Μοριακή Φασματοσκοπία

Ασκήσεις του χειμερινού εξαμήνου 2018-2019

1. Για φωτόνια να γίνουν οι ακόλουθες μετατροπές: α) 2000 $cm^{-1} \rightarrow \mu m$, β) 0.15 nm → Hz, γ) 600 nm → cm^{-1}, δ) 3 GHz → cm^{-1}

   Λύση:

   α) $\lambda = \tilde{\nu}^{-1} = \dfrac{10^{-2}\,\text{m}}{2000} = 5\times10^{-6}\,\text{m} = 5\ \mu\text{m}$

   β) $\nu = \dfrac{c}{\lambda} = \dfrac{3\times10^{8}\,\text{m s}^{-1}}{0.15\times10^{-9}\,\text{m}} = 20\times10^{17}\,\text{s}^{-1} = 2\times10^{18}\,\text{Hz} = 2\ \text{HHz}$

   γ) $\tilde{\nu} = \lambda^{-1} = \dfrac{1}{600\times10^{-9}\,m} = 1.667\times10^{-6}\,\text{m}^{-1} = 1.67\times10^{-4}\ \text{cm}^{-1}$

   δ) $\tilde{\nu} = \dfrac{\nu}{c} = \dfrac{3\times10^{9}\,Hz}{3\times10^{8}\,ms^{-1}} = 10\ \text{m}^{-1} = 0.1\ \text{cm}^{-1}$

2. Η εκπομπή του laser ηλίου-νέου εμφανίζεται σε μήκος κύματος 632.8165 nm στον αέρα, όπου ο δείκτης διαθλάσεως είναι 1.0002759 για αυτό το μήκος κύματος. Ποιος είναι ο κυματαριθμός της ακτινοβολίας στον αέρα και στο κενό; Ποια είναι η ταχύτητα του φωτός στον αέρα; Ποια είναι η συχνότητα και η περίοδος της ταλαντώσεως;

   Λύση:

   $$\tilde{\nu} = \lambda^{-1} = \frac{1}{632.8165\times10^{-9}\,\text{m}} = 15802.37\ \ \text{cm}^{-1}$$

   $$n = \frac{c}{c'} \Rightarrow c' = \frac{c}{n} = \frac{299792458\ \ \text{m s}^{-1}}{1.0002759} = 299709768\ \ \text{m s}^{-1}$$

   $$\tilde{\nu} = \lambda^{-1} = \frac{\nu}{c'} = \frac{\nu n}{c} = \tilde{\nu}_0 n \Rightarrow \tilde{\nu}_0 = \frac{\tilde{\nu}}{n} = \frac{15802.37\ \ \text{cm}^{-1}}{1.0002759} = 15798.01\ \text{cm}^{-1}$$

   $$\nu = c\,\tilde{\nu}_0 = 299792458\ \ \text{m s}^{-1}\times15798.01\ \text{cm}^{-1} = 4.736124\times10^{12}\times100\ \text{s}^{-1} = 4.736124\times10^{14}\ \text{Hz}$$

   $$T = \frac{1}{\nu} = \left(4.736124\times10^{14}\right)^{-1}\,\text{s} = 2.111431\times10^{-15}\ \text{s}$$

3. Η μετάπτωση του Na $3^2P_{1/2}$ - $3^2S_{1/2}$ σε μήκος κύματος 589.0 nm και 589.6 nm έχει χρόνο ζωής 16.4 ns. Ποιοι είναι συντελεστές Einstein για την μετάπτωση; Αν ο συντελεστής μεταξύ εύρους κορυφής και πιέσεως είναι 20 MHz/mbar, πόσο μεγάλες είναι οι συνεισφορές στο ολικό εύρος της μεταπτώσεως σε πίεση 1000 mbar και θερμοκρασία 2000 K;

   Λύση:

   $A = \tau^{-1} = (16.4\ \text{ns})^{-1} = \left(16.4\times10^{-9}\right)^{-1}\,\text{s}^{-1} = 6.10\times10^{7}\ \text{rad s}^{-1}$, εφόσον δεν υπάρχουν άλλες αποδιεγέρσεις με συγκρίσιμες σταθερές Einstein.

   Η τιμή A δεν υπολογίστηκε ως συχνότητα (που μετριέται σε Hz), αλλά ως κυκλική συχνότητα (ή γωνιακή ταχύτητα).

   $$A_{21} = \frac{8\pi h\nu_{21}^3}{c^3}B_{21} \Rightarrow B_{21} = A_{21}\frac{c^3}{8\pi h\nu_{21}^3} = \frac{A_{21}}{8\pi h\lambda_{21}^3} \Rightarrow$$

   $$B_{21} = \frac{6.10\times10^{7}\,\text{rad s}^{-1}\times\left(589.3\times10^{-9}\,\text{m}\right)^3}{8\pi\times6.62607\times10^{-34}\,\text{J s}} = 7.5\times10^{20}\,\text{m}^3\ \text{rad s}^{-1}\ \text{J}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

   $$\frac{B_{12}}{B_{21}} = \frac{g_1}{g_2} \Rightarrow B_{12} = B_{21}\frac{g_1}{g_2} = B_{21}\frac{1}{3} = 2.5\times10^{20}\,\text{m}^3\ \text{rad s}^{-1}\ \text{J}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

