

• Διατομικά μόρια- Περιστροφική ενέργεια

- δονητικά - περιστροφικά φάσματα

• Πολυατομικά μόρια – περιστροφική ενέργεια

- περιστροφικά φάσματα
- Σκέδαση – φασματοσκοπία Raman
- συνεισφορά του πυρηνικού σπιν

Δονητικά – περιστροφικά φάσματα- διατομικά μόρια

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

- κανόνες επιλογής μη-αρμονικού ταλαντωτή: $\Delta u = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ & $\Delta J = \pm 1$

- 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'')

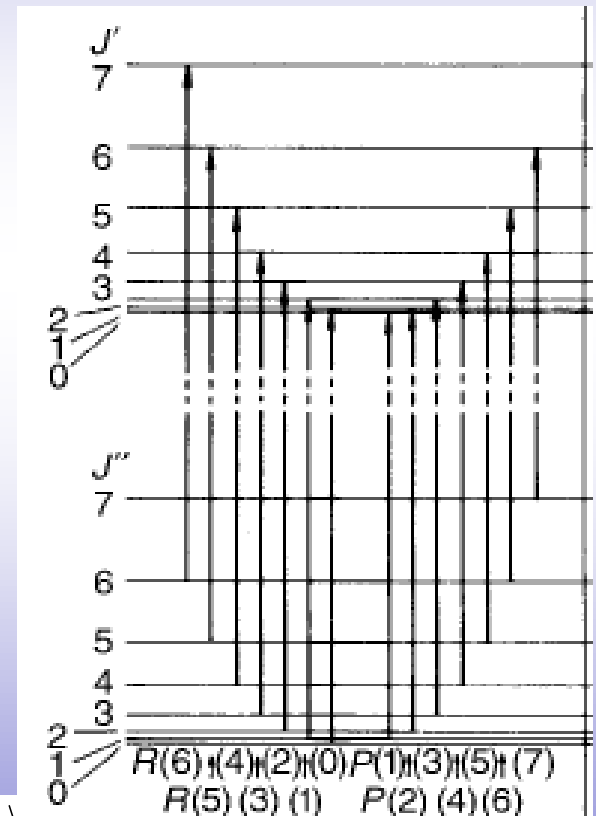
& η διεγερμένη: (u', J')

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

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

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

$$\acute{o}που: B_{u'} < B_{u''} \Leftrightarrow \langle r \rangle_{u'} > \langle r \rangle_{u''}$$



Δονητικά – περιστροφικά φάσματα- διατομικά μόρια

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

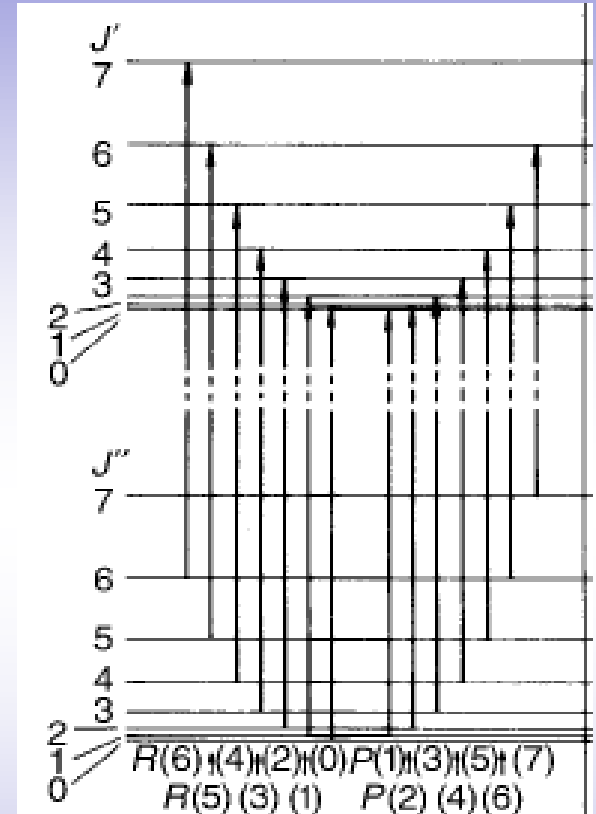
$$\Rightarrow \nu_P(u''+1, J''-1 \leftarrow u'', J'') = \omega_e + (B_{u'} - B_{u''})J''^2 - (B_{u'} + B_{u''})J''$$

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

• Συνήθως $B_{u'} \sim B_{u''}$

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

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



Δονητικά – περιστροφικά φάσματα- διατομικά μόρια

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

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

• Συνήθως $B_{u'} \sim B_{u''}$

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

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

• ισαπέχουσες φασματικές γραμμές $2B$.

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

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

$\Rightarrow$ Αποκλίνουν 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'') :

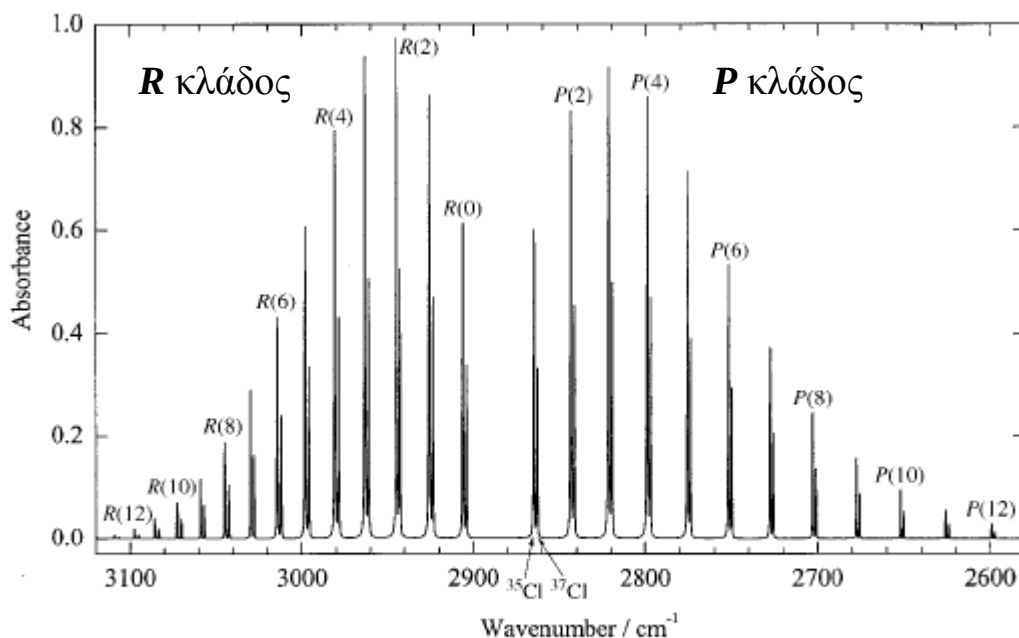


Figure 6.8 The $\nu = 1-0$ infrared spectrum of $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ and $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ showing the P- and R-branch rotational structure

