ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά μαθήματα ΠΠ

# ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

## Ενότητα 3
## Φασματοσκοπία Μικροκυμάτων


**Δημήτρης Κονταρίδης**

**Αναπληρωτής Καθηγητής**

**Πολυτεχνική Σχολή**
**Τμήμα Χημικών Μηχανικών**

# Ενδεικτική βιβλιογραφία


1. **ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ**
   P.W. Atkins, J. De Paula
   (Atkins' Physical Chemistry, 9th Edition, 2010)
   Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014

2. **ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ**
   Στέφανος Τραχανάς
   Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2012

3. **ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ**
   Φ. Νταής
   Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2001

4. **PHYSICAL CHEMISTRY: A Molecular Approach**
   D.A. McQuarrie, J.D. Simon
   University Science Books, Sausalito, California, 1997

5. **PRINCIPLES OF PHYSICAL CHEMISTRY,** 2nd Edition
   H. Kuhn, H.-D. Forsterling, D.H. Waldeck
   John Wiley & Sons, Inc., 2000

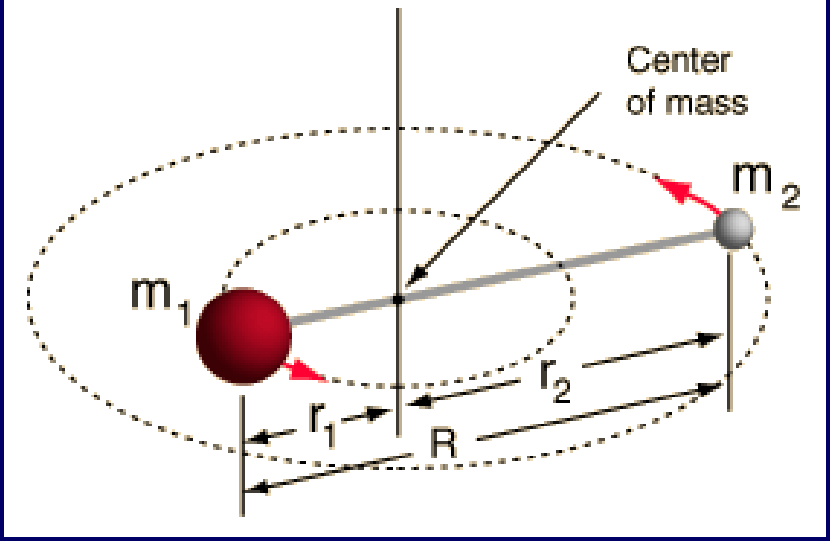
# 3

# Φασματοσκοπία Μικροκυμάτων

# Εισαγωγή

**Στην ενότητα αυτή θα μελετηθεί η αλληλεπίδραση της ύλης με την περιοχή εκείνη της ακτινοβολίας, η οποία εκτείνεται στην περιοχή μηκών κύματος μεταξύ 1 mm – 30 cm περίπου, η οποία προκαλεί ενεργειακές μεταβολές σε ένα μόριο λόγω της περιστροφής του.**

Image.url




**Η φασματοσκοπία περιστροφής επιτρέπει τον προσδιορισμό των ενδοατομικών αποστάσεων (μήκη δεσμών) με πολύ μεγάλη ακρίβεια, ιδιαιτέρως σε μικρά μόρια.**

# Εισαγωγή

**Ερώτηση:** Έχουν όλα τα μόρια φάσματα περιστροφής; **ΟΧΙ**

Το μόριο του μονοξειδίου του άνθρακα, CO, παρουσιάζει φάσμα περιστροφής

Το μόριο του αζώτου, $N_2$, δεν παρουσιάζει φάσμα περιστροφής

$$\overset{\delta^+}{C} — \overset{\delta^-}{O}$$

$$N — N$$

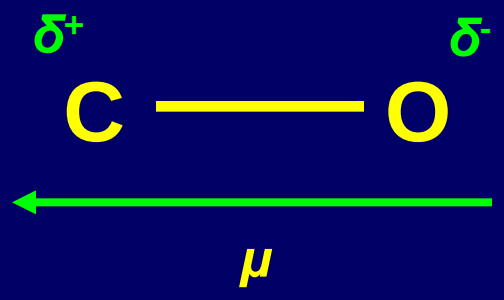
Ετεροατομικό μόριο

Ομοατομικό μόριο

Η ύπαρξη όμοιων ή ανόμοιων ατόμων στο μόριο επηρεάζει την **κατανομή των ηλεκτρονίων** που συμμετέχουν στο σχηματισμό του δεσμού του μορίου

# Εισαγωγή

Η κατανομή των ηλεκτρονίων στο άτομο του CO δεν είναι συμμετρική. Το άτομο του οξυγόνου είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το άτομο του άνθρακα και επομένως έλκει περισσότερο προς το μέρος του το ζεύγος των ηλεκτρονίων του δεσμού.




Ετεροατομικό μόριο

Ομοατομικό μόριο

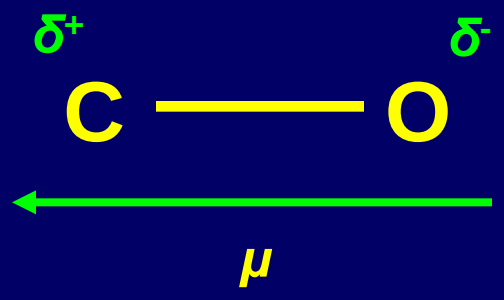
Το μόριο του CO μοιάζει με ηλεκτρικό δίπολο και εμφανίζει μόνιμη ηλεκτρική ροπή:

$$\mu = \delta_{\pm} r$$

$\delta_{\pm}$ : κλασματικό φορτίο
$r$ : μήκος δεσμού

# Εισαγωγή

**Το μόριο του αζώτου (και όλα τα διατομικά, ομοατομικά μόρια) δεν εμφανίζει διπολική ροπή, επειδή η κατανομή των ηλεκτρονίων είναι συμμετρική μεταξύ των δύο ομοίων ατόμων του.**




**Ετεροατομικό μόριο**

**Ομοατομικό μόριο**

## ΓΕΝΙΚΟΣ ΚΑΝΟΝΑΣ ΕΠΙΛΟΓΗΣ

**Η ύπαρξη μόνιμης ηλεκτρικής διπολικής ροπής είναι μια απαραίτητη προϋπόθεση, ώστε ένα μόριο να εμφανίζει φάσμα περιστροφής.**

# Απορρόφηση ενέργειας

**Ερώτηση: Για ποιο λόγο τα μόρια, τα οποία έχουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή, απορροφούν ενέργεια από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία;**

**Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αποτελείται από δύο παλλόμενα ηλεκτρικά πεδία, το μαγνητικό και το ηλεκτρικό πεδίο.**

**Το διατομικό ετεροατομικό μόριο είναι ηλεκτρικό δίπολο**

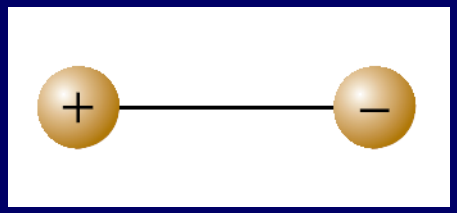
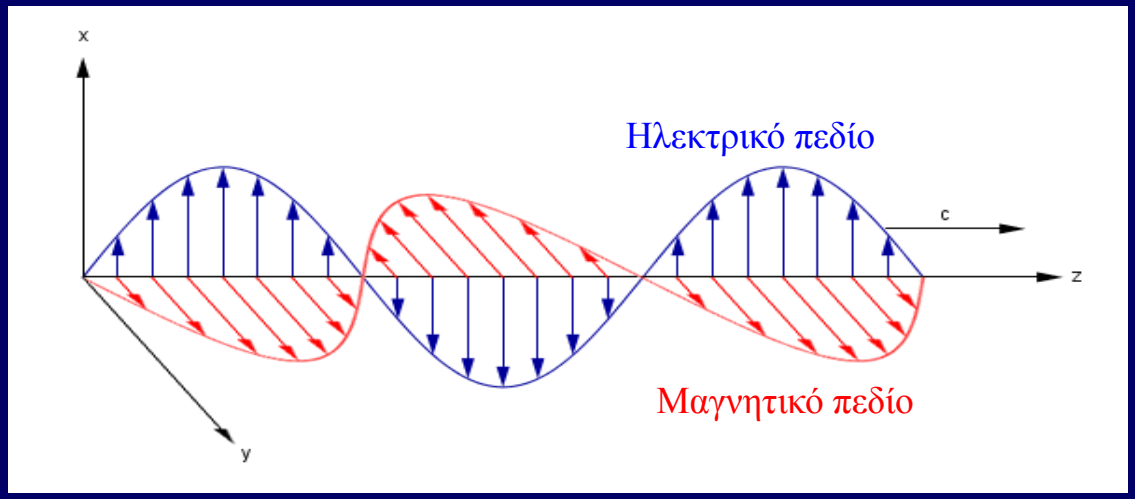



