Μοριακή Φασματοσκοπία

Ασκήσεις του χειμερινού εξαμήνου 2015-2016

1. α) Για την τρίτη "γραμμή" της σειράς Paschen του υδρογονοειδούς ιόντος C VI (ή $^{12}C^{5+}$) να υπολογίσετε τον κυματαριθμό της μεταπτώσεως, την συχνότητα του φωτονίου της, το μήκος κύματός του και την ενέργειά του σε eV. Σε ποια περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος βρίσκεται;
β) Να υπολογίσετε σε ποιο μήκος κύματος θα παρατηρηθεί απορρόφηση εξαιτίας της μεταπτώσεως αυτής αν τα ιόντα κινούνται προς την πηγή της ακτινοβολίας με ταχύτητα 3×10^6 m s^{-1}.
γ) Για την ίδια μετάπτωση, σχεδιάστε τις καταστάσεις που χαρακτηρίζονται από συγκεκριμένα l και j των δύο εμπλεκόμενων ηλεκτρονιακών καταστάσεων και σημειώστε τις επιτρεπτές μεταπτώσεις (οι οποίες αποτελούν την λεπτή υφή της «γραμμής»).

Λύση:

α) Η σειρά Paschen (μετά την Lyman και την Balmer) αφορά μεταπτώσεις υδρογονοειδών ατόμων μεταξύ της στάθμης με n'' = 3 και άλλης στάθμης με n' > 3. Αφόσον θέλουμε την τρίτη γραμμή, n' = 6.

Η ενέργεια ενός υδρογονοειδούς δίνεται από τη σχέση

$E_n = -\frac{Z^2 R_\infty}{n^2}\frac{\mu}{m_e} = -\frac{Z^2 R_\infty}{n^2}\left(\frac{1}{1+\frac{m_e}{m_{nu}}}\right)$, όπου Z είναι το φορτίο του πυρήνα, m_e η μάζα του ηλεκτρονίου, μ η ανηγμένη μάζα του ατόμου, m_{nu} η μάζα του πυρήνα και R_∞ η σταθερά Rydberg (για απειρη μάζα πυρήνα). Εδώ έχουμε $Z = 6$. Όσο για την μάζα του πυρήνα, είναι εύκολο να θυμόμαστε την μάζα του ατόμου του άνθρακα (12.00000 g mol^{-1}) [στην Φασματοσκοπία εξετάζουμε πάντα συγκεκριμένα ισότοπα και συνήθως το αφθονότερο ενός στοιχείου], αλλά στην πραγματικότητα χρειαζόμαστε το άτομο χωρίς τα ηλεκτρόνιά του. Σε πρώτη προσέγγιση, η μάζα του πυρήνα είναι η μάζα του ατόμου μείον 6 φορές την μάζα ενός ηλεκτρονίου, αν και έτσι δεν λαμβάνονται υπόψιν οι 6 ενέργειες ιοντισμού· αν τις λαμβάναμε υπόψιν, η μάζα του πυρήνα θα έβγαινε λίγο πιο μεγάλη λόγω της ενέργειας που προσφέρεται στο ατομο για να ιοντισθεί και της ισοδυναμίας μάζας και ενέργειας $E = mc^2$. Χωρίς αυτή την διόρθωση, έχουμε:

$$\frac{m_e}{m_{nu}} = \frac{m_e}{m_C - 6m_e} = \frac{1}{\frac{m_C}{m_e} - 6} = \left(\frac{m_C}{m_e} - 6\right)^{-1} = \left(\frac{0.012kg}{6.02214129\times10^{23}\times 9.10938291\times10^{-31}\ kg} - 6\right)^{-1} =$$

$$= (21874.7 - 6)^{-1} = 4.57275\times10^{-5}$$

Επομένως, η ενέργεια του φωτονίου αυτής της μεταπτώσεως θα είναι

$$\Delta E = E' - E'' = E_{n'} - E_{n''} = Z^2 R_\infty\left(1 - \frac{m_C}{m_e}\right)\left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2}\right)$$

Δοθέντος ότι η σταθερά Rydberg δίνεται με την μεγαλύτερη ακρίβεια σε μονάδες αντίστροφου μήκους κύματος, ας υπολογίσουμε πρώτα τον κυματαριθμό της μεταπτώσεως:

