

Ασκήσεις Φασματοσκοπίας

Η φασματική περιοχή στην οποία βρίσκεται μια φωτεινή ακτινοβολία χαρακτηρίζεται από την συχνότητα ν (Hz) με την οποία ταλαντώνεται το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο του φωτός. Η ενέργεια κάθε φωτονίου είναι $E = h \nu$ (9-1), όπου h η σταθερά του Planck. Ισοδύναμως το φως περιγράφεται από το μήκος κύματος λ (m) ή τον κυματαριθμό $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}). Τα μεγέθη αυτά συνδέονται με τις σχέσεις $\lambda = \frac{c}{\nu}$ (9-2) και $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ (9-3) και $E = hc \tilde{\nu}$ (9-4), όπου c η ταχύτητα του φωτός.

Ένα μόριο απορροφά ένα φωτόνιο όταν αυτό έχει ενέργεια ίση με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο καταστάσεων του μορίου, αυτής στην οποία βρίσκεται αρχικά το μόριο και μιας άλλης στην οποία μπορεί να διεγερθεί, εφόσον η μετάπτωση είναι επιτρεπτή βάσει των κανόνων επιλογής. Οι κανόνες επιλογής εξαρτώνται από την συμμετρία των κυματοσυναρτήσεων των δύο καταστάσεων και την μεταβολή της στροφορμής κατά την μετάπτωση.

Ενεργειακές στάθμες

Η ενέργεια (E) ενός μορίου είναι μεταφορική, περιστροφική (F), δονητική (G) και ηλεκτρονιακή (T). Η μεταφορική ενέργεια μπορεί να παρατηρηθεί έμμεσα με φασματοσκοπικό τρόπο, αλλά δεν είναι σχεδόν ποτέ κβαντισμένη με μετρήσιμο τρόπο. Οι άλλες μορφές ενέργειας είναι όλες κβαντισμένες, δηλαδή η ενέργεια λαβαίνει διακριτές τιμές οι οποίες καθορίζονται από ακέραιους (κβαντικούς) αριθμούς. Στα περισσότερα μόρια η περιστροφική κίνηση, οι δονήσεις και οι κινήσεις των ηλεκτρονίων μπορούν να περιγραφούν με σχεδόν ανεξάρτητες εξισώσεις οι οποίες είναι συναρτήσεις των αντίστοιχων κβαντικών αριθμών.

Η περιστροφική ενέργεια ενός (μη ελαστικού) διατομικού μορίου δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{F(J)}{hc} = B_e J(J+1), \quad (9-5)$$

όπου J είναι ο κβαντικός αριθμός περιστροφής που παίρνει τιμές $0, 1, 2, \dots$ και B_e (σε cm^{-1}) είναι η φασματοσκοπική σταθερά περιστροφής η οποία συνδέεται με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του

μορίου: $B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I}$ (9-6), όπου η ροπή αδρανείας $I = \mu R^2$ (9-7) και μ είναι η ανηγμένη μάζα

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{και } R \text{ η διαπυρηνική απόσταση.}$$

Ένα διατομικό μόριο περιγράφεται ως απλός αρμονικός ταλαντωτής (πρώτη προσέγγιση διατομικού μορίου) θεωρώντας ότι το δυναμικό του είναι $V(x) = \frac{1}{2} kx^2$ (9-8), όπου k η σταθερά

της δυνάμεως επαναφοράς και x η απομάκρυνση από τη θέση ισορροπίας της με $x = R - R_e$ (9-10). Τότε η δονητική του ενέργεια δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{G(v)}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (9-11)$$

όπου v είναι ο κβαντικός αριθμός δονήσεως που παίρνει τιμές 0, 1, 2... και ω_e (σε cm^{-1}) είναι η φασματοσκοπική σταθερά δονήσεως η οποία συνδέεται με τα δυναμικά χαρακτηριστικά του μορίου: $\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ (9-12). Θεωρώντας ένα πιο ακριβές δυναμικό όπως το δυναμικό Morse

