1^{η} Σειρά Ασκήσεων Μοριακής Φασματοσκοπίας

1. Η μετάπτωση του ^{138}Ba $^1P_1$ – ^1S παρατηρείται στο κενό σε 18060.263 cm^{-1}. Ο χρόνος ζωής της καταστάσεως ^{138}Ba $^1P_1$ είναι 8.4 ns και ο βαθμός εκφυλισμού της είναι 3. Υπολογίστε το μήκος κύματος, τη συχνότητα και την ενέργεια του φωτονίου και τις τιμές των συντελεστών Einstein A_{21}, B_{21}, B_{12}, δίνοντας τα αποτελέσματα με τον σωστό αριθμό σημαντικών ψηφίων. Αν η απορρόφηση ενός δείγματος είναι 1 στα 18060.263 cm^{-1}, πόση είναι στα 18060.262 cm^{-1};

<u>Λύση</u>

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{18060.263\,\text{cm}^{-1}} = 5.537\times10^{-5}\ \text{cm} = 553.7018\,\text{nm}$$

$$c = \lambda\nu \Rightarrow \nu = \frac{c}{\lambda} = c\tilde{\nu} \Rightarrow \nu = 299792458\,\text{m s}^{-1}\times 18060.263\,\text{cm}^{-1} = 5.4143306\times10^{14}\ \text{Hz}$$

$$E = h\nu = hc\tilde{\nu} \Rightarrow E = 6.62606957\times10^{-34}\ \text{J s}\times 5.4143306\times10^{14}\ \text{s}^{-1} = 3.587573\times10^{-19}\ \text{J}$$

τ = 8.4 ns, $A_{21} = \tau^{-1} = (8.4\times10^{-9}\ \text{ns})^{-1} = 1.2\times10^{8}\ \text{s}^{-1}$

$$A_{21} = \frac{8\pi h}{c^3}\nu^3 B_{21} \Rightarrow B_{21} = \frac{1}{8\pi h}\left(\frac{c}{\nu}\right)^3 A_{21} = \frac{A_{21}}{8\pi h\tilde{\nu}^3} = \frac{1.2\times10^{8}\ \text{s}^{-1}}{8\pi\times 6.62606957\times10^{-34}\,\text{J s}\times\left(18060.263\,\text{cm}^{-1}\right)^3} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow B_{21} = 1.02\times10^{13}\,\text{m kg}^{-1}$$

$$B_{12} = B_{21}\frac{g_2}{g_1} \Rightarrow B_{12} = 1.02\times10^{13}\ \text{m kg}^{-1}\times\frac{3}{1} = 3.06\times10^{13}\,\text{m kg}^{-1}$$

Το φάσμα της «γραμμής» απορροφήσεως έχει μορφή Lorentz με εύρος A_{21}.

Η κανονικοποιημένη κατανομή Lorentz έχει εξίσωση $f(\omega)d\omega = \dfrac{1}{\pi}\dfrac{\frac{\gamma}{2}}{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + (\omega-\omega_0)^2}d\omega$

όπου $\omega = 2\pi\nu = 2\pi c\tilde{\nu}$ και $\gamma = A_{21} = \dfrac{1}{\tau}$. Με αλλαγή μεταβλητών χρειαζόμαστε και το

$d\omega = d(2\pi c\tilde{\nu}) = 2\pi c d\tilde{\nu}$, οπότε $f(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \dfrac{\gamma c}{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + (2\pi c)^2(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_0)^2}d\tilde{\nu}$ με

