

• Διατομικά μόρια- Περιστροφή

- Σταθερός περιστροφέας (rigid rotator)
- Φυγόκεντρη παραμόρφωση

• Διατομικά μόρια- Δόνηση

- Αρμονικός ταλαντωτής
- Δυναμικό Morse – αναρμονικότητα

• αλληλεπίδραση Δονητικής – περιστροφικής κίνησης

• φασματοσκοπία

- περιστροφικά φάσματα
- δονητικά φάσματα (αρμονικός ταλαντωτής Vs ταλαντώσεις σε δυναμικό Morse)
- δονητικά - περιστροφικά φάσματα

• φασματοσκοπία:

ο κλάδος της Φυσικής που ερευνά τη δομή, τη σύσταση και τις ιδιότητες της ύλης, μέσω της καταγραφής φασμάτων, δηλαδή του αριθμού φωτονίων ανά συχνότητα ή μήκος κύματος, τα οποία εκπέμπονται απορροφούνται ή σκεδάζονται από τη υπό μελέτη δείγμα.

Οι πειραματικές μέθοδοι, που αφορούν τη μέτρηση φωτονίων, σχετίζονται με φαινόμενα:

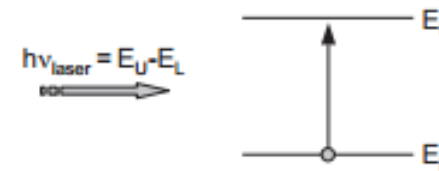
- Απορρόφησης
- Εκπομπής
- Σκέδασης

Η απορρόφηση της ακτινοβολίας που διέρχεται από το υπό μελέτη δείγμα οδηγεί σε μείωση της ακτινοβολίας.

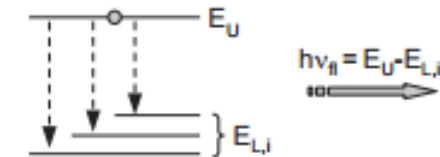
Η μέτρηση γίνεται στην ίδια διεύθυνση με την εισερχόμενη δέσμη

Η μέτρηση των φασμάτων εκπομπής & σκέδασης πραγματοποιούνται σε διεύθυνση κάθετη ως προς την εισερχόμενη δέσμη.

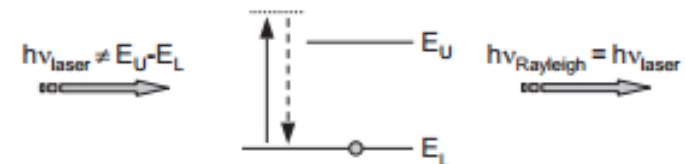
Απορρόφηση



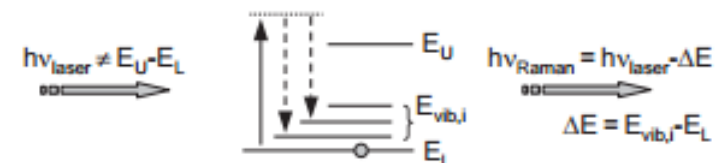
Εκπομπή



Rayleigh σκέδαση

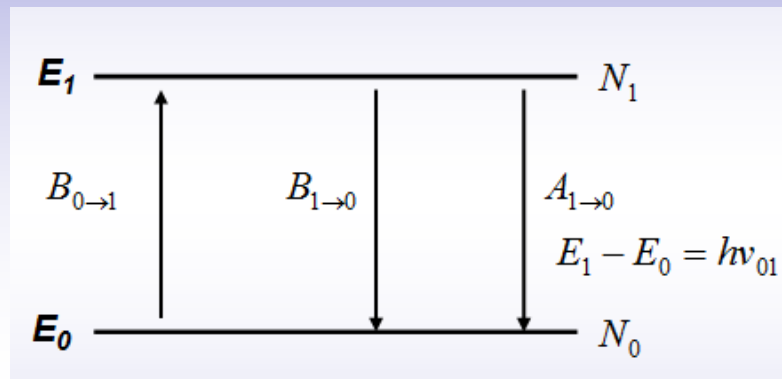


Raman σκέδαση



Συντελεστές Αϊνστάιν (1916): Τρόποι εκπομπής και απορρόφησης ενέργειας από την ύλη σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας υπό την επίδραση H/M ακτινοβολίας.

Έστω δείγμα N ατόμων ή μορίων τα οποία έχουν δύο διαθέσιμες καταστάσεις



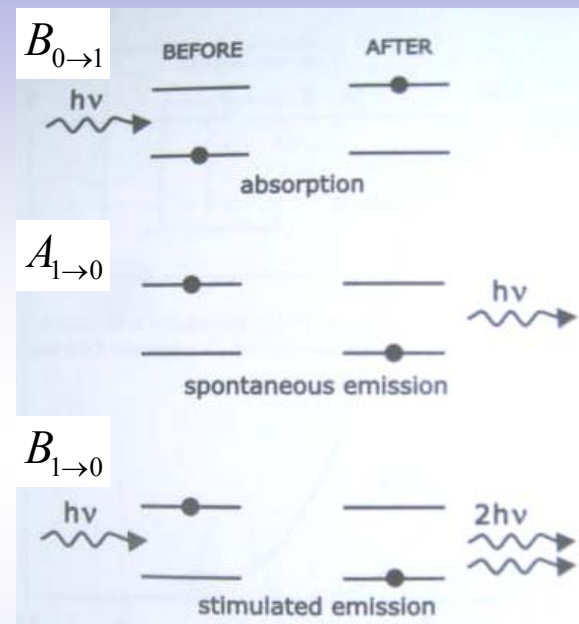
Σε θερμοδυναμική ισορροπία η κατανομή πληθυσμού στις δύο καταστάσεις N_1, N_0 .

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-h\nu_{01}/KT}$$

Υπό την επίδραση H/M ακτινοβολίας με πυκνότητα ενέργειας $\rho_\nu(\nu_{01})$ στην κατάλληλη συχνότητα

Απορρόφηση:
$$\frac{dN_1}{dt} = B_{0 \rightarrow 1} \rho_\nu(\nu_{01}) N_0$$

Εξαναγκασμένη εκπομπή:
$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{1 \rightarrow 0} \rho_\nu(\nu_{01}) N_1$$



Αυθόρμητη αποδιέγερση (εκπομπή):

$$\frac{dN_1}{dt} = -A_{1 \rightarrow 0} N_1$$

• θερμοδυναμική ισορροπία: $B_{0 \rightarrow 1} \rho_\nu(\nu_{01}) N_0 = B_{1 \rightarrow 0} \rho_\nu(\nu_{01}) N_1 + A_{1 \rightarrow 0} N_1$

$$\Rightarrow \frac{N_1}{N_0} = \frac{B_{0 \rightarrow 1} \rho_\nu(\nu_{01})}{B_{1 \rightarrow 0} \rho_\nu(\nu_{01}) + A_{1 \rightarrow 0}} = e^{-h\nu_{01}/KT}$$

$$\Rightarrow \rho_\nu(\nu_{01}) = \frac{A_{1 \rightarrow 0}}{B_{0 \rightarrow 1} e^{h\nu_{01}/KT} - B_{1 \rightarrow 0}}$$

ακτινοβολία μέλανος σώματος (*Planck*):

$$\Rightarrow \rho_\nu(\nu_{01}) = \frac{8\pi h \nu_{01}^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu_{01}/KT} - 1}$$

$$\Rightarrow B_{0 \rightarrow 1} = B_{1 \rightarrow 0}$$

ρυθμός απορρόφησης \equiv ρυθμός εξαναγκασμένης εκπομπής

$$\Rightarrow A_{1 \rightarrow 0} = \frac{8\pi h \nu_{01}^3}{c^3} B_{0 \rightarrow 1}$$

ρυθμός αυθόρμητης αποδιέγερσης $\sim \nu_{01}^3$

• η ενέργεια για τα πρώτα περιστροφικά επίπεδα είναι: $\sim (1 - 100)\text{cm}^{-1} \Leftrightarrow 10^{-1} - 10^{-4}\text{eV}$

• η ενέργεια για τα πρώτα δονητικά επίπεδα είναι: $400 < E_{\text{vib}} < 4000)\text{cm}^{-1} \Leftrightarrow (0.05 - 0.5)\text{eV}$

• Χρόνος ζωής διεγερμένων ηλεκτρονικά καταστάσεων $\sim \text{ns}$ (10^{-9}s) (ενεργειακές αποστάσεις $\sim \text{eV}$)

$$\Rightarrow A_{1 \rightarrow 0} (h\nu_{01} \sim \text{eV}) = 10^9 \text{ s}^{-1}$$

$$\Rightarrow A_{1 \rightarrow 0}(\text{rot}) = \left(\frac{10^{-1} - 10^{-4}}{1} \right)^3 10^9 \text{ s}^{-1} = (10^{-3} - 10^{-12}) 10^9 \text{ s}^{-1} \Leftrightarrow (\tau \sim 1\mu\text{s} - 10^3 \text{ s})$$

$$\Rightarrow A_{1 \rightarrow 0}(\text{vib}) = \left(\frac{10^{-1} - 5 \cdot 10^{-2}}{1} \right)^3 10^9 \text{ s}^{-1} = (10^{-2} - 10^{-4}) 10^9 \text{ s}^{-1} \Leftrightarrow (\tau \leq 10\mu\text{s})$$

Και στις 2 περιπτώσεις οι ρυθμοί δεν είναι ανταγωνιστικοί του ρυθμού κρούσεων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

αλληλεπίδραση H/M ακτινοβολίας – ύλης: σύστημα δύο καταστάσεων

Ημι-κλασική προσέγγιση: $H_{\text{int}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$ όπου: $\vec{\mu}$ η διπολική ροπή του μορίου (μόνιμη ή/ και επαγόμενη)
 όπου: \vec{E} η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου της H/M ακτινοβολίας

π.χ 1W laser συνεχούς λειτουργίας, 1mm διάμετρος δέσμης $\Rightarrow E_o = 27.4\sqrt{I(W/cm^2)} = 3.1 \times 10^6 V/cm$

