

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (ΧΗΜ-048)

ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

4. Μοριακή Δομή

Δονητική – Περιστροφική
Φασματοσκοπία Μορίων



Δονητική – Περιστροφική Φασματοσκοπία

- I. **Εξίσωση του Schrödinger για διατομικά μόρια**
 - Προσέγγιση Born-Oppenheimer (AtΦΧ_Κεφ.9, Εισαγωγή)
- II. **Περιστροφική φασματοσκοπία**
 - Μη ελαστικός/ελαστικός στροφέας, Διατομικά μόρια
 - Περιστροφή πολυ-ατομικών μορίων
 - Περιστροφική φασματοσκοπία Raman
- III. **Δονητική φασματοσκοπία**
 - Αρμονικός ταλαντωτής (εξ. Schrödinger)
 - Αναρμονικός ταλαντωτής
 - Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) και Raman
 - Δονητικά-περιστροφικά φάσματα διατομικών μορίων
 - Πολυ-ατομικά μόρια, Κανονικοί ρυθμοί ταλάντωσης

Βιβλιογραφία
AtΦΧ_Κεφ.11
AtΦΧ-2014_Κεφ.12
AtΦΧ2_Κεφ.18
TR_Κεφ. 12.3
HB_Κεφ. 3
HO_Κεφ. 5, 6



Διατομικά μόρια : H₂

Σύστημα 4 σωματιδίων (το μόριο του υδρογόνου, H₂)

- 2 Πυρήνες (πρωτόνια)
- 2 Ηλεκτρόνια

Εξίσωση Schrödinger : $H\Psi = E\Psi$

Χαμιλτωνιανή

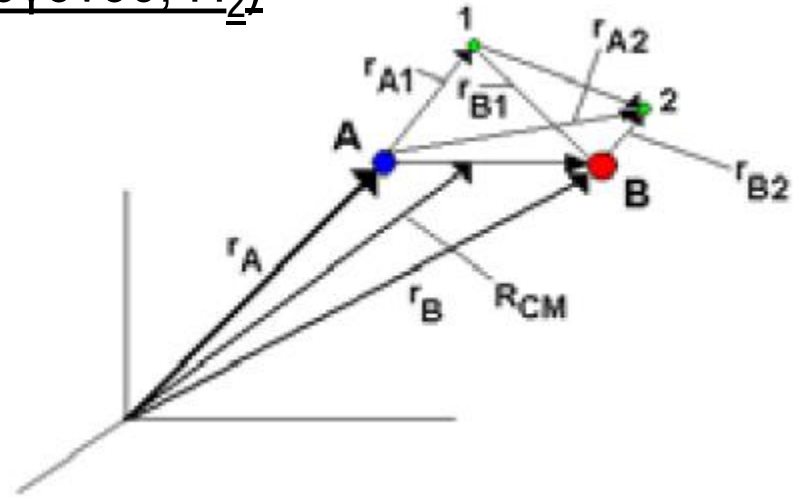
Κινητική ενέργεια πυρήνων : $T_N = T_{NA} + T_{NB}$

Κινητική ενέργεια ηλεκτρονίων : $T_e = T_{e1} + T_{e2}$

Ηλεκτροστατική (Coulomb) αλληλεπίδραση N-N, e-N και e-e

Σύζευξη σπιν-τροχιακής στροφορμής

$$\hat{H} = T_{NA} + T_{NB} + T_{e1} + T_{e2} + V_{N-N} + \sum V_{e-N} + V_{e-e} (+ \hat{H}_{s-o})$$



Να αναγράψετε την αντίστοιχη έκφραση για τη χαμιλτωνιανή του μοριακού κατιόντος H₂⁺, ομοίως και του ανιόντος, H₂⁻.

Διατομικά μόρια : H₂

Θεωρούμε το κέντρο μάζας του μορίου (αγνοώντας τα e)

Περιγράφουμε την κίνηση ως μεταφορική κίνηση του κέντρου μάζας (δλδ του μορίου στο σύνολό του) και ως εσωτερική κίνηση (δλδ τη σχετική κίνηση των πυρήνων [δόνηση δεσμού] και την κίνηση των ηλεκτρονίων ως προς τους πυρήνες).

Κινητική (μεταφορική) ενέργεια του μορίου
θεωρώντας την κίνηση του ΚΜ
(και αγνοώντας τα ηλεκτρόνια):

$$T_M = \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_M^2$$

Ολική μάζα: $M = m_A + m_B$

Ανηγμένη μάζα: $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$

Κατά τη μελέτη της εσωτερικής κίνησης δεν είναι εύκολο να διαχωριστούν οι κινήσεις των πυρήνων και των e εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων Coulomb. Ως εκ τούτου δεν προκύπτει αναλυτική λύση της εξίσωσης Schrödinger, ούτε για το απλούστερο μόριο, H₂⁺.



Διατομικά μόρια : H₂

Προσέγγιση Born - Oppenheimer

Επίλυση του προβλήματος σε βήματα :

1. Θεωρούμε τους **πυρήνες ακίνητους** ($m_p = 1850 m_e$).

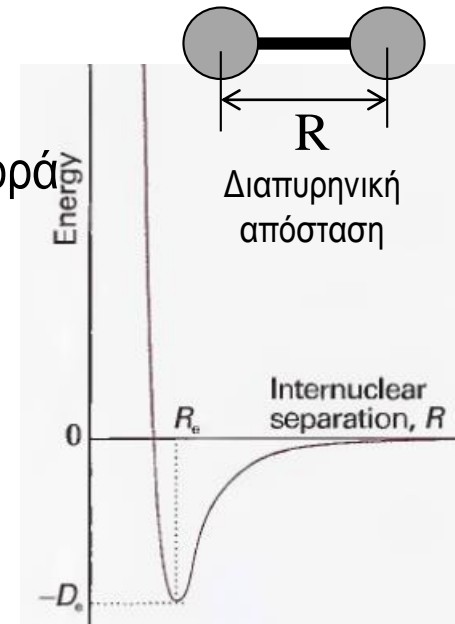
Προσεγγίζουμε την ολική κυματοσυνάρτηση, Ψ , ως γινόμενο δύο όρων: μιας κυματοσυνάρτησης, Ψ_N , που περιγράφει τη συμπεριφορά των πυρήνων του διατομικού και μιας, Ψ_e , που περιγράφει τη συμπεριφορά των ηλεκτρονίων.

$$\Psi \cong \Psi_N(R, \mathcal{G}_N, \varphi_N) \Psi_e(r_e; R)$$

Η Χαμιλτωνιανή εξαρτάται μόνο από τις συντεταγμένες r_e των e δεδομένου ότι οι πυρήνες διατηρούνται ακίνητοι.

$$\hat{H} = \cancel{T_{NA}} + \cancel{T_{NB}} + T_{e1} + T_{e2} + V_{N-N}(R) + \sum V_{e-N} + V_{e-e}$$

Επιλύοντας την εξίσωση Schrödinger λαμβάνουμε ως λύσεις τις ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις, Ψ_e , και την αντίστοιχη ενέργεια των ηλεκτρονίων, E_e , για δεδομένη απόσταση των πυρήνων (R).



Καμπύλη μοριακής δυναμικής ενέργειας



Διατομικά μόρια : H₂

Προσέγγιση Born - Oppenheimer

2. Επαναλαμβάνουμε το στάδιο 1 για διάφορες τιμές της διαπυρηνικής απόστασης, R , και προσδιορίζουμε την ολική ενέργεια

$$E(R) = E_e(r_e; R) + V_{N-N}(R) ,$$

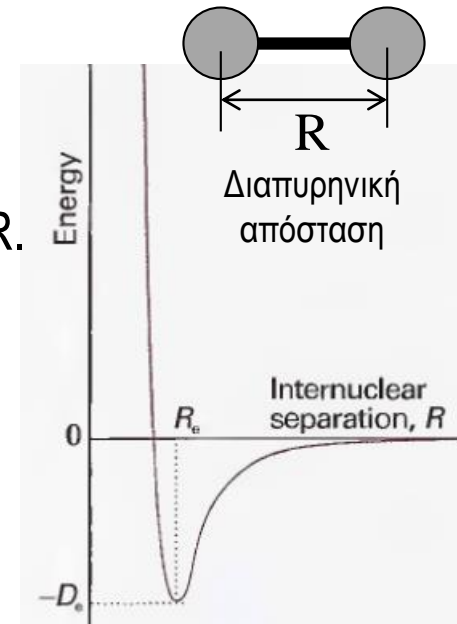
ενέργεια του μορίου ως συνάρτηση της διαπυρηνικής απόστασης, R .

Στη θέση ισορροπίας, $R = R_e$, έχουμε τη χαμηλότερη ενέργεια και το R_e αναφέρεται ως το μήκος του χημικού δεσμού στη θέση ισορροπίας.

3. Λύνουμε το πλήρες πρόβλημα της κίνησης των πυρήνων σε ένα **μέσο** (ως προς τα e) διαπυρηνικό δυναμικό, $\langle E(R) \rangle_e$.
Η Χαμιλτωνιανή της κίνησης των πυρήνων είναι:

$$T_{NA} + T_{NB} + E(R)$$

και αποτελεί συνάρτηση της θέσης των πυρήνων (R, θ, φ).



Καμπύλη μοριακής δυναμικής ενέργειας



Διατομικά μόρια : H₂

Προσέγγιση Born - Oppenheimer

4. Ως λύση προκύπτει ο πυρηνικός όρος της κυματοσυνάρτησης, Ψ_N , που αναλύεται σε γινόμενο ενός ταλαντωτικού όρου και ενός περιστροφικού

$$[T_N + E(R)]\Psi_N = E\Psi_N$$

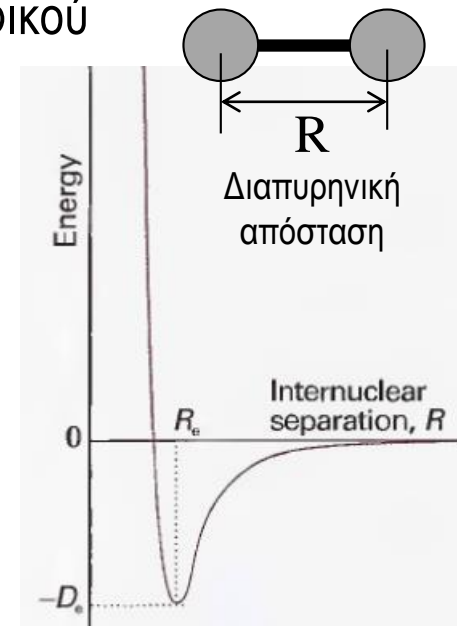
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_N^2 + E(R)\right]\Psi_N = E\Psi_N$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\right)\frac{\partial}{\partial R} + E(R) + \frac{1}{R^2}\Lambda^2\right]\Psi_N = E\Psi_N$$

Ταλαντωτική
κίνηση

Περιστροφική
κίνηση *

$$\Psi_N = \Psi_{vib}(R)\Psi_{rot}(\mathcal{G}_N, \varphi_N) = \Psi_{vib}(R)Y_{\ell m}(\mathcal{G}_N, \varphi_N)$$



Καμπύλη μοριακής
δυναμικής ενέργειας

* Πρόβλημα ταυτόσημο με αυτό της περιφοράς σωματιδίου μάζας μ σε επιφάνεια σφαίρας
Αποτέλεσμα : Κβάντωση ενέργειας περιστροφής, κβάντωση στροφορμής
Κυματοσυνάρτηση : Σφαιρικές αρμονικές



Περιστροφική Κίνηση (βασικές έννοιες από την Κλασική Φυσική)

Ορισμοί, βασικές σχέσεις

Γωνιακή μετατόπιση (τόξο ℓ) : $\theta = \frac{\ell}{R}$

Γωνιακή ταχύτητα : $\omega = \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{R} \frac{d\ell}{dt} = \frac{v}{R}$ $\vec{v} = \vec{\omega} \times \vec{R}$

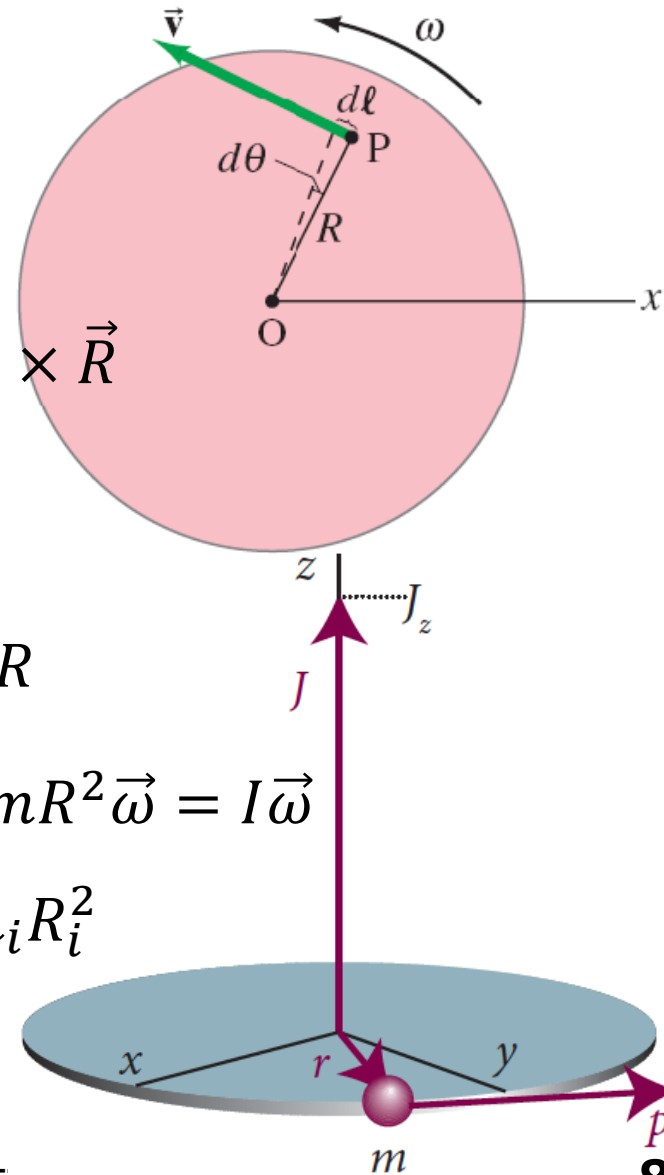
Κεντρομόλος επιτάχυνση : $a = \frac{v^2}{R}$ (σταθερό ω)

Κεντρομόλος δύναμη : $\vec{F} = m\vec{a} = m \frac{v^2}{R} = m\omega^2 R$

Στροφορμή : $\vec{J} = \vec{R} \times \vec{p} = \vec{R} \times m(\vec{\omega} \times \vec{R}) = mR^2\vec{\omega} = I\vec{\omega}$

Ροπή αδράνειας : $I = mR^2$ ή $I = \sum_i m_i R_i^2$

Ενέργεια : $E = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{J^2}{2I}$



Περιστροφή κίνηση μορίων

Ταξινόμηση μορίων με βάση τη ροπή αδράνειας

Ροπή αδράνειας ως προς άξονα που διέρχεται από το κέντρο μάζας

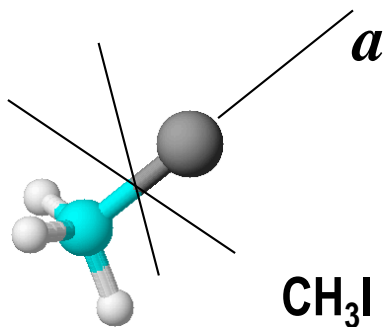
$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

3 κύριοι άξονες περιστροφής (κάθετοι μεταξύ τους)

$$I_c \geq I_b \geq I_a$$

Συμμετρικός στροφέας
(επιμήκης συμμ. σβούρα)

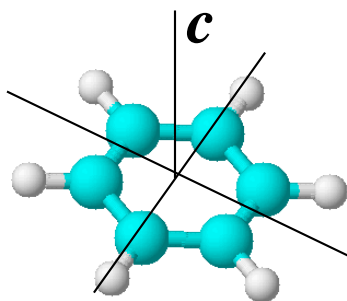
$$I_c = I_b > I_a$$



NH₃, CH₃Cl, CH₃CN

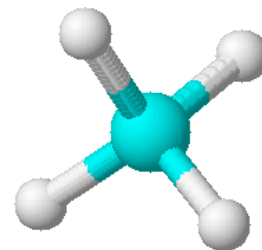
Πεπλατυσμένη
συμμετρική σβούρα

$$I_c > I_b = I_a$$



Σφαιρικός
στροφέας

$$I_c = I_b = I_a$$



CH₄, CCl₄, SF₆

Ασύμμετρος
στροφέας

$$I_c \neq I_b \neq I_a$$

H₂O, H₂CO, CH₃OH

Επιμήκης ασύμμ.
στροφέας

$$I_c \cong I_b > I_a$$

Πεπλατυσμένος
ασύμμ. στροφέας

$$I_c > I_b \cong I_a$$

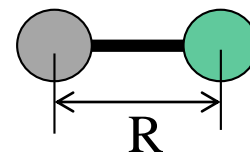


Περιστροφική ενέργεια διατομικών μορίων

Περιστροφή διατομικού μορίου – Μη ελαστικός στροφέας

Θεωρούμε το διατομικό μόριο ως μη ελαστικό στροφέα ($dR = 0$)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} (R^2) \frac{\partial}{\partial R} + E(R) + \frac{1}{R^2} \Lambda^2 \right] \Psi_N = E \Psi_N$$



Ενέργεια στροφέα

$$E_{rot} = E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = BJ(J+1)$$

$$J = 5, E_5 = 30B$$

$$J = 4, E_4 = 20B$$

$$J = 3, E_3 = 12B$$

$$J = 2, E_2 = 6B$$

$$J = 1, E_1 = 2B$$

$$J = 0, E_0 = 0B$$

E

$$I = \mu R^2$$

Ροπή αδράνειας

Γραμμικά μόρια

$$\mu = m_A m_B / M \quad (M = m_A + m_B) \quad \text{Ανηγγμένη μάζα}$$

$$I_c = I_b, \quad I_a = 0$$

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

Περιστροφική σταθερά

$$B = \frac{16,8576 \text{ cm}^{-1}}{I (\text{amu} \cdot \text{Å}^2)}$$

$$B = \frac{505,37907 \text{ GHz}}{I (\text{amu} \cdot \text{Å}^2)}$$

$J: 0, 1, 2, \dots$ Κβαντικός αριθμός στροφορμής

$$|\vec{J}| = \hbar \sqrt{J(J+1)}$$

Περιστροφική Φασματοσκοπία

Περιστροφή διατομικού μορίου – Κανόνες επιλογής

Η ένταση (πιθανότητα) περιστροφικής μετάβασης είναι ανάλογη του ολοκληρώματος της διπολικής ροπής μετάβασης

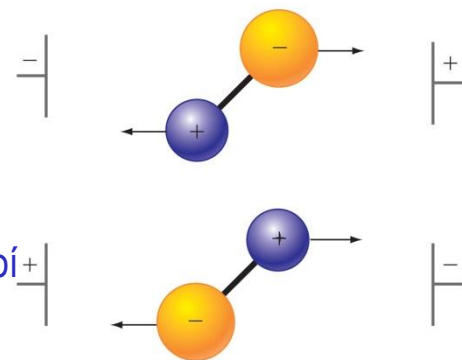
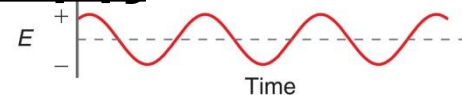
$$|\vec{\mu}_{rot}| = |\vec{\mu}_{J''J'}| = \int \psi_{J''} \hat{\mu} \psi_{J'} d\tau \propto |\vec{\mu}_0| \sqrt{\frac{J+1}{2J+1}}$$

1. $\mu_0 \neq 0$ Μόνιμη διπολική ροπή

2. $\Delta J = \pm 1$

3. $\Delta M_J = 0, \pm 1$ (παρουσία ΗΠ ή ΜΠ)

Τα ομοπυρηνικά διατομικά και οι σφαιρικοί στροφεείς δεν εμφανίζουν περιστροφικό φάσμα



© 2010 Pearson Education, Inc.

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = B(J+1)(J+1+1) - BJ(J+1) \Rightarrow$$

$$\Delta E = 2B(J+1)$$

Απόσταση μεταξύ διαδοχικών κορυφών : **2B**

Διαπλάτυνση Doppler $\delta\nu_D = \frac{2\nu}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}}$

$$\delta\nu_D = 7,16 \times 10^{-7} \nu_o \sqrt{T/M} \text{ (Hz)} \text{ Γ' εξ. 2021)$$

$$J = 5, E_5 = 30B$$

$$J = 4, E_4 = 20B$$

$$J = 3, E_3 = 12B$$

$$J = 2, E_2 = 6B$$

$$J = 1, E_1 = 2B$$

$$J = 0, E_0 = 0B$$

E



Περιστροφική Φασματοσκοπία

Συνθήκη για παρατήρηση περιστροφικών μεταβάσεων απορρόφησης

$$\mu_0 \neq 0$$

$$\Delta J = +1$$

$$N(J) \neq 0$$

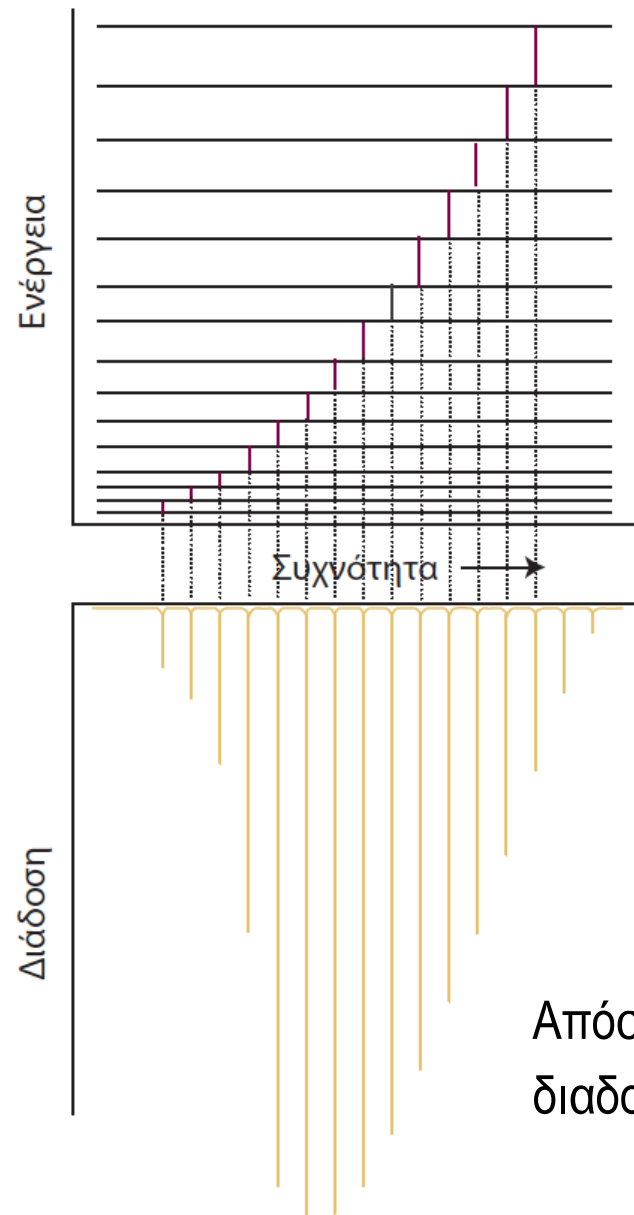
$$N(J) = f(T)$$

$$k_B T (@298) = 207 \text{ cm}^{-1}$$

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της κατανομής πληθυσμών στα ενεργειακά επίπεδα επηρεάζει την παρατηρούμενη διαπερατότητα (απορροφητικότητα)

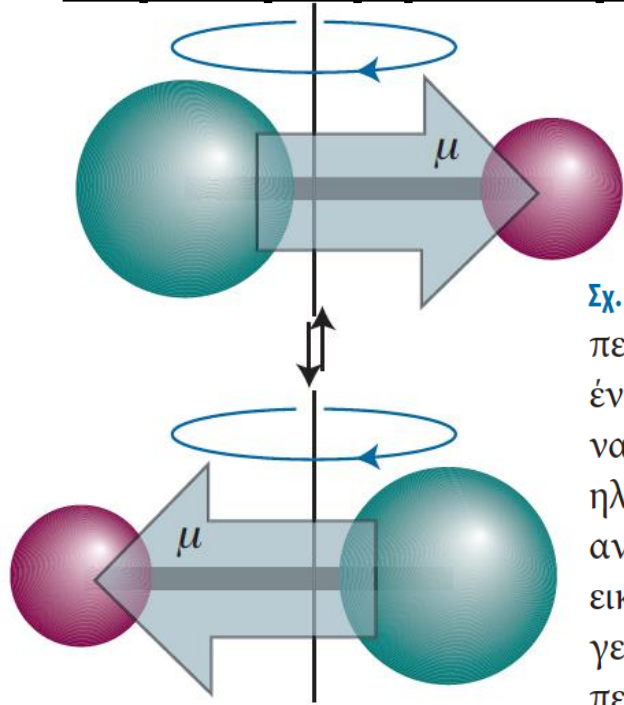
Σχ. 12.16 Τα περιστροφικά ενεργειακά επίπεδα ενός γραμμικού στροφέα, οι μεταβάσεις που επιτρέπονται από τον κανόνα επιλογής $\Delta J = \pm 1$, και ένα τυπικό αμιγές περιστροφικό φάσμα απορρόφησης (που παρουσιάζεται εδώ συναρτήσει της ακτινοβολίας που διαπερνά το δείγμα). Οι εντάσεις αντικατοπτρίζουν τους πληθυσμούς του αρχικού επιπέδου σε κάθε περίπτωση καθώς και την ισχύ των διπολικών ροπών μετάβασης.

Απόσταση μεταξύ
διαδοχικών κορυφών : **2B**



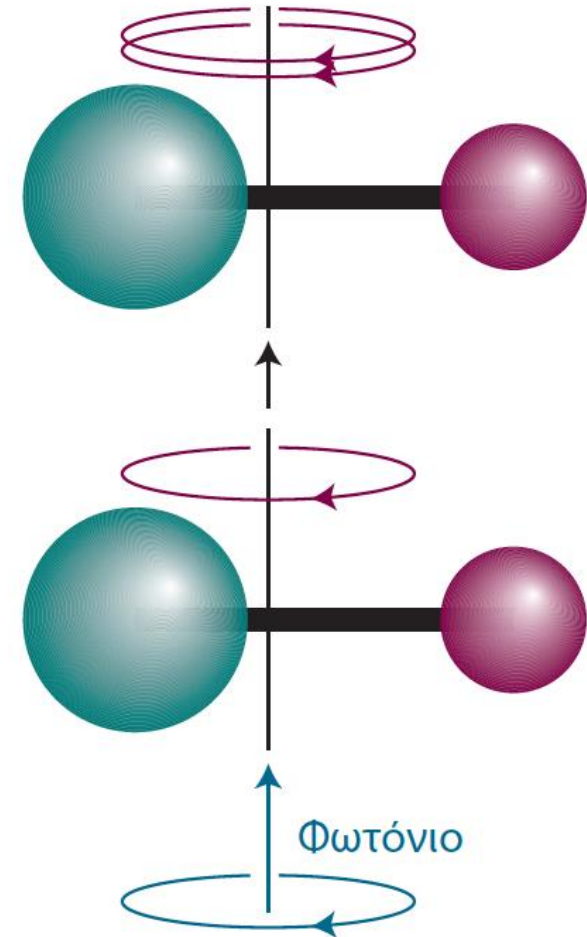
Περιστροφική Φασματοσκοπία

Περιστροφή διατομικού μορίου – Κανόνες επιλογής



Σχ. 12.14 Για έναν ακίνητο παρατηρητή, ένα περιστρεφόμενο πολικό μόριο μοιάζει με ένα ταλαντούμενο δίπολο το οποίο μπορεί να προκαλέσει την ταλάντωση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου (και αντίστροφα για απορρόφηση). Αυτή η εικόνα είναι η κλασική προέλευση του γενικού κανόνα επιλογής για περιστροφικές μεταβάσεις.

Σχ. 12.15 Όταν ένα φωτόνιο απορροφάται από ένα μόριο, η ολική στροφορμή του συστήματος διατηρείται. Αν το μόριο περιστρέφεται κατά τη φορά του σπιν του προσπίπτοντος φωτονίου, τότε το J αυξάνει κατά 1.



Περιστροφική Φασματοσκοπία

Περιστροφή διατομικού μορίου – Κανόνες επιλογής

Υπολογισμός του ολοκληρώματος της διπολικής ροπής περιστροφικής μετάβασης

$$\mu_{J'J''} = \int \Psi_{J'}^* \hat{\mu} \Psi_{J''} d\tau = \int Y_{J'M_J'}^* \hat{\mu} Y_{J''M_J''} d\tau$$

$$\vec{\mu} = \mu_x \hat{i} + \mu_y \hat{j} + \mu_z \hat{k} = \mu_0 (\sin\theta \cos\varphi \hat{i} + \sin\theta \sin\varphi \hat{j} + \cos\theta \hat{k})$$

Θεωρώντας τυχαίο προσανατολισμό των διπόλων πρέπει να υπολογίσουμε τρία ολοκληρώματα για τις κατευθύνσεις x, y, z.

Προχωρούμε τον υπολογισμό για $\vec{\mu} = \mu_z \hat{k}$ και μετάβαση μεταξύ J=0 και J=1. $d(\cos\theta) = -\sin\theta d\theta$

$$\mu_{10} = \mu_0 \int \Psi_1^* \cos\theta \hat{k} \Psi_0 d\tau = \mu_0 \int Y_{10}^* \cos\theta \hat{k} Y_{00} d\tau =$$

$$\mu_{10} = \mu_0 \hat{k} \int_0^\pi \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \cos\theta \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \mu_0 \frac{\sqrt{3}}{2} \left(-\frac{\cos^3\theta}{3} \right)_0^\pi$$

$$|\mu_{10}| = \mu_0 \frac{\sqrt{3}}{3}$$

Γενικά, τα ολοκληρώματα διπολικής ροπής μετάβασης των σφαιρικών αρμονικών δεν μηδενίζονται μόνο όταν: $\Delta J = \pm 1$, $\Delta M_J = 0, \pm 1$.

Σημειώνεται ότι αντίστοιχοι υπολογισμοί ισχύουν για την εξαγωγή των κανόνων επιλογής ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta m_l = 0, \pm 1$) στη φασματοσκοπία του ατόμου του H.



Περιστροφική Φασματοσκοπία

TABLE 19.3 VALUES OF MOLECULAR CONSTANTS FOR SELECTED DIATOMIC MOLECULES

	$\tilde{\nu}_e$ (cm ⁻¹)	ν (s ⁻¹)	Μήκος δεσμού x_e (pm)	k (N m ⁻¹)	Σταθ. περιστροφής B (cm ⁻¹)	Ενέργεια δεσμού D_0 (kJ mol ⁻¹)	D_0 (J molecule ⁻¹)
H ₂	4401	1.32×10^{14}	74.14	575	60.853	436	7.24×10^{-19}
D ₂	3115	9.33×10^{13}	74.15	577	30.444	443	7.36×10^{-19}
¹ H ⁸¹ Br	2649	7.94×10^{13}	141.4	412	8.4649	366	6.08×10^{-19}
¹ H ³⁵ Cl	2991	8.97×10^{13}	127.5	516	10.5934	432	7.17×10^{-19}
¹ H ¹⁹ F	4138	1.24×10^{14}	91.68	966	20.9557	570	9.46×10^{-19}
¹ H ¹²⁷ I	2309	6.92×10^{13}	160.92	314	6.4264	298	4.95×10^{-19}
³⁵ Cl ₂	559.7	1.68×10^{13}	198.8	323	0.2440	243	4.03×10^{-19}
⁷⁹ Br ₂	325.3	9.75×10^{12}	228.1	246	0.082107	194	3.22×10^{-19}
¹⁹ F ₂	916.6	2.75×10^{13}	141.2	470	0.89019	159	2.64×10^{-19}
¹²⁷ I ₂	214.5	6.43×10^{12}	266.6	172	0.03737	152	2.52×10^{-19}
¹⁴ N ₂	2359	7.07×10^{13}	109.8	2295	1.99824	945	1.57×10^{-18}
¹⁶ O ₂	1580.	4.74×10^{13}	120.8	1177	1.44563	498	8.27×10^{-19}
¹² C ¹⁶ O	2170.	2.56×10^{13}	112.8	1902	1.9313	1076	1.79×10^{-18}

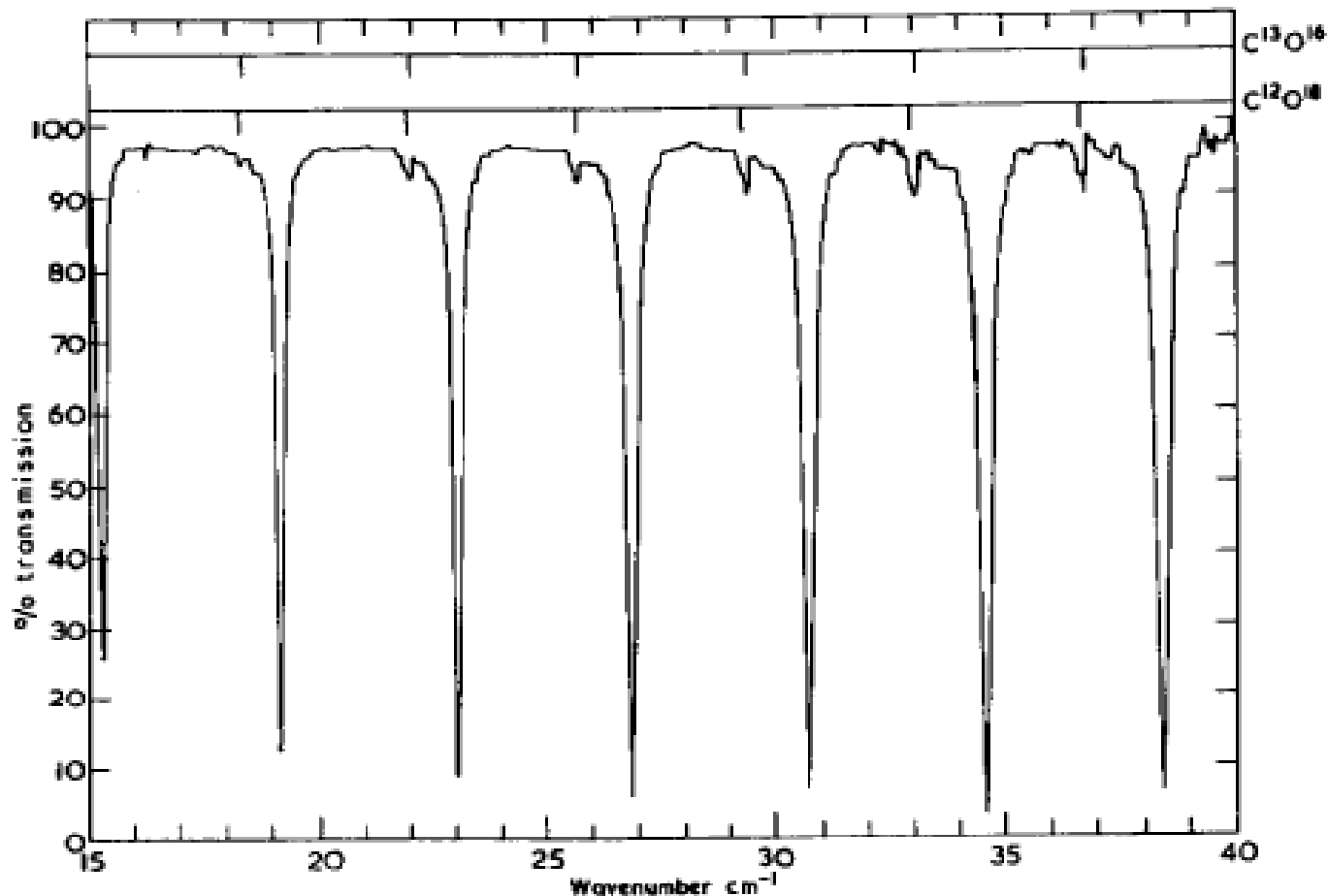
Source: Lide, D. R., Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd Edition. CRC Press, Boca Raton, FL, 2003.