Image.url

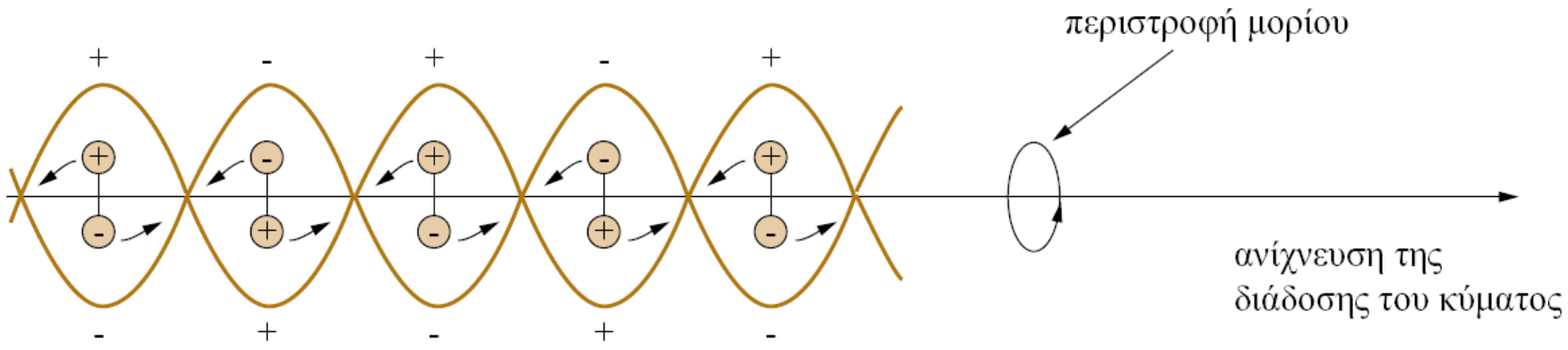



Ευθύγραμμα πολωμένη μονοχρωματική ακτινοβολία

# Απορρόφηση ενέργειας

**Η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρικής διπολικής ροπής του μορίου με το ηλεκτρικό πεδίο της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.**

Image.url

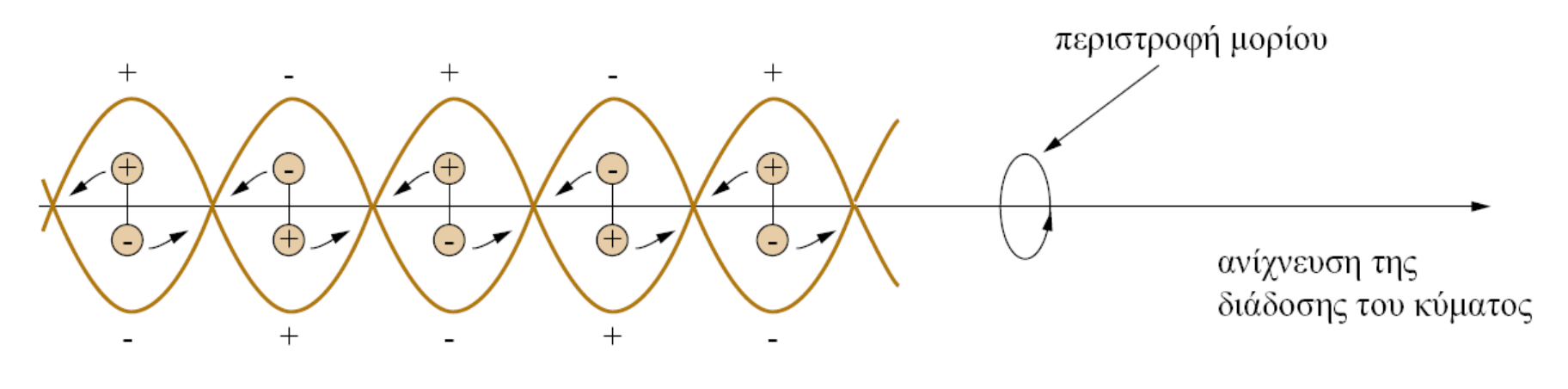



**Το παλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο εξασκεί μια ροπή στρέψης στο μόριο και το εξαναγκάζει να περιστραφεί γύρω από έναν άξονα που περνά από το κέντρο μάζας του, έτσι ώστε η διπολική ροπή (το διάνυσμά της) να ευθυγραμμιστεί με το ηλεκτρικό πεδίο.**

# Απορρόφηση ενέργειας

**Όταν το πεδίο και η ηλεκτρική ροπή "ευθυγραμμιστούν", τότε το μόριο απορροφά ενέργεια από την ακτινοβολία.**

Image.url



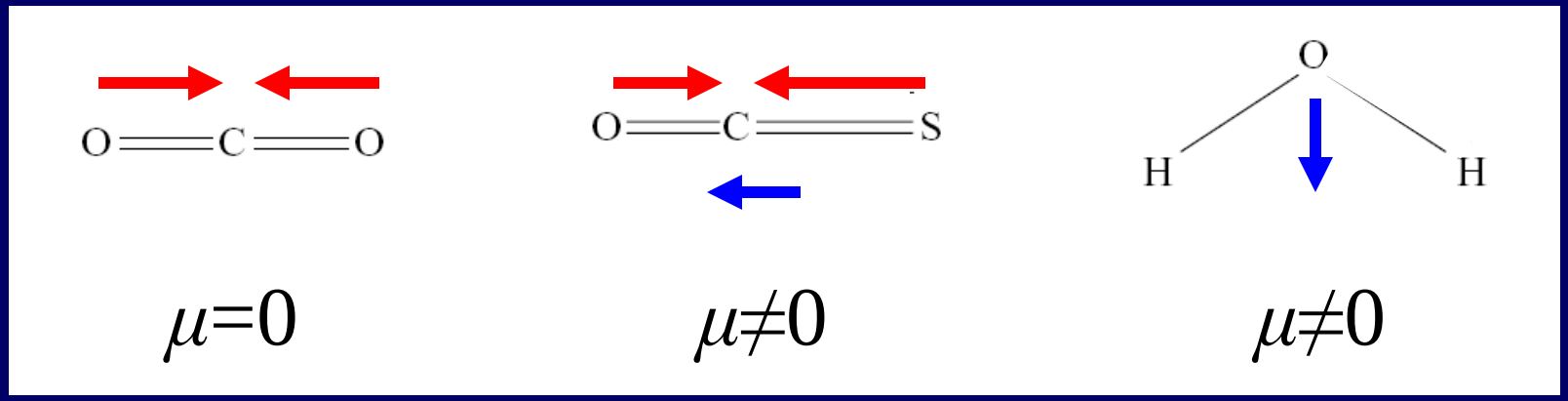

**Στην περίπτωση των πολυατομικών μορίων, η μόνιμη διπολική ροπή είναι η συνισταμένη των ηλεκτρικών διπολικών ροπών όλων των δεσμών του μορίου.**

# Απορρόφηση ενέργειας

**Η ηλεκτρική διπολική ροπή του γραμμικού τριατομικού μορίου $CO_2$ είναι μηδέν**

**Οι δεσμοί C=O και C=S δεν είναι ισοδύναμοι, με αποτέλεσμα η συνισταμένη διπολική ροπή να είναι διάφορη του μηδενός.**

**Το μόριο του νερού δεν είναι ευθύγραμμο και έχει δύο ισοδύναμους δεσμούς O-H, οι οποίοι σχηματίζουν γωνία 104,7°. Οι αντίστοιχες διπολικές ροπές δεν αλληλοεξουδετερώνονται.**




