

## 2<sup>η</sup> Σειρά Ασκήσεων Μοριακής Φασματοσκοπίας

1. Δίνονται οι φασματοσκοπικές σταθερές  $Y_{ij}$  σε  $\text{cm}^{-1}$  αναπτύγματος δονητικής και περιστροφικής ενέργειας κατά Dunham για το  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  στην θεμελιώδη ηλεκτρονιακή του κατάσταση:

i	j =	0	1	2	3
0			1.9312808724	-6.121468e-06	5.8272e-12
1		2169.8135802	-0.0175044121	1.1526e-09	-1.7375e-13
2		-13.2883076	5.487e-07	-1.8050e-10	
3		0.01051127	2.541e-08		
4		5.7440e-05			
5		9.831e-07			
6		-3.166e-08			

όπου e-x σημαίνει  $\times 10^{-x}$ .

Να δώσετε την αναλυτική έκφραση με σύμβολα των θέσεων των κορυφών για τους κλάδους R και P της δονητικής μεταπτώσεως  $(v', v'') = (2, 0)$ . Να υπολογίσετε τις θέσεις των κορυφών P(5) και R(12) σε κυματαριθμούς και σε μήκος κύματος. Αν καταγράψουμε φάσμα της μεταπτώσεως (2,0) σε αέριο δείγμα θερμοκρασίας 30°C, ποια κορυφή έχει μεγαλύτερη ένταση η R(8) ή η R(11);

2. Το ακετυλένιο εκτελεί τις εξής κανονικές δονήσεις:  $\nu_1$  συμμετρική έκταση H,  $\nu_2$  έκταση  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\nu_3$  ασύμμετρη έκταση H,  $\nu_4$  κάμψη trans και  $\nu_5$  κάμψη cis, οι οποίες ακολουθούν την ενεργειακή κατάταξη  $\nu_4 < \nu_5 < \nu_2 < \nu_3 < \nu_1$ . Στο απλοποιημένο φάσμα που ακολουθεί εμφανίζονται πολύ ισχυρές κορυφές (vs) από θεμελιώδεις μεταπτώσεις, μέτριας εντάσεως (m) από συνδυασμούς διεγέρσεως δύο κανονικών τρόπων δονήσεων και ασθενείς (w) από υπέρτονες ή άλλες μεταπτώσεις συνδυασμού. Υπολογίστε τις δονητικές σταθερές κάθε κανονικού τρόπου δονήσεως και συμπληρώστε τον πίνακα με την ανάλυση του κυματαριθμού κάθε κορυφής ώστε να φαίνεται η μεταβολή των κβαντικών αριθμών κάθε εμπλεκόμενου τρόπου δονήσεως (π.χ.  $\nu_3 + 2\nu_2$ ). Θυμηθείτε ότι στο υπέρυθρο ενεργές είναι μόνο οι μεταπτώσεις στις οποίες μεταβάλλεται η διπολική ροπή κατά τη δόνηση.

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

$\nu_1 =$

$\nu_2 =$

$\nu_3 =$

$\nu_4 =$

$\nu_5 =$

3. Ποιές από τις παρακάτω μεταπτώσεις διατομικών μορίων είναι επιτρεπτές και εξαιτίας τίνος κανόνα επιλογής είναι απαγορευμένες οι άλλες; Υπάρχει κάποια αδύνατη (ενώ οι απαγορευμένες είναι πολύ μικρής εντάσεως) μετάπτωση;  $^1\Pi_g - ^1\Pi_u$ ,  $^1\Delta_u - ^1\Sigma_g^+$ ,  $^3\Phi_g - ^1\Pi_g$ ,  $^4\Sigma_g^+ - ^2\Sigma_u^+$ ,  $^2\Sigma_g^+ - ^3\Sigma_u^+$ ,  $^4\Gamma - ^4\Phi$ ,  $^2\Pi_{3/2} - ^2\Sigma^+$ ,  $^3\Pi_g - ^3\Pi_g$ .
4. Για το μόριο  $^{63}\text{Cu}$  προσδιορίστηκαν οι ακόλουθες τιμές φασματοσκοπικών σταθερών για την μετάπτωση  $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ :  $T_e = 21757.619 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega'_e = 246.317 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega'_e x'_e = 2.231 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B'_e = 0.098847 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha'_e = 0.000488 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega''_e = 266.459 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega''_e x''_e = 1.035 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B''_e = 0.108781 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha''_e = 0.000620 \text{ cm}^{-1}$ . Να σχεδιασθεί διάγραμμα Fortrat με τους κλάδους P και R για τις δονητικές μεταπτώσεις (0,0) και (1,1) για τιμές J μεταξύ 0 και 120. Σε ποιο κλάδο της (0,0) εμφανίζεται κεφαλή, σε ποια τιμή J και σε ποιο κυματαριθμό;

20/5/2013