© 2010 Pearson Education, Inc.

$$\mu = m_A m_B / M \quad (M = m_A + m_B)$$



Φάσματα μικροκυμάτων (παραδείγματα)



Άσκηση 10, Ομάδα ασκήσεων 4

α) Από το περιστροφικό φάσμα απορρόφησης του CO που παρουσιάζεται στις διαφάνειες του μαθήματος να εξαγάγετε την τιμή της σταθεράς περιστροφής B και τη θερμοκρασία.

β) Να προσδιορίσετε με την ακρίβεια που επιτρέπει το φάσμα το εύρος της γραμμής σε cm^{-1} . Στη συνέχεια να υπολογίσετε το αναμενόμενο εύρος εξαιτίας φυσικής διαπλάτνσης ($\tau = 1$ s), εξαιτίας διαπλάτνσης Doppler (για τη θερμοκρασία που υπολογίσατε στο ερώτημα (α) και για $T = 1000$ K) καθώς και εξαιτίας κρούσεων αν η πίεση είναι 0.1 και 1 atm σε $T = 298$ K.

Φάσματα μικροκυμάτων (παραδείγματα)

Προσδιορισμός μήκους δεσμού από το φάσμα περιστροφής

Αν $B = 10 \text{ cm}^{-1}$, για το H^{79}Br , ποιά είναι το μήκος του δεσμού;

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} \Rightarrow r = \frac{h}{\sqrt{8\pi^2 \frac{m(\text{H})m(\text{Br})}{m(\text{H}) + m(\text{Br})} B}} \approx \frac{h}{2\pi \sqrt{2m(\text{H})B}} =$$

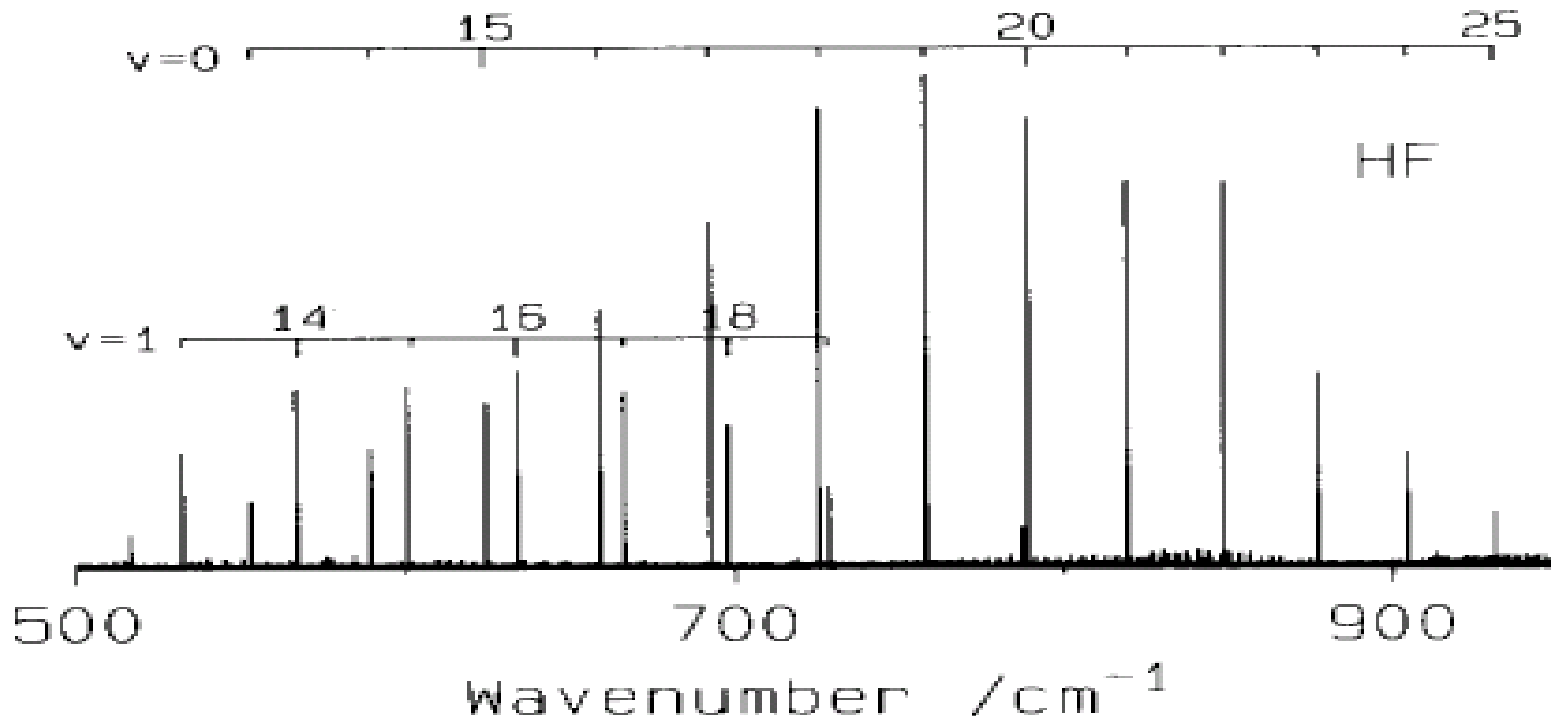
$$\frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}}{2 \times 3,14159 \sqrt{2 \times 1,66 \times 10^{-27} \text{ kgr} \times \frac{10}{8065.54} \text{ eV} \times 1,602 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{eV}}}} =$$

$$1,4 \times 10^{-10} \frac{\overbrace{\text{kgr} \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}}^{\text{m}}}{\sqrt{\text{kgr}^2 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}}} \Rightarrow r(\text{HBr}) \approx 1,4 \text{ \AA}$$

Τα φάσματα περιστροφής προσφέρουν πληροφορία σχετικά με τη μοριακή δομή (μήκος δεσμού)



Φάσματα μικροκυμάτων (παραδείγματα)



Άσκηση 13, Ομάδα ασκήσεων 4

Στο ακόλουθο σχήμα εικονίζεται περιστροφικό φάσμα εκπομπής, που έχει καταγραφεί από αέριο H^{19}F παραγόμενο σε κοιλότητα χημικού λέιζερ, σε “υψηλή” περιστροφική θερμοκρασία. Εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας καθίσταται δυνατή η παρατήρηση γραμμών που αντιστοιχούν σε καθαρές περιστροφικές μεταβάσεις του δονητικώς διεγερμένου HF ($\nu=1, J:13-21$), επιπλέον αυτών που αντιστοιχούν στο HF στη θεμελιώδη δονητική στάθμη ($\nu=0, J:12-25$).

Να προσδιορίσετε τις σταθερές περιστροφής (B, D_J), μήκος δεσμού και θερμοκρασία του HF από τα δεδομένα που αντιστοιχούν στη θεμελιώδη δονητική στάθμη του HF ($\nu=0, J:12-25$). Ειδικότερα :

α) Να αναλύσετε το φάσμα καταγράφοντας σε πίνακα τις τιμές κυματάριθμου για κάθε μετάβαση ($\nu=0, J:12-25$), υποδεικνύοντας και τα αντίστοιχα περιστροφικά επίπεδα.

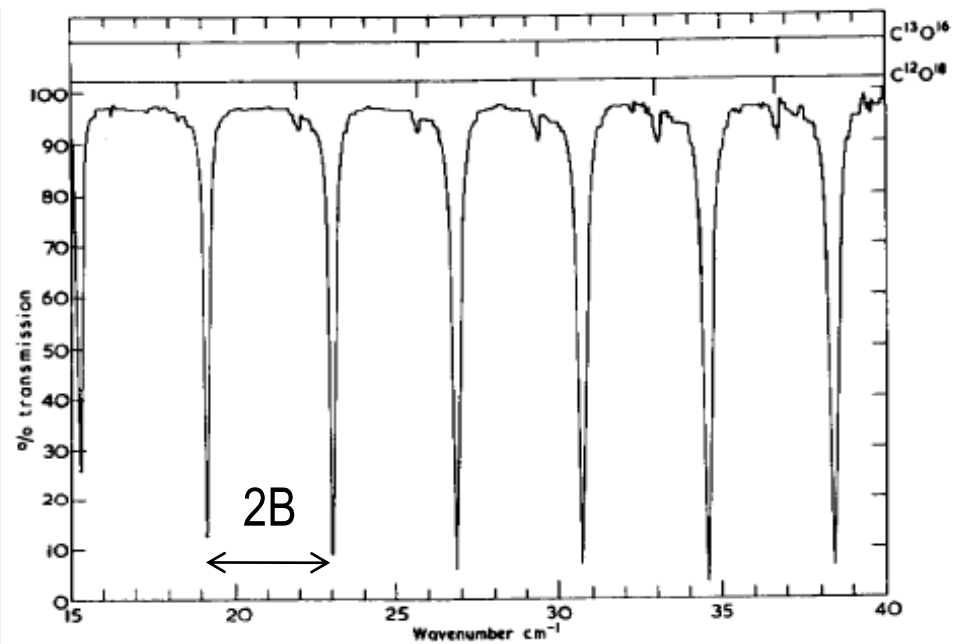
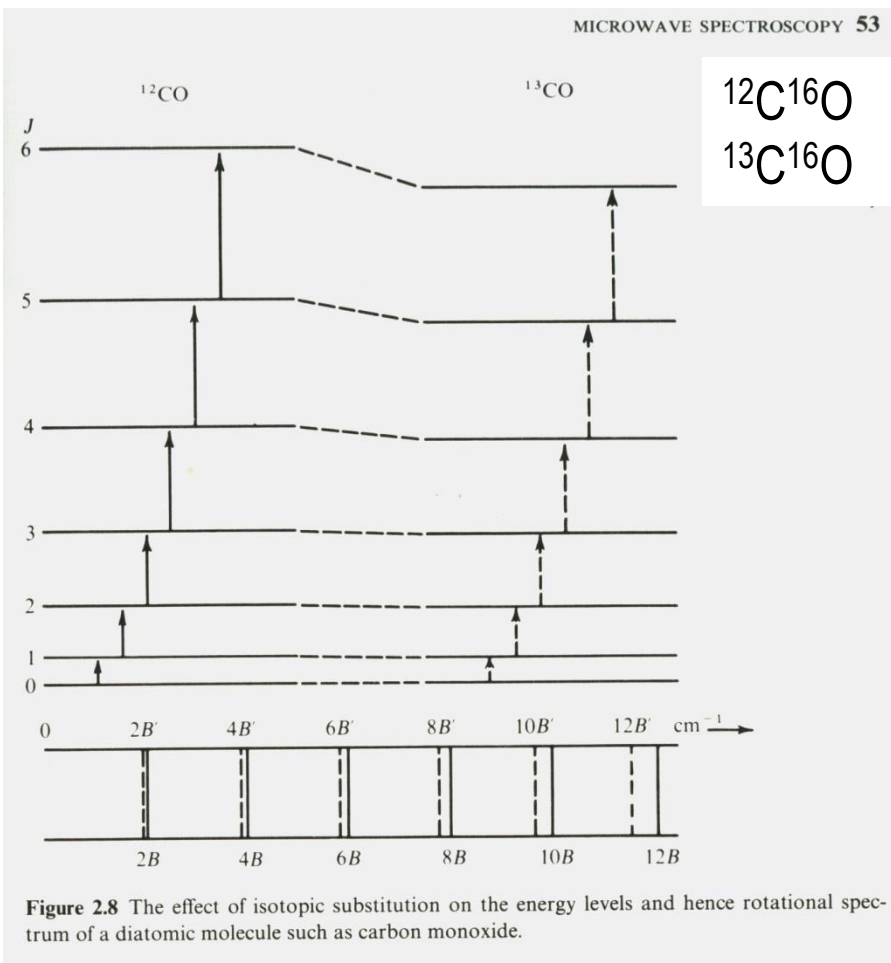
β) Να προσδιορίσετε τη (μέση) τιμή της σταθεράς $B(\nu=0)$ θεωρώντας ότι το HF συμπεριφέρεται ως μη ελαστικός στροφέας και απ’ αυτήν να προσδιορίσετε το μήκος δεσμού του HF (Υπόδειξη: να κάνετε χρήση κατάλληλου διαγράμματος για τον προσδιορισμό του B).

γ) Να σχολιάσετε τη μορφή του φάσματος και να προσδιορίσετε τη θερμοκρασία του αερίου.

δ) Στη συνέχεια να θεωρήσετε ότι υπάρχει φυγόκεντρα παραμόρφωση και να επαναλάβετε τους υπολογισμούς.

Περιστροφική Φασματοσκοπία

Περιστροφικό φάσμα διατομικού – ισοτοπική επίδραση



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

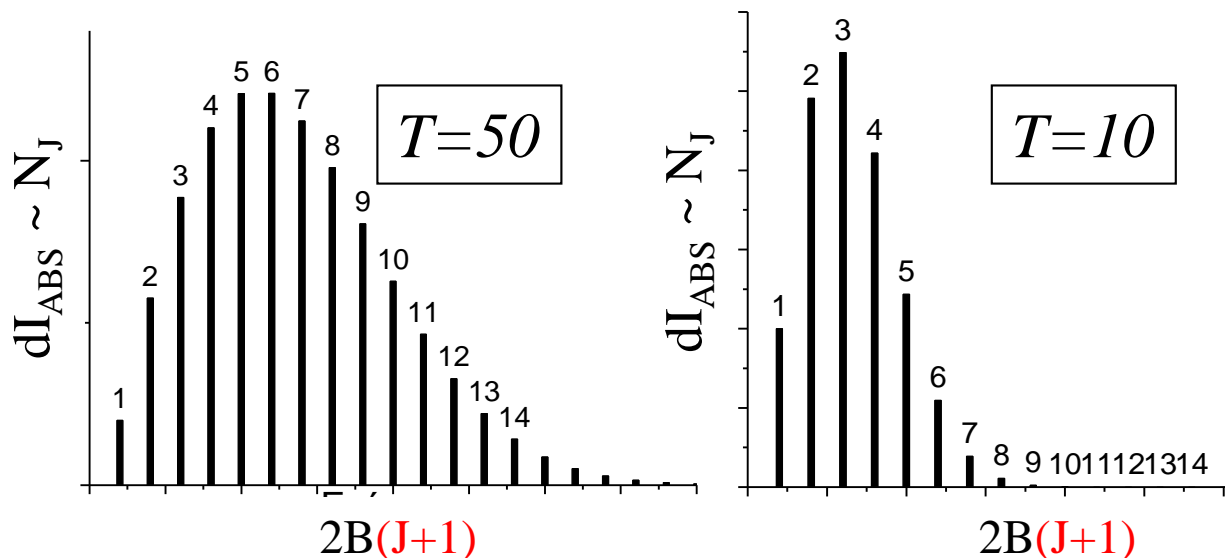
$$I = \mu r^2 \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$(E_J)_{\text{iso}} / (E_J) \sim \mu / \mu_{\text{iso}}$$

$$B_{\text{iso}} / B \sim \mu / \mu_{\text{iso}}$$

Περιστροφική Φασματοσκοπία

“Ένταση” γραμμών φάσματος περιστροφής - Θερμοκρασία



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

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

$$g_J = 2J + 1$$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι $B : 1-20 \text{ cm}^{-1}$, ο παράγοντας $k_B T$ είναι μεγαλύτερος του E_J και ΔE_J , κατά συνέπεια, πληθύζονται σημαντικά τα ενεργειακά επίπεδα με $J > 0$ οπότε παρατηρούνται περιστροφικές μεταβάσεις από διάφορα επίπεδα J προς $J+1$ (και όχι μόνο από το θεμελιώδες).

Πληθυσμιακή
κατανομή
Boltzmann

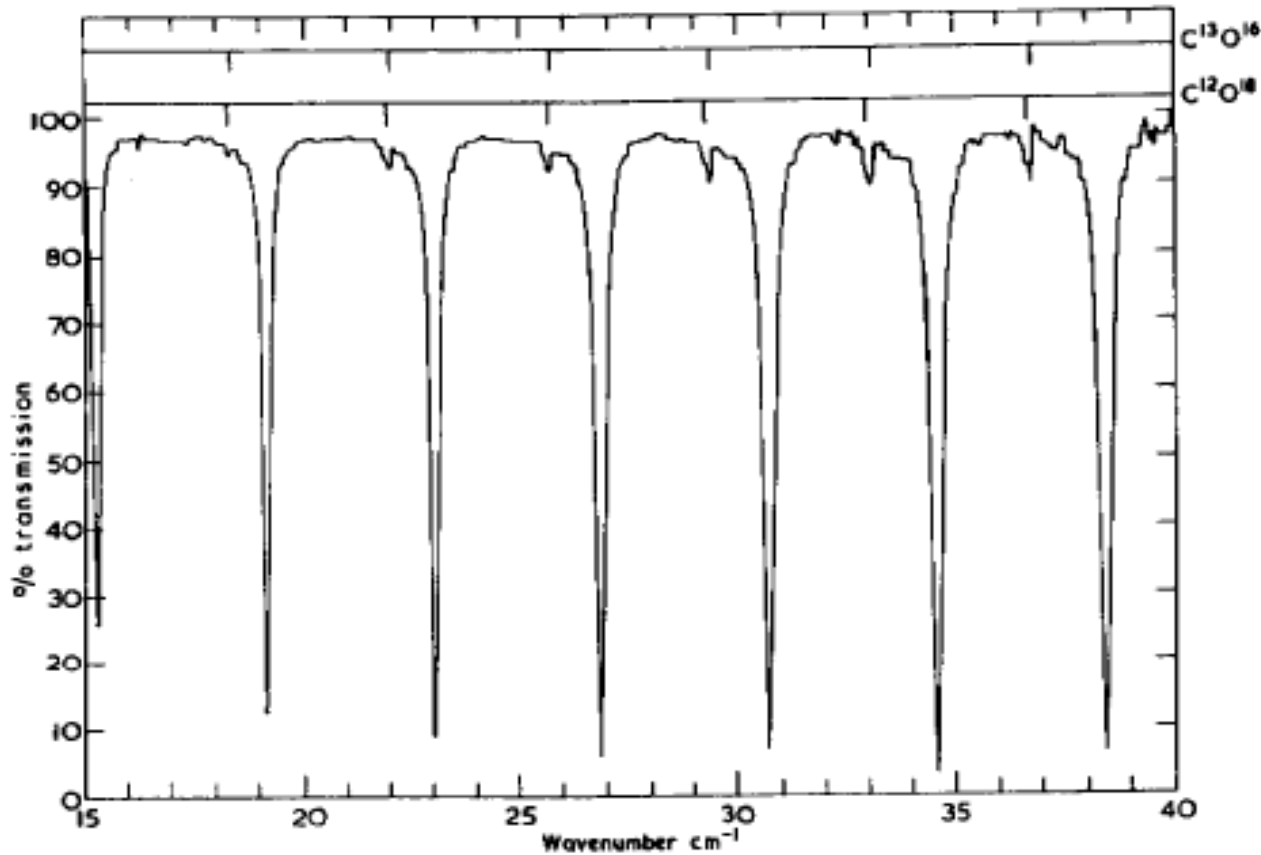
$$N_J = N(2J + 1) \frac{e^{-E_J/k_B T}}{\sum_J (2J + 1) e^{-E_J/k_B T}}$$

$$\frac{dI_{ABS}(J)}{dJ} = \frac{dN_J}{dJ} = \frac{d[(2J + 1)e^{-BJ(J+1)/k_B T}]}{dJ} = 0 \Rightarrow T = \frac{2B}{k_B} \left(J_{\max} + \frac{1}{2} \right)^2 \quad J_{\max} = \sqrt{\frac{k_B T}{2B}} - \frac{1}{2}$$



Περιστροφική Φασματοσκοπία

“Ένταση” γραμμών φάσματος περιστροφής - Θερμοκρασία



$$B = ?$$

$$J_{\max} = ?$$

$$T = ?$$

$$T = \frac{2B}{k_B} \left(J_{\max} + \frac{1}{2} \right)^2$$

Spectra of Atoms and Molecules, P. F. Bernath, Oxford Univ. Press 1995



Περιστροφική Φασματοσκοπία

“Ένταση” γραμμών φάσματος περιστροφής - Θερμοκρασία

Δεδομένης της θερμικής πλήθους διαφόρων ενεργειακών επιπέδων του στροφέα, για τον ακριβή υπολογισμό της απορρόφησης από επίπεδο J προς επίπεδο $J+1$ πρέπει να ληφθούν υπόψη η διεργασία εξαναγκασμένης απορρόφησης και η διεργασία εξαναγκασμένης εκπομπής. Κατόπιν αυτού λαμβάνουμε για την απορρόφηση a (απορρόφηση ανά μονάδα μήκους οπτικής διαδρομής):

$$a(\nu, J) \propto \left| \left\langle \hat{\mu}_{J, J+1} \right\rangle \right|^2 \nu N_J \frac{\Delta E}{k_B T}$$

$$a(\nu, J) \propto \mu^2 \frac{J+1}{2J+1} \frac{\nu^2}{k_B T} N \frac{B}{k_B T} (2J+1) e^{-E_J/k_B T}$$

$$a(\nu, J) \propto \mu^2 (J+1) \frac{(2B(J+1))^2}{k_B T} \frac{B}{k_B T} N e^{-BJ(J+1)/k_B T}$$

$$a(\nu, J) \propto N \mu^2 \frac{B^3}{(k_B T)^2} (J+1)^3 e^{-BJ(J+1)/k_B T}$$

Για δεδομένο J ,: $\Delta E \sim \nu \sim 2B(J+1)$

Και: $E_J = BJ(J+1)$

Επίσης ισχύει

$$N_J \approx \frac{B}{k_B T} (2J+1) e^{-E_J/k_B T}$$

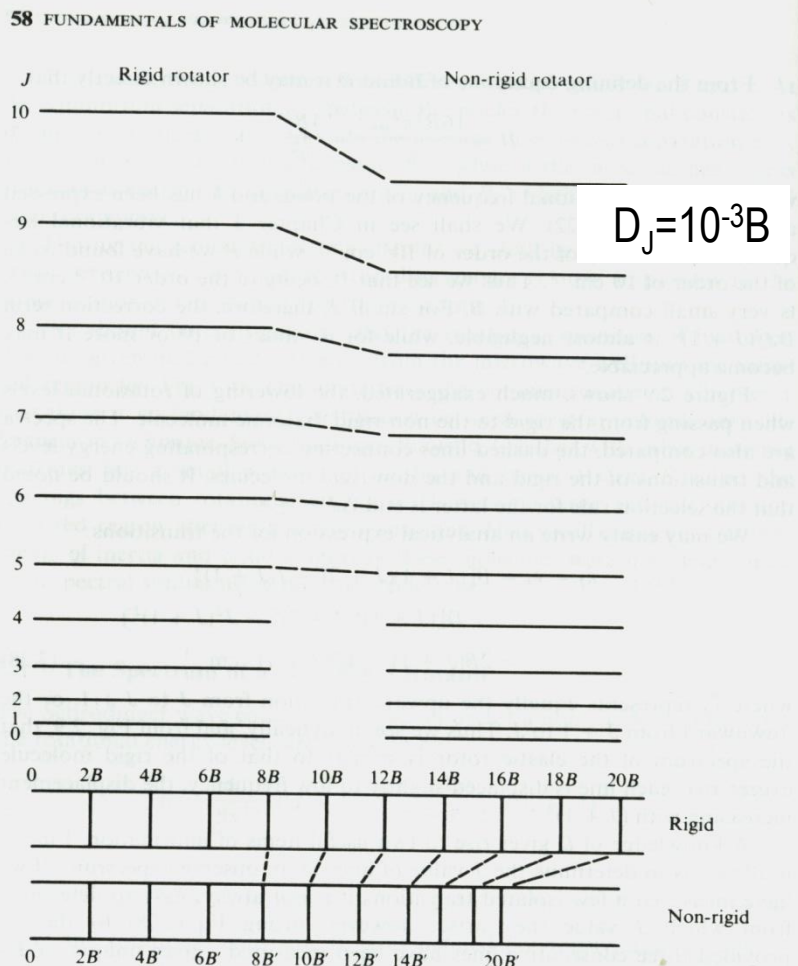
Ενώ αποδεικνύεται ότι η διπολική ροπή μετάβασης δίνεται από τη σχέση:

$$\left| \left\langle \hat{\mu}_{J, J+1} \right\rangle \right|^2 = \mu^2 \frac{J+1}{2J+1}$$



Περιστροφική Φασματοσκοπία

Ελαστικός στροφέας – Φυγόκεντρη παραμόρφωση



Φυγόκεντρη τάση : $r \uparrow \rightarrow B \downarrow$

Μείωση τιμών ενέργειας περιστροφής με αύξηση του J

$$\frac{E_J}{hc} = BJ(J+1) - D_J J^2(J+1)^2 \quad \begin{matrix} B \text{ (cm}^{-1}\text{)} \\ D_J \text{ (cm}^{-1}\text{)} \end{matrix}$$

$$D_J \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{h^3}{32\pi^4 I^2 r^2 kc} = \frac{4B^3}{(\tilde{\nu}_{vib})^2} \rightarrow \begin{matrix} \text{Συχνότητα} \\ \text{ταλάντωσης} \\ \text{δεσμού} \end{matrix}$$

Σχέση Kratzer

D_J : Σταθερά φυγόκεντρης παραμόρφωσης

Βαθμιαία (2^{ου} βαθμού) μείωση ενεργειακής διαφοράς μεταξύ διαδοχικών περιστροφικών μεταπτώσεων με αύξηση του J.

Figure 2.9 The change in rotational energy levels and rotational spectrum when passing from a rigid to a non-rigid diatomic molecule. Levels on the right calculated using $D = 10^{-3}B$.

Περιστροφική Φασματοσκοπία

Ελαστικός στροφέας – Φάσμα περιστροφής HF

54 FUNDAMENTALS OF MOLECULAR SPECTROSCOPY

Table 2.1 Rotation spectrum of hydrogen fluoride

J	$\bar{\nu}_{\text{obs.}}^\dagger$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{calc.}}^\dagger$ (cm^{-1})	$\Delta\bar{\nu}_{\text{obs.}}$ (cm^{-1})	B ($= \frac{1}{2}\Delta\bar{\nu}$)	r (nm)
0	41.08	41.11			
1	82.19	82.18	41.11	20.56	0.0929
2	123.15	123.14	40.96	20.48	0.0931
3	164.00	163.94	40.85	20.43	0.0932
4	204.62	204.55	40.62	20.31	0.0935
5	244.93	244.89	40.31	20.16	0.0938
6	285.01	284.93	40.08	20.04	0.0941
7	324.65	324.61	39.64	19.82	0.0946
8	363.93	363.89	39.28	19.64	0.0951
9	402.82	402.70	38.89	19.45	0.0955
10	441.13	441.00	38.31	19.16	0.0963
11	478.94	478.74	37.81	18.91	0.0969

† Lines numbered according to $\bar{\nu}_J = 2B(J+1) \text{ cm}^{-1}$.

Ανάλυση των φασματικών δεδομένων με βάση το πρότυπο του μη ελαστικού στροφέα οδηγεί σε μεταβλητές τιμές της σταθεράς B .

$$B_{J=0} : 20.56 \text{ cm}^{-1} \quad r_{HF} (J=0): 0.0929 \text{ nm}$$

$$B_{J=10} : 18.91 \text{ cm}^{-1} \quad r_{HF} (J=10): 0.0969 \text{ nm}$$

Ελαστικός στροφέας

$$\frac{\Delta E_{J,J+1}}{hc} = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3$$

$$\frac{\Delta E_{J,J+1}}{hc} = 41.122(J+1) - 0.00852(J+1)^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_{HF} = 2\sqrt{\frac{B^3}{D_j}} = 4050 \text{ cm}^{-1}$$

Διατομικά μόρια : H₂

Προσέγγιση Born - Oppenheimer

4. Ως λύση προκύπτει ο πυρηνικός όρος της κυματοσυνάρτησης, Ψ_N , που αναλύεται σε γινόμενο ενός ταλαντωτικού όρου και ενός περιστροφικού

$$[T_N + E(R)]\Psi_N = E\Psi_N$$

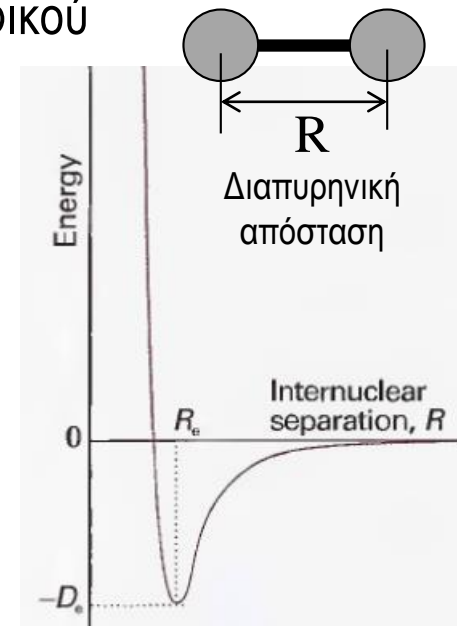
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_N^2 + E(R)\right]\Psi_N = E\Psi_N$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\underbrace{\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\right)\frac{\partial}{\partial R}}_{\text{Ταλαντωτική κίνηση}} + \underbrace{\frac{1}{R^2}\Lambda^2}_{\text{Περιστροφική κίνηση *}}\right]\Psi_N = E\Psi_N$$

Ταλαντωτική
κίνηση

Περιστροφική
κίνηση *

$$\Psi_N = \Psi_{vib}(R)\Psi_{rot}(\mathcal{Q}_N, \varphi_N) = \Psi_{vib}(R)Y_{\ell m}(\mathcal{Q}_N, \varphi_N)$$



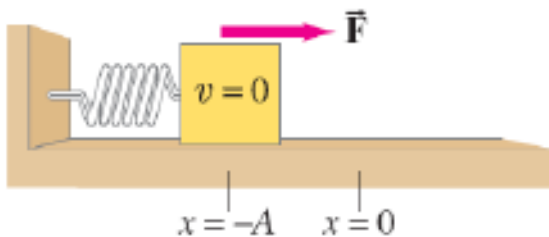
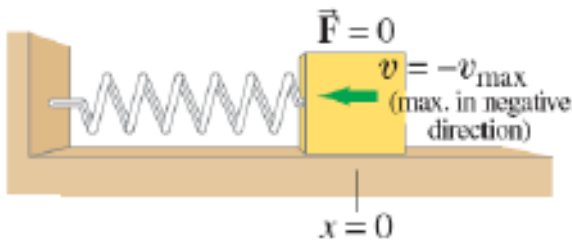
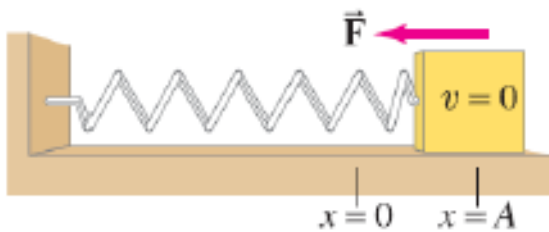
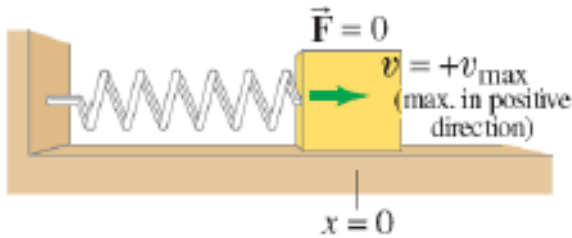
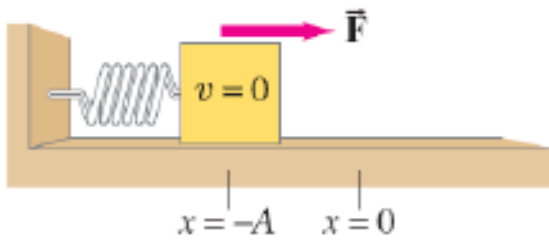
Καμπύλη μοριακής
δυναμικής ενέργειας

Για μικρές αποκλίσεις από τη θέση ισορροπίας η καμπύλη προσεγγίζεται ικανοποιητικά ως παραβολή



Αρμονική Κίνηση (Φ-Ι, Κεφ. 14)

(βασικές έννοιες από την Κλασσική Φυσική)



Αρμονικός Ταλαντωτής (1-D AT)

Κίνηση υπό την επίδραση δύναμης F ανάλογης της απομάκρυνσης x από τη θέση ισορροπίας ($x = 0$).