• 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- διατομικά μόρια

Μεθοδολογία συνδυασμένων διαφορών

• $\Rightarrow$ εύρεση $B_{u''}$

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

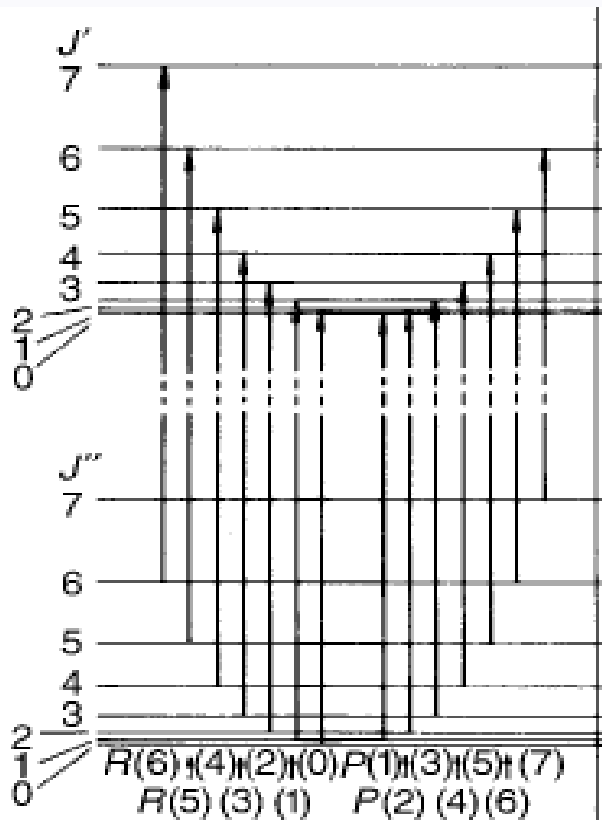
$$\Rightarrow \nu_R(u''+1, J' \leftarrow u'-1, J'-1) = \omega_e + (B_{u'} - B_{u''})J'^2 + (B_{u'} + B_{u''})J' \quad (i)$$

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

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

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

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



• κλάδος R:

$(6 \leftarrow 5)$

$(5 \leftarrow 4)$

$(4 \leftarrow 3)$

$(3 \leftarrow 2)$

$(2 \leftarrow 1)$

$(1 \leftarrow 0)$

• κλάδος P:

$(6 \leftarrow 7)$

$(5 \leftarrow 6)$

$(4 \leftarrow 5)$

$(3 \leftarrow 4)$

$(2 \leftarrow 3)$

$(1 \leftarrow 2)$

(J'')

(5)

(4)

(3)

(2)

(1)

(0)

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

$$4B_{u''}$$

περιστροφικά φάσματα- πολύ-ατομικά μόρια

Ροπή αδρανείας ορίζεται ως προς άξονα περιστροφής $\equiv$ το γινόμενο μάζας ατόμου επί το τετράγωνο της απόστασής από τον άξονα περιστροφής

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

για πολυατομικό μόριο: οι περιστροφικές ιδιότητες εκφράζονται ως προς τρεις άξονες περιστροφής- κάθετους μεταξύ τους, προσαρτημένους στο μοριακό σύστημα αναφοράς.

$$I_a \leq I_b \leq I_c$$

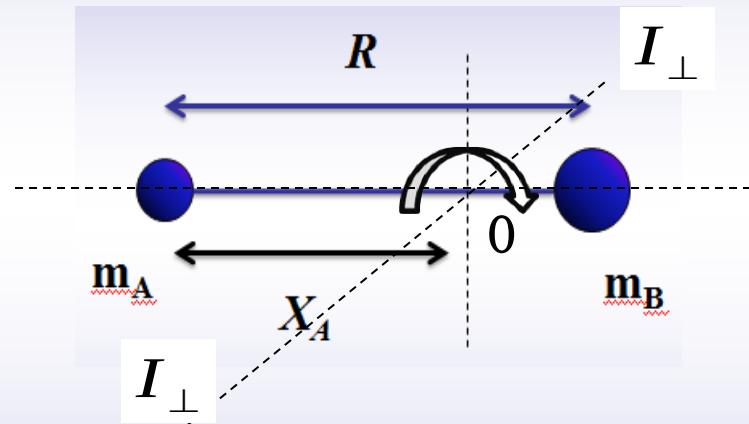
Κέντρο μάζας: $\sum_i m_i r_i = 0$

διατομικό μόριο: $I_{\perp} = I_b = I_c$
& $I_{II} = I_a = 0$

$$m_A X_A = m_B X_B = m_B (R - X_A)$$

$$\Rightarrow X_A = \frac{m_B}{m_A + m_B} R \text{ \& } X_B = \frac{m_A}{m_A + m_B} R$$

$$I = m_A X_A^2 + m_B X_B^2 = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} R^2 = \mu R^2$$



γραμμικά πολυατομικά μόρια: η ροπή αδρανείας κατά το μοριακό άξονα είναι μηδενική

$\Leftrightarrow$ Η απόσταση των ατόμων από τον άξονα είναι μηδενική.

