

Ασκήσεις Μοριακή Φασματοσκοπίας Φθινόπωρο 2024

1. Η διπλή γραμμή D του νατρίου έχει μέση τιμή μήκους κύματος 589.29 nm. Να γράψετε την συχνότητα, τον κυματαριθμό, την ενέργεια (σε J και eV) του φωτονίου. Σε ποια φασματική περιοχή βρίσκεται αυτή η γραμμή;

Λύση:

$$c = \nu\lambda \Rightarrow \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{589.29 \text{ nm}} = \frac{2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{589.29 \times 10^{-9} \text{ m}} = 508.74 \text{ THz}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{589.29 \times 10^{-9} \text{ m}} = 1697000 \text{ m}^{-1} = 16970 \text{ cm}^{-1}$$

$$E = h\nu = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 508.74 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} = 3.3709 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E = Vq \Rightarrow V = \frac{E}{q} = \frac{3.3709 \times 10^{-19} \text{ J}}{1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}} = 2.1040 \text{ V} \Rightarrow E = 2.1040 \text{ eV}$$

Η διπλή γραμμή D του νατρίου έχει πορτοκαλί χρώμα και βρίσκεται στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

2. Σε τι κυματαριθμό εμφανίζει πιο έντονη εκπομπή ένα (μέλαν) σώμα θερμοκρασίας 37 °C; Σε ποια περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος αντιστοιχεί αυτή;

Λύση:

Όταν δίνεται η κατανομή μέλανος σώματος συναρτήσει συχνότητας έχει την μορφή

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

Για να γίνει η κατανομή συναρτήσει κυματαριθμού πρέπει να κάνουμε αλλαγή μεταβλητών. Στη

θέση της συχνότητας γράφουμε το ίσο της: $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \Rightarrow \nu = c\tilde{\nu} \Rightarrow d\nu = c d\tilde{\nu}$

Επομένως, η κατανομή γίνεται:

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

Η αναζήτηση του μεγίστου της κατανομής απαιτεί παράγωγο ίση με μηδέν.

$$\begin{aligned} d\rho(\tilde{\nu}; T) &= \frac{d}{d\tilde{\nu}} \left(8\pi h c \tilde{\nu}^3 \frac{1}{e^{\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}} - 1} \right) = 24\pi h c \tilde{\nu}^2 \frac{1}{e^{\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}} - 1} - 8\pi h c \tilde{\nu}^3 \frac{1}{\left(e^{\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}} - 1 \right)^2} e^{\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}} \frac{hc}{kT} = \\ &= 8\pi h c \tilde{\nu}^2 \frac{1}{e^{\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}} - 1} \left[3 - \frac{hc\tilde{\nu}}{kT} \frac{e^{\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}}}{e^{\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}} - 1} \right] = 0 \end{aligned}$$

Κάνουμε για ευκολία την αντικατάσταση $\frac{hc\tilde{\nu}}{kT} = x$ και η εξίσωση απλοποιείται στην

$$3 - x \frac{e^x}{e^x - 1} = 0 \Rightarrow 3(e^x - 1) = x e^x \Rightarrow 3(1 - e^{-x}) = x$$

Αυτή η εξίσωση λύνεται μόνο με επαναληπτική μέθοδο. Μία προφανής είναι η χρήση της εξισώσεως όπως φαίνεται για την παραγωγή νέων τιμών x από αρχικές δοκιμαστικές τιμές και διαδοχική αντικατάσταση, αν η πορεία οδηγεί σε σύγκλιση τιμών.

Με αρχική δοκιμαστική τιμή $x = 2$ παίρνουμε τις ακόλουθες νέες τιμές:

2.59399, 2.77584, 2.81311, 2.81995, 2.82117, 2.82139, 2.82143, 2.82144

Άλλη επαναληπτική διαδικασία επίλυσης της εξισώσεως είναι η μέθοδος Newton-Raphson. Οι διαδοχικές προσεγγιστικές τιμές του x προκύπτουν από την σχέση

$$x_{\nu\epsilon o} = x - \frac{f(x)}{f'(x)} = x - \frac{3(1 - e^{-x}) - x}{3e^{-x} - 1}$$

η οποία, αρχίζοντας πάλι από $x = 2$ δίνει τα εξής αποτελέσματα:

3, 2.82441, 2.82144, 2.82144

$$\text{Άρα, } \frac{hc\tilde{\nu}}{kT} = x \Rightarrow \tilde{\nu} = \frac{xkT}{hc} = \frac{2.82144 \times 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 310 \text{ K}}{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 299792458 \text{ m s}^{-1}} = 646.46 \text{ cm}^{-1}$$

Αυτός ο κυματαριθμός αντιστοιχεί στο υπέρυθρο.