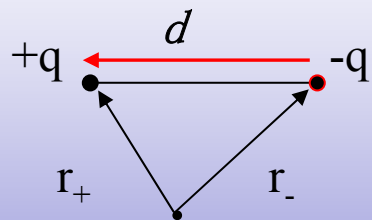
π.χ 1W laser, παλμική λειτουργία ~10fs, 1kHz, 1mm διάμετρος δέσμης

$$\Rightarrow I(W/cm^2) = \frac{E_{\text{παλμός}}(J)}{dt_{\delta\phi}(S(cm^2))} \quad \Rightarrow I(W/cm^2) = \frac{10^{-3} J}{10 \cdot 10^{-15} s (\pi 10^{-1} / 2) 2cm^2}$$

$$1W = 1 \frac{J}{s} \Leftrightarrow \frac{J}{10^3 \text{ παλμοί}} = 10^{-3} J / \text{παλμό} \quad \Rightarrow \frac{4 \times 10^{-3} W}{10^{-16} \pi^2 cm^2} \sim 4 \times 10^{12} W/cm^2$$

$$\Rightarrow E_o \sim 5.4 \times 10^7 V/cm$$

Έστω σώμα αποτελούμενο από N σημειακά φορτία: $\Rightarrow Q_{\text{ολ}} = \sum_{i=1}^N q_i$ & $\vec{\mu} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i$



$$\Rightarrow Q_{\text{ολ}} = 0 \quad \& \quad \vec{\mu} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i = +q\vec{r}_+ - q\vec{r}_- = q(\vec{r}_+ - \vec{r}_-) = q\vec{d}$$

d : φορά από το αρνητικό προς το θετικό φορτίο

Για κατανομές φορτίων: $\Rightarrow Q_{\text{ολ}} = \int \rho(r) dV \quad \Rightarrow \vec{\mu} = \int \vec{r} \rho(r) dV$

Έστω: $\Psi_n(r)$ Μοριακό τροχιακό $\Rightarrow \vec{\mu} = -e \int \vec{r} |\Psi_n(r)|^2 dV$

αλληλεπίδραση Η/Μ ακτινοβολίας – ύλη: σύστημα δύο καταστάσεων

Μοριακή διπολική ροπή: $\Rightarrow \vec{\mu} = e \left[\sum_N Z_N R_N - \int \vec{r} |\Psi_n(r)|^2 dV \right]$

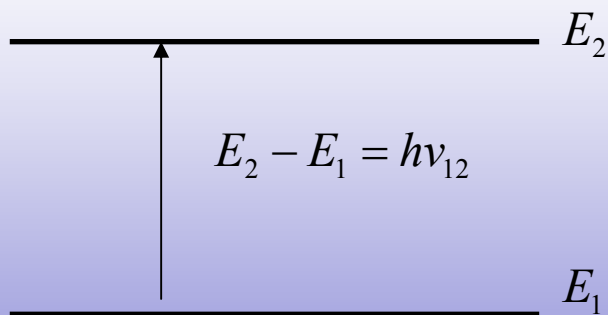
\Downarrow
 Συνεισφορά πυρηνικού φορτίου

Για ομο-ατομικό διατομικό μόριο προφανώς η διπολική ροπή είναι μηδενική:

Η ενέργεια αλληλεπίδρασης: $H_{\text{int}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} = -\mu_o E_o \cos(kr - \omega t)$

Για τις διαστάσεις του μορίου και ακτινοβολία στο υπεριώδες – μικροκύματα, ισχύει $\lambda \gg$ μοριακές διαστάσεις

$$\Rightarrow kr = \frac{2\pi}{\lambda} r \sim 2\pi \frac{r}{\lambda} \rightarrow 0, \text{ όταν } : r \sim \text{μορ. διαστάσεις}$$



$$H_{\text{int}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} = -\mu_o E_o \cos(\omega t)$$

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = (H_o + H_{\text{int}})\Psi$$

$$\Psi(t) = a_1(t)\Psi_1 e^{-iE_1 t/\hbar} + a_2(t)\Psi_2 e^{-iE_2 t/\hbar}$$

Η ενέργεια αλληλεπίδρασης:

$$H_{\text{int}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} = -\mu_o E_o \cos(\omega t)$$

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = (H_o + H_{\text{int}})\Psi$$

$$\Psi(t) = a_1(t)\Psi_1 e^{-iE_1 t/\hbar} + a_2(t)\Psi_2 e^{-iE_2 t/\hbar}$$

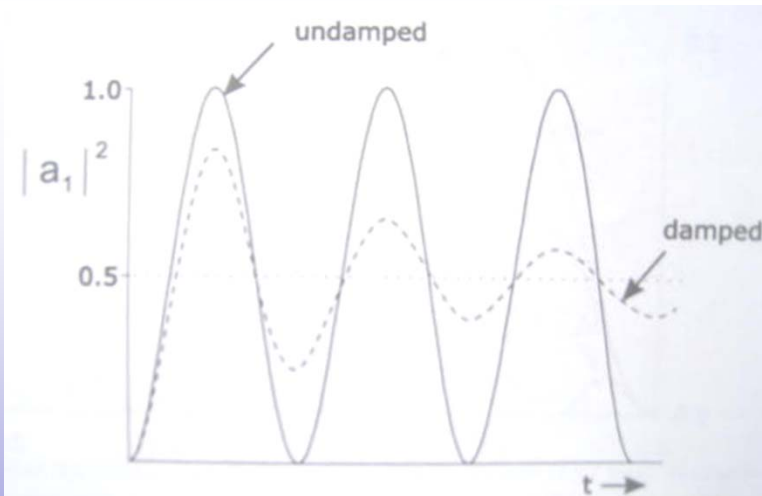
$$\Rightarrow |a_2(t)|^2 = \frac{\omega_R^2}{\Omega^2} \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \ \& \ |a_1(t)|^2 = 1 - |a_2(t)|^2$$

$$\omega_R = \frac{\langle \Psi_1 | \mu | \Psi_2 \rangle}{\hbar} E_o \Rightarrow \text{Συχνότητα «Rabi»} \quad \bullet \text{ εξαρτάται από τη διπολική ροπή μετάβασης: } \langle \Psi_1 | \mu | \Psi_2 \rangle$$

• εξαρτάται από την ένταση του H/M πεδίου.

$$\Omega = \sqrt{\omega_R^2 + \Delta^2} = \sqrt{\omega_R^2 + (\omega - \omega_{12})^2} \Rightarrow \text{Συχνότητα ταλάντωσης του πληθυσμού}$$

$$\Rightarrow \text{Συνθήκη συντονισμού: } \omega = \omega_{12} \Rightarrow |a_2(t)|^2 = \sin^2\left(\frac{\omega_R t}{2}\right)$$



\Rightarrow ταλάντωσης του πληθυσμού μεταξύ των δύο σύμφωνων καταστάσεων \Rightarrow υπάρχει συγκεκριμένη σχέση φάσης για τις καταστάσεις 1,2.

Ένα πραγματικό σύστημα υπό την επίδραση ισχυρού πεδίου θα «ταλαντώνεται» για χρονικό* διάστημα και θα καταλήξει σε στάσιμη κατάσταση με τον πληθυσμό να μοιράζεται εξίσου:

\Rightarrow Απορρόφηση = εξαναγκασμένη εκπομπή
 \Rightarrow δεν υπάρχει δυνατότητα αντιστροφής πληθυσμού σε σύστημα δύο καταστάσεων

- * (1) πεπερασμένος χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης = αυθόρμητη εκπομπή
- (2) Κρούσεις
- (3) διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στην υγρή φάση

Διπολική ροπή μετάβασης: $\langle \Psi_1 | \mu | \Psi_2 \rangle$

⇒ Προκειμένου να μπορεί να μεταφερθεί πληθυσμός μεταξύ δύο καταστάσεων πρέπει η διπολική ροπή μετάβασης να είναι μη-μηδενική.

⇒ Το κλασικό ανάλογο είναι ότι ένα ατομικό ή μοριακό σύστημα μπορεί να απορροφήσει ή να εκπέμψει φωτόνιο *συχνότητας* ν_0 μόνο αν διαθέτει ταλαντούμενο δίπολο στη συχνότητα αυτή.

Περιστροφικά φάσματα ($10^2 \mu\text{m} < \lambda \sim \text{mm}$) – μακρινό υπέρυθρο-μικροκύματα)

Περιστροφική ενέργεια:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad \text{Σταθερός περιστροφέας} \quad I = \mu R_e^2$$

Φασματοσκοπία \equiv μέτρηση συχνότητας:

$$F(J) = \frac{E_r}{h} = \frac{h}{8\pi^2 I} J(J+1) = BJ(J+1)$$

Έκφραση ενεργειακών επιπέδων σε μονάδες συχνότητας (Hz):

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 cI} J(J+1) = BJ(J+1)$$

Ενέργεια σε cm^{-1} .

B : περιστροφική σταθερά η οποία εξαρτάται από τη ροπή αδρανείας

⇒ περιστροφικά φάσματα μας προσδιορίζουν την απόσταση R_e

⇒ πληροφορία για τη δομή των μορίων

Περιστροφικά φάσματα – κανόνες επιλογής

Η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί μετάβαση μεταξύ περιστροφικών καταστάσεων:

$\Psi_{rot}(J, M_J)$ $\Psi_{rot}(J', M_{J'})$ καθορίζεται από τη διπολική ροπή της μετάβασης:

$$M(J' \leftarrow J) = \int \Psi_{rot}^*(J, M_J) \mu \Psi_{rot}(J', M_{J'}) dr$$

• για ομοατομικά μόρια η διπολική ροπή είναι μηδενική:

⇒ Αμιγώς περιστροφικές μεταβάσεις είναι μη-επιτρεπτές

$$\mu = \mu_x \hat{x} + \mu_y \hat{y} + \mu_z \hat{z} = \mu_o (\sin(\theta) \cos(\varphi) \hat{x} + \sin(\theta) \sin(\varphi) \hat{y} + \cos(\theta) \hat{z})$$

$$\Rightarrow M(J' \leftarrow J) = M_x \hat{x} + M_y \hat{y} + M_z \hat{z}$$

$$\begin{aligned} M_x &= \mu_o \int \int (Y_{J', M_{J'}}(\theta, \varphi))^* (\sin(\theta) \cos(\varphi)) (Y_{J, M_J}(\theta, \varphi)) \sin(\theta) d\theta d\varphi \\ &= \mu_o \int \sin^2(\theta) d\theta \int (Y_{J', M_{J'}}(\theta, \varphi))^* \cos(\varphi) (Y_{J, M_J}(\theta, \varphi)) d\varphi \end{aligned}$$

Αν λάβουμε υπόψη:

$$\cos(\varphi) = \frac{1}{2} (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$$

$$Y_{J, M_J}(\theta, \varphi) \sim e^{iM_J \varphi}$$

$$M_x \sim \int e^{-iM_J \varphi} \left[\frac{1}{2} (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) \right] e^{iM_{J'} \varphi} d\varphi \sim \int (e^{i((-M_J + M_{J'}) - 1)\varphi} + e^{i((-M_J + M_{J'}) + 1)\varphi}) d\varphi$$

$$\Rightarrow M_x \sim \int (e^{i(\Delta M_J - 1)\varphi} + e^{i(\Delta M_J + 1)\varphi}) d\varphi \quad \Rightarrow M_x \neq 0 \Leftrightarrow \Delta M_J = \pm 1.$$