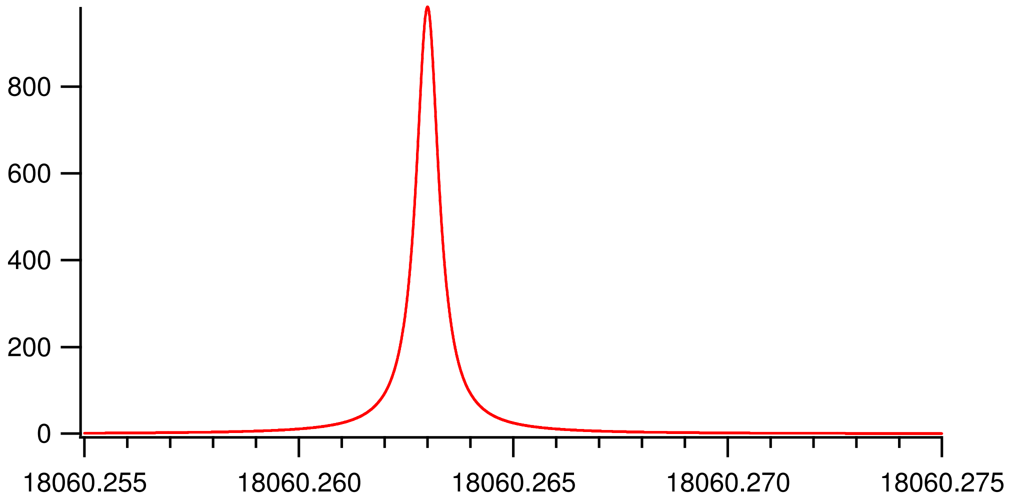
$\tilde{\nu}_0 = 18060.263\,\text{cm}^{-1}$.

Το ζητούμενο απαιτεί τον υπολογισμό του λόγου $\dfrac{f(\nu)}{f(\nu_0)} = \dfrac{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + (2\pi c)^2(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_0)^2}$

ή $\dfrac{f(\nu)}{f(\nu_0)} = \dfrac{1}{1+\left[\dfrac{2\pi c(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_0)}{\frac{\gamma}{2}}\right]^2}$ ο οποίος για $\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_0 = 0.001\,\text{cm}^{-1}$ δίνει 0.095.

Δηλ. μόλις 0.001 cm^{-1} μακριά από την κορυφή η απορρόφηση έχει μειωθεί σε λιγότερο από το ένα δέκατο της τιμής στο μέγιστο της κορυφής απορροφήσεως.

Η κανονικοποιημένη κατανομή έχει την ακόλουθη μορφή.



Δείτε το πραγματικό φάσμα στο άρθρο
Optical Isotope Shifts and Hyperfine Structure in λ = 553.5 nm of Barium
P. E. G. Baird, R. J. Brambley, K. Burnett, D. N. Stacey, D. M. Warrington, G. K. Woodgate
Proc. R. Soc. Lond. A **365**, 567-582 (1979)
[DOI: 10.1098/rspa.1979.0035] [PDF]

2. Να υπολογίσετε τον κυματαριθμό του φωτονίου που μπορεί να προκαλέσει την μετάπτωση $n'' = 2 \rightarrow n' = 3$ στα ιόντα $^{1}H^{+}$ και $^{12}C^{5+}$. Για το $^{12}C^{5+}$ να υπολογίσετε την λεπτή υφή για $l'' = 1 \rightarrow l' = 0$.

<u>Λύση</u>

Το ιόν H^{+} δεν έχει ηλεκτρόνια, οπότε δεν μπορεί να υποστεί ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις.

Το ιόν C^{5+} είναι υδρογονοειδές και εφαρμόζουμε την βασική σχέση ενεργειακών κατάστασεων.

$$E_n = -\frac{R_\infty hc}{n^2} Z^2 \left(1 + \frac{m_e}{m_{nu}}\right)^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{E_3 - E_2}{hc} = -\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{2^2}\right) R_\infty 6^2 \left(1 + \frac{9.1038\times10^{-31}\,kg}{\frac{12\times10^{-3}\,kg}{N_A}}\right)^{-1} = 5\times109737.315685\,cm^{-1}\times0.999945145$$