   Το πλήρες εύρος στα μισά του ύψους (FWHM) είναι ο συντελεστής Einstein. Με δεδομένο ότι

   $$\omega = 2\pi\nu \Rightarrow FWHM = \frac{A}{2\pi} = \frac{6.10\times10^{7}\,s^{-1}}{2\pi} = 9.70\ \text{MHz}$$

Το εύρος λόγω πιέσεως είναι $\Delta\nu = bP = 20\ \text{MHz mbar}^{-1} \times 1000\ \text{mbar} = 20\ \text{GHz}$

Το εύρος λόγω θερμοκρασίας είναι $\Delta\nu = 2\nu\sqrt{\dfrac{2kT\ln 2}{mc^2}} = \dfrac{2}{\lambda}\sqrt{\dfrac{2kT\ln 2}{m}} \Rightarrow$

$$\Delta\nu = \frac{2}{589\times10^{-9}\,m}\sqrt{\frac{2\times 8.314\ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}\times 2000\ \text{K}\ \ln 2}{22.98977\ \ \text{g mol}^{-1}}} = 3.40\ \text{GHz}$$

4. Να υπολογίσετε το μήκος κύματος της πρώτης γραμμής Balmer για το ιόν C^{+5}.
Λύση:
Οι ενεργειακές στάθμες των υδρογονοειδών δίνονται από την σχέση

$E_n = -\dfrac{Z^2 R_\infty}{n^2}\left(1+\dfrac{m_e}{m_N}\right)^{-1}$, όπου m_N είναι η μάζα του πυρήνα του ατόμου.

Η ζητούμενη ενεργειακή διαφορά είναι

$$\Delta E = E_4 - E_2 = -6^2 R_\infty\left(1+\frac{m_e}{m_N}\right)^{-1}\left[\left(\frac{1}{3}\right)^2 - \left(\frac{1}{2}\right)^2\right] = 5R_\infty\left(1+\frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} \Rightarrow$$

$$\Delta E = 5\times 109737.316\ \text{cm}^{-1}\times\left(1+\frac{9.10938\times10^{-31}\,\text{kg}}{\dfrac{12.0000\ \text{g mol}^{-1}}{6.02214129\times10^{23}\,\text{mol}^{-1}}}\right)^{-1} = 5\times 109737.316\ \text{cm}^{-1}\times 0.99995429 \Rightarrow$$

$$\Delta E = 548661.5\ \text{cm}^{-1}$$

$$\lambda = \tilde{\nu}^{-1} = \left(548661.5\ \text{cm}^{-1}\right)^{-1} = 18.22617\ \text{nm}.$$

5. Να υπολογίσετε τον κυματαριθμό της μεταπτώσεως $J = 3 \rightarrow J = 4$ για το HCN. Δίνονται τα μήκη δεσμών C-H 1.0655 Å, C-N 1.1532 Å.
Λύση:
Το μόριο είναι γραμμικό. Αρκεί να εντοπίσουμε την θέση του κέντρου μάζας για να προσδιορίσουμε τις αποστάσεις των 3 μαζών από αυτό.
Έστω ότι το κέντρο μάζας βρίσκεται μεταξύ των ατόμων άνθρακα και αζώτου και απέχει r_C από το άτομο του άνθρακα. Η συνθήκη του κέντρου μάζας είναι:

$$m_H r_H + m_C r_C = m_N r_N \Rightarrow m_H(r_{CH}+r_C) + m_C r_C = m_N(r_{CN}-r_C) \Rightarrow r_C = \frac{m_N r_{CN} - m_H r_{CH}}{m_H + m_C + m_N} \Rightarrow$$

$$r_C = \frac{14.00307\times1.1532 + 1.007825\times1.0655}{1.007825 + 12 + 14.00397} = \frac{15.0745}{27.010895} = 0.55809\ \text{Å}$$

$$I = m_H r_H^2 + m_C r_C^2 + m_N r_N^2 = m_H(r_{CH}+r_C)^2 + m_C r_C^2 + m_N(r_{CN}-r_C)^2 \Rightarrow$$

$$I = \left[1.007825\times(1.00655+0.5581)^2 + 12\times0.5581^2 + 14.00307\,(1.1532-0.5581)^2\right]\text{g mol}^{-1}\text{A}^2 \Rightarrow$$

$$I = \left[1.007825\times(1.00655+0.5581)^2 + 12\times0.5581^2 + 14.00307\,(1.1532-0.5581)^2\right]\text{g mol}^{-1}\text{A}^2 \Rightarrow$$

$$I = 11.3535\ \text{g}\,(6.00221412\ \ 9)^{-1}\text{A}^2 = 1.8853\times10^{-46}\,\text{kg m}^2$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 cI} = \frac{6.62607\times10^{-34}\,\text{J s}}{8\pi^2\times 299792458\ \ \text{m s}^{-1}\times 1.8853\times10^{-46}\,\text{kg m}^2} = 1.48479\ \text{cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_R(J) = E(J+1) - E(J) = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1) \Rightarrow$$

$$\tilde{\nu}_R(3) = E(4) - E(3) = 2\times1.48479\text{cm}^{-1}\times 4 = 11.8783\text{cm}^{-1}$$