Με την ίδια μεθοδολογία προκύπτει:

$$\Rightarrow M_x \neq 0 \Leftrightarrow \Delta M_J = \pm 1.$$

$$\Rightarrow M_z \neq 0 \Leftrightarrow \Delta M_J = 0.$$

Περιστροφικά φάσματα – κανόνες επιλογής

$$M(J' \leftarrow J) = \int \int (Y_{J',M_{J'}}(\theta, \varphi))^* \mu(Y_{J,M_J}(\theta, \varphi)) \sin(\theta) d\theta d\varphi$$

$$M_x = \mu_o \int \int (Y_{J',M_{J'}}(\theta, \varphi))^* (\sin(\theta) \cos(\varphi)) (Y_{J,M_J}(\theta, \varphi)) \sin(\theta) d\theta d\varphi$$
$$\sim \mu_o \int (Y_{J',M_{J'}}(\theta, \varphi)) \sin^2(\theta) (Y_{J,M_J}(\theta, \varphi)) d\theta$$

$$\text{όπου: } \Delta M_J = 0, \pm 1.$$

Αν λάβουμε υπόψη: $Y_{J,M_J}(\theta, \varphi) \sim P_J^{M_J}(\cos(\theta)) e^{iM_J\varphi}$

$$M_x \sim \mu_o \int P_{J'}^{M_{J'}}(\cos(\theta)) \sin^2(\theta) P_J^{M_J}(\cos(\theta)) d\theta \dots$$

$$^* \left[(2l+1)zP_l^m(z) = (l+m)P_{l-1}^m(z) + (l-m+1)P_{l+1}^m(z), \text{όπου: } z = \cos(\theta) \right]$$

$$\dots \Rightarrow \Delta J = \pm 1.$$

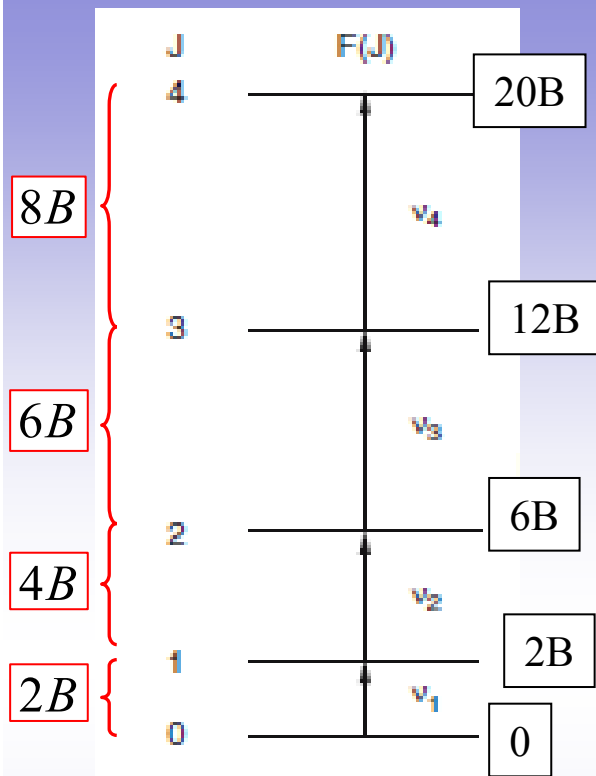
(1) η διπολική ροπή είναι μη-μηδενική :

Κλασικό υπόβαθρο: Η προβολή ενός περιστρεφόμενου πολικού μορίου, ισοδυναμεί με ταλαντούμενο δίπολο με συχνότητα ίση με τη συχνότητα περιστροφής.

$$(2) : \Delta J = \pm 1.$$

Η μετάβαση γίνεται μεταξύ καταστάσεων, έτσι ώστε να ικανοποιείται η διατήρηση της στροφορμής, δεδομένου ότι απαιτεί εκπομπή ή απορρόφηση ενός φωτονίου, δηλαδή ενός μποζονίου (σπιν 1)

$$(3) \Delta M_J = 0, \pm 1.$$



Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ διαδοχικών περιστροφικών επιπέδων αυξάνεται:

$$E_{rot}(J) = BJ(J+1)$$

$$\Rightarrow \Delta E_{rot}(J \rightarrow J+1) = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1)$$

$$\Rightarrow \Delta E_{rot}(J \rightarrow J') = 2B(J')$$

Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ διαδοχικών περιστροφικών επιπέδων (J, J') είναι ανάλογη του J'. Συντελεστής αναλογίας 2B.

$$\Rightarrow \nu(J \rightarrow J') = \frac{\Delta E_{rot}(J \rightarrow J')}{h} = 2B(J'), \text{ όπου } : B(\text{Hz})$$

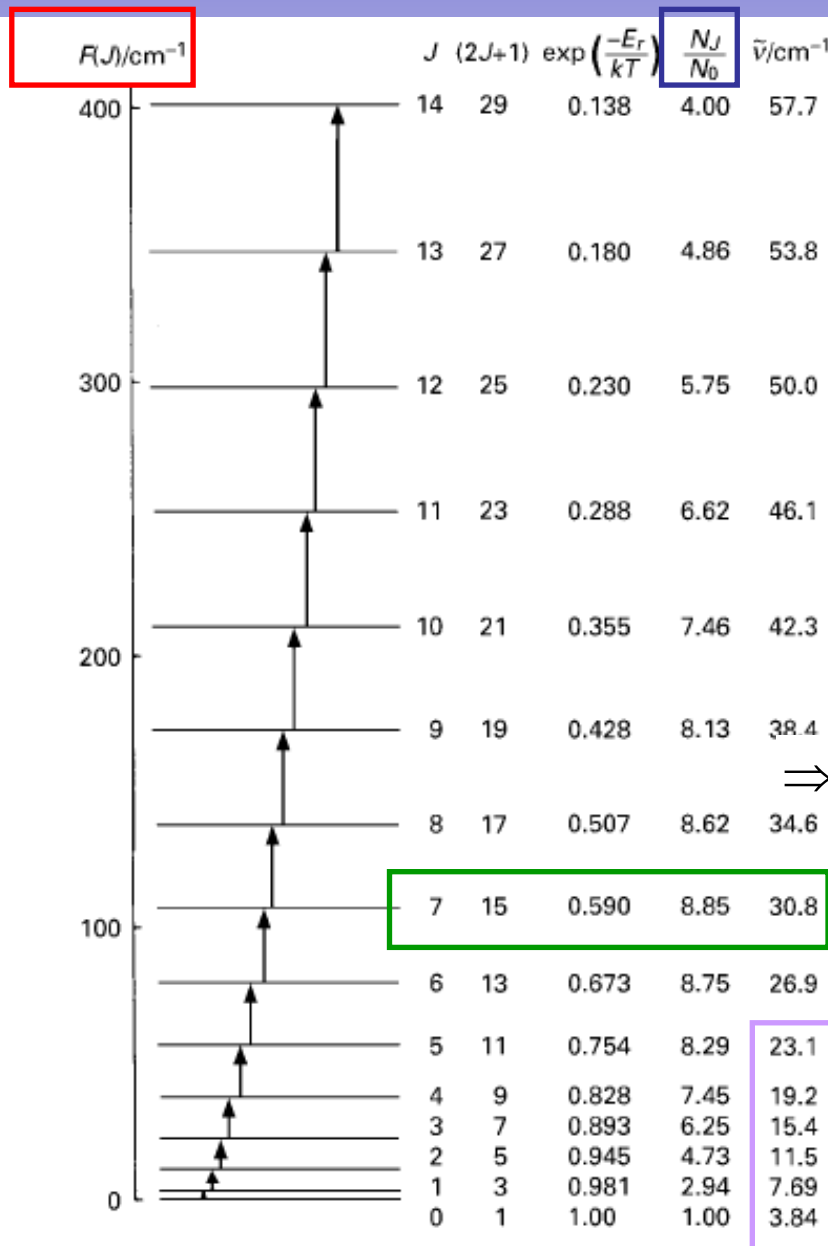
Ομοίως η συχνότητα απορρόφησης είναι ανάλογη του J' με σταθερά αναλογίας 2B.

Η διαφορά μεταξύ διαδοχικών συχνοτήτων – περιστροφικών φασμάτων:

$$\Rightarrow \nu(J+1 \rightarrow J+2) - \nu(J \rightarrow J+1) = 2B(J+2) - 2B(J+1) = 2B$$

\Rightarrow Δεν είναι προαπαιτούμενη η αντιστοίχιση των περιστροφικών γραμμών για την εύρεση της περιστροφικής σταθεράς.

Υπολογισμοί για CO ($B_{CO}=1.93\text{cm}^{-1}$)



$$F(J) = \frac{E_r}{h} = \frac{h}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J+1) e^{-\frac{E_{rot}(J)}{kT}}$$

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2B}} - \frac{1}{2}$$

$$J_{\max}(\text{CO}) = 7 \leftrightarrow \text{για} : kT = 25\text{meV} \sim 201\text{cm}^{-1}$$

Η διαφορά μεταξύ διαδοχικών συχνοτήτων:
 $\Rightarrow \nu(J+1 \rightarrow J+2) - \nu(J \rightarrow J+1) = 2B \sim 3.8\text{cm}^{-1}$

| $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ |
|------------------------------|
| 3.845 033 19 |
| 7.689 919 07 |
| 11.534 509 6 |
| 15.378 662 |
| 19.222 223 |
| 23.065 043 |

Πειραματικές τιμές

Τιμές συχνοτήτων: $3.84 - 57.7 \text{ cm}^{-1}$

Τιμές ενέργειας: $(0.5 - 7.1) \times 10^{-3} \text{ eV}$

Μήκη κύματος: $2.6\text{mm} - 173\mu\text{m}$

Figure 5.2 Rotational term values $F(J)$ (horizontal lines): relative populations N_J/N_0 (calculated from Equation 5.15) and transition wavenumbers $\tilde{\nu}$ (for the transitions indicated by the vertical arrows) for CO

