |4 2 \frac{5}{2}\rangle \rightarrow |6 3 \frac{5}{2}\rangle, |4 2 \frac{5}{2}\rangle \rightarrow |6 3 \frac{7}{2}\rangle$

$|4 3 \frac{5}{2}\rangle \rightarrow |6 2 \frac{3}{2}\rangle, |4 3 \frac{5}{2}\rangle \rightarrow |6 2 \frac{5}{2}\rangle, |4 3 \frac{5}{2}\rangle \rightarrow |6 4 \frac{7}{2}\rangle$

$|4 3 \frac{7}{2}\rangle \rightarrow |6 2 \frac{5}{2}\rangle, |4 3 \frac{7}{2}\rangle \rightarrow |6 4 \frac{7}{2}\rangle, |4 3 \frac{7}{2}\rangle \rightarrow |6 4 \frac{9}{2}\rangle$

6. Από το άρθρο [Observation of the 1S-2S transition in trapped antihydrogen](#), M. Ahmadi et al., *Nature* **541** 506-512 (2017) να βρείτε τον χρόνο ζωής της απαγορευμένης μεταπτώσεως του ατόμου του υδρογόνου 1S - 2S.

Απάντηση:

1/8 s

7. Χρησιμοποιώντας γεωμετρικά δεδομένα από το CRC Handbook of Chemistry and Physics (9- 15-41) να υπολογίσετε τις ροπές αδράνειας των μορίων α) HCl, β) FCN (γραμμικό), γ) SF<sub>6</sub> (οκταεδρικό) και τις φασματοσκοπικές σταθερές περιστροφής σε cm<sup>-1</sup> για τα δύο πρώτα. Να χρησιμοποιήσετε τις μάζες των πιο άφθονων ισοτόπων.

Λύση:

α) HCl,  $r = 1.2746 \text{ \AA}$ ,  $m(^1\text{H}) = 1.007825032 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $m(^{35}\text{Cl}) = 34.96885271 \text{ g mol}^{-1}$

Η φασματοσκοπική σταθερά περιστροφής ενός διατομικού μορίου δίνεται από την σχέση:

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

$$\mu = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = \frac{1.007825032 \times 34.96885271 \text{ g}}{1.007825032 + 34.96885271 \text{ mol}} = \frac{0.979597 \times 10^{-3} \text{ kg}}{6.02214 \times 10^{23}} = 1.62666 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$B_e = \frac{6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \times 2.99792458 \text{ m s}^{-1} \times 1.62666 \times 10^{-27} \text{ kg} \times (1.2746 \times 10^{-10})^2 \text{ m}^2} = 10.5926 \text{ cm}^{-1}$$

β) FCN,  $r_{FC} = 1.262 \text{ \AA}$ ,  $r_{CN} = 1.159 \text{ \AA}$ ,  $m(^{19}\text{F}) = 18.9984032 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $m(^{12}\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $m(^{14}\text{N}) = 14.00307401 \text{ g mol}^{-1}$ .

Η φασματοσκοπική σταθερά περιστροφής ενός γραμμικού μορίου δίνεται από την σχέση:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

$$I = \sum_{i=1}^3 m_i r_i^2 = m_F r_F^2 + m_C r_C^2 + m_N r_N^2 \text{ όπου οι αποστάσεις μετρούνται από το κέντρο μάζας, το}$$

οποίο πρέπει να εντοπίσουμε.

Αν θεωρήσουμε ότι το κέντρο μάζας βρίσκεται μεταξύ των ατόμων φθορίου και άνθρακα, μπορούμε να εκφράσουμε τις αποστάσεις αυτές ως εξής:

$r_F + r_C = r_{FC} \Rightarrow r_F = r_{FC} - r_C$  και  $r_C + r_N = r_{CN} \Rightarrow r_N = r_{CN} + r_C$ , οπότε η συνθήκη του κέντρου μάζας γράφεται:

$$m_F(r_{FC} - r_C) = m_C r_C + m_N(r_{CN} + r_C) \Rightarrow r_C = \frac{m_F r_{FC} - m_N r_{CN}}{m_F + m_C + m_N} \Rightarrow$$

$$r_C = \frac{18.9984032 \times 1.262 - 14.00307401 \times 1.159}{18.9984032 + 12 + 14.00307401} \text{ \AA} = 0.1746 \text{ \AA}$$