Νόμος του Hooke : $F(x) = -kx$

Έργο δύναμης : $dW = F(x)dx \Rightarrow$
 $W = -\int kx dx = -(1/2)kx^2$

Δυναμική ενέργεια : $V(x) = (1/2)kx^2$

Νόμος Νεύτωνα : $F(x) = ma = m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \Rightarrow$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{k}{m}x$$

Γενική λύση της διαφορικής εξίσωσης

$$x(t) = A \cos(at+c) + B \sin(bt+d)$$

Αρμονική Κίνηση (Φ-Ι, Κεφ. 14)

(βασικές έννοιες από την Κλασική Φυσική)

Αρμονικός Ταλαντωτής (1-D AT)

Γενική λύση της διαφορικής εξίσωσης

$$x(t) = A\cos(at+c) + B\sin(bt+d)$$

Συνοριακές συνθήκες (boundary conditions)

$$x(t=0) = 0$$

$$x_{max} = x_0$$

$$\Rightarrow A = 0, \quad B = x_0, \quad d = 0, \quad b = \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

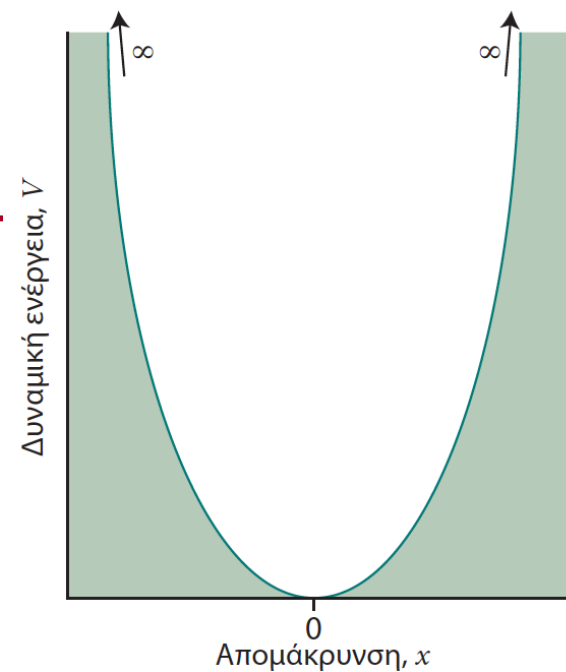
Εξισώσεις κίνησης (equations of motion)

$$x(t) = x_0 \sin \omega t$$

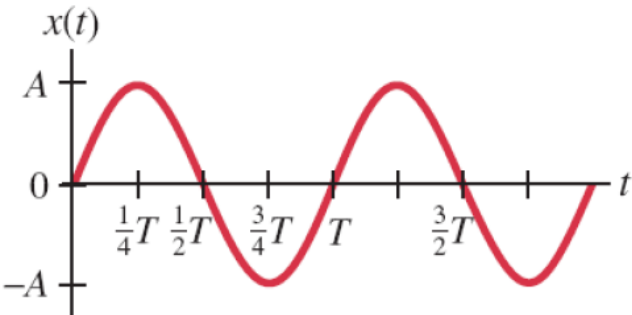
$$p(t) = mv = m(dx/dt) = m\omega x_0 \cos \omega t$$

$$a(t) = (dv/dt) = (d^2x/dt^2) = -\omega^2 x_0 \sin \omega t = F(x)/m$$

Περιοδική κίνηση με (γωνιακή) συχνότητα ω



Σχ. 8.17 Η παραβολική δυναμική ενέργεια $V = \frac{1}{2}k_f x^2$ ενός αρμονικού ταλαντωτή, όπου x είναι η απομάκρυνση από τη θέση ισορροπίας. Το εύρος της καμπύλης εξαρτάται από τη σταθερά δύναμης k : όσο μεγαλύτερη η τιμή του k , τόσο στενότερο το πηγάδι.



Αρμονική Κίνηση (Φ-Ι, Κεφ. 14)

(βασικές έννοιες από την Κλασσική Φυσική)

Αρμονικός Ταλαντωτής (1-D AT)

Περιοδική κίνηση :

γωνιακή συχνότητα ω (rad/s)

συχνότητα: ν (Hz) περίοδος : $T = 1/\nu = 2\pi/\omega$

Συνολική ενέργεια του ταλαντωτή : E

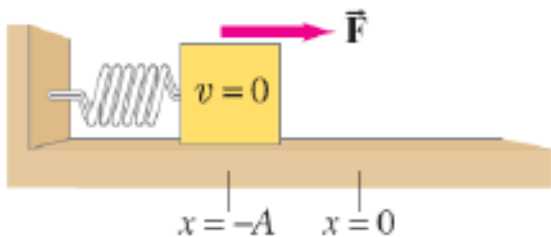
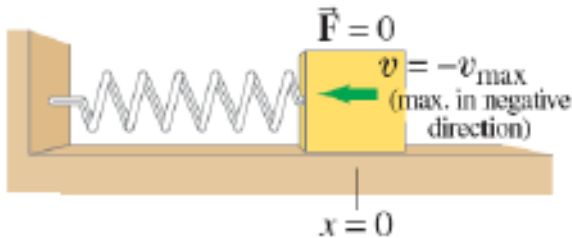
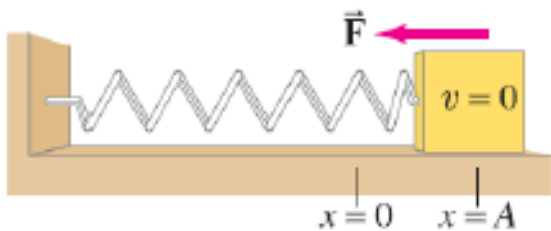
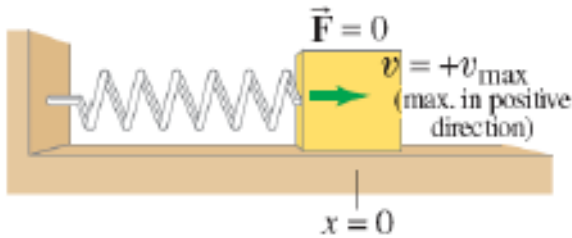
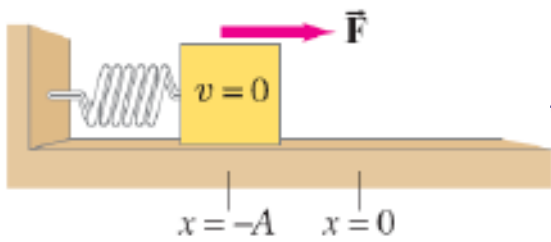
@ $t = T/4 \rightarrow x(t=T/4) = x_{max} = x_0$ και $p(t=T/4) = 0$

Άρα:

$$E = V(x_{max}) = (1/2)k(x_{max})^2 \Rightarrow x_0 = \sqrt{\frac{2E}{k}} = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$$

Εξισώσεις κίνησης (equations of motion)

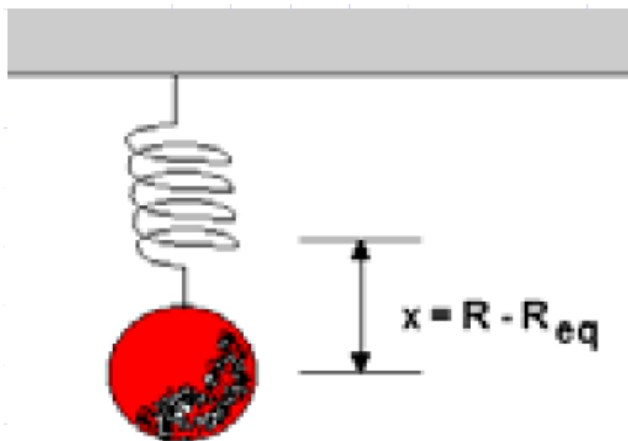
$$x(t) = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \sin\omega t \quad p(t) = \sqrt{2mE} \cos\omega t$$



Αρμονική Κίνηση στην Κβαντική Μηχανική

Αρμονικός Ταλαντωτής (1-D AT)

Η ταλάντωση του δεσμού σ' ένα διατομικό μόριο περιγράφεται προσεγγιστικά από την κίνηση μονο-διάστατου (1-D) αρμονικού ταλαντωτή



Νόμος του Hooke

$$f(x) = -kx$$

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

Κλασσική λύση

$$x(t) = \sqrt{\frac{2E}{m\omega_o^2}} \cos \omega_o t$$

$$p(t) = -\sqrt{2mE} \sin \omega_o t$$

$$\omega_o = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad x_{\max} = \sqrt{\frac{2E}{m\omega_o^2}}$$

Εξίσωση του Schrödinger για 1-D AT

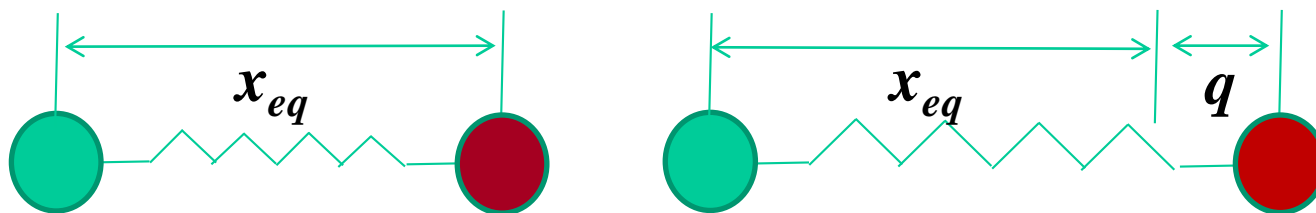
$$H\Psi = E\Psi$$

$$\left(\frac{p_x^2}{2m} + V(x) \right) \Psi = E\Psi \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 = E\Psi(x)$$



Αρμονική Κίνηση στην Κβαντική Μηχανική

Ετεροπυρηνικό διατομικό μόριο (εξίσωση Schrödinger)



$$H\Psi = E\Psi$$

$$\left(\frac{p_{x_1}^2}{2m_1} + \frac{p_{x_2}^2}{2m_2} + V(x_1 - x_2) \right) \Psi = E\Psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2\Psi}{dx^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\Psi}{dq^2} + \frac{1}{2} kq^2 = E\Psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2\Psi_{trans}}{dx^2} = E_{trans} \Psi_{trans} \quad \text{Μεταφορική κίνηση}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\Psi_{vib}}{dq^2} + \frac{1}{2} kq^2 = E_{vib} \Psi_{vib} \quad \text{Ταλαντωτική κίνηση}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad x_1 - x_2 = x_{eq} + q$$

$$M = m_1 + m_2 \quad x = \frac{m_1}{M} x_1 + \frac{m_2}{M} x_2$$

$$\Psi = \Psi_{trans}(x) \Psi_{vib}(q)$$

$$E_v = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad \nu = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\Psi_\nu(x) = N_\nu H_\nu(a^{1/2} x) e^{-ax^2/2}$$

$$a = \left(\frac{k\mu}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Δονητική Φασματοσκοπία

Αρμονικός Ταλαντωτής (1D harmonic oscillator)

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \nu = 0, 1, 2, 3 \dots$$

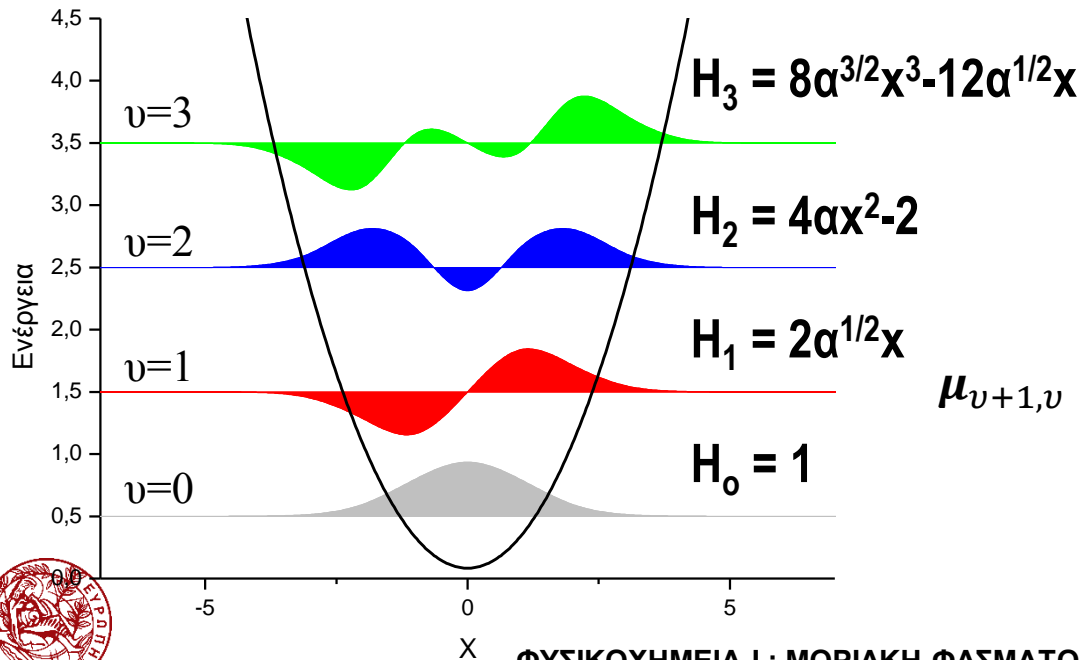
$$\Psi_\nu(x) = N_\nu H_\nu(a^{1/2}x) e^{-ax^2/2}$$

$$a = \left(\frac{k\mu}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad N_\nu = \left(\frac{2^\nu \nu! \sqrt{\pi}}{\sqrt{\alpha}} \right)^{-1/2}$$

- Κβάντωση ενέργειας 1-D Α.Τ.

- $E_0 = (1/2)\hbar\omega$ (ενέργεια μηδενικού σημείου)

- H_ν (πολυώνυμα Hermite)



Κανόνες Επιλογής

$$\vec{\mu}_{vib} = \vec{\mu}_{v'v''} = \int \Psi_{v'}^* \hat{\mu} \Psi_{v''} d\tau \neq 0$$

$$\Delta \nu = \pm 1$$

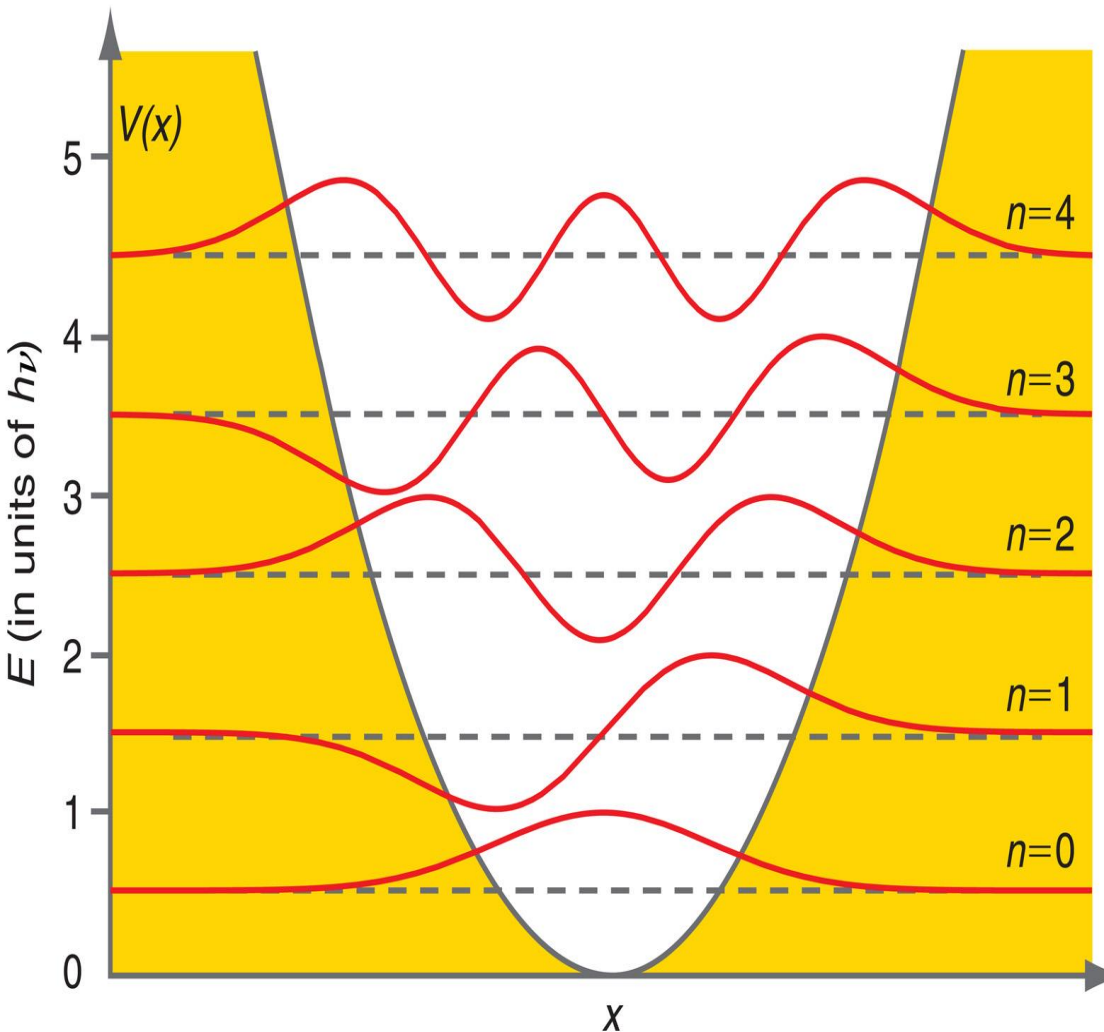
$$\mu_{\nu+1,\nu} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_0 \int \Psi_{\nu+1}^* \hat{x} \Psi_\nu dx = \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_0 \sqrt{\frac{\nu+1}{2\alpha}}$$

$$\Delta E = E(\nu+1) - E(\nu) = \hbar \omega$$

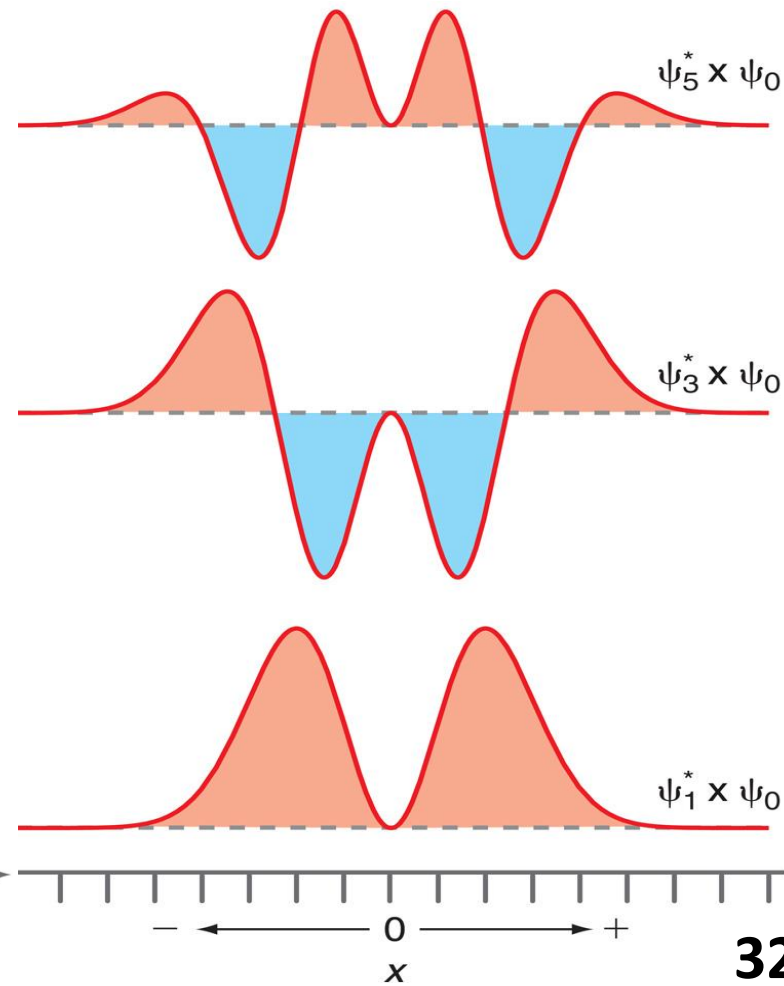
Σταθερή ενέργεια μετάβασης

Δονητική Φασματοσκοπία

Αρμονικός Ταλαντωτής : Κανόνες επιλογής ($\Delta u = + 1$)

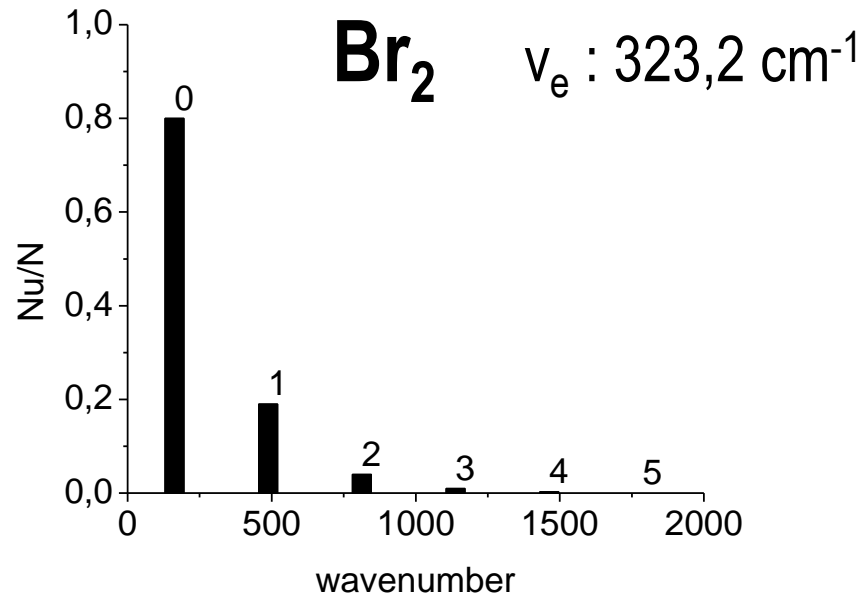
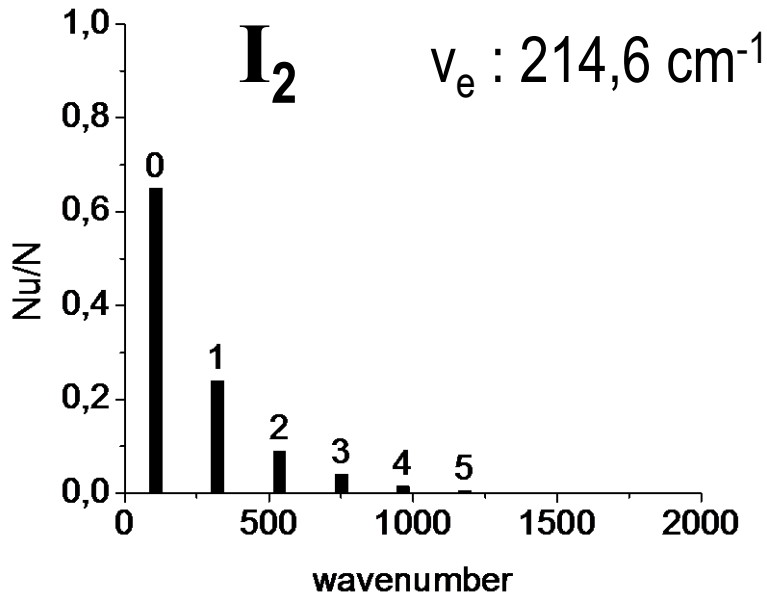


$$\vec{\mu}_{vib} = \vec{\mu}_{v'v''} = \int \psi_{v'}^* \hat{\mu} \psi_{v''} d\tau \neq 0$$



Δονητική Φασματοσκοπία

Σχετικοί πληθυσμοί δονητικών επιπέδων διατομικών μορίων



Κατανομή Maxwell-Boltzmann - Πληθυσμοί ενεργειακών επιπέδων

$$\frac{N_v}{N} = \frac{\exp(-E_v / k_B T)}{\sum_v \exp(-E_v / k_B T)}$$

$$k_B = 0,69500 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$$

$$k_B T / hc = 207,22 \text{ cm}^{-1} @ 298,15\text{K}$$

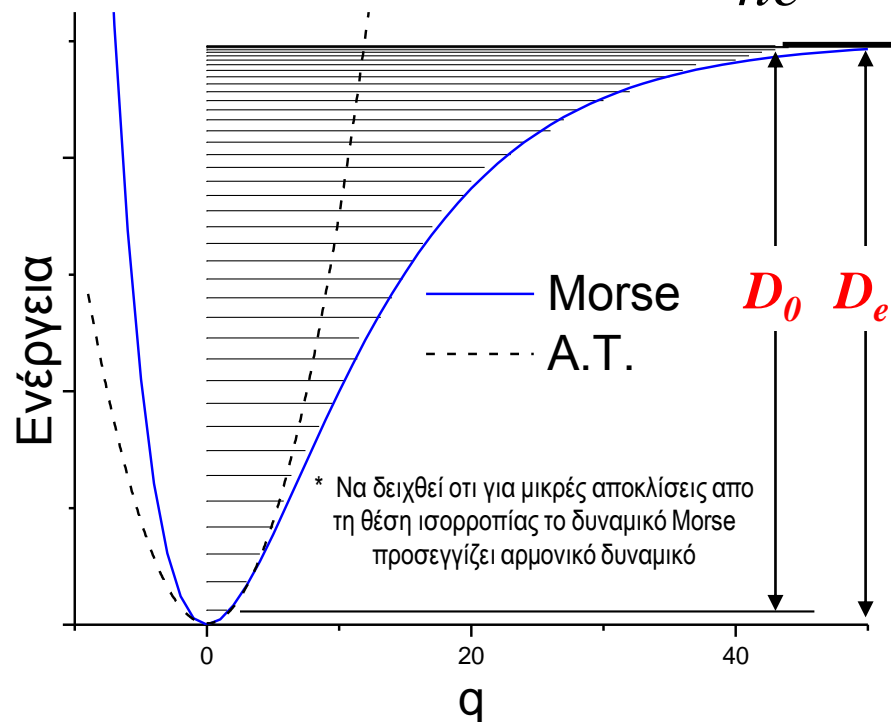
$$\sim 40k_B T \rightarrow 1\text{eV} @ 25 \text{ }^\circ\text{C}$$



Δονητική Φασματοσκοπία

Αναρμονικός Ταλαντωτής (Δυναμικό Morse)*

$$V(q) = D_e \left(1 - e^{-\beta q}\right)^2 \Rightarrow \frac{E_v}{hc} = \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad v = 0, 1, 2, \dots$$



$$\tilde{\nu}_e = \frac{\beta}{2\pi c} \sqrt{\frac{2D_e(J)}{\mu}} \quad x_e = \frac{\tilde{\nu}_e}{4D_e(\text{cm}^{-1})}$$

Συχνότητα
αναρμονικού ταλαντωτή

Παράμετρος
αναρμονικότητας

$$\frac{\Delta E_{v+1,v}}{hc} = \frac{E_{v+1} - E_v}{hc} = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e (v+1)$$

$$v=1 \leftarrow v=0$$

$$\tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e$$

Θεμελιώδης
συχνότητα

Κανόνες Επιλογής

$\Delta v = \pm 1$ (θεμελιώδης)

$\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ (αρμονικές, υπερτόνοι)

$$D_0 = D_e - \frac{\tilde{\nu}_e}{2} + \frac{\tilde{\nu}_e x_e}{4} \quad (\text{cm}^{-1})$$

Ενέργεια δεσμού



Συνάρτηση δυναμικής ενέργειας Morse

Να δειχθεί ότι για μικρές αποκλίσεις από τη θέση ισορροπίας το δυναμικό Morse προσεγγίζει αρμονικό δυναμικό

$$\begin{aligned} V(q \rightarrow 0) &= D_e (1 + e^{-\beta q})^2 \Big|_{q \rightarrow 0} \\ &= D_e \left(1 - \left(1 + \left(\frac{de^{-\beta q}}{dq} \right)_{q=0} q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 e^{-\beta q}}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 + \dots \right) \right)^2 \\ &= D_e \left(1 - \left(1 + (-\beta) \cdot 1 \cdot q + \frac{1}{2} \beta^2 \cdot 1 \cdot q^2 + \dots \right) \right)^2 \\ &= D_e \left(-\beta q + \frac{1}{2} \beta^2 q^2 - \dots \right)^2 \approx D_e \beta^2 q^2 \end{aligned}$$

Αρμονικό δυναμικό

$$V(q) = (1/2)kq^2$$

Morse ($q \rightarrow 0$)

$$V(q) = D_e \beta^2 q^2$$

https://en.wikipedia.org/wiki/Morse_potential

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι : ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (Γ' εξ. 2021)



Δονητική Φασματοσκοπία

Table 3-3. Vibrational Constants of Diatomic Molecules

Molecule ^a	$\tilde{\nu}_0$ Fundamental Frequency (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}_e$ $\bar{\omega}_e$ (cm ⁻¹) ^b	$\tilde{\nu}_e x_e$ $\bar{\omega}_e x_e$ (cm ⁻¹) ^b	k k_e (N m ⁻¹) ^c	Bond Enthalpy ^d		Free Energy ^d	
					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

^a Data refer to the most abundant isotope of each element.

^b Values 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.

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

Δονητική Φασματοσκοπία

Συχνότητα
(κυματάριθμος)
ταλάντωσης

Σταθερά
δύναμης
δεσμού

MOLECULAR CONSTANTS FOR
Μήκος δεσμού

D DIATOMIC MOLECULES
Σταθ. περιστροφής

Ενέργεια δεσμού

TABLE 1	$\tilde{\nu}_e$	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	ν (s ⁻¹)	x_e (pm)	k (N m ⁻¹)	B (cm ⁻¹)	D_0 (kJ mol ⁻¹)	D_0 (J molecule ⁻¹)
H ₂	4401		1.32×10^{14}	74.14	575	60.853	436	7.24×10^{-19}
D ₂	3115		9.33×10^{13}	74.15	577	30.444	443	7.36×10^{-19}
¹ H ⁸¹ Br	2649		7.94×10^{13}	141.4	412	8.4649	366	6.08×10^{-19}
¹ H ³⁵ Cl	2991		8.97×10^{13}	127.5	516	10.5934	432	7.17×10^{-19}
¹ H ¹⁹ F	4138		1.24×10^{14}	91.68	966	20.9557	570	9.46×10^{-19}
¹ H ¹²⁷ I	2309		6.92×10^{13}	160.92	314	6.4264	298	4.95×10^{-19}
³⁵ Cl ₂	559.7		1.68×10^{13}	198.8	323	0.2440	243	4.03×10^{-19}
⁷⁹ Br ₂	325.3		9.75×10^{12}	228.1	246	0.082107	194	3.22×10^{-19}
¹⁹ F ₂	916.6		2.75×10^{13}	141.2	470	0.89019	159	2.64×10^{-19}
¹²⁷ I ₂	214.5		6.43×10^{12}	266.6	172	0.03737	152	2.52×10^{-19}
¹⁴ N ₂	2359		7.07×10^{13}	109.8	2295	1.99824	945	1.57×10^{-18}
¹⁶ O ₂	1580.		4.74×10^{13}	120.8	1177	1.44563	498	8.27×10^{-19}
¹² C ¹⁶ O	2170.		2.56×10^{13}	112.8	1902	1.9313	1076	1.79×10^{-18}

Source: Lide, D. R., Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd Edition. CRC Press, Boca Raton, FL, 2003.

© 2010 Pearson Education, Inc.



Δονητική Φασματοσκοπία

Διατομικά μόρια

1. Προσδιορισμός σταθεράς δύναμης δεσμού (k)

		$\tilde{\nu}_o$	$k_{\text{HO}}(\text{N/m})$	$k_e(\text{N/m})$
H ₂	0→1	4159,5	514	573,4
D ₂	0→1	2990,3	530	576,9
HF	0→1	3958,4		965,5
HCl	0→1	2885,7		515,74
HBr	0→1	2559,2		411,6
HI	0→1	2230,0		314,1

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\tilde{\nu}_o = 130 \sqrt{\frac{k(\text{N/m})}{\mu(\text{amu})}}$$

2. Δονητικές μεταβάσεις στο HCl

		$\tilde{\nu}_o$	$\tilde{\nu}_{\text{HO}}$	$\tilde{\nu}_e$ (A-HO)
0 → 1	Θεμελιώδης	2885,9	(2885,9)	2885,7
0 → 2	1 ^{ος} υπερτόνος	5668,0	5771,8	5668,2
0 → 3	2 ^{ος} υπερτόνος	8347,0	8657,7	8347,5
0 → 4	3 ^{ος} υπερτόνος	10923,1	11543,6	10923,6
0 → 5	4 ^{ος} υπερτόνος	13396,5	14429,5	13396,5

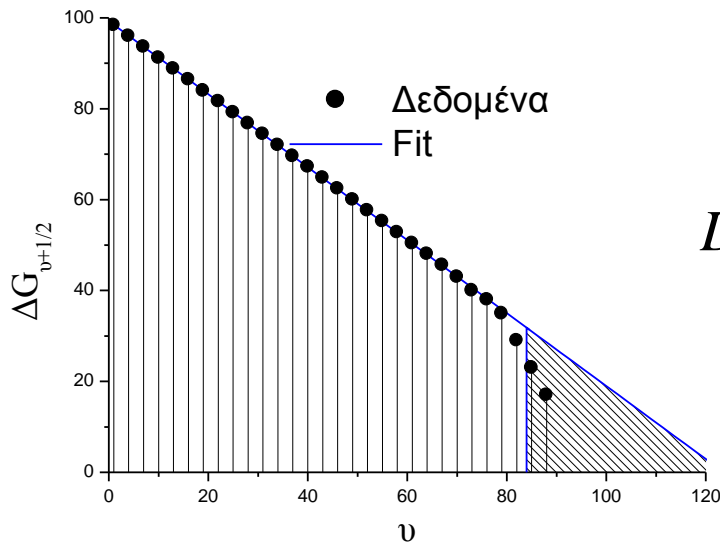


Δονητική Φασματοσκοπία

Διατομικά μόρια

3. Προσδιορισμός Δονητικών Σταθερών (ω_e , x_e) και της Ενέργειας Δεσμού (D_0)

Προέκταση Birge-Sponer

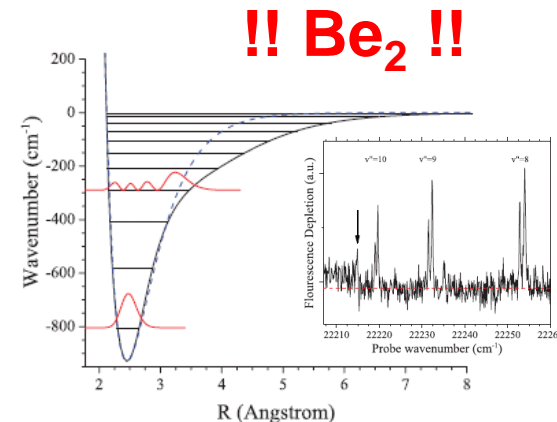


$$\begin{aligned} \Delta G_{v+1/2} &= (E_{v+1} - E_v) / hc \\ &= (\tilde{\nu}_e - 2x_e \tilde{\nu}_e) - 2x_e \tilde{\nu}_e v \end{aligned}$$

$$D_0 = \sum_v \Delta G_{v+1/2}$$

AtΦΧ-2014 – Παρ. 12.5 :

Προσδιορισμός ενέργειας διάσπασης H_2^+



Με βάση λεπτομερή φασματοσκοπική μελέτη είναι εφικτό να αναπαραστήσουμε την καμπύλη δυναμικής ενέργειας (Morse ή άλλη κατάλληλη συνάρτηση) ενός μορίου και να προσδιορίσουμε τα χαρακτηριστικά του χημικού δεσμού, όπως στην περίπτωση του Be_2



Δονητική Φασματοσκοπία

Χημική ανάλυση – Προσδιορισμός μοριακής δομής

Με βάση τις χαρακτηριστικές τιμές συχνότητας ταλάντωσης των χημικών δεσμών οι δονητικές μεταβάσεις παρατηρούνται στη φασματική περιοχή του υπέρυθρου, $200 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ (IR: Infrared)

