

Η ερμηνεία των φασμάτων αποτελεί μία από τις κυριώτερες πηγές πληροφοριών για την δομή και τις φυσικές ιδιότητες των μορίων. Ενώ τα μακροσκοπικά θερμοδυναμικά και κινητικά δεδομένα καθορίζουν έμμεσα τα δυναμικά αλληλεπίδρασης των μορίων, οι διάφορες φασματοσκοπίες παρέχουν άμεσα πληροφορίες ακόμη και για ενδομοριακές ιδιότητες όπως η γεωμετρία, η κατανομή φορτίου, η ισχύς δεσμού, οι ηλεκτρικές πολωσιμότητες και πολλές άλλες.

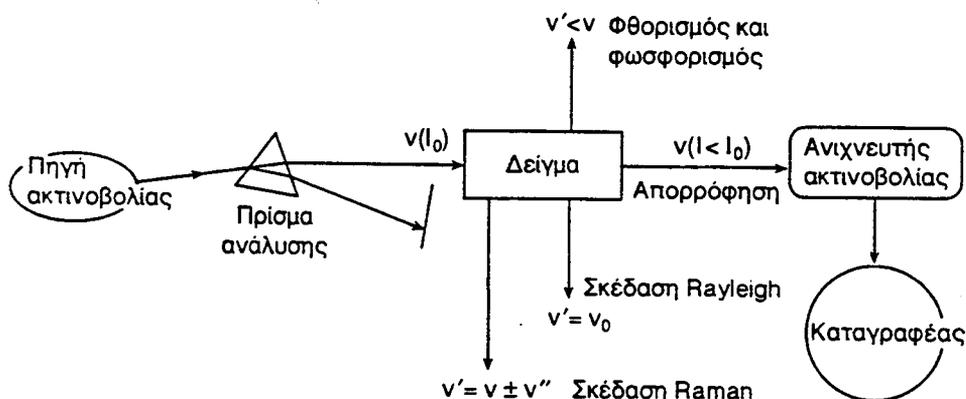
Ανάλογα με την ενέργεια των φωτονίων και τον φυσικό μηχανισμό αλληλεπίδρασης ύλης και ακτινοβολίας, έχουν αναπτυχθεί πολλά είδη φασματοσκοπίας. Το κάθε είδος απαιτεί διαφορετικές πειραματικές τεχνικές και διατάξεις, παρέχει δε διαφορετική μοριακή πληροφορία. Στα επόμενα δύο πειράματα λαμβάνονται και αναλύονται φάσματα ορατού, που φέρουν δονητική υφή και φάσματα υπερύθρου, που φέρουν περιστροφική υφή.

Γενικά περί φασμάτων

Τα φάσματα των μορίων οφείλονται είτε στην απλή απορρόφηση και απλή εκπομπή φωτονίων, είτε στην σκέδαση ακτινοβολίας. Εδώ θα ασχοληθούμε με την φασματοσκοπία απλής απορρόφησης ορατού και υπερύθρου, που βασίζεται στην διέγερση των ηλεκτρονιακών, δονητικών και περιστροφικών ενεργειακών σταθμών των μορίων. Στο φαινόμενο της σκέδασης βασίζονται η φθορισμομετρία, η φασματοσκοπία Raman κλπ. Στην περίπτωση αυτή το μοριακό σύστημα απορροφά και επανεκπέμπει φωτόνια μεταλλαγμένης συχνότητας.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για την λήψη ενός φάσματος απορρόφησης αποτελείται από τέσσερις βασικές μονάδες (σχήμα 1): την πηγή ακτινοβολίας, το πρίσμα που αναλύει τις συχνότητες δέσμης της ακτινοβολίας, το δείγμα, το οποίο απορροφά και διασπείρει μέρος της διερχόμενης δέσμης, και τον ανιχνευτή, ο οποίος μετρά την ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας. Ένα φάσμα λαμβάνεται με την μέτρηση και καταγραφή της έντασης της εξερχόμενης από το δείγμα ακτινοβολίας συναρτήσει της συχνότητας της ακτινοβολίας που εισέρχεται σε αυτό (VIS) ή εξέρχεται (IR*) από αυτό. Συγκεκριμένα μετρείται η διαπερατότητα, (T), που

* Η πειραματική διάταξη λήψης φάσματος στο υπέρυθρο, (IR), διαφέρει από αυτή του σχήματος 1, στο ότι η ανάλυση συχνοτήτων της δέσμης γίνεται με φράγμα μετά την διέλευση της ακτινοβολίας από το δείγμα.



Σχήμα 1. Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης λήψης φάσματος. I και ν είναι η ένταση και η συχνότητα της ακτινοβολίας.

ορίζεται μέσω του λόγου των εντάσεων της διερχόμενης προς την προσπίπτουσα δέσμη, $T = I/I_0$. Η σύνδεση του φαινομένου της απορρόφησης με την φύση του σώματος που απορροφά γίνεται βάσει του νόμου **Beer-Lambert**, ο οποίος διατυπώνεται μέσω του λογαρίθμου της διαπερατότητας ή αλλιώς απορρόφησης, $A = -\log_{10} T$,

$$A = \epsilon bc, \quad (1)$$

όπου ϵ ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) είναι η γραμμομοριακή **απορροφητικότητα**, χαρακτηριστική του σώματος που απορροφά και b (cm), c (mol l^{-1}) είναι το πάχος και η συγκέντρωση ομογενούς δείγματος. Ο νόμος αυτός παράγει το ϵ συναρτήσει της συχνότητας ακτινοβολίας για όλους τους τύπους φασματοσκοπίας απορρόφησης εφόσον η προσπίπτουσα δέσμη είναι μονοχρωματική και οι συγκεντρώσεις του δείγματος είναι σχετικά μικρές ($< 0.5 \text{ M}$ για υγρά δείγματα).

χαρακτηριστικές ενεργειακές μεταπτώσεις των μορίων. Η συχνότητα ν μιας φασματικής γραμμής (κορυφής) είναι ίση με την συχνότητα του αντίστοιχου φωτονίου, που προκαλεί διέγερση του μορίου από μια ενεργειακή στάθμη E' σε μία άλλη υψηλότερης ενέργειας, E'' ,

$$E'' - E' = h\nu, \quad (2)$$

όπου $h = 6.626069 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ είναι η σταθερά **Planck** και η συχνότητα ν μετρείται σε s^{-1} . Ένας άλλος τρόπος παρουσίασης της συχνότητας, συνηθισμένος στην φασματοσκοπία υπερέυθρου, γίνεται μέσω των **κυματαριθμών** $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = $1/\lambda$, όπου λ είναι το μήκος κύματος. Επειδή δε $h\nu = c$, όπου c η ταχύτητα του φωτός, ισχύει

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda = (1/c)v = (E'' - E') / hc \quad (3)$$

Παραδείγματα (μετατροπής μονάδων)

Το μήκος κύματος $\lambda = 400 \text{ nm}$ ισοδυναμεί σε κυματαριθμούς $\tilde{\nu} = 1/(400 \text{ nm}) = 1 / (4 \times 10^{-5} \text{ cm}) = 2.50 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, ή σε συχνότητα $\nu = c/\lambda = 3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} / (4 \times 10^{-5} \text{ cm}) = 7.5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Συνηθίζεται επίσης οι ενεργειακές διαφορές να αναφέρονται σε ποσότητα ενός mole αντιστοιχών φωτονίων. Για ένα mole φωτονίων μήκους κύματος 700 nm (που αντιστοιχούν σε διαφορά $E'' - E'$) θα ισχύει, $(E'' - E')N = hcN/\lambda = 2.86 \times 10^4 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ nm} / 700 \text{ nm} = 40.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, όπου N είναι ο αριθμός Avogadro ίσος με $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Δίνονται οι ακόλουθες χρήσιμες μετατροπές μονάδων:

$$1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 0,1 \text{ nm}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J} = 4.184 \times 10^7 \text{ erg}$$

$$1 \text{ eV} = 23.06 \text{ kcal mol}^{-1} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} = 8066 \text{ cm}^{-1}$$