και, κατ' επέκταση, η ροπή αδράνειας:

$$I = m_F(r_{FC} - r_C)^2 + m_C r_C^2 + m_N(r_{CN} + r_C)^2 \Rightarrow$$

$$I = 18.9984 \times (1.262 - 0.1721)^2 + 12 \times 0.1721^2 + 14.00307401 \times (1.159 + 0.1721)^2 =$$

$$= \frac{47.8118 \times 10^{-3} \text{ kg}}{6.02214 \times 10^{23}} (10^{-10} \text{ m})^2 = 7.93933 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

$$B_e = \frac{6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \times 2.99792458 \text{ m s}^{-1} \times 7.93933 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2} = 0.35258 \text{ cm}^{-1}$$

γ) SF<sub>6</sub>,  $r = 1.561 \text{ \AA}$ ,  $m(^{19}\text{F}) = 18.9984032 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $m(^{32}\text{S}) = 31.9720707 \text{ g mol}^{-1}$ .

Μπορούμε να φανταστούμε το άτομο του θείου να βρίσκεται στην αρχή των αξόνων και κάθε άτομο φθορίου να βρίσκεται πάνω σε κάθε ημιάξονα σε απόσταση  $r$  από την αρχή των αξόνων. Καλό θα είναι να αποδείξουμε ότι οι άξονες αυτοί είναι όντως κύριοι άξονες περιστροφής. Αυτό σημαίνει ότι τα γινόμενα αδρανείας ως προς αυτούς τους άξονες είναι μηδέν, δηλ.

$$I_{xy} = -\sum_{i=1}^7 m_i x_i y_i = 0, I_{xz} = -\sum_{i=1}^7 m_i x_i z_i = 0 \text{ και } I_{yz} = -\sum_{i=1}^7 m_i y_i z_i = 0. \text{ Αν αποδειχθεί για ένα από}$$

αυτά, θα ισχύει και για τα άλλα δύο για λόγους συμμετρίας. Ας αριθμήσουμε τα άτομα φθορίου ως 1 και 2 πάνω στο άξονα  $x$ , 3 και 4 στον άξονα  $y$  και 5 και 6 στον άξονα  $z$ . Οπότε το πρώτο άτομο φθορίου έχει συντεταγμένες  $(r, 0, 0)$ , το δεύτερο  $(-r, 0, 0)$ , το τρίτο  $(0, r, 0)$ , το τέταρτο  $(0, -r, 0)$ , το πέμπτο  $(0, 0, r)$  και το έκτο  $(0, 0, -r)$ . Τότε

$$-I_{xy} = \sum_{i=1}^7 m_i x_i y_i = m_S x_S y_S + m_F \sum_{i=1}^6 x_i y_i = 0 + m_F (r \cdot 0 - r \cdot 0 + 0 \cdot r - 0 \cdot r + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0) = 0$$

Αν επιλέγαμε σύστημα αναφοράς στραμμένο κατά  $45^\circ$  στο επίπεδο  $xy$ , οι συντεταγμένες των ατόμων φθορίου θα ήταν  $(a, a, 0)$ ,  $(-a, -a, 0)$ ,  $(-a, a, 0)$ ,  $(a, -a, 0)$ ,  $(0, 0, r)$ ,  $(0, 0, -r)$ , όπου  $a = r\sqrt{2}$ . Τότε

$$-I_{xy} = \sum_{i=1}^7 m_i x_i y_i = m_S x_S y_S + m_F \sum_{i=1}^6 x_i y_i = 0 + m_F (aa - a(-a) + a(-a) - aa + 00 + 00) = 0$$

Λόγω της σφαιρικής συμμετρίας του μορίου, οποιαδήποτε επιλογή συστήματος αξόνων με αρχή το άτομο του θείου έχει ως άξονες τους κύριους άξονες περιστροφής του μορίου.

Για τον ίδιο λόγο αποδεικνύεται ότι  $I_x = I_y = I_z$ . Η τιμή τους είναι:

$$I_x = \sum_{i=1}^7 m_i r_{xi}^2 = 4m_F r^2 = 4 \times \frac{18.9984032 \times 10^{-3} \text{ kg}}{6.02214 \times 10^{23}} \times (1.561 \times 10^{-10} \text{ m})^2 = 3.07491 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2$$

$$A = B = C = \frac{h}{8\pi^2 c I} = \frac{6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \times 2.99792458 \text{ m s}^{-1} \times 3.07491 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2} = 0.09104 \text{ cm}^{-1}$$

8. Να υπολογίσετε τις θέσεις και τις προσεγγιστικές εντάσεις κορυφών του φάσματος περιστροφής αερίου  $^{12}\text{C}^{1}\text{H}^{35}\text{Cl}_3$  θερμοκρασίας 20 °C.