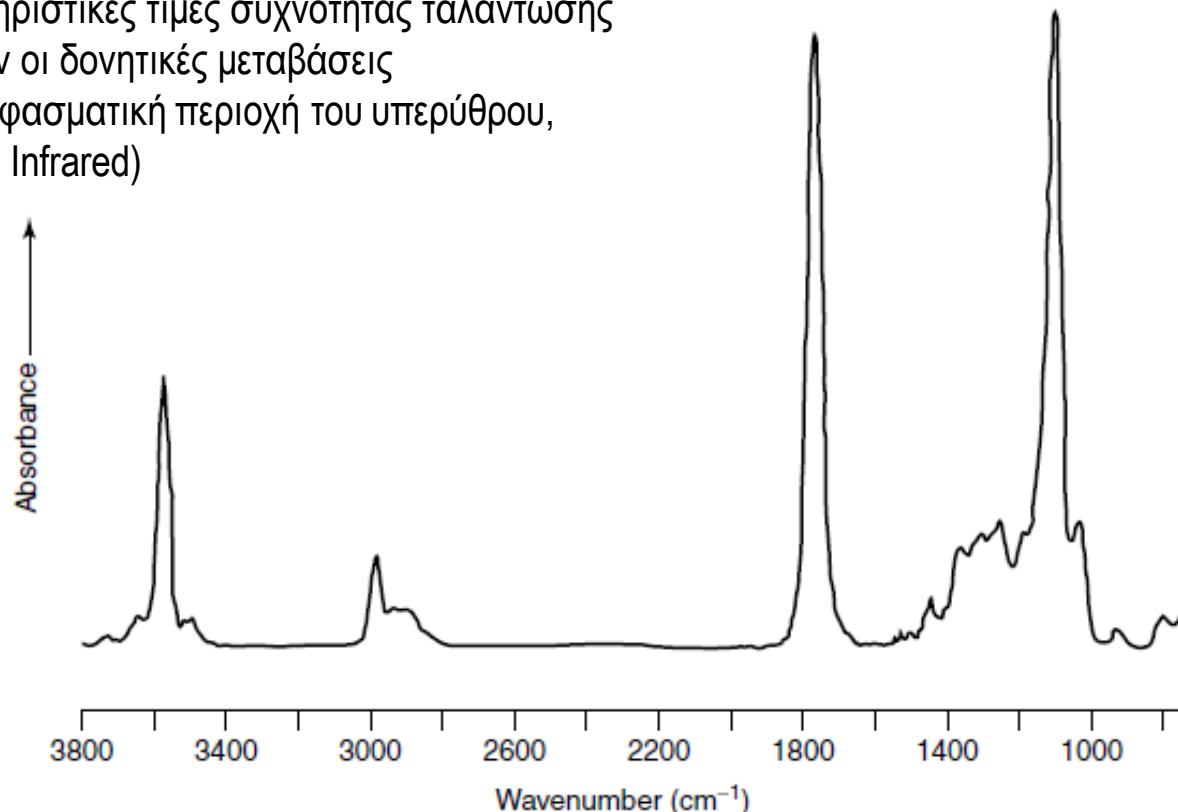
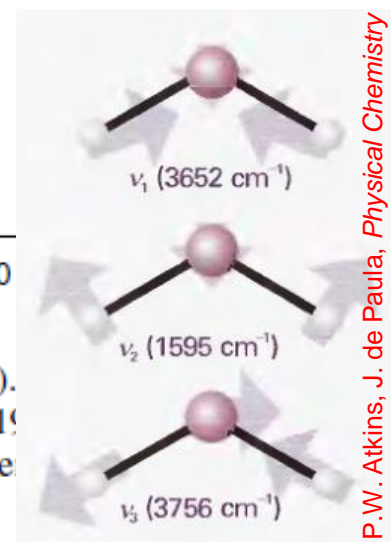
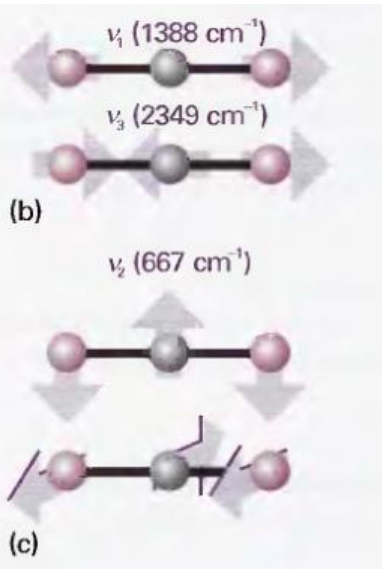
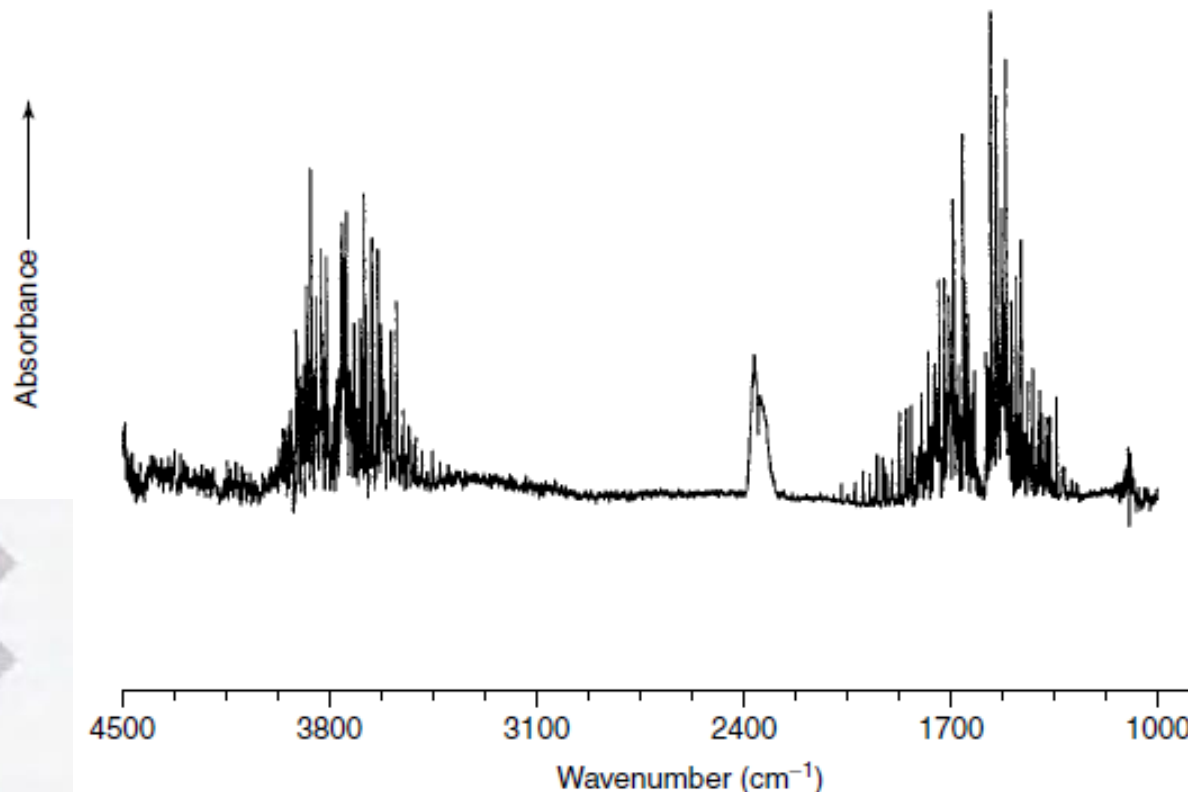


Figure 2.7 Absorbance spectrum of lactic acid. From Stuart, B., *Biological Applications of Infrared Spectroscopy*, ACOL Series, Wiley, Chichester, UK, 1997. © University of Greenwich, and reproduced by permission of the University of Greenwich.



Δονητική Φασματοσκοπία

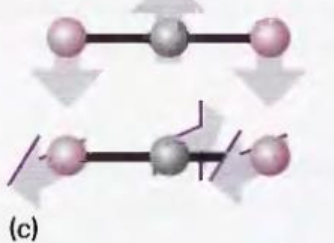
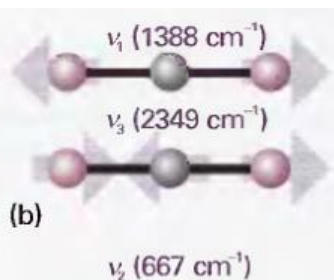
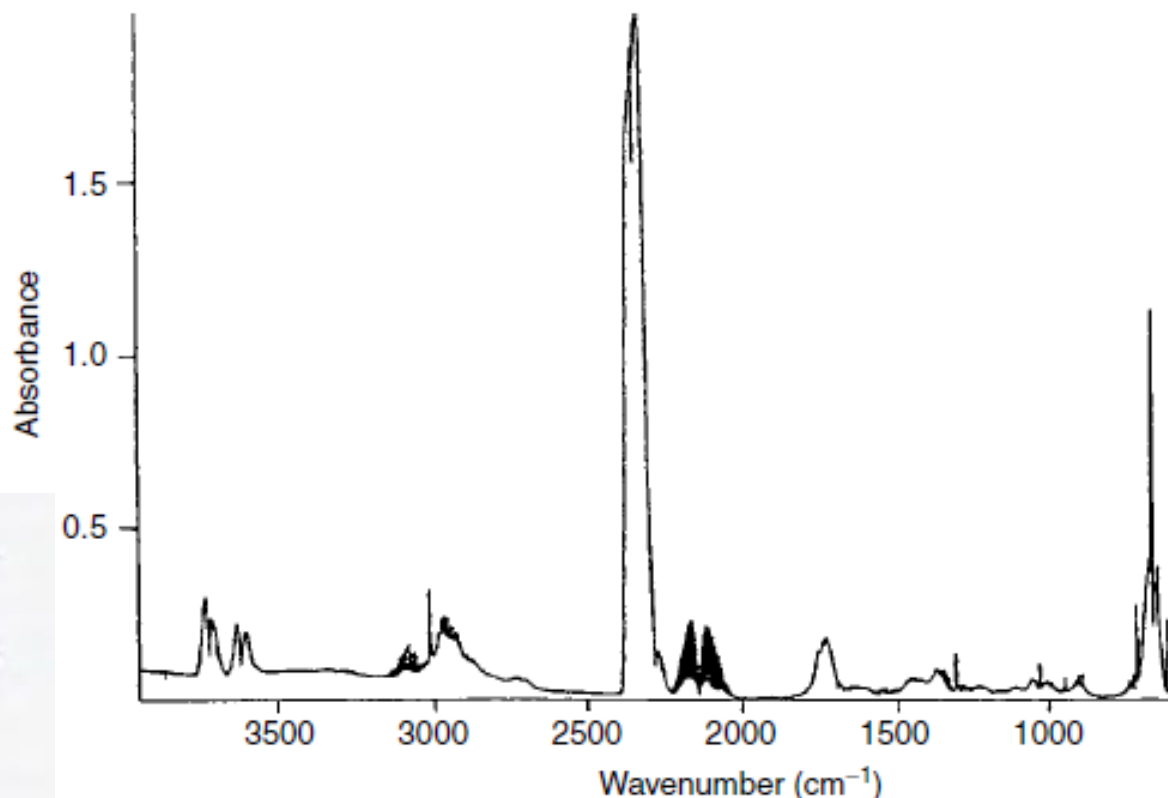
Χημική ανάλυση – Προσδιορισμός μοριακής δομής



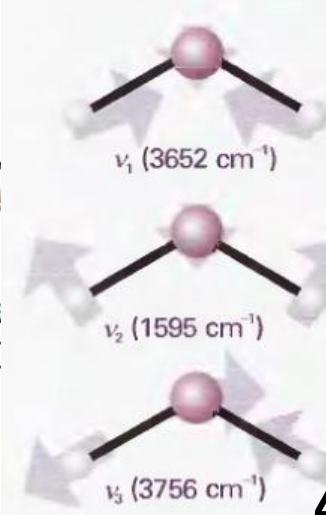
2.2 Infrared spectrum of atmospheric contributions (e.g. CO₂ and H₂O).
B., *Modern Infrared Spectroscopy*, ACOL Series, Wiley, Chichester, UK, 19
sity of Greenwich, and reproduced by permission of the University of Gree

Δονητική Φασματοσκοπία

Χημική ανάλυση – Προσδιορισμός μοριακής δομής



21 Infrared spectra of cigarette smoke (cf. SAQ 8.7) [35]. Used with permission from the American Chemical Society, *Journal of Chemical Education*, 78, No. 12, 2001, pp. 1665–1666; Copyright 2001, American Chemical Society, Division of Chemical Education, Inc.



Δονητική-Περιστροφική Φασματοσκοπία

CO : Φάσμα απορρόφησης στο IR

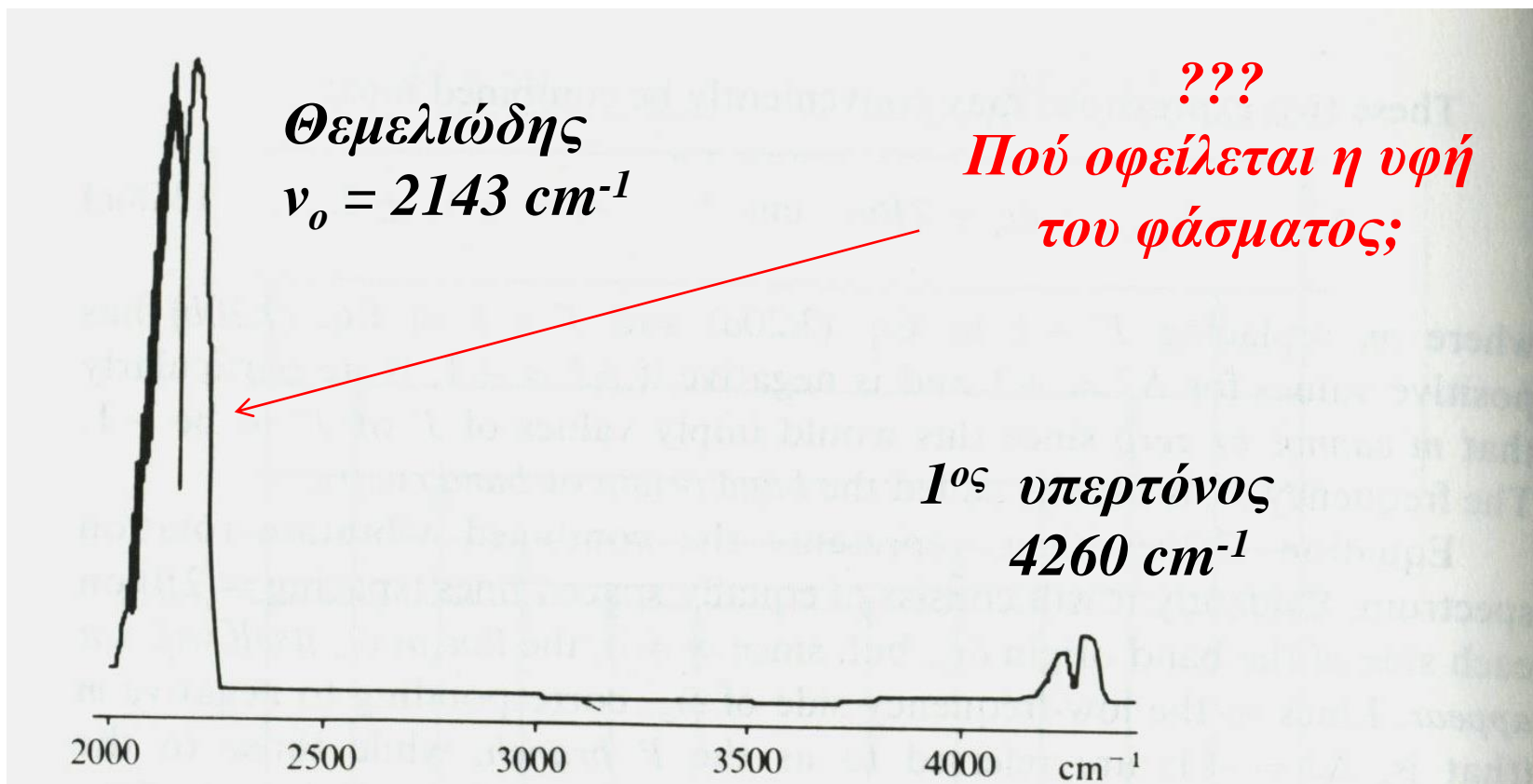
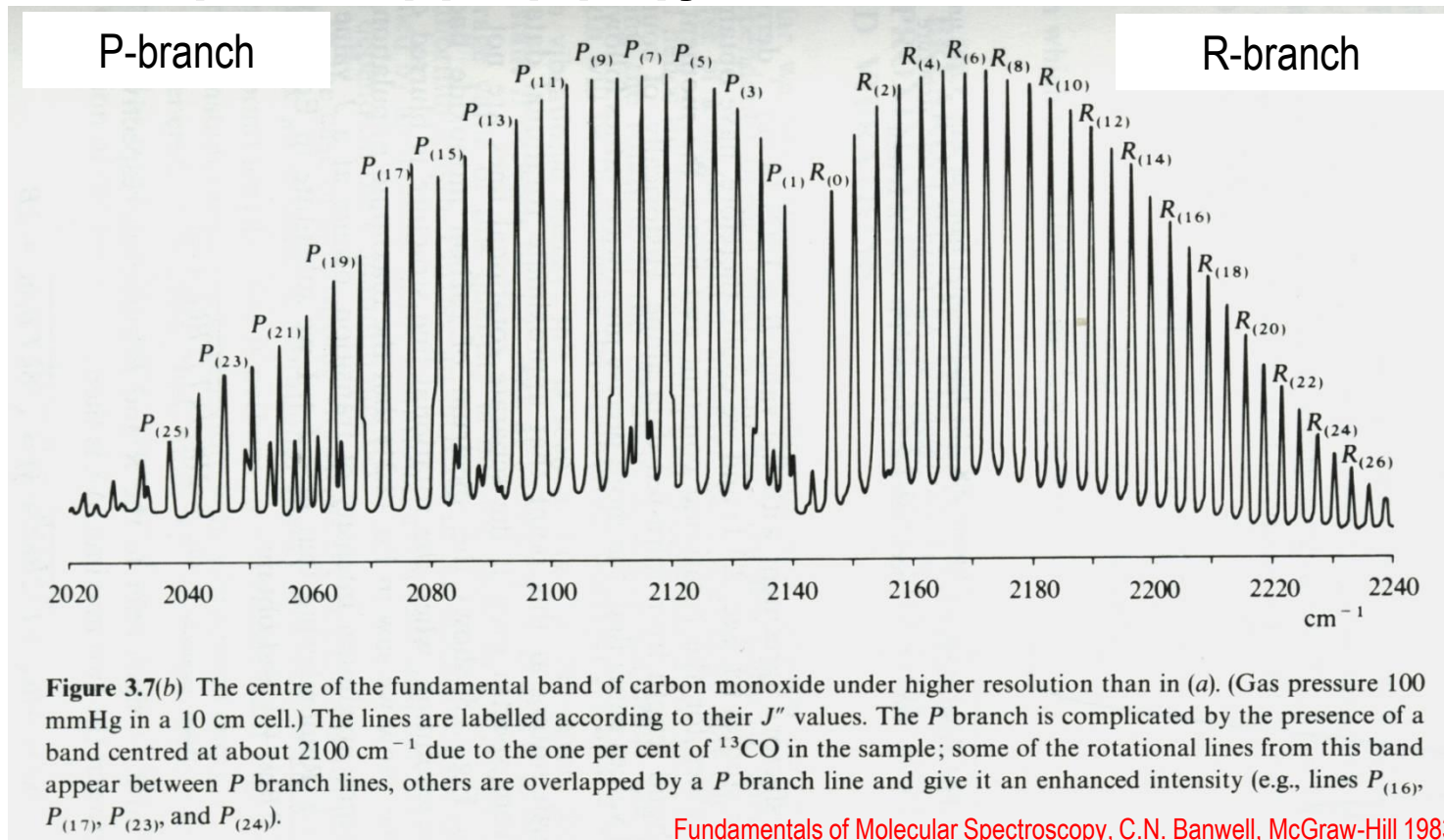


Figure 3.7(a) The fundamental absorption (centred at about 2143 cm^{-1}) and the first overtone (centred at about 4260 cm^{-1}) of carbon monoxide. The fine structure of the *P* branch in the fundamental is partially resolved. (Gas pressure 650 mmHg in a 10 cm cell.)



Δονητική-Περιστροφική Φασματοσκοπία

CO : Φάσμα απορρόφησης στο IR (υψηλή φασματική ανάλυση)



https://en.wikipedia.org/wiki/Rotational%E2%80%93vibrational_spectroscopy



CO : Φάσμα απορρόφησης στο IR

Άσκηση 10, Ομάδα ασκήσεων 5

- Με βάση το εικονιζόμενο φάσμα απορρόφησης IR του CO να προσδιορίσετε τα μεγέθη εκείνα που επιτρέπουν τη γραφική αναπαράσταση του δυναμικού Morse για τη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση του CO.
- Στη συνέχεια να δείξετε γραφικά την εξάρτηση του δυναμικού από τη διαπυρηνική απόσταση για το CO και να σημειώσετε στο διάγραμμα τα δονητικά επίπεδα με $v=1, 2, \dots, 10$.
- Ποιά είναι η ενέργεια διάσπασης του δεσμού;
- Να προσδιορίσετε τη θερμοκρασία του αερίου (στο βαθμό που αυτό είναι εφικτό από το φάσμα χαμηλής ανάλυσης που έχετε).

Άσκηση 8, Ομάδα ασκήσεων 5

Να αναλύσετε πλήρως $[v_0, B_0, B_1, T]$ το δονητικό-περιστροφικό φάσμα του CO.

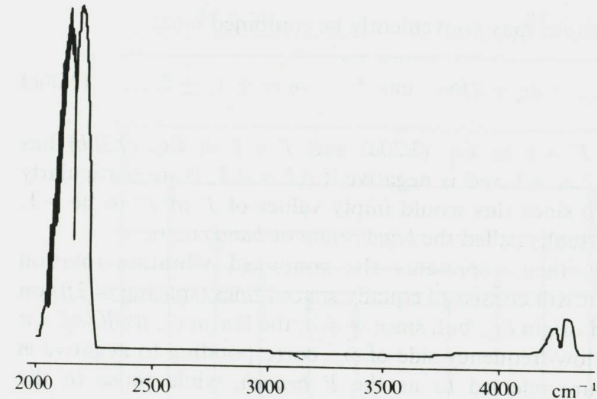


Figure 3.7(a) The fundamental absorption (centred at about 2143 cm^{-1}) and the first overtone (centred at about 4260 cm^{-1}) of carbon monoxide. The fine structure of the P branch in the fundamental is partially resolved. (Gas pressure 650 mmHg in a 10 cm cell.)

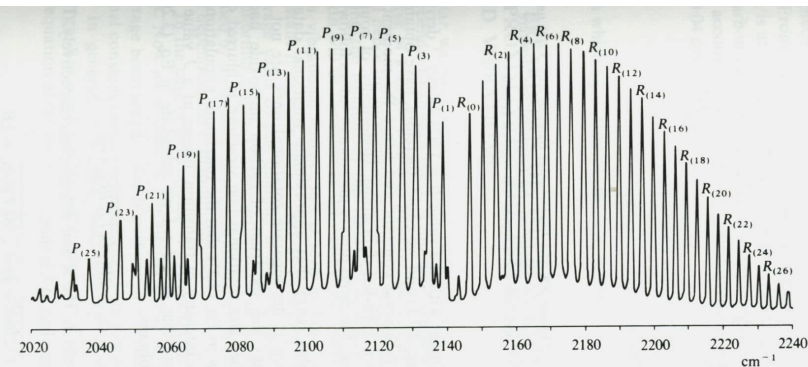


Figure 3.7(b) The centre of the fundamental band of carbon monoxide under higher resolution than in (a). (Gas pressure 100 mmHg in a 10 cm cell.) The lines are labelled according to their J' values. The P branch is complicated by the presence of a band centred at about 2100 cm^{-1} due to the one per cent of ^{13}CO in the sample; some of the rotational lines from this band appear between P branch lines, others are overlapped by a P branch line and give it an enhanced intensity (e.g., lines $P_{(16)}$, $P_{(17)}$, $P_{(23)}$ and $P_{(24)}$).



Θεμελιώδης

$$\nu_0 = 2143 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_0 = \tilde{\nu}_e \left(0 + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(0 + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$E_1 = \tilde{\nu}_e \left(1 + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(1 + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$E_2 = \tilde{\nu}_e \left(2 + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(2 + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$\tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0} = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e = 2143$$

$$\tilde{\nu}_{2 \leftarrow 0} = 2\tilde{\nu}_e - 6\tilde{\nu}_e x_e = 4260$$

$$\tilde{\nu}_e = 2169 \quad x_e = 0.005993545$$

$$x_e = \frac{\tilde{\nu}_e}{4D_e (\text{cm}^{-1})} \Rightarrow D_e = 90472$$

1^{ος} υπερτόνος
4260 cm⁻¹

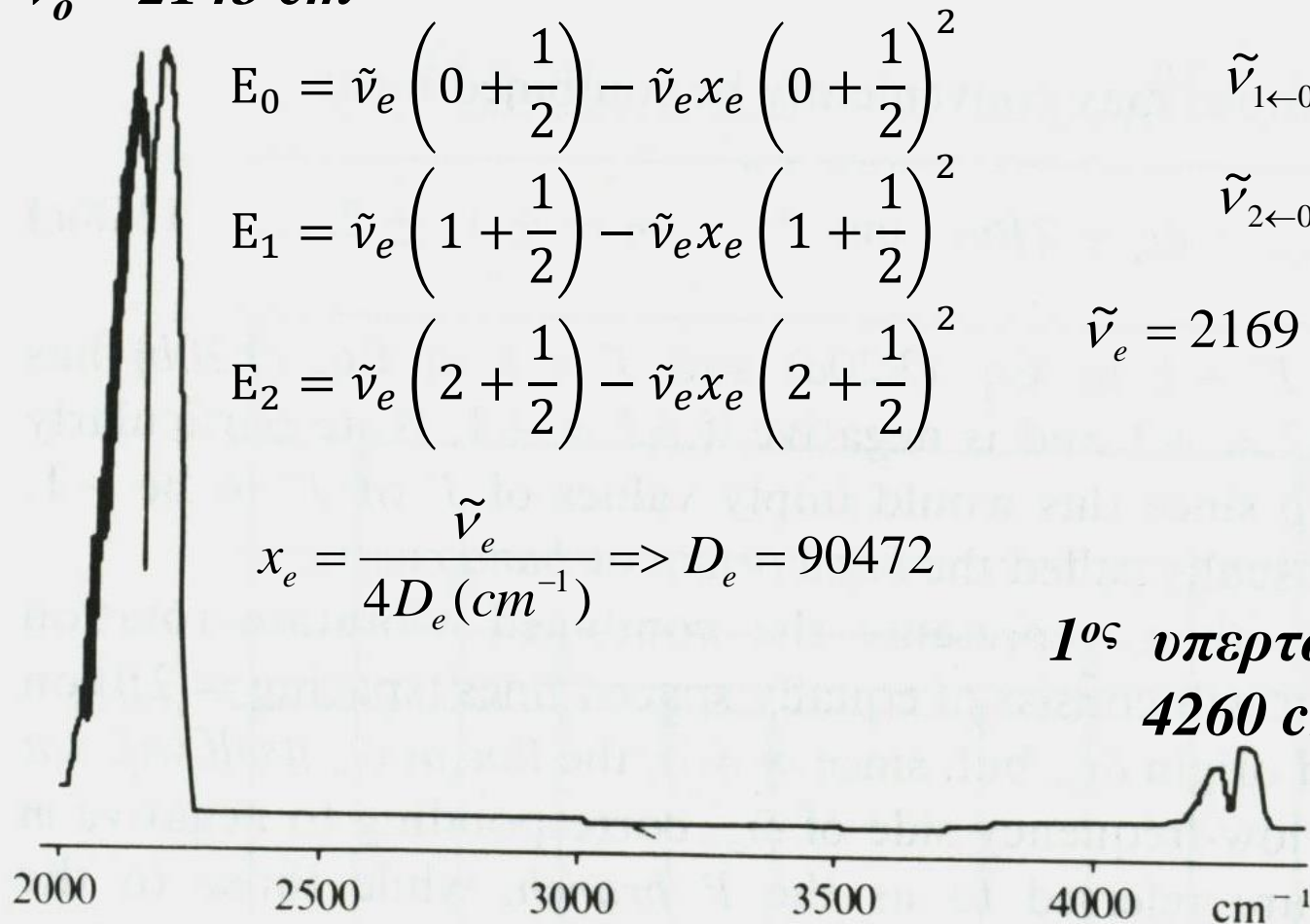
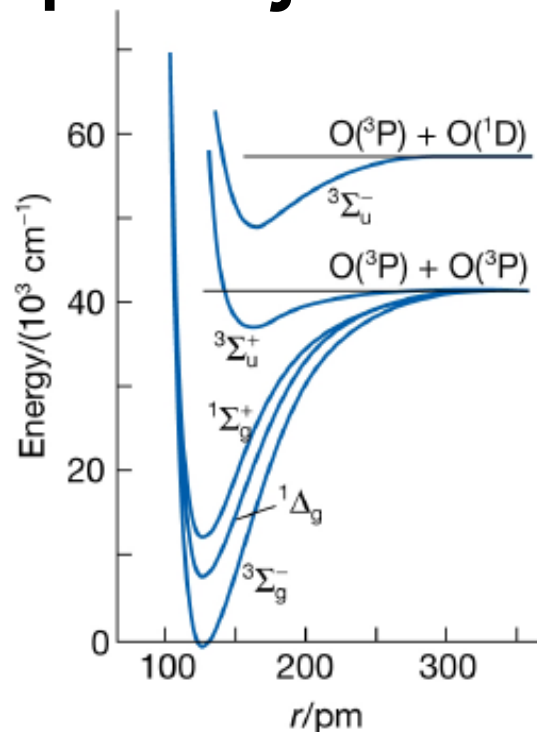
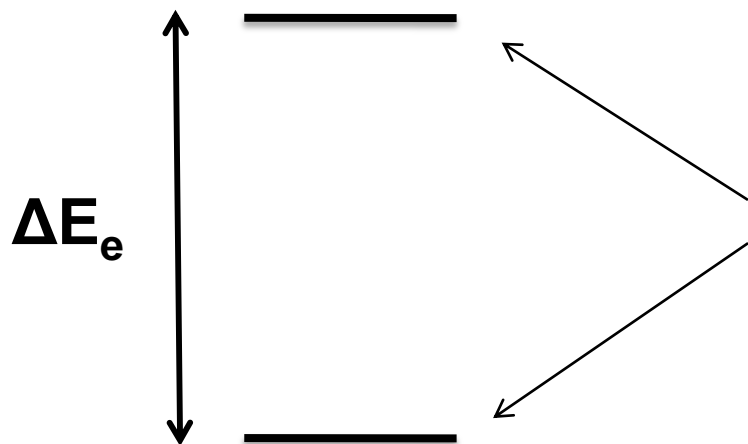


Figure 3.7(a) The fundamental absorption (centred at about 2143 cm^{-1}) and the first overtone (centred at about 4260 cm^{-1}) of carbon monoxide. The fine structure of the *P* branch in the fundamental is partially resolved. (Gas pressure 650 mmHg in a 10 cm cell.)