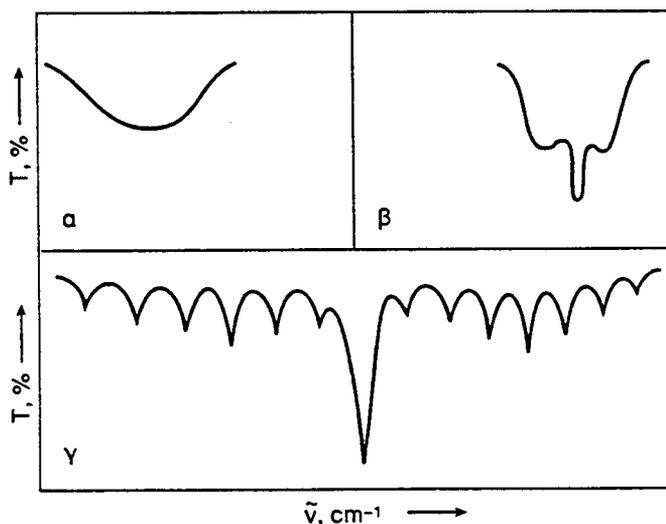
Φωτόνια διαφορετικής ενέργειας διεγείρουν διαφορετικές κινήσεις (βαθμούς ελευθερίας) των μορίων. Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται ορισμένα είδη ενεργειακών μεταπτώσεων και οι αντίστοιχες περιοχές συχνοτήτων της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που τις προκαλεί.

Πίνακας 1

Περιοχή	λ		$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	ΔE kcal/mole	ν sec^{-1}	Κίνηση που επηρεάζεται κατά την απορρόφηση ακτινοβολίας
	\AA	nm				
Υπεριώδες	2,000	200	50,000	143.0	15×10^{15}	↑ Τροχιακή κίνηση ηλεκτρονίων
	2,500	250	40,000	114.4	12×10^{15}	
	3,000	300	33,333	95.3	1.0×10^{15}	
	3,500	350	28,571	81.7	8.7×10^{14}	
	4,000	400	25,000	71.5	7.5×10^{14}	
ορατό	4,500	450	22,222	63.5	6.6×10^{14}	↓
	5,000	500	20,000	57.2	6.0×10^{14}	
	5,500	550	18,182	52.0	5.4×10^{14}	
	6,000	600	16,666	47.7	5.0×10^{14}	
	6,500	650	15,385	44.0	4.6×10^{14}	
υπέρυθρο	7,000	700	14,286	40.8	4.2×10^{14}	↓
	10,000	1,000	10,000	28.6	3×10^{14}	
	50,000	5,000	2,000	5.8	6×10^{13}	
μικροκύματα	100,000	10,000	1,000	2.86	3×10^{13}	↓ Δονητική κίνηση πυρήνων
	10^8	10^7	10	3×10^{-2}	3×10^{11}	
ραδιοκύματα	10^{10}	10^9	0.1	3×10^{-4}	3×10^9	↓ Μεταπτώτικη κίνηση ηλεκτρονιακού spin
	10^{12}	10^{11}	0.001	3×10^{-6}	3×10^7	
						↓ Μεταπτώτικη κίνηση πυρηνικού spin

Μορφή φασμάτων

Επειδή απορρόφηση ακτινοβολίας δεν γίνεται μόνο για συχνότητες που ικανοποιούν την σχέση (2) αλλά και για συχνότητες παραπλήσιες της ν , τα φάσματα δεν είναι απλές γραμμές, αλλά έχουν εύρος, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα (2).



Σχήμα 2. Ενδεικτική μορφή φασματικής γραμμής υπεράυθρου, που λαμβάνεται με (α) χαμηλή, (β) μεσαία και (γ) υψηλή διακριτικότητα στο φασματοφωτόμετρο.

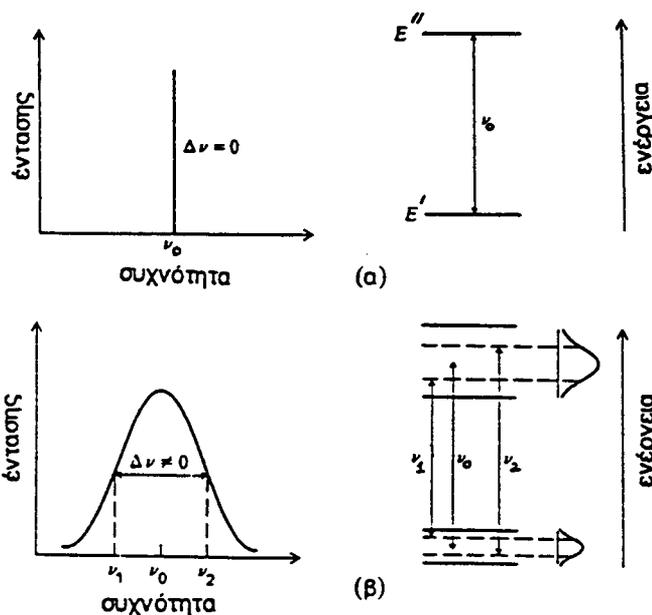
Επί πλέον, οι φασματικές γραμμές ενίοτε φέρουν υφή που διακρίνεται μόνο μετά από κατάλληλη ανάπτυξη του φάσματος (σχήμα 2). Η υφή αυτή οφείλεται συνήθως σε σύγχρονες και διαφορετικής φύσης ενεργειακές μεταπτώσεις των μορίων, όπως οι ηλεκτρονιακές, δονητικές και περιστροφικές μεταπτώσεις. Τέτοια φάσματα αναλύονται στα δύο πειράματα που ακολουθούν.

Η μορφή κάθε απλής καμπύλης απορρόφησης καθορίζεται από μικροσκοπικούς παράγοντες, όπως η κβαντική φύση του φαινομένου απορρόφησης ακτινοβολίας, όσο και από μακροσκοπικούς παράγοντες, που καθορίζουν την μέση διαμοριακή δομή των μοριακών συστημάτων.

Η κβαντική μηχανική προβλέπει ότι οι ενέργειες των διηγεμένων καταστάσεων των μορίων δεν είναι πλήρως καθορισμένες, ακολουθούν δε κατανομή Lorentz,

$$g(E) = (\hbar/\tau) / ((E - E^*)^2 + (\hbar/2\tau)^2), \quad (4)$$

όπου η σταθερά τ χαρακτηρίζει τον "χρόνο ζωής" της κατάστασης και E'' είναι η περισσότερο πιθανή τιμή της ενέργειας της διηγευμένης κατάστασης. Η αναπόφευκτη ασάφεια στην ενέργεια μιας διηγευμένης κατάστασης ενός μορίου σχετίζεται με την αρχή της αποπροσδιοριστίας σε ενεργειακή έκδοση. Συγκεκριμένα από την κατανομή Lorentz ευρίσκεται ότι το εύρος της καμπύλης, ΔE , στο μισό του ύψους της ικανοποιεί την σχέση $\Delta E \cdot \tau = h$. Το αντίστοιχο φασματικό εύρος, $\Delta \tilde{\nu} = \Delta E/hc$, ονομάζεται φυσικό εύρος φασματικής γραμμής (σχήμα 3).



Σχήμα 3. Αναπαράσταση προέλευσης φυσικού εύρους φασματικής γραμμής. (α) $\Delta E' = \Delta E'' = 0$, (β) $\Delta E' \neq 0$, $\Delta E'' \neq 0$.

Το εύρος αυτό είναι εν γένει πολύ μικρό. Παραδείγματος χάριν, για την δονητική μετάπτωση των 2989 cm^{-1} του HCl ισχύει $\Delta \tilde{\nu} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$. Η τιμή αυτή είναι κατά πολύ μικρότερη των παρατηρούμενων ευρών της τάξης των $1\text{-}5 \text{ cm}^{-1}$.