3. Πόσα ηλεκτρόνια έχει το $^{108}\text{Ag}^{46+}$;

Λύση:

Ο Ag έχει ατομικό αριθμό 47. Άρα το $^{108}\text{Ag}^{46+}$ έχει μόνο ένα ηλεκτρόνιο.

4. Σε τι κυματαριθμό και μήκος κύματος παρατηρείται η 4η γραμμή Balmer;

Λύση:

Ο τύπος που δίνει την ενέργεια των ηλεκτρονιακών καταστάσεων των υδρογονοειδών ατόμων είναι

$$E_n = -\frac{R_\infty}{n^2} \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1}$$

Οι γραμμές Balmer οφείλονται σε μεταπτώσεις μεταξύ της στάθμης $n'' = 2$ και άλλων σταθμών με $n' = 3, 4$, κλπ. Συνεπώς η 4η γραμμή Balmer αντιστοιχεί σε $n' = 6$.

$$\tilde{\nu} = E_6 - E_2 = -\frac{R_\infty}{6^2} \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} + \frac{R_\infty}{2^2} \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} = \frac{2}{9} R_\infty \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1}$$

Οι μάζες του ηλεκτρονίου και του πυρήνα (πρωτονίου) είναι $m_e = 9.1093837015 \times 10^{-31} \text{ kg}$ και $m_N = 1.67262192 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \frac{2}{9} \times 109737.3568160 \text{ cm}^{-1} \left(1 + \frac{9.1093837015 \times 10^{-31} \text{ kg}}{1.67262192 \times 10^{-27} \text{ kg}}\right)^{-1} = \\ &= 24386.1 \text{ cm}^{-1} \times 0.999456 = 24372.8 \text{ cm}^{-1} \\ \lambda &= \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{24372.8 \text{ cm}^{-1}} = 410.293 \text{ nm} \end{aligned}$$

Μπορείτε να συγκρίνετε το αποτέλεσμα με το φάσμα του υδρογόνου στην ιστοσελίδα http://jupiter.chem.uoa.gr/pchem/courses/molspec/H_spectrum.html.

5. Χρησιμοποιώντας γεωμετρικά δεδομένα από το CRC Handbook of Chemistry and Physics (9- 15- 41) να υπολογίσετε τις ροπές αδράνειας των μορίων HBr, C₂H₂, HCCD και τις φασματοσκοπικές τους σταθερές περιστροφής σε cm⁻¹. Να χρησιμοποιήσετε τις μάζες των πιο άφθονων ισοτόπων όπου αυτά δεν είναι εμφανή.

Λύση:

A) HBr: $r = 1.4145 \text{ Å}$

$$\text{Έχουμε } I = \mu r_e^2 \text{ όπου } \mu = \frac{m_H m_{Br}}{m_H + m_{Br}} \text{ και } B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

Οι μάζες των κυριότερων ισοτόπων είναι $^1\text{H} : 1.00783 \text{ g mol}^{-1}$, $^{79}\text{Br} : 78.9183 \text{ g mol}^{-1}$. Άρα $\mu =$

$$\frac{m_H m_{Br}}{m_H + m_{Br}} = \frac{1.00783 \text{ g mol}^{-1} \times 78.9183 \text{ g mol}^{-1}}{1.00783 \text{ g mol}^{-1} + 78.9183 \text{ g mol}^{-1}} = 0.995122 \text{ g mol}^{-1} \text{ και}$$

$$\begin{aligned} I &= 0.995122 \text{ g mol}^{-1} \times 1.4145 \text{ Å}^2 = 1.99105 \text{ g mol}^{-1} \text{ Å}^2 = \\ &= 1.99105 \times 10^{-3} \text{ kg} \times (6.02214076 \times 10^{23})^{-1} \times (10^{-10} \text{ m})^2 = \\ &= 3.30622 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_e &= \frac{h}{8\pi^2 c I} = \frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \times 299792458 \text{ m s}^{-1} \times 3.30622 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2} = 846.67 \text{ m}^{-1} \\ &= 8.4667 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