$V(x) = D_e (1 - e^{-\beta x})^2$ (9-13), όπου D_e η ενέργεια διασπάσεως του δεσμού του μορίου και β παράμετρος ανάλογη της k , οι ενεργειακές στάθμες (ιδιοτιμές) που προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger δίνονται από τη σχέση:

$$\frac{G(v)}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (9-14)$$

$$\text{όπου } \omega_e = \beta \sqrt{\frac{D_e h}{2\pi^2 c \mu}} \quad (9-15)$$

$$\text{και } \omega_e x_e = \frac{h\beta^2}{8\pi^2 c \mu} \quad (9-16)$$

$$\text{ή ισοδυνάμως } \beta = \sqrt{\frac{8\pi^2 \mu c \omega_e x_e}{h}} \quad (9-17)$$

$$\text{και } D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \quad (9-18)$$

Οι στάθμες περιστροφικής ενέργειας επηρεάζονται από την ελαστικότητα των πραγματικών μορίων και οι τιμές της δίνονται από τη σχέση:

$$\frac{F(J)}{hc} = B_e J(J+1) - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) J(J+1), \quad (9-19)$$

όπου α_e (σε cm^{-1}) η σταθερά συζεύξεως δονήσεως και περιστροφής.

Η ηλεκτρονιακή ενέργεια ενός μορίου εξαρτάται από την κατανομή των ηλεκτρονίων του. Απλή σχέση που να δίνει αυτή την ενέργεια συναρτήσει κβαντικών αριθμών υπάρχει μόνο για

υδρογονοειδή άτομα (άτομα με ένα ηλεκτρόνιο) $T(n) = \frac{\mu Z^2 q_e^4}{32\pi^2 c \epsilon_0^2 n^2}$ (9-20). Η ηλεκτρονιακή

κατάσταση του μορίου δεν επηρεάζει μόνο την τιμή της ηλεκτρονιακής ενέργειας, αλλά και την μορφή της δονητικής και της περιστροφικής ενέργειας, διότι μεταβάλλονται τα γεωμετρικά και δυναμικά χαρακτηριστικά του μορίου σε κάθε κατάσταση.

Συνήθως με T συμβολίζουμε την ενέργεια του μορίου στην θέση ισορροπίας της δονητικής κινήσεως (δηλ. στο χαμηλότερο σημείο της καμπύλης δυναμικής ενέργειας) ως προς την αντίστοιχη θέση της θεμελιώδους ηλεκτρονιακής καταστάσεως. Οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις συμβολίζονται με κεφαλαία ή μικρά γράμματα, A, B, C, D, a, b, c κλπ., που δείχνουν την σειρά

διεγέρσεως από την θεμελιώδη κατάσταση η οποία συμβολίζεται πάντα με X καθώς επίσης με κεφαλαία γράμματα, Σ, Π, Δ, Φ κλπ., που προσδιορίζουν την προβολή της στροφορμής των ηλεκτρονίων στον άξονα του μορίου.

Μεταπτώσεις

Ένα φωτόνιο που απορροφάται ή εκπέμπεται από ένα μόριο έχει ενέργεια ίση με την διαφορά της ενέργειας της ανώτερης (διεγερμένης, σύμβολα με ') καταστάσεως μείον αυτή της κατώτερης (όχι κατ' ανάγκη θεμελιώδους, σύμβολα με ") καταστάσεως:

$$h\nu = h\tilde{\nu}c = E' - E'' = [T' + G'(v') + F'(J')] - [T'' + G''(v'') + F''(J'')]. \quad (9-21)$$

Όταν η διέγερση γίνεται από την θεμελιώδη ηλεκτρονιική κατάσταση, $T'' = 0$. Επίσης, για τα περισσότερα μόρια σε συνήθεις θερμοκρασίες $v'' = 0$. Τις περισσότερες φορές οι επιτρεπτές μεταπτώσεις γίνονται με $\Delta J = J' - J'' = \pm 1$. Μεταπτώσεις που διαφέρουν μόνο κατά τα J'' και J' λέγεται ότι ανήκουν στον ίδιο κλάδο μεταπτώσεων, ο οποίος ονομάζεται P αν είναι $J' = J'' - 1$ (Q αν $J' = J''$) και R αν είναι $J' = J'' + 1$.