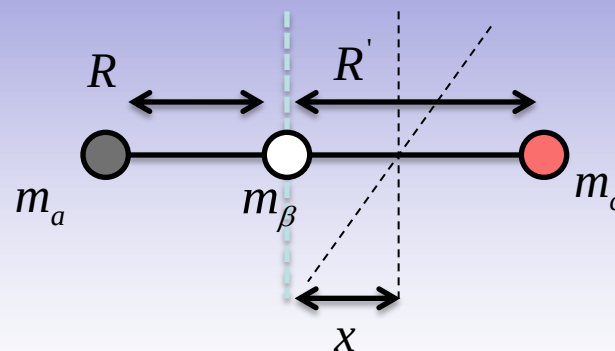
γραμμικά πολυατομικά μόρια: Τριατομικοί στροφεείς (H-C≡N, ακετονιτρίλιο)

$$\sum_i m_i r_i = 0 \Leftrightarrow m_a(R+x) + m_\beta x = m_c(R'-x)$$

$$\Rightarrow (m_a + m_\beta + m_c)x = m_c R' - m_a R$$

$$M = m_a + m_b + m_c$$

$$\Rightarrow x = \frac{m_c R' - m_a R}{M}$$



$$I = \sum_i m_i r_i^2 \Rightarrow I = m_a(R+x)^2 + m_b x^2 + m_c(R'-x)^2$$

$$\Rightarrow I = m_a(R^2 + x^2 + 2Rx) + m_b x^2 + m_c(R'^2 + x^2 - 2R'x)$$

$$\Rightarrow I = m_a(R^2 + 2Rx) + m_c(R'^2 - 2R'x) + Mx^2$$

$$\Rightarrow I = m_a R^2 + m_c R'^2 + 2x(m_a R - m_c R') + Mx^2$$

$$\{-Mx = m_a R - m_c R'\}$$

$$\Rightarrow I = m_a R^2 + m_c R'^2 - 2Mx^2 \Rightarrow I = m_a R^2 + m_c R'^2 - 2 \frac{(m_c R' - m_a R)^2}{M}$$

$$m_a = m_c \Rightarrow x = 0 \ \& \ R = R'$$

$$\Rightarrow I = 2m_a R^2$$

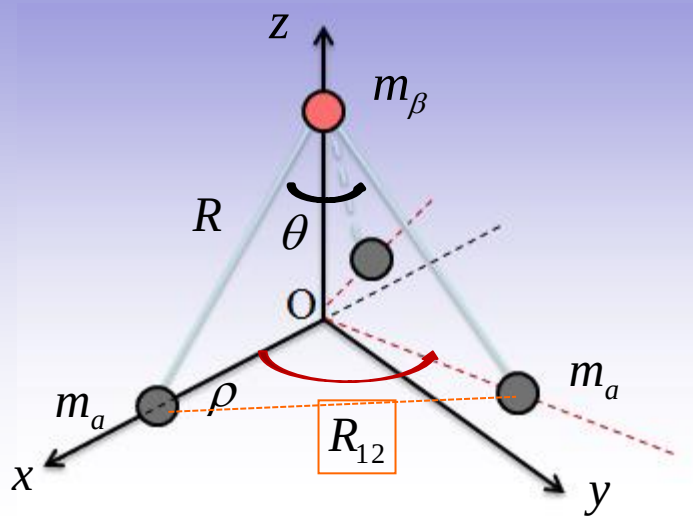
ροπή αδρανείας ως προς άξονα που διέρχεται από το κέντρο του ατόμου m_b .

Θεώρημα Steiner: Η ροπή αδρανείας ως προς άξονα (I') παράλληλο προς αυτό που διέρχεται από το κέντρο μάζας (I) & μετατοπισμένο κατά x , δίνεται από τη σχέση:

$$\Rightarrow I' = I + Mx^2$$

Συμμετρικοί στροφείς

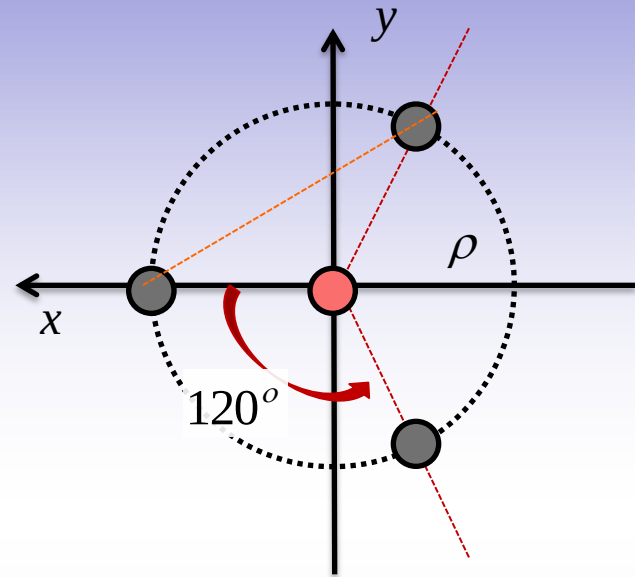
Έχουν δύο ροπές αδρανείας ίσες και μία τρίτη διάφορη του μηδενός
(NH_3 , CH_3Cl , CH_3CN ...)



$$I_{II} \sim \hat{z} \Rightarrow I_{II} = 3m_a \rho^2$$

$$R_{12}^2 = R^2 + R^2 - 2RR \cos(\theta) \Rightarrow R_{12}^2 = 2R^2(1 - \cos(\theta))$$

$$\begin{aligned} R_{12}^2 &= 2\rho^2(1 - \cos(120)) = 2\rho^2(1 - \cos(90 + 30)) \\ &= 2\rho^2(1 + \sin(30)) = 3\rho^2 \end{aligned}$$