B) C₂H₂: $r_{C-H} = 1.060 \text{ Å}$, $r_{C-C} = 1.203 \text{ Å}$.

Το μόριο είναι γραμμικό, συμμετρικό HCCH, άρα το κέντρο μάζας βρίσκεται στο μέσο του δεσμού C-C και η περιστροφή μπορεί να γίνει γύρω από άξονα κάθετο στον άξονα του μορίου που περνά από το κέντρο μάζας. Οι αποστάσεις των μαζών είναι είτε το μισό του μήκους του δεσμού C-C είτε αυτό συν το μήκος του δεσμού C-H.

$$\begin{aligned}
 I &= \sum_{i=1}^4 m_i r_i^2 = 2m_H \left(r_{C-H} + \frac{1}{2} r_{C-C} \right)^2 + 2m_C \left(\frac{1}{2} r_{C-C} \right)^2 = \\
 &= 2 \times 1.00783 \text{ g mol}^{-1} \times \left(1.060 \text{ \AA} + \frac{1}{2} 1.203 \text{ \AA} \right)^2 + 2 \times 12.00 \text{ g mol}^{-1} \times \left(\frac{1}{2} 1.203 \text{ \AA} \right)^2 = \\
 &= 14.2476 \text{ g mol}^{-1} \text{ \AA}^2 = 2.36588 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2 \\
 B_e &= \frac{h}{8\pi^2 c I} = \frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \times 299792458 \text{ m s}^{-1} \times 2.36588 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2} = 118.319 \text{ m}^{-1} \\
 &= 1.1832 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

Γ) Το HCCD έχει το ίδιο σχήμα και τις ίδιες διαστάσεις με το HCCH, αλλά έχει ένα άτομο διαφορετικής μάζας, γεγονός που καταστρέφει την συμμετρία της μάζας. Πρώτα πρέπει να βρούμε τη θέση του κέντρου μάζας και μετά να υπολογίσουμε τις αποστάσεις των ατόμων από αυτό για να βρούμε την ροπή αδράνειας.

Ας ονομάσουμε Δr την απόσταση του κέντρου μάζας (προς την πλευρά του D) από το μέσο του δεσμού C-C. Η συνθήκη ισοροπίας γύρω από το κέντρο μάζας θα είναι:

$$\begin{aligned}
 &m_H \left(r_{C-H} + \frac{1}{2} r_{C-C} + \Delta r \right) + m_C \left(\frac{1}{2} r_{C-C} + \Delta r \right) \\
 &= m_D \left(r_{C-H} + \frac{1}{2} r_{C-C} - \Delta r \right) + m_C \left(\frac{1}{2} r_{C-C} - \Delta r \right) \Rightarrow \\
 \Delta r &= \frac{m_D \left(r_{C-H} + \frac{1}{2} r_{C-C} \right) + m_C \left(\frac{1}{2} r_{C-C} \right) - m_H \left(r_{C-H} + \frac{1}{2} r_{C-C} \right) - m_C \left(\frac{1}{2} r_{C-C} \right)}{m_H + m_D + 2m_C} \Rightarrow \\
 \Delta r &= \frac{(m_D - m_H) \left(r_{C-H} + \frac{1}{2} r_{C-C} \right)}{m_H + m_D + 2m_C} \Rightarrow \\
 \Delta r &= \frac{(2.014101 - 1.00783) \text{ g mol}^{-1} \times \left(1.060 \text{ \AA} + \frac{1}{2} 1.203 \text{ \AA} \right)}{(2.014101 + 1.00783 + 2 \times 12.00) \text{ g mol}^{-1}} = 0.0619 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