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{E' - E''}{hc} = \frac{E_{n'} - E_{n''}}{hc} = Z^2\tilde{R}_\infty\left(1 - \frac{m_C}{m_e}\right)\left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2}\right) =$$

$$= 6^2\left(\frac{1}{9} - \frac{1}{36}\right)\times\left(1 - 4.57275\times10^{-5}\right)\times 109737.31568539\,\text{cm}^{-1} = 329196.89\,\text{cm}^{-1}$$

Μετατρέπουμε το αποτέλεσμα στα άλλα μεγέθη που ζητούνται:

$$c = \nu\lambda \Rightarrow \nu = \frac{c}{\lambda} = c\tilde{\nu} = 29979245800\,\text{cm s}^{-1}\times 329196.89\,\text{cm}^{-1} = 9.8690746\times10^{15}\,\text{Hz}$$

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = 329196.89^{-1}\,\text{cm} = 30.376957\text{nm}$$

$$E = h\nu = q_e V \Rightarrow V = \frac{h\nu}{q_e} = \frac{6.62606957\times10^{-34}\ \mathrm{J\,s}\times 9.8690746\times10^{15}\ \mathrm{Hz}}{1.602176565\times10^{-19}\ \mathrm{C}} = 40.8152\ \mathrm{V}$$

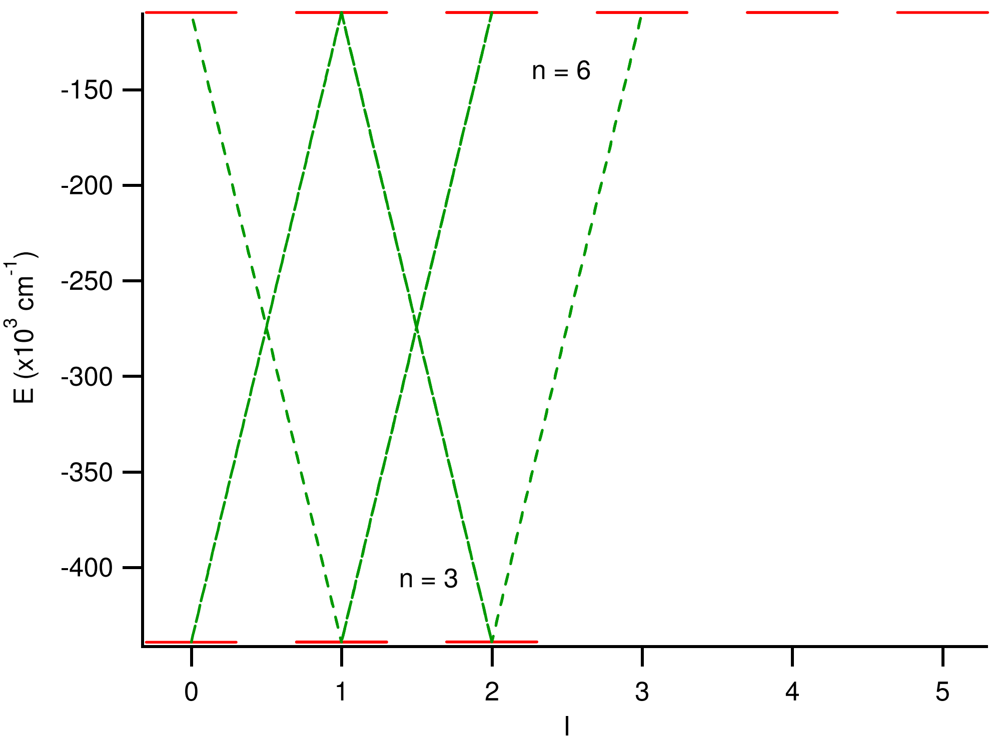
άρα η ενέργεια του φωτονίου είναι 40.8152 eV.
Το φωτόνιο αυτό βρίσκεται στην περιοχή των ακτίνων χ.
β) Όταν η πηγή και και ο παρατηρητής (μόριο) πλησιάζουν, αυξάνεται η φαινόμενη συχνότητα:

$$\nu = \nu_0\left(1+\frac{v}{c}\right) \Rightarrow \lambda = \lambda_0\left(1+\frac{v}{c}\right)^{-1} = 30.376957\ \mathrm{nm}\times\left(1+\frac{3\times10^{6}\ \mathrm{m\,s^{-1}}}{3\times10^{8}\ \mathrm{m\,s^{-1}}}\right)^{-1} = 30.07\ \mathrm{nm}$$