Λύση:

Βρίσκουμε τις τιμές  $A = B = 0.11015 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 0.05932 \text{ cm}^{-1}$  από την ιστοσελίδα του [NIST](#).

Το μόριο είναι πεπλατυσμένος συμμετρικός στρόβος. Η ενέργεια περιστροφής δίνεται από την

$$\text{σχέση } \frac{E(J, K)}{hc} = BJ(J+1) + (C-A)K^2.$$

Οι επιτρεπτές μεταπτώσεις έχουν  $\Delta J = 1$  και  $\Delta K = 0$ . Οι αναμενόμενες θέσεις των κορυφών δίνονται από την σχέση

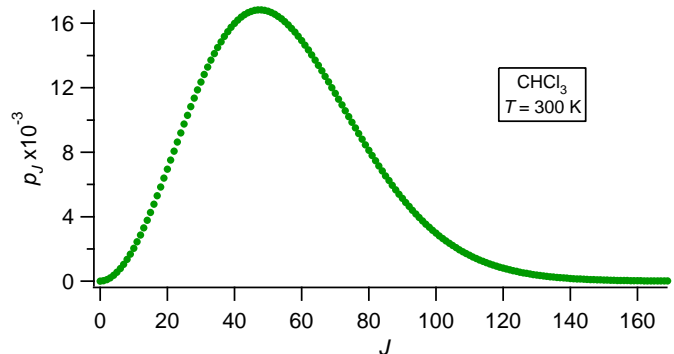
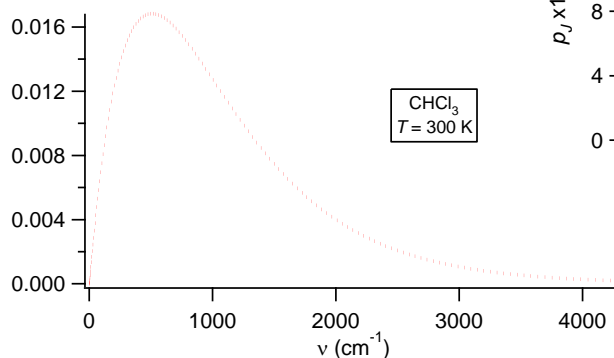
$$\tilde{\nu}(J) = \frac{E(J+1, K) - E(J, K)}{hc} = B(J+1)(J+2) + (C-A)K^2 - [BJ(J+1) + (C-A)K^2] = 2B(J+1)$$

Οι εντάσεις των κορυφών εξαρτώνται κυρίως από τον πληθυσμό κάθε αρχικής καταστάσεως. Η κατανομή των πληθυσμών δίνεται από την κατανομή Boltzmann. Αν δεν ληφθεί υπόψη η παραμόρφωση των μορίων σε μεγάλες τιμές  $J$ , όλες οι μεταπτώσεις από καταστάσεις ίδιου  $J$ , αλλά διαφορετικού  $K$ , θα παρατηρούνται στις ίδιες θέσεις (όπως φαίνεται στην προηγούμενη σχέση). Οπότε η κατανομή πληθυσμών συναρτήσει  $J$  που εξαρτάται από την συνολική ενέργεια θα δίνεται από την ακόλουθη σχέση.

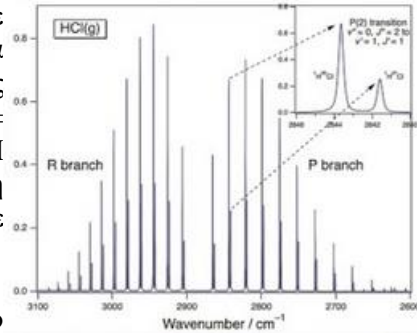
$$N(J) \propto \sum_{K=-J}^J g(J, K) e^{-\frac{E(J, K)}{kT}} = \sum_{K=-J}^J (2J+1) e^{-\frac{hc[BJ(J+1)+(C-B)K^2]}{kT}} = (2J+1) e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}} \sum_{K=-J}^J e^{-\frac{hc(C-B)K^2}{kT}}$$

Η κατανομή αυτή φαίνεται στο επόμενο διάγραμμα.