Συνεπώς η ροπή αδράνειας θα είναι:

$$\begin{aligned}
 I &= m_H \left(r_{C-H} + \frac{1}{2} r_{C-C} + \Delta r \right)^2 + m_C \left(\frac{1}{2} r_{C-C} + \Delta r \right)^2 + m_D \left(r_{C-H} + \frac{1}{2} r_{C-C} - \Delta r \right)^2 \\
 &+ m_C \left(\frac{1}{2} r_{C-C} - \Delta r \right)^2 \Rightarrow \\
 I &= 1.00783 \text{ g mol}^{-1} \times \left(1.060 \text{ \AA} + \frac{1}{2} 1.203 \text{ \AA} + 0.0619 \text{ \AA} \right)^2 \\
 &+ 12.00 \text{ g mol}^{-1} \times \left(\frac{1}{2} 1.203 \text{ \AA} + 0.0619 \text{ \AA} \right)^2 \\
 &+ 2.014101 \text{ g mol}^{-1} \times \left(1.060 \text{ \AA} + \frac{1}{2} 1.203 \text{ \AA} - 0.0619 \text{ \AA} \right)^2 \\
 &+ 12.00 \text{ g mol}^{-1} \times \left(\frac{1}{2} 1.203 \text{ \AA} - 0.0619 \text{ \AA} \right)^2 = \\
 &= 16.9221 \text{ g mol}^{-1} \text{ \AA}^2 = 2.80998 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2
 \end{aligned}$$

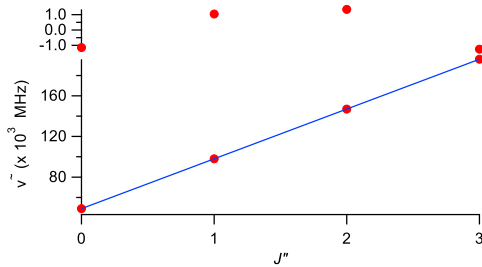
$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I} = \frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \times 299792458 \text{ m s}^{-1} \times 2.80998 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2} = 99.619 \text{ m}^{-1} = 0.99619 \text{ cm}^{-1}$$

6. Οι περιστροφικές μεταπτώσεις του $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ στην θεμελιώδη δονητική κατάσταση παρατηρούνται στα μικροκύματα στις συχνότητες 48990.978 MHz ($J = 0 \rightarrow 1$), 97980.950 MHz ($J = 1 \rightarrow 2$), 146969.033 MHz ($J = 2 \rightarrow 3$), 195954.226 MHz ($J = 3 \rightarrow 4$). Να υπολογίσετε τις φασματοσκοπικές σταθερές που περιγράφουν τις μεταπτώσεις. Υπολογίστε το μήκος δεσμού στην θεμελιώδη δονητική κατάσταση.

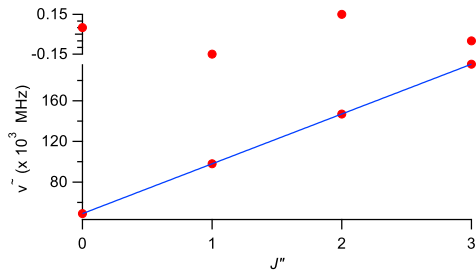
Λύση:

Αν οι στάθμες ενέργειας του μορίου περιγράφονται από την απλή σχέση $E_J = hcB_e J(J+1)$, λαμβάνοντας υπόψιν τον κανόνα επιλογής $\Delta J = \pm 1$, θα έχουμε $\tilde{\nu} = \frac{E_{J'} - E_{J''}}{hc} = 2B_e(J'' + 1)$.

Σχεδιάζουμε τα δεδομένα και ζητούμε να προσδιορίσουμε την κλίση της ευθείας η οποία σύμφωνα με την τελευταία σχέση θα είναι το διπλάσιο της φασματοσκοπικής σταθεράς περιστροφής.