Ηλεκτρική διπολική ροπή των μορίων $CO_2$, OCS, και $H_2O$

# Απορρόφηση ενέργειας

**Γενικά, τα περισσότερα συμμετρικά μόρια δεν έχουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή και, επομένως, δεν απορροφούν ενέργεια και δεν δίνουν αμιγή φάσματα περιστροφής.**

| | | |
|---|---|---|
| **Επίπεδα τριγωνικά μόρια τύπου** | $AX_3$ | **(π.χ. $BCl_3$, $BF_3$)** |
| **Επίπεδα τετραγωνικά μόρια τύπου** | $AX_4$ | **(π.χ. $PtCl_4^{2-}$)** |
| **Τετραεδρικά μόρια τύπου** | $AX_4$ | **(π.χ. $CH_4$, $SiH_4$)** |
| **Οκταεδρικά μόρια τύπου** | $AX_6$ | **(π.χ. $SF_6$)** |

Image.url

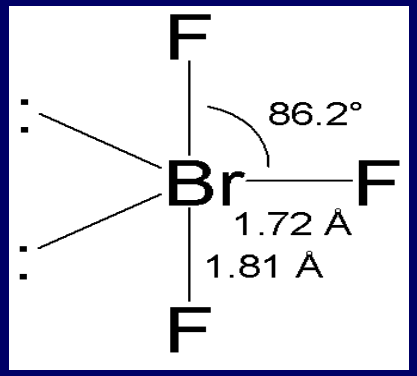



Image.url

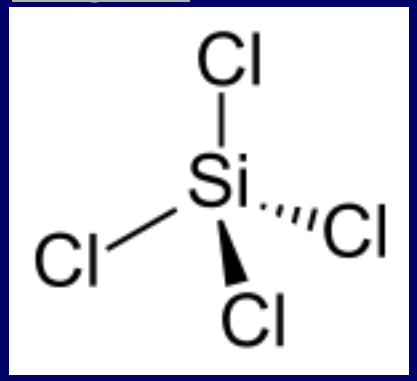
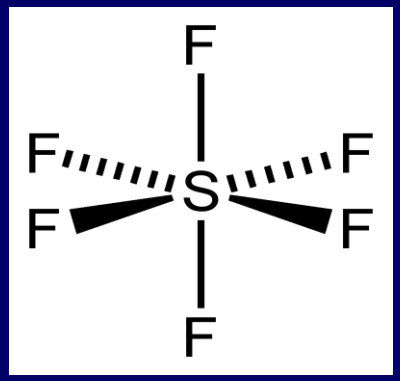



Image.url

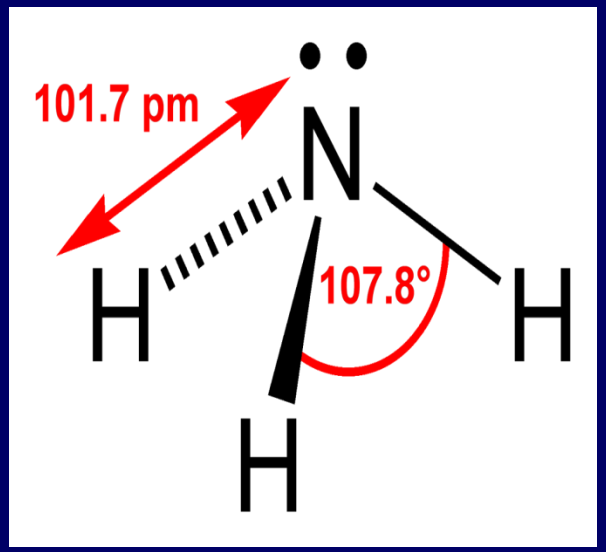


# Παράδειγμα

**Έχει το μόριο $NH_3$ διπολική ροπή;**

**Η δομή του μορίου της αμμωνίας αντιστοιχεί σε τριγωνική πυραμίδα με γωνία δεσμών 107$^o$ περίπου.**

Image.url




**Οι δεσμοί των τριών ισοδύναμων δεσμών N-H δεν αλληλοεξουδετερώνονται.**

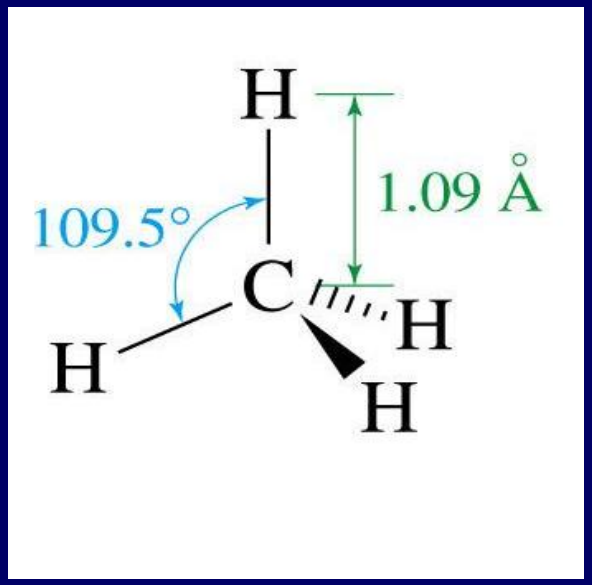
**Η συνισταμένη διπολική ροπή δεν είναι μηδέν και μάλιστα ενισχύεται από το μονήρες ζεύγος των ηλεκτρονίων του αζώτου.**

# Παράδειγμα

**Παρουσιάζει το μόριο του μεθανίου, $CH_4$ φάσμα περιστροφής;**

**Το μόριο $CH_4$ έχει τετραεδρική δομή με γωνία δεσμών 109,5$^o$. Όλοι οι δεσμοί είναι ισοδύναμοι.**

Image.url




**Μπορεί να αποδειχθεί γεωμετρικά ότι η συνισταμένη διπολική ροπή των τεσσάρων δεσμών είναι ίση με μηδέν.**

**Επομένως, το μεθάνιο δεν παρουσιάζει φάσμα περιστροφής.**

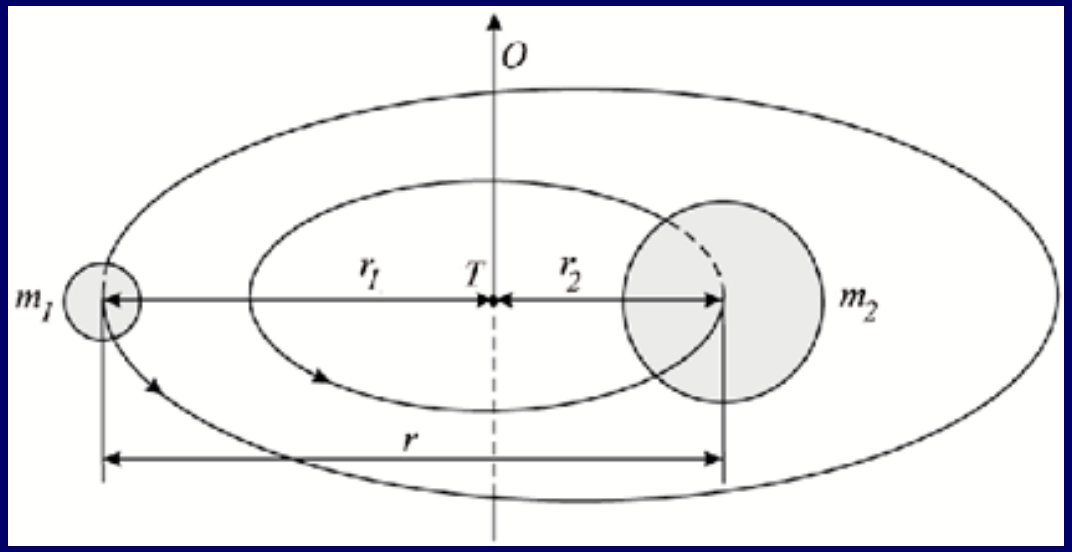
# Φάσματα περιστροφής διατομικών μορίων

**Τα διατομικά μόρια μπορεί να εξομοιωθούν με αλτήρα του οποίου οι σφαίρες έχουν μάζες και ακτίνες αντίστοιχα ίσες προς τις μάζες και τις ακτίνες των ατόμων που συνιστούν το μόριο.**