Μοριακή Φασματοσκοπία

Περιστροφικές, Δονητικές, Ηλεκτρονικές καταστάσεις

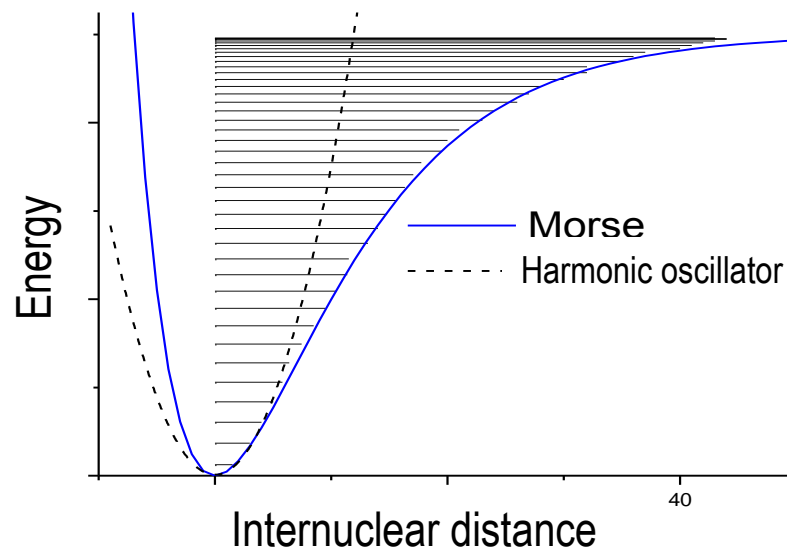
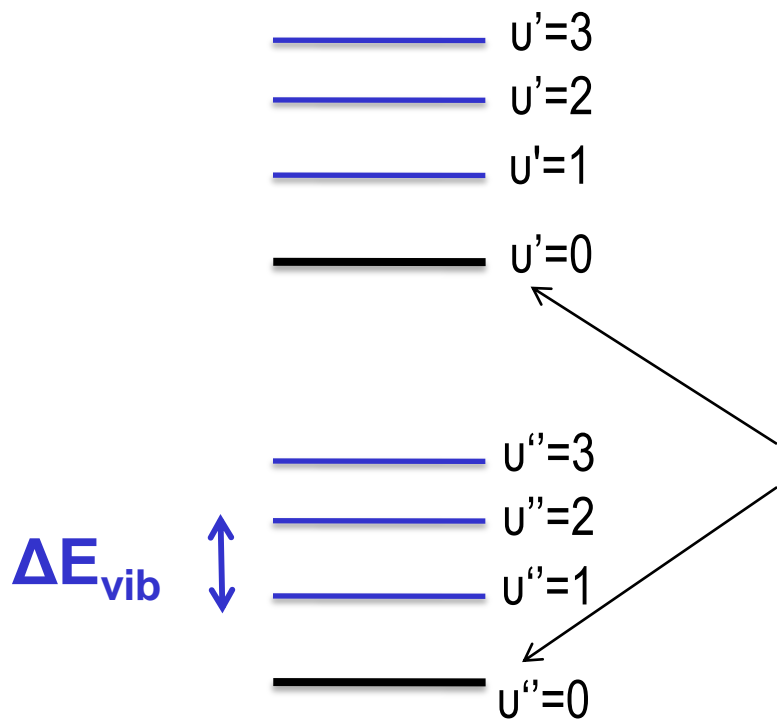


Ηλεκτρονικές στάθμες



Μοριακή Φασματοσκοπία

Περιστροφικές, Δονητικές, Ηλεκτρονικές καταστάσεις



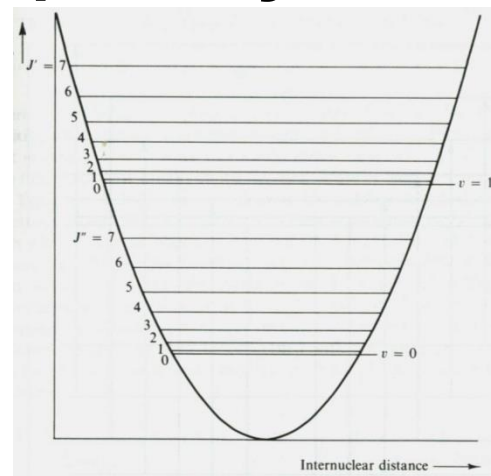
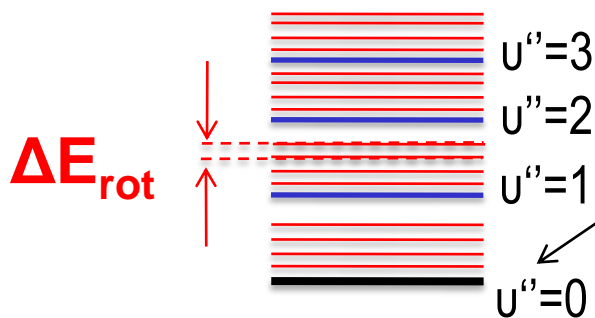
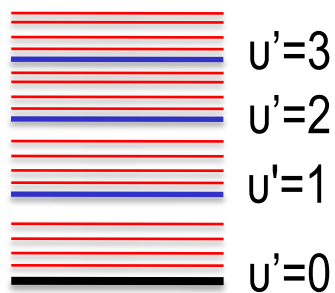
Δονητικές στάθμες
Ηλεκτρονικές στάθμες



Μοριακή Φασματοσκοπία

Περιστροφικές, Δονητικές, Ηλεκτρονικές καταστάσεις

$$\Delta E_e > \Delta E_{\text{vib}} > \Delta E_{\text{rot}}$$



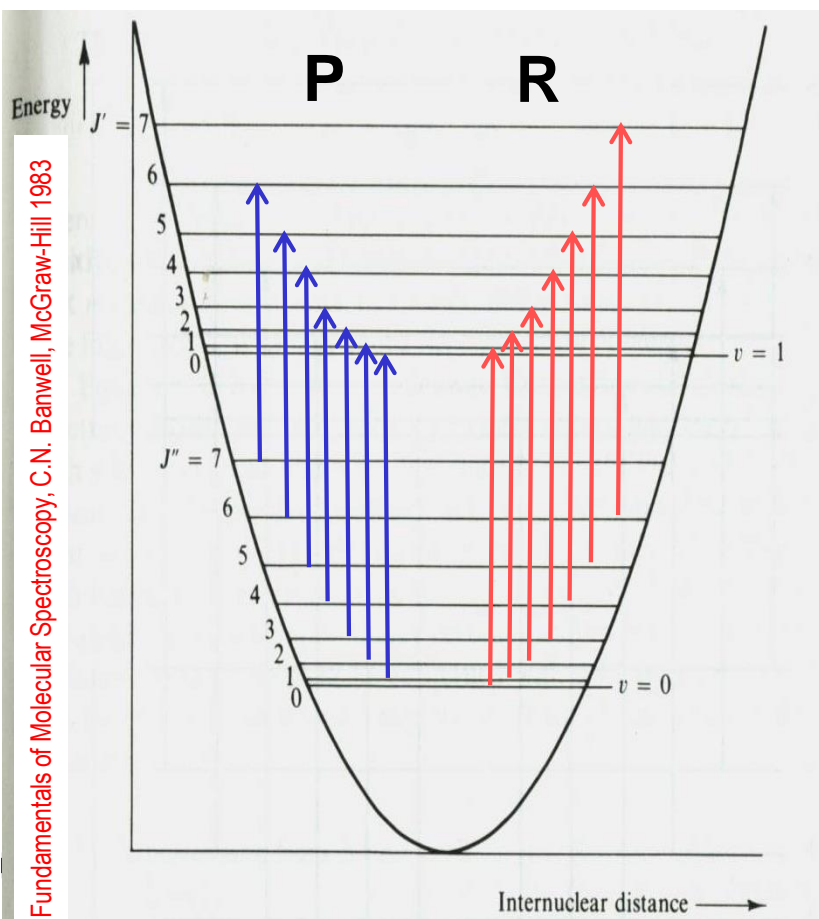
Περιστροφικές στάθμες
Δονητικές στάθμες
Ηλεκτρονικές στάθμες



Δονητική-Περιστροφική Φασματοσκοπία

Δονητική-Περιστροφική ενέργεια διατομικού μορίου

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \tilde{\nu}_e \left[v + \frac{1}{2} \right] - \tilde{\nu}_e x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 - \alpha_e \left[v + \frac{1}{2} \right] J(J+1)$$



Κανόνες Επιλογής

$$\Delta v = \pm 1, (\pm 2, ..)$$

$$\Delta J = +1$$

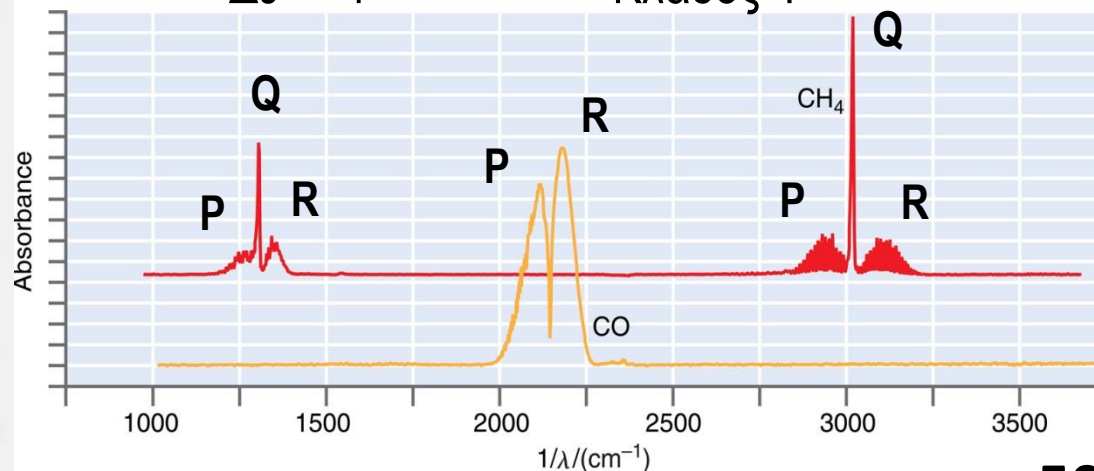
Κλάδος R

$$\Delta J = 0$$

Κλάδος Q

$$\Delta J = -1$$

Κλάδος P



Δονητική-Περιστροφική Φασματοσκοπία

Δονητικές-Περιστροφικές μεταβάσεις διατομικού μορίου

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \tilde{\nu}_e \left[v + \frac{1}{2} \right] - \tilde{\nu}_e x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 - \alpha_e \left[v + \frac{1}{2} \right] J(J+1)$$

$v = 0 \rightarrow v = 1$

$\Delta J = 0$ Κλάδος Q $\tilde{\nu}_Q[v:1 \leftarrow 0, J \leftarrow J] = \tilde{\nu}_o$ $\tilde{\nu}_o = \tilde{\nu}_e(1 - 2x_e)$

$\Delta J = +1$ Κλάδος R $\tilde{\nu}_R[v:1 \leftarrow 0, J' \leftarrow J] = \tilde{\nu}_o + 2B(J+1)$ $J: 0, 1, 2, \dots$

$\Delta J = -1$ Κλάδος P $\tilde{\nu}_P[v:1 \leftarrow 0, J' \leftarrow J] = \tilde{\nu}_o - 2BJ$ $J: 1, 2, 3, \dots$
 $$ $\phantom{\text{Κλάδος P}}$ $\phantom{\tilde{\nu}_P[v:1 \leftarrow 0, J' \leftarrow J]}$ $= \tilde{\nu}_o - 2B(J'+1)$ $J': 0, 1, 2, \dots$



Δονητική-Περιστροφική Φασματοσκοπία

Δονητικές-Περιστροφικές μεταβάσεις διατομικού μορίου

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \tilde{\nu}_e \left[v + \frac{1}{2} \right] - \tilde{\nu}_e x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 - \alpha_e \left[v + \frac{1}{2} \right] J(J+1)$$

$v = 0 \rightarrow v = 1, J \rightarrow J + 1 : \Delta J = +1$, Κλάδος R, $J = 0, 1, 2, \dots$

Παραδοχή: $B(v=0) = B(v=1)$

Αρχική κατάσταση (0, J) $E_{0,J} = \tilde{\nu}_e \left(0 + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(0 + \frac{1}{2} \right)^2 + BJ(J+1)$

Τελική κατάσταση (1, J+1) $E_{1,J+1} = \tilde{\nu}_e \left(1 + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(1 + \frac{1}{2} \right)^2 + B(J+1)(J+2)$

Διαφορά ενέργειας ή
κυματάριθος:

$$\Delta E_{1 \leftarrow 0, J} = \tilde{\nu}_R(1 \leftarrow 0, J) = \underbrace{\tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e + 2B(J+1)}_{\tilde{\nu}_o}$$



Δονητική-Περιστροφική Φασματοσκοπία

Δονητικές-Περιστροφικές μεταβάσεις διατομικού μορίου

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \tilde{\nu}_e \left[v + \frac{1}{2} \right] - \tilde{\nu}_e x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 - \alpha_e \left[v + \frac{1}{2} \right] J(J+1)$$

$u = 0 \rightarrow u = 1, J \rightarrow J - 1 : \Delta J = -1$, Κλάδος P, $J = 1, 2, \dots$

Παραδοχή: $B(u=0) = B(u=1)$

Αρχική κατάσταση (0, J) $E_{0,J} = \tilde{\nu}_e \left(0 + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(0 + \frac{1}{2} \right)^2 + BJ(J+1)$

Τελική κατάσταση (1, J-1) $E_{1,J-1} = \tilde{\nu}_e \left(1 + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(1 + \frac{1}{2} \right)^2 + B(J-1)J$

Διαφορά ενέργειας ή
κυματάριθμος:

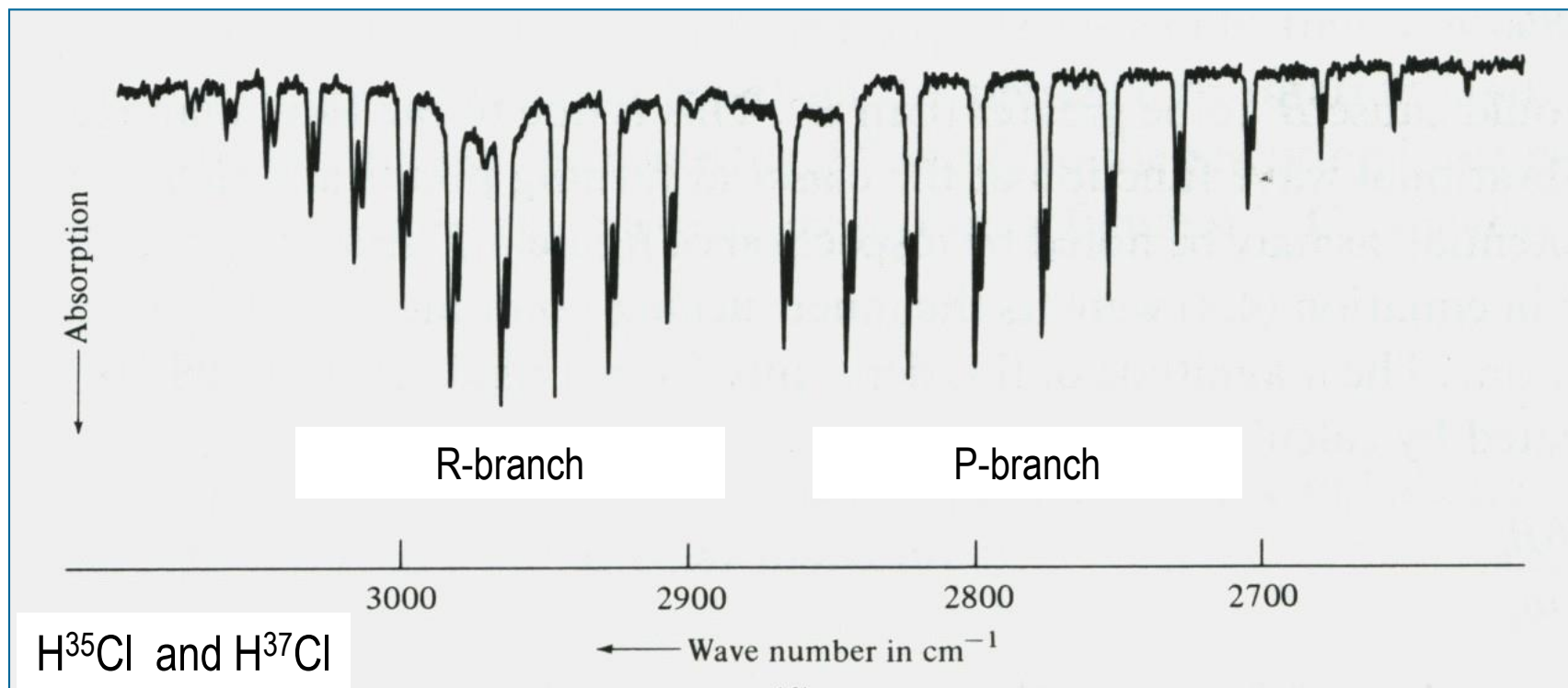
$$\Delta E_{1 \leftarrow 0, J} = \tilde{\nu}_P(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e - 2BJ$$

$\tilde{\nu}_o$



Δονητική-Περιστροφική Φασματοσκοπία

Δονητικές-Περιστροφικές μεταβάσεις διατομικού μορίου (HCl)



Γιατί η πυκνότητα των φασματικών γραμμών στον κλάδο R είναι υψηλότερη σε σχέση με τον κλάδο P ?



Δονητική-Περιστροφική Φασματοσκοπία

Ενέργεια περιστροφής αναρμονικού ταλαντωτή

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \tilde{\nu}_e \left[v + \frac{1}{2} \right] - \tilde{\nu}_e x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 - \alpha_e \left[v + \frac{1}{2} \right] J(J+1)$$

$$BJ(J+1) - \alpha_e \left[v + \frac{1}{2} \right] J(J+1) = \left[B - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] J(J+1) = B_v J(J+1)$$

Η περιστροφική σταθερά B μεταβάλλεται με τη δονητική διέγερση (v)

$v = 0 \rightarrow v = 1$

$\Delta J = 0$ Κλάδος Q $\tilde{\nu}_Q(J) = \tilde{\nu}_o + (B_1 - B_0)J(J+1)$

$\Delta J = +1$ Κλάδος R $\tilde{\nu}_R(J) = \tilde{\nu}_o + (B_1 + B_0)(J+1) + (B_1 - B_0)(J+1)^2$
 $J: 0, 1, 2, \dots$

$\Delta J = -1$ Κλάδος P $\tilde{\nu}_P(J) = \tilde{\nu}_o - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2$
 $J: 1, 2, 3, \dots$



Δονητική-Περιστροφική Φασματοσκοπία

Δονητικές-Περιστροφικές μεταβάσεις διατομικού μορίου

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \tilde{\nu}_e \left[v + \frac{1}{2} \right] - \tilde{\nu}_e x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 + B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 - \alpha_e \left[v + \frac{1}{2} \right] J(J+1)$$

$v = 0 \rightarrow v = 1, J \rightarrow J + 1 : \Delta J = +1$, Κλάδος R, $J = 0, 1, 2, \dots$

$$B(v=0) = B_0 = B_e - \alpha_e/2 \quad B(v=1) = B_1 = B_e - 3\alpha_e/2$$

Αρχική κατάσταση (0, J) $E_{0,J} = \tilde{\nu}_e \left(0 + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(0 + \frac{1}{2} \right)^2 + B_0 J(J+1)$

Τελική κατάσταση (1, J+1) $E_{1,J+1} = \tilde{\nu}_e \left(1 + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(1 + \frac{1}{2} \right)^2 + B_1 (J+1)(J+2)$

Διαφορά ενέργειας ή
κυματάριθος:

$$\Delta E_{1 \leftarrow 0, J} = \tilde{\nu}_R(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e + (B_1 + B_0)(J+1) + (B_1 - B_0)(J+1)^2$$



Δονητική-Περιστροφική Φασματοσκοπία

Δονητικές-Περιστροφικές μεταβάσεις διατομικού μορίου

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \tilde{\nu}_e \left[v + \frac{1}{2} \right] - \tilde{\nu}_e x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 + B_e J(J+1) - D_e J^2 (J+1)^2 - \alpha_e \left[v + \frac{1}{2} \right] J(J+1)$$

$v = 0 \rightarrow v = 1, J \rightarrow J - 1 : \Delta J = -1$, Κλάδος P, $J = 1, 2, \dots$

$$B(v=0) = B_0 = B_e - \alpha_e/2 \quad B(v=1) = B_1 = B_e - 3\alpha_e/2$$

Αρχική κατάσταση (0, J) $E_{0,J} = \tilde{\nu}_e \left(0 + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(0 + \frac{1}{2} \right)^2 + B_0 J(J+1)$

Τελική κατάσταση (1, J-1) $E_{1,J-1} = \tilde{\nu}_e \left(1 + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(1 + \frac{1}{2} \right)^2 + B_1 (J-1)J$

Διαφορά ενέργειας ή
κυματάριθος:

$$\Delta E_{1 \leftarrow 0, J} = \tilde{\nu}_P(1 \leftarrow 0, J) = \underbrace{\tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e}_{\tilde{\nu}_0} - (B_0 + B_1)J + (B_1 - B_0)J^2$$



Δονητική-Περιστροφική Φασματοσκοπία

Προσδιορισμός Σταθερών Περιστροφής $B_0(u = 0)$ και $B_1(u = 1)^*$

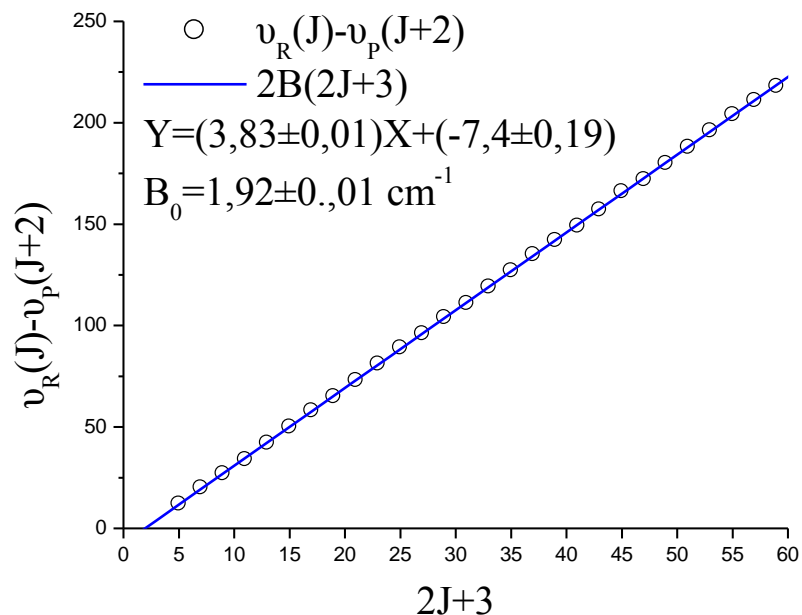
1. Προσδιορισμός Σταθεράς Περιστροφής $B_0(u = 0)$ (CO)

$$P_{J+2} = E_1(J+1) - E_0(J+2) = \tilde{\nu}_o + B_1(J+1)(J+2) - B_0(J+2)(J+3)$$

$$R_J = E_1(J+1) - E_0(J) = \tilde{\nu}_o + B_1(J+1)(J+2) - B_0J(J+1)$$

$$R_J - P_{J+2} = 2B_0(2J+3)$$

	R(J)	P(J)	$\nu_R(J) - \nu_P(J+2)$	$\nu_R(J) - \nu_P(J)$
0	2147			
1	2151	2139	12	12
2	2154	2135	20	19
3	2158	2131	27	27
4	2162	2127	34	35
5	2165	2124	42	41
6	2169	2120	50	49



* Μέθοδος των συνδυασμένων διαφορών



Δονητική-Περιστροφική Φασματοσκοπία

Προσδιορισμός Σταθερών Περιστροφής $B_0(u = 0)$ και $B_1(u = 1)^*$

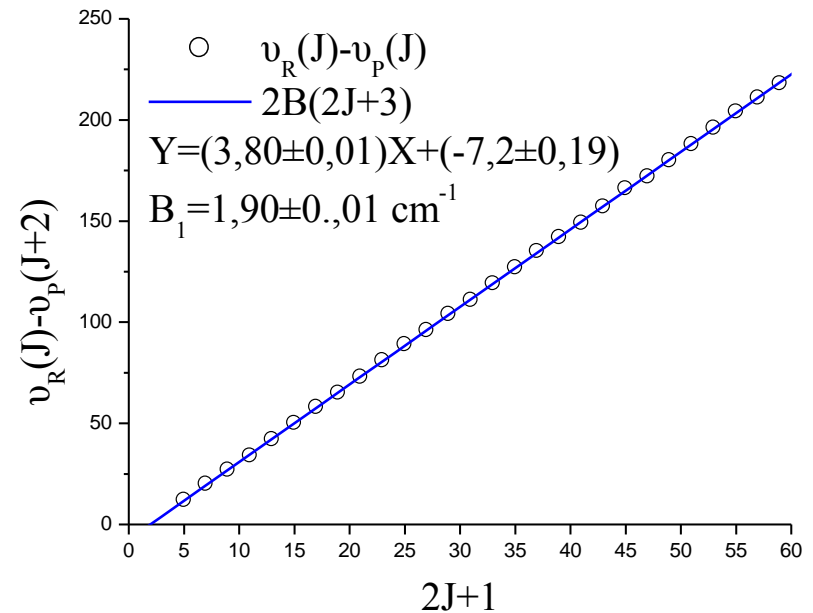
2. Προσδιορισμός Σταθεράς Περιστροφής $B_1(u = 1)$ (CO)

$$\begin{aligned}P_J &= E_1(J+1) - E_0(J) \\ &= \tilde{\nu}_o + B_1(J+1)(J+2) - B_0J(J+1)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}R_J &= E_1(J-1) - E_0(J) \\ &= \tilde{\nu}_o + B_1(J-1)J - B_0J(J+1)\end{aligned}$$

$$R_J - P_J = 2B_1(2J+1)$$

Παρατηρούμε ότι $B_1 < B_0$. Γιατί?

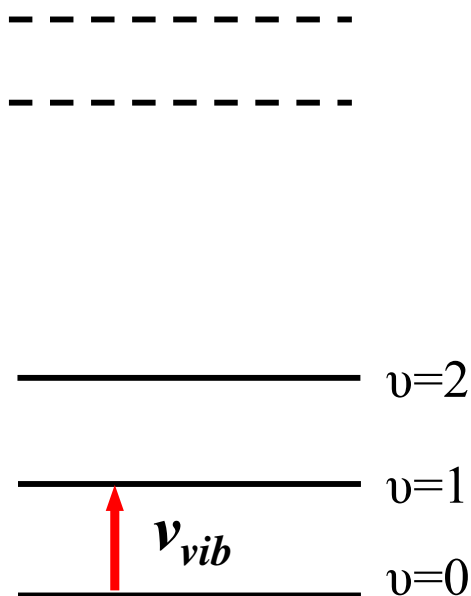


* Μέθοδος των συνδυασμένων διαφορών



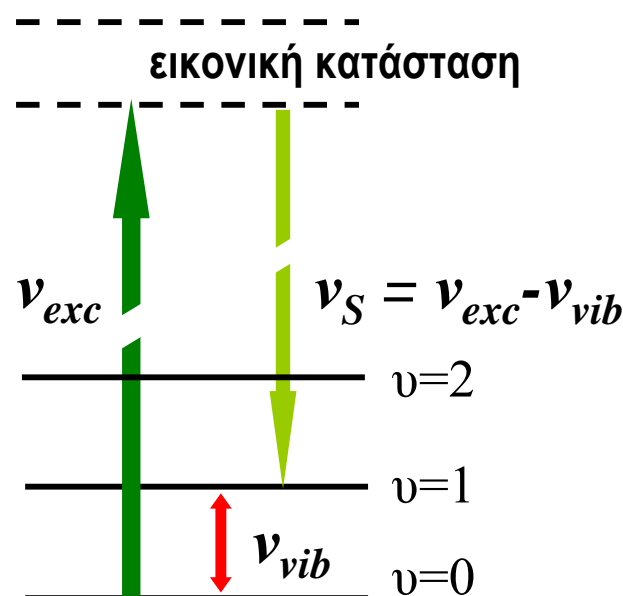
Δονητική Φασματοσκοπία, IR και Raman

Φασματοσκοπία IR

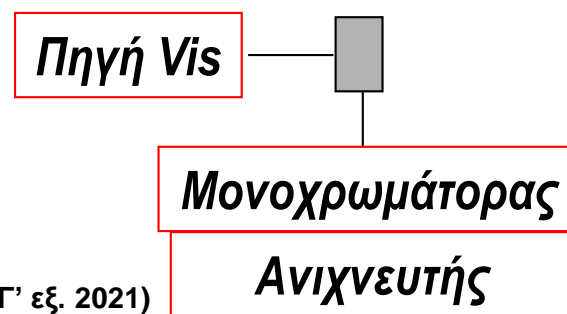
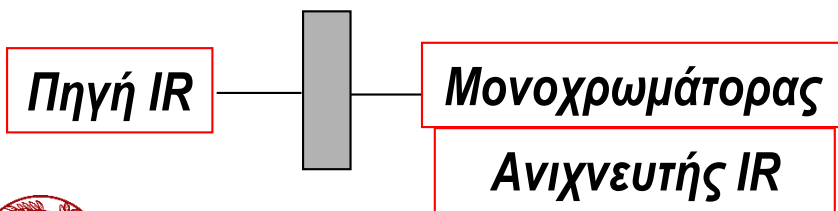


Απορρόφηση φωτονίου IR
Διέγερση δονητικής μετάπτωσης

Φασματοσκοπία Raman

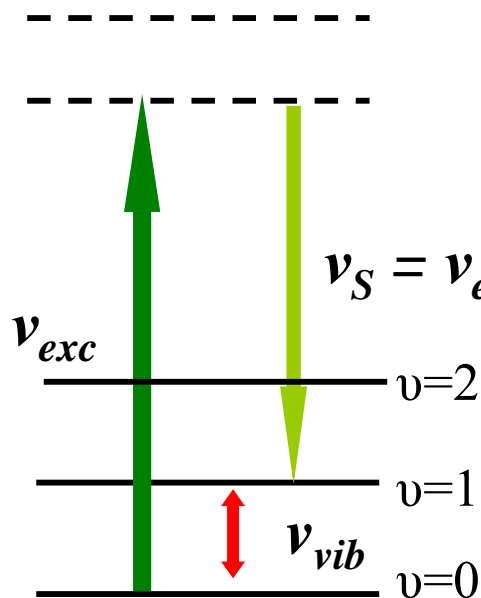


Σκέδαση φωτονίου στο ορατό
Διέγερση δονητικής μετάπτωσης

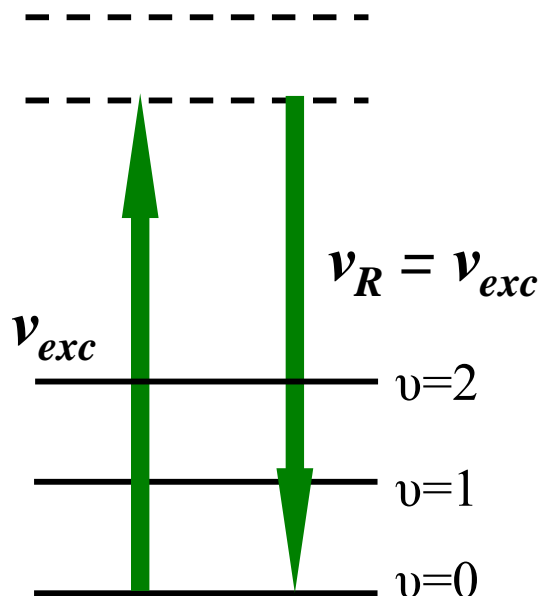


Δονητική Φασματοσκοπία Raman

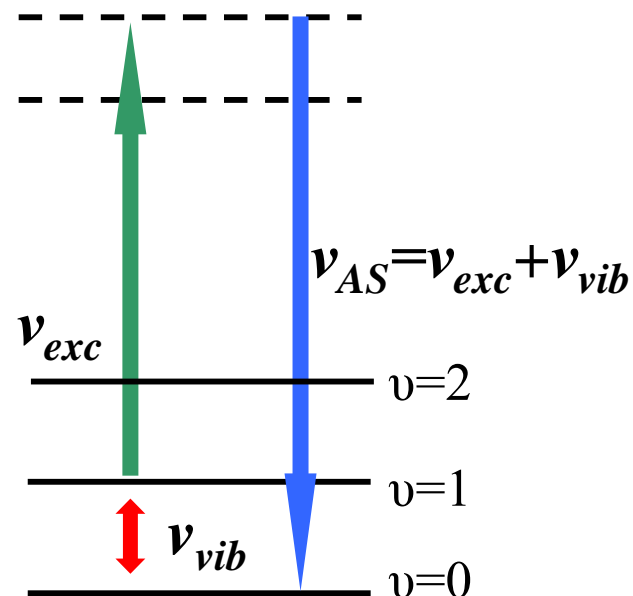
Το φαινόμενο Raman



Stokes



Rayleigh



Anti-Stokes

$$\frac{1}{2} \Delta\alpha E_o \cos 2\pi(\nu - \nu_{vib})t + \alpha_{eq} E_o \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \Delta\alpha E_o \cos 2\pi(\nu + \nu_{vib})t$$

$$\nu = \nu_{exc}$$

$$I_{ij} = \int \Psi_j^* \vec{\mu} \cdot \vec{E} \Psi_i d\tau \cong |\vec{E}|^2 \int \Psi(J'') \alpha \Psi(J') d\tau$$

$$I_{ij} = K \omega_s^4 p_{ij}^2 N_i I_o$$

Rayleigh : Raman $\sim 10^{10}:1$

Δονητική Φασματοσκοπία, IR και Raman

Κλασσική ερμηνεία φασματοσκοπίας IR και Raman

Θεωρούμε ένα μοριακό δεσμό A-B ως ηλεκτρικό δίπολο

Ηλεκτρικό δίπολο σε ταλάντωση εκπέμπει/απορροφά Η/Μ ακτινοβολία

μ : Διπολική ροπή $(1e \times 1\text{\AA} = 1.602 \times 10^{-29} \text{Cb}\cdot\text{m} = 4.803 \times 10^{-18} \text{esu}\cdot\text{cm} = 4.803 \text{ Debye})$

ν_{vib} : Ιδιοσυχνότητα διπόλου

Επίδραση ηλεκτρικού πεδίου επάγει πρόσθετη διπολική ροπή

$E = E_0 \cos(\omega t)$: Ηλεκτρικό πεδίο φωτός συχνότητας $\nu_{\text{exc}} = \nu = c/\lambda$

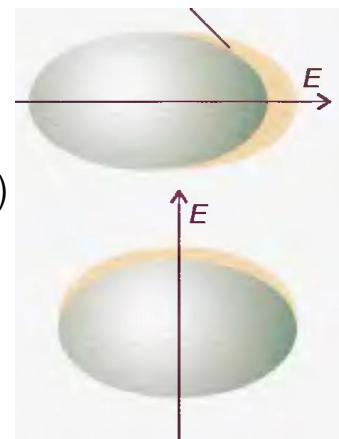
μ_{ind} : Επαγόμενη διπολική ροπή $\vec{\mu}_{\text{ind}} = \alpha \cdot \vec{E}$

α : Πολωσιμότητα

p : Πόλωση διπόλου

$$\vec{p} = \vec{\mu} + \alpha \cdot \vec{E}$$

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



Ταλάντωση (δόνηση) χημικού δεσμού/μορίου με ιδιοσυχνότητα ν_0

$$r = r_{eq} + (\Delta r) \cos(2\pi\nu_{\text{vib}}t)$$

$$\mu = \mu_{eq} + (\Delta\mu) \cos(2\pi\nu_{\text{vib}}t) \quad \alpha = \alpha_{eq} + (\Delta\alpha) \cos(2\pi\nu_{\text{vib}}t)$$

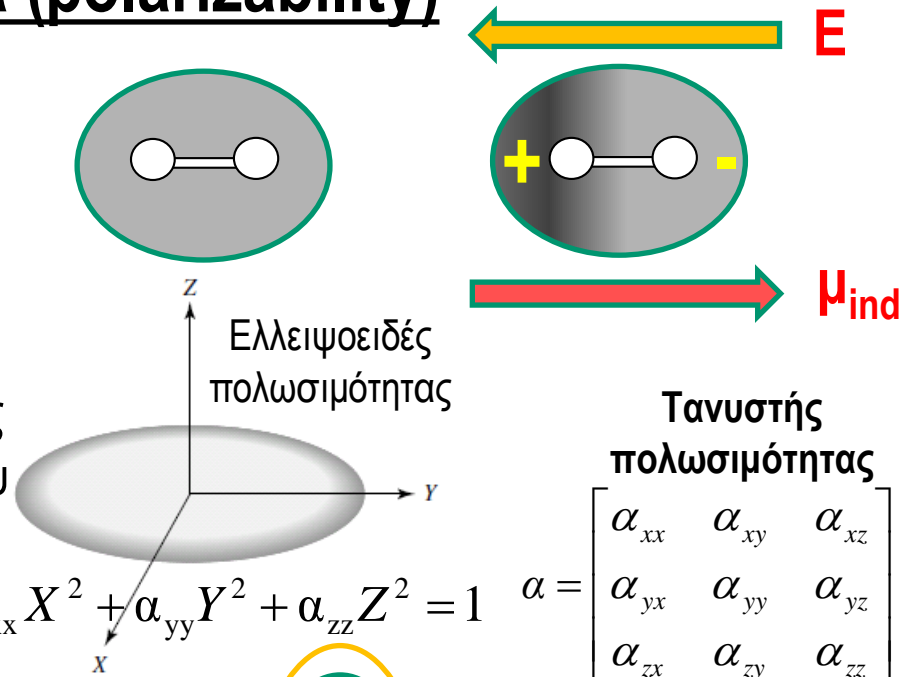


Πολωσιμότητα

Ατομική, μοριακή πολωσιμότητα (polarizability)

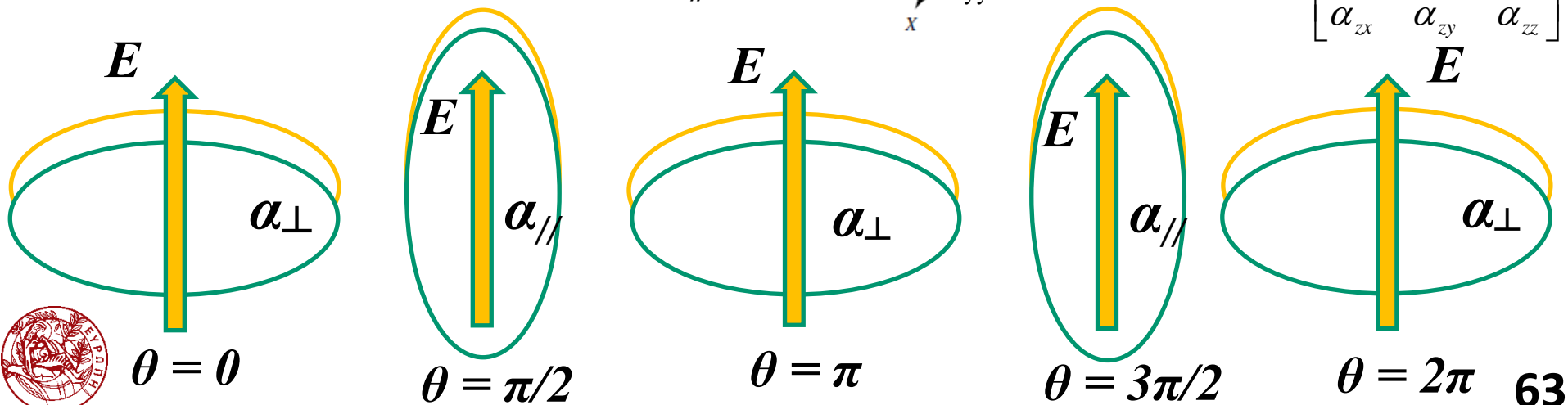
Η δυνατότητα παραμόρφωσης της ηλεκτρονιακής κατανομής, δηλ. πόλωσης, που εμφανίζει άτομο ή μόριο υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου E , ονομάζεται **πολωσιμότητα**.