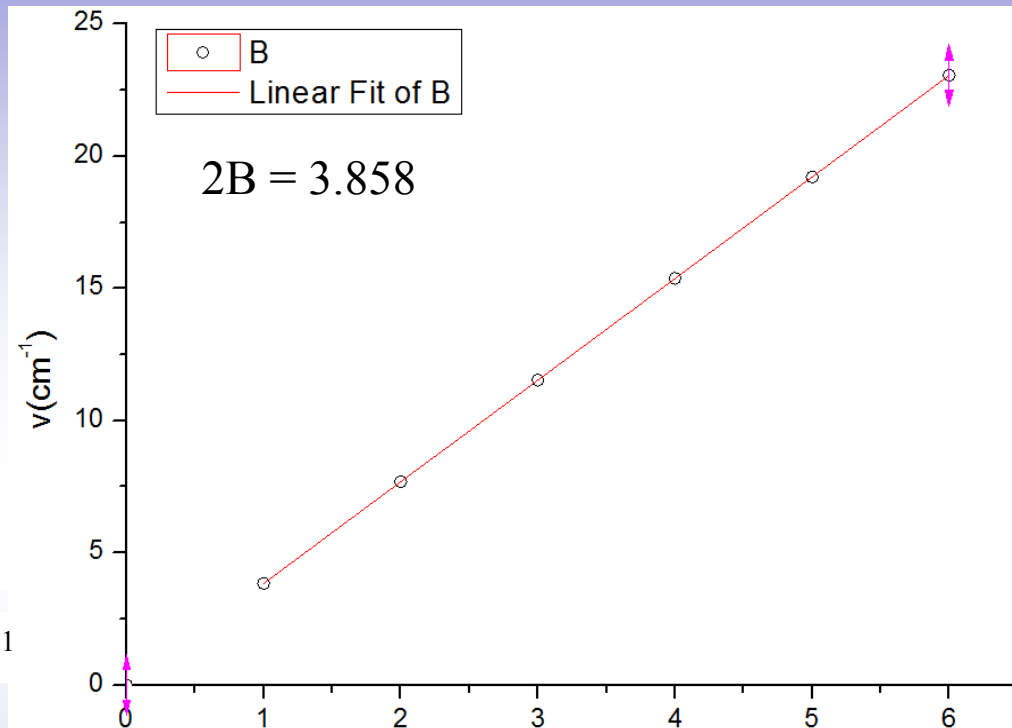
Χρησιμοποιώντας τις τιμές του πίνακα ($\nu(\text{cm}^{-1})$) για το περιστροφικό φάσμα του CO να βρεθεί το μήκος δεσμού R_e και να χαρακτηριστούν οι αντίστοιχες μεταβάσεις.

$$\nu(J \rightarrow J') = 2B(J') = 3.844$$

| $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ | $J' \rightarrow J''$ |
|----------------------------|----------------------|
| 3.845 033 19 | $J'=1 \rightarrow 0$ |
| 7.689 919 07 | $J'=2 \rightarrow 1$ |
| 11.534 509 6 | $J'=3 \rightarrow 2$ |
| 15.378 662 | $J'=4 \rightarrow 3$ |
| 19.222 223 | $J'=5 \rightarrow 4$ |
| 23.065 043 | $J'=6 \rightarrow 5$ |

• Απόσταση διαδοχικών γραμμών $\equiv 2B = 3.844$

$$\Rightarrow B = 1.922 \text{ cm}^{-1}$$



$$B(\text{cm}^{-1}) = \frac{h}{8\pi^2 c I} \Rightarrow I = \frac{h}{8\pi^2 c B} = \frac{6.62 \times 10^{-34} \text{ Js}}{8\pi^2 (2.99 \times 10^{10} \text{ cm/s}) 1.922 \text{ cm}^{-1}}$$

$$\Rightarrow I = 1.4515 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \quad \Leftrightarrow I = 1.4515 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 = \mu R_e^2$$

$$\mu = \frac{M_C \cdot M_O}{M_C + M_O} = \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} M_H \Rightarrow \mu = 1.144 \times 10^{-26} \text{ Kg}$$

$$\Rightarrow R_e = 1.13 \text{ \AA}$$

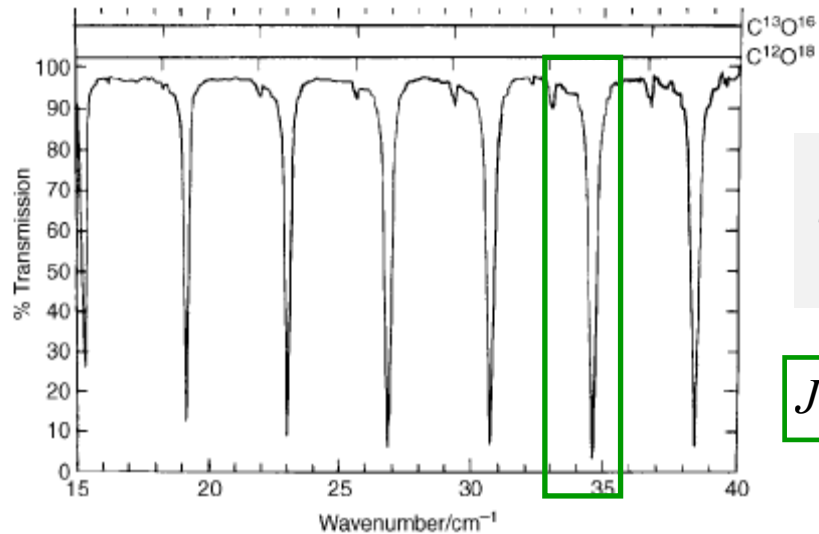


Figure 5.3 Far-infrared spectrum of CO showing transitions with $J^n = 3$ to 9. (Reproduced, with permission, from Fleming, J. W. and Chamberlain, J., *Infrared Phys.*, **14**, 277, 1974. Copyright 1974 Pergamon Press)

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{KT}{2B}} - \frac{1}{2}$$

Μέτρηση κατανομής έντασης περιστροφικών γραμμών για προσδιορισμό θερμοκρασίας δείγματος (remote sensing);

$$J_{\max}(\text{CO}) = 7 \leftrightarrow \text{για} : KT = 25 \text{meV} \sim 201 \text{cm}^{-1}$$

Μετατόπιση του μεγίστου σε $J_{\max}+1=8$ αντιστοιχεί σε θερμοκρασία $T=416\text{K}$.

⇒ Θερμόμετρο περιορισμένης ακρίβειας

Η φυγόκεντρη παραμόρφωση οδηγεί σε αύξηση της ροπής αδρανείας & μείωση της περιστροφικής ενέργειας του επιπέδου J κατά $\Delta E(J)$.

$$E_{\text{rot}} = B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2$$

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} \quad \& \quad D_e = \frac{\hbar^4}{2k\mu^2 R_e^6}$$

Μονάδες ενέργειας

$$F(J) = B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu R_e^2} \quad \& \quad D_e = \frac{h^3}{32\pi^4 k\mu^2 R_e^6}$$

Μονάδες συχνότητας (Hz)

Η μείωση της περιστροφικής ενέργειας του επιπέδου J κατά $\Delta E(J)$ είναι αντιστρόφως ανάλογη της ισχύος του δεσμού (K).

Για να εκφραστούν οι αντίστοιχες ποσότητες σε cm^{-1} αρκεί να διαιρεθούν με $C(\text{cm/s})$

Το περιστροφικό φάσμα του HCl παρουσιάζει τρεις διαδοχικές γραμμές περιστροφικού φάσματος σε θέσεις 246.04cm^{-1} , 265.97cm^{-1} και 285.76cm^{-1} . Να προσδιορισθεί η περιστροφική σταθερά, η σταθερά φυγόκεντρης παραμόρφωσης και να βρεθούν οι αντίστοιχες μεταβάσεις.

$$\frac{E_{rot}}{hc} = \bar{B}_e J(J+1) - \bar{D}_e J^2(J+1)^2$$

$$\Rightarrow \bar{\nu}(J \rightarrow J+1) = \bar{B}_e (J+1)(J+2) - \bar{D}_e (J+1)^2(J+2)^2 - \bar{B}_e (J)(J+1) - \bar{D}_e J^2(J+1)^2$$

$$\Rightarrow \bar{\nu}(J \rightarrow J+1) = 2\bar{B}_e (J+1) - \bar{D}_e (J+1)^2 \{(J+2)^2 - J^2\}$$

$$\Rightarrow \bar{\nu}(J \rightarrow J+1) = 2\bar{B}_e (J+1) - 4\bar{D}_e (J+1)^3$$

$$\begin{aligned} (i) : \bar{\nu}(J \rightarrow J+1) &= 2\bar{B}_e (J+1) - 4\bar{D}_e (J+1)^3 = 246.04\text{cm}^{-1} \\ (ii) : \bar{\nu}(J+1 \rightarrow J+2) &= 2\bar{B}_e (J+2) - 4\bar{D}_e (J+2)^3 = 265.97\text{cm}^{-1} \\ (iii) : \bar{\nu}(J+2 \rightarrow J+3) &= 2\bar{B}_e (J+3) - 4\bar{D}_e (J+3)^3 = 285.76\text{cm}^{-1} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} (i) \\ (ii) \\ (iii) \end{aligned}} \right\} \begin{array}{l} 19.93\text{cm}^{-1} \\ 19.79\text{cm}^{-1} \end{array}$$

Αγνοούμε σε 1^η προσέγγιση τη συνεισφορά της φυγόκεντρης 'διόρθωσης'.

$$(i) \Rightarrow: \bar{\nu}(J \rightarrow J+1) = 2\bar{B}_e (J+1) = 246.04\text{cm}^{-1}, \text{ όπου } : 2\bar{B}_e \sim 19.93\text{cm}^{-1}.$$

$$\Rightarrow (J+1) = \frac{246.04\text{cm}^{-1}}{19.93\text{cm}^{-1}} = 12.03 \Rightarrow J = 11. \quad \left((J+1) = \frac{246.04\text{cm}^{-1}}{19.79\text{cm}^{-1}} = 12.4 \Rightarrow J = 11. \right)$$

$$\begin{aligned} (i) : \bar{\nu}(11 \rightarrow 12) &= 2\bar{B}_e (12) - 4\bar{D}_e \cdot 1728 = 246.04\text{cm}^{-1} \\ (ii) : \bar{\nu}(12 \rightarrow 13) &= 2\bar{B}_e \cdot 13 - 4\bar{D}_e \cdot 2197 = 265.97\text{cm}^{-1} \\ (iii) : \bar{\nu}(13 \rightarrow 14) &= 2\bar{B}_e \cdot 14 - 4\bar{D}_e \cdot 2744 = 285.76\text{cm}^{-1} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} (i) \\ (ii) \\ (iii) \end{aligned}} \right\} \begin{array}{l} 2\bar{B}_e - 4\bar{D}_e \cdot 469 = 19.93\text{cm}^{-1} \\ 2\bar{B}_e - 4\bar{D}_e \cdot 547 = 19.79\text{cm}^{-1} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 2\bar{B}_e - 4\bar{D}_e \cdot 469 = 19.93\text{cm}^{-1} \\ 2\bar{B}_e - 4\bar{D}_e \cdot 547 = 19.79\text{cm}^{-1} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \bar{D}_e = 4.45 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1} \\ \bar{B}_e = 10.38\text{cm}^{-1} \end{array}$$