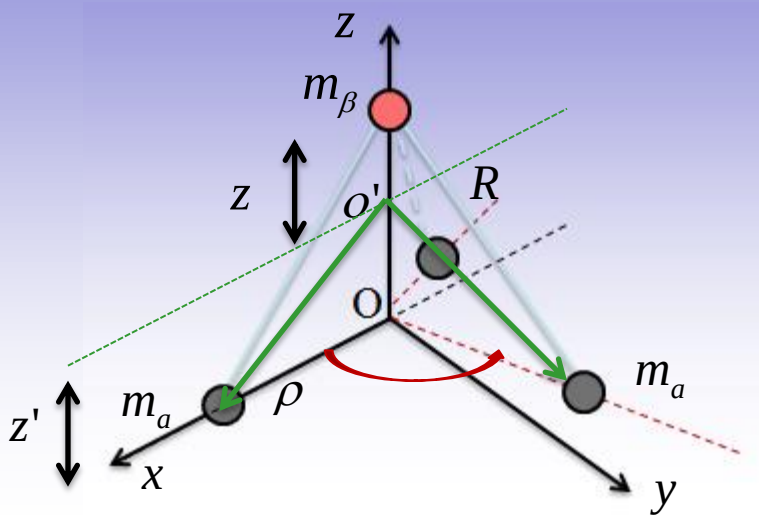


$$3\rho^2 = 2R^2(1 - \cos(\theta))$$

$$\Rightarrow I_{II} = 2m_a R^2(1 - \cos(\theta))$$

Συμμετρικοί στροφείς

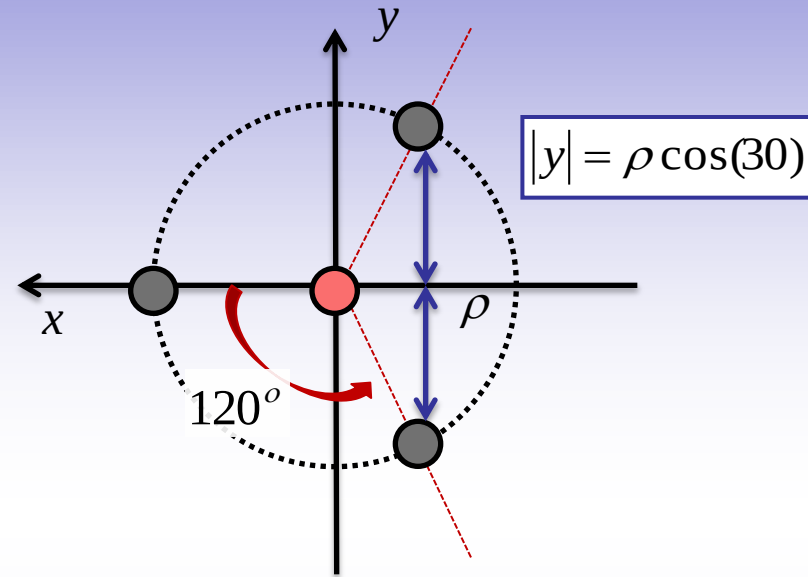
Έχουν δύο ροπές αδρανείας ίσες και μία τρίτη διάφορη του μηδενός
(NH_3 , CH_3Cl , CH_3CN ...)



$$I_{\perp}(1) \sim \hat{x} \quad I_{\perp}(2) \sim \hat{y}$$

$$I_{\perp}(1) = I_{\perp}(2)$$

$$\sum_i m_i r_i = 0 \Leftrightarrow (m_{\beta} z - 3m_a z') \hat{z} = 0 \quad \Leftrightarrow m_{\beta} z = 3m_a z'$$



$$I_{\perp}(1) = I_{\perp}(O) - M \cdot z'^2$$

$$\text{όπου : } I_{\perp}(O) = m_b(z + z')^2 + 2m_a|y|^2 = m_b(z + z')^2 + 2m_a(\rho \cos(30))^2$$

$$(z + z') = \sqrt{R^2 - \rho^2}$$

$$\Rightarrow z'(\frac{3m_a}{m_b}) + z' = \sqrt{R^2 - \frac{2}{3}R^2(1 - \cos(\theta))}$$

$$\Rightarrow z' = \frac{m_b}{\sqrt{3}M} R \sqrt{(1 + 2 \cos(\theta))}$$

$$3\rho^2 = 2R^2(1 - \cos(\theta))$$

$$I_{\perp}(1) = I_{\perp}(O) - M \cdot z'^2$$

$$\acute{o}\pi\omicron\nu : I_{\perp}(O) = m_b(z + z')^2 + 2m_a(\rho \cos(30))^2 = m_b(R^2 - \rho^2) + \frac{3}{2}m_a\rho^2$$

$$3\rho^2 = 2R^2(1 - \cos(\theta))$$

$$(z + z') = \sqrt{R^2 - \rho^2}$$

$$m_{\beta}z = 3m_a z'$$

$$\Rightarrow z' = \frac{m_b}{\sqrt{3}M} R \sqrt{(1 + 2 \cos(\theta))}$$

$$\Rightarrow z + z' = \frac{R}{\sqrt{3}} \sqrt{(1 + 2 \cos(\theta))}$$

$$\Rightarrow I_{\perp}(1) = m_b(R^2 - \rho^2) + m_a R^2(1 - \cos \theta) - M \cdot \left\{ \frac{m_b^2}{3M^2} \cdot R^2(1 + 2 \cos \theta) \right\}$$

$$\Rightarrow I_{\perp}(1) = m_b \frac{R^2}{3} (1 + 2 \cos \theta) + m_a R^2(1 - \cos \theta) + M \cdot \left\{ \frac{m_b^2}{3M^2} \cdot R^2(1 + 2 \cos \theta) \right\}$$

$$\Rightarrow I_{\perp}(1) = \left[m_b - \frac{m_b^2}{M} \right] \frac{R^2}{3} (1 + 2 \cos \theta) + m_a R^2(1 - \cos \theta)$$

$$\Rightarrow I_{\perp}(1) = m_b \left[\frac{M - m_b}{M} \right] \frac{R^2}{3} (1 + 2 \cos \theta) + m_a R^2(1 - \cos \theta)$$

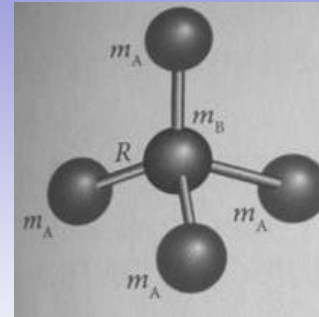
$$\Rightarrow I_{\perp}(1) = \frac{m_b m_a}{M} R^2 (1 + 2 \cos \theta) + m_a R^2(1 - \cos \theta)$$

Σφαιρικοί στροφεείς

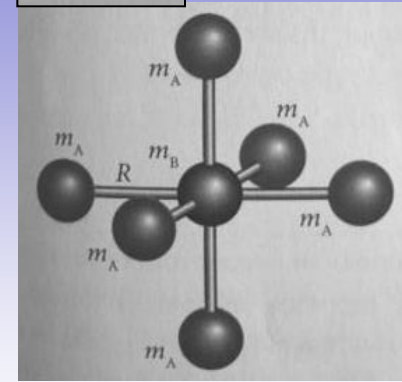
Τρεις ροπές αδρανείας ίσες μεταξύ τους (CH_4 , SF_6)