Η ευθεία είναι πολύ καλή, κατά φαινόμενα. Έχει εξίσωση $y = 48992.1227 \pm 1.42 + 48987.7827 \pm 0.76 x$, ο συντελεστής συσχέτισεως είναι 1, ενώ το άθροισμα τετραγώνων των αποκλίσεων των υπολογισμένων τιμών από τα πειραματικά δεδομένα είναι 5.7598. Όμως στο σχήμα που φαίνονται και οι αποκλίσεις στο πάνω πλαίσιο, βλέπουμε ότι ακολουθούν μια ομαλή καμπύλη, αντί να εμφανίζουν μια τυχαία διασπορά γύρω από το μηδέν. Γι' αυτό δοκιμάζουμε εξίσωση μεγαλύτερου βαθμού.



Τώρα η διασπορά των αποκλίσεων είναι τυχαία και τα στατιστικά μεγέθη έχουν ελαττωθεί. Η εξίσωση είναι $y = 48990.93 \pm 0.22 + 48991.37 \pm 0.35 x - 1.1947 \pm 0.112 x^2$ και το άθροισμα τετραγώνων των αποκλίσεων έχει μειωθεί δύο τάξεις μεγέθους στο 0.0501.

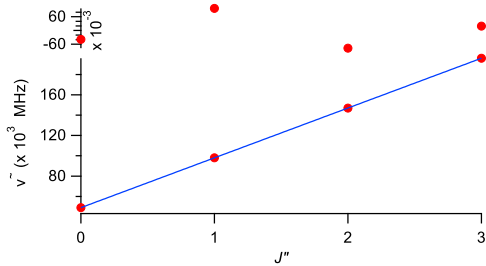
Συμπεραίνουμε ότι για να περιγραφούν οι μεταπτώσεις με ακρίβεια δεν αρκεί η απλή έκφραση της ενέργειας με μία φασματοσκοπική σταθερά. Εισάγουμε την φυγοκεντρική διόρθωση στην ενέργεια:

$$E_J = hc[B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2]$$

Από αυτήν βρίσκουμε την έκφραση για τις θέσεις των μεταπτώσεων.

$$\tilde{\nu} = \frac{E_{J'} - E_{J''}}{hc} = 2B_e(J'' + 1) - 4D_e(J'' + 1)^3$$

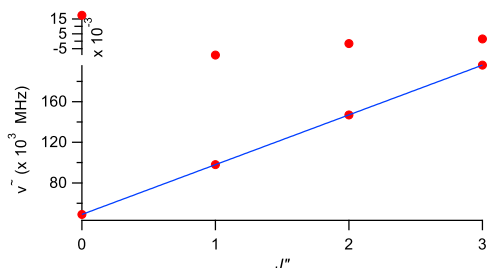
Άρα, δεν χρειαζόμαστε δευτεροβάθμιο όρο, αλλά τριτοβάθμιο. Κάνουμε την αντίστοιχη προσαρμογή:



Παρόλο που από την διασπορά των αποκλίσεων δεν φαίνεται διαφορετική συμπεριφορά απ' ότι στο δεύτερο διάγραμμα, από την κλίμακα των άξονα των αποκλίσεων διακρίνουμε ότι είναι μικρότερες τώρα. Αυτό φαίνεται από το άθροισμα των τετραγώνων των αποκλίσεων το οποίο μειώθηκε στο 0.0171, ενώ η εξίσωση είναι $y = 48991.017 + 48990.1002 x - 0.2634 x^3$.

Σύμφωνα με την αναλυτική έκφραση των μεταπτώσεων οι συντελεστές των όρων μηδενικής και πρώτης τάξεως θα έπρεπε να είναι ίδιοι. Κατασκευάζουμε μία συνάρτηση για προσαρμογή των

δεδομένων ακριβώς όπως προβλέπει η θεωρία, δηλ. μόνο με 2 παραμέτρους. Το σχήμα δείχνει τα αποτελέσματα.



Οι αποκλίσεις είναι ακόμη μικρότερες με άθροισμα τετραγώνων ίσο με 0.000396 και παραμέτρους $B_e = 24495.5604 \pm 0.0032$ MHz και $D_e = 0.04007 \pm 0.00013$ MHz.