Μεγαλύτερη συνεισφορά στην διαμόρφωση των γραμμών απορρόφησης έχει το φαινόμενο Doppler. Σύμφωνα με το φαινόμενο αυτό, οι παρατηρούμενες συχνότητες διεγέρσεως των μορίων διαφέρουν από τις πραγματικές κατά $\delta \nu$ λόγω της στιγμιαίας ταχύτητας των μορίων, u ,

$$\delta \nu = (u/c)\nu, \quad (5)$$

όπου v είναι η πραγματική συχνότητα διεγέρσεως του μοριακού συστήματος και c η ταχύτητα του φωτός. Επειδή οι ταχύτητες των μορίων ακολουθούν την κατανομή Maxwell, $f(u) = A \exp(-mu^2/2kT)$, όταν το φαινόμενο Doppler είναι σημαντικό, οι καμπύλες απορρόφησης προσομοιάζουν με καμπύλες Gauss, $\exp(-\pi c^2 (\delta\nu/\nu)^2 / 2kT)$. Εύκολα υπολογίζεται το εύρος μιας τέτοιας καμπύλης στο μισό του ύψους της,

$$\Delta\nu = (2v/c) * \{(2kT/m) \ln 2\}^{1/2}, \quad (6)$$

όπου k είναι η σταθερά Boltzmann και m είναι η μάζα του μορίου. Εξετάζοντας πάλι την δονητική μετάπτωση του HCl σε θερμοκρασία 300 K ευρίσκουμε ότι $\Delta\tilde{\nu} = 0.003 \text{ cm}^{-1}$. Επομένως ούτε αυτός ο παράγοντας διαμορφώνει κύρια τη μορφή των γραμμών απορρόφησης στο υπέρυθρο. Επειδή όμως το εύρος $\Delta\nu$ είναι ανάλογο της συχνότητας, ν , το φαινόμενο Doppler θα επηρεάζει σημαντικά τις φασματικές γραμμές που οφείλονται σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, (κύρια στο ορατό).

Η μορφή των φασματικών γραμμών υπέρυθρου και χαμηλότερων συχνοτήτων επηρεάζεται κύρια από τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Μέσω της στατιστικής μηχανικής προβλέπεται ότι η απορρόφηση έχει μορφή καμπύλης Lorentz,

$$A(\nu) = A_0 (N' - N'') \nu \Delta\nu / \{(\nu - \nu_T)^2 + (\Delta\nu)^2\}, \quad (7)$$

όπου $\Delta\nu = 1/2\pi\tau$ είναι το εύρος της καμπύλης απορρόφησης, τ είναι ο μέσος χρόνος μεταξύ συγκρούσεων των μορίων, $h\nu_T$ είναι η ακριβής ενέργεια διεγέρσεως και N' , N'' είναι οι πληθυσμοί της αρχικής και τελικής κατάστασης των μορίων κατά την συγκεκριμένη μετάπτωση. Ο χρόνος τ προσεγγίζεται μέσω της κινητικής θεωρίας από την σχέση $\tau = 1/\pi \sigma^2 u N$, όπου σ είναι η ενεργή διάμετρος μορίου, u είναι η μέση μοριακή ταχύτητα και N είναι η συγκέντρωση των μορίων. Για ένα μόριο με $\sigma = 0.4 \text{ nm}$, $u = 100 \text{ m s}^{-1}$, και πίεση 0.1 Torr, προκύπτει ότι $\Delta\nu = 0.1 \text{ cm}^{-1}$. Η τιμή αυτή υποδεικνύει ότι οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις επηρεάζουν κατά κύριο λόγο την μορφή των φασματικών γραμμών που οφείλονται σε περιστροφικές μεταπτώσεις. Γι' αυτό, καλύτερευση του διαχωρισμού τέτοιων γραμμών επιτυγχάνεται με την ελάττωση της πίεσης των δειγμάτων.

Το ύψος των καμπυλών απορρόφησης, ειδικά στο υπέρυθρο, είναι ανάλογο της διαφοράς των πληθυσμών της αρχικής και της τελικής κατάστασης της μετάπτωσης, σχέση (7). Επειδή οι πληθυσμοί ακολουθούν την κατανομή Boltzmann, για ένα δείγμα θερμοκρασίας T , θα ισχύει

$$N' - N'' = N' (1 - N''/N') = N' (1 - \exp(-h\nu/kT)) \quad (8)$$

Επομένως, μπορούμε αλλιώς να παρατηρήσουμε ότι η απορρόφηση εξαρτάται από τον πληθυσμό της αρχικής κατάστασης, N' , και από την διαφορά ενεργειών της αρχικής και της τελικής κατάστασης.

Δύο επίσης χαρακτηριστικά των οργάνων επηρεάζουν την μορφή των φασμάτων. Πρώτον, η ταχύτητα λήψης του φάσματος, διότι απαιτεί κατάλληλη ρύθμιση του εύρους συχνοτήτων της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα κατά την διάρκεια λήψης του φάσματος. Μεγάλες ταχύτητες απαιτούν μεγάλα εύρη και συνεπώς μικρή διακριτική ικανότητα στο όργανο (σχήμα 2). Ένας δεύτερος παράγοντας είναι ο λόγος σήματος προς θόρυβο. Πάντα σε κάθε ηλεκτρονικό όργανο υπάρχουν τυχαίες μεταπτώσεις στα σήματα των στοιχείων του με συνέπεια τα φάσματα να φέρουν θόρυβο. Η επίδραση του τυχαίου θορύβου μπορεί να ελαττωθεί με την λήψη και άθροιση πολλών φασμάτων μαζί.

ΦΑΣΜΑ ΟΡΑΤΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΙΩΔΙΟΥ

Η απορρόφηση ακτινοβολίας στο ορατό τμήμα του φάσματος του φωτός του I_2 (490-650 nm) αποδίδεται στην ηλεκτρονιακή μετάπτωση από την θεμελιώδη, $X^1 \Sigma_g$, στην $B^3 \Pi_{g,u}$ ενεργειακή κατάσταση του μορίου (σχήμα 4α). Παράλληλα όμως επιτρέπονται και λαμβάνουν χώρα δονητικές και περιστροφικές μεταπτώσεις όπως διακρίνεται στην υφή του φάσματος. Στο συγκεκριμένο πείραμα αναλύεται η υφή του φάσματος και προσδιορίζονται τα αντίστοιχα δυναμικά αλληλεπίδρασης των ατόμων ιωδίου.

Ερμηνεία φασμάτων ορατού

Κατά την αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης λαμβάνουν χώρα πολλών ειδών ενεργειακές μεταπτώσεις. Το κάθε είδος μετάπτωσης προκύπτει από διαφορετικό τρόπο σύζευξης του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου της ακτινοβολίας με το μοριακό σύστημα. Εδώ θα ασχοληθούμε με ηλεκτρικές διπολικές μεταπτώσεις, δηλαδή με μεταπτώσεις που οφείλονται στην αλληλεπίδραση μόνον του ηλεκτρικού πεδίου της ακτινοβολίας με τα "στιγμιαία" δίπολα των μορίων.

Η κβαντική μηχανική προβλέπει ότι μία μετάπτωση από την A στην B ενεργειακή κατάσταση ενός μορίου είναι εφικτή, (επιτρεπτή), όταν η διπολική ροπή μετάπτωσης, D_{BA} , διαφέρει από το μηδέν,

$$D_{BA} = \int \Psi_B^* \mathbf{d} \Psi_A \, dr \neq 0, \quad (9)$$

όπου $\mathbf{d} = -\sum_e e \mathbf{r}_e + \sum_n e Z_n \mathbf{R}_n$ είναι ο τελεστής διπολικής ροπής του μορίου και \mathbf{r}_e , \mathbf{R}_n είναι τα ανύσματα θέσης των ηλεκτρονίων και των πυρήνων αντίστοιχα. Το διαφορικό dr περιλαμβάνει όλους τους βαθμούς ελευθερίας του μορίου. Στην αντίθετη περίπτωση η μετάπτωση χαρακτηρίζεται ως απαγορευ-

