Μοριακή Φασματοσκοπία

Ασκήσεις του χειμερινού εξαμήνου 2021-2022

1. Το laser ιόντων αργού (Ar^+) εκπέμπει σε μήκος κύματος 514.5 nm. Τι χρώμα έχει η ακτινοβολία αυτή; Τι συχνότητα, τι κυματαριθμό, τι ενέργεια (σε J και eV) έχουν τα φωτόνιά της;

   <u>Λύση</u>:

   Η ακτινοβολία έχει χρώμα πράσινο.

   $\lambda = 514.5\times10^{-9}$ m, $\nu = c/\lambda = 5.5269\times10^{14}$ Hz, $\tilde{\nu} = \dfrac{1}{\lambda} = \dfrac{1}{514.5\times10^{-9}\ \text{m}} = 1.9436\times10^{6}\ \text{m} = 19436\ \text{cm}^{-1}$,

   $E = h\nu = 6.62607\times10^{-34}\ \text{J s}\times 5.8269\times10^{14}\ \text{s}^{-1} = 3.8609\times10^{-19}\ \text{J}$,

   $E = 3.8609\times10^{-19}\ \text{J}\times\dfrac{1\ \text{eV}}{1.60218\times10^{-19}\ \text{J}} = 2.44098\ \text{eV}$

2. Να υπολογίσετε τον κυματαριθμό και το μήκος κύματος με την μέγιστη ένταση εκπομπής ακτινοβολίας στην αντίστοιχη κατανομή ενός μέλανος σώματος θερμοκρασίας 37° C. Σε ποια περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος αντιστοιχεί αυτή η ακτινοβολία;

   <u>Λύση</u>:

   Η κατανομή μέλανος σώματος δίνεται από την σχέση:

   $$\rho(\nu;T)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}d\nu$$

   Αλλάζοντας μεταβλητή $\nu\to\tilde{\nu}$ προκύπτει $\nu = c\tilde{\nu}$ και $d\nu = cd\tilde{\nu}$

   $$\rho(\tilde{\nu};T)d\tilde{\nu} = 8\pi hc^3\tilde{\nu}^3\frac{1}{e^{\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}}-1}d\tilde{\nu}$$

   Η κατανομή εμφανίζει ακρότατο όπου μηδενίζεται η πρώτη παράγωγός της.

   $$\frac{d\rho(\tilde{\nu};T)}{d\tilde{\nu}} = 8\pi hc^3\frac{1}{e^{\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}}-1}\left[3\tilde{\nu}^2 - \frac{\tilde{\nu}^3}{e^{\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}}-1}e^{\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}}\frac{hc}{kT}\right] = 0 \Rightarrow \frac{hc\tilde{\nu}}{kT} = 3\left(1-e^{-\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}}\right)$$

   Με την αντικατάσταση $x = \dfrac{hc\tilde{\nu}}{kT}$ η εξίσωση αποκτά απλούστερη εμφάνιση $x = 3\left(1-e^{-x}\right)$, αλλά δεν είναι επιλύσιμη με αναλυτικό τρόπο. Με επαναληπτική διαδικασία μπορούμε να βρούμε την λύση

   $$x = 2.821439372 \Rightarrow \tilde{\nu}_{\max} = 2.821439\frac{kT}{hc} = 2.821439\times\frac{1.38065\times10^{-23}\ \text{J K}^{-1}\times(37+273.15)\ \text{K}}{6.62607\times10^{-34}\ \text{J s}\times 2.99792458\ \text{m s}^{-1}} = 60820\ \text{m}^{-1}$$

   ή 608 cm^{-1} που βρίσκεται στο άπω υπέρυθρο.