Δονητικά φάσματα ($2 < \lambda < 20 \mu\text{m}$ – μέσω υπέρυθρο)

Αρμονικός ταλαντωτής – παραβολικό δυναμικό

$$\Rightarrow E_{vib}(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0$$

όπου: $v = 0, 1, 2, \dots$

$$\text{όπου: } \omega_0 = 2\pi \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Σταθερή διαφορά ενέργειας μεταξύ διαδοχικών επιπέδων

$$\Delta E_{vib} = E_{vib}(v+1) - E_{vib}(v) = \hbar \omega_0$$

Δυναμικό Morse

$$E_{pot}(R) = E_D \left[1 - e^{-a(R-R_e)} \right]^2 \quad \text{Όπου: } E_D = E(\infty) - E(R_e) \text{ η ενέργεια δέσμωσης.}$$

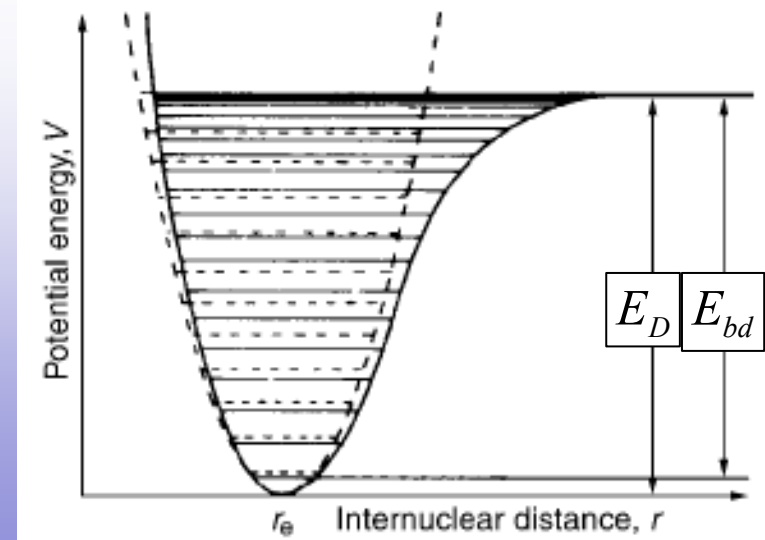
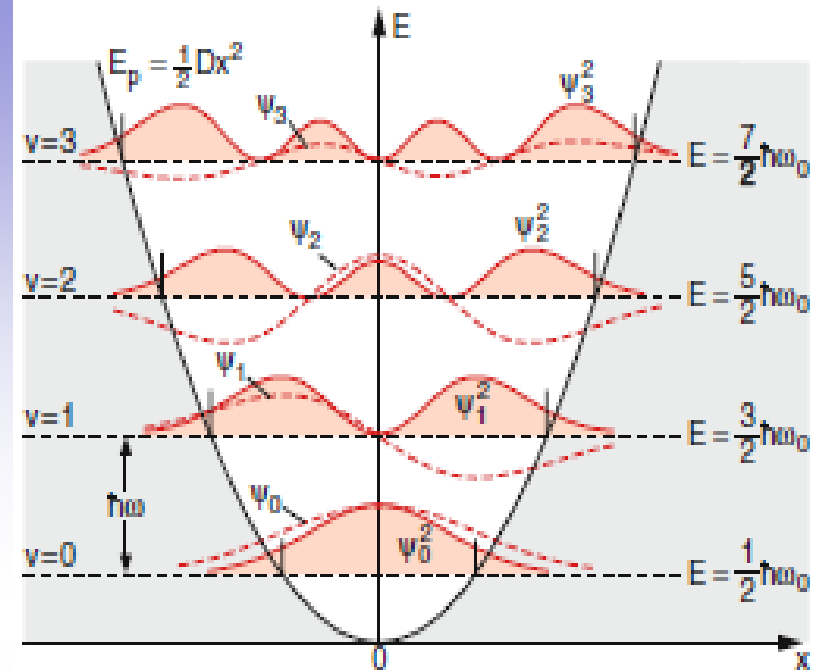
$$\Rightarrow E_D = E_{pot}(R \rightarrow \infty) - E_{pot}(R = R_e)$$

$$\Rightarrow E_{vib} = \hbar \omega_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar \omega_0 x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad \omega_0 = \alpha \sqrt{\frac{E_D}{2\mu}}$$

Όπου: $\omega_0 x_e = \frac{\hbar \omega_0^2}{4E_D}$ η σταθερά αναρμονικότητας

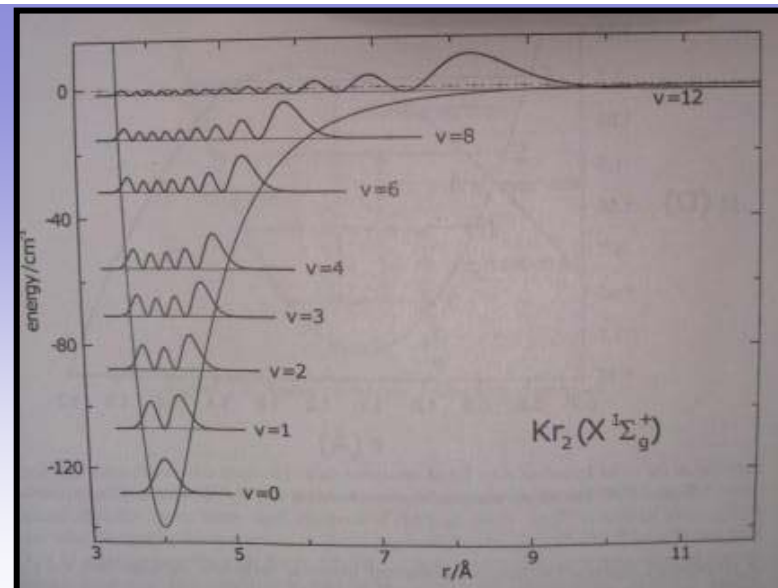
$$\Delta E_{vib} = E_{vib}(v+1) - E_{vib}(v) = \hbar \omega_0 - \hbar \omega_0 [x_e \cdot 2 \cdot (v+1)]$$

Μειούμενη διαφορά ενέργειας καθώς $v \uparrow$.



Πυκνότητα πιθανότητας για την περίπτωση αναρμονικού ταλαντωτή (συναρτήσει ενδο-ατομικής απόστασης)

Μορφή ιδιοσυναρτήσεων ($u=0-3$) & πυκνότητα πιθανότητας για την περίπτωση αναρμονικού ταλαντωτή (συναρτήσει της απόστασης από τη θέση ισορροπίας $R-R_e$)



- Ασύμμετρα κατανομημένη πυκνότητα πιθανότητας.
- είναι αποτέλεσμα της ασυμμετρίας του δυναμικού Morse \Leftrightarrow η δύναμη επαναφοράς είναι $\sim dU/dR$, η οποία προφανώς είναι πιο ισχυρή για $R-R_e < 0$ από τη συμμετρική περίπτωση.

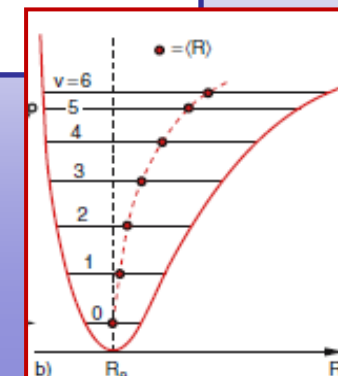
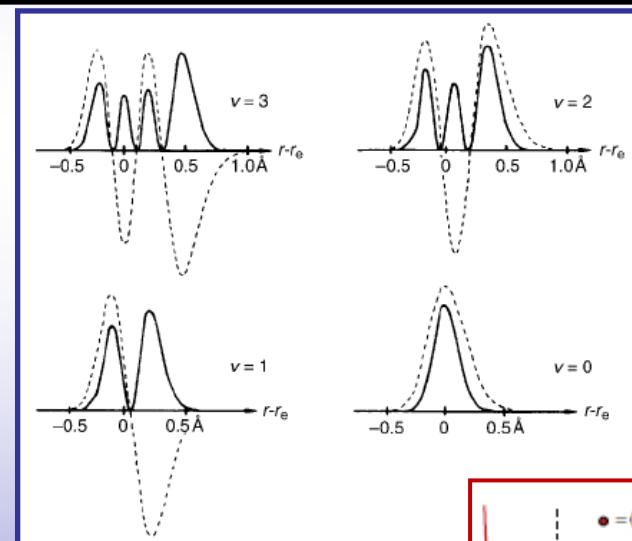
Συνολική Δονητική – περιστροφική ενέργεια

$$\Rightarrow E_{v,J}(cm^{-1}) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + B_v J(J+1) - D_v(J(J+1))^2$$

- εξάρτηση της περιστροφικής σταθεράς από τη δονητική διέγερση (v):

$$B_v = B_e - a_e(v + \frac{1}{2})$$

«αλληλεπίδραση δονητικής – περιστροφικής κίνησης»



Δονητικά φάσματα – κανόνες επιλογής

Η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί μετάβαση μεταξύ δονητικών καταστάσεων $u'' \rightarrow u'$ (u'' – χαμηλότερη προς u' -υψηλότερη ενεργειακά κατάσταση), καθορίζεται από τη διπολική ροπή της μετάβασης:

$$M(u' \leftarrow u'') = \int \Psi_{vibr}^{''*}(u'') \mu(r) \Psi_{vibr}'(u') dr$$

- η διπολική ροπή του μορίου εξαρτάται από την απόσταση r .

$$\mu = \mu_e + \left(\frac{d\mu}{dr} \right)_{r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\mu}{dr^2} \right)_{r_e} (r - r_e)^2 + \dots$$

$$\Rightarrow M(u' \leftarrow u'') = \mu_e \int \Psi_{vibr}^{''*}(u'') \Psi_{vibr}'(u') dr + \left(\frac{d\mu}{dr} \right)_{r_e} \int \Psi_{vibr}^{''*}(u'') (r - r_e) \Psi_{vibr}'(u') dr + \dots$$

Οι δονητικές ιδιο-συναρτήσεις που ανήκουν στην ίδια ηλεκτρονιακή κατάσταση αποτελούν ορθοκανονικό σύστημα

- η ένταση της μετάβασης εξαρτάται από το παράγωγο της διπολικής ροπής του μορίου στην απόσταση r_e .