Φάσμα υπερύθρου του CO

Κατά την έκθεση CO σε υπέρυθρο φως το μόριο μπορεί να διεγερθεί από την θεμελιώδη ηλεκτρονιική και δονητική στάθμη στην πρώτη διεγερμένη δονητική στάθμη χωρίς να αλλάξει η ηλεκτρονιική του ενέργεια. Ο κυματριθμός της μεταπτώσεως δίνεται τότε από τη σχέση:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \frac{1}{hc} [G(v=1) + F(J') - G(v=0) - F(J'')] = \\ &= \left[\omega_e \left(1 + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(1 + \frac{1}{2}\right)^2 + B_e J'(J'+1) - \alpha_e \left(1 + \frac{1}{2}\right) J'(J'+1) \right] - \\ &\left[\omega_e \left(0 + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(0 + \frac{1}{2}\right)^2 + B_e J''(J''+1) - \alpha_e \left(0 + \frac{1}{2}\right) J''(J''+1) \right] \end{aligned} \quad (9-22)$$

Με βάση τις παραπάνω σχέσεις για τις ενεργειακές στάθμες προκύπτουν οι εξής σχέσεις για τους δύο κλάδους:

$$\tilde{\nu}_P(J'') = \omega_e - 2\omega_e x_e - 2B_e J'' - \alpha_e J''(J''-2), \quad J'' = 1, 2, 3, \dots \quad (9-23)$$

$$\tilde{\nu}_R(J'') = \omega_e - 2\omega_e x_e + 2B_e(J''+1) - \alpha_e(J''+1)(J''+3), \quad J'' = 0, 1, 2, \dots \quad (9-24)$$

Με μικρότερη πιθανότητα παρατηρείται η υπέρτονη δονητική μετάπτωση $v'' = 0 \rightarrow v' = 2$. Τότε οι περιστροφική υφή του φάσματος δίνεται από τις σχέσεις:

$$\tilde{\nu}_P(J'') = 2\omega_e - 6\omega_e x_e - 2B_e J'' - \alpha_e J''(2J''-3), \quad J'' = 1, 2, 3, \dots \quad (9-23\alpha)$$

$$\tilde{\nu}_R(J'') = 2\omega_e - 6\omega_e x_e + 2B_e(J''+1) - \alpha_e(J''+1)(2J''+5), \quad J'' = 0, 1, 2, \dots \quad (9-24\alpha)$$

Στο CO συνήθως παρατηρούνται μεταπτώσεις μέχρι $J'' = 30$. Σκοπός της επεξεργασίας του φάσματος είναι ο υπολογισμός των φασματοσκοπικών σταθερών οι οποίες εμφανίζονται στις παραπάνω σχέσεις. Υπολογίζουμε τις διαφορές διαδοχικών μεταπτώσεων σε κάθε κλάδο:

$$\Delta \tilde{\nu}_P(J'') = \tilde{\nu}_P(J''-1) - \tilde{\nu}_P(J'') = 2B_e - 3a_e + 2a_e J'', J'' = 2, 3, 4... \quad (9-25)$$

$$\Delta \tilde{\nu}_R(J'') = \tilde{\nu}_R(J'') - \tilde{\nu}_R(J''-1) = 2B_e - 3a_e - 2a_e J'', J'' = 1, 2, 3... \quad (9-26)$$

Αντίστοιχα για την υπέρτονη ταινία οι σχέσεις είναι:

$$\Delta \tilde{\nu}_P(J'') = \tilde{\nu}_P(J''-1) - \tilde{\nu}_P(J'') = 2B_e - 5a_e + 4a_e J'', J'' = 2, 3, 4... \quad (9-25a)$$

$$\Delta \tilde{\nu}_R(J'') = \tilde{\nu}_R(J'') - \tilde{\nu}_R(J''-1) = 2B_e - 5a_e - 4a_e J'', J'' = 1, 2, 3... \quad (9-26a)$$

Κατασκευάζουμε διάγραμμα $\Delta \tilde{\nu}(x) = f(x)$, όπου $x = J''$ για τον κλάδο R και $x = -J''$ για τον κλάδο P. Υπολογίζουμε με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων ευθεία παλινδρομήσεως της οποίας ο σταθερός όρος ισούται με $2B_e - 3a_e$ και η κλίση ισούται με $-2a_e$, ή αντίστοιχα για την υπέρτονη $2B_e - 5a_e$ και $-4a_e$. Υπολογίζουμε τις φασματοσκοπικές σταθερές B_e και a_e και με βάση αυτές προσδιορίζουμε την κοινή αρχή των κλάδων ($\omega_e - 2\omega_e x_e$) ή ($2\omega_e - 6\omega_e x_e$) επιλύοντας τις σχέσεις (9-23) και (9-24) ή (9-23a) και (9-24a) για μερικές (τουλάχιστον 4) τιμές $\tilde{\nu}_P$ και μερικές τιμές $\tilde{\nu}_R$.