$$\Rightarrow \tilde{\nu} = 548656.48\,\mathrm{cm^{-1}}$$

Λίγο ακριβέστερα για να βρούμε την μάζα του πυρήνα θα έπρεπε να αφαιρέσουμε την μάζα των 6 ηλεκτρονίων από την μάζα του (ουδέτερου) ατόμου του άνθρακα. Η προσέγγιση αυτή θα άλλαζε το τελευταίο ψηφίο από 8 σε 7. Ακόμη ακριβέστερα θα έπρεπε να λάβουμε υπόψη μας την ενέργεια ιοντισμού όλων των ηλεκτρονίων, διότι εξαιτίας της η μάζα του ατόμου είναι μικρότερη από την διαφορά της μάζας του πυρήνα $^{12}C^{6+}$ και των 6 ηλεκτρονίων. Οι διαδοχικές ενέργειες ιοντισμού του άνθρακα είναι 11.2603, 24.38332, 47.8878, 64.4939, 392.087, 489.99334 eV που έχουν άθροισμα 1030.11 eV. Αυτό προκαλεί έλλειμα μάζας

$$\Delta m = \frac{E}{c^2} = \frac{1030.11\,\mathrm{V}\times1.60218\times10^{-19}\,\mathrm{C}}{\left(299792458\,\mathrm{m\,s^{-1}}\right)^2} = 1.836\times10^{-33}\,\mathrm{kg} = 0.0020 m_e\,.$$

Συνεπώς, εκτός από την μάζα των 6 ηλεκτρονίων θα έπρεπε να αφαιρέσουμε επιπλέον 0.002 της μάζας ενός ηλεκτρονίου για να έχουμε την ακριβέστερη μάζα του πυρήνα του ^{12}C.

Για το δεύτερο ερώτημα εξετάζουμε ποιες είναι οι πιθανές τιμές της ολικής στροφορμής j του ηλεκτρονίου (τροχιακή και spin) στις δύο στάθμες. Αν αγνοήσουμε την επίδραση της σύζευξης l και s στην ενέργεια, η ενέργεια του υδρογονοειδούς ατόμου εξαρτάται μόνο από τον κύριο κβαντικό αριθμό και οι καταστάσεις που διαφέρουν στην τιμή του j εμφανίζονται ως εκφυλισμένες (οπότε δεν μπορούμε να προβλέψουμε την λεπτή υφή της μεταπτώσεως).
Για την κατάσταση $n'' = 2$, $l'' = 1$, με $s'' = ½$ οι δυνατές τιμές του j'' είναι ½ και 3/2, ενώ για την κατάσταση $n' = 3$, $l' = 0$, πάλι με $s' = ½$ η μόνη δυνατή τιμή του j' είναι ½.
Η ολική μετατόπιση της ενέργειας λόγω αλληλεπιδράσεως τροχιακής στροφορμής και spin δίνεται από την έκφραση:

$\Delta E_{nlj} = \alpha^2 \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j+\frac{1}{2}} \right) \frac{Z^4}{n^3} Ry$, όπου η σταθερά λεπτής υφής $\alpha = 7.2973525664 \times 10^{-3}$

και Ry η σταθερά Rydberg διορθωμένη για την πεπερασμένη μάζα του πυρήνα.
Χρησιμοποιούμε την έκφραση για τις 3 καταστάσεις που μας ενδιαφέρουν.

$$\Delta E_{21\frac{1}{2}} = \alpha^2 \left(\frac{3}{4\times 2} - \frac{1}{\frac{1}{2}+\frac{1}{2}} \right) \frac{6^4}{2^3} Ry = -\frac{5\times 1296}{8\times 8} \alpha^2 Ry = -101.25\alpha^2 Ry = -591.638\,\mathrm{cm}^{-1}$$

$$\Delta E_{21\frac{3}{2}} = \alpha^2 \left(\frac{3}{4\times 2} - \frac{1}{\frac{3}{2}+\frac{1}{2}} \right) \frac{6^4}{2^3} Ry = -\frac{1\times 1296}{8\times 8} \alpha^2 Ry = -20.25\alpha^2 Ry = -118.328\,\mathrm{cm}^{-1}$$

$$\Delta E_{30\frac{1}{2}} = \alpha^2 \left(\frac{3}{4\times 3} - \frac{1}{\frac{1}{2}+\frac{1}{2}} \right) \frac{6^4}{3^3} Ry = -\frac{3\times 1296}{4\times 27} \alpha^2 Ry = -36\alpha^2 Ry = -210.36\,\mathrm{cm}^{-1}$$