Έχουμε $I = \mu r_e^2$ με

$$\mu = \frac{m_C m_S}{m_C + m_S} = \frac{12.00 \times 31.9721}{12.00 + 31.9721} \text{ g mol}^{-1} = 8.7252 \text{ g mol}^{-1} = 1.44885 \times 10^{-26} \text{ kg και}$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_e^2}, \text{ άρα } r_e = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mu B_e}} = \sqrt{\frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \times 1.44885 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 24495.5604 \times 10^6 \text{ s}^{-1}}} = 1.5377 \text{ Å}$$

7. Να υπολογίσετε την σταθερά δυνάμεως επαναφοράς (σε N/m) για το H_2 ($\omega_e = 4320 \text{ cm}^{-1}$) και για το Na_2 ($\omega_e = 0.221 \text{ cm}^{-1}$).

Λύση:

Σε κλασικό ταλαντωτή ισχύει η σχέση $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$. Οι κυματαριθμοί του μεγέθους ω_e συνδέονται με την συχνότητα μέσω της ταχύτητας του φωτός, η κυκλική συχνότητα $\omega = 2\pi\nu = 2\pi c \omega_e$, άρα $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 2\pi c \omega_e \Rightarrow k = \mu(2\pi c \omega_e)^2$.

Συνεπώς για το H_2 έχουμε

$$k = \frac{1.00783}{2} \times 10^{-3} \text{ kg} \times (6.02214076 \times 10^{23})^{-1} \times (2\pi \times 3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \times 4230 \text{ cm}^{-1})^2$$

$$k = 531 \text{ N m}^{-1}$$

Ομοίως για το Na_2 :

$$k = \frac{22.9898}{2} \times 10^{-3} \text{ kg} \times (6.02214076 \times 10^{23})^{-1} \times (2\pi \times 3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \times 0.221 \text{ cm}^{-1})^2 =$$

$$3.3 \times 10^{-5} \text{ N m}^{-1}.$$

8. Να γράψετε την έκφραση για τις δονητικές μεταπτώσεις ενός διατομικού μορίου με $\Delta v = 1$ για το οποίο γνωρίζουμε τις φασματοσκοπικές σταθερές ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ και να υπολογίσετε την ενέργεια της μετάπτωσης με $v'' = 5$ για το NaBr για το οποίο οι παραπάνω σταθερές έχουν τιμές 315 cm^{-1} , 1.15 cm^{-1} και 0.0008 cm^{-1} .

Λύση:

$$\frac{E_v}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3$$

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} &= \frac{E_{v-1} - E_v}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{3}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{3}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{3}{2} \right)^3 \\ &\quad - \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \right] = \\ &= \omega_e - 2\omega_e x_e (v + 1) + \omega_e y_e \left(3v^2 + 6v + \frac{13}{4} \right)\end{aligned}$$

$$\tilde{\nu}_{5 \rightarrow 6} = 315 - 2 \times 1.15 \times (5 + 1) + 0.0008 \times \left(3 \times 5^2 + 6 \times 5 + \frac{13}{4} \right) = 301.287 \text{ cm}^{-1}$$

9. Να γράψετε την έκφραση για τις θέσεις των κορυφών του κλάδου P της πρώτης υπέρτονης δονητικής ταινίας για μόριο που περιγράφεται από τις φασματοσκοπικές σταθερές ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , α_e .

Λύση:

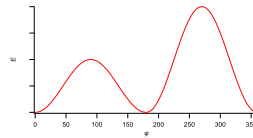
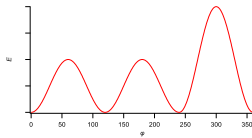
$$\begin{aligned}\frac{E_{v,J}}{hc} &= \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + B_e J(J + 1) - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) J(J + 1) \\ \tilde{\nu} &= \frac{E_{v-1,J-1} - E_{v,J}}{hc}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&= \omega_e \left(v + \frac{5}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{5}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{5}{2} \right)^3 + B_e (J - 1)J \\ &\quad - \alpha_e \left(v + \frac{5}{2} \right) (J - 1)J \\ &\quad - \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + B_e J(J + 1) \right. \\ &\quad \left. - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) J(J + 1) \right] \\ &= 2\omega_e - 2\omega_e x_e (2v + 3) + \omega_e y_e \left(6v^2 + 18v + \frac{125}{8} \right) + 2B_e J \\ &\quad - \alpha_e J(2J - 2v - 3)\end{aligned}$$