μένη. Σχέσεις αυτού του είδους ονομάζονται κανόνες επιλογής, επειδή υποδεικνύουν τις καταστάσεις που μπορούν επιλεκτικά να συνδεθούν κατά μία ενεργειακή μετάπτωση. Οι συμμετρίες των κυματοσυναρτήσεων $\Psi_{A,B}$ πρέπει να ταιριάζουν κατάλληλα με τη συμμετρία του τελεστή της διπολικής ροπής, προκειμένου η διπολική ροπή μεταπτώσεως να μην μηδενίζεται. Επειδή η συμμετρία μιας κυματοσυναρτήσεως υποδεικνύεται από τους κβαντικούς αριθμούς που την χαρακτηρίζουν, οι κανόνες επιλογής διατυπώνονται σαν σχέσεις μεταξύ κβαντικών αριθμών των καταστάσεων του μοριακού συστήματος. Η δυσκολία προσδιορισμού των κατάλληλων κβαντικών αριθμών, που χαρακτηρίζουν τις κυματοσυναρτήσεις των μορίων, μας επιβάλλει να στηρίξουμε μια γενική ανάλυση σε ειδικά μοντέλα. Συνήθως θεωρούμε μοντέλο διατομικού μορίου, το οποίο χαρακτηρίζεται από τρεις στροφορμές (επιπλέον δεν εξετάζουμε το spin των πυρήνων):

- α. το σπιν των ηλεκτρονίων S (καθώς και η προβολή στον άξονα του μορίου S_z) με αντίστοιχο κβαντικό αριθμό S (Σ).
- β. η τροχιακή στροφορμή των ηλεκτρονίων L (καθώς και η προβολή στον άξονα του μορίου L_z) με αντίστοιχο κβαντικό αριθμό L (Λ) και
- γ. η συνολική στροφορμή J , που περιλαμβάνει την στροφορμή λόγω περιστροφής του πυρηνικού στελέχους του μορίου και την συνολική στροφορμή των ηλεκτρονίων (καθώς και η προβολή στον άξονα του μορίου J_z , που εμπεριέχει μόνο την προβολή της συνολικής στροφορμής των ηλεκτρονίων) με αντίστοιχο κβαντικό αριθμό J (Ω).

Βάσει των κβαντικών αριθμών των στροφορμών διατυπώνονται οι κανόνες επιλογής για ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις (οι πυρήνες θεωρούνται ακίνητοι),

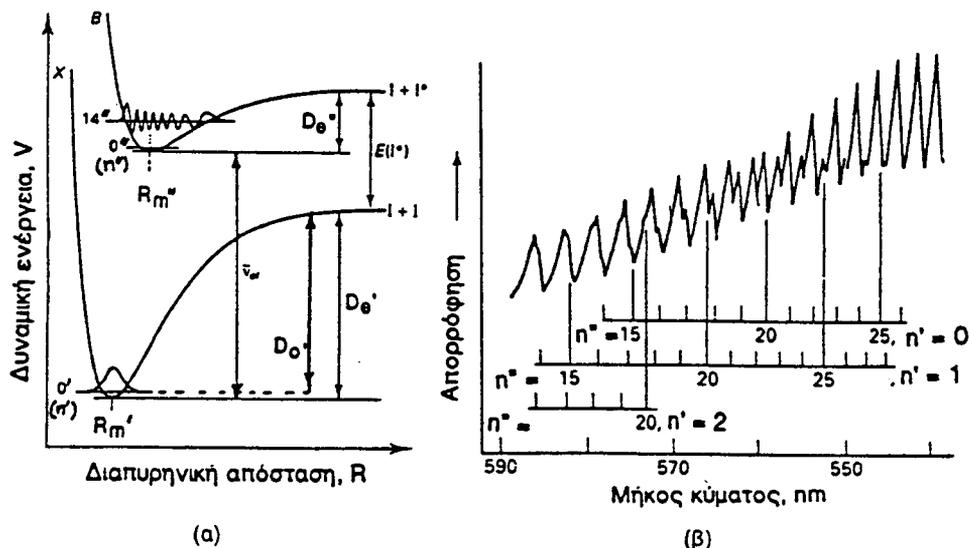
$$\begin{aligned} \Delta S &= 0, \Delta \Sigma = 0 \text{ (για ασθενή σύζευξη τροχιακής στροφορμής και σπιν)}, \\ \Delta L &= 0, \pm 1, \Delta \Omega = 0, \pm 1, \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \text{ (όχι όμως } J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ και } \Omega = 0 \rightarrow \Omega = 0 \text{ όταν } \Delta J \neq 0), \\ g &\rightarrow u \text{ (αλλαγή συμμετρίας ως προς κέντρο, parity)} \end{aligned}$$

Η μετάπτωση $X^1 \Sigma_g^- - B^3 \Pi_{g,u}$ του I_2 που πρόκειται να μελετηθεί χαρακτηρίζεται βάσει αυτών των κανόνων ως απαγορευμένη, διότι κατ' αυτήν η πολλαπλότητα του σπιν αλλάζει ($2S + 1 = 1 \rightarrow 3$). Παρ' όλα αυτά η μετάπτωση λαμβάνει χώρα επειδή σε αυτήν την περίπτωση εμφανίζεται ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ τροχιακής στροφορμής και σπιν, οπότε ο αντίστοιχος κανόνας επιλογής, που βασίστηκε σε μοντέλο μη σύζευξης S και L , χάνει τη ισχύ του.

Στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των μοριακών συστημάτων οφείλεται η απορρόφηση του ορατού τμήματος της ακτινοβολίας (VIS). Οι παρατηρούμε-

νες καμπύλες απορρόφησης του ορατού έχουν εν γένει μεγάλα εύρη (~ 100 nm), ενίοτε δε εμφανίζουν λεπτή υφή όταν ληφθούν με φασματοφωτόμετρο μεγάλης διακριτικής ικανότητας (~ 0.1 nm). Παρατηρείται δηλαδή ένα πλήθος λεπτών κορυφών, (εύρους ~ 1 nm), να επικάθεται στην κύρια καμπύλη απορρόφησης, (σχήμα 1β), που οφείλεται σε σύγχρονες προς την ηλεκτρονική δονητικές και περιστροφικές μεταπτώσεις. Οι σύγχρονες δονητικές μεταπτώσεις αυτού του είδους χαρακτηρίζονται ως επιτρεπτές. Αντίστοιχοι κανόνες επιλογής (περιορισμοί δηλαδή στις μεταπτώσεις) ισχύουν μόνο για μεταπτώσεις κατά τις οποίες η ηλεκτρονική δομή του μοριακού συστήματος δεν αλλάζει.

Σε καθαρά δονητικές και περιστροφικές μεταπτώσεις οφείλεται η απορρόφηση ακτινοβολίας στο υπέρυθρο (IR). Η επόμενη άσκηση ασχολείται με την ανάλυση ενός τέτοιου φάσματος υπέρυθρου αερίων. Το I_2 όμως, λόγω συμμετρίας, δεν δίδει απορρόφηση στο υπέρυθρο και ως εκ τούτου η ανάλυση της λεπτής υφής του φάσματος ορατού παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για την δομή του μορίου. Συγκεκριμένα, στην παρούσα άσκηση θα προσδιορισθούν τα δυναμικά αλληλεπίδρασης ατόμων ιωδίου στη θεμελιώδη (X) και διηγερμένη (B) ηλεκτρονική κατάσταση του I_2 .



Σχήμα 4. α) Διάγραμμα δυναμικών αλληλεπίδρασης μοριακού ιωδίου.
β) Τμήμα φάσματος ορατού μοριακού ιωδίου με αντίστοιχη απόδοση των απορροφήσεων σε δονητικές μεταπτώσεις.

Αυτό είναι δυνατό διότι η κβαντική μηχανική μας δίνει τη δυνατότητα συσχέτισης των δυναμικών με τις δονητικές ενεργειακές στάθμες και έμμεσα με την παρατηρούμενη λεπτή υφή των φασμάτων. Αναλυτικότερα, για το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή,

$$V(R) = \frac{1}{2} K (R - R_m)^2, \quad (10)$$

όπου R_m είναι η θέση του ελαχίστου του δυναμικού και K είναι η σταθερά του ελατηρίου, προβλέπονται από την θεωρία διακριτές ενεργειακές στάθμες,

$$G(n) = \tilde{\nu}_e \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad \text{με } n = 1, 2, \dots, \quad (11)$$

όπου η ενέργεια G μετρείται σε cm^{-1} . Η σταθερά $\tilde{\nu}_e$ συνδέεται με την σταθερά του ελατηρίου μέσω της σχέσης

$$K = \mu (2\pi c \tilde{\nu}_e)^2 = 2,968 \cdot 10^{14} \mu \tilde{\nu}_e^2 \quad (12)$$

Από την δεύτερη σχέση η K δίδεται σε cm^{-3} όταν η $\tilde{\nu}_e$ μετρείται σε cm^{-1} . $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$ είναι η ανηγμένη μάζα του μορίου σε μονάδες ατομικού βάρους, δηλαδή m είναι ατομικό βάρος, (κλίμακα Aston).