Οι επιτρεπτές μεταπτώσεις με $n'' = 2 \rightarrow n' = 3$ και $l'' = 1 \rightarrow l' = 0$ είναι με $j'' = ½ \rightarrow j' = ½$ και $j'' = 3/2 \rightarrow j' = ½$. Η πρώτη θα παρατηρηθεί στη θέση

$$\tilde{\nu}_1 = \frac{E'-E''}{hc} = \frac{1}{hc}\left[\left(E_3 + \Delta E_{31\frac{1}{2}} \right) - \left(E_2 + \Delta E_{21\frac{1}{2}} \right) \right] = 548656.47 - 210.36 + 591.64 = 549037.75\,\mathrm{cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_2 = \frac{E'-E''}{hc} = \frac{1}{hc}\left[\left(E_3 + \Delta E_{31\frac{1}{2}} \right) - \left(E_2 + \Delta E_{21\frac{3}{2}} \right) \right] = 548656.47 - 210.36 + 118.33 = 548564.4\,\mathrm{cm}^{-1}$$

Άρα θα παρατηρηθούν δύο γραμμές απορροφήσεως στους υπολογισμένους κυματαριθμούς οι οποίες θα απέχουν μεταξύ τους κατά 519.64-118.33 = 473.31 cm^{-1}.
Η απόσταση αυτή προβλέπεται και από την έκφραση της διασχίσεως των καταστάσεων με $n'' = 2$ και $l'' = 1$:

$$\delta E_{j_1 j_2} = \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1)} Ry = \alpha^2 \frac{6^4}{2^3 1(1+1)} Ry = \frac{1296}{16}\alpha^2 Ry = 81\alpha^2 Ry = 473.31\,\mathrm{cm}^{-1}$$

Δηλ. θα παρατηρηθούν δυο μεταπτώσεις κοντά στους 549000 cm^{-1} που διαφέρουν κατά 473 cm^{-1} και το αποτέλεσμα χαρακτηρίζεται ως μια διπλή γραμμή.

3. Αν στο HCCCl τα μήκη δεσμών είναι 1.0550 Å, 1.2033 Å και 1.6368 Å, ποιες είναι οι τιμές της ροπής αδράνειας στους άξονες x, y, z; Να υπολογίσετε τον κυματαριθμό της μεταπτώσεως J" = 5 → J' = 6.

Λύση

Τα μήκη δεσμών που δίνονται αντιστοιχούν στους δεσμούς με την ίδια σειρά που είναι γραμμένο το μόριο, δηλ. ο δεσμός C-H είναι ο πιο βραχύς και ο δεσμός C-Cl ο μακρότερος. Το ότι δεν δίνονται γωνίες μεταξύ των δεσμών επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι αυτό το μονο-υποκατεστημένο ακετυλένιο είναι γραμμικό.

Σε ένα γραμμικό μόριο οι ενέργεια περιστροφής προσδιορίζεται από ένα κβαντικό αριθμό περιστροφής (ολικής στροφορμής) και μια φασματοσκοπική σταθερά περιστροφής, η οποία συνδέεται με την ροπή αδράνειας του μορίου.

Η περιστροφή είναι δυνατή περί άξονες κάθετους στον άξονα του μορίου (και μεταξύ τους κάθετους) που περνούν από το κέντρο μάζας του μορίου.

Πρέπει να υπολογίσουμε την θέση του κέντρου μάζας και μετά να υπολογίσουμε την ροπή αδράνειας περί τους 2 ισοδύναμους άξονες.