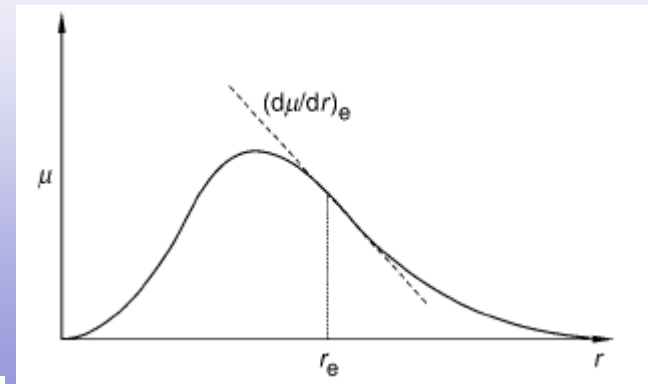
- για ομοατομικά μόρια η διπολική ροπή είναι μηδενική:

\Rightarrow Δονητικές μεταβάσεις στην ίδια ηλεκτρονιακή κατάσταση είναι μη-επιτρεπτές

- για πολικά μόρια η διπολική ροπή μετάβασης εξαρτάται:

$$\langle u'' | (r - r_e) | u' \rangle = \langle u'' | x | u' \rangle = \int \Psi_{vibr}^{''*}(u'') x \Psi_{vibr}'(u') dx$$

- στην περίπτωση του αρμονικού ταλαντωτή το ολοκλήρωμα είναι μη-μηδενικό για καταστάσεις u'', u' διαφορετικής συμμετρίας



Δονητικά φάσματα – κανόνες επιλογής

$$\langle u'' | (r - re) | u' \rangle = \langle u'' | x | u' \rangle = \int \Psi_{vibr}^{''*}(u'') x \Psi_{vibr}'(u') dx$$

$$\Psi_{vibr}'(u') = \left(\frac{1}{2^{u'} u'!}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{a}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} H_{u'}(\sqrt{ax}) e^{-ax^2/2}$$

$$(\alpha = \mu\omega/\hbar)$$

- στην περίπτωση του αρμονικού ταλαντωτή το ολοκλήρωμα είναι μη-μηδενικό για καταστάσεις u'', u' διαφορετικής συμμετρίας

$$2xH_n(x) = H_{n+1}(x) + 2nH_{n-1}(x)$$

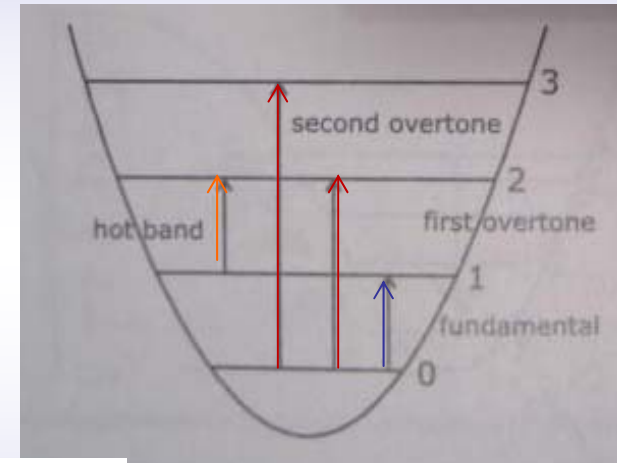
$$\Rightarrow \langle u'' | x | u' \rangle \neq 0, \text{ όταν } : \Delta u = \pm 1$$

- για μη-αρμονικό ταλαντωτή επιπλέον είναι επιτρεπτές οι $\Delta u = \pm 2, \pm 3 \dots$ είναι επίσης επιτρεπτές.

- καθώς το Δu αυξάνεται κατά μία μονάδα η ένταση της μετάβασης μειώνεται κατά 10 με 20 φορές (**overtone transitions**)

- βασική μετάβαση (**fundamental transition**): $u''=0 \rightarrow u'=1$.

- hot bands**: οποιαδήποτε μετάβαση ξεκινάει από $u'' > 0$. (ζεστές ταινίες)



Η έντασή τους εξαρτάται από τον πληθυσμό που βρίσκεται στις καταστάσεις αυτές και κατά συνέπεια από τη θερμοκρασία του δείγματος.

* Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ~ 99% των μορίων βρίσκονται στη βασική δονητική κατάσταση.

Δίνονται οι ακόλουθες φασματικές γραμμές δονητικού φάσματος σε cm^{-1} για διατομικό μόριο. Να βρεθούν οι σταθερές ω_e και $x_e\omega_e$, καθώς και μία εκτίμηση για την ενέργεια δέσμευσης και την απαιτούμενη ενέργεια για τη διάσπαση του δεσμού.

| | | | | | | |
|-----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $u'-u''(=1)$ | $1 \leftarrow 0$ | $2 \leftarrow 1$ | $3 \leftarrow 2$ | $4 \leftarrow 3$ | $5 \leftarrow 4$ | $6 \leftarrow 5$ |
| $\nu(\text{cm}^{-1})$ | 2143.1 | 2116.1 | 2088.9 | 2061.3 | 2033.5 | 2005.5 |

$$G_u(\text{cm}^{-1}) = \frac{E_{\text{vibr}}}{\hbar c} = \omega_e \left(u + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(u + \frac{1}{2}\right)^2 \Rightarrow G_{u'-u''}(\text{cm}^{-1}) = \omega_e \left(u' + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(u' + \frac{1}{2}\right)^2 - \omega_e \left(u'' + \frac{1}{2}\right) + \omega_e x_e \left(u'' + \frac{1}{2}\right)^2 *$$

* Τα δεδομένα μας είναι φασματικές γραμμές \equiv ενεργειακές αποστάσεις

$$\Rightarrow G_{u'-u''}(\text{cm}^{-1}) = \omega_e \left(u'' + \frac{1}{2} + 1\right) + \omega_e x_e \left(u'' + \frac{1}{2} + 1\right)^2 - \omega_e \left(u'' + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(u'' + \frac{1}{2}\right)^2$$

$$\Rightarrow G_{u'-u''}(\text{cm}^{-1}) = \omega_e - \omega_e x_e \cdot 2(u'' + 1)$$

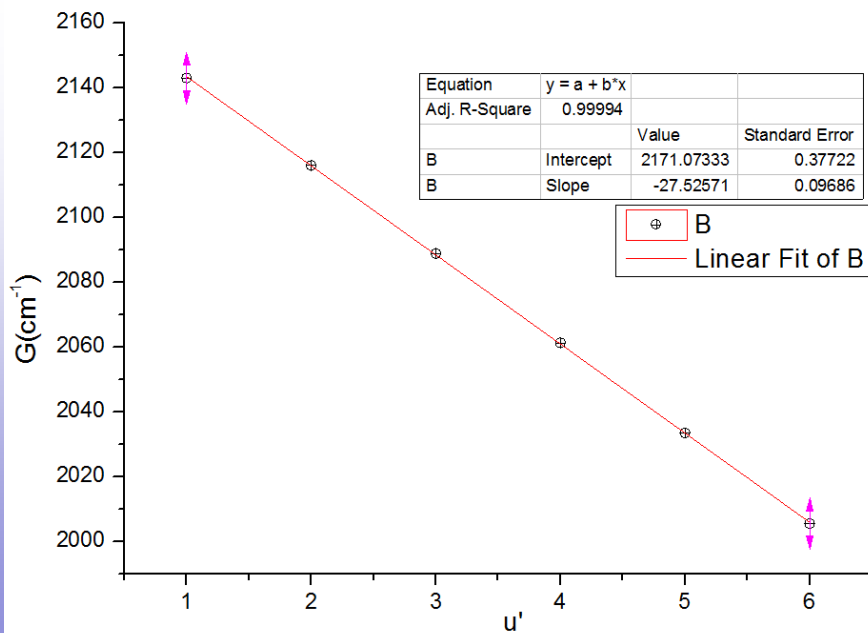
$$\Rightarrow G_{u'-u''}(\text{cm}^{-1}) = \omega_e - \omega_e x_e \cdot 2u'$$

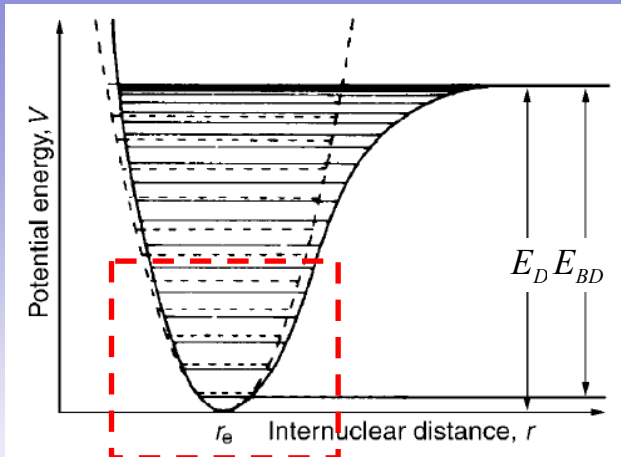
$$\Rightarrow \text{Τεταγμένη } (u'=0) = \omega_e \Rightarrow \omega_e = 2171.1 \pm 0.4 \text{cm}^{-1}.$$

$$\Rightarrow \text{κλίση} = -2\omega_e x_e \Rightarrow \omega_e x_e = 13.8 \pm 0.1 \text{cm}^{-1}.$$

• για δυναμικό Morse η ενέργεια δέσμευσης E_D συνδέεται με την αναρμονικότητα μέσω της σχέσης:

$$\omega_e x_e = \frac{\omega_e^2}{4E_D} \Rightarrow E_D = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \Rightarrow E_D = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} = 85640.1 \text{cm}^{-1} = 10.6 \text{eV}$$



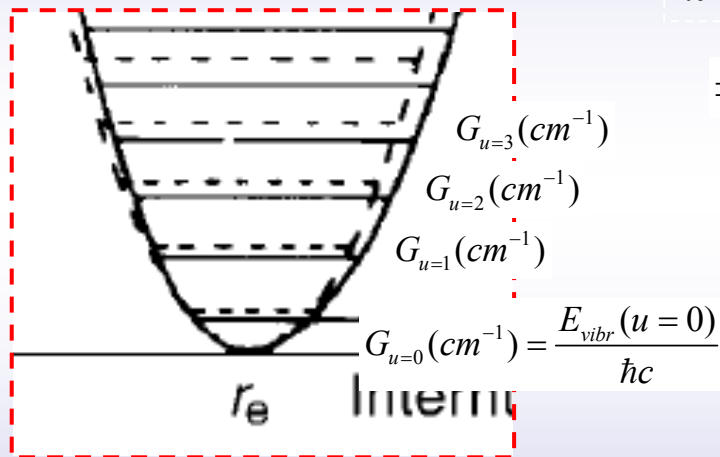


• ενέργεια διάσπασης:

$$\Rightarrow E_{BD} = E_D - \left[\omega_e \left(0 + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(0 + \frac{1}{2}\right)^2 \right] =$$

$$E_D - \omega_e \frac{1}{2} + \omega_e x_e \frac{1}{4} = 84558 \text{ cm}^{-1} = 10.48 \text{ eV}$$