   Για να μελετήσουμε την κατανομή συναρτήσει μήκους κύματος πρέπει να κάνουμε νέα αλλαγή μεταβλητής. Αλλάζοντας μεταβλητή $\nu\to\lambda$ προκύπτει $\nu = \dfrac{c}{\lambda}$ και $d\nu = -\dfrac{c}{\lambda^2}d\lambda$

   $$\rho(\lambda;T)d\lambda = 8\pi h\lambda^{-3}\frac{1}{e^{\frac{hc}{kT\lambda}}-1}\frac{c}{\lambda^2}d\lambda = 8\pi hc\lambda^{-5}\frac{1}{e^{\frac{hc}{kT\lambda}}-1}d\lambda$$

   Η κατανομή εμφανίζει ακρότατο όπου μηδενίζεται η πρώτη παράγωγός της.

   $$\frac{d\rho(\lambda;T)}{d\lambda} = 8\pi hc\frac{1}{e^{\frac{hc}{kT\lambda}}-1}\left[-5\lambda^{-6} + \frac{\lambda^5}{e^{\frac{hc}{kT\lambda}}-1}e^{\frac{hc}{kT\lambda}}\frac{hc}{kT\lambda^2}\right] = 0 \Rightarrow \frac{hc}{kT\lambda} = 5\left(1-e^{-\frac{hc}{kT\lambda}}\right)$$

   Με την αντικατάσταση $x = \dfrac{hc}{kT\lambda}$ η εξίσωση αποκτά απλούστερη εμφάνιση $x = 5\left(1-e^{-x}\right)$, αλλά δεν είναι επιλύσιμη με αναλυτικό τρόπο. Με επαναληπτική διαδικασία μπορούμε να βρούμε την λύση

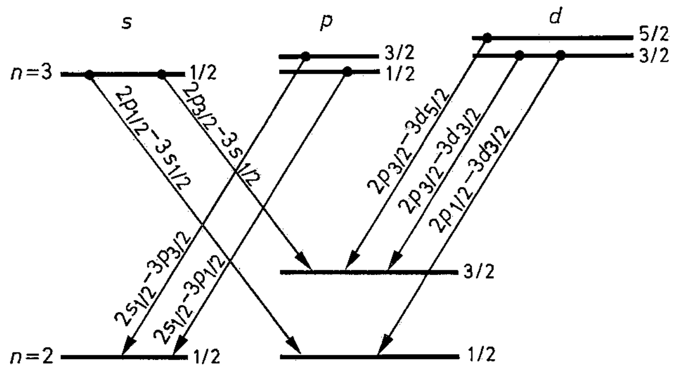
   $$x = 4.96511 \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{4.96511\,kT} = \frac{6.62607\times10^{-34}\ \text{J s}\times 2.99792458\ \text{m s}^{-1}}{4.96511\times 1.38065\times10^{-23}\ \text{J K}^{-1}\times(37+273.15)\ \text{K}} = 9.343\ \mu\text{m}$$

   ή 1070 cm^{-1} που βρίσκεται στο μέσο υπέρυθρο.

3. Να υπολογίσετε τον κυματαριθμό και το μήκος κύματος της γραμμής Balmer H_α του δευτερίου και να δώσετε την λεπτή του υφή.
Λύση:
Η σειρά Balmer αφορά μεταπτώσεις μεταξύ της $n''= 2$ και $n' > 2$. Ο δείκτης α δηλώνει την πρώτη μετάπτωση της σειράς, άρα $n' = 3$.

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} R_\infty \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} \Rightarrow \Delta E = E_3 - E_2 = -\left(\frac{1}{9} - \frac{1}{4}\right) R_\infty \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} = \frac{5}{36} R_\infty \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1}$$

Η λεπτή υφή συνίσταται από τις μεταπτώσεις παραπλήσιας, αλλά διαφορετικής ενέργειας, οι οποίες οφείλουν την ύπαρξή τους σε διασχίσεις των βασικών ενεργειακών καταστάσεων (που εξαρτώνται μόνο από το n) με άρση εκφυλισμού λόγω συζεύξεως τροχιακής στροφορμής και αυτοστροφής του ηλεκτρονίου (spin) λαμβάνοντας υπόψιν και τους κανόνες επιλογής για όλους τους εμπλεκόμενους κβαντικούς αριθμούς.
Κάθε ενεργειακή στάθμη διασχίζεται σε 2 στάθμες λόγω $j = l \pm s$, εφόσον $l > 0$ ($s = ½$). Οι κανόνες επιλογής είναι $\Delta l = \pm 1$ και $\Delta j = 0, \pm 1$. Άρα, έχουμε τις εξής καταστάσεις $| n\ l\ j >$:
για $n''=2$ |2 0 ½ >, |2 1 ½ >, |2 1 3/2> και
για $n' = 3$ |3 0 ½ >, |3 1 ½ >, |3 1 3/2>, |3 2 3/2>, |3 2 5/2>.
Συνεπώς οι επιτρεπτές μεταπτώσεις διεγέρσεως είναι:
|2 0 ½ > → |3 1 ½ >,
|2 1 ½ > → |3 0 ½ > και |2 1 ½ > → |3 2 3/2>,
|2 1 3/2> → |3 0 ½ >, |2 1 3/2> → |3 2 3/2> και |2 1 3/2> → |3 2 5/2>.