**Ο άκαμπτος σταθερού μήκους άξονας που συνδέει τις σφαίρες αντιστοιχεί στο δεσμό του μορίου.**

**Η ενέργεια περιστροφής του μορίου αντιστοιχεί στην ενέργεια του περιστρεφόμενου αλτήρα.**

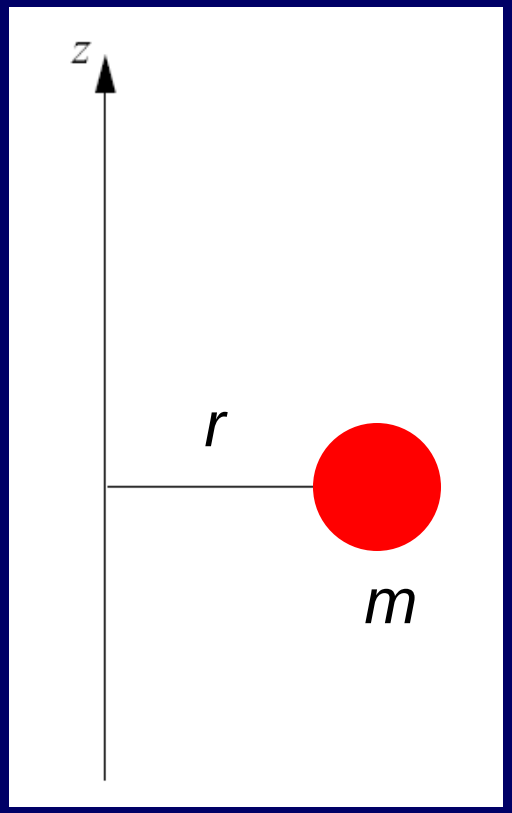
Image.url




Περιγραφή διατομικού μορίου ως άκαμπτου αλτήρα

# Ροπή αδράνειας

**Ροπή αδράνειας** είναι η αντίσταση που προβάλλει ένα σώμα στην προσπάθεια μεταβολής της περιστροφικής του κατάστασης.




Για ένα υλικό σημείο που περιστρέφεται γύρω από ένα άξονα $z$:

$$I = mr^2$$

Για ένα μόριο, η ροπή αδράνειας είναι ίση με το άθροισμα των ροπών αδράνειας **όλων** των ατόμων που το συνιστούν, ως προς τον **άξονα περιστροφής**.

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

# Ροπή αδράνειας διατομικού μορίου

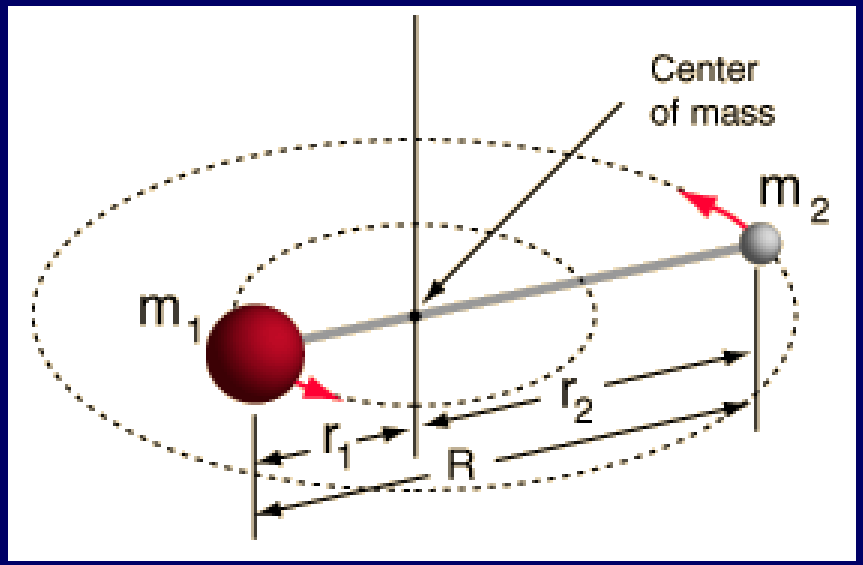
Ένα διατομικό μόριο μπορεί να περιστραφεί γύρω από το **κέντρο μάζας** του (κέντρο ισορροπίας), το οποίο ορίζεται από τη σχέση:

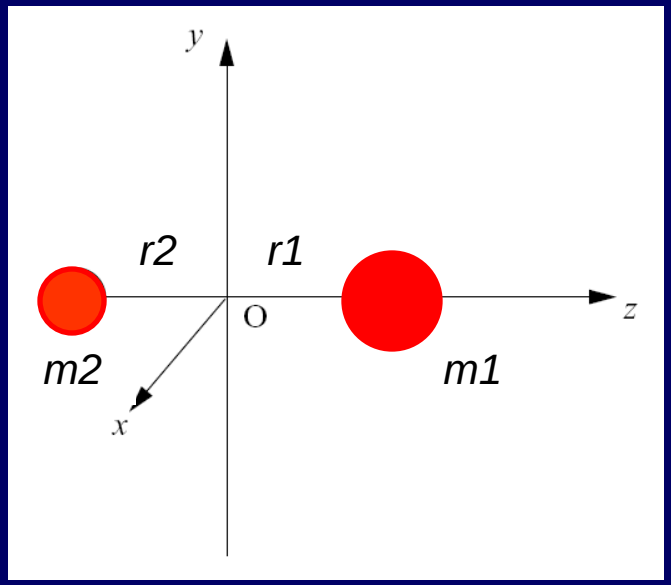
$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

Κατά την περιστροφική κίνηση, η θέση του κέντρου μάζας δε μεταβάλλεται. Επομένως:

***Όλοι οι άξονες περιστροφής διέρχονται από το κέντρο μάζας του μορίου.***

Image.url

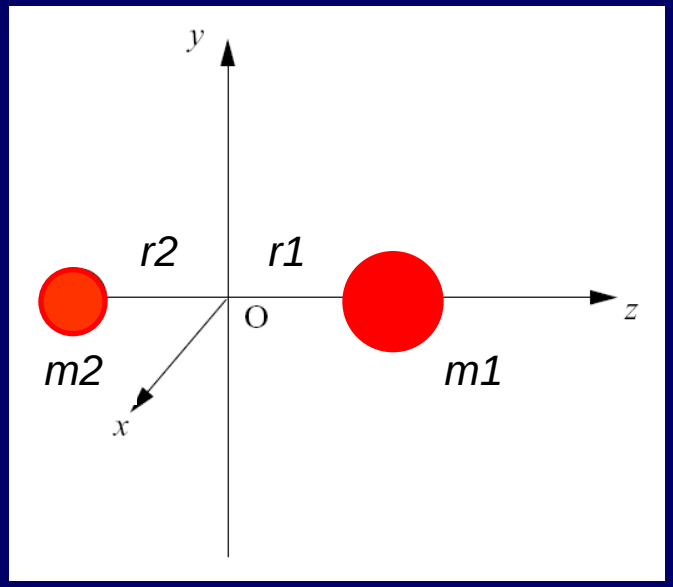



**Για ένα διατομικό μόριο υπάρχουν τρεις κύριοι άξονες περιστροφής**

# Παράδειγμα

**Να εξαχθούν οι εξισώσεις των ροπών αδράνειας διατομικού μορίου ως προς τους τρεις κύριους άξονες περιστροφής.**




**Ως προς τον άξονα *x*:** $I_x = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$

**Ως προς τον άξονα *y*:** $I_y = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$

**Ως προς τον άξονα *z*:** $I_z = 0$

**1. Στα διατομικά μόρια, οι δύο άξονες περιστροφής είναι ισοδύναμοι ($I_x = I_y$).**

**2. Η ροπή αδράνειας ως προς τον άξονα περιστροφής που συμπίπτει με τον δεσμό του μορίου είναι ίση με μηδέν.**

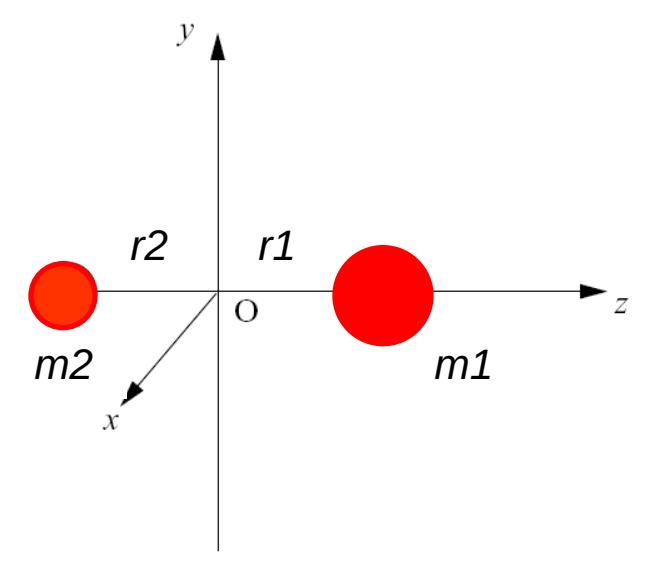
**3. Η σταθερά περιστροφής και η ενέργεια περιστροφής (βλ. παρακάτω) είναι η ίδια για τις δύο ισοδύναμες περιστροφές (εκφυλισμένες ενεργειακές στάθμες).**