Οι ίδιες φασματοσκοπικές σταθερές μπορούν να προσδιορισθούν μέσω μιας γραφικής παραστάσεως χωρίς υπολογισμό διαφορών με την βοήθεια των σχέσεων (9-23) και (9-24) οι οποίες μπορούν να γραφούν ως εξής:

$$\tilde{\nu}_P(J'') = \omega_e - 2\omega_e x_e - 2(B_e - a_e)J'' - a_e J''^2, J'' = 1, 2, 3... \quad (9-27)$$

$$\tilde{\nu}_R(J'') = \omega_e - 2\omega_e x_e + 2(B_e - a_e)(J''+1) - a_e(J''+1)^2, J'' = 0, 1, 2... \quad (9-28)$$

$$\tilde{\nu}_P(J'') = 2\omega_e - 6\omega_e x_e - (2B_e - 3a_e)J'' - 2a_e J''^2, J'' = 1, 2, 3... \quad (9-27a)$$

$$\tilde{\nu}_R(J'') = 2\omega_e - 6\omega_e x_e + (2B_e - 3a_e)(J''+1) - 2a_e(J''+1)^2, J'' = 0, 1, 2... \quad (9-28a)$$

Κατασκευάζουμε διάγραμμα $\tilde{\nu}(x) = f(x)$, όπου $x = J''+1$ για τον κλάδο R και $x = -J''$ για τον κλάδο P. Υπολογίζουμε με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων τους συντελεστές δευτεροβάθμιου τριωνύμου. Από τις (9-27) και (9-28) (ή από τις (9-27a,28a) για την υπέρτονη) προκύπτει ότι ο σταθερός όρος ισούται με $\omega_e - 2\omega_e x_e$, ($2\omega_e - 6\omega_e x_e$) ο συντελεστής του πρωτοβάθμιου όρου ισούται με $2(B_e - a_e)$, ($2B_e - 3a_e$) και του δευτεροβάθμιου όρου με $-a_e$, ($-2a_e$).

Ανεξάρτητα από τον τρόπο προσδιορισμού αυτών των 3 φασματοσκοπικών σταθερών, συγκρίνουμε όλες τις τιμές τους με τιμές της βιβλιογραφίας (πίνακας 9-2) και υπολογίζουμε το μήκος δεσμού του CO από τις σχέσεις (9-6) και (9-7) χρησιμοποιώντας $m_C = 12.00000 \text{ g mol}^{-1}$ και $m_O = 15.99491 \text{ g mol}^{-1}$ οι οποίες αντιστοιχούν στα πιο άφθονα ισότοπα ^{12}C και ^{16}O .

Φάσμα ορατού του I₂

Κατά την έκθεση του I₂ στο ορατό φως παρατηρούμε ότι είναι ιώδες, συνεπώς απορροφά το κόκκινο, κίτρινο, πράσινο και μπλε τμήμα του φάσματος. Συγκεκριμένα, το μόριο διεγείρεται από την θεμελιώδη ηλεκτρονιακή του κατάσταση X¹Σ_g⁺ στην B³Π_{0g}⁺. Λόγω μεγάλης ανηγμένης μάζας του I₂, σε θερμοκρασία δωματίου εκτός από την θεμελιώδη, αρκετά μόρια βρίσκονται στις πρώτες διεγερμένες δονητικές καταστάσεις (v'' = 0, 1, 2). Κατά την απορρόφηση του ορατού ευνοούνται μεταπτώσεις σε πολλές δονητικές στάθμες με v' τουλάχιστον μέχρι 60. Δεκάδες περιστροφικές στάθμες είναι ήδη κατειλημμένες πριν τη διέγερση, αλλά η μεταβολή του κβαντικού αριθμού περιστροφής είναι μόνο ±1. Ο κυματαριθμός της μεταπτώσεως δίνεται πάλι από τη σχέση (ίδια με την σχέση 9-21):

$$\tilde{\nu} = \frac{E' - E''}{hc} = \frac{1}{hc} [T' + G(v') + F(J') - T'' - G(v'') - F(J'')] \quad (9-29)$$

Λόγω της μεγάλης ανηγμένης μάζας του I₂ οι σταθερές B_e'' και B_e' είναι πολύ μικρές. Στις δικές μας μετρήσεις δεν διακρίνεται η περιστροφική υφή του φάσματος (βλ. σχέσεις 9-25,26) και γι' αυτό παραλείπουμε τους όρους F'(J') και F''(J''). Πολλές μεταπτώσεις που διαφέρουν μόνο κατά τα J'' και J' αλληλεπικαλύπτονται και συσσωρεύονται σε ευρείες κορυφές οι οποίες μπορούν να χαρακτηριστούν μόνο από τις τιμές v'' και v'. Οι τιμές αυτές είναι γνωστές από την βιβλιογραφία και μερικές από αυτές δίνονται στον πίνακα 9-1.