$$I_a = I_b = I_c$$

$$I = \frac{8}{3} m_A R^2$$



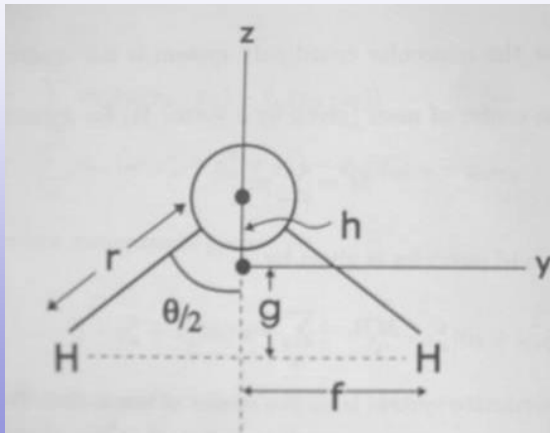
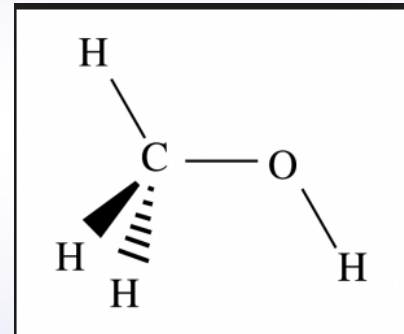
$$I = 4m_A R^2$$



Ασύμμετροι στροφεείς

Τρεις διαφορετικές ροπές αδρανείας (H_2O , CH_3OH)

$$I_a \neq I_b \neq I_c$$



$$m_o h = 2m_H g$$

$$g + h = r \cos(\theta/2)$$

$$f = r \sin(\theta/2)$$

$$I_z = 2m_H f^2 = 1.148u \text{ \AA}^2 (= I_B)$$

$$I_y = 2m_H g^2 + m_o h^2 = 0.6115u \text{ \AA}^2 (= I_A)$$

$$I_x = m_o h^2 + 2m_H (g^2 + f^2) = 1.760u \text{ \AA}^2 (= I_C)$$

περιστροφικά ενεργειακά επίπεδα

Κλασική έκφραση για περιστρεφόμενο μόριο:

$$E_{rot} = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c}$$

Σφαιρικοί στροφεείς

$$I_a = I_b = I_c \Rightarrow E_{rot} = \frac{J_a^2 + J_b^2 + J_c^2}{2I} = \frac{J^2}{2I} \quad \Rightarrow E_{rot}(J) = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$
$$J^2 = J(J+1)\hbar^2 \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

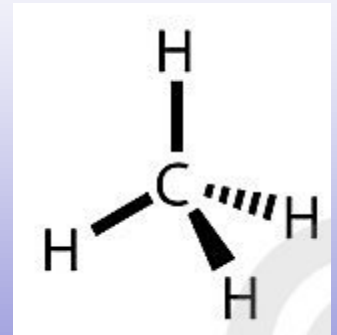
$$\Rightarrow F(J) = \frac{E_{rot}(J)}{hc} = \frac{J(J+1)\hbar}{4\pi cI} = \bar{B}J(J+1) \Rightarrow \text{όπου: } \bar{B} = \frac{\hbar}{4\pi cI}$$

απόσταση μεταξύ διαδοχικών επιπέδων: $J \rightarrow J+1$ (cm^{-1}):

$$\Rightarrow F(J+1) - F(J) = \bar{B}(J+1)(J+2) - \bar{B}J(J+1) = 2\bar{B}(J+1)$$

Μόνιμη διπολική ροπή $\mu = 0$ $\Rightarrow$ δεν επιτρέπονται αμιγείς περιστροφικές μεταβάσεις

Κατά την περιστροφή η φυγόκεντρη παραμόρφωση δημιουργεί σε μερικές περιπτώσεις διπολική ροπή (π.χ. CH_4) $\Rightarrow$ ασθενής απορρόφηση.



Συμμετρικοί στροφεείς

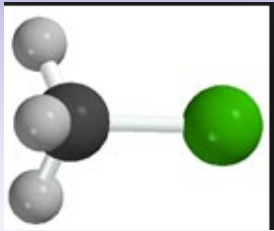
Έχουν δύο ροπές αδρανείας ίσες και μία τρίτη διάφορη του μηδενός (NH₃, CH₃Cl, CCl₃H...). Η τρίτη ροπή αδράνειας αντιστοιχεί στον κύριο άξονα του μορίου :

$$I_a = I_b = I_{\perp}$$

$$I_{II}$$

Ραβδοειδής ή επιμήκεις Συμμετρικοί στροφεείς
π.χ CH₃Cl

$$I_a = I_b = I_{\perp} > I_{II}$$



$$E_{rot} = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \Rightarrow E_{rot} = \frac{J_a^2 + J_b^2}{2I_{\perp}} + \frac{J_c^2}{2I_{II}}$$

$$\Rightarrow E_{rot} = \frac{J^2 - J_c^2}{2I_{\perp}} + \frac{J_c^2}{2I_{II}} = \frac{J^2}{2I_{\perp}} + \left(\frac{1}{2I_{II}} - \frac{1}{2I_{\perp}} \right) J_c^2$$

Η προβολή της στροφορμής σε οποιοδήποτε άξονα είναι κβαντισμένη:

⇒ Ορίζουμε ως **K** το κβαντικό αριθμό που αναφέρεται στην προβολή της στροφορμής στο μοριακό άξονα

$$J_c = K\hbar$$

$$K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$$

$$\Rightarrow F(J, K) = \bar{B}J(J+1) + (\bar{A} - \bar{B})K^2$$

$$\Rightarrow \bar{B} = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\perp}} \ \& \ \bar{A} = \frac{\hbar}{4\pi c I_{II}}$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

$$K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$$

$$\Rightarrow F(J, K) = \bar{B}J(J+1) + (\bar{A} - \bar{B})K^2$$

$$\Rightarrow \bar{B} = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\perp}} \text{ \& } \bar{A} = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\parallel}}$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

$$K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm J$$

Για $K = 0$, η περιστροφή γίνεται σε επίπεδο που εμπεριέχει το μοριακό άξονα $\Rightarrow$ η προβολή της στροφορμής είναι μηδενική.

Για $K \rightarrow J$, η περιστροφή γίνεται κυρίως γύρω από το μοριακό άξονα, δηλαδή σε επίπεδο κάθετο προς τον άξονα αυτό.

Εκφυλισμός: Η ενέργεια είναι ανεξάρτητη του M_J ($2J+1$ τιμές) $F(J, K)$ & της απόλυτης τιμής του $K \Rightarrow 2 \times (2J+1)$ τιμές.

