$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \underbrace{\frac{1}{2}m\omega^2x^2}_{E_{tit}} + \underbrace{\frac{1}{2}I\omega^2}_{E_{dön}}\right]|\chi\rangle = (E_{ele} + E_{tit} + E_{dön})|\chi\rangle$$

$$E_{tit} = \left(v + \tfrac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

$$|\chi\rangle = |\chi_{ele}\rangle|\chi_{tit}\rangle|\chi_{dön}\rangle$$

- $E_{dön} = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{(I\omega)^2}{2I} = \frac{L^2}{2I}$ veya $E_{dön} = \frac{j^2}{2I}$ $\quad I\omega = L$

$$E_{dön} = \frac{j^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I}j(j+1) \qquad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$E_{dön} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}j(j+1) \rightarrow E_{dön} = hc\underbrace{\frac{h}{8\pi^2 cI}}_{B}j(j+1) \qquad B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$$

I: Eylemsizlik momenti

$$E_{dön} = hcBj(j+1), \quad \bar{E}_{dön} = \frac{E_{dön}}{hc} = Bj(j+1) \quad [cm^{-1}]$$

10.1. HCl molekülünün dönme hareketi yapabildiğini düşünerek dönme enerji değerlerinde,

a) $j=0 \rightarrow j=1$

b) $j=1 \rightarrow j=2$ 'ye olan geçişler için soğurulan elektromanyetik dalgaların frekans ve dalga sayısını bulunuz. ($I_{HCl} = 0{,}28\times10^{-46}\ kgm^2$)

a: $E_{dön}(j) = \frac{h^2}{8\pi^2 cI}j(j+1) = Bhcj(j+1)$, $\bar{E}_{dön}(j) = Bj(j+1)$, $B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$

$$\left.\begin{aligned} E_{dön}(j=1) &= 2Bhc \\ E_{dön}(j=0) &= 0 \end{aligned}\right\} \Delta E(j=0\rightarrow j=1) = E_{dön}(j=1) - E_{dön}(j=0) = 2Bhc - 0 = 2Bhc$$

- $\Delta E = h\nu \Rightarrow \nu_{j=0\rightarrow1} = \frac{\Delta E}{h} = \frac{2BKc}{K} = 2Bc$

$$\nu(j=1\rightarrow0) = 2Bc = 2\left(\frac{h}{8\pi^2 cI}\right)c = \frac{h}{4\pi^2 I}$$

$$\nu(j=1\to0) = \frac{6{,}626\times10^{-34}\ \text{j.s}}{4(3{,}14)^2(0{,}728\times10^{-46}\ \text{kgm}^2)} = 0{,}06\times10^{13}\ \text{Hz}\ //$$

b)

$$\left.\begin{aligned} E_{dön}(j=1) &= 2Bhc \\ E_{dön}(j=2) &= 6Bhc \end{aligned}\right\} \quad \Delta E(j=2\to1) = E_{dön}(j=2) - E_{dön}(j=1)$$

$$\Delta E(j=2\to1) = 6Bhc - 2Bhc = 4Bhc\ //$$

$$\nu_{j=2\to1} = \frac{\Delta E(j=2\to1)}{h} = \frac{4Bhc}{h} = 4Bc = \frac{h}{2\pi^2 I}$$

$$\nu_{j=2\to1} = 0{,}12\times10^{13}\ \text{Hz}, \qquad \lambda_{1\to2} = 2{,}5\times10^{-5}\ \text{m}\ //$$

10.2. Siyanür molekülünün (CN) mikrodalga spektrumunda gözlenen ilk iki soğurma arası $\Delta\bar{E} = 3{,}7378\ \text{cm}^{-1}$ olduğuna göre C ve N arasındaki bağ uzunluğunu hesaplayınız.

$$\bar{E}_{dön} = B(j+1)j = \frac{h}{8\pi^2 cI}\,j(j+1) \qquad I = \mu r^2,\ \mu = \frac{m_C m_N}{m_C + m_N}$$

$$I = \frac{h}{8\pi^2 c\bar{E}}\,j(j+1)$$

ilk soğurma : $j=0$

ikinci soğurma : $j=1$

$$I = \frac{h}{8\pi^2 c\bar{E}}\left[1(1+1) - 0(0+1)\right] = \frac{h}{4\pi^2 c\bar{E}} = \frac{6{,}626\times10^{-34}\ \text{j.s}}{8(3{,}14)^2(3\times10^8\ \text{m/s})(3{,}7378\times10^2\ \text{m}^{-1})}$$

$$I = 7{,}37\times10^{-47}\ \text{kgm}^2$$

- $I = \mu r^2 \to r = \left(\frac{I}{\mu}\right)^{1/2} = 1{,}17\times10^{-10}\ \text{m}\ //$

10.3. $^3\Delta$ spektral teriminin açısal momentumunu belirleyiniz. Enerji seviyelerinde spin-yörünge etkileşimini göz önüne alarak enerji düzeylerinin bağıl değerlerini çiziniz.