Ένα ακριβέστερο μοντέλο δυναμικού είναι αυτό του Morse,

$$V(R) = D_e (1 - e^{-\beta(R-R_m)})^2, \quad (13)$$

όπου D_e και R_m είναι το βάθος και η θέση του ελαχίστου του δυναμικού. Οι προβλεπόμενες δονητικές ενεργειακές στάθμες δίδονται από μία έκφραση που μοιάζει με αυτή του αρμονικού ταλαντωτή αλλά είναι βελτιωμένη κατά έναν όρο,

$$G(n) = \tilde{\nu}_e \left(n + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (14)$$

Οι σταθερές $\tilde{\nu}_e$ και x_e (καθαρός αριθμός) συνδέονται με τις σταθερές του δυναμικού μέσω των σχέσεων

$$\begin{aligned} hD_e &= (2\pi^2 c \mu / \beta^2) \tilde{\nu}_e^2 \quad \text{και} \quad h\beta^2 = (8\pi^2 c \mu) \tilde{\nu}_e x_e & (15) \\ D_e &= 1.483 \cdot 10^{-2} \mu \tilde{\nu}_e^2 / \beta^2 \quad \beta^2 = 5.932 \cdot 10^{-2} \mu \tilde{\nu}_e x_e & (15a) \end{aligned}$$

Στις σχέσεις 15α, μ είναι σε μονάδες ατομικού βάρους, $\tilde{\nu}_e$ και D_e είναι σε cm^{-1} και β σε \AA^{-1} .

Εμπειρικά, η εξάρτηση των δονητικών ενεργειακών σταθμών από τον κβαντικό αριθμό (n) περιγράφεται με σειρά γενικής μορφής

$$G(n) = \tilde{\nu}_e \left(n + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + \tilde{\nu}_e y_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (16)$$

όπου οι φασματοσκοπικές σταθερές $\tilde{\nu}_e$, $\tilde{\nu}_e x_e$, $\tilde{\nu}_e y_e$ κλπ προσδιορίζονται πειραματικά μέσω της ανάλυσης των φασμάτων. Η ομοιότητα των εκφράσεων της $G(n)$, (σχέσεις (11), (14) και (16)), μας δίνει την δυνατότητα υπολογισμού των σταθερών K και D_e , β , από τις φασματοσκοπικές σταθερές μέσω των σχέσεων (12) και (15), και έτσι έμμεσα τον προσδιορισμό των αντίστοιχων δυναμικών αλληλεπίδρασης.

Τέλος, ο υπολογισμός των φασματοσκοπικών σταθερών βασίζεται στην συσχέτιση των ενεργειών των μορίων πριν και μετά την μετάπτωση, (E' και E'' αντίστοιχως), με την συχνότητα της απορροφούμενης ακτινοβολίας,

$$\nu = (E'' - E') / hc . \quad (3)$$

Κατά το παρόν πείραμα αλλάζει συγχρόνως η ηλεκτρονιακή και δονητική κατάσταση ($n' \rightarrow n''$) ενός μορίου, οπότε η ενέργεια E αναλύεται σε ηλεκτρονιακή, T (cm^{-1}), και δονητική μέσω της σχέσης

$$E / hc = T + G(n) \quad (17)$$

Οι περιστροφικές ενεργειακές μεταπτώσεις δεν παρατηρούνται στο προκείμενο πείραμα και γι' αυτό αγνοείται η περιστροφική κίνηση των μορίων.

Ορίζοντας την απόσταση των ελαχίστων των δυναμικών με ν_{el} ,

$$\nu_{el} = T'' - T' ,$$

μπορούμε να εκφράσουμε την συχνότητα μιας μετάπτωσης συναρτήσει των φασματοσκοπικών σταθερών μέσω των σχέσεων (3), (16) και (17),

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}(n'', n') &= T'' + G(n'') - T' - G(n') \\ &= \nu_{el} + G(n'') - G(n') \\ &= \tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}_e'' (n'' + 1/2) - \tilde{\nu}_e'' x_e'' (n'' + 1/2)^2 \\ &\quad - \tilde{\nu}_e' (n' + 1/2) + \tilde{\nu}_e' x_e' (n' + 1/2)^2 \end{aligned} \quad (18)$$

Εδώ αγνοήθηκε ο τρίτος όρος της σειράς (16) γιατί η συνεισφορά του είναι εν γένει μικρή, αφού διορθώνει την ενέργεια για υψηλής τάξης αναρμονικότητες στο δυναμικό.

Η έκφραση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ερμηνεία των φασμάτων εκλέγοντας κατάλληλα τις σταθερές $\tilde{v}_e, \tilde{v}_e x_e, \tilde{v}_e', \tilde{v}_e' x_e'$, ούτως ώστε οι φασματικές γραμμές να αναπαράγονται όσο το δυνατόν καλύτερα. Υπάρχει όμως ένας πιο εύκολος τρόπος υπολογισμού των σταθερών αυτών, μέσω της θεώρησης ενεργειακών διαφορών σε σχέση με μία συγκεκριμένη ηλεκτρονιακή στάθμη. Θεωρώντας για μία διηγερμένη κατάσταση το διάγραμμα της καμπύλης (Birge-Sponer),

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{v}(n'') &= \tilde{v}(n'' + 1, n') - \tilde{v}(n'', n') \\ &= (\tilde{v}_e'' - 2\tilde{v}_e'' x_e'') - (2\tilde{v}_e'' x_e'') n'', \end{aligned} \quad (19)$$

παρατηρείται ότι η κλίση της ευθείας ισούται με $-2\tilde{v}_e'' x_e''$ και η τομή με τον άξονα $\Delta\tilde{v}(n'')$ με $\tilde{v}_e'' - 2\tilde{v}_e'' x_e''$. Ανάλογη θεώρηση μπορεί να γίνει και για διαφορές

$$\Delta\tilde{v}(n') = \tilde{v}(n'', n') - \tilde{v}(n'', n'+1) = (\tilde{v}_e' - 2\tilde{v}_e' x_e') - (2\tilde{v}_e' x_e') n', \quad (20)$$

της θεμελιώδους κατάστασης. Η όλη ανάλυση διευκολύνεται με την οργάνωση των φασματικών δεδομένων σε πίνακα Deslandres μέσω του οποίου υπολογίζονται με εποπτικό τρόπο οι διαφορές συχνοτήτων. Στον πίνακα αυτό τοποθετούνται οι συχνότητες απορρόφησης $\tilde{v}(n'', n')$, (αναφερόμενες σε διεγέρσεις από την n' στην n'' ενεργειακή στάθμη), αλλά και οι διαφορές $\Delta\tilde{v}(n)$, (σχέσεις 19 και 20), εντός παρενθέσεως όπως διακρίνεται στον πίνακα 2.

Τέλος, μετά τον υπολογισμό των σταθερών $\tilde{v}_e, \tilde{v}_e x_e$ και των δύο ηλεκτρονιακών καταστάσεων, υπολογίζεται εύκολα η ενεργειακή απόσταση των σταθμών, \tilde{v}_e , μέσω της σχέσης (18).

Ενέργεια Διασπάσεως Μορίου

Η ενέργεια που απαιτείται για την διάσπαση ενός διατομικού μορίου, που βρίσκεται στην θεμελιώδη δονητική στάθμη, συμβολίζεται με D_0 και είναι μικρότερη του βάθους του δυναμικού αλληλεπίδρασης, D_e , λόγω ύπαρξης ενέργειας μηδενός (σχήμα 4),

$$D_e = D_0 + G(0) = D_0 + (1/2) \tilde{v}_e - (1/4) \tilde{v}_e x_e + \dots \quad (21)$$

Επειδή κβαντισμένες δονητικές στάθμες δεν υπάρχουν πάνω από την ενέργεια διάσπασης, η τιμή της σταθεράς D_e πρέπει να ισούται με την μέγιστη δυνατή τιμή του όρου $G(n)$, δηλαδή $D_e = G(n_{\max})$. Στο όριο αυτό

Πίνακας (Deslandres) 2

n''	n'	0	1	2	$\langle \Delta v(n'') \rangle$
...	14	α (A- α)	β (B- β)	γ
	15	A (a-A)	B (b-B)	Γ
	16	a ...	b ...	c
...	$\langle \Delta v(n') \rangle$	

όπου $\alpha = v(14,0)$, $\beta = v(14,1)$, $\gamma = v(14,2)$ κλπ,
και $A = v(15,0)$, $B = v(15,1)$, $\Gamma = v(15,2)$ κλπ.