Μόνιμη διπολική ροπή μ παράλληλη προς το μοριακό άξονα

$\Rightarrow$ Οι συμμετρικοί στροφείς παρουσιάζουν περιστροφικό φάσμα, ακολουθώντας κανόνες επιλογής:

$$\Delta J = \pm 1 \quad \Delta K = 0$$

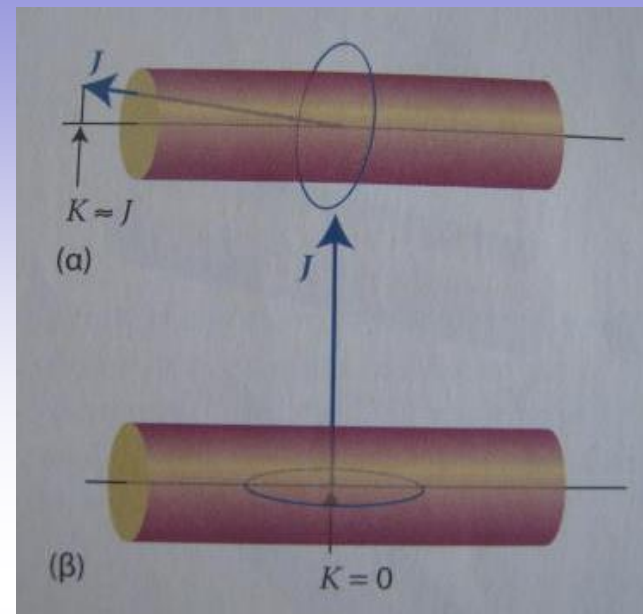
$$\Delta M_J = 0, \pm 1$$

$\Rightarrow$ Η αλληλεπίδραση πεδίου με τη μόνιμη διπολική ροπή τείνει να περιστρέψει το μόριο σε επίπεδο που εμπεριέχει το μοριακό άξονα.

$\Rightarrow$ Η μεταβολή της στροφορμής πραγματοποιείται σε διεύθυνση κάθετη στο μοριακό άξονα.

$$\Rightarrow F(J+1, K) - F(J, K) = 2\bar{B}(J+1)$$

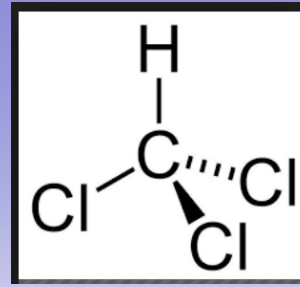
$\Rightarrow$ Περιστροφικά φάσματα δίνουν πληροφορία για την περιστροφή ως προς άξονα κάθετο στο μοριακό.



Πεπλατυσμένοι ή δισκοειδείς Συμμετρικοί στροφεείς
π.χ CCl_3H

$$I_{\perp} < I_{\parallel}$$

$\Rightarrow$ Ισχύουν αντίστοιχες σχέσεις με την περίπτωση των ραβδοειδών



Γραμμικοί στροφεείς (OCO , HCl , C_2H_2)

$\Rightarrow$ Η ροπή αδρανείας ως προς το μοριακό άξονα & η προβολή της στροφορμής στον άξονα είναι μηδενική ($K=0$).

$$\Rightarrow F(J) = \bar{B}J(J+1) \quad \text{όπου: } \bar{B} = \frac{\hbar^2}{4\pi c I_{\perp}}$$

$$\text{Εκφυλισμός: } 2J+1 \quad \text{Κανόνες επιλογής: } \Delta J = \pm 1 \quad \Delta M_J = 0, \pm 1$$

$$\text{Σφαιρικοί στροφεείς} \Rightarrow F(J) = \bar{B}J(J+1)$$

$$\text{Εκφυλισμός: } (2J+1) \times (2J+1)$$

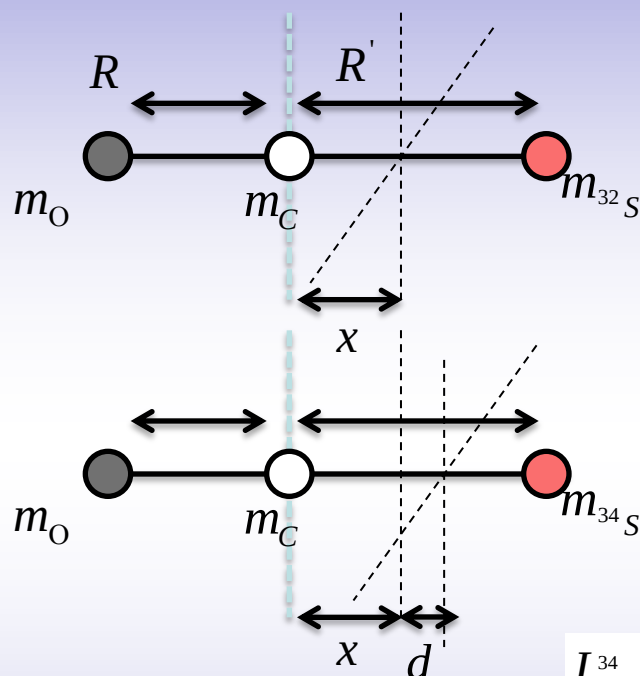
Ασύμμετροι στροφεείς Τρεις διαφορετικές ροπές αδρανείας (H_2O , CH_3OH)

$$I_a \neq I_b \neq I_c$$

Δεν υπάρχουν σχέσεις με γενική ισχύ. Εξετάζονται κατά περίπτωση.

Ισοτοπική αντικατάσταση- περιστροφικά φάσματα

Διαδοχικές περιστροφικές καταστάσεις απέχουν $2B$ & στην περίπτωση γραμμικών & συμμετρικών πολικών στροφένων μας δίνει τη ροπή αδρανείας σε άξονα κάθετο προς το μοριακό.



$$\Rightarrow x = \frac{m_c R' - m_a R}{M}$$

$$I_{\perp} = m_a R^2 + m_c R'^2 - 2 \frac{(m_c R' - m_a R)^2}{M}$$

$\Rightarrow$ Απαιτούνται επιπλέον δεδομένα για τον προσδιορισμό των δύο αποστάσεων R, R' .