Η διαφορετική παραμόρφωση της ηλεκτρονιακής κατανομής σε σχέση με τον προσανατολισμό του μορίου ως προς το E υποδηλώνει την ύπαρξη **ανισότροπης πολωσιμότητας** ($\alpha_{\perp} \neq \alpha_{\parallel}$)

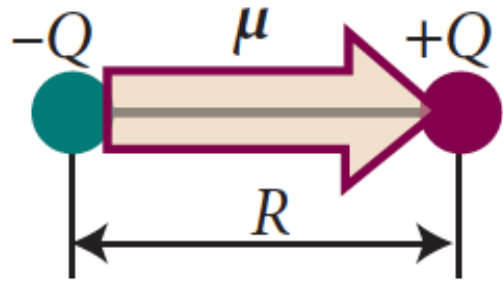


Τανυστής πολωσιμότητας

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



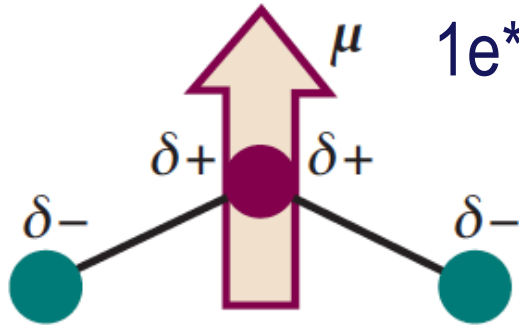
Μοριακά δίπολα



Διπολική
ροπή
 $\mu = QR$

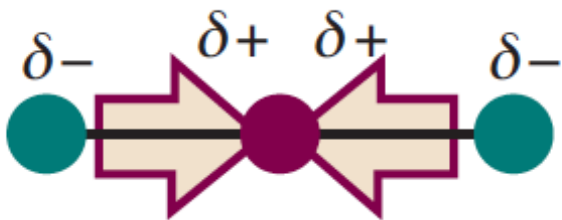
Εικ. 1 Ηλεκτρικό δίπολο

1 Debye = $3.336 \cdot 10^{-34} \text{Cm}$
 $1e \cdot 1\text{\AA} = 4.8 \text{ Debye}$



$\mu \neq 0$

Εικ. 2 Όζον, O_3



$\mu = 0$

Εικ. 3 Διοξείδιο του άνθρακα, CO_2 ΦΑΣΜΑ

Table 11.3 Dipole moments and mean polarizability volumes

	μ/D	$\alpha'/(10^{-30} \text{m}^3)$
Ar	0	1.66
CCl_4	0	10.3
C_6H_6	0	10.4
H_2	0	0.819
H_2O	1.85	1.48
NH_3	1.47	2.22
HCl	1.08	2.63
HBr	0.80	3.61
HI	0.42	5.45

Δονητική Φασματοσκοπία, IR και Raman

Κλασσική ερμηνεία φασματοσκοπίας IR και Raman

Αλληλεπίδραση φωτός (H/M ακτινοβολίας) με ηλεκτρικό δίπολο

Πόλωση διπόλου (ολική διπολική ροπή) :

$$p = \mu + \alpha \cdot E = \mu_{eq} + (\Delta\mu)\cos(2\pi\nu_{vib}t) + (\alpha_{eq} + (\Delta\alpha)\cos(2\pi\nu_{vib}t)) (E_o \cos(2\pi\nu t))$$

$$p = \mu_{eq} \cos(2\pi\nu_{rot}t)$$

← Περιτροφική φασματοσκοπία

$$+ (\Delta\mu)\cos(2\pi\nu_{vib}t)$$

← Δονητική φασματοσκοπία

$$+ \alpha_{eq} E_o \cos(2\pi\nu t)$$

← Ελαστική σκέδαση Rayleigh

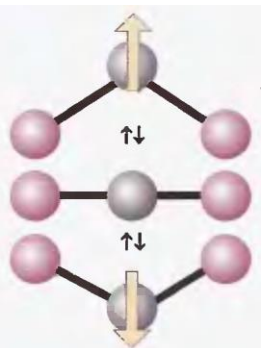
$$+ \frac{1}{2} \Delta\alpha E_o (\cos 2\pi(\nu + \nu_{vib})t + \cos 2\pi(\nu - \nu_{vib})t)$$

← Ανελαστική σκέδαση Raman

↑
Anti-Stokes

↑
Stokes

$$\nu = \nu_{exc}$$



$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_{eq} \neq 0$$

≠ 0

Μοριακή ταλάντωση μπορεί να οδηγήσει σε **απορρόφηση IR**

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{eq} \neq 0$$

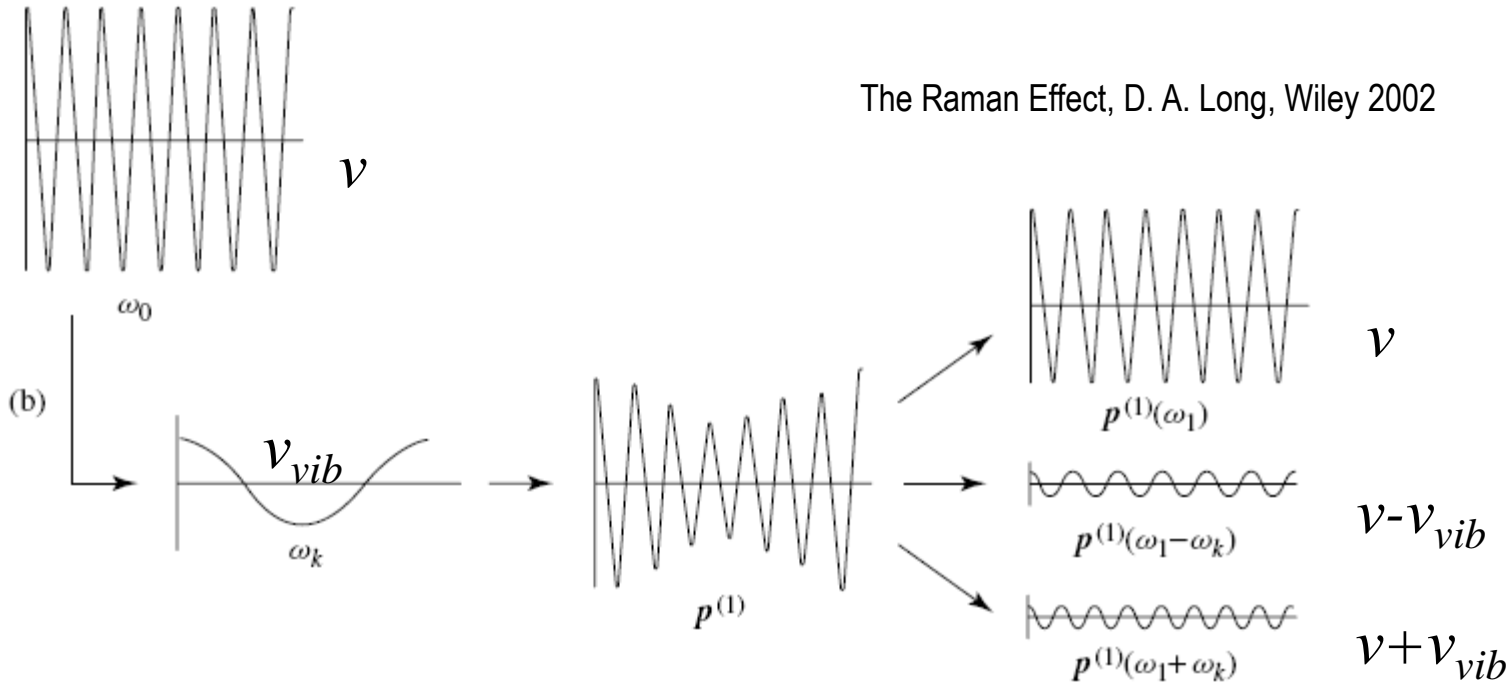
≠ 0

Μοριακή ταλάντωση μπορεί να οδηγήσει σε **σκέδαση Raman**

Σκέδαση Rayleigh, Raman

Κυματική εικόνα σκέδασης Rayleigh και Raman

The Raman Effect, D. A. Long, Wiley 2002



Άσκηση 13, Ομάδα ασκήσεων 5

Έστω $\nu = 6 \times 10^{14} \text{ Hz}$ η συχνότητα της διεγείρουσας σε πείραμα Raman και $\nu_{vib} = AM(\text{cm}^{-1})$ η θεμελιώδης συχνότητα ταλάντωσης διατομικού (όπου AM , ο αριθμός μητρώου σας). Να δείξετε διαγραμματικά (origin) το συνολικό όρο της πόλωσης, p , που προκύπτει από την αλληλεπίδραση του ΗΠ του φωτός με την πολωσιμότητα ($\alpha \cdot E$) και να αποδείξετε ότι εμπεριέχει συνεισφορά από όρους που αντιστοιχούν στη σκέδαση Rayleigh και τη σκέδαση Raman (Stokes, Anti-Stokes).

(Μία προσέγγιση είναι να αναλύσετε τη συνολική πόλωση κατά Fourier – υπάρχει τέτοια ρουτίνα στο origin).

Δονητική Φασματοσκοπία IR - Raman

Διπολική ροπή μετάβασης για μοριακή δόνηση

Μεταβολή της διπολικής ροπής και της πολωσιμότητας (στην περιοχή της θέσης ισορροπίας) κατά τη μοριακή δόνηση.

Ομο- και ετερο-πυρηνικό διατομικό

Molecule		
Mode of vibration		
Variation of polarizability with normal coordinate (schematic)		
Polarizability derivative at equilibrium position	$\neq 0$	$\neq 0$
Raman activity	Yes	Yes
Variation of dipole moment with normal coordinate (schematic)		
Dipole moment derivative at equilibrium position	$= 0$	$\neq 0$
Infrared activity	No	Yes

Κεντροσυμμετρικό γραμμικό τριατομικό

Molecule			
Mode of vibration			
Variation of polarizability with normal coordinate (schematic)			
Polarizability derivative at equilibrium position	$\neq 0$	$= 0$	$= 0$
Raman activity	Yes	No	No
Variation of dipole moment with normal coordinate (schematic)			
Dipole moment derivative at equilibrium position	$= 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
Infrared activity	No	Yes	Yes

Μη γραμμικό τριατομικό

Molecule			
Mode of vibration			
Variation of polarizability with normal coordinate (schematic)			
Polarizability derivative at equilibrium position	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
Raman activity	Yes	Yes	Yes
Variation of dipole moment with normal coordinate (schematic)			
Dipole moment derivative at equilibrium position	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
Infrared activity	Yes	Yes	Yes

Δονητική Φασματοσκοπία, IR και Raman

Διπολική ροπή μετάβασης για μοριακή δόνηση

**Κανόνες
επιλογής**

$$\vec{\mu}_{vib} = \vec{\mu}_{v'v''} = \int \psi_{v'} (\hat{\mu} + \hat{\mu}_{ind}) \psi_{v''} d\tau = \int \psi_{v'} (\hat{\mu} + \hat{\alpha}E) \psi_{v''} d\tau$$

Διεργασία απορρόφησης IR

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{eq} + \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q}\right)_{eq} q + \dots \quad I_{v'v''}^{IR} \propto \int \psi_{v'} \hat{\mu} \psi_{v''} d\tau = \int \psi_{v'} (\vec{\mu}_{eq} + \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q}\right)_{eq} q) \psi_{v''} d\tau$$

$$= \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q}\right)_{eq} \int \psi_{v'} q \psi_{v''} d\tau$$

$\neq 0$ $\Delta u = \pm 1$

Διεργασία σκέδασης Raman

$$\alpha = \alpha_{eq} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_{eq} q + \dots \quad I_{v'v''}^{Raman} \propto \int \psi_{v'} \hat{\mu}_{ind} \psi_{v''} d\tau = \int \psi_{v'} \hat{\alpha} E \psi_{v''} d\tau$$

$$= \int \psi_{v'} \left(\left(\alpha_{eq} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_{eq} q\right) E \right) \psi_{v''} d\tau$$

$$= E \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_{eq} \int \psi_{v'} q \psi_{v''} d\tau$$

$\neq 0$ $\Delta u = \pm 1$

Για τον αρμονικό ταλαντωτή

$$\int \psi_{v'} q \psi_{v''} d\tau = \sqrt{\frac{\hbar(v''+1)}{4\pi\mu\nu}}$$

μ : ανηγμένη μάζα, ν : συχνότητα



Δονητική Φασματοσκοπία Raman

Φασματοσκοπία Raman (το φάσμα του CCl_4)

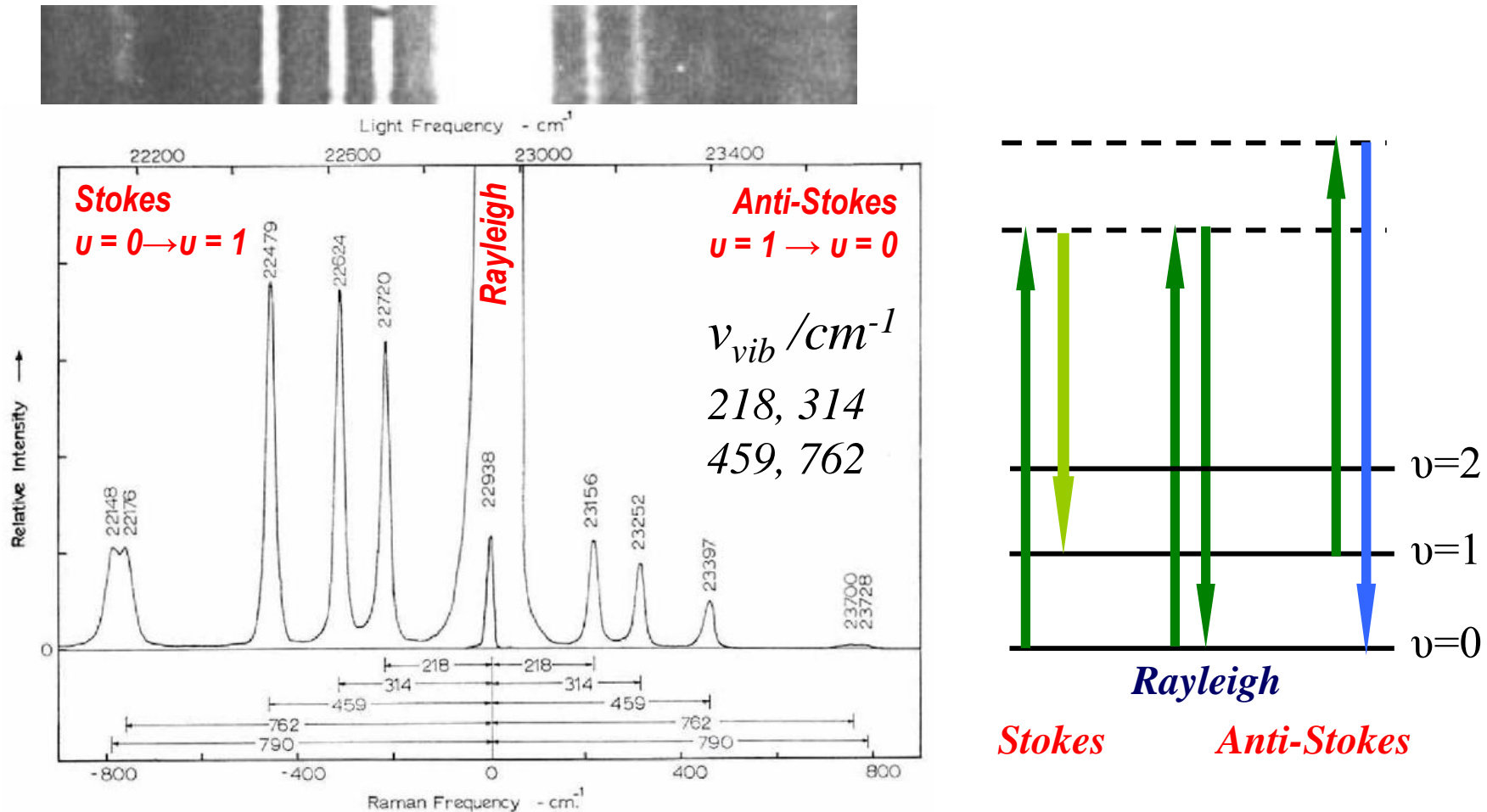


Figure 3. Raman spectrum of the tetrahedral molecule CCl_4 excited with the blue line of the mercury arc, 4358 Å (22938 cm^{-1}).

Δονητική Φασματοσκοπία Raman

Φασματοσκοπία Raman (το φάσμα του CCl_4)

Άσκηση 14, Ομάδα Ασκήσεων 5
Με βάση τις σχετικές εντάσεις των ταινιών Stokes και Anti-Stokes να προσδιορίσετε τη θερμοκρασία του CCl_4 .

*Κατανομή Maxwell-Boltzmann
Πληθυσμοί ενεργειακών επιπέδων*

$$\frac{N_\nu}{N} = \frac{\exp(-E_\nu / kT)}{\sum_\nu \exp(-E_\nu / kT)}$$

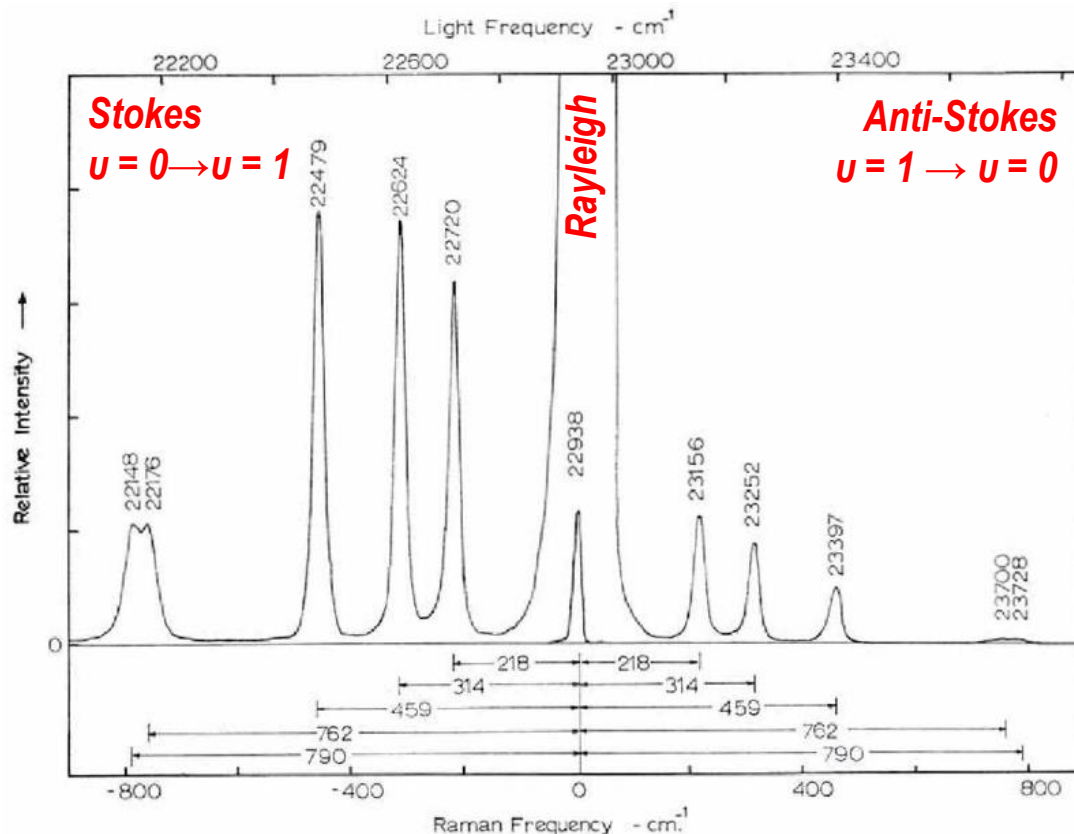
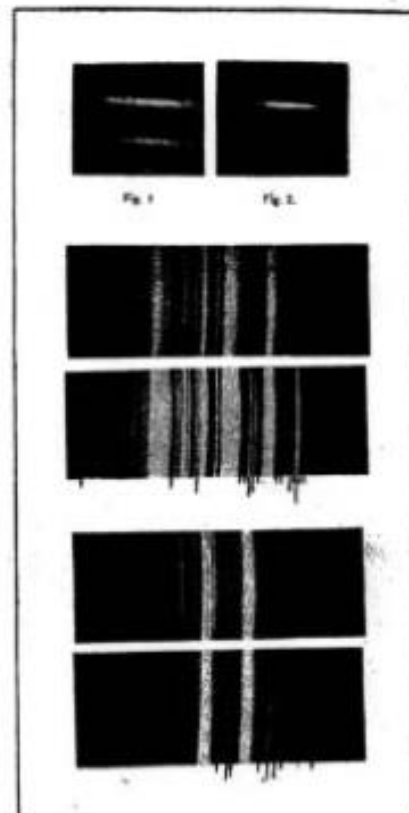


Figure 3. Raman spectrum of the tetrahedral molecule CCl_4 excited with the blue line of the mercury arc, 4358 Å (22938 cm^{-1}).

Δονητική Φασματοσκοπία Raman

Raman's Spectrograph with Photographic Plate and 1st Spectra Published in Indian Journal of Physics



Chandrashekar Venkata Raman

Nobel Φυσικής
1930

From C&E News, p. 103,
January 18, 1999



Δονητική Φασματοσκοπία Raman

Σύντομη ιστορική ανασκόπηση

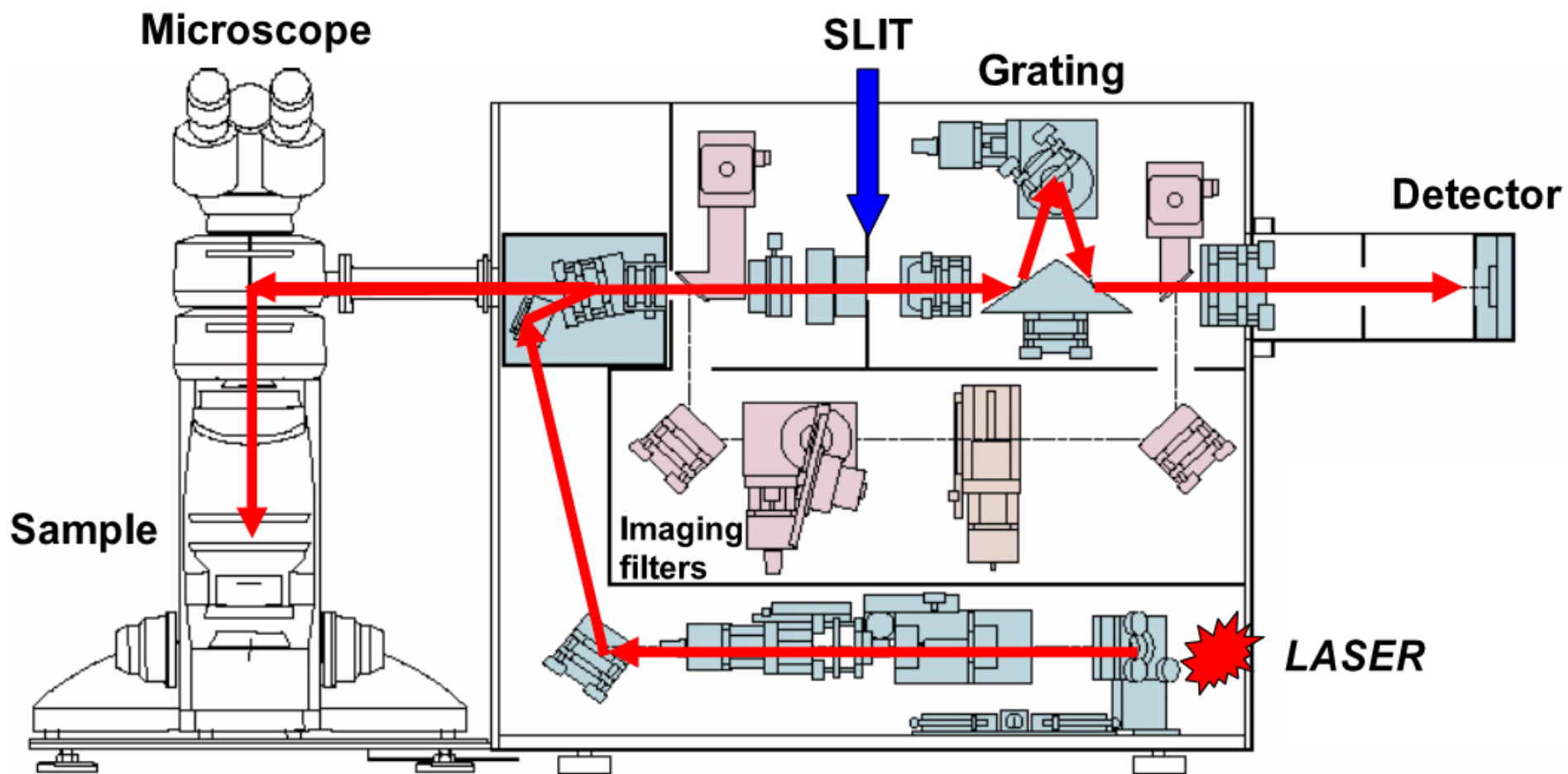
- 1922-27 : Προβλέψεις για μοριακή σκέδαση από Raman, Smekal, Kramers & Heisenberg, Cabannes & Daure, Schrödinger & Dirac
- 1928 : 1^η πειραματική αναφορά από Raman* και λίγο αργότερα από ερευνητικές ομάδες σε Γαλλία και Ρωσία
* πηγή διέγερσης : ήλιος, λυχνία Hg
- 1930 : Nobel Φυσικής στον CV Raman
- Δεκαετία 1930 : Μελέτες οργανικών υγρών και αερίων μονοχρωμάτορες πρίσματος, ανιχνευτές : φωτογραφική πλάκα
- 1939 : Φωτοπολλαπλασιαστής
- 1952 : Φασματόμετρο Raman Cary 81 (διπλός μονοχρωμ.)
- 1964 : Φάσμα Raman με διέγερση από λέιζερ (Weber, Porto)



Μικροσκοπία Raman

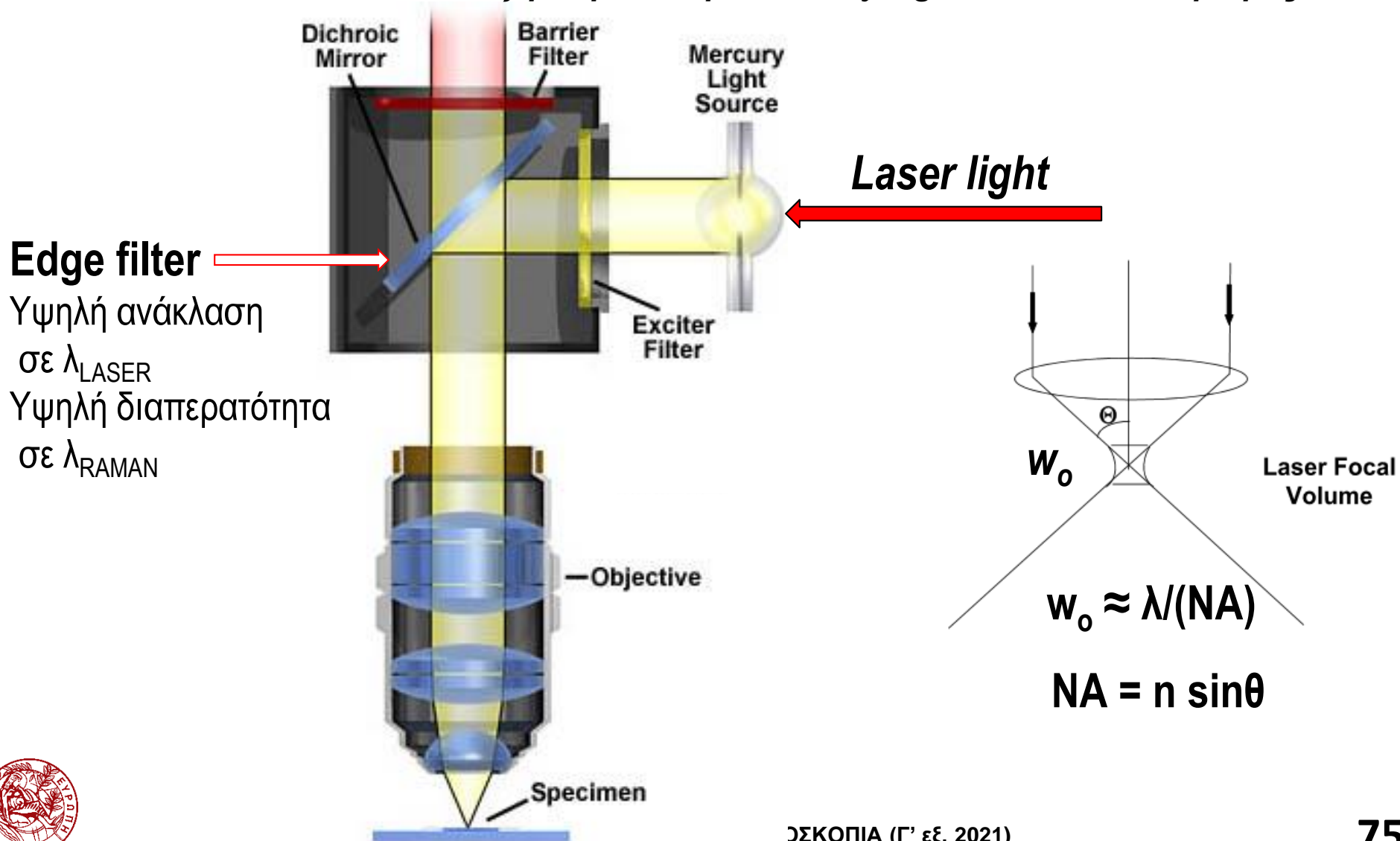


Σχηματικό διάγραμμα μικροσκοπίου Raman



Σχηματικό διάγραμμα μικροσκοπίου Raman

Σκεδαζόμενη ακτινοβολία : Rayleigh + Raman + Φθορισμός

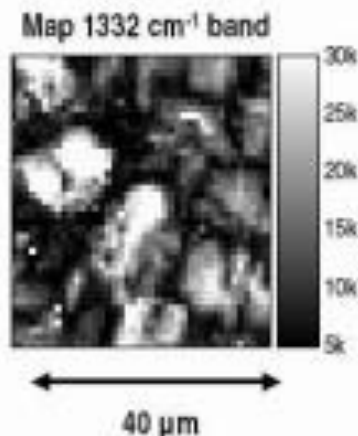
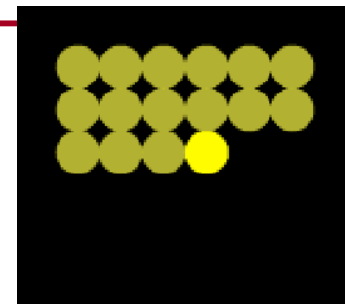


Χημική απεικόνιση με μικροσκοπία Raman

Χαρτογράφηση δειγμάτων (mapping)

Καταγραφή φασμάτων Raman για κάθε σημείο (raster scan) και δημιουργία εικόνας για κάθε συχνότητα.

Σάρωση δείγματος



Απεικόνιση δειγμάτων (imaging)

Καταγραφή εικόνας από σκέδαση Raman σε περιορισμένη φασματική περιοχή, που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη δονητική συχνότητα παρέχει άμεση εικόνα χημικής απεικόνισης.