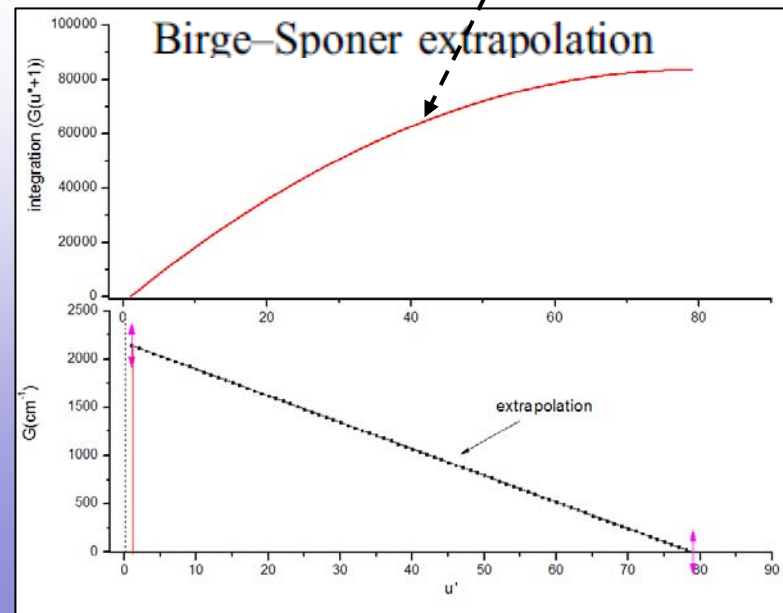
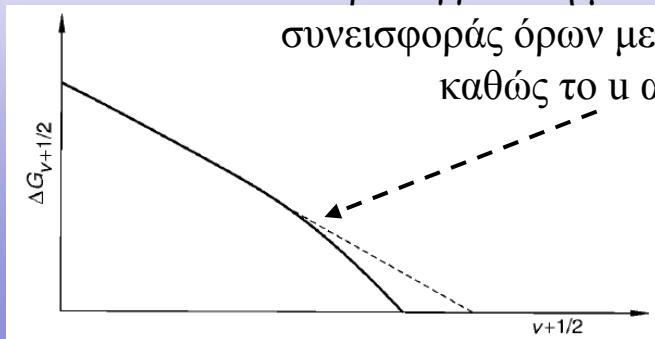
⇒ Με δεδομένες μερικές δονητικές γραμμές είναι δυνατό να προσδιορισθεί το βάθος του πηγαδιού δυναμικού ≡ ενέργεια δέσμευσης.



$$\Rightarrow G_{u'-u''}(\text{cm}^{-1}) = \omega_e - \omega_e x_e \cdot 2(u''+1) \quad \Rightarrow E_{BD} = \sum_{u''} G_{u'-u''}(\text{cm}^{-1})$$

Εμβαδό καμπύλης που προκύπτει από προέκταση της ευθείας

Προσεγγιστική μέθοδος, λόγω της συνεισφοράς όρων μεγαλύτερης τάξης καθώς το u αυξάνει.



Δονητικά – περιστροφικά φάσματα

$$\Rightarrow E_{u,J}(cm^{-1}) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + B_v J(J+1) - D_v(J(J+1))^2 \quad B_u = B_e - a_e(u + \frac{1}{2})$$

- κανόνες επιλογής μη-αρμονικού ταλαντωτή: $\Delta u = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ & $\Delta J = \pm 1$ (μεταβάσεις με $\Delta J = 0$ δεν είναι επιτρεπτές για τα περισσότερα διατομικά μόρια (καταστάσεις Σ).

- θα αγνοήσουμε τους όρους φυγόκεντρης παραμόρφωσης (D_u) και την αναρμονικότητα ($\omega_e x_e$).

- για λόγους συμβατότητας με τη βιβλιογραφία η βασική κατάσταση θα αντιστοιχεί σε κβαντικούς αριθμούς: (u'', J'')

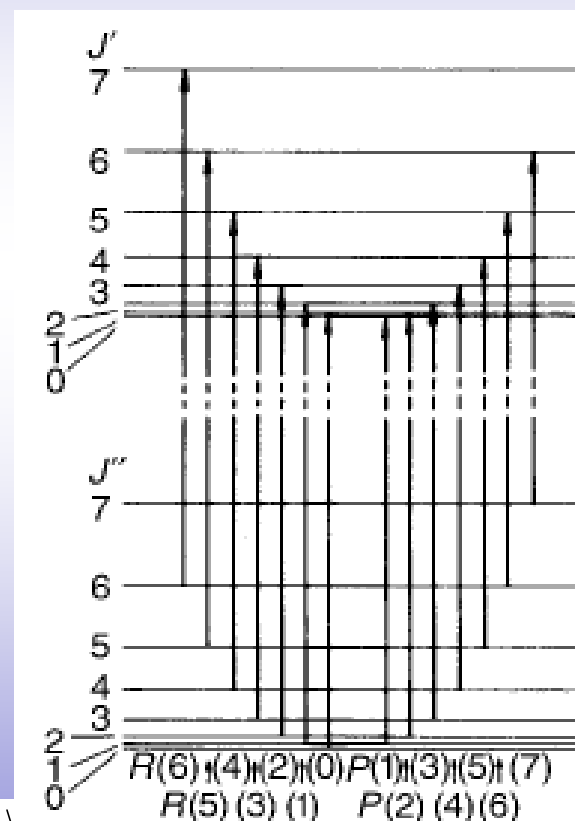
& η διεγερμένη: (u', J')

- μας ενδιαφέρει το φάσμα για μετάβαση $u' \leftarrow u''$, η οποία συνοδεύεται από πληθώρα περιστροφικών μεταβάσεων ($J' \leftarrow J''$)

$$(u'', J'') \Rightarrow E_{u'',J''}(cm^{-1}) = \omega_e(u'' + \frac{1}{2}) + B_{u''}(J''(J''+1))$$

$$(u', J') \Rightarrow E_{u',J'}(cm^{-1}) = \omega_e(u' + \frac{1}{2}) + B_{u'}(J'(J'+1))$$

όπου: $B_{u'} < B_{u''} \Leftrightarrow \langle r \rangle_{u'} > \langle r \rangle_{u''}$



Δονητικά – περιστροφικά φάσματα

$$(u'', J'') \Rightarrow E_{u'', J''}(cm^{-1}) = \omega_e(u'' + \frac{1}{2}) + B_{u''}(J''(J''+1))$$

$$(u', J') \Rightarrow E_{u', J'}(cm^{-1}) = \omega_e(u' + \frac{1}{2}) + B_{u'}(J'(J'+1))$$

- κλάδος R: $\Delta J = +1, J' = J''+1 \quad u' = u''+1$

$$\Rightarrow \nu_R(u''+1, J''+1 \leftarrow u'', J'') = \omega_e(u'' + \frac{1}{2} + 1) + B_{u'}((J''+1)(J''+2)) - \omega_e(u'' + \frac{1}{2}) - B_{u''}((J''+1)J'')$$

$$\Rightarrow \nu_R(u''+1, J''+1 \leftarrow u'', J'') = \omega_e + B_{u'}((J''+1)(J''+1+1)) - B_{u''}((J''+1)J'')$$

$$= \omega_e + B_{u'}((J''+1)^2 + (J''+1)) - B_{u''}((J''+1)(J''+1-1))$$

$$= \omega_e + B_{u'}((J''+1)^2 + (J''+1)) - B_{u''}((J''+1)^2 - (J''+1))$$

$$\Rightarrow \nu_R(u''+1, J''+1 \leftarrow u'', J'') = \omega_e + (B_{u'} - B_{u''})(J''+1)^2 + (B_{u'} + B_{u''})(J''+1)$$

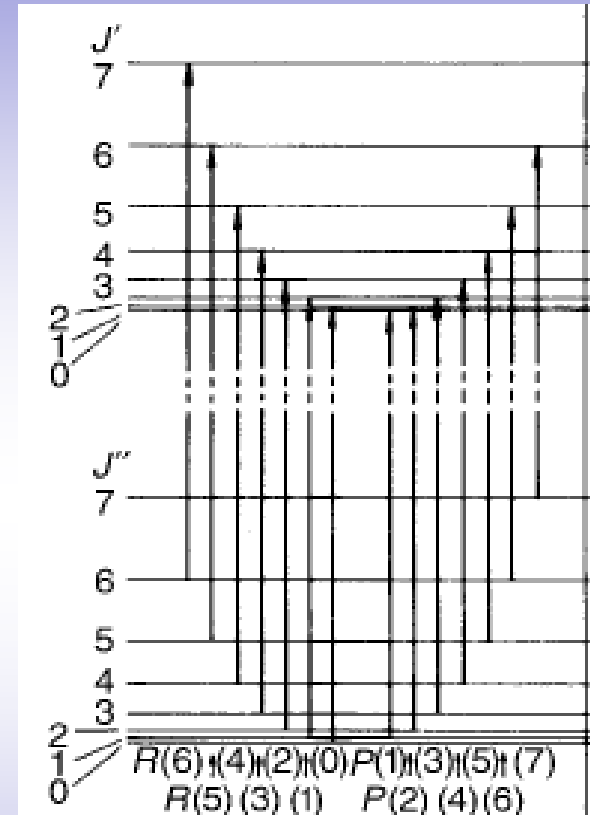
- κλάδος P: $\Delta J = -1, J' = J''-1 \quad u' = u''+1$

$$\Rightarrow \nu_P(u''+1, J''-1 \leftarrow u'', J'') = \omega_e + (B_{u'} - B_{u''})J''^2 - (B_{u'} + B_{u''})J''$$

- Συνήθως $B_{u'} \sim B_{u''}$

$$\Rightarrow \nu_R(u''+1, J''+1 \leftarrow u'', J'') = \omega_e + 2B(J''+1)$$

$$\Rightarrow \nu_P(u''+1, J''-1 \leftarrow u'', J'') = \omega_e - 2B_{u''}J''$$



Δονητικά – περιστροφικά φάσματα

• κλάδος R: $\Delta J=+1, J'=J''+1 \quad u'=u''+1 \quad \Rightarrow \nu_R(u''+1, J''+1 \leftarrow u'', J'') = \omega_e + (B_{u'} - B_{u''})(J''+1)^2 + (B_{u'} + B_{u''})(J''+1)$

• κλάδος P: $\Delta J=-1, J'=J''-1 \quad u'=u''+1 \quad \Rightarrow \nu_P(u''+1, J''-1 \leftarrow u'', J'') = \omega_e + (B_{u'} - B_{u''})J''^2 - (B_{u'} + B_{u''})J''$

• Συνήθως $B_{u'} \sim B_{u''} \quad \Rightarrow \nu_R(u''+1, J''+1 \leftarrow u'', J'') = \omega_e + 2B(J''+1)$

$\Rightarrow \nu_P(u''+1, J''-1 \leftarrow u'', J'') = \omega_e - 2BJ''$

• ισαπέχουσες φασματικές γραμμές $2B$.