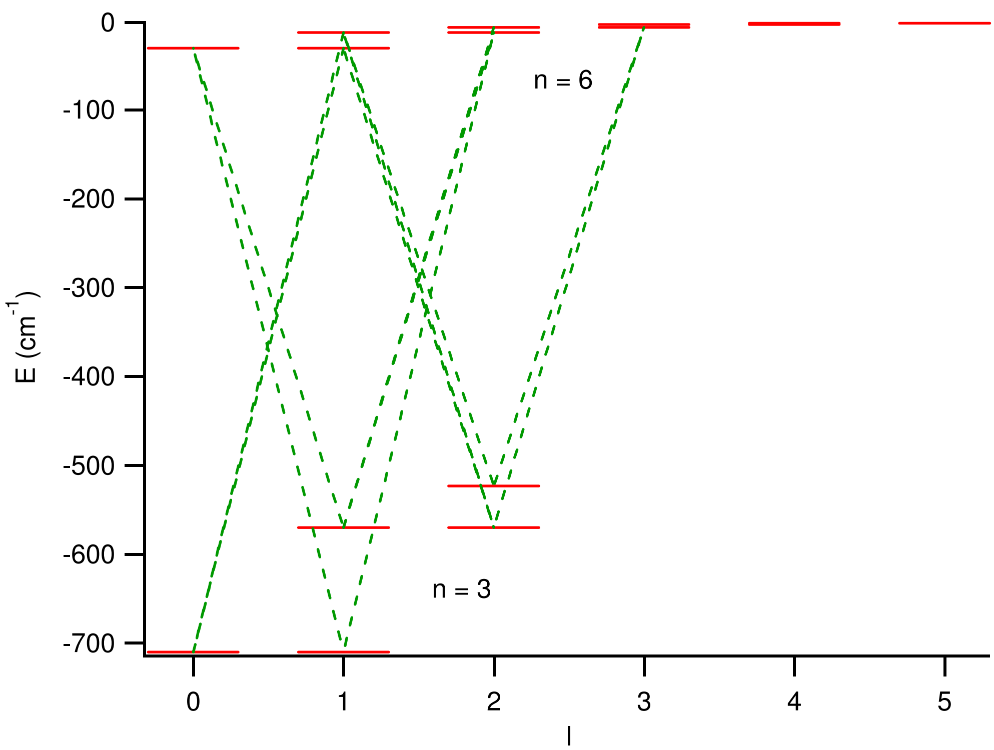
γ) Για n = 3 οι δυνατές τιμές του l είναι 0, 1, 2 και οι αντίστοιχες τιμές του j είναι ½, ½ και 3/2, 3/2 και 5/2. Για n = 6 οι τιμές του l είναι 0, 1, 2, 3, 4, 5 και του j οι ½, ½ και 3/2, 3/2 και 5/2, 5/2 και 7/2, 7/2 και 9/2, 9/2 και 11/2.
Επιτρεπτές είναι οι μεταπτώσεις με Δl = ± 1 και με Δj = 0, ±1.
Επομένως, μεταξύ n'' = 3 και n' = 6 επιτρέπονται οι εξής μεταπτώσεις (n'',l'',j'') – (n',l',j'): (3,0,1/2)-(6,1,1/2), (3,0,1/2)-(6,1,3/2), (3,1,1/2)-(6,0,1/2), (3,1,3/2)-(6,0,1/2), (3,1,1/2)-(6,2,3/2), (3,1,3/2)-(6,2,3/2), (3,1,3/2)-(6,2,5/2), (3,2,3/2)-(6,1,1/2), (3,2,3/2)-(6,1,3/2), (3,2,5/2)-(6,1,3/2), (3,2,3/2)-(6,3,5/2), (3,2,5/2)-(6,3,5/2), (3,2,5.2)-(6,3,7/2). Συνολικά είναι 13 επιτρεπτές μεταπτώσεις.
Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τις ακριβείς σχέσεις που δίνουν την λεπτή υφή της ενέργειας λόγω αλληλεπιδράσεως τροχιακής στροφορμής και spin του ηλεκτρονίου

$$\Delta E_{nlj} = \alpha^2\left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j+\frac{1}{2}}\right)\frac{Z^4 R_\infty}{n^3}$$, όπου α είναι η σταθερά λεπτής υφής.