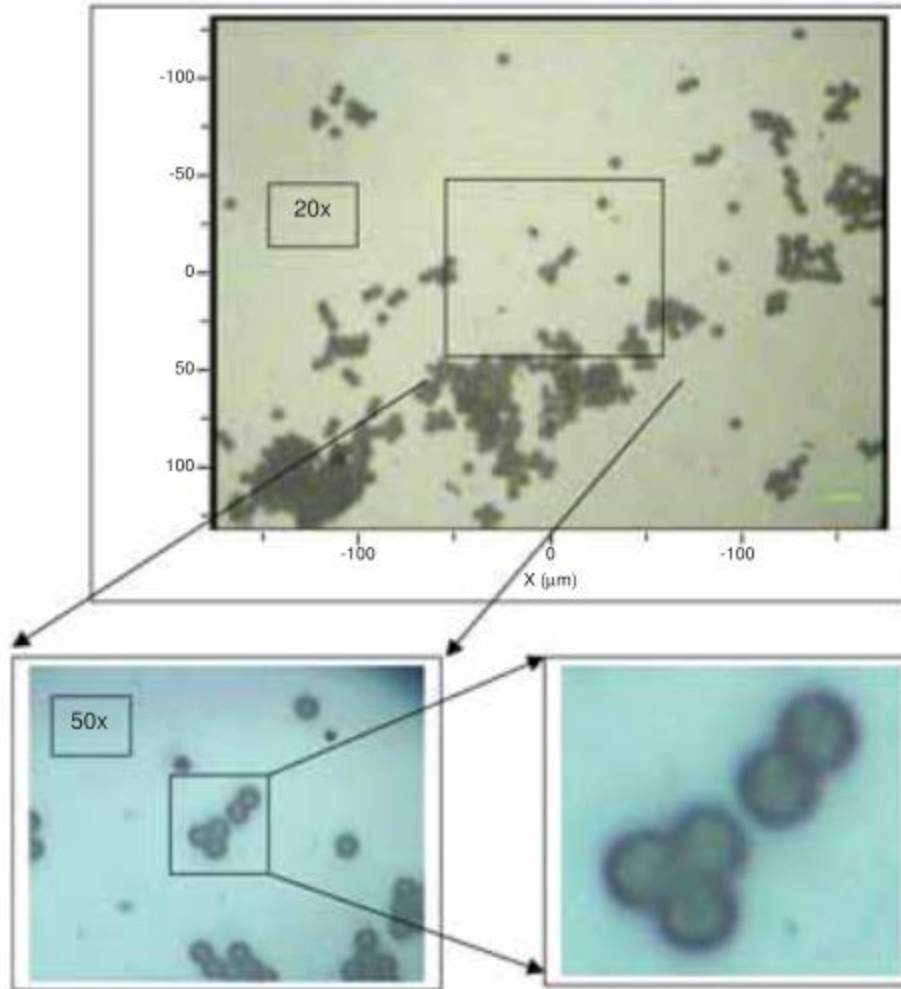
Δείγμα ακίνητο



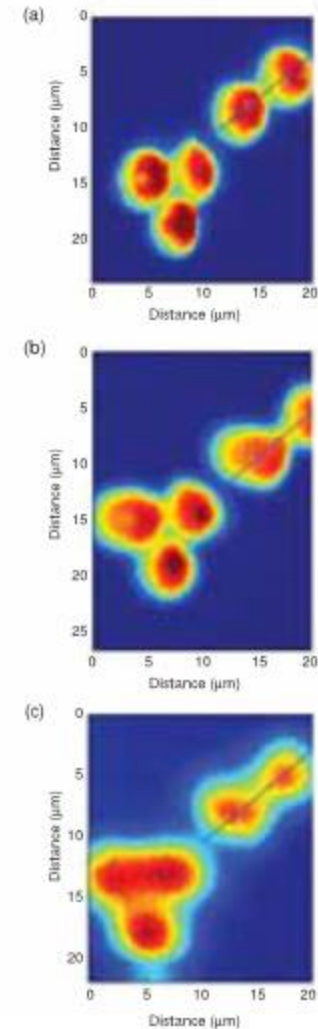
Εφαρμογές μικροσκοπίας Raman

Χαρτογράφηση σφαιριδίων πολύ-στυρενίου (5.2 μm)

Εικόνα από οπτικό μικροσκόπιο

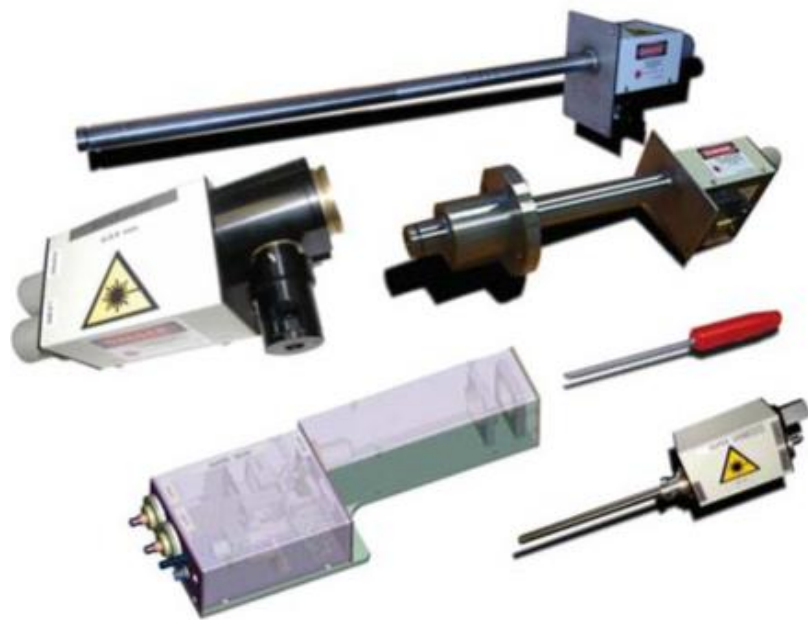
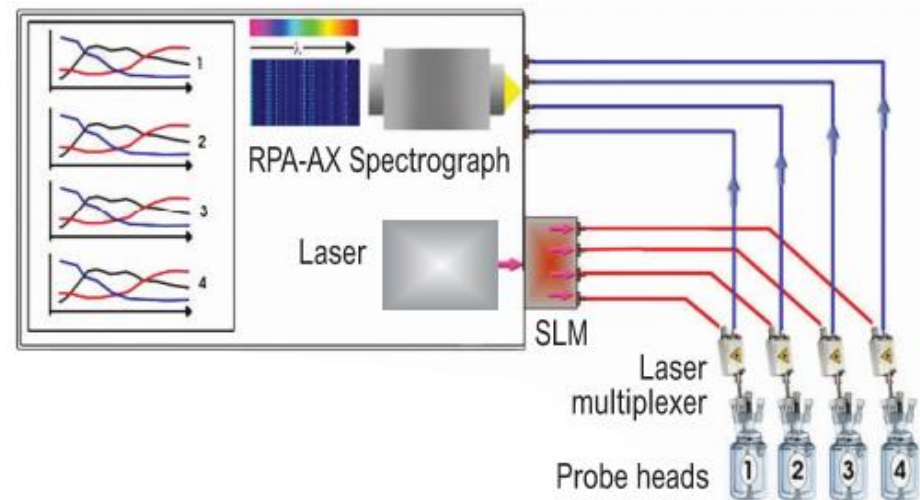
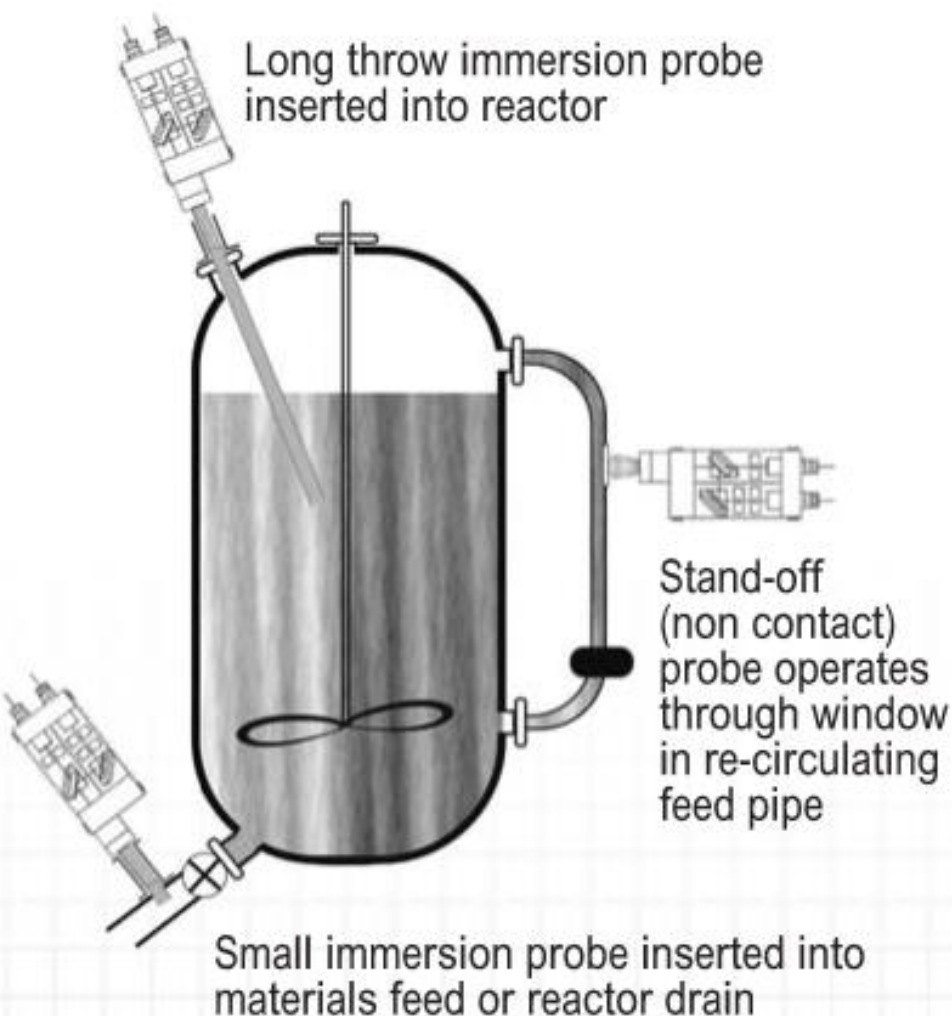


Χημική χαρτογράφηση Raman



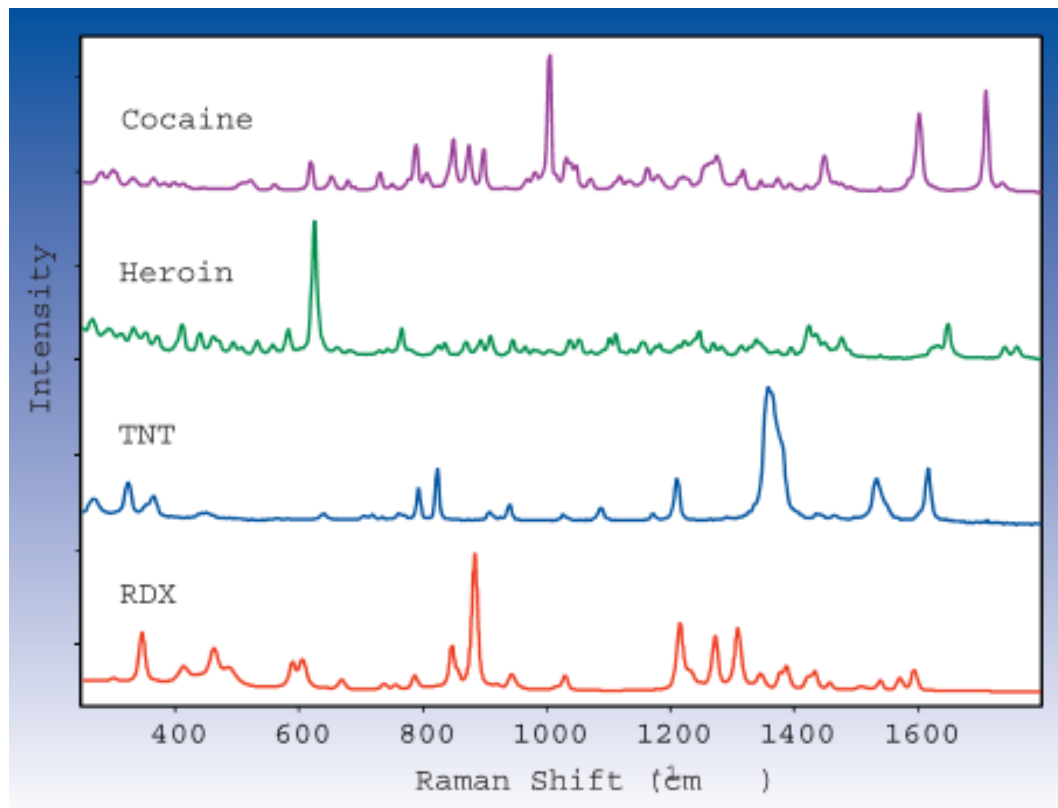
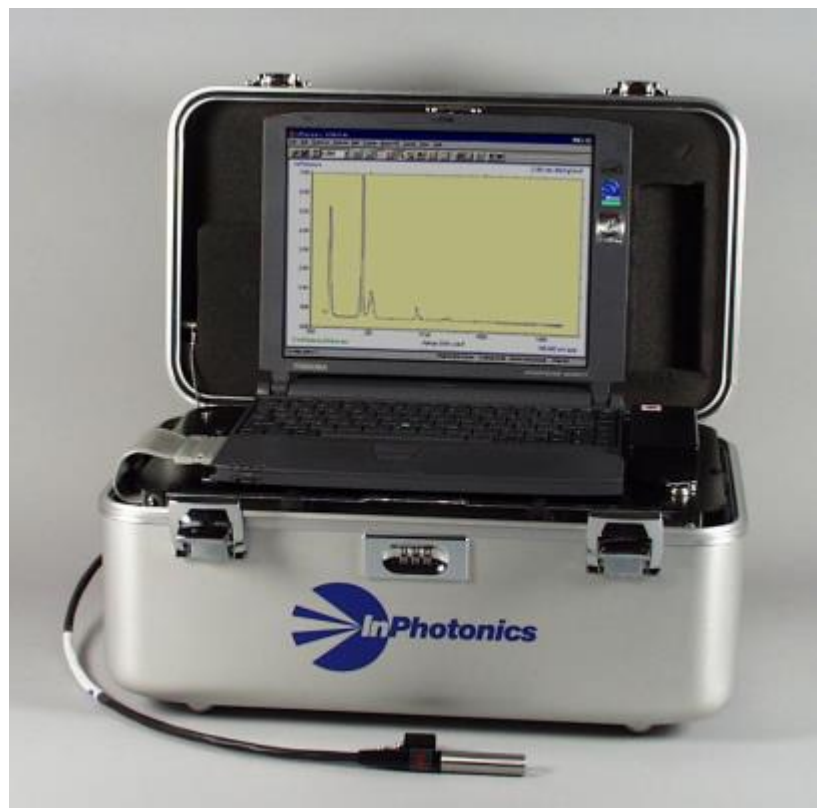
Μικροσκοπία Raman στη βιομηχανία

Παρακολούθηση - Έλεγχος



Φορητή φασματοσκοπία Raman

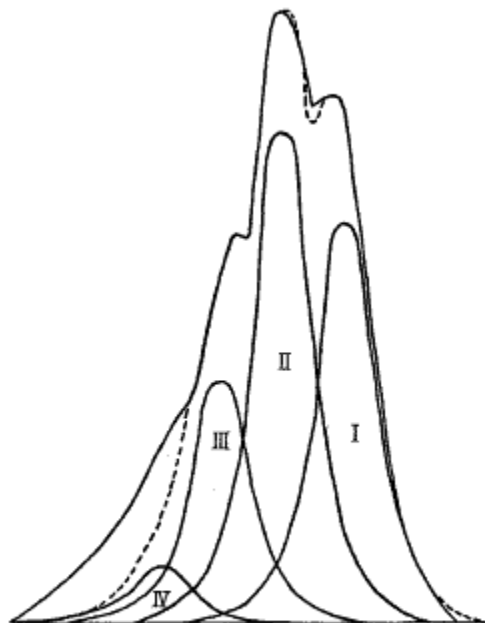
Ανάλυση in situ



Δονητική Φασματοσκοπία Raman

Φασματοσκοπία Raman (το φάσμα του CCl_4)

The Raman Effect, D. A. Long, Wiley 2002

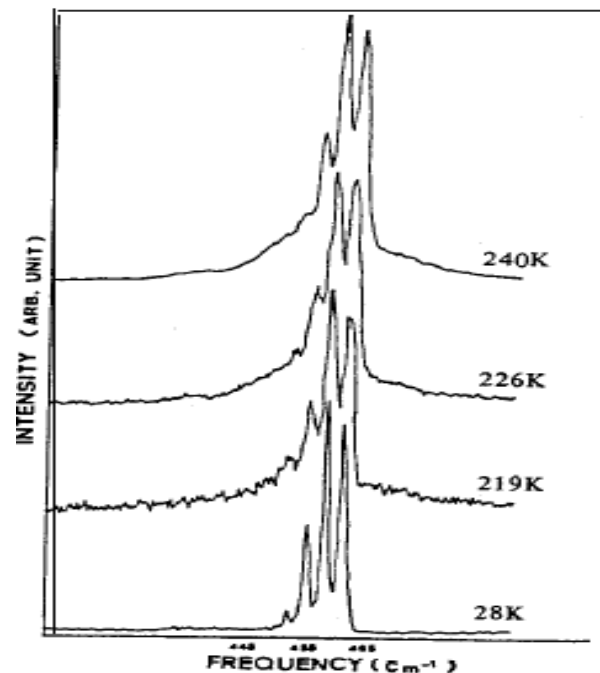


Molecules	Abundance	Relative Intensities	Vibrational Frequency for CCl_4 (cm^{-1})
C^{35}Cl_4	32.54%	10.8 (34%)	462.0
$\text{C}^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}$	42.17%	12.0 (37%)	458.8 1 3.2
$\text{C}^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}_2$	20.50%	6.9 (21%)	456.1 1 2.7
$\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3$	4.43%	2.5 (8%)	452.0 1 4.1
C^{37}Cl_4	0.36%	not obvious in spectrum	

FIG. 1. Outer firm lines, experimental intensity curve for 459 cm^{-1} line of CCl_4 ; inner firm lines, empirical curves for isotope components; broken line, curve obtained by summing empirical component curves.

Κατάλληλη ανάλυση της ταινίας Raman (459 cm^{-1}) αποκαλύπτει τη συνεισφορά των διαφόρων ισωτόπων του Cl στη μικρή αλλά παρατηρήσιμη μεταβολή της συχνότητας δόνησης.

Μετρήσεις σε χαμηλή θερμοκρασία περιορίζουν τη διαπλάτυση λόγω αποκρούσεων και διευκολύνουν την παρατήρηση



Δονητική Φασματοσκοπία IR - Raman

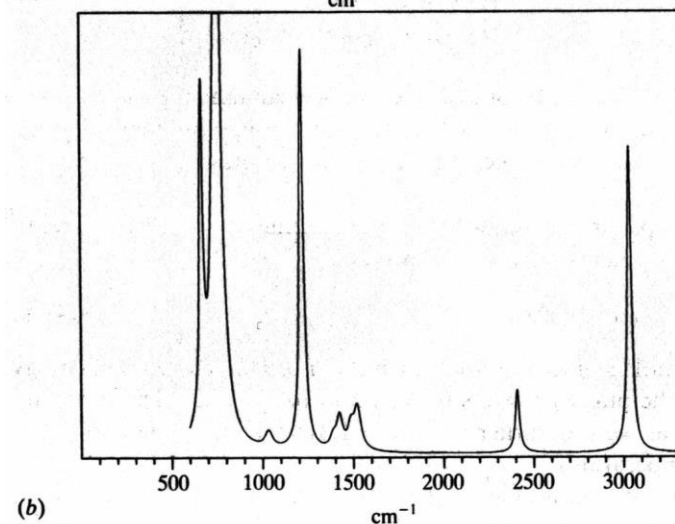
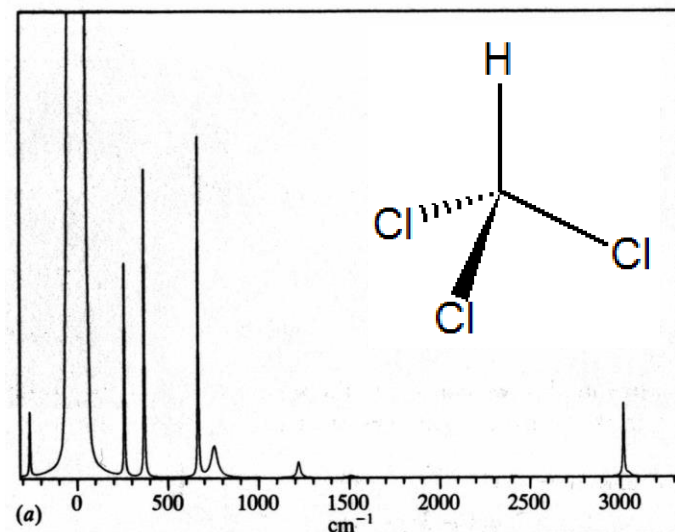
CHCl₃ : Φάσματα απορρόφησης IR και σκέδασης Raman

Παρατηρήσεις

Λόγω του διαφορετικού μηχανισμού αλληλεπίδρασης ($\Delta\mu$, $\Delta\alpha$) παρατηρούνται διαφορετικές εντάσεις στις φασματικές κορυφές ενώ υπάρχουν και μεταβάσεις, που παρατηρούνται μόνο με τη μία μέθοδο.

Στα φάσματα Raman είναι τεχνικά πιο εύκολη η καταγραφή μεταβάσεων στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων

Συμμετρία	Τύπος δόνησης	ν Raman /cm ⁻¹	ν IR /cm ⁻¹
a ₁	CH str	3030 w	3034 m
a ₁	CCl ₃ s-str	672 s	680 s
a ₁	CCl ₃ s-bend	363 m	366 vs
e	CH bend	1217 w	1220 vs
e	CCl ₃ d-str	760 w	774 vs
e	CCl ₃ d-bend	261 w	260 .



Περιστροφική, Δονητική Φασματοσκοπία

Κλασσική ερμηνεία φασματοσκοπίας IR και Raman

Αλληλεπίδραση φωτός (H/M ακτινοβολίας) με ηλεκτρικό δίπολο

Πόλωση διπόλου που ταλαντώνεται ΚΑΙ περιστρέφεται:

$$p = \mu + \alpha \cdot E = \mu_{eq} + (\Delta\mu)\cos(2\pi\nu_{vib}t) + (\alpha_{eq} + (\Delta\alpha)\cos(2\pi\nu_{vib}t))(E_o \cos(2\pi\nu t))$$

$$p = \mu_{eq} \cos(2\pi\nu_{rot}t)$$

← Περιστροφική φασματοσκοπία

$$+ (\Delta\mu)\cos(2\pi\nu_{vib}t)\cos(2\pi\nu_{rot}t)$$

← Δονητικο-περιστροφική φασματοσκοπία

$$+ \alpha_{eq} E_o \cos(2\pi\nu t)\cos(2\pi 2\nu_{rot}t)$$

← Περιστροφική φασματοσκοπία Raman

$$+ \frac{1}{2} \Delta\alpha E_o (\cos 2\pi(\nu + \nu_{vib})t + \cos 2\pi(\nu - \nu_{vib})t)\cos(2\pi 2\nu_{rot}t)$$

←

Δονητικο-περιστροφική φασματοσκοπία Raman

↑
Anti-Stokes

↑
Stokes



Περιστροφική Φασματοσκοπία Raman

Ανισότροπη πολωσιμότητα μορίου περιστρεφόμενου σε ΗΠ

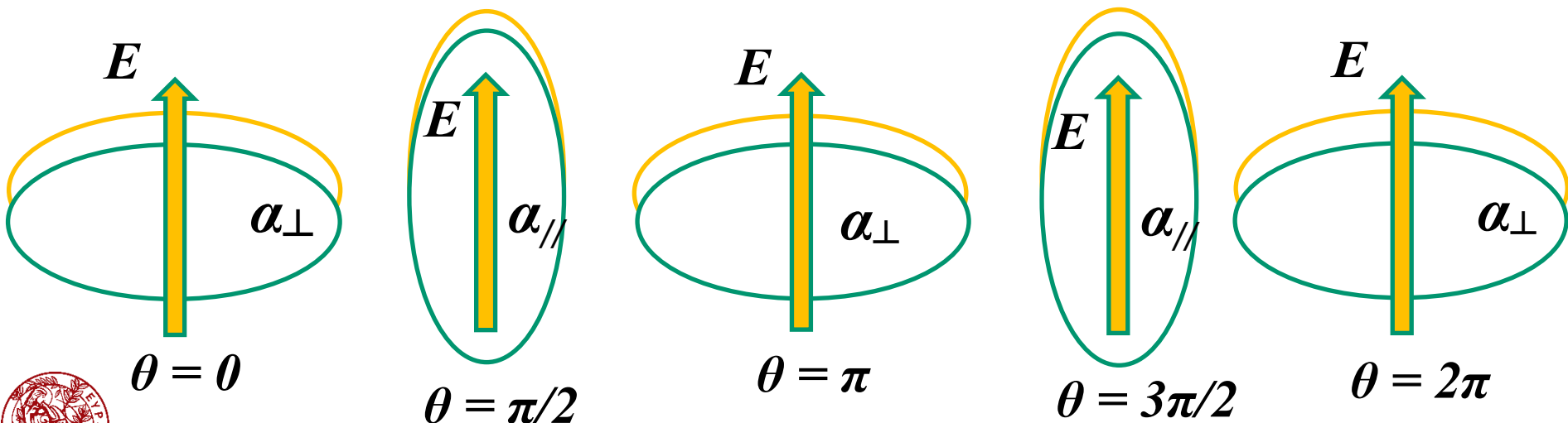
$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \cdot \vec{E} \quad \vec{E} = \hat{e} E_0 \cos(2\pi\nu t) \quad \alpha = \alpha_{eq} + \Delta\alpha_{rot} \cos(2\pi 2\nu_{rot} t)$$

$$p = \alpha_{eq} E_0 \cos(2\pi\nu t) \quad \text{Ελαστική σκέδαση Rayleigh}$$

$$+ \frac{1}{2} \Delta\alpha_{rot} E_0 (\cos 2\pi(\nu + 2\nu_{rot})t + \cos 2\pi(\nu - 2\nu_{rot})t) \quad \left(\frac{\partial\alpha}{\partial\phi}\right) \neq 0$$

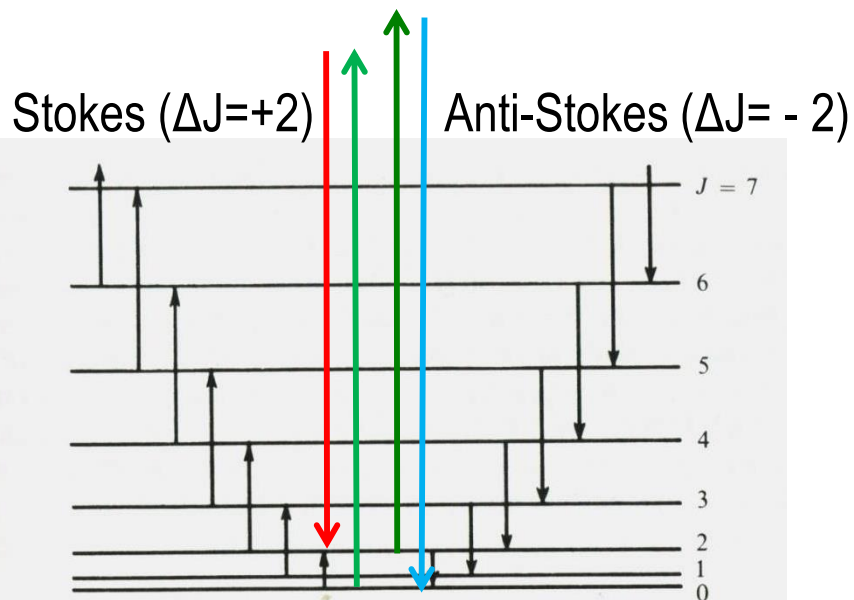
Anti-Stokes

Stokes



Περιστροφική Φασματοσκοπία Raman

Περιστροφικές ενεργειακές μεταβάσεις Raman



Κανόνες Επιλογής (γραμμικά μόρια)

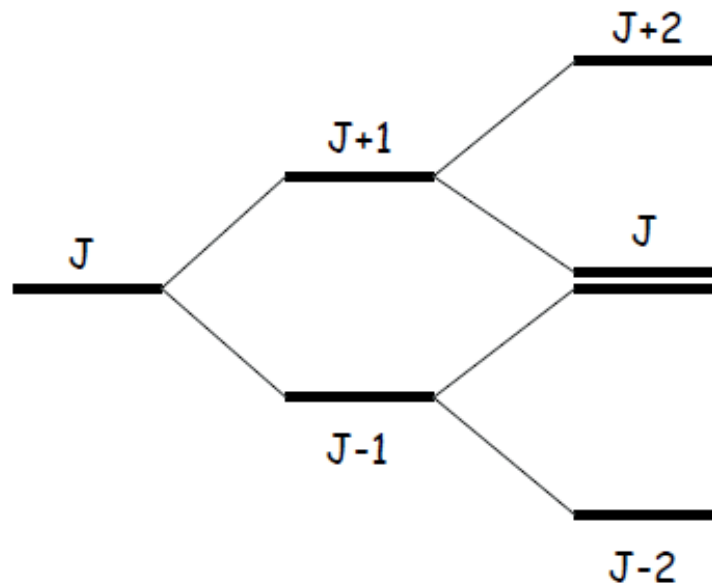
$\Delta \alpha \neq 0$

$\Delta J = 0$

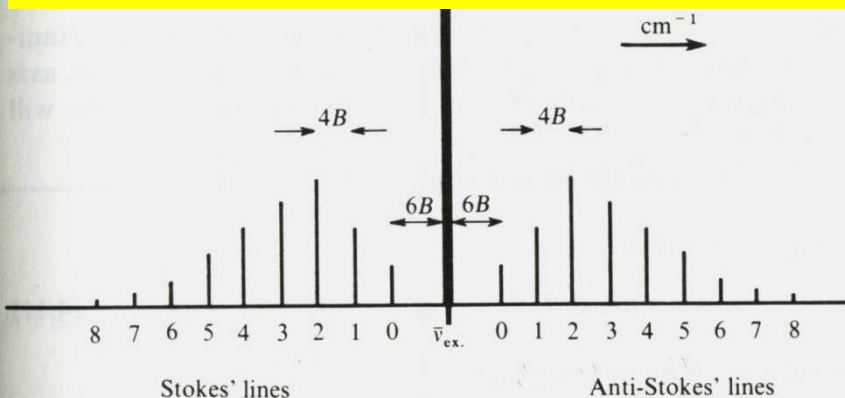
Rayleigh

$\Delta J = \pm 2$ Stokes, Anti-Stokes

Πώς αιτιολογείται ο κανόνας επιλογής $\Delta J = \pm 2$?

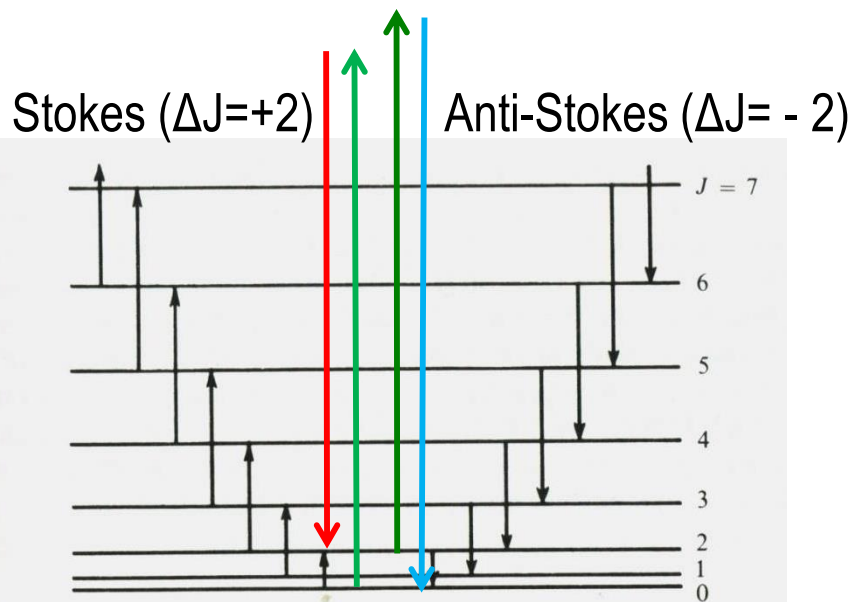


Απόσταση μεταξύ διαδοχικών κορυφών : $4B$

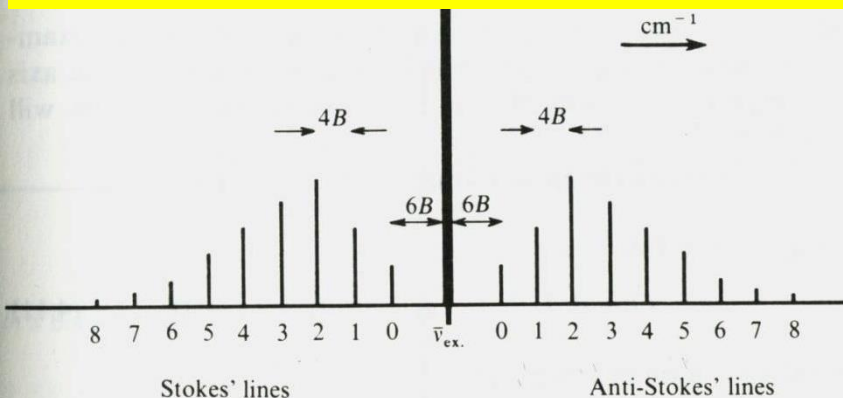


Περιστροφική Φασματοσκοπία Raman

Περιστροφικές ενεργειακές μεταβάσεις Raman



Απόσταση μεταξύ διαδοχικών κορυφών : $4B$



Κανόνες Επιλογής (γραμμικά μόρια)

$$\Delta \alpha \neq 0$$

$$\Delta J = 0 \quad \text{Rayleigh}$$

$$\Delta J = \pm 2 \quad \text{Stokes, Anti-Stokes}$$

Πώς αιτιολογείται ο κανόνας επιλογής $\Delta J = \pm 2$?

Ομοπυρηνικά (και ετεροπυρηνικά) διατομικά μόρια εμφανίζουν περιστροφικά φάσματα Raman

π.χ. O_2, H_2, N_2

$$\Delta \tilde{\nu}_{J \rightarrow J+2} = -B(4J + 6) \quad \text{Stokes} \\ J : 0, 1, 2, \dots$$

$$\tilde{\nu}_{J \rightarrow J+2} = \tilde{\nu}_{exc} - B(4J + 6)$$

$$\Delta \tilde{\nu}_{J \rightarrow J-2} = +B(4J - 2) \quad \text{Anti-Stokes} \\ J : 2, 3, 4, \dots$$

Περιστροφική Φασματοσκοπία Raman

Περιστροφικές ενεργειακές μεταβάσεις Raman

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \tilde{\nu}_e \left[v + \frac{1}{2} \right] - \tilde{\nu}_e x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 - \alpha_e \left[v + \frac{1}{2} \right] J(J+1)$$

J → J + 2 (Stokes) : ΔJ = +2, J = 0, 1, 2, ...