[I. I. Sobelman, Atomic Spectra and Radiative Transitions, Springer, 1979, p. 15]

4. Να υπολογίσετε την φασματοσκοπική σταθερά περιστροφής (σε cm^{-1}) του NO αν γνωρίζετε ότι το μήκος δεσμού είναι 1.1506 Å.
Λύση:
Η φασματοσκοπική σταθερά περιστροφής δίνεται από την σχέση:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2}$$

$$\mu = \frac{m_N m_O}{m_N + m_O} = \frac{14.0031 \times 15.9949}{14.0031 + 15.9949} \frac{g}{mol} = \frac{7.46644 \times 10^{-3}\ kg}{6.02214 \times 10^{23}} = 1.23983 \times 10^{-26}\ kg$$

$$B_e = \frac{6.62607 \times 10^{-34}\ J\ s}{8\pi^2 \times 2.99792458\ m\ s^{-1} \times 1.23983 \times 10^{-26}\ kg \times \left(1.1506 \times 10^{-10}\right)^2 m^2} = 170.543\ m^{-1}$$

ή 1.70543 cm^{-1}.

5. Μια ποσότητα υδρογόνου βρίσκεται σε θερμοκρασία 300 K. Να υπολογίσετε α) ποια περιστροφική κατάσταση έχει τον μεγαλύτερο πληθυσμό και β) σε τι κυματαριθμό παρατηρείται η μετάπτωση $J = 5 \rightarrow 6$. Δίνεται η σταθερά περιστροφής $B_e = 60.80\ cm^{-1}$.
Λύση:
α) Η κατανομή πληθυσμών περιστροφικών καταστάσεων δίνεται από την σχέση:

$N(J;T) = Ag_J e^{-\frac{E_J}{kT}} = A(2J+1)e^{-\frac{hcB_e J(J+1)}{kT}}$, όπου η σταθερά κανονικοποιήσεως A δίνεται από την σχέση $A = \sum_{J=0}^{\infty} g_J e^{-\frac{E_J}{kT}}$ η οποία είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας.

Το μέγιστο της κατανομής βρίσκεται με εξίσωση της πρώτης παραγώγου με μηδέν.

$$\frac{dN(J;T)}{dJ} = 0 \Rightarrow 2 - \frac{hcB_e}{kT}(2J+1)^2 = 0 \Rightarrow J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2hcB_e}} - \frac{1}{2} \Rightarrow$$

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{1.38065 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}} \times 300\ \mathrm{K}}{2 \times 6.62607 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s} \times 2.99792458\ \mathrm{m\ s^{-1}} \times 60.80\ \mathrm{cm^{-1}}}} - \frac{1}{2} = 0.809 \approx 1$$

β) $\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{E_{J+1} - E_J}{hc} = B_e(J+1)(J+2) - B_e J(J+1) = 2B_e(J+1) \Rightarrow$

$$\tilde{\nu} = 2 \times 60.80\ \mathrm{cm^{-1}} \times (5+1) = 729.6\ \mathrm{cm^{-1}}$$

Αυτή είναι η ενεργειακή διαφορά για την ζητούμενη μετάπτωση. Όμως η μετάπτωση δεν θα παρατηρηθεί σε φάσμα απορροφήσεως γιατί δεν είναι επιτρεπτή, λόγω μηδενικής διπολικής ροπής.

6. Βρείτε σε πίνακες ή υπολογίστε την σφαιρική αρμονική $Y_{32}(\theta,\varphi)$.