Σε πραγματικη κλίμακα το πλήρες διάγραμμα των επιτρεπτών μεταπτώσεων έχει αυτή την μορφή.



Για λόγους ευκρίνειας μειώνουμε την διαφορά ενέργειας μεταξύ των αδιατάρακτων ηλεκτρονιακών καταστάσεων με n = 3 και 6 από 329197 cm^{-1} σε 500 cm^{-1}, διατηρώντας το πραγματικό μέγεθος της λεπτής υφής. Τότε το διάγραμμα παίρνει την μορφή



2. Για το μόριο CH_3I οι φασματοσκοπικές σταθερές περιστροφής έχουν τις τιμές A = 5.119 cm^{-1} και B = 0.250217 cm^{-1}. Να υπολογίσετε σε ποιο κυματαριθμό θα παρατηρηθεί η μετάπτωση J = 2 ← 1 (K = 1) για το μόριο CH_3I και ποια η τιμή της A για το CD_3I. Δίνονται οι μάζες των ισοτόπων (σε g/mol) H: 1.007825, D: 2.0141018, C: 12.0000, I: 126.90447.

Λύση:

Οι ενέργειες των συμμετρικών στρόβων δίνονται από τη σχέση

$$\frac{E_J}{hc} = BJ(J+1) + (A-B)K^2$$

ενώ οι μετατπώσεις τους υπακούουν στον κανόνα επιλογής ΔJ = ±1 και ΔK = 0.

Συνεπώς η ζητούμενη μετάπτωση έχει κυματαριθμό:

$$\tilde{\nu} = \frac{E_{J+1} - E_J}{hc} = B \times 2 \times (2+1) - B \times 1 \times (1+1) = 4B = 4 \times 0.250217\,\text{cm}^{-1} = 1.000868\,\text{cm}^{-1}$$

Η φσματοσκοπική σταθερά περιστροφής A δίνεται από τη σχέση

$A = \dfrac{h}{8\pi^2 c I_a}$, όπου I_a είναι η ροπή αδράνειας γύρω από τον άξονα του μορίου και δίνεται από τη σχέση $I_a = \sum_i m_i r_{ai}^2$ όπου ο δείκτης i διατρέχει τα 5 άτομα του μορίου. Μόνο που για τα άτομα C και I, οι αποστάσεις r_a είναι 0 διότι αυτά βρίσκονται πάνω στον άξονα. Άρα η ροπή αδράνειας δίνεται τελικά από τη σχέση $I_a = 3m_H r_{aH}^2$. Κατά την ισοτοπική αντικατάσταση το σχήμα και το μέγεθος του μορίου δεν αλλάζει, αλλά μεταβάλλεται η μάζα του. Έτσι η ροπή αδράνειας του δευτεριωμένου μορίου CD_3I δίνεται από τη σχέση $I_a' = 3m_D r_{aD}^2$.

Τελικά, η τροποποιημένη φασματοσκοπική σταθερά δίνεται από

$$\frac{A'}{A} = \frac{m_H}{m_D} \Rightarrow A' = 5.119\,\text{cm}^{-1}\,\frac{1.007825}{2.0141018} = 2.561\,\text{cm}^{-1}$$

3. Δίνονται οι ακόλουθες φασματοσκοπικές σταθερές Dunham Y_{ik} για το $^{12}C^{16}O$ σε cm^{-1}.

i	k			
	0	1	2	3
0		1.9312808724	-6.121468e-06	5.8272e-12
1	2169.8135802	-0.0175044121	1.1526e-09	-1.7375e-13
2	-13.2883076	5.487e-07	-1.8050e-10	
3	0.01051127	2.541e-08		
4	5.7440e-05			
5	9.831e-07			
6	-3.166e-08			