Πίνακας 9-1 Μεταπτώσεις I₂ για επιλεγμένες τιμές v' και v''

| v' | v'' = 0 (cm ⁻¹) | v'' = 1 (cm ⁻¹) | v'' = 2 (cm ⁻¹) |
|----|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 9 | | | 16350 |
| 16 | 17500 | 17295 | 17090 |
| 19 | 17790 | 17580 | 17380 |
| 21 | 17980 | 17760 | |
| 45 | 19500 | | |

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η τελευταία σχέση απλοποιείται ως εξής:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}(v', v'') &= \frac{1}{hc} [T' + G(v') - G(v'')] = \\ &= \left[T_e' + \omega_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e' x_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \left[T_e'' + \omega_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e'' x_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (9-30)$$

Σκοπός της επεξεργασίας των μετρήσεών μας είναι ο υπολογισμός των φασματοσκοπικών σταθερών T_e', ω_e', ω_e'x_e', ω_e'', ω_e''x_e''. Υπολογίζουμε τις διαφορές των κυματαριθμών μεταξύ διαδοχικών μεταπτώσεων που έχουν κοινή τιμή v'':

$$\Delta \tilde{\nu}_{v''}(v') = \tilde{\nu}(v', v'') - \tilde{\nu}(v'-1, v'') = \omega_e' - 2\omega_e' x_e' v' \quad (9-31)$$

Τοποθετούμε όλες τις διαθέσιμες τιμές σε διάγραμμα με άξονες $\tilde{\nu}_{v'}(v')$ και v' και υπολογίζουμε την εξίσωση της ευθείας η οποία αντιστοιχεί στην παραπάνω σχέση από την οποία προσδιορίζονται οι φασματοσκοπικές σταθερές δονήσεως για την διεγερμένη κατάσταση $B^3\Pi_{0u}^+$.

Υπολογίζουμε επίσης τις διαφορές των κυματαριθμών μεταξύ διαδοχικών μεταπτώσεων που έχουν κοινή τιμή v' :

$$\Delta \tilde{\nu}_{v'}(v'') = \tilde{\nu}(v', v''-1) - \tilde{\nu}(v', v'') = \omega_e'' - 2\omega_e''x_e''v'' \quad (9-32)$$

Τοποθετούμε όλες τις διαθέσιμες τιμές σε διάγραμμα με άξονες $\tilde{\nu}_{v''}(v'')$ και v'' και υπολογίζουμε την εξίσωση της ευθείας η οποία αντιστοιχεί στην αμέσως παραπάνω σχέση από την οποία προσδιορίζονται οι φασματοσκοπικές σταθερές δονήσεως για την θεμελιώδη κατάσταση του ιωδίου $X^1\Sigma_g^+$.

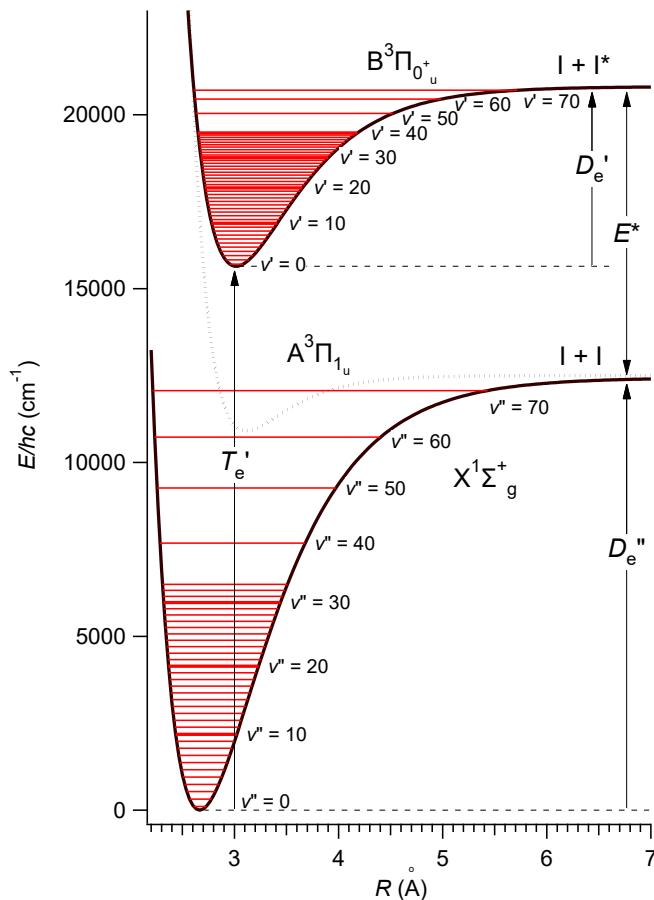
Επιλύουμε τη σχέση (9-30) που μας δίνει τιμές $\tilde{\nu}(v', v'')$ ως προς T_e' και, χρησιμοποιώντας μετρήσεις από ευδιάκριτες κορυφές, υπολογίζουμε μια μέση τιμή T_e' .