<u>Λύση</u>:

$$Y_{JM}(\theta,\phi) = \Theta_{JM}(\theta)\Phi_M(\phi)$$

$$\Phi_M(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\phi} \Rightarrow \Phi_2(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{2i\phi}$$

$$\Theta_{JM}(\theta) = (-1)^M \sqrt{\frac{(2J+1)(J-|M|)!}{2(J+|M|)}} P_J^M(\cos\theta)$$

$$P_J^M(x) = (1-x^2)^{\frac{|M|}{2}} \frac{d^{|M|}}{dx^{|M|}} P_J(x) \Rightarrow P_3^2(x) = (1-x^2)\frac{d^2}{dx^2} P_3(x)$$

$$P_J(x) = \frac{1}{2^J J!} \frac{d^J}{dx^J}(x^2-1)^J \Rightarrow P_3(x) = \frac{1}{2^3 3!}\frac{d^3}{dx^3}(x^2-1)^3 \Rightarrow$$

$$P_3(x) = \frac{1}{48}\frac{d^3}{dx^3}(x^6 - 3x^4 + 3x^2 - 1) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$$

$$\Theta_{32}(\theta) = \sqrt{\frac{(2\times 3+1)(3-2)!}{2(3+2)}}\,\frac{1}{2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{10}}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$$

$$Y_{32}(\theta,\phi) = \Theta_{32}(\theta)\Phi_2(\phi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{10}}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{2i\phi} = \sqrt{\frac{7}{80\pi}}\cos\theta(5\cos^2\theta - 3)e^{2i\phi}$$

$$Y_{32}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{105}{32\pi}}\sin^2\theta\cos\theta\exp(2i\phi)$$

7. Να υπολογίσετε τις ροπές αδράνειας και τις φασματοσκοπικές σταθερές περιστροφής (σε $\mathrm{cm^{-1}}$) των μορίων αλλένιο και κυκλοπροπάνιο με βάση τα γεωμετρικά δεδομένα που δίνονται στο κεφάλαιο 9 του CRC Handbook of Chemistry and Physics και να προσδιορίσετε τι τύπου στρόβος είναι το καθένα.

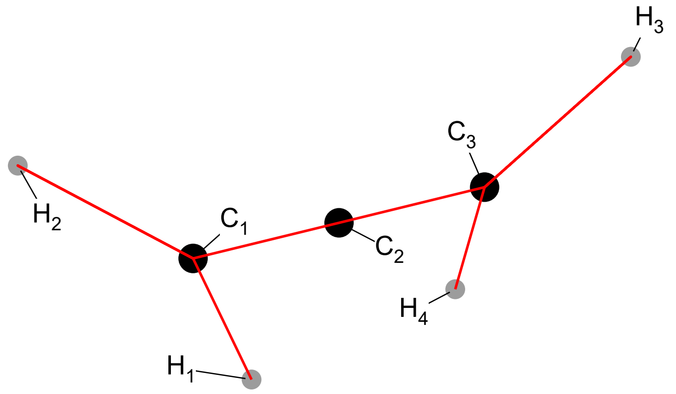
<u>Λύση</u>:

α) Το αλλένιο CH_2=C=CH_2 έχει κύριο άξονα περιστροφής την γραμμή των C=C=C, ενώ οι ομάδες CH_2 βρίσκονται σε κάθετα επίπεδα. Τα δεδομένα δομής που έχουν προκύψει από επεξεργασία φασμάτων υπερύθρου είναι μήκος δεσμού μεταξύ ατόμων άνθρακα 1.3984 Å, μήκος δεσμού άνθρακα υδρογόνου 1.087 Å και η γωνία των HCH είναι 118.2°.

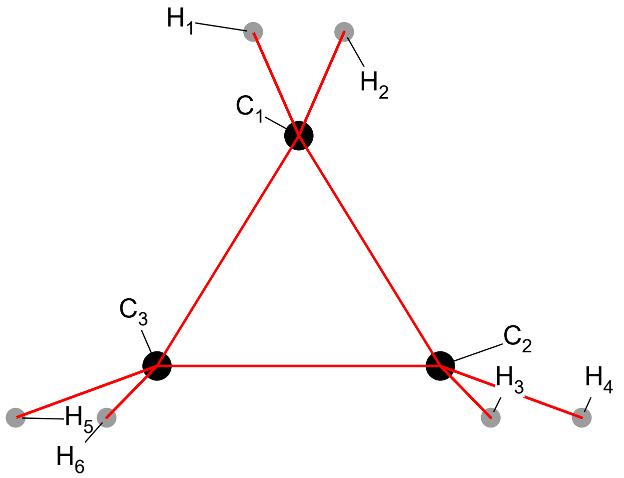
Το μόριο είναι συμμετρικός στρόβος και μάλιστα επιμήκης. Η ροπή αδράνειας γύρω από τον άξονα του μορίου είναι η μικρή γιατί μόνο τα υδρογόνα είναι εκτός του άξονα, ενώ οι δύο άξονες κάθετοι σε αυτόν είναι ισοδύναμοι.