Να υπολογίσετε την θέση των μεταπτώσεων $^{12}C^{16}O$ (1,0) R(5) και $^{13}C^{16}O$ (1,0) R(5). Δεν χρειάζεται να βγάλετε γενικό τύπο για τις μεταπτώσεις. [Διευκρινίσεις στους συμβολισμούς: (1,0) δηλώνει (v',v"), R(5) αναφέρεται στην μετάπτωση του κλάδου R με J" = 5.]
Δίνονται οι μάζες των ισοτόπων (σε g/mol) ^{12}C: 12.0000, ^{13}C: 13.003354838, ^{16}O: 15.994914622.

Λύση:

Εισάγουμε σε κάποιο πρόγραμμα υπολογιστή τις τιμές των σταθερών Dunham και υπολογίζουμε την ενέργεια κάθε καταστάσεως που μας ενδιαφέρει για το $^{12}C^{16}O$ βασιζόμενοι στην σχέση:

$$E_{v,J} = \sum_{i,k} Y_{ik}\left(v+\frac{1}{2}\right)^{i}\left[J(J+1)\right]^{k}$$

Έτσι βρίσκουμε ότι $E_{0,5}$ = 1139.256334 cm^{-1} και $E_{1,6}$ = 3304.857575 cm^{-1}. Άρα ο κυματαριθμός της μεταπτώσεως που ζητείται είναι 2165.601241 cm^{-1}.
Οι υπολογισμοί για το ισοτοπομερές πρέπει να βασισθούν στην σχέση

$$\frac{Y_{ik}}{Y_{ik}^{'}} = \left(\frac{\mu'}{\mu}\right)^{\frac{i}{2}+k} \Rightarrow Y_{ik}^{'} = Y_{ik}\left(\frac{\mu}{\mu'}\right)^{\frac{i}{2}+k}.$$

Ο λόγος των ανηγμένων μαζών έχει τιμή $\frac{\mu}{\mu'} = 0.955914$. Μετά τις αντίστοιχες πράξεις προκύπτουν οι ενέργειες των καταστάσεων του $^{13}C^{16}O$, $E_{0,5}$ = 1112.681852 cm^{-1} και $E_{1,6}$ = 3230.117742 cm^{-1}, οπότε η μετάπτωση θα παρατηρηθεί σε 2117.43589 cm^{-1}.

4. Για το μόριο $^{63}Cu_2$ προσδιορίστηκαν οι ακόλουθες τιμές φασματοσκοπικών σταθερών για την μετάπτωση $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$: T_e = 21757.619 cm^{-1}, ω'_e = 246.317 cm^{-1}, $\omega'_e x'_e$ = 2.231 cm^{-1}, B'_e = 0.098847 cm^{-1}, α'_e = 0.000488 cm^{-1}, ω''_e = 266.459 cm^{-1}, $\omega''_e x''_e$ = 1.035 cm^{-1}, B''_e = 0.108781 cm^{-1}, α''_e = 0.000620 cm^{-1}. Να σχεδιασθεί διάγραμμα Fortrat με τους κλάδους P και R για τις δονητικές μεταπτώσεις (0,0) και (1,1) για τιμές J μεταξύ 0 και 120. Σε ποιο κλάδο της (0,0) εμφανίζεται κεφαλή, σε ποια τιμή J και σε ποιον κυματαριθμό;

Λύση:

Η ολική ενέργεια του μορίου δίνεται από την έκφραση

$$\frac{E(n,v,J)}{hc} = T_e + \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + B_e J(J+1) - \alpha_e\left(v+\frac{1}{2}\right)J(J+1)$$

Ο κυματαριθμός μιας μεταπτώσεως δίνεται από την γενική σχέση $\tilde{\nu} = \frac{E'-E''}{hc}$. Για ένα κλάδο R, δηλ. J' = J"+1, με v' = v" έχουμε

$$\tilde{\nu}_R = T'_e + \Delta\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \Delta\omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \left[B'_e - \alpha'_e\left(v+\frac{1}{2}\right)\right](J+1)(J+2) - \left[B''_e - \alpha''_e\left(v+\frac{1}{2}\right)\right]J(J+1)$$

$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + B'_v\,(J+1)(J+2) - B''_v\,J(J+1)$, όπου

$\tilde{\nu}_0 = T'_e + \Delta\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \Delta\omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2$ και $B_v = B_e - \alpha_e\left(v+\frac{1}{2}\right)$.