Μέσα σε παρένθεση παρουσιάζονται οι τιμές $\Delta v(n'') = A - \alpha$, ..., και $\Delta v(n') = \alpha - \beta$...
Επειδή οι διαφορές $\Delta v(n'')$, ανεξάρτητα από τον κβαντικό αριθμό n' , αναφέρονται στην ίδια ενεργειακή διαφορά (μεταξύ δονητικών καταστάσεων $n'' + 1$ και n'') της B διηγευμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης, όλες οι ποσότητες σε παρένθεση κάθε σειράς του πίνακα πρέπει να είναι ίσες (π.χ. $A - \alpha = B - \beta$ κλπ.). Στην τελευταία στήλη του πίνακα αναγράφεται ο μέσος όρος αυτών των ποσοτήτων, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί στην γραφική παράσταση της $\Delta v(n'')$ συναρτήσεως του n'' . Ανάλογα ισχύουν για τις διαφορές $\Delta v(n')$, όπως αυτές παρουσιάζονται στις στήλες του πίνακα (π.χ. $\alpha - \beta = A - B$ κλπ.).

οι δονητικές στάθμες πυκνώνουν, με τρόπο ώστε $\Delta \tilde{v}(n_{\max} - 1) = 0$, οπότε μέσω της σχέσης (19) προβλέπεται

$$\tilde{v}_e - 2\tilde{v}_e x_e (n_{\max}) = 0 \quad \text{ή} \quad n_{\max} = [\tilde{v}_e / 2\tilde{v}_e x_e], \quad (22)$$

όπου οι αγκύλες δηλώνουν ακέραιο μέρος.

Υπάρχει δηλαδή πεπερασμένος αριθμός δονητικών αριθμών για κάθε ηλεκτρονιακή στάθμη (δυναμικό). Επομένως, μέσω της $G(n)$ χρησιμοποιώντας μόνο τους δύο πρώτους όρους της σχέσης (16), λαμβάνουμε

$$D_e = G(n_{\max}) = \tilde{v}_e (1/x_e - x_e) / 4 \quad (23)$$

οπότε η (21) δίνει,

$$D_0 = D_e - G(0) = D_e - \tilde{v}_e / 2 + \tilde{v}_e x_e / 4 = \tilde{v}_e (1/x_e - 2) / 4 \quad (24)$$

Η αγνόηση υψηλής τάξης αναρμονικοτήτων δεν δημιουργεί προβλήματα για την Β κατάσταση του I_2 , συνήθως όμως οδηγεί σε σφάλματα της τάξης του 10-20%. Μεγάλο σφάλμα δημιουργείται για την Χ κατάσταση του I_2 , επειδή στην ανάλυση χρησιμοποιούνται δεδομένα που σχετίζονται μόνο με τις $n' = 0,1$ και 2 δονητικές καταστάσεις, αφού αυτές είναι κατειλημμένες ως επί το πλείστον σε θερμοκρασία δωματίου.

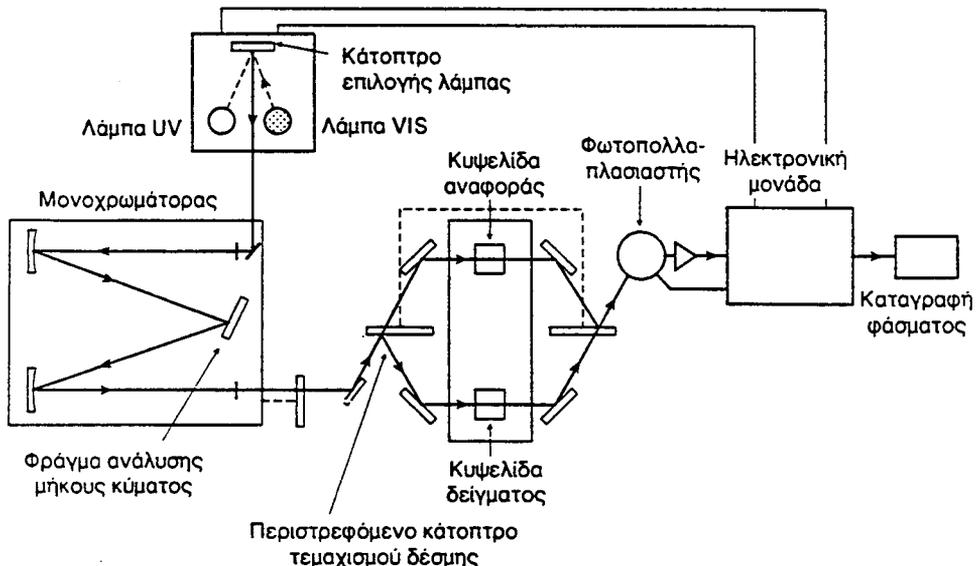
Μία περισσότερο ακριβής τιμή για την D_e , προκύπτει από την σχέση

$$D_e = \tilde{\nu}_{el} + D_{e^*} - E(I^*), \quad (25)$$

όπου $E(I^*)$ είναι η ενεργειακή διαφορά των ατόμων ιωδίου που δημιουργούνται κατά την διάσπαση του I_2 μέσω των καταστάσεων Χ και Β (σχήμα 4α). Η τιμή του $E(I^*)$ υπολογίζεται μέσω ατομικής φασματοσκοπίας και είναι ίση με 7603 cm^{-1} .

Πείραμα

Το φάσμα ατμών ιωδίου λαμβάνεται με φασματοφωτόμετρο ορατού διακριτικής ικανότητας 0,2 nm. Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι διάφορες μονάδες του οργάνου και η πορεία του φωτός διαμέσου αυτών.



Σχήμα 5. Φασματοφωτόμετρο Varian Techtron 635 UV-VIS.

Επειδή κατά την ανάλυση του φάσματος απαιτείται η γνώση των θέσεων μόνο των κορυφών απορρόφησης, αρκεί η λήψη του φάσματος σε σχετικές τιμές απορρόφησης.

Ανάλυση φάσματος και υπολογισμοί

1. Αποδώστε τις απορροφήσεις του φάσματος σε δονητικές μεταπτώσεις του μοριακού ιωδίου όπως διακρίνεται στο σχήμα (4β). Εμφανίζονται τριών ειδών αλληπάλληλες σειρές απορροφήσεων κάθε μία από τις οποίες αντιστοιχεί σε μεταπτώσεις διαφορετικής αρχικής δονητικής στάθμης ($n' = 0,1$ και 2). Η συγκεκριμένη απόδοση των κορυφών δεν είναι προφανής, έχει δε καθορισθεί μετά από ανάλυση της κατανομής των εντάσεων απορρόφησης: \dots ισοτοπικών μετατοπίσεων των συχνοτήτων, $\mu \cdot \alpha$.
2. Κατασκευάστε τον πίνακα Deslandres σαν εποπτικό μέσο για την εντόπιση ασυνεπειών και κακώς προσδιορισμένων τιμών συχνοτήτων.
3. Υπολογίστε τις σταθερές $\tilde{\nu}_e$, $\tilde{\nu}_e x_e$, $\tilde{\nu}_e'$, $\tilde{\nu}_e' x_e'$ μέσω των καμπυλών Birge-Sponer, $(\Delta\tilde{\nu}(n))$, και σχολιάστε πιθανή απόκλιση των καμπυλών από την γραμμικότητα.
4. Υπολογίστε την σταθερά $\tilde{\nu}_{e1}$ μέσω της σχέσης (18) καθώς και τις ενέργειες διασπάσεως του μορίου διαμέσου των καταστάσεων X και B, μέσω της σχέσης 24.
5. Συγκρίνετε τα αποτελέσματά σας με τιμές της βιβλιογραφίας, (πίνακας 3), και αναφέρετε πιθανές αιτίες σφαλμάτων.
6. Υπολογίστε την σταθερά K αρμονικού ταλαντωτή και τις σταθερές D_e , β δυναμικού Morse και για τις δύο καταστάσεις του I_2 . Υπολογίστε επίσης την βελτιωμένη τιμή του βάθους του δυναμικού της θεμελιώδους καταστάσεως, μέσω της σχέσης (25). Πού οφείλεται τυχόν διαφορά από την προηγούμενη τιμή;
7. Σχεδιάστε τα δυναμικά που προσδιορίσατε στο ίδιο διάγραμμα ενέργειας $V/D_e(X)$ συναρτήσει της σχετικής απόστασης $R/R_m(X)$, όπου το X υποδείχνει την θεμελιώδη κατάσταση. Δίδονται συμπληρωματικά οι θέσεις των ελαχίστων των δυναμικών, $R_m(X) = 0.2666$ nm και $R_m(B) = 0.3016$ nm, που υπολογίζονται μέσω ανάλυσης άλλων πειραματικών δεδομένων. Στην θέση της $D_e(X)$ χρησιμοποιείστε την βελτιωμένη τιμή της σταθεράς.
8. Πόσες δονητικές στάθμες χωρούν σε κάθε ένα από τα προσδιορισθέντα δυναμικά;

ΦΑΣΜΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΔΙΑΤΟΜΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Το φάσμα υπερύθρου ενός μορίου, όπως HCl, CO κλπ., περιέχει πληροφορία για την δονητική αλλά και την περιστροφική κίνηση του πυρηνικού στελέχους. Οι περιστροφικές μεταπτώσεις συνοδεύουν τις αντίστοιχες δονητικές, δημιουργώντας περιστροφική υφή στα φάσματα

υπερύθρου. Όταν η φασματοσκοπική ανάλυση της υψής αυτής είναι δυνατή, όπως συμβαίνει στα πιο πάνω αέρια, προσδιορίζεται η ροπής αδρανείας και εξ αυτής η διαπυρηνική απόσταση κάθε μορίου. Επιπλέον προσδιορίζεται συνδυασμός φασματοσκοπικών σταθερών που χρησιμοποιούνται και στην ερμηνεία φασμάτων ορατού.

Ερμηνεία Φασμάτων Υπερύθρου

Η ενέργεια των φωτονίων της υπέρυθρης ακτινοβολίας συνήθως προκαλεί δονητικές και περιστροφικές μεταπτώσεις αφήνοντας αδιατάραχτη την ηλεκτρονιακή κατάσταση των μορίων. Οι μεταπτώσεις ενός δονούμενου και συγχρόνως περιστρεφόμενου μορίου υπόκεινται σε κανόνες επιλογής. Θεωρώντας σαν μοντέλα για την κίνηση του μορίου τον αρμονικό ταλαντωτή και τον άκαμπτο περιστροφέα, προβλέπεται αντίστοιχα ότι κατά μία μετάπτωση θα ισχύουν

$$\Delta n = \pm 1 \quad \text{και} \quad \Delta J = \pm 1, \quad (26)$$

όπου n και J είναι κβαντικοί αριθμοί της δονητικής και της περιστροφικής κατάστασης του μορίου. Για έναν μη-αρμονικό ταλαντωτή επιτρέπονται και οι υπέρτονοι $\Delta n = \pm 2, \pm 3$ κλπ., οι οποίοι στην πραγματικότητα εμφανίζουν μικρότερες απορροφήσεις. Εδώ θα ασχοληθούμε με την κυρία απορρόφηση ($\Delta n = 1$), δηλαδή με μεταπτώσεις από τυχούσα J' περιστροφική στάθμη της θεμελιώδους δονητικής στάθμης ($n' = 0$) σε κάποια J'' στάθμη της πρώτης διηγερμένης δονητικής στάθμης ($n'' = 1$).

Προκειμένου να ερμηνευθούν τα φάσματα, απαιτείται να καθορισθεί μια γενική έκφραση για την ενέργεια των καταστάσεων των μορίων. Κατ' αρχήν διαχωρίζουμε την ενέργεια σε ηλεκτρονιακή (T), δονητική (G) και περιστροφική (F),

$$E(n,J)/hc = T + G + F \quad (27)$$

Οπότε για την συχνότητα απορρόφησης θα ισχύει ($T' = T''$),

$$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = (E'' - E') / hc = (G'' - G') + (F'' - F'), \quad (28)$$

όπου οι απλοί και διπλοί τόνοι συμβολίζουν αρχικές και τελικές καταστάσεις αντιστοίχως.

Αναλυτικότερα, οι δονητικές ενεργειακές διαφορές, όπως διαπιστώνεται και στην προηγούμενη άσκηση, περιγράφονται αρκετά καλά από το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή, διορθωμένες για αναρμονικότητα από όρους της μορφής

$$G(n) = \tilde{\nu}_e (n+1/2) - \tilde{\nu}_e x_e (n+1/2)^2 + \dots \quad (29)$$

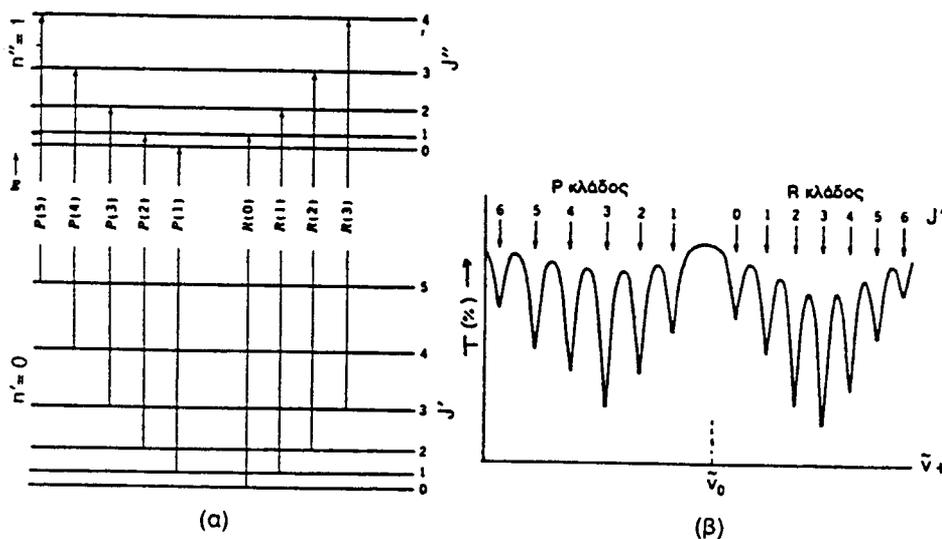
όπου $\tilde{\nu}_e$ είναι κυματαριθμός που αντιστοιχεί στην "δόνηση" του μορίου γύρω από θέση ισορροπίας, R_m .

Ανάλογα, η περιστροφική κίνηση περιγράφεται από τις ενεργειακές στάθμες άκαμπτου περιστροφέα, μήκους R_m , διορθωμένες για φυγοκεντρική επιμήκυνση του δεσμού και για αλλαγή της ροπής αδραειάς λόγω δόνησης,

$$F(n, J) = B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 - a_e (n+1/2) J(J+1) + \dots \quad (30)$$

όπου $B_e = h/8\pi^2 c I_m$, $I_m = \mu R_m^2$ είναι η ροπή αδραειάς περιστροφέα μήκους R_m και ανηγμένης μάζας $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$. Ο δεύτερος όρος, που περιέχει την επίδραση της επιμήκυνσης του δεσμού στην περιστροφική κίνηση, είναι σχετικά μικρός και θα παραλειφθεί στην ακόλουθη ανάλυση.

Επειδή επιτρέπεται $\Delta J = -1$ ή $+1$, στο φάσμα πρέπει να εμφανίζονται δύο κλάδοι γραμμών απορρόφησης, οι οποίες και συμβολίζονται με τα γράμματα P και R αντίστοιχως, όπως φαίνεται και στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 6. α) Αναπαράσταση συγχρόνων περιστροφικών και δονητικών μεταπτώσεων
β) Σχηματική αναπαράσταση φάσματος περιστροφής-δόνησης.