$\Rightarrow$ Λύση: η μέτρηση της ροής αδρανείας για μόριο που έχει υποστεί ισοτοπική αντικατάσταση : π.χ OCS^{32} VS OCS^{34}

Η ισοτοπική αντικατάσταση αφήνει ανεπηρέαστες τις ενδο-ατομικές αποστάσεις, οι οποίες καθορίζονται από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις $\Leftrightarrow$ δεν επηρεάζονται από τον αριθμό νετρονίων

$$I_{d}^{34} = I_{x}^{34} - M_{34} \cdot d^2 = m_O (R+x)^2 + m_C x^2 + m_{34_S} (R'-x)^2 - M_{34} \cdot d^2$$

$$m_O (R+x) + m_C x = m_{32_S} (R'-x)$$

$$I_{x}^{32} = m_O (R+x)^2 + m_C x^2 + m_{32_S} (R'-x)^2$$

$$m_O (R+x+d) + m_C (x+d) = m_{34_S} (R'-x-d)$$

$$\Rightarrow I_{d}^{34} - I_{x}^{32} = (m_{34_S} - m_{32_S}) (R'-x)^2 - M_{34} \cdot d^2$$

$$\Rightarrow M_{34} d = (m_{34_S} - m_{32_S}) (R'-x)$$

$$\Rightarrow I_{34d} - I_{32x} = 2m_H (R'-x)^2 - M_{34} \cdot d^2$$

$$\Rightarrow M_{34} d = 2m_H (R'-x)$$

$$\Rightarrow I_{34d} - I_{32x} = 2m_H \frac{M_{34}^2}{4m_H^2} d^2 - M_{34} \cdot d^2$$

Ισοτοπική αντικατάσταση- περιστροφικά φάσματα

$$I_{34_d}^{34} = I_{34_x}^{34} - M_{34} \cdot d^2 = m_O(R+x)^2 + m_C x^2 + m_{34_S}(R'-x)^2 - M_{34} \cdot d^2$$

$$I_{32_x}^{32} = m_O(R+x)^2 + m_C x^2 + m_{32_S}(R'-x)^2$$

$$\Rightarrow I_{34_d} - I_{32_x} = 2 \frac{M_{34}^2}{4m_H} d^2 - M_{34} \cdot d^2$$

$$\Rightarrow I_{34_d} - I_{32_x} = \frac{M_{34}^2}{2m_H} d^2 - M_{34} \cdot d^2 = \left(\frac{M_{34}}{2m_H} - 1\right) M_{34} \cdot d^2$$

$$\Rightarrow d = \dots$$

$$M_{34}d = 2m_H(R' - x) \quad \Rightarrow (R' - x) = \frac{M_{34}d}{2m_H} = \dots$$

$$I_{32_x}^{32} = m_O(R+x)^2 + m_C x^2 + m_{32_S}(R'-x)^2$$

$$m_O(R+x) + m_C x = m_{32_S}(R' - x)$$

$\Rightarrow$ Σύστημα δύο εξισώσεων με δύο αγνώστους: $(R+x)$ & x .

Πολωσιμότητα – Σκέδαση Raman

Πολωσιμότητα: Η ιδιότητα της ύλης που καθορίζει τη σκέδαση της H/M ακτινοβολίας

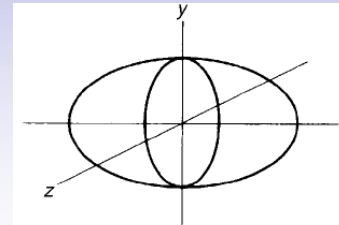
- Αποτελεί μέτρο της παραμόρφωσης του ηλεκτρονιακού νέφους υπό την επίδραση εξωτερικού πεδίου.

⇒ επαγόμενη διπολική ροπή

$$\mu = \alpha E$$

- με εξαίρεση τους σφαιρικούς στροφείς είναι εν γένει ανισότροπη ποσότητα.

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$



$$\alpha^{-1/2}$$

Ελλειψοειδής
πολωσιμότητας

Κλασική περιγραφή: ⇒ Για ακίνητο μόριο υπό την επίδραση H/M ακτινοβολίας το επαγόμενο δίπολο θα ταλαντώνεται με συχνότητα $\bar{\nu}$ $E = A \sin 2\pi c \bar{\nu} t$

⇒ Για ομο-ατομικό μόριο το ελλειψοειδές περιστρέφεται ακολουθώντας το μόριο, ενώ η τιμή της πολωσιμότητας μεταβάλλεται με συχνότητα διπλάσια της συχνότητας περιστροφής

$$\alpha = \alpha_{0,r} + \alpha_{1,r} \sin 2\pi c(2\tilde{\nu}_{\text{rot}})t : \alpha_{0,r} \text{ μέση τιμή της πολωσιμότητας στην περιστροφική περίοδο.}$$

$\alpha_{1,r}$ ⇒ η μεταβολή της πολωσιμότητας στη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου στην περιστροφική περίοδο.

$$\mu = \alpha_{0,r} A \sin 2\pi c \tilde{\nu} t - \frac{1}{2} \alpha_{1,r} A \cos 2\pi c(\tilde{\nu} + 2\tilde{\nu}_{\text{rot}})t + \frac{1}{2} \alpha_{1,r} A \cos 2\pi c(\tilde{\nu} - 2\tilde{\nu}_{\text{rot}})t$$

Rayleigh

Anti-Stokes Raman

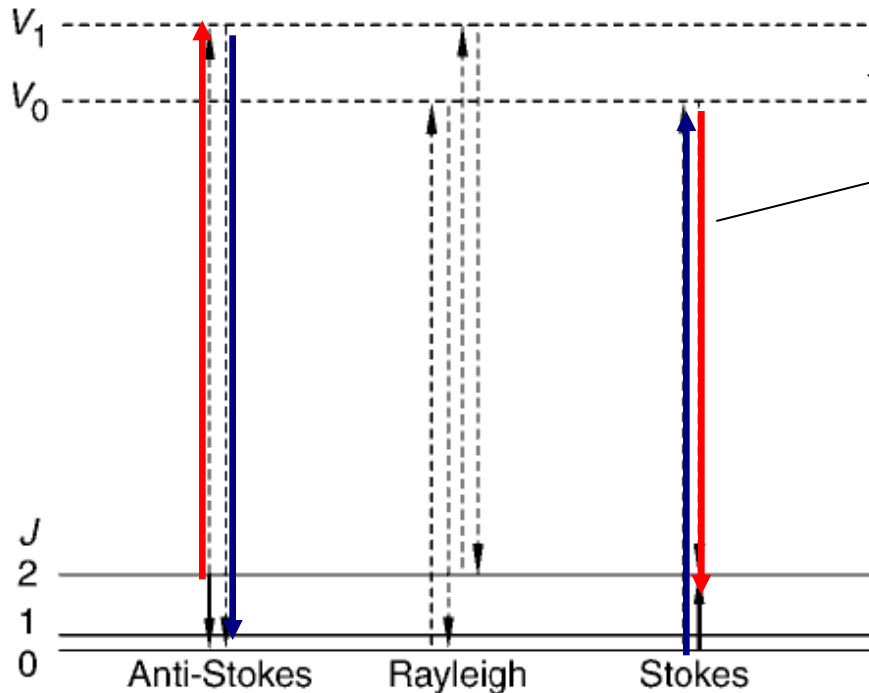
Stokes Raman

Πολωσιμότητα – Σκέδαση Raman

- Βασική προϋπόθεση για σκέδαση Raman είναι η ανισοτροπία της πολωσιμότητας.