Atomlarda spektral terim: $^{2S+1}L_{j=|L+S|>0}$ $\quad \Delta E = \frac{A}{2}(\vec{L}\cdot\vec{S})$

Moleküllerde spektral terim: $^{2S+1}\Lambda_{\Sigma+\Lambda=\Omega}$ $\quad \Delta E = A\,(\vec{\Lambda}\cdot\vec{\Sigma})$

$L = 0, 1, 2, 3, \ldots$ $\quad$ S P D F

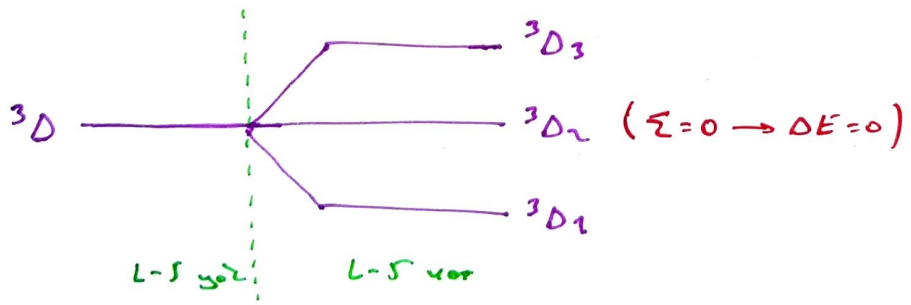
$\Lambda = 0, 1, 2, 3, \ldots$ $\quad \Sigma\ \Pi\ \Delta\ \Phi$

Λ : Yörüngesel açısal momentum ($\hbar\Lambda$), $\Lambda = |m_l|$

Σ : Spin açısal momentum ($\hbar\Sigma$), $\Sigma = -S, \ldots, +S$

Ω : Toplam açısal momentum, negatif olabilir.

- $^3\Delta$ $\quad \Delta \Rightarrow \Lambda = 2$; $\quad 2S+1 = 3 \Rightarrow S = 1$ $\quad \Rightarrow \Omega = (\Lambda - S), \ldots (\Lambda + S)$ $\quad \Omega = 3, 2, 1$ $\quad ^3\Delta_3\ ^3\Delta_2\ ^3\Delta_1$



10.4. $^5\Pi$ spektral teriminin açısal momentumunu belirleyiniz. Enerji skalasında spin-yörünge etkileşimini göz önüne alarak enerji düzeylerindeki kaymayı bağıl olarak çiziniz.

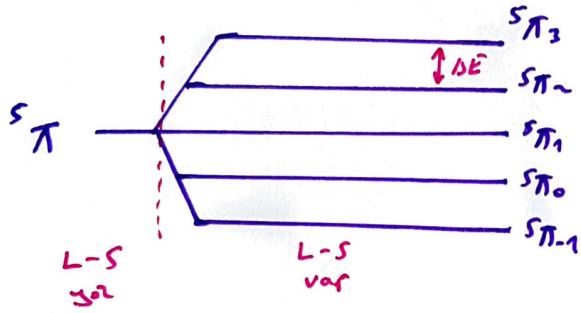
$^{2S+1}\Lambda_{\Sigma+\Lambda=\Omega}$

$^5\Pi \Rightarrow$ $\Lambda = 1 = |m_\ell|$

$2S+1 = 5 \Rightarrow S = 2 \Rightarrow \Sigma = -2, -1, 0, 1, 2$

$\Omega = \Sigma + \Lambda = -1, 0, 1, 2, 3$

$^5\Pi_{-1}, {}^5\Pi_0, {}^5\Pi_1, {}^5\Pi_2, {}^5\Pi_3$



$\Delta E = A(\vec{L} \cdot \vec{\Sigma})$