Ο κλάδος P δίνεται παρομοίως από την σχέση

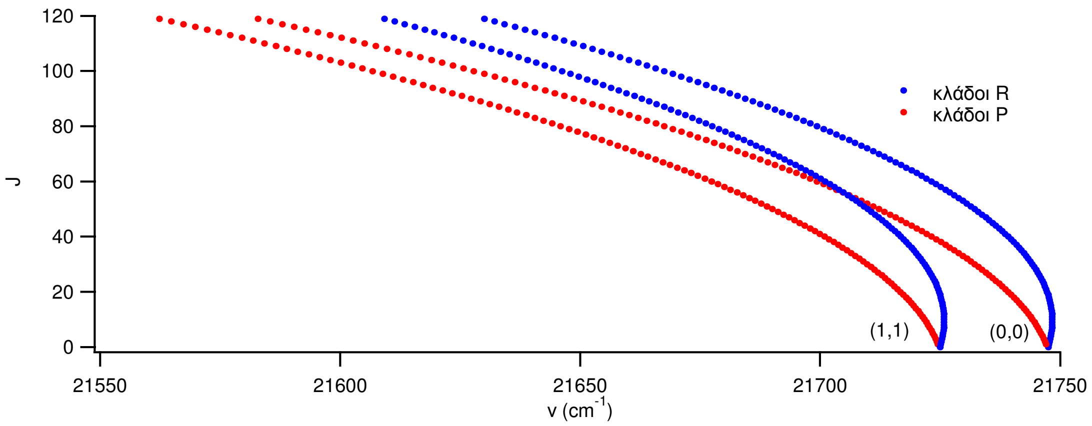
$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_0 + B'_v(J-1)J - B''_v J(J+1)$

Για τους κλάδους (0,0) R και (0,0) P υπολογίζουμε την αρχή τους

$$\tilde{\nu}_0 = 21757.6 + (246.317 - 266.459)\left(0+\frac{1}{2}\right) - (2.231 - 1.035)\left(0+\frac{1}{2}\right)^2 = 21747.2\,\mathrm{cm}^{-1},$$

ενώ για τους (1,1) R και (1,1) P είναι

$$\tilde{\nu}_0 = 21757.6 + (246.317 - 266.459)\left(1+\frac{1}{2}\right) - (2.231 - 1.035)\left(1+\frac{1}{2}\right)^2 = 21724.7\,\mathrm{cm}^{-1}$$



Η θέση κεφαλής σε ένα κλάδο μπορεί να προσδιορισθεί γραφικά ή με επεξεργασία της εκφράσεως που δίνει τις τιμές των κορυφών του. Η εμφάνιση κεφαλής αντιστοιχεί σε ακρότατο, άρα η πρώτη παράγωγος του κυματαριθμού ως προς J πρέπει να μηδενίζεται εκεί.

$$\frac{d\tilde{\nu}_R}{dJ} = 0 \Rightarrow 2(B'-B'')J + 3B'-B'' = 0 \Rightarrow J = -\frac{3B'-B''}{2(B'-B'')} \text{ και}$$

$$\frac{d\tilde{\nu}_P}{dJ} = 0 \Rightarrow 2(B'-B'')J - B'-B'' = 0 \Rightarrow J = \frac{B'+B''}{2(B'-B'')}$$

Με αντικατάσταση των τιμών των φασματοσκοπικών σταθερών προκύπτουν οι τιμές J_R = 9.49 και J_P = -10.49. Βεβαίως δεν μπορεί ένας κλάδος να έχει αρνητικές τιμές J, οπότε δεν εμφανίζει κεφαλή ο κλάδος P, αλλά μόνο ο κλάδος R, στο J = 10. Αντικαθιστώντας την τελευταία τιμή στην σχέση για τον κυματαριθμό προκύπτει $\tilde{\nu}_R = 21748.3\,\mathrm{cm}^{-1}$

Σε λεπτομέρεια το διάγραμμα Fortrat έχει την ακόλουθη μορφή.