• στη γενική περίπτωση οι φασματικές γραμμές, καθώς αυξάνεται η περιστροφική διέγερση:

\Rightarrow Αποκλίνουν για τον R κλάδο $((B_{u'} - B_{u''})(J''+1)^2)$

\Rightarrow Συγκλίνουν για τον P κλάδο $((B_{u'} - B_{u''})J''^2)$

Μεθοδολογία συνδυασμένων διαφορών

• αναγνώριση φασματικών γραμμών.

• αν θέλουμε να εξάγουμε πληροφορίες για μία σειρά από καταστάσεις υψηλής (u', J') και χαμηλής ενέργειας (u'', J''):

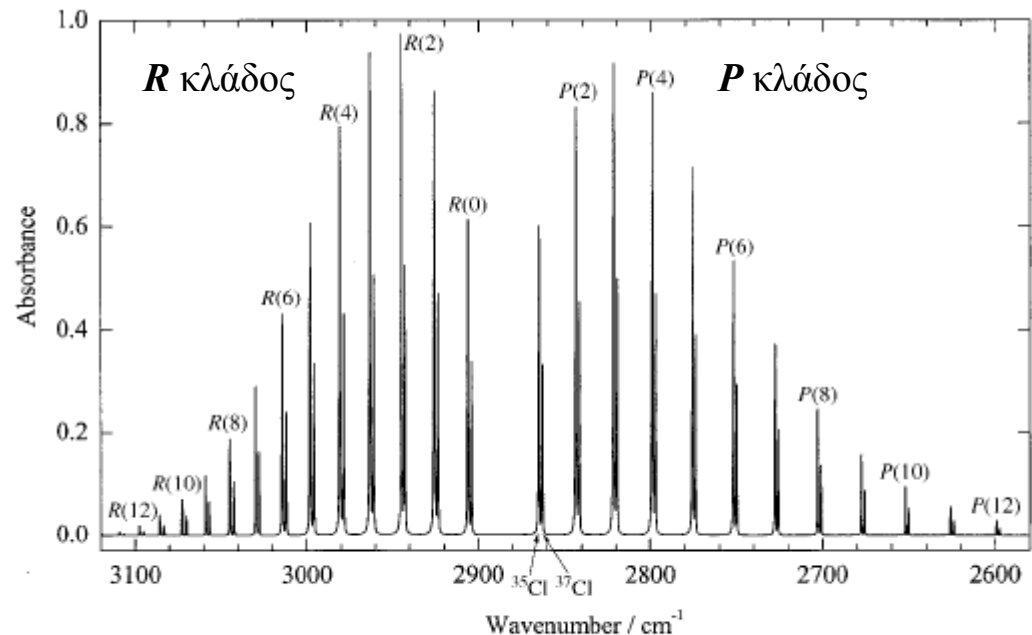


Figure 6.8 The $\nu = 1-0$ infrared spectrum of $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ and $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ showing the P- and R-branch rotational structure

• αν εντοπίσουμε τις φασματικές γραμμές που οδηγούν σε κοινή τελική κατάσταση, τότε η ενεργειακή τους απόσταση εξαρτάται αποκλειστικά από τις ιδιότητες της κατάστασης χαμηλότερης ενέργειας \Rightarrow εύρεση $B_{u''}$

Δονητικά – περιστροφικά φάσματα

Μεθοδολογία συνδυασμένων διαφορών

• \Rightarrow εύρεση $B_{u''}$

• κοινή τελική κατάσταση: $(u''+1, J')$

$$\Rightarrow \nu_P(u''+1, J''-1 \leftarrow u'', J'') = \omega_e + (B_{u'} - B_{u''})J''^2 - (B_{u'} + B_{u''})J''$$

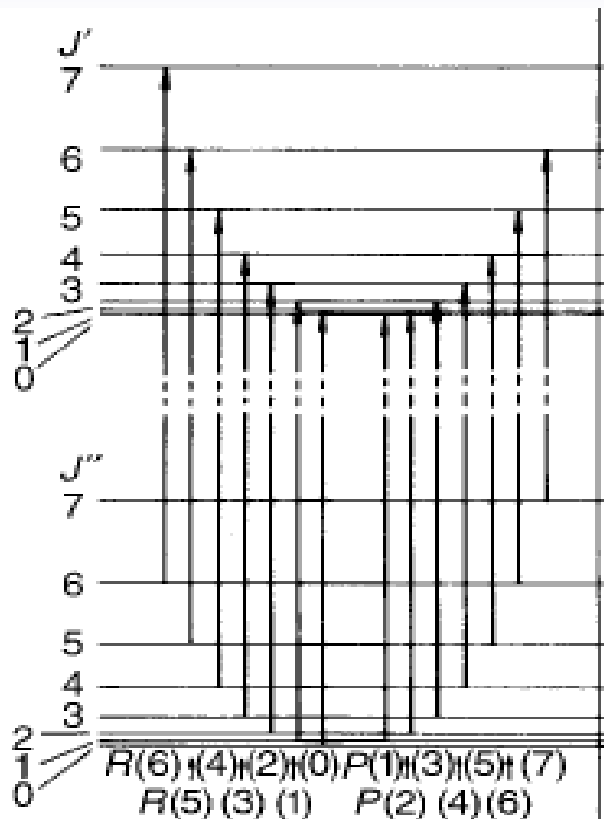
$$(u''+1, J') \Rightarrow \nu_P(u''+1, J'' \leftarrow u'', J'+1) = \omega_e + (B_{u'} - B_{u''})(J'+1)^2 - (B_{u'} + B_{u''})(J'+1) \quad (i)$$

$$(u''+1, J') \Rightarrow \nu_R(u''+1, J'' \leftarrow u'', J''-1) = \omega_e + (B_{u'} - B_{u''})(J'')^2 + (B_{u'} + B_{u''})(J'') \quad (ii)$$

$$(i) - (ii) \Rightarrow \Delta\nu = (B_{u'} - B_{u''})[J''^2 - (J'+1)^2] + (B_{u'} + B_{u''})[J'' + (J'+1)]$$

$$\Rightarrow \Delta\nu = (B_{u'} - B_{u''})[(-1) \cdot (2J'+1)] + (B_{u'} + B_{u''})[2J'+1]$$

$$\Rightarrow \Delta\nu = 2B_{u''}[2J'+1]$$



• κλάδος R:

(6 ← 5)

(5 ← 4)

(4 ← 3)

(3 ← 2)

(2 ← 1)

(1 ← 0)

• κλάδος P: (J'')

(6 ← 7)

(5 ← 6)

(4 ← 5)

(3 ← 4)

(2 ← 3)

(1 ← 2)

(5)

(4)

(3)

(2)

(1)

(0)

\Rightarrow η διαφορά συχνοτήτων κατά ζεύγη συναρτήσει του J'' είναι ευθεία με κλίση:

$$4B_{u''}$$

Table 3-3. Vibrational Constants of Diatomic Molecules

| Molecule ^a | Fundamental | | | | Bond Enthalpy ^d | | Free Energy ^d | |
|-----------------------------------|----------------------------------|---|---|---|----------------------------|----------|--------------------------|----------|
| | Frequency (cm ⁻¹) | $\bar{\omega}_e$ (cm ⁻¹) ^b | $\bar{\omega}_e x_e$ (cm ⁻¹) ^b | k_e (N m ⁻¹) ^c | kJ/mol | kcal/mol | kJ/mol | kcal/mol |
| H ₂ | 4159.5 | 4395.3 | 117.90 | 573.4 | 436 | 104.2 | 406 | 97.2 |
| D ₂ | 2990.3 | 3118.5 | 64.10 | 576.9 | — | — | — | — |
| HF | 3958.4 | 4138.52 | 90.069 | 965.5 | 563 | 134.6 | 533 | 127.5 |
| HCl | 2885.7 | 2988.90 | 51.60 | 515.74 | 432 | 103.2 | 404 | 96.5 |
| HBr | 2559.2 | 2649.67 | 45.21 | 411.6 | 366 | 87.5 | 339 | 81.0 |
| HI | 2230.0 | 2309.5 | 39.73 | 314.1 | 299 | 71.4 | 272 | 65.0 |
| CO | 2143.3 | 2170.21 | 13.461 | 1902 | 1076 | 257.3 | 1040 | 248.6 |
| NO | 1876.1 | 1904.03 | 13.97 | 1594 | 630 | 150.5 | 599 | 143.1 |
| F ₂ | 892 | — | — | 440 | 153 | 36.6 | 119 | 28.4 |
| Cl ₂ | 556.9 | 564.9 | 4.0 | 328.6 | 243 | 58.0 | 211 | 50.4 |
| ⁷⁹ Br ⁸¹ Br | 321 | 323.2 | 1.07 | 245.8 | 193 | 46.1 | 162 | 38.6 |
| I ₂ | 213.4 | 214.57 | 0.6127 | 172.1 | 151 | 36.1 | 121 | 28.9 |
| O ₂ | 1556.2 | 1580.361 | 12.0730 | 1177 | 495 | 118.4 | 460 | 110.0 |
| N ₂ | 2330.7 | 2359.61 | 14.456 | 2297 | 945 | 225.9 | 911 | 217.7 |
| Li ₂ | 346.3 | 351.44 | 2.592 | 25.5 | 111 | 26.5 | 86.9 | 20.8 |
| Na ₂ | 157.8 | 159.23 | 0.726 | 17.2 | 75.3 | 18.0 | 52.3 | 12.5 |
| KCl | 278 | 280 | 0.9 | 85.9 | 427 | 102.1 | 402 | 96.0 |

^aData refer to the most abundant isotope of each element.

^bValues of $\bar{\omega}_e$ and $\bar{\omega}_e x_e$, defined in Section 3-3-C, were taken from G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, N.Y., 1950.

^c k_e is calculated from $\bar{\omega}_e$ using the relation $k_e = (200\pi c \bar{\omega}_e)^2 \mu$. For F₂, $\bar{\omega}$ was used instead of $\bar{\omega}_e$. The almost universal unit of force constant is mdyne/Å. The SI unit, Newton/m, is equal to 0.01 mdyne/Å. The force constant for H₂, for example, is 573.4 N/m = 5.734 mdyne/Å.

^dBond enthalpies and free energies were taken from H.A. Bent, *The Second Law*, Oxford University Press, N.Y., 1965.