Χρησιμοποιώντας τις σταθερές ω_e'' , $\omega_e''x_e''$, ω_e' και $\omega_e'x_e'$ υπολογίζουμε τις παραμέτρους του δυναμικού Morse για τις δυο ηλεκτρονιακές καταστάσεις από τις σχέσεις 9-17 και 9-18. Ελλείπει

επαρκών στοιχείων για την κατάσταση $X^1\Sigma_g^+$ η τιμή D_e'' δεν είναι αρκετά αξιόπιστη και γι' αυτό προσδιορίζεται ακριβέστερα από τη σχέση

$$T_e' + D_e' = E(I^*) + D_e'' \Rightarrow D_e'' = T_e' + D_e' - E(I^*) \quad (9-33)$$

όπου η ενέργεια διεγέρσεως του ατόμου του I είναι $E(I^*) = 7603.15 \text{ cm}^{-1}$. Κατασκευάζουμε διάγραμμα με τις δυο καμπύλες δυναμικής ενέργειας συναρτήσει R (σχέση 9-13) λαμβάνοντας



Σχήμα 9-1 Ενεργειακό διάγραμμα των χαμηλότερων ηλεκτρονιακών καταστάσεων του μοριακού ιωδίου. Επισημαίνονται αρκετές δονητικές στάθμες με τους αντίστοιχους κβαντικούς αριθμούς τους.

υπόψη ότι $R_e'' = 2.666 \text{ \AA}$ και $R_e' = 3.016 \text{ \AA}$. Φροντίζουμε το ελάχιστο της καμπύλης της διεγερμένης καταστάσεως να βρίσκεται ψηλότερα κατά T_e' από την θεμελιώδη.

Συγκρίνουμε τα αποτελέσματά μας με τιμές της βιβλιογραφίας (πίνακας 9-2) και διατυπώνουμε υποθέσεις για ενδεχόμενες αποκλίσεις, αλλά αναζητούμε και ενδεχόμενα λάθη στην επεξεργασία των μετρήσεων.

Πίνακας 9-2 Τιμές φασματοσκοπικών σταθερών από τη βιβλιογραφία.

| Μόριο | Κατάσταση | T_e (cm ⁻¹) | ω_e (cm ⁻¹) | $\omega_e x_e$ (cm ⁻¹) | B_e (cm ⁻¹) | a_e (cm ⁻¹) |
|----------------|--|---------------------------|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| CO | X ¹ Σ ⁺ | 0 | 2169.8135802 | 13.288308 | 1.9312808724 | 0.0175044 |
| I ₂ | B ³ Π _{0_u} ⁺ | 15769.01 | 125.697 | 0.7642 | 0.029039 | 0.0001582 |
| I ₂ | X ¹ Σ _g ⁺ | 0 | 214.502 | 0.6147 | 0.037372 | 0.0001138 |

Συνοπτικό διάγραμμα εργασίας

Άσκηση 9: Φάσμα CO – Εργασία στο εργαστήριο

Καταγράφουμε φάσμα υπερέυθρου του CO με υψηλή διακριτική ικανότητα.

Αναγνωρίζουμε στο φάσμα τους κλάδους της δονητικής μεταπτώσεως και τα μέλη τους.