# Παράδειγμα

**4. Επειδή $I_z = 0$, η σταθερά Β γίνεται άπειρη για περιστροφή γύρω από τον άξονα δεσμού του μορίου, και επομένως δεν υπάρχει αντίστοιχη ενέργεια περιστροφής.**

**Κατά την περιστροφή αυτή, το μόριο δεν αλληλεπιδρά με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και δεν απορροφά ενέργεια.**

**(Δεν μεταβάλλεται η διπολική ροπή)**




**5. Για περιστροφή γύρω από τους δύο ισοδύναμους άξονες του μορίου ισχύει:**

$$I = I_x = I_y$$

$$I = \mu r^2 \quad (r = r_1 + r_2)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad \text{ή} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$I_x = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

$$I_y = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

$$I_z = 0$$

# Ενεργειακά επίπεδα

Από τη λύση της εξίσωσης του Schrödinger για περιστρεφόμενο σωματίδιο προκύπτει ότι η ενέργεια περιστροφής είναι κβαντωμένη.

Οι επιτρεπτές τιμές της ενέργειας, $E$, δίνονται από την εξίσωση:

$$E = J\left(J+1\right)\frac{\hbar^2}{2I} \qquad J = 0, 1, 2, \ \ldots$$

Στη μοριακή φασματοσκοπία, ο κβαντικός αριθμός περιστροφής συμβολίζεται με $J$.

Η ενέργεια συνήθως εκφράζεται συναρτήσει της σταθεράς περιστροφής, $B$, του μορίου:

$$hcB = \frac{\hbar^2}{2I}$$ δηλαδή $$B(\mathrm{cm}^{-1}) = \frac{h}{8\pi^2 cI}$$ ή $$B(\mathrm{Hz}) = \frac{h}{8\pi^2 I}$$

Αντικαθιστώντας, προκύπτει ότι: $$E = hcBJ\left(J+1\right)$$

# Ενεργειακά επίπεδα

Αν η ενέργεια $E$ διαιρεθεί με $hc$, τα ενεργειακά επίπεδα περιστροφής εκφράζονται συναρτήσει του περιστροφικού όρου $F(J)$, ο οποίος έχει (όπως και η σταθερά περιστροφής $B$) διαστάσεις κυματαριθμού ($cm^{-1}$):

$$F(J) = BJ\left(J+1\right) \qquad J = 0, 1, 2, \ \ldots$$

Κανόνας επιλογής:
(επιτρεπτές μεταπτώσεις)

$$\Delta J = \pm 1$$

Αντικαθιστώντας, προκύπτει ότι:

$$E = hcBJ\left(J+1\right)$$

# Κυματαριθμοί απορρόφησης

Αν η ενέργεια $E$ διαιρεθεί με $hc$, τα ενεργειακά επίπεδα περιστροφής εκφράζονται συναρτήσει του περιστροφικού όρου $F(J)$, ο οποίος έχει (όπως και η σταθερά περιστροφής $B$) διαστάσεις κυματαριθμού ($cm^{-1}$):

$$F(J) = BJ\left(J+1\right) \qquad J = 0, 1, 2, \ \ldots$$

Κανόνας επιλογής:
(επιτρεπτές μεταπτώσεις)

$$\Delta J = \pm 1$$

Από την εφαρμογή του κανόνα επιλογής προκύπτει ότι οι κυματαριθμοί των επιτρεπτών μεταβάσεων απορρόφησης $J \leftarrow J-1$, είναι:

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

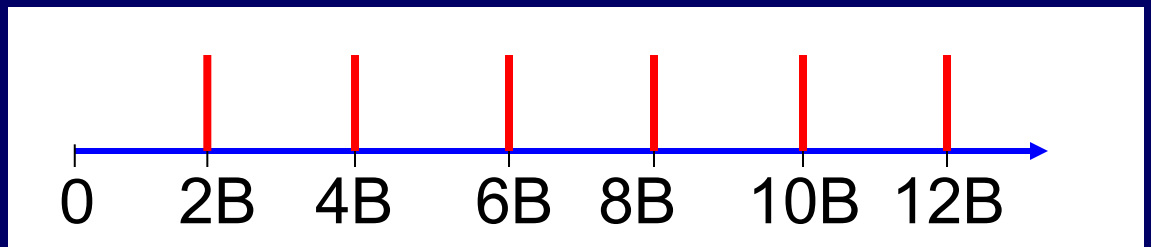
Επομένως, ο κυματαριθμός απορρόφησης για κάθε μια επιτρεπτή περιστροφική μετάπτωση είναι ακέραιο πολλαπλάσιο της ποσότητας $2B$.

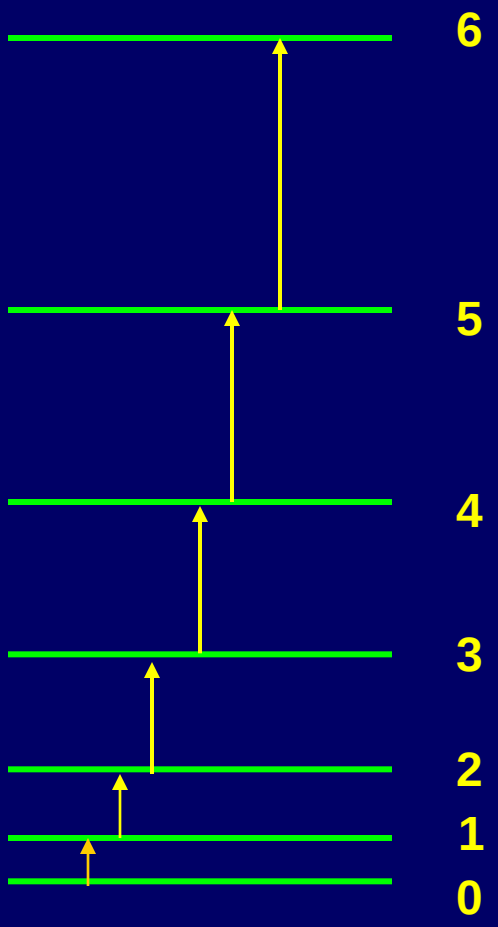
# Φάσμα περιστροφής

$$E = hcBJ\left(J+1\right)$$

$$\nu = 2BJ$$

| Στάθμη | Ενέργεια ($J$) | Μετάπτωση | $\Delta E$ (cm$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $J$= 0 | 0 | | |
| $J$= 1 | 2$hcB$ | $J$= 1 ← $J$= 0 | 2$B$ |
| $J$= 2 | 6$hcB$ | $J$= 2 ← $J$= 1 | 4$B$ |
| $J$= 3 | 12$hcB$ | $J$= 3 ← $J$= 2 | 6$B$ |
| $J$= 4 | 20$hcB$ | $J$= 4 ← $J$= 3 | 8$B$ |
| $J$= 5 | 30$hcB$ | $J$= 5 ← $J$= 4 | 10$B$ |
| $J$= 6 | 42$hcB$ | $J$= 6 ← $J$= 5 | 12$B$ |