$I_x = I_y$ = 62.3658 amu Å^2 = 1.03561×10^{-45} kg m^2 και B = 0.270302 cm^{-1}

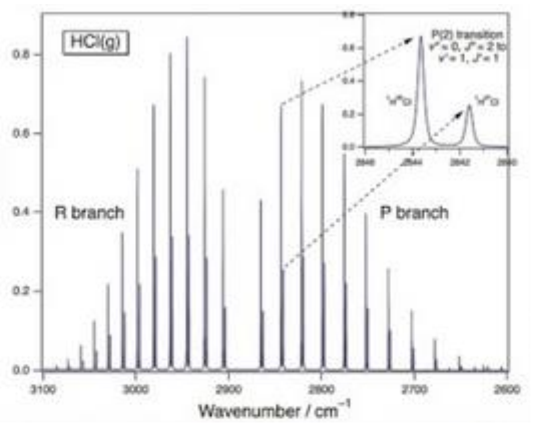
I_z= 3.50707 amu Å^2 = 5.82363×10^{-47} kg m^2, A = 4.80676 cm^{-1}



β) Το κυκλοπροπάνιο C_3H_6 έχει τα άτομα υδρογόνου συμμετρικά πάνω και κάτω από το επίπεδο του ισόπλευρου τριγώνου των ατόμων άνθρακα. Η πλευρά του τριγώνου έχει μήκος 1.512 Å, τα άτομα υδρογόνου απέχουν από τους άνθρακες 1.083 Å και η γωνία HCH είναι 114.0°.



Το μόριο είναι πεπλατυσμένος συμμετρικός στρόβος. Θυμίζει το βενζόλιο, απλώς έχει μικρή μάζα και εκτός επιπέδου.
$I_x = I_y = 25.175$ amu Å^2, $I_z = 40.3729$ amu Å^2, $I_{xy} = I_{xz} = I_{yz} = 0$
$I_x = I_y = 4.18041\times10^{-46}$ kg m^2, $I_z = 6.70407\times10^{-46}$ kg m^2, $B = 0.669618$ cm^{-1}, $C = 0.417549$ cm^{-1}.



8. Να προσομοιώσετε ένα φάσμα δονήσεως με περιστροφική υφή σύμφωνα με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά. Δίνονται οι φασματοσκοπικές σταθερές του $^1H^{35}Cl$ $\omega_e = 2990.946$ cm^{-1}, $\omega_e x_e = 52.8186$ cm^{-1}, $B = 10.593$ cm^{-1}, $\alpha_e = 0.30718$ cm^{-1}. Η προσομοίωση να καλύπτει την δονητική μετάπτωση συντονισμού ($v = 0 \rightarrow 1$, τους κλάδους P και R, τα ισοτοπομερή $^1H^{35}Cl$ και $^1H^{37}Cl$ σε θερμοκρασία 300 K.

Λύση:

Η κατανομή περιστροφικών καταστάσεων στην θερμοκρασία του δείγματος μας δίνει τα ύψη των κορυφών, αλλά καθορίζει και ποιες μεταπτώσεις πρέπει να ληφθούν υπόψιν. Για τις θέσεις των κορυφών για το δεύτερο ισοτοπομερές χρειαζόμαστε τις φασματοσκοπικές σταθερές του που υπολογίζονται από τον τύπο των συντελεστών Dunham $\frac{Y_{ik}}{Y_{ik}'} = \left(\frac{\mu'}{\mu}\right)^{\frac{i}{2}+k}$, ενώ οι σχετικές εντάσεις καθορίζονται από την σχετική φυσική αφθονία των ισοτόπων.