- για διατομικά – γραμμικά πολυατομικά μόρια:

$$\Delta J = \pm 2$$



Virtual states ($<fs$)

$$J = 0 \rightarrow V_0 \rightarrow J = 2$$

Stokes Raman

Μεταβολή της σκεδαζόμενης συχνότητας σε σχέση με την αρχική ακτινοβολία:

$$|\Delta \tilde{\nu}| = F(J+2) - F(J)$$

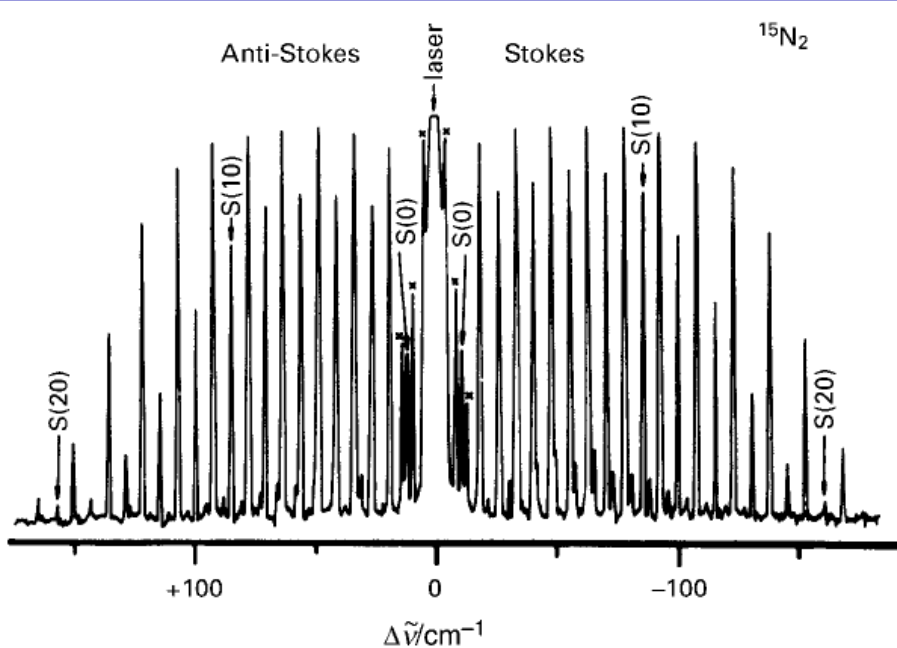
$$|\Delta \tilde{\nu}| = 4B_0J + 6B_0$$

$$J = 2 \rightarrow V_1 \rightarrow J = 0$$

Anti-Stokes Raman

Σειρά από φασματικές γραμμές που απέχουν $4B_0$.

Πολωσιμότητα – Σκέδαση Raman



$$B_0 = 1.857\,672 \pm 0.000\,027 \text{ cm}^{-1}$$

Η σχετική ένταση των γραμμών εξαρτάται από:

- θερμοκρασία (κατανομή Maxwell- Boltzmann)
- τη συνεισφορά του πυρηνικού σπιν, που οδηγεί στον επιλεκτικό εποικισμό των περιστροφικών καταστάσεων.

π.χ $H_2 \Rightarrow$ σε μία περιστροφική ημι-περίοδο προκύπτει εναλλαγή των πυρήνων

Η περιστροφή οδηγεί σε εναλλαγή ταυτών σωματιδίων $\Rightarrow$ τα οποία έχουν σπιν $\frac{1}{2} \equiv$ φερμιόνια

Απαγορευτική αρχή του Pauli $\Rightarrow$ η συνολική κυματοσυνάρτηση θα πρέπει να είναι αντι-συμμετρική.

$$\psi = \psi_e \psi_v \psi_r \psi_{ns}$$

$$\psi_e$$

$\Rightarrow$ Το μοριακό τροχιακό_ στη βασική κατάσταση

$$(1s)\sigma_g^2 \Rightarrow {}^{2s+1}\Lambda_{g,u} \rightarrow {}^1\Sigma_g$$

$$\psi_v$$

$\Rightarrow$ Η δονητική κατάσταση ($u=0$ κατά τουλάχιστον 99%) $\equiv$ συμμετρική συνάρτηση

$$\psi_r$$

$\Rightarrow$ Περιστροφική ιδιο-συνάρτηση- συμμετρία εξαρτάται από το J

$$Y_{J,M_j}(\theta) = (-1)^J Y_{J,M_j}(\theta + \pi)$$

Πολωσιμότητα – Σκέδαση Raman- πυρηνικό σπιν

ψ_{ns}

Πυρηνικό σπιν:

$$(s) \quad \psi_{ns} = \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases}$$

$$(a) \quad \psi_{ns} = 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Απαγορευτική αρχή του Pauli $\Rightarrow$ η συνολική κυματοσυνάρτηση θα πρέπει να είναι αντι-συμμετρική.

για $J =$ περιττό υπάρχουν τρεις φορές περισσότεροι σε σχέση με την περίπτωση που: $J =$ άρτιος

Εν γένει για διατομικό μόριο ισχύει:

(Αριθμός τρόπων για $J =$ περιττό)/(Αριθμός τρόπων για j άρτιο) =

$(I+1)/I$ για πυρήνες με σπιν I
ημιακέραιο

$I/(I+1)$ για πυρήνες με σπιν I
ακέραιο

π.χ H_2 $I=1/2 \Rightarrow (1+1/2)/(1/2) = 3$

D_2 $I=1 \Rightarrow 1/(1+1) = 0.5$