Συμβολίζουμε με *r*, που έχουν δείκτες ίδιους με τα σύμβολα των ατόμων, τις αποστάσεις των ατόμων από το κέντρο μάζας. Υποθέτουμε βάσιμα ότι το κέντρο μάζας βρίσκεται μεταξύ των ατόμων C και Cl. Τότε $r_H = r_{CH} + r_{CC} + r_C$, $r_{C'} = r_{CC} + r_C$ και $r_C + r_{Cl} = r_{CCl}$.

Η θέση του κέντρου μάζας πρέπει να ικανοποιεί την σχέση

$$m_H r_H + m_C r_{C'} + m_C r_C = m_{Cl} r_{Cl} \Rightarrow m_H\left(r_{CH} + r_{CC} + r_C\right) + m_C\left(r_{CC} + r_C\right) + m_C r_C = m_{Cl}\left(r_{CCl} - r_C\right) \Rightarrow$$

$$m_H\left(r_{CH} + r_{CC}\right) + m_H r_C + m_C r_{CC} + 2m_C r_C = m_{Cl} r_{CCl} - m_{Cl} r_C \Rightarrow r_C = \frac{m_{Cl} r_{CCl} - m_H\left(r_{CH} + r_{CC}\right) - m_C r_{CC}}{m_H + 2m_C + m_{Cl}} \Rightarrow$$

Αντικαθιστούμε τις γραμμομοριακές μάζες 1.007825032, 12 και 34.96885271 g/mol, για το πιο άφθονο ισότοπο κάθε στοιχείου.

$$r_C = \frac{34.968853 \times 1.6368 - 1.007825 \times (1.0550 + 1.2033) - 12 \times 1.2033}{1.007825 + 2 \times 12 + 34.968853}\ \text{Å} = 0.6756\ \text{Å}$$

Επομένως οι αποστάσεις των ατόμων από το κέντρο μάζας, δηλ. τον άξονα περιστροφής, είναι $r_H = 1.0550 + 1.2033 + 0.6756 = 2.9339\ \text{Å}$, $r_{C'} = 1.2033 + 0.6756 = 1.8789\ \text{Å}$, $r_C = 0.6756\ \text{Å}$ και $r_{Cl} = 1.6368 - 0.6756 = 0.9612\ \text{Å}$

Τώρα μπορεί να υπολογισθεί η ροπή αδράνειας:

$$I = \sum_{i=1}^{4} m_i r_i^2 = m_H r_H^2 + m_C r_{C'}^2 + m_C r_C^2 + m_{Cl} r_{Cl}^2 \Rightarrow$$

$$I = 1.007825 \times 2.9339^2 + 12 \times \left(1.8789^2 + 0.6756^2\right) + 34.968853 \times 0.9612 = 88.8234\ \text{g mol}^{-1}\ \text{Å}^2 \Rightarrow$$

$$I = 1.47495 \times 10^{-45}\ \text{kg m}^2$$

Αυτή είναι η τιμή της I_x και I_y, ενώ $I_z = 0$.

Η φασματοσκοπική σταθερά περιστροφής είναι

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I} \Rightarrow B_e = \frac{6.626070040 \times 10^{-34}\ \text{J s}}{8\pi^2 \times 299792458\ \text{m s}^{-1} 1.47495 \times 10^{-45}\ \text{kg m}^2} = 0.189788\ \text{cm}^{-1}$$

Οι ενεργειακές στάθμες περιστροφής δίνονται από την σχέση $E_J = hcB_e J(J+1)$ και η ζητούμενη μετάπτωση εμφανίζεται στο

$$\tilde{\nu} = \frac{E_6 - E_5}{hc} = B_e\left[6 \times (6+1) - 5 \times (5+1)\right] = 12B_e = 12 \times 0.189788\ \text{cm}^{-1} = 2.27745\ \text{cm}^{-1}$$

21/1/2017