Για $v = 0$ η έκφραση αυτή γίνεται $\tilde{\nu} = 2\omega_e - 6\omega_e x_e + \frac{125}{8}\omega_e y_e + 2B_e J - \alpha_e J(2J - 3)$

10. Να σχεδιάσετε πρόχειρα τις καμπύλες δυναμικής ενέργειας που περιγράφουν την εσωτερική περιστροφή 1,2-διχλωροαιθανίου και 2-φθοροαιθενόλης.

Λύση:



11. Δίνονται οι δονητικές σταθερές για το H_2O $\omega_1 = 3825.32 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2 = 1653.91 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_3 = 3935.59 \text{ cm}^{-1}$, $x_{11} = -43.89 \text{ cm}^{-1}$, $x_{22} = -19.5 \text{ cm}^{-1}$, $x_{33} = -46.37 \text{ cm}^{-1}$, $x_{12} = -20.02 \text{ cm}^{-1}$, $x_{13} = -155.06 \text{ cm}^{-1}$, $x_{23} = -19.81 \text{ cm}^{-1}$. Να υπολογίσετε την θέση των μεταπτώσεων $(v_1'' v_2'' v_3'') \rightarrow (v_1' v_2' v_3') = (000) \rightarrow (001)$, $(000) \rightarrow (201)$, $(000) \rightarrow (004)$.

Λύση:

$$\frac{E_{v_1 v_2 v_3}}{hc} = \sum_{i=1}^3 \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i=1, j \geq i}^3 x_{ij} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_j + \frac{1}{2} \right) \text{ και } \tilde{\nu} = \frac{E_{v_1' v_2' v_3'} - E_{v_1'' v_2'' v_3''}}{hc}$$

$$\frac{E_{000}}{hc} = 4631.25 \text{ cm}^{-1}, \frac{E_{001}}{hc} = 8386.66 \text{ cm}^{-1}, \frac{E_{201}}{hc} = 15288.8 \text{ cm}^{-1}, \frac{E_{004}}{hc} = 19096.5 \text{ cm}^{-1}.$$

$$\tilde{\nu}(000 \rightarrow 001) = 3755.42 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = 2.66 \mu\text{m}$$

$$\tilde{\nu}(000 \rightarrow 201) = 10657.5 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = 938.3 \text{ nm}$$

$$\tilde{\nu}(000 \rightarrow 004) = 14465.2 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = 691.31 \text{ nm}$$

12. Να σημειώσετε αν οι ακόλουθες ηλεκτρονικές 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:

Επιτρεπτές: iv, v, vi. Απαγορευμένες: i, iii. Αδύνατες: ii.

13. Το διπλανό φάσμα περιλαμβάνεται στο άρθρο “The high resolution absorption spectrum of methane in the 10800-14000 cm^{-1} region: literature review, new results and perspectives”, A. Campargue, E. V. Karlovets, S. S. Vasilchenko and M. Turbet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**, 32778-32799 (2023) [DOI: 10.1039/d3cp02385k]. Χρησιμοποιώντας τις μέσες τιμών των σημειωμένων ταινιών να υπολογίσετε τις τιμές των φασματοσκοπικών σταθερών δονήσεως: ν_1 , ν_3 , ν_b .

Λύση:

Πρώτα βρίσκουμε τις θέσεις των κορυφών με τη βοήθεια προγράμματος γραφικών (π.χ. MS Paint) με αναγνώριση συντεταγμένων του μέσου κάθε κορυφής.