(Σε ορισμένες περιπτώσεις επιτρέπονται και μεταπτώσεις με $\Delta J = 0$. Οι αντίστοιχοι κλάδοι απορρόφησης συμβολίζονται με το γράμμα Q).

Από τις σχέσεις (29) και (30), μέσω της (28), προκύπτουν οι συχνότητες των γραμμών απορρόφησης των δύο κλάδων,

$$\tilde{\nu}_P(J') = E(n = 1, J'-1) - E(n = 0, J') = \tilde{\nu}_0 - 2(B_e - a_e)J' - a_e J'^2, J' = 1, 2, 3, \dots \text{ και} \quad (31)$$

$$\tilde{\nu}_R(J') = E(n = 1, J'+1) - E(n = 0, J') = \tilde{\nu}_0 + (2B_e - 3a_e) + 2(B_e - 2a_e)J' - a_e J'^2, J' = 0, 1, 2, \dots, \quad (32)$$

όπου $\tilde{\nu}_0$ είναι η συχνότητα της απαγορευμένης μετάπτωσης ($\Delta J = 0$),

$$\tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e \quad (33)$$

Παρατηρούμε ότι η σταθερά a_e εισάγει τον όρο δευτέρας τάξεως ως προς J' στην έκφραση της συχνότητας. Επομένως, όταν η σταθερά αυτή είναι αμελητέα, οι γραμμές της υψής του φάσματος θα ισαπέχουν. Όπως φαίνεται από τις παραπάνω σχέσεις, μέσω της σταθεράς αυτής ερμηνεύεται η απομάκρυνση των γραμμών του κλάδου P και η σύμπτυξη των γραμμών του κλάδου R καθώς αυξάνει το J . Η σταθερά αυτή προσδιορίζεται εύκολα, εάν υπολογισθούν οι διαφορές συχνοτήτων

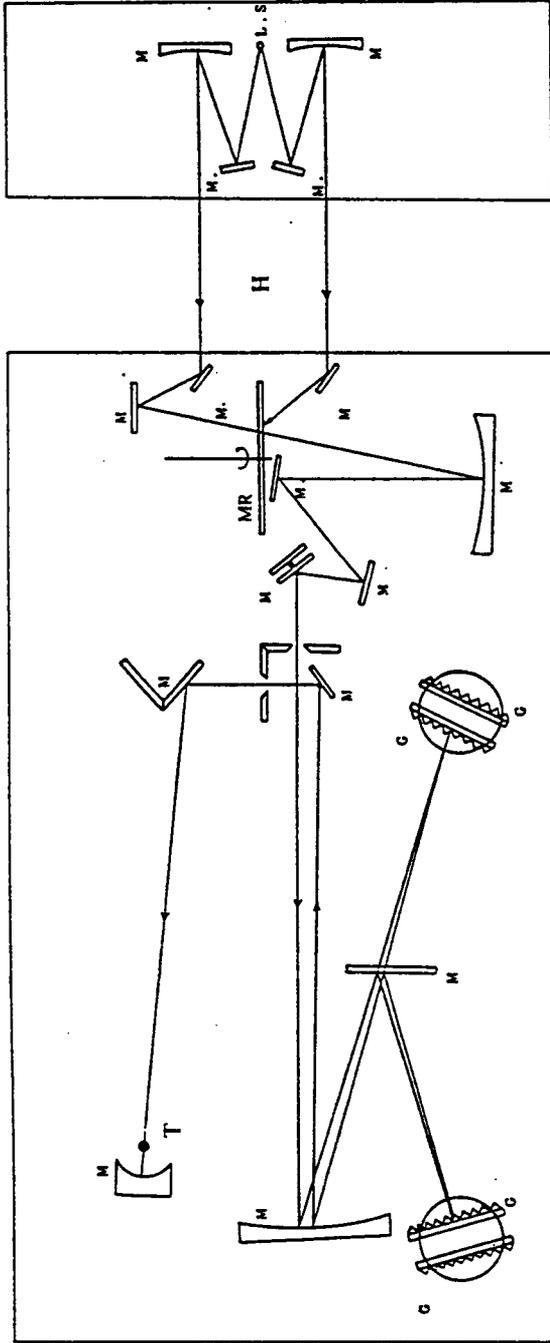
$$\Delta\tilde{\nu}_P(J') = \tilde{\nu}_P(J'-1) - \tilde{\nu}_P(J') = (2B_e - 3a_e) + (2a_e)J', J' = 2, 3, \dots, \text{ και} \quad (34)$$

$$\Delta\tilde{\nu}_R(J') = \tilde{\nu}_R(J'+1) - \tilde{\nu}_R(J') = (2B_e - 5a_e) - (2a_e)J', J' = 0, 1, 2, \dots \quad (35)$$

Από τις γραφικές παταστάσεις $\Delta\tilde{\nu}_{P,R}$ συναρτήσεως του J' προσδιορίζονται οι σταθερές a_e και B_e . Επιπλέον υπολογίζεται η σταθερά $\tilde{\nu}_0$ μέσω των σχέσεων (31, 32).

Το φάσμα διατομικού αερίου λαμβάνεται με φασματοφωτόμετρο υπερύθρου μεγάλης διακριτικής ικανότητας με κυψελίδα KBr. Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα μέρη του οργάνου και οι βασικές του λειτουργίες.

Κατά την λήψη του φάσματος ενδιαφέρει ο ακριβής προσδιορισμός της θέσης (συχνότητας) των απορροφήσεων της λεπτής υψής του φάσματος. Προκειμένου να γίνουν διακριτές οι γραμμές απορρόφησης, απαιτείται ανάπτυξη του φάσματος μέσω ειδικής ρύθμισης του οργάνου. Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται φασματοσκοπικές σταθερές διατομικών αερίων. (CO, HCl, I₂).



- LS Λάμπα IR
 M Κάτοπτρα
 MR Περιστρεφόμενο κάτοπτρο τεμαχισμού δέσμης
 H Χώρος δειγμάτων
 G Φράγματα ανάλυσης μήκους κύματος
 T Ανιχνευτής

Σχήμα 7. Φασματοφωτόμετρο IR, JASCO DS-701G.

Πίνακας 3. Φασματοσκοπικές Σταθερές⁽¹⁾.

Σύστημα- Κατάσταση	$\bar{\nu}_e$ (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}_k$ (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}_e x_e$ (cm ⁻¹)	B_e (cm ⁻¹)	a_e (cm ⁻¹)	R_m (10 ⁻⁸ cm)
C¹²O¹⁶ ($D_0 = 11.108$ ev)						
...						
B ¹ Σ^+	86948	2082.07		1.961	0.027	1.120
A ¹ Π	65074.8	1515.61	17.2505	1.6116	0.02229	1.2351
X ¹ Σ^+	0	2170.21	13.461	1.9313	0.01748	1.1281
H¹ Cl³⁵ ($D_0 = 4.430$ ev)						
...						
C (¹ Π)	77612	2710	20			
...						
X ¹ Σ^+	0	2989.74	52.05	10.5909	0.3019	1.27460
¹²⁷₂I₂ ($D_0 = 1.5417$ ev)						
...						
B ³ Π_{o+u}	15641.6	128.0	0.834	0.02920	0.00017	3.016
A ³ Π_{1u}	11888	44.0	1.0			
X ¹ Σ^+_g	0	214.57	0.6127	0.03735	0.000117	2.666

(1) Molecular Spectra and Molecular Structure, τόμος I, G. Herzberg, D. Van Nostrand Company, Inc. (London 1950).

Βιβλιογραφία

1. "Experiments in Physical Chemistry", D. Shoemaker, C.W. Garland and J. Nibler. Mc Graw Hill, Int. Ed., 5th ed., 1989.
2. "Molecular Quantum Mechanics", P.W. Atkins, Oxford Univ. Press, 2nd ed., 1990.
3. "Στοιχειώδης Κβαντική Χημεία", Κ.Ν. Πολυδωρόπουλος, τόμος III, Αθήνα, 1971.
4. "Φυσικοχημεία", Ν.Α. Κατσάνος, Εκδ. Παπαζήση, 1990.