Αρχική κατάσταση (v=0, J) $E_{0,J} = \frac{\tilde{\nu}_e}{2} - \frac{\tilde{\nu}_e x_e}{4} + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$

Τελική κατάσταση (v=0, J+2) $E_{0,J+2} = \frac{\tilde{\nu}_e}{2} - \frac{\tilde{\nu}_e x_e}{4} + B(J+2)(J+3) - D(J+2)^2(J+3)^2$

Διαφορά ενέργειας ή μετατόπιση Raman: $\Delta E_{J+2 \leftarrow J} = B(4J+6) - 2D(4J+6)(J^2+3J+3)$

Συχνότητα σκεδαζόμενης: $\tilde{\nu}_{J+2 \leftarrow J} = \tilde{\nu}_{exc} - B(4J+6) + 2D(4J+6)(J^2+3J+3)$

J → J - 2 (Anti-Stokes) $\tilde{\nu}_{J-2 \leftarrow J} = \tilde{\nu}_{exc} + B(4J-2) - 2D(4J+2)(J^2-J+1)$



Περιστροφική Φασματοσκοπία Raman

Proceedings of the National Academy of Science

Vol. 17, 1931

PHYSICS: HOUSTON AND LEWIS

229

ROTATIONAL RAMAN SPECTRUM OF CO₂

By W. V. HOUSTON AND C. M. LEWIS

NORMAN BRIDGE LABORATORY OF PHYSICS, CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY

Communicated February 18, 1931

$$\nu = (3.150/8)(4J + 6)$$

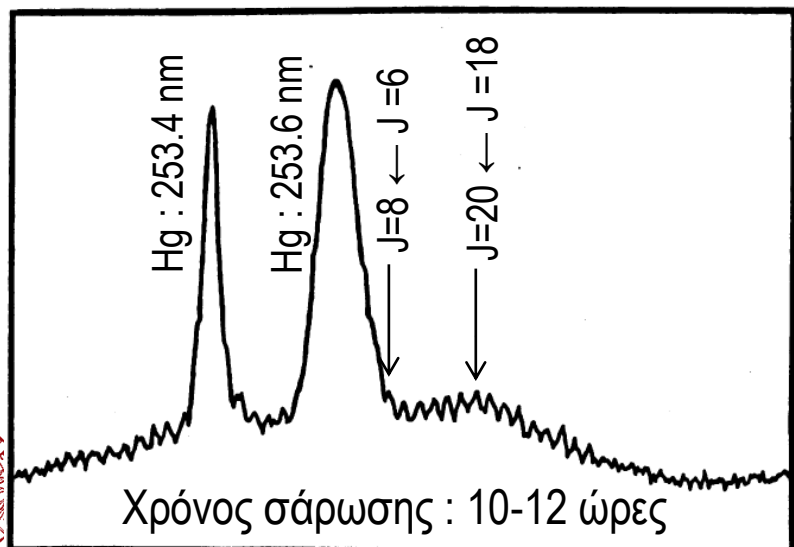


TABLE 1

n	J	SHIFT IN CM. ⁻¹		
		OBS.	CALC.	OBS.
1	0	...	2.36
2	2	...	5.51
3	4	...	8.66	- 8.93
4	6	11.58	11.81	-11.67
5	8	14.76	14.96	-14.91
6	10	18.25	18.11	-18.02
7	12	21.59	21.26	-21.46
8	14	24.52	24.41	-24.67
9*	16	27.58	27.56
10	18	30.66	30.71	-30.73
11	20	33.92	33.86	-33.29
12	22	37.08	37.01	-36.97
13	24	40.21	40.16	-40.23
14	26	43.42	43.31	-43.36
15	28	46.45	46.46	-46.52
16	30	49.84	49.61	-49.50
17	32	52.46	52.76	-53.46
18	34	55.54	55.91



Δονητική-Περιστροφική Φασμ. Raman

Δονητική-Περιστροφική ενέργεια διατομικού μορίου

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \tilde{\nu}_e \left[v + \frac{1}{2} \right] - \tilde{\nu}_e x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 - \alpha_e \left[v + \frac{1}{2} \right] J(J+1)$$

S Q O

Κανόνες Επιλογής

$$\Delta v = \pm 1, (\pm 2, ..)$$

$$\Delta J = +2$$

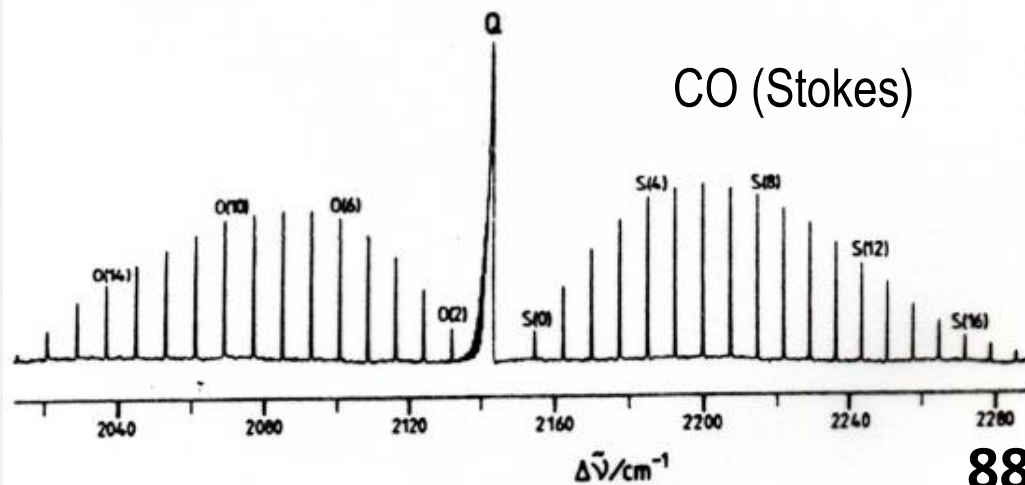
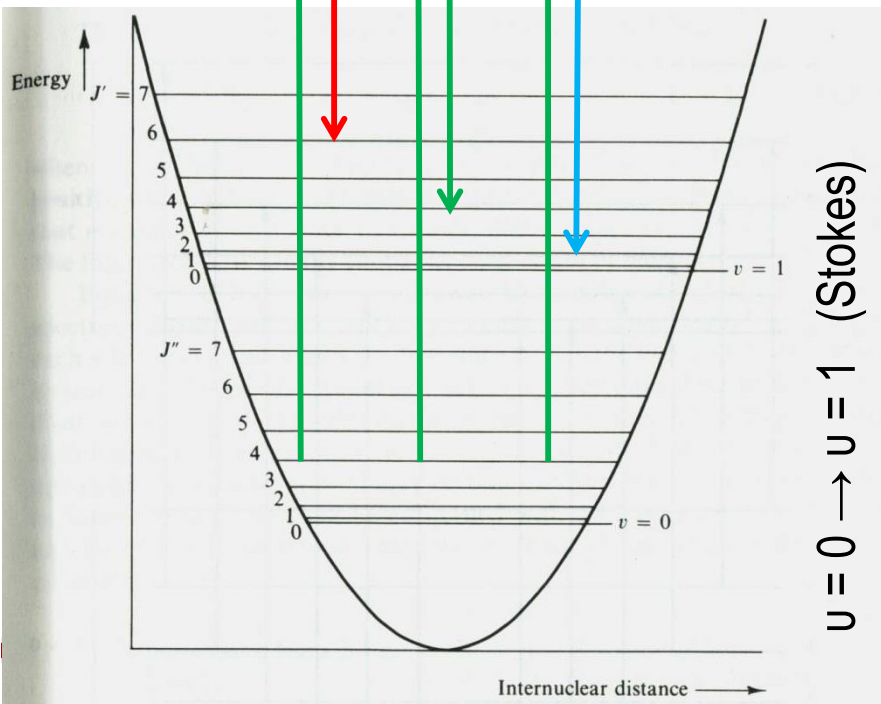
Κλάδος S

$$\Delta J = 0$$

Κλάδος Q

$$\Delta J = -2$$

Κλάδος O



Δονητική-Περιστροφική Φασμ. Raman

Δονητικές-Περιστροφικές μεταβάσεις Raman διατομικού μορίου

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \tilde{\nu}_e \left[v + \frac{1}{2} \right] - \tilde{\nu}_e x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 - \alpha_e \left[v + \frac{1}{2} \right] J(J+1)$$

$u = 0 \rightarrow u = 1$ (Stokes), $J \rightarrow J + 2$: $\Delta J = +2$, Κλάδος S, $J = 0, 1, 2, \dots$

Παραδοχή: $B(u=0) = B(u=1)$

Αρχική κατάσταση (0, J) $E_{0,J} = \tilde{\nu}_e \left(0 + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(0 + \frac{1}{2} \right)^2 + BJ(J+1)$

Τελική κατάσταση (1, J+2) $E_{1,J+2} = \tilde{\nu}_e \left(1 + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(1 + \frac{1}{2} \right)^2 + B(J+2)(J+3)$

Διαφορά ενέργειας ή
μετατόπιση Raman:

$$\Delta E_{1 \leftarrow 0, J} = |\Delta \tilde{\nu}_S(1 \leftarrow 0, J)| = \underline{(\tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e) + B(4J + 6)}$$

Συχνότητα σκεδαζόμενης: $\tilde{\nu}_S(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_{\text{exc}} - \tilde{\nu}_o - B(4J + 6)$



Δονητική-Περιστροφική Φασμ. Raman

$u = 0 \rightarrow u = 1$ (Stokes)

Μετατόπιση Raman (Raman shift) / cm^{-1}

$\Delta J = 0$ Κλάδος Q $\Delta E_{1 \leftarrow 0, J \leftarrow J} = \Delta \tilde{\nu}_Q = -\tilde{\nu}_o$ $\tilde{\nu}_o = \tilde{\nu}_e(1 - 2x_e)$

$\Delta J = +2$ Κλάδος S $\Delta E_{1 \leftarrow 0, J+2 \leftarrow J} = \Delta \tilde{\nu}_S = -\tilde{\nu}_o - B(4J + 6)$ $J: 0, 1, 2, \dots$

$\Delta J = -2$ Κλάδος O $\Delta E_{1 \leftarrow 0, J \leftarrow J-2} = \Delta \tilde{\nu}_O = -\tilde{\nu}_o + B(4J - 2)$ $J: 2, 3, 4, \dots$

$u = 1 \rightarrow u = 0$ (Anti-Stokes)

Μετατόπιση Raman (Raman shift) / cm^{-1}

$\Delta J = 0$ Κλάδος Q $-\Delta E_{0 \leftarrow 1, J \leftarrow J} = \Delta \tilde{\nu}_Q = +\tilde{\nu}_o$ $\tilde{\nu}_o = \tilde{\nu}_e(1 - 2x_e)$

$\Delta J = +2$ Κλάδος S $-\Delta E_{0 \leftarrow 1, J+2 \leftarrow J} = \Delta \tilde{\nu}_S = +\tilde{\nu}_o - B(4J + 6)$ $J: 0, 1, 2, \dots$

$\Delta J = -2$ Κλάδος O $-\Delta E_{0 \leftarrow 1, J \leftarrow J-2} = \Delta \tilde{\nu}_O = +\tilde{\nu}_o + B(4J - 2)$ $J: 2, 3, 4, \dots$



Δονητική-Περιστροφική Φασμ. Raman

$u = 0 \rightarrow u = 1$ (Stokes)

Συχνότητα σκεδαζόμενης / cm^{-1}

$\Delta J = 0$ Κλάδος Q $\tilde{\nu}_Q(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_{\text{exc}} - \tilde{\nu}_o$

$\Delta J = +2$ Κλάδος S $\tilde{\nu}_S(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_{\text{exc}} - \tilde{\nu}_o - B(4J + 6)$ $J: 0, 1, 2, \dots$

$\Delta J = -2$ Κλάδος O $\tilde{\nu}_O(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_{\text{exc}} - \tilde{\nu}_o + B(4J - 2)$ $J: 2, 3, 4, \dots$

$u = 1 \rightarrow u = 0$ (Anti-Stokes)

Συχνότητα σκεδαζόμενης / cm^{-1}

$\Delta J = 0$ Κλάδος Q $\tilde{\nu}_Q(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_{\text{exc}} + \tilde{\nu}_o$

$\Delta J = +2$ Κλάδος S $\tilde{\nu}_S(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_{\text{exc}} + \tilde{\nu}_o - B(4J + 6)$ $J: 0, 1, 2, \dots$

$\Delta J = -2$ Κλάδος O $\tilde{\nu}_O(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_{\text{exc}} + \tilde{\nu}_o + B(4J - 2)$ $J: 2, 3, 4, \dots$

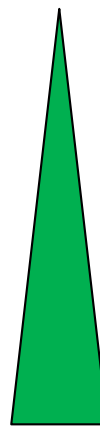
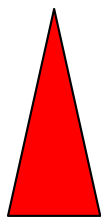


Δονητική-Περιστροφική Φασμ. Raman

Stokes

Rayleigh

Anti-Stokes



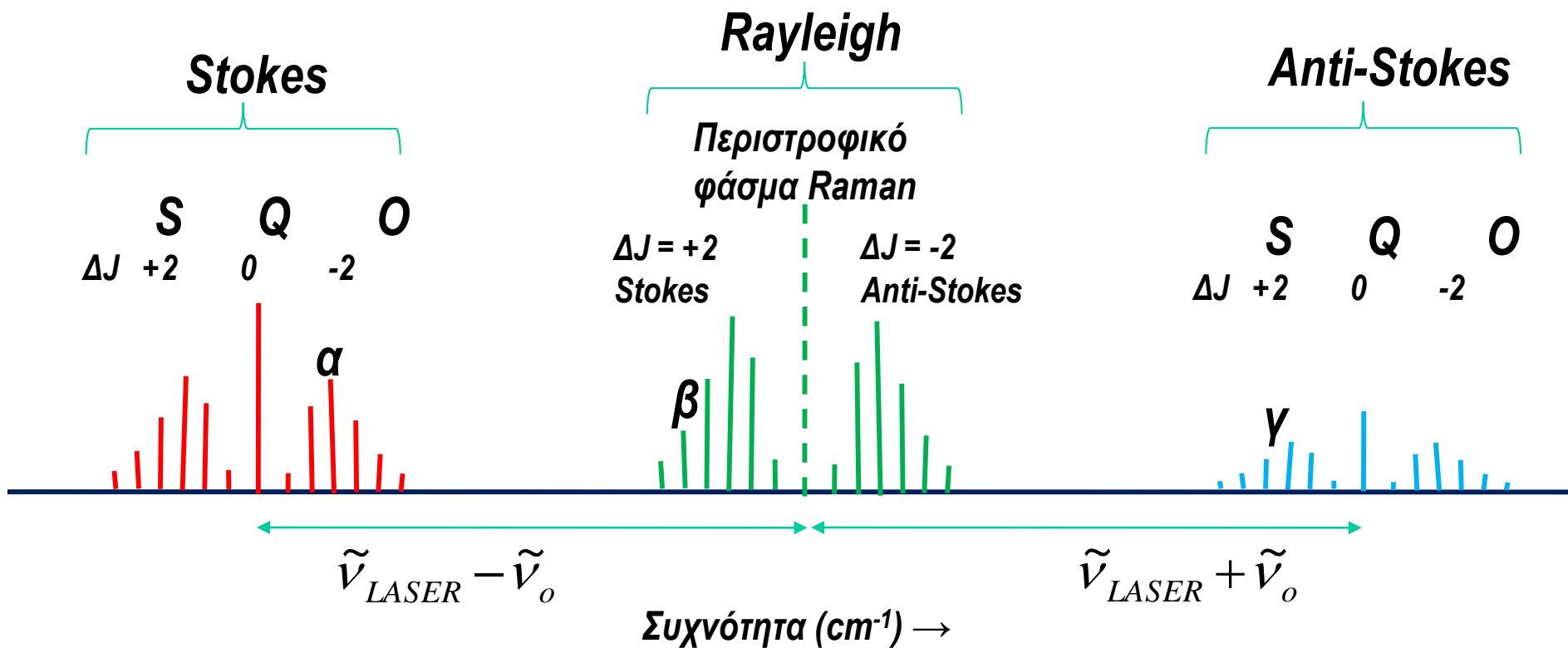
$$\tilde{\nu}_{LASER} - \tilde{\nu}_o$$

$$\tilde{\nu}_{LASER} + \tilde{\nu}_o$$

Συχνότητα (cm^{-1}) →



Δονητική-Περιστροφική Φασμ. Raman



Σε ποιά συχνότητα παρουσιάζονται οι σημειωμένες στα φάσματα κορυφές;

α : Stokes ($u=0 \rightarrow u=1$), Κλάδος O, $\Delta J = -2$, $J=2 \rightarrow J=4$

$$\tilde{\nu}_{obs} = \tilde{\nu}_{LASER} - \tilde{\nu}_o + 14B$$

β : Περιστροφ. φάσμα Raman, $\Delta J = +2$, $J=4 \rightarrow J=6$

$$\tilde{\nu}_{obs} = \tilde{\nu}_{LASER} - 22B$$

γ : Anti-Stokes ($u=1 \rightarrow u=0$), Κλάδος S, $\Delta J = +2$, $J=3 \rightarrow J=5$

$$\tilde{\nu}_{obs} = \tilde{\nu}_{LASER} + \tilde{\nu}_o - 18B$$

Δονητική-Περιστροφική Φασμ. Raman

Δονητικές-Περιστροφικές μεταβάσεις διατομικού μορίου

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \tilde{\nu}_e \left[v + \frac{1}{2} \right] - \tilde{\nu}_e x_e \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 + B_e J(J+1) - D_J J^2 (J+1)^2 - \alpha_e \left[v + \frac{1}{2} \right] J(J+1)$$

$v = 0 \rightarrow v = 1, J \rightarrow J : \Delta J = 0$, Κλάδος Q, $J = 0, 1, 2, \dots$

$$B(v=0) = B_0 = B_e - \alpha_e/2$$

$$B(v=1) = B_1 = B_e - 3\alpha_e/2$$

Αρχική κατάσταση (0, J) $E_{0,J} = \tilde{\nu}_e \left(0 + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(0 + \frac{1}{2} \right)^2 + B_0 J(J+1)$

Τελική κατάσταση (1, J) $E_{1,J} = \tilde{\nu}_e \left(1 + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left(1 + \frac{1}{2} \right)^2 + B_1 J(J+1)$

Διαφορά ενέργειας ή μετατόπιση Raman : $\Delta E_{1 \leftarrow 0, J} = |\Delta \tilde{\nu}_Q(1 \leftarrow 0, J)| = \tilde{\nu}_o + (B_1 - B_0) J(J+1)$

Συχνότητα σκεδαζόμενης: $\tilde{\nu}_Q(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_{\text{exc}} - \tilde{\nu}_o - (B_1 - B_0) J(J+1)$



Δονητική-Περιστροφική Φασμ. Raman

$u = 0 \rightarrow u = 1$ (Stokes), B_0, B_1

Συχνότητα σκεδαζόμενης / cm^{-1}

$\Delta J = 0$ Q $\tilde{\nu}_Q(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_{\text{exc}} - \tilde{\nu}_o - (B_1 - B_0) J(J + 1)$ $J: 0, 1, 2, \dots$

$\Delta J = +2$ S $\tilde{\nu}_S(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_{\text{exc}} - \tilde{\nu}_o - 6B_1 - (5B_1 - B_0)J - (B_1 - B_0)J^2$
 $J: 0, 1, 2, \dots$

$\Delta J = -2$ O $\tilde{\nu}_O(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_{\text{exc}} - \tilde{\nu}_o - 2B_1 + (3B_1 + B_0)J - (B_1 - B_0)J^2$
 $J: 2, 3, 4, \dots$

$u = 1 \rightarrow u = 0$ (Anti-Stokes), B_0, B_1

Συχνότητα σκεδαζόμενης / cm^{-1}

$\Delta J = 0$ Q $\tilde{\nu}_Q(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_{\text{exc}} + \tilde{\nu}_o + (B_1 - B_0) J(J + 1)$

$\Delta J = +2$ S $\tilde{\nu}_S(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_{\text{exc}} + \tilde{\nu}_o - 6B_0 - (5B_0 - B_1)J - (B_0 - B_1)J^2$
 $J: 0, 1, 2, \dots$

$\Delta J = -2$ O $\tilde{\nu}_O(1 \leftarrow 0, J) = \tilde{\nu}_{\text{exc}} + \tilde{\nu}_o - 2B_0 + (3B_0 + B_1)J - (B_0 - B_1)J^2$
 $J: 2, 3, 4, \dots$



CO : Δονητικό-Περιστροφικό Φάσμα Raman

Άσκηση 11, Ομάδα ασκήσεων 5

Έστω $\nu = 5 \times AM \times 10^{11} \text{ Hz}$ ($AM = \text{αριθμός μητρώου σας}$) η συχνότητα της διεγείρουσας σε μέτρηση του δονητικού φάσματος Raman του CO. Να δείξετε διαγραμματικά το πλήρες (χαμηλής ανάλυσης) δονητικό φάσμα Raman (Προσοχή: άξονας x σε $\lambda(\text{nm})$) που προκύπτει σημειώνοντας τις ταινίες Rayleigh, Stokes Raman και Anti-Stokes Raman.

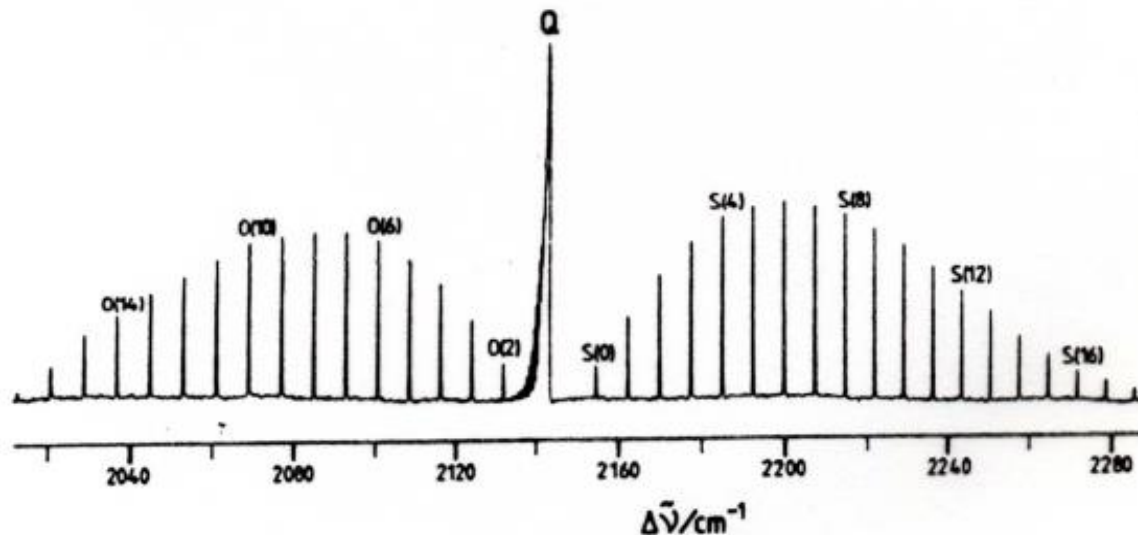
Άσκηση 12, Ομάδα ασκήσεων 5

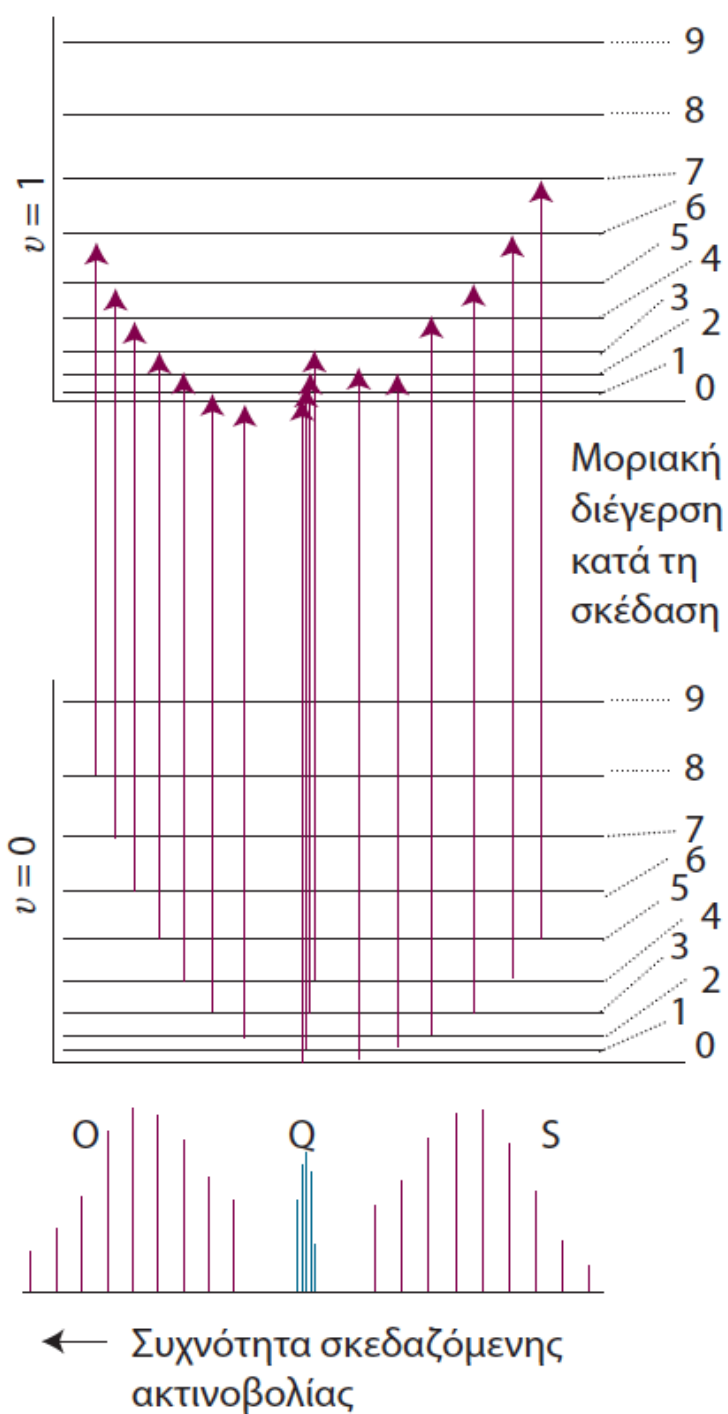
Για το $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, δίδονται: $B_e = 1,9314 \text{ cm}^{-1}$, και $\alpha_e = 0,01748 \text{ cm}^{-1}$.

α) Να αναγράψετε τη γενική σχέση, που δίνει τις θέσεις των κορυφών στον κλάδο Q του δονητικο-περιστροφικού φάσματος (Stokes) Raman.
β) Να παραστήσετε γραφικά (ένταση συναρτήσει συχνότητας σε cm^{-1}) τον κλάδο Q του δονητικού-περιστροφικού φάσματος Raman του CO, για τιμές J από 0 ως 20.

Να θεωρήσετε ότι η ένταση της σκεδαζόμενης είναι ανάλογη μόνο του σχετικού πληθυσμού σε κάθε στάθμη J. Δίδονται επίσης $\lambda_{\text{laser}} = 514 \text{ nm}$, $T = 400 \text{ K}$.

γ) Να αναφέρετε σε ποια περιοχή συχνοτήτων αναμένετε να εμφανίζεται ο ίδιος κλάδος που αντιστοιχεί στο $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$.





Σχ. 12.34 Ο σχηματισμός των κλάδων O, Q, και S σε ένα δονητικό-περιστροφικό φάσμα Raman ενός γραμμικού στροφέα. Παρατηρήστε ότι η κλίμακα της συχνότητας είναι αντίθετης κατεύθυνσης από εκείνη του Σχ. 12.32, διότι οι υψηλότερης ενέργειας μεταβάσεις (στα δεξιά) απάγουν περισσότερη ενέργεια από την προσπίπτουσα δέσμη, αφήνοντάς την σε χαμηλότερη συχνότητα.



Δονητική-Περιστροφική Φασμ. Raman

Δονητικό – περιστροφικό φάσμα του $^{14}\text{N}_2$

The Raman Effect, D. A. Long, Wiley 2002

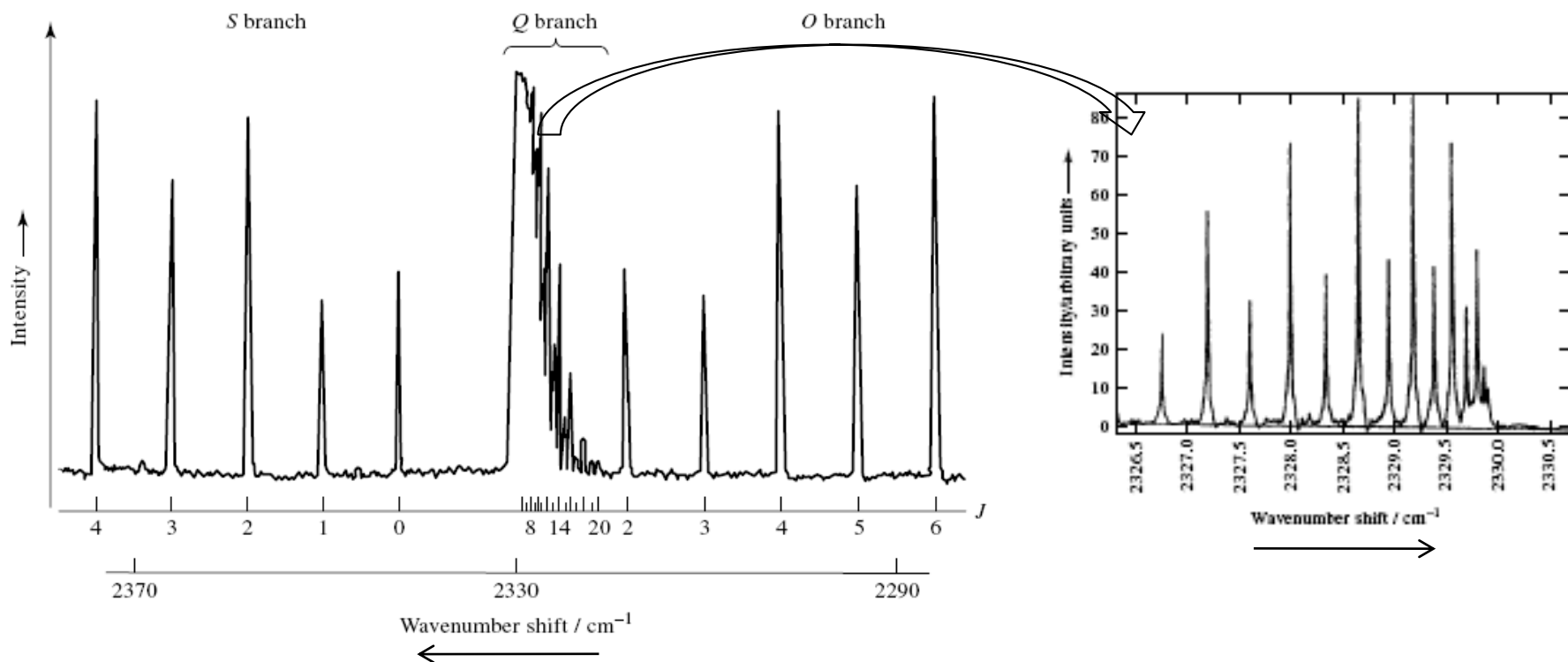


Figure 6.13 Vibration-rotation Raman spectrum of $^{14}\text{N}_2$ obtained by Bendtsen (1974). This shows the Q branch and parts of the O and S branches associated with the vibrational transition $v = 1 \leftarrow v = 0$. The exciting radiation was from an argon ion laser, $\tilde{\nu}_1 = 20,487 \text{ cm}^{-1}$ (wavelength 488.0 nm).

Stokes $u = 0 \rightarrow u = 1$, $\Delta J = 0$, Κλάδος Q :

$$\frac{\Delta E_{0 \rightarrow 1, J \rightarrow J}}{hc} = -\tilde{\nu}_o - (B_{v=1} - B_{v=0})J(J+1)$$

Σύνοψη περιστροφικής φασματοσκοπίας

Περιστροφή διατομικών και γραμμικών μορίων

Ενέργεια στροφεία: $E_J (cm^{-1}) = BJ(J+1) - D_J J^2 (J+1)^2$

B : Σταθερά περιστροφής $B = h^2 / 8\pi^2 I$ $B = (16,8576 cm^{-1}) / I (amu \cdot \text{\AA}^2)$

B = f (ισχύς και μήκος δεσμού, ατομική μάζα, αναρμονική παραμόρφωση)

D_J : Σταθερά φυγόκεντρης παραμόρφωσης $D_J (cm^{-1}) = 4B^3 / (\tilde{\nu}_{vib})^2$

Το μόριο εμφανίζει φάσμα απορρόφησης (μικροκυμάτων) μόνο όταν έχει μόνιμη διπολική ροπή ($\mu \neq 0$)

Σε ομοπυρηνικά διατομικά ΔΕΝ παρατηρείται απορρόφηση μικροκυμάτων

Παρατηρείται όμως σκέδαση Raman, $\Delta\alpha \neq 0$ ή $(\partial\alpha/\partial\varphi) \neq 0$

<u>Κανόνες επιλογής:</u> Απορόφηση	$\Delta J = +1$	(1 ^η φασμ. γραμμή : 2B, επόμενες +2B)
Εκπομπή	$\Delta J = -1$	
Raman	$\Delta J = \pm 2$,	$\Delta J = +2$: Stokes, $\Delta J = -2$: Anti-Stokes (1 ^η φασμ. γραμμή : 6B, επόμενες +4B)

Οι εντάσεις των μεταβάσεων εξαρτώνται από τη θερμοκρασία (πλήθυνση ενεργ. επιπέδων κατά Boltzmann) και τη στατιστική που απορρέει από το spin του πυρήνα.

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



Σύνοψη δονητικής - περιστροφικής φασμ.

Δονήσεις - περιστροφές διατομικών και γραμμικών μορίων

Το μόριο εμφανίζει φάσμα απορρόφησης υπερύθρου όταν κατα τη δόνηση μεταβάλλεται η διπολική ροπή $\left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)_{r_{eq}=0} \neq 0$

Σε ομοπυρηνικά διατομικά ΔΕΝ παρατηρείται απορρόφηση υπερύθρου

Το μόριο εμφανίζει φάσμα σκέδασης Raman όταν κατα τη δόνηση μεταβάλλεται η πολωσιμότητα $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial r}\right)_{r_{eq}=0} \neq 0$

Κανόνες επιλογής

Απορόφηση IR	Δονήσεις	$\Delta v : +1 (+2, +3, \dots)$	
	Περιστροφές	$\Delta J = 0, \pm 1$	Κλάδοι P, Q, R
Σκέδαση Raman	Δονήσεις	$v : 0 \rightarrow 1$ (Stokes),	$v : 1 \rightarrow 0$ (Anti-Stokes)
	Περιστροφές	$\Delta J = 0, \pm 2$	Κλάδοι O, Q, S

Δονήσεις γραμμικών μορίων με κέντρο συμμετρίας (π.χ. CO₂)

	Συμμ. Έκταση	Ασυμ. Έκταση	Κάμψη
IR	-	+ (P, R)	+ (P, Q, R)
Raman	+ (O, Q, S)	-	-



Δονήσεις πολυατομικών μορίων

Κανονικοί τρόποι δόνησης (normal modes of vibration)

Βαθμοί ελευθερίας είναι οι $3N$ συντεταγμένες που χρειάζονται για να προσδιορίσουμε την γεωμετρία / θέση ενός μορίου αποτελούμενου από N άτομα.

Μεταφορικοί Βαθμοί ελευθερίας: 3 συντεταγμένες που απαιτούνται για τον προσδιορισμό της θέσης του κέντρου μάζας του μορίου.

Περιστροφικοί Βαθμοί ελευθερίας: Οι συντεταγμένες που απαιτούνται για τον προσδιορισμό της περιστροφής του μορίου (3) για μη γραμμικά μόρια και (2) για γραμμικά.

Δονητικοί βαθμοί ελευθερίας είναι οι $3N-6$ ή $3N-5$ υπόλοιπες συντεταγμένες και ουσιαστικά περιγράφουν τις δονήσεις του μορίου.

***Κανονικοί τρόποι δόνησης** είναι εκείνοι οι δονητικοί βαθμοί ελευθερίας που πληρούν τις σχέσεις :*

$$V = \frac{1}{2} \sum_1^{3N-6} \lambda_i q_i^2$$

Δυναμική Ενέργεια

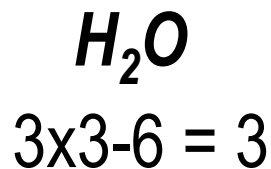
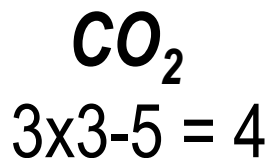
$$K = \frac{1}{2} \sum_1^{3N-6} \left[\frac{dq_i}{dt} \right]^2$$

Κινητική Ενέργεια



Δονήσεις πολυατομικών μορίων

Κανονικοί τρόποι δόνησης (normal modes of vibration)



Σχ.12.38 Οι τρεις κανονικοί τρόποι του H₂O. Ο τρόπος ν₂ αντιστοιχεί κατά κύριο λόγο σε κάμψη, και εμφανίζεται σε χαμηλότερο κυματαριθμό από τους άλλους δύο.

Σχ.12.37 Εναλλακτικές περιγραφές των δονήσεων του CO₂. (α) Οι τρόποι έκτασης δεν είναι ανεξάρτητοι. Αν η μια ομάδα C-O διεγερθεί, αρχίζει να δονείται και η άλλη. Δεν είναι κανονικοί τρόποι δόνησης του μορίου. (β) Η συμμετρική και η αντισυμμετρική έκταση είναι ανεξάρτητες, και η μια μπορεί να διεγερθεί χωρίς να επηρεάσει την άλλη: είναι κανονικοί τρόποι. (γ) Οι δύο εγκάρσιες κινήσεις κάμψης είναι επίσης κανονικοί τρόποι.