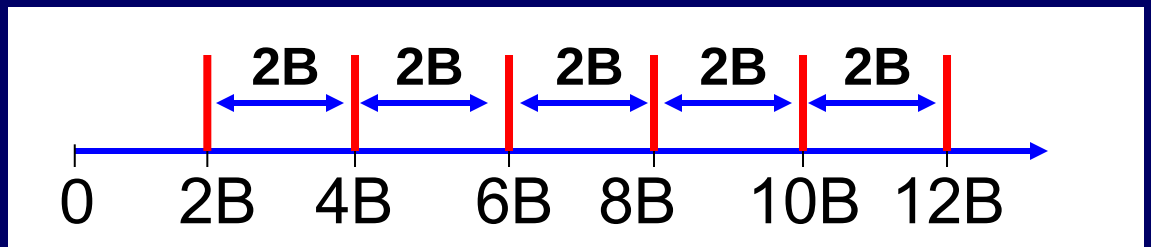


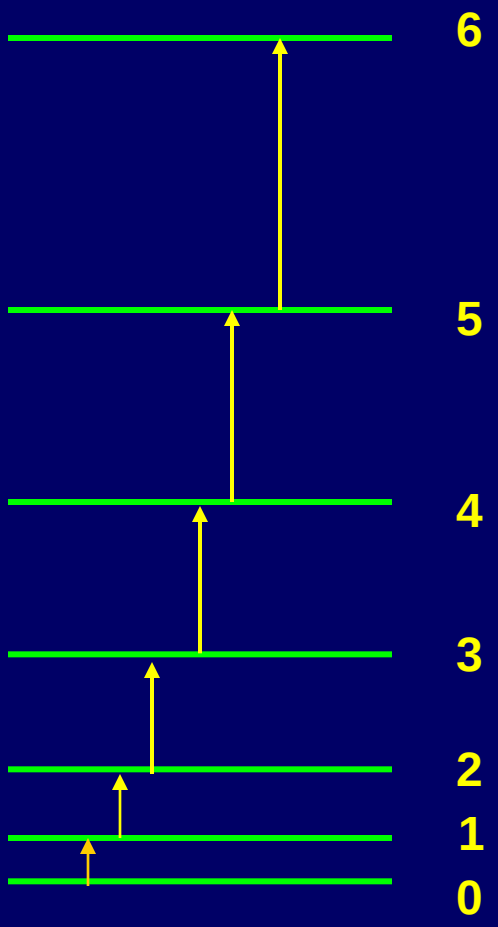



# Φάσμα περιστροφής

**Η ενεργειακή διαφορά (απόσταση) μεταξύ δύο διαδοχικών κορυφών στο φάσμα περιστροφής είναι σταθερή και ίση με $\Delta E = 2B$ ($cm^{-1}$).**

| | | | |
|---|---|---|---|
| $J = 0$ | 0 | | |
| $J = 1$ | $2hcB$ | $J = 1 \leftarrow J = 0$ | $2B$ |
| $J = 2$ | $6hcB$ | $J = 2 \leftarrow J = 1$ | $4B$ |
| $J = 3$ | $12hcB$ | $J = 3 \leftarrow J = 2$ | $6B$ |
| $J = 4$ | $20hcB$ | $J = 4 \leftarrow J = 3$ | $8B$ |
| $J = 5$ | $30hcB$ | $J = 5 \leftarrow J = 4$ | $10B$ |
| $J = 6$ | $42hcB$ | $J = 6 \leftarrow J = 5$ | $12B$ |



# Φάσμα περιστροφής

Η ενεργειακή διαφορά (απόσταση) μεταξύ δύο διαδοχικών κορυφών στο φάσμα περιστροφής είναι **σταθερή** και ίση με $\Delta E = 2B$ ($cm^{-1}$).

Η **θέση** και η **απόσταση** των κορυφών στο φάσμα καθορίζονται από τη σταθερά περιστροφής:

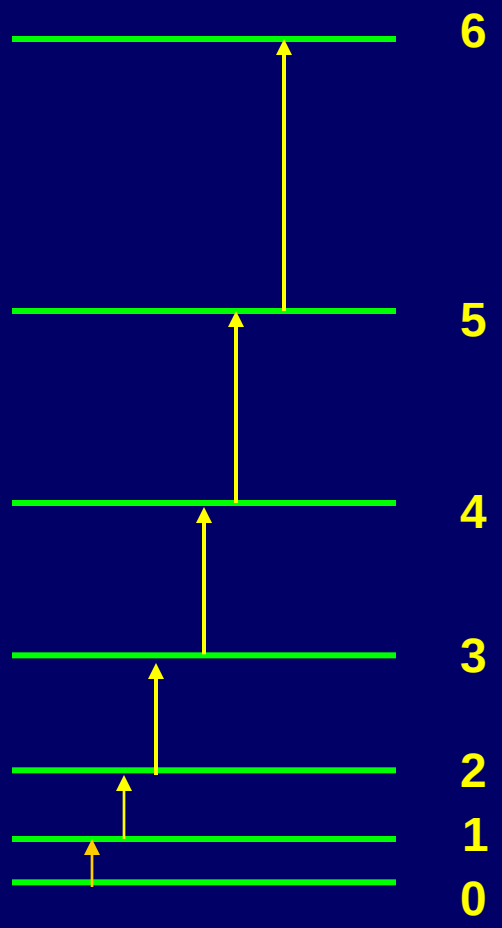
$$\nu = 2BJ$$

Η **σταθερά περιστροφής** μπορεί να υπολογιστεί από τα φασματικά δεδομένα.

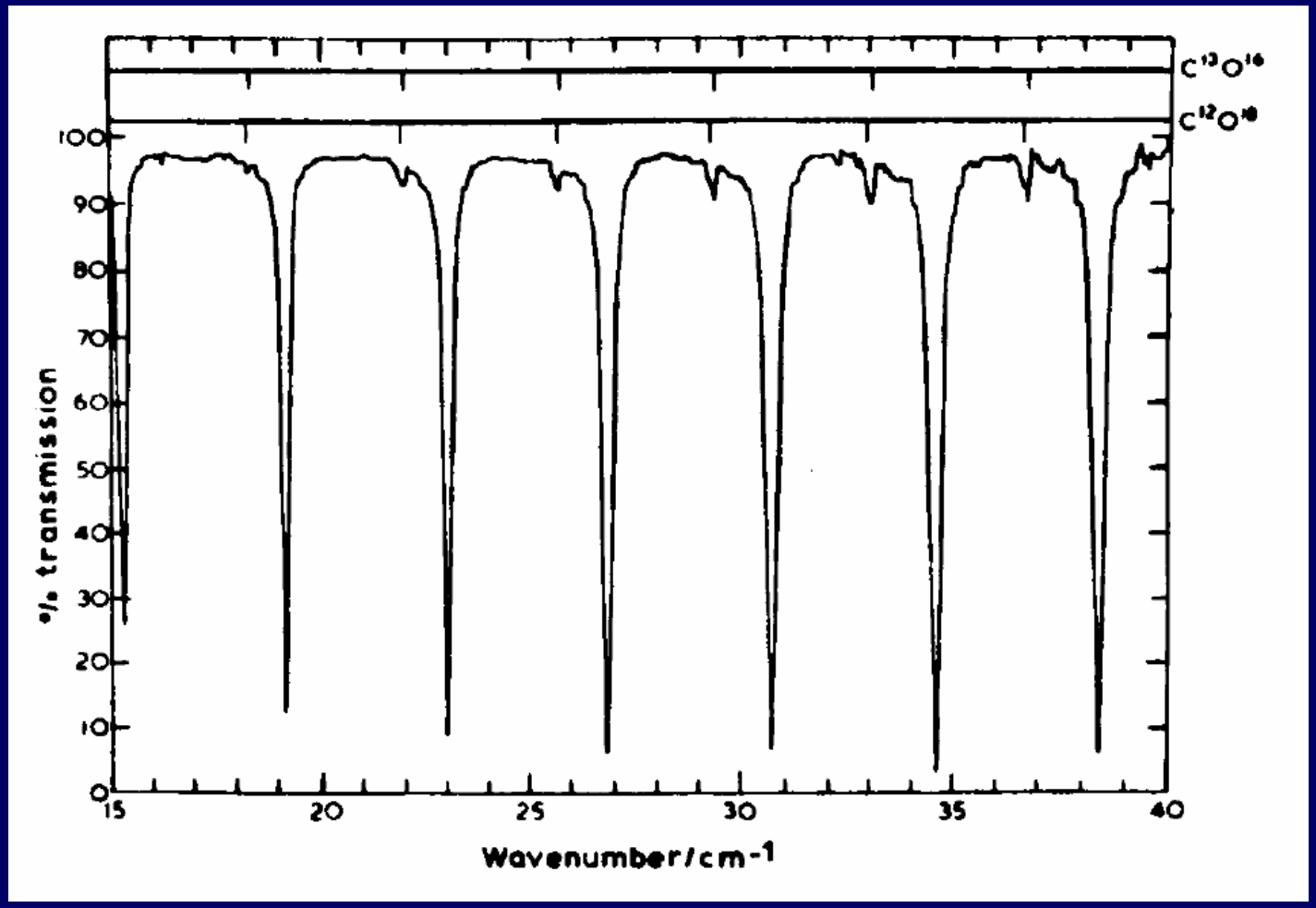
Η σταθερά περιστροφής δίνεται συνήθως σε $cm^{-1}$ αλλά μπορεί να εκφραστεί και σε μονάδες συχνότητας (Hz).