$$10007 \text{ cm}^{-1} = 2\nu_1 + 1\nu_3 + 1\nu_b$$

$$11243 \text{ cm}^{-1} = 3\nu_1 + 1\nu_3 + 0\nu_b$$

$$11574 \text{ cm}^{-1} = 2\nu_1 + 2\nu_3 + 0\nu_b$$

$$11917 \text{ cm}^{-1} = 1\nu_1 + 3\nu_3 + 0\nu_b$$

$$12747 \text{ cm}^{-1} = 3\nu_1 + 1\nu_3 + 1\nu_b$$

$$13739 \text{ cm}^{-1} = 4\nu_1 + 1\nu_3 + 0\nu_b$$

$$\nu_1 = 2740 \text{ cm}^{-1} \text{ (από την διαφορά των εξ. 1 και 5) ή}$$

$$\nu_1 = 2696 \text{ cm}^{-1} \text{ (από την διαφορά των εξ. 2 και 6)} \rightarrow 2718 \text{ cm}^{-1} \text{ κατά μέσο όρο}$$

$$\nu_b = 1484 \text{ cm}^{-1} \text{ (από την διαφορά των εξ. 2 και 5)}$$

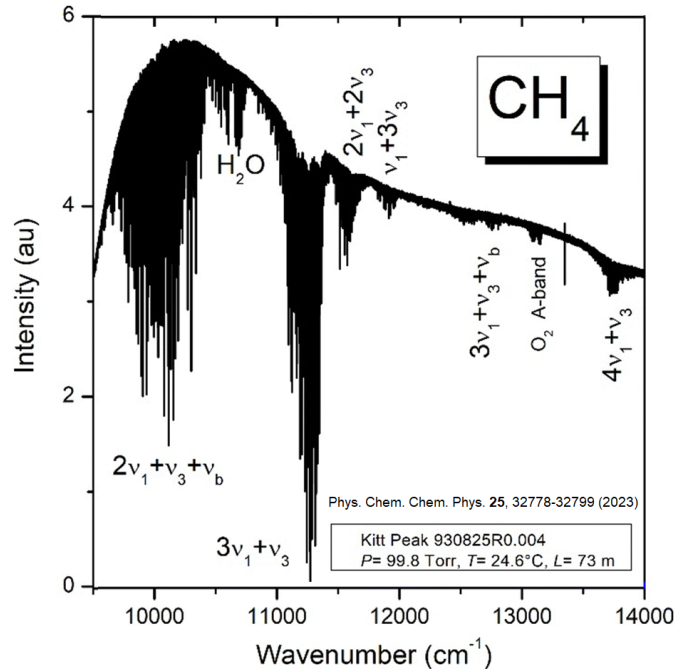
$$\nu_3 = 2867 \text{ cm}^{-1} \text{ (από την εξ. 6)}$$

Χρησιμοποιούμε τις παραπάνω τιμές ως αρχικές προσεγγίσεις για την εύρεση των καλύτερων τιμών με την μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων και καταλήγουμε στις επόμενες με τις εμφανιζόμενες τυπικές αποκλίσεις.

$$\nu_1 = 2686 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3 = 3085 \pm 29 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_b = 1576 \pm 71 \text{ cm}^{-1}$$



Το πείραμα δεν οδηγεί σε τόσο αβέβαια αποτελέσματα. Η δική μας μεθοδολογία που δεν έλαβε υπόψιν της την περιστροφική υφή των δονητικών ταινιών ούτε τις σταθερές αναρμονικότητας έδωσε αυτά τα προσεγγιστικά αποτελέσματα. Για να αξιολογήσουμε την ποιότητα της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων παραθέτουμε τις υπολογισμένες τιμές των πειραματικά προσδιορισμένων ταινιών

$$2\nu_1 + 1\nu_3 + 1\nu_b = 10034 \text{ cm}^{-1}$$

$$3\nu_1 + 1\nu_3 + 0\nu_b = 11144 \text{ cm}^{-1}$$

$$2\nu_1 + 2\nu_3 + 0\nu_b = 11542 \text{ cm}^{-1}$$

$$1\nu_1 + 3\nu_3 + 0\nu_b = 11941 \text{ cm}^{-1}$$

$$3\nu_1 + 1\nu_3 + 1\nu_b = 12720 \text{ cm}^{-1}$$

$$4\nu_1 + 1\nu_3 + 0\nu_b = 13830 \text{ cm}^{-1}$$

με απόκλιση από τις πειραματικές τιμές ως εξής: -27, 99, 32, -24, 27, -91 cm^{-1} .

5, 29, 30/12/2024