Καταγράφουμε σε πίνακα τις θέσεις όλων των κορυφών των κλάδων P και R και τις αντίστοιχες τιμές των κβαντικών αριθμών περιστροφής πριν από την διέγερση είτε στην θεμελιώδη είτε στην υπέρτονη δονητική μετάπτωση.

Φάσμα CO – Εργασία στο σπίτι

Παραθέτουμε το τμήμα του φάσματος που καταγράψαμε το οποίο θα επεξεργαστούμε. [1 διάγραμμα]

Καταγράφουμε τις θέσεις των κορυφών και υπολογίζουμε τις διαφορές θέσεως των διαδοχικών κορυφών του φάσματος για κάθε κλάδο χωριστά. [1 πίνακας]

Σχεδιάζουμε σε κοινό διάγραμμα τις διαφορές συναρτήσεως του κβαντικού αριθμού περιστροφής. Υπολογίζουμε από το διάγραμμα τις φασματοσκοπικές σταθερές που προκύπτουν: B_e και a_e και σε συνδυασμό με μερικές θέσεις κορυφών την ποσότητα $\omega_e - 2\omega_e x_e$ (ή $2\omega_e - 6\omega_e x_e$ για την υπέρτονη). Ή σχεδιάζουμε σε κοινό διάγραμμα τις θέσεις των κορυφών συναρτήσεως του κβαντικού αριθμού περιστροφής. Υπολογίζουμε από το διάγραμμα τις φασματοσκοπικές σταθερές που προκύπτουν: $\omega_e - 2\omega_e x_e$ (ή $2\omega_e - 6\omega_e x_e$), B_e και a_e . [1 διάγραμμα]

Υπολογίζουμε το μήκος του δεσμού R_e του μορίου CO από την φασματοσκοπική σταθερά περιστροφής B_e .

Συγκρίνουμε τα αποτελέσματα με τις τιμές της βιβλιογραφίας.

Άσκηση 10: Φάσμα I₂ – Εργασία στο εργαστήριο

Καταγράφουμε το φάσμα του I₂ με την υψηλότερη δυνατή διακριτική ικανότητα (συνήθως 0.1 nm).

Αναπτύσσουμε κατά τμήματα το καταγεγραμμένο φάσμα στην οθόνη του υπολογιστή και καταγράφουμε τις θέσεις $\tilde{\nu}(v',v'')$ όλων των κορυφών σε cm⁻¹ σε πίνακα με τρεις στήλες. Κάθε κορυφή χαρακτηρίζεται από τις τιμές των κβαντικών αριθμών δονήσεων της αρχικής (v'') και της τελικής (v') καταστάσεως (πριν και μετά την απορρόφηση του φωτονίου).

Φάσμα I₂ – Εργασία στο σπίτι

Καταγράφουμε τις θέσεις όλων των κορυφών και υπολογίζουμε τις διαφορές θέσεως κορυφών οι οποίες έχουν την ίδια αρχική κατάσταση δονήσεως (v'') ή την ίδια τελική κατάσταση (v'). [3 πίνακες ή 1 συνδυασμένος πίνακας]

Κατασκευάζουμε τα αντίστοιχα διαγράμματα $\Delta \tilde{\nu}_{v''(v'')}$ και $\Delta \tilde{\nu}_{v'(v')}$. Υπολογίζουμε τις φασματοσκοπικές σταθερές που προκύπτουν από τα διαγράμματα ω_e'' , $\omega_e''x_e''$ και ω_e' , $\omega_e'x_e'$ αντίστοιχα, καθώς επίσης τις σταθερές που προκύπτουν από περαιτέρω επεξεργασία: T_e' , D_e'' , D_e' , β'' , β' . [2 διαγράμματα]

Σχεδιάζουμε καμπύλες δυναμικής ενέργειας για την θεμελιώδη και την διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση του I₂ σύμφωνα με την σχέση δυναμικού Morse. [1 κοινό διάγραμμα]

Συγκρίνουμε τις φασματοσκοπικές σταθερές με τις τιμές της βιβλιογραφίας.

Σημείωση για τα σύμβολα $\tilde{\nu}$ και ν : Το πρώτο είναι το μικρό ελληνικό γράμμα Ν με περισπωμένη ($\tilde{\nu}$) που δηλώνει κυματαριθμό (σε cm⁻¹) και το δεύτερο είναι το μικρό λατινικό γράμμα Ν που δηλώνει κβαντικό αριθμό δονήσεως και χαρακτηρίζει μια δονητική στάθμη.