Υπενθυμίζεται η σχέση μεταξύ συχνότητας και κυματαριθμού:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$$



# Το φάσμα περιστροφής του CO

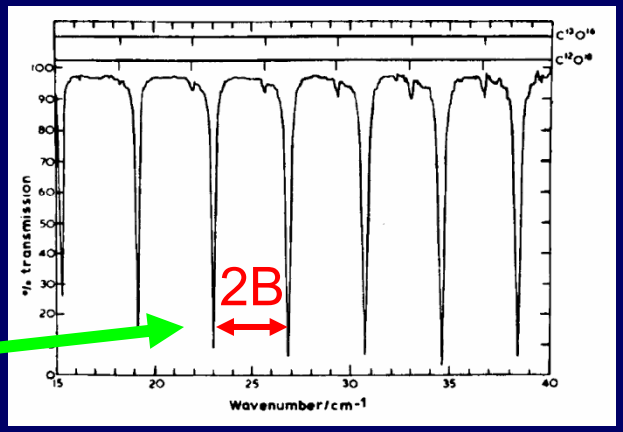



Το φάσμα περιστροφής του CO, στο οποίο φαίνονται οι μεταπτώσεις $J$= **4 ← 3** (15,38 cm$^{-1}$) έως $J$= **10 ← 9** (38,41 cm$^{-1}$) [J. Infrared Phys. 14 (1974) 277]

# Προσδιορισμός μήκους δεσμού

**Η φασματοσκοπία μικροκυμάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του μήκους δεσμού ενός μορίου.**

**Για διατομικά μόρια, η διαδικασία συνοψίζεται στα εξής βήματα:**




1. Λήψη του φάσματος περιστροφής του μορίου
2. Προσδιορισμός της σταθεράς $B$ από το φάσμα
3. Υπολογισμός της ροπής αδράνειας, $I$

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

4. Υπολογισμός της ανηγμένης μάζας του μορίου, $\mu$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

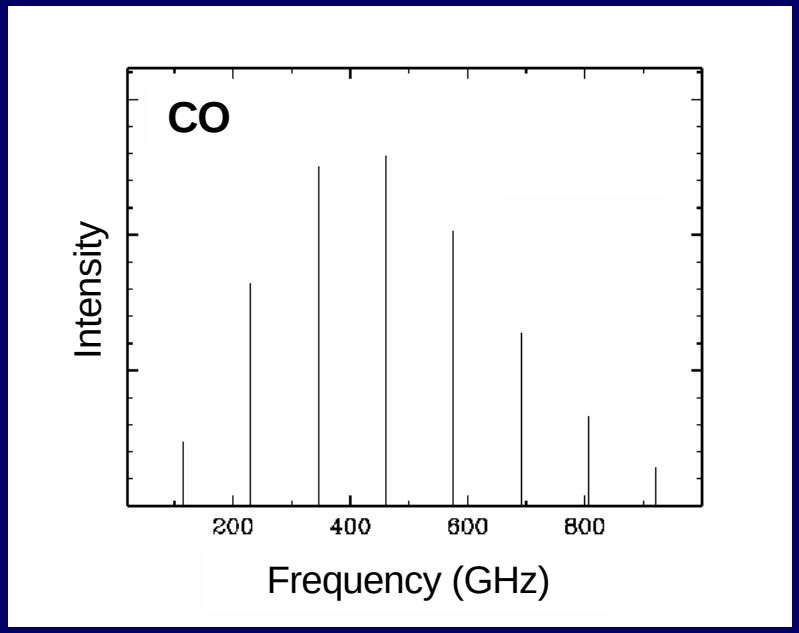
5. Υπολογισμός του μήκους του δεσμού, $r$

$$I = \mu r^2$$

# Παράδειγμα: Το μόριο του CO

**Να προσδιοριστεί το μήκος δεσμού του μορίου του CO από τα παρακάτω φασματικά δεδομένα.**

**Το φάσμα περιστροφής του CO**




**Συχνότητες ενεργειακών μεταπτώσεων στο μόριο CO**

| $\nu$ (GHz) | $\Delta E$ (x10$^{-22}$ J/μόριο) |
|---|---|
| 115,271 | 0,7638 |
| 230,542 | 1,5276 |
| 345,813 | 2,2914 |
| 461,084 | 3,0552 |
| 576,355 | 3,8190 |

**Η σταθερά περιστροφής μπορεί να υπολογιστεί εύκολα από την απόσταση ($2B$) δύο διαδοχικών κορυφών στο φάσμα.**

# Παράδειγμα: Το μόριο του CO

**Από τα δεδομένα του Πίνακα, προκύπτει ότι:**

**$2B$= 115,271 GHz → $B$= 57,6355 GHz ή $B$=1,9212 cm$^{-1}$**

**Η ροπή αδράνειας υπολογίζεται στη συνέχεια από την εξίσωση:**

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

**Συχνότητες ενεργειακών μεταπτώσεων στο μόριο CO**

| $\nu$ (GHz) | $\Delta E$ (x10$^{-22}$ J/μόριο) |
|---|---|
| 115,271 | 0,7638 |
| 230,542 | 1,5276 |
| 345,813 | 2,2914 |
| 461,084 | 3,0552 |
| 576,355 | 3,8190 |

$$\Rightarrow I = \frac{6.6262\times10^{-34}\,J\cdot s}{8\times(3,14)^2\times\left(2,9979\times10^{10}\,cm\cdot s^{-1}\right)\times\left(1,9212\,cm^{-1}\right)} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{I = 14,5857\times10^{-47}\,\mathrm{kg\ m^2}}$$

1J= 1 kg m$^2$ s$^{-2}$

# Παράδειγμα: Το μόριο του CO

Η ανηγμένη μάζα του μορίου, $\mu$, υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\mu = \frac{m_C m_O}{m_C + m_O} = \frac{12,0000 \times 15,9949}{12,0000 + 15,9949} = 6,8562\ amu$$

**Ατομικές μάζες**

$^{12}C$: 12,0000 amu
$^{16}O$: 15,9949 amu

1 amu= 1,6605x$10^{-27}$ kg

$$\mu = 6,8562 \times \left(1,6605 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}\right) \Rightarrow \boxed{\mu = 11,3847 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}}$$

Το μήκος του δεσμού του μορίου του CO υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$I = \mu r^2$$

$$I = 14,5857 \times 10^{-47}\,\mathrm{kg\ m^2}$$

$$\mu = 11,3847 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$$

$$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = 1,1319 \times 10^{-10}\,\mathrm{m} \Rightarrow \boxed{r = 1,1319\ \mathring{A}}$$

# Σύνοψη - Μορφή περιστροφικών φασμάτων

Εφαρμογή των κανόνων επιλογής στα ενεργειακά επίπεδα ενός άκαμπτου στροφέα δείχνει ότι οι κυματαριθμοί των επιτρεπτών μεταβάσεων απορρόφησης, $J+1 \leftarrow J$, είναι:

$$\nu = 2B(J+1) \qquad J = 0, 1, 2, \ldots$$

Το φάσμα αποτελείται από μια ακολουθία γραμμών με κυματαριθμούς $2B$, $4B$, $6B$, … και, επομένως, απόσταση $2B$ μεταξύ τους.

Το επίπεδο με τον μέγιστο πληθυσμό σε γραμμικό μόριο αντιστοιχεί σε $J$ ίσο με

$$J_{\max} = \left(\frac{kT}{2hcB}\right)^{1/2} - \frac{1}{2}$$

Η τιμή του $J$ που αντιστοιχεί στην πιο έντονη γραμμή δεν είναι αυτή του $J_{\max}$, γιατί η παρατηρούμενη απορρόφηση περιλαμβάνει την εξαναγκασμένη εκπομπή.

# Άσκηση 1

Να υπολογιστεί η συχνότητα στην οποία θα εμφανιστεί η μετάπτωση $J=4 \leftarrow J=3$ στο φάσμα περιστροφής του $^{14}N^{16}O$. Το μήκος δεσμού του μορίου είναι 115 pm.