Κατά συνέπεια οι κορυφές των μεταπτώσεων θα εμφανίζονται κάπως έτσι:



9. Να προσομοιώσετε ένα φάσμα δονήσεως με περιστροφική υφή σύμφωνα με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά. Δίνονται οι φασματοσκοπικές σταθερές του  ${}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$   $\omega_e = 2990.946 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e x_e = 52.8186 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_e = 10.593 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha_e = 0.30718 \text{ cm}^{-1}$ . Η προσομοίωση να καλύπτει την δονητική μετάπτωση συντονισμού ( $v = 0 \rightarrow 1$ , τους κλάδους P και R, σε θερμοκρασία 300 K.



Λύση:

Η ενέργεια των μορίων σε κάθε κατάσταση δίνεται από την σχέση:

$$\frac{E(v, J)}{hc} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_e J(J+1) - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) J(J+1)$$

Οι θέσεις των κορυφών των δύο κλάδων θα βρίσκονται στις τιμές:

$$\tilde{\nu}_R(J) = \frac{E(1, J+1) - E(0, J)}{hc} \Rightarrow$$

$$\tilde{\nu}_R(J) = \frac{3}{2} \omega_e - \frac{9}{4} \omega_e x_e + B_e (J+1)(J+2) - \frac{3}{2} \alpha_e (J+1)(J+2) - \left[ \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e + B_e J(J+1) - \frac{1}{2} \alpha_e J(J+1) \right] \Rightarrow$$

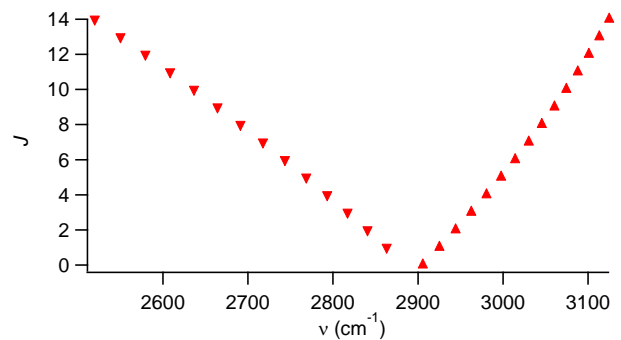
$$\tilde{\nu}_R(J) = \omega_e - 2\omega_e x_e + 2B_e (J+1) - \alpha_e (J+1)(J+3)$$

$$\tilde{\nu}_P(J) = \frac{E(1, J-1) - E(0, J)}{hc} \Rightarrow$$

$$\tilde{\nu}_P(J) = \frac{3}{2} \omega_e - \frac{9}{4} \omega_e x_e + B_e (J-1)J - \frac{3}{2} \alpha_e (J-1)J - \left[ \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e + B_e J(J+1) - \frac{1}{2} \alpha_e J(J+1) \right] \Rightarrow$$

$$\tilde{\nu}_P(J) = \omega_e - 2\omega_e x_e - 2B_e J - \alpha_e J(J-2)$$

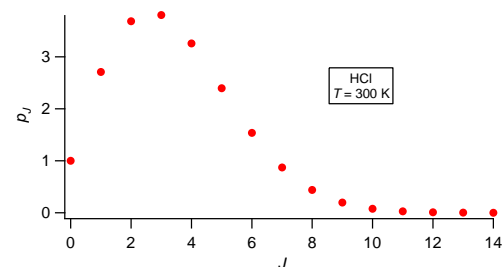
Έτσι προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα Fortrat.



Η θερμοκρασία μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε την κατανομή πληθυσμών των περιστροφικών καταστάσεων, αλλά και να ξέρουμε το εύρος των κορυφών λόγω φαινομένου Doppler.

Η κατανομή πληθυσμών δίνεται από την κατανομή Boltzmann.

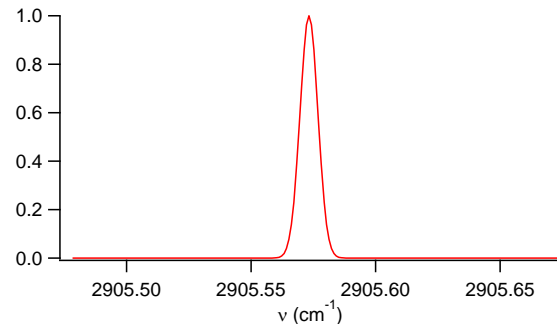
$N(J) \propto g(J) e^{-\frac{E(v, J)}{kT}} = (2J+1) e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}}$  και έχει την μορφή:



$\tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}_R(0) = 2905.57 \text{ cm}^{-1}$  έχουμε το εύρος ίσο με  $0.00356 \text{ cm}^{-1}$  και την κατανομή της κορυφής αυτής:

Κάθε κορυφή θα έχει την μορφή Gauss με εύρος

$$\Delta \tilde{\nu}_D = \tilde{\nu}_0 \sqrt{\frac{2kT}{mc^2}} \cdot \Theta \text{έτοντας για παράδειγμα}$$



10. Συντονισμός Fermi είναι το φαινόμενο μετακινήσεως φασματικών γραμμών λόγω ομοιότητας στις ενεργειακές στάθμες. Να εξετάσετε την περίπτωση των δονητικών καταστάσεων του CO<sub>2</sub> ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3$ ) = (1,0,0) και ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3$ ) = (0,2 ( $l_2=0$ ),0). Δίνονται οι δονητικές σταθερές και οι σταθερές αναρμονικότητας  $\omega_1 = 1354.07 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_2 = 672.95 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_3 = 2396.30 \text{ cm}^{-1}$  και  $x_{11} = -3.10 \text{ cm}^{-1}$ ,  $x_{22} = 1.59 \text{ cm}^{-1}$ ,  $x_{33} = -12.50 \text{ cm}^{-1}$ ,  $x_{12} = -5.37 \text{ cm}^{-1}$ ,  $x_{13} = -19.27 \text{ cm}^{-1}$ ,  $x_{23} = -12.51 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{22} = -0.62 \text{ cm}^{-1}$ .

Λύση:

Η δονητική ενέργεια ενός πολυατομικού μορίου δίνεται από τη σχέση:

$$\sum_{i=1}^3 G(\nu_i) = \sum_{i=1}^3 \omega_i \left( \nu_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_{i=1 \leq j}^3 x_{ij} \left( \nu_i + \frac{d_i}{2} \right) \left( \nu_j + \frac{d_j}{2} \right) + \sum_{i=1 \leq j}^3 g_{ij} l_i l_j, \text{ όπου } d_1 = d_3 = 1 \text{ και } d_2 = 2.$$

Υπολογίζουμε τις ενέργειες των δύο καταστάσεων.

$$E(1,0,0) = \frac{3}{2} \omega_1 + \omega_2 + \frac{1}{2} \omega_3 + \frac{9}{4} x_{11} + \frac{3}{2} x_{12} + \frac{3}{4} x_{13} + x_{22} + \frac{1}{2} x_{23} + \frac{1}{4} x_{33} + 0g_{22} \Rightarrow$$

$$E(1,0,0) = 3864.93 \text{ cm}^{-1}$$

$$E(0,2(l_2=0),0) = \frac{1}{2} \omega_1 + 3\omega_2 + \frac{1}{2} \omega_3 + \frac{1}{4} x_{11} + \frac{3}{2} x_{12} + \frac{1}{4} x_{13} + 9x_{22} + \frac{3}{2} x_{23} + \frac{1}{4} x_{33} + 0g_{22} \Rightarrow$$

$$E(0,2(l_2=0),0) = 3863.68 \text{ cm}^{-1}$$

11. Α σημειώσετε αν είναι ακόλουθες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις διατομικών μορίων είναι επιτρεπτές ή απαγορευμένες: i)  ${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Phi_{5/2}$ , ii)  ${}^2\Pi_{3/2} - {}^1\Sigma^+$ , iii)  ${}^1\Pi_u - {}^3\Pi_g$ , iv)  ${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma^-$ , v)  ${}^1\Sigma^-_g - {}^1\Sigma^-_g$ , vi)  ${}^1\Pi_{3/2} - {}^1\Pi_{3/2}$

Λύση:

i)  $\Delta\Lambda=2$ , ii)  $\Delta\Sigma=1/2$  αδύνατο, iii)  $\Delta\Sigma=1$ , iv) επιτρεπτή, v) g-g, vi)  $\Delta\Lambda=0$ .