6. Δίνονται οι φασματοσκοπικές σταθερές του CH_3I στην θεμελιώδη δονητική στάθμη: B = 0.25022 cm^{-1}, A = 5.1739 cm^{-1}, D_J = 2.09×10^{-7} cm^{-1}, D_{JK} = 3.29×10^{-6} cm^{-1}, D_K = 87.6×10^{-6} cm^{-1}. Να υπολογίσετε τις θέσεις των κορυφών της μεταπτώσεως $J = 5 \leftarrow 4$, $K = 1 \leftarrow 1$.
Λύση:

$$E(J) = BJ(J+1) + (A-B)K^2 - D_J J^2 (J+1)^2 - D_K K^4 - D_{JK} J(J+1)K^2$$
$$\tilde{\nu}_R(J,K) = E(J+1,K) - E(J,K) =$$
$$= B[(J+1)(J+2) - J(J+1)] - D_J\left[(J+1)^2(J+2)^2 - J^2(J+1)^2\right] - D_{JK}K^2[(J+1)(J+2) - J(J+1)] =$$
$$= 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}K^2(J+1) = 2\left(B - D_{JK}K^2\right)(J+1) - 4D_J(J+1)^3 \Rightarrow$$
$$\tilde{\nu}_R(4,1) = E(5,1) - E(4,1) =$$
$$= 2 \times \left(0.25022 - 3.29 \times 10^{-6} \times 1^2\right) \times 5 - 4 \times 2.09 \times 10^{-7} \times 5^3 = 2.50206 \ \ \mathrm{cm}^{-1}$$

7. Για ένα διατομικό μόριο που περιγράφεται από τις φασματοσκοπικές σταθερές ω_e, $\omega_e x_e$, B_e, και α_e να γράψετε την γενική έκφραση για τις μεταπτώσεις των κλάδων P και R για την δονητική μετάπτωση $v' = 2 \leftarrow v'' = 0$.
Λύση:
Η ενέργεια μιας καταστάσεως δίνεται από την σχέση:
$$E(v,J) = \omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + BJ(J+1) - \alpha_e\left(v + \frac{1}{2}\right)J(J+1)$$
$$\tilde{\nu}_R(0 \to 2, J) = E(2, J+1) - E(0,J) =$$
$$= \omega_e\left[\left(2+\frac{1}{2}\right) - \left(0+\frac{1}{2}\right)\right] - \omega_e x_e\left[\left(2+\frac{1}{2}\right)^2 - \left(0+\frac{1}{2}\right)^2\right] + B_e[(J+1)(J+2) - J(J+1)]$$
$$-\alpha_e\left[\left(2+\frac{1}{2}\right)(J+1)(J+2) - \left(0+\frac{1}{2}\right)J(J+1)\right] =$$
$$= 2\omega_e - 6\omega_e x_e + 2B_e(J+1) - \alpha_e(J+1)(2J+5)$$
$$\tilde{\nu}_P(0 \to 2, J) = E(2, J-1) - E(0,J) =$$
$$= \omega_e\left[\left(2+\frac{1}{2}\right) - \left(0+\frac{1}{2}\right)\right] - \omega_e x_e\left[\left(2+\frac{1}{2}\right)^2 - \left(0+\frac{1}{2}\right)^2\right] + B_e[(J-1)J - J(J+1)]$$
$$-\alpha_e\left[\left(2+\frac{1}{2}\right)(J-1)J - \left(0+\frac{1}{2}\right)J(J+1)\right] =$$
$$= 2\omega_e - 6\omega_e x_e - 2B_e J - \alpha_e J(2J-3)$$

8. Στο Σχήμα 7.5 του βιβλίου του J. M. Brown *Molecular Spectroscopy* (σελ. 67) (ή *Μοριακή Φασματοσκοπία*, σελ. 56) παριστάνονται 3 καμπύλες δυναμικής ενέργειας. Τι μεταπτώσεις περιμένουμε να παρατηρήσουμε μεταξύ των καταστάσεων αυτών;
Λύση:
Οι καμπύλες έχουν καλή επικάλυψη για να προκύψουν σημαντικοί συντελεστές Franck-Condon, αλλά οι μεταπτώσεις είναι απαγορευμένες από κανόνες επιλογής.

10,11/9/2020