Οι περιστροφικές στάθμες ενέργειας δίνονται από τη σχέση:

$$F(J) = BJ(J+1)$$

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I} = \frac{1,0546\times10^{-34}\,\mathrm{J\,s}}{(4\pi)\times\left(2,998\times10^{8}\,\mathrm{m\,s^{-1}}\right)\times\left(1,640\times10^{-46}\,\mathrm{kg\,m^{2}}\right)} \Rightarrow B = 170,\,\mathrm{m^{-1}}$$

$$I = m_{eff}\,r^{2} = \left(1,240\times10^{-26}\,\mathrm{kg}\right)\times\left(115\times10^{-12}\,\mathrm{m}\right)^{2} \Rightarrow I = 1,640\times10^{-46}\,\mathrm{kg\,m^{2}}$$

$$m_{eff} = \frac{m_{\mathrm{N}}m_{\mathrm{O}}}{m_{\mathrm{N}}+m_{\mathrm{O}}} = \left(\frac{14,003\times15,995}{14,003+15,995}\,\mathrm{amu}\right)\times\left(1,6605\times10^{-27}\,\mathrm{kg\,amu^{-1}}\right)$$

$$\Rightarrow m_{eff} = 1,240\times10^{-26}\,\mathrm{kg}$$

# Άσκηση 1

Να υπολογιστεί η συχνότητα στην οποία θα εμφανιστεί η μετάπτωση $J=4 \leftarrow J=3$ στο φάσμα περιστροφής του $^{14}N^{16}O$. Το μήκος δεσμού του μορίου είναι 115 pm.

Οι περιστροφικές στάθμες ενέργειας δίνονται από τη σχέση:

$$F(J) = BJ(J+1) \longrightarrow F(J) - F(J-1) = BJ(J+1) - B(J-1)J = 2BJ$$

$$\nu_{4\leftarrow 3} = 2 \times \left(1,707\ \mathrm{cm}^{-1}\right) \times 4 \Rightarrow \nu_{4\leftarrow 3} = 13,6\ \mathrm{cm}^{-1}$$

$$\nu = \nu c = \left(13,65\ \mathrm{cm}^{-1}\right) \times \left(2,998 \times 10^{10}\ \mathrm{cm\ s}^{-1}\right) \Rightarrow \boxed{\nu = 4,09 \times 10^{11}\ \mathrm{Hz}}$$

$$B = 170,7\ \mathrm{m}^{-1}$$

$$I = 1,640 \times 10^{-46}\ \mathrm{kg\ m}^2$$

$$m_{eff} = 1,240 \times 10^{-26}\ \mathrm{kg}$$

# Άσκηση 2

Το φάσμα περιστροφής της γραμμικής ρίζας FeCO δίνει τις ακόλουθες μεταπτώσεις $J+1 \leftarrow J$:

(α) Να υπολογιστεί η σταθερά περιστροφής $B$ του μορίου

(β) Να εκτιμηθεί η τιμή του $J$ για το περιστροφικό επίπεδο με το μεγαλύτερο πληθυσμό στους 298 και τους 100 K.

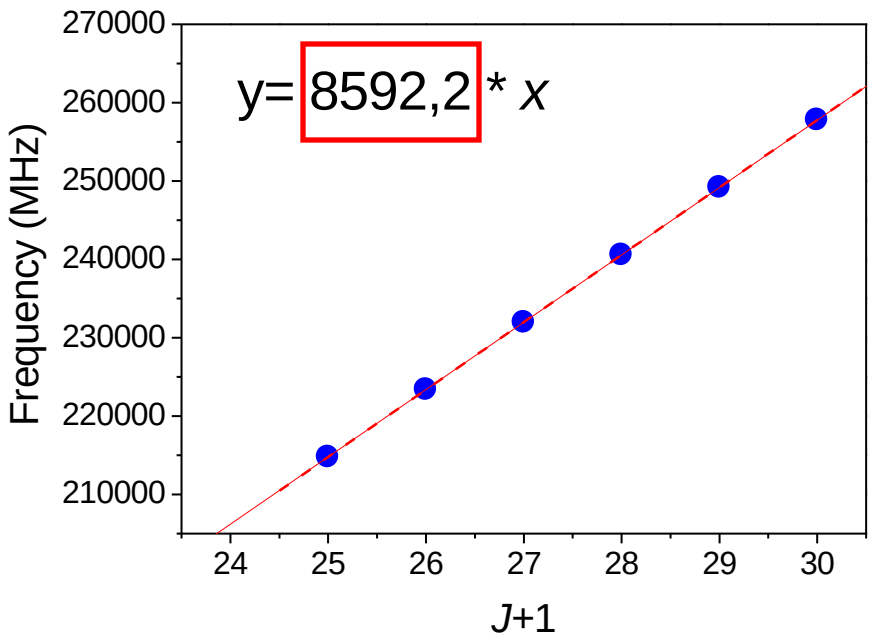
| $J$ | $\nu$ / MHz |
|---|---|
| 24 | 214777.7 |
| 25 | 223379.0 |
| 26 | 231981.2 |
| 27 | 240584.4 |
| 28 | 249188.5 |
| 29 | 257793.5 |

$$\left.\begin{aligned} \nu &= 2B(J+1) \\ \nu &= \nu c \end{aligned}\right\} \nu = \boxed{2Bc}(J+1)$$

$$2Bc = 8592,2\ \text{MHz}$$

$$\Rightarrow B = \frac{8592,2\times10^{6}\,\text{s}^{-1}}{2\times\left(2,988\times10^{8}\,\text{m}^{-1}\right)}$$

$$\Rightarrow \boxed{B = 14,38\ \text{m}^{-1}}$$



# Άσκηση 2

Το φάσμα περιστροφής της γραμμικής ρίζας FeCO δίνει τις ακόλουθες μεταπτώσεις $J+1 \leftarrow J$:

(α) Να υπολογιστεί η σταθερά περιστροφής $B$ του μορίου

(β) Να εκτιμηθεί η τιμή του $J$ για το περιστροφικό επίπεδο με το μεγαλύτερο πληθυσμό στους 298 και τους 100 K.

| $J$ | $\nu$ / MHz |
|---|---|
| 24 | 214777.7 |
| 25 | 223379.0 |
| 26 | 231981.2 |
| 27 | 240584.4 |
| 28 | 249188.5 |
| 29 | 257793.5 |

$$J_{\max} = \left(\frac{kT}{2hcB}\right)^{1/2} - \frac{1}{2}$$

$T = 298$ K

$$J_{\max} = \left(\frac{\left(1,381\times10^{-23} J\ K^{-1}\right)\times\left(298K\right)}{\left(6,626\times10^{-34} J\ s\right)\left(8592,2\times10^{6} s^{-1}\right)}\right)^{1/2} - \frac{1}{2} \Rightarrow \boxed{J_{\max} = 26}$$

$T = 100$ K $\quad \boxed{J_{\max} = 15}$

$$2Bc = 8592, \text{MHz}$$

$$B = 14,38\ \text{m}^{-1}$$

# Ασκήσεις

**Η περιστροφική μετάπτωση μορίων μιας ουσίας, $J$=4←$J$=3, παρατηρήθηκε στη συχνότητα 173,691 GHz. Σε ποια συχνότητα θα παρατηρηθεί η μετάπτωση $J$=1←$J$= 0;**

**Η συχνότητα της μετάπτωσης $J$=2←$J$=1 του μορίου $NF_3$ παρατηρείται στα 42723,84 MHz. Να υπολογιστεί η ροπή αδράνειας του μορίου.**

**Συχνά υποθέτουμε ότι το μήκος ενός δεσμού δε μεταβάλλεται σημαντικά μετά από αντικατάσταση ενός ατόμου με το ισότοπό του. Δείξτε αν κάτι τέτοιο ισχύει για τα μόρια $^1HCl$ και $^2HCl$. Οι κυματάριθμοι των μεταπτώσεων περιστροφής $J$=1←0 για το $^1HCl$ και το $^2HCl$ είναι 20,8784 $cm^{-1}$ και 10,7840 $cm^{-1}$, αντίστοιχα. Δίνονται: $m(^1H)$=1,007825 amu, $m(^2H)$=2,0140 amu, $m(^{35}Cl)$= 34,96885 amu.**

**Η σταθερά περιστροφής του CO στη θεμελιώδη και την πρώτη διεγερμένη δονητική κατάσταση είναι 1,9314 $cm^{-1}$ και 1,6116 $cm^{-1}$, αντίστοιχα. Πόσο τοις εκατό μεταβάλλεται το μήκος του δεσμού σαν αποτέλεσμα αυτής της μετάπτωσης;**

# Τέλος Ενότητας

# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.

Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΕΣΠΑ 2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

# Σημείωμα Ιστορικού εκδόσεων έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.

# Σημείωμα αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Αναπληρωτής Καθηγητής, Δημήτρης Κονταρίδης. «Μοριακή Φασματοσκοπία». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:
https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2173/

# Σημείωμα αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».

[1] http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.