12. Να σχεδιάσετε το διάγραμμα Fortrat για τους κλάδους P και R των μεταπτώσεων  $I_2 B {}^3\Pi_{0u^+} - X {}^1\Sigma^+_g (\nu', \nu'') = (21,0)$  και  $(22,0)$  για  $J < 200$ . Δίνονται οι φασματοσκοπικές σταθερές (σε  $\text{cm}^{-1}$ ):  $X {}^1\Sigma^+_g$ :  $T_e = 0$ ,  $\omega_e = 214.502$ ,  $\omega_e x_e = 0.61468$ ,  $B_e = 0.0373719$ ,  $\alpha_e = 0.00011376$ ,  $B {}^3\Pi_{0u^+}$ :  $T_e = 15769$ ,  $\omega_e = 125.697$ ,  $\omega_e x_e = 0.7642$ ,  $\omega_e y_e = -0.00177598$ ,  $B_e = 0.029039$ ,  $\alpha_e = 0.0001582$ .

Λύση:

Οι ενέργειες των καταστάσεων δίνονται από την έκφραση

$$\frac{E(\gamma, \nu, J)}{hc} = T_e + \omega_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^3 + B_e J(J+1) - \alpha_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) J(J+1),$$

ενώ οι μεταπτώσεις από την σχέση  $\tilde{\nu} = \frac{E(\gamma', \nu', J') - E(\gamma'', \nu'', J'')}{hc}$ . Ειδικότερα, οι 4 κλάδοι

που ζητούνται θα έχουν:

$$\tilde{\nu}_{21R} = \frac{E(\gamma', 21, J+1) - E(\gamma'', 0, J)}{hc}, \quad \tilde{\nu}_{21P} = \frac{E(\gamma', 21, J-1) - E(\gamma'', 0, J)}{hc},$$

$$\tilde{\nu}_{22R} = \frac{E(\gamma', 22, J+1) - E(\gamma'', 0, J)}{hc}, \quad \tilde{\nu}_{22P} = \frac{E(\gamma', 22, J-1) - E(\gamma'', 0, J)}{hc}$$

Αναλυτικότερα:

$$\tilde{\nu}_{0_{-21}} = T_e + 21.5\omega'_e - 21.5^2 \omega'_e x'_e + 21.5^3 \omega'_e y'_e - \frac{\omega''_e}{2} + \frac{\omega''_e x''_e}{4},$$

$$\tilde{\nu}_{0_{-22}} = T_e + 22.5\omega'_e - 22.5^2 \omega'_e x'_e + 22.5^3 \omega'_e y'_e - \frac{\omega''_e}{2} + \frac{\omega''_e x''_e}{4}$$

$$\tilde{\nu}_{21R} = \tilde{\nu}_{0_{-21}} + B'_e(J+1)(J+2) - 21.5\alpha'_e(J+1)(J+2) - B''_e J(J+1) + \frac{\alpha''_e}{2} J(J+1)$$

$$\tilde{\nu}_{21R} = \tilde{\nu}_{0_{-21}} + (J+1) \left[ J(B'_e - B''_e) + 2B'_e \right] - \frac{J+1}{2} \left[ (43\alpha'_e - \alpha''_e)J + 43\alpha'_e \right]$$

$$\tilde{\nu}_{21P} = \tilde{\nu}_{0,21} + B_e'(J-1)J - 21.5\alpha_e'(J-1)J - B_e''J(J+1) + \frac{\alpha_e''}{2}J(J+1)$$

$$\tilde{\nu}_{21P} = \tilde{\nu}_{0,21} + J[J(B_e' - B_e'') - B_e' - B_e''] - \frac{J}{2}[(43\alpha_e' - \alpha_e'')J - 43\alpha_e' - \alpha_e'']$$

$$\tilde{\nu}_{22R} = \tilde{\nu}_{0,21} + B_e'(J+1)(J+2) - 22.5\alpha_e'(J+1)(J+2) - B_e''J(J+1) + \frac{\alpha_e''}{2}J(J+1)$$

$$\tilde{\nu}_{22R} = \tilde{\nu}_{0,22} + (J+1)[J(B_e' - B_e'') + 2B_e'] - \frac{J+1}{2}[(45\alpha_e' - \alpha_e'')J + 45\alpha_e']$$

$$\tilde{\nu}_{22P} = \tilde{\nu}_{0,22} + B_e'(J-1)J - 22.5\alpha_e'(J-1)J - B_e''J(J+1) + \frac{\alpha_e''}{2}J(J+1)$$

$$\tilde{\nu}_{22P} = \tilde{\nu}_{0,21} + J[J(B_e' - B_e'') - B_e' - B_e''] - \frac{J}{2}[(45\alpha_e' - \alpha_e'')J - 45\alpha_e' - \alpha_e'']$$

