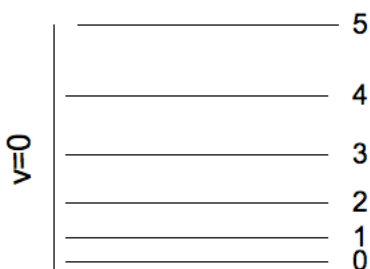
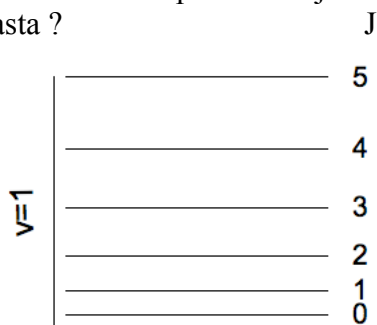


1. Nestemäisessä olomuodossa molekyyliin kohdistuu tyypillisesti noin 1.0×10^{13} törmäystä/sekunti. Oleta, että a) jokainen b) yksi sadasta törmäyksestä deaktivoi molekyylin värähdysliikkeen ja laske tästä johtuva vibraatio-spektriviivan levenemä yksiköissä cm^{-1} .
2. $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ molekyylin rotaatio-spektrissä havaitaan seuraavat viivat (cm^{-1}): 83.32, 104.13, 124.73, 145.37, 165.89, 186.23, 206.60, 226.86. Määritä molekyylin hitausmomentin arvo ja laske sidospituus. Ennusta vastaavien viivojen paikat molekyyllille $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$.
3. Tarkastele trigonaalista (kolmionmuotoista) tasomaista molekyyli BF_3 . Osoita, että sen hitausmomentit x, y ja z -akselien suhteen ovat tyyppiä: $I_{xx} = I_{yy} = 3m/2$ ja $I_{zz} = 3m$. x ja y-akselit sijaitsevat molekyylin tasossa ja massa m viittaa fluoriatomin massaan.
4. Määritä vetymolekyyli-ionin (H_2^+) dissosiaatioenergian arvo seuraavien värähdyssiirtymien perusteella. Siirtymät ovat tyyppiä $1 \leftarrow 0$, $2 \leftarrow 1$, $3 \leftarrow 2$, jne ja niitä vastaavat aaltoluvut ovat: 2191, 2064, 1941, 1821, 1705, 1591, 1479, 1368, 1257, 1145, 1033, 918, 800, 677, 548 ja 411 cm^{-1}
5. Tarkastele oheisen energiatasokaavion avulla eriytimisen kaksiatomisen molekyylin vibraatio-rotatio spektrin hienorakennetta. Merkitse kaavioon nuolilla siirtymät R ja P haarassa ja hahmottele havaittava spektri. Miten spektriviivojen väli riippuu molekyylistä? Miten spektriviivojen intensiteettijakauma riippuu näytteen lämpötilasta?



6. Kaksiatomisen molekyylin vibraatiotermit voidaan lausua:

$$G(v) = (v + \frac{1}{2})\tilde{\nu} - (v + \frac{1}{2})^2 x_e \tilde{\nu}$$

Johda lauseke peräkkäisten energiatasojen erotukselle aaltoluvuissa HBr molekyylille, jolle on määritetty seuraavat spektroskopiset vakiot:

$\tilde{\nu} = 2649 \text{ cm}^{-1}$ $x_e \tilde{\nu} = 45,2 \text{ cm}^{-1}$. Kuinka monta sidottua värähdystilaa ennustat HBr molekyylillä olevan ?

7. Veden symmetristä värähtelyä (ν_1 moodi) tutkittiin Raman spektrometrillä, jonka viritysaallonpituus on 532 nm. Mikä on mainitun värähdyksen aiheuttama Raman siirtymä cm^{-1} yksiköissä (Raman shift) kun Stokes sirontaa havaittiin aallonpituudella 660,3 nm? Millä aallonpituudella voitaisiin havaita tähän siirtymään liittyvää anti-Stokes sirontaa?

8. Tarkastele harmonisen värähtelijän mallin avulla 2-atomisen molekyylin värähdyssiirtymää. a) Muodosta transitiodipolimomentin lauseke tilojen $v=0$ ja $v=1$ välille absorptiosiiirtymässä ja osoita, että siirtymä on sallittu vain jos molekyylin dipolimomentti muuttuu värähdyksessä. b) Tarkastele transitiodipolimomentin lausekkeessa olevaa integraalia ja osoita, että siirtymä $v=1 \leftarrow v=0$ on sallittu. Huomaa, että b) kohta ratkeaa ilman varsinaista integrointia. Annettuja aaltofunktioita on hieman yksinkertaistettu.

$$\psi_0(x) = e^{-x^2/2} \quad \psi_1(x) = x e^{-x^2/2} \quad \hat{\mu} = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_0 x$$