Τμήμα Χημείας
Μάθημα: Μοριακή Φασματοσκοπία
Εξέταση: Περίοδος Ιανουαρίου 2015-16 (29/1/2016)

1. Το υδρογονοειδές ιόν Li^{2+} σε ποιες καταστάσεις μπορεί να αποδιεγερθεί (με εκπομπή ενός φωτονίου) από την κατάσταση με n = 3, l = 2, j = 5/2; Για αυτές τις μεταπτώσεις, να υπολογίσετε το μήκος κύματος αυτής με την μεγαλύτερη ενέργεια φωτονίου και με ακρίβεια 1 nm. Σε ποια περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος παρατηρείται αυτή η μετάπτωση;
<u>Λύση</u>:
Εφόσον ζητείται αποδιέγερση με εκπομπή φωτονίου, από n' = 3 το n'' μπορεί να είναι ή 1 ή 2. [Δεν αποκλείεται η μείωση της ενέργειας του ιόντος χωρίς αλλαγή του κύριου κβαντικού αριθμού, αλλά αυτή αφορά πολύ μικρότερη μεταβολή της ενέργειας και θα έχει πολύ μικρότερο συντελεστή Einstein A, άρα δεν θα προλάβει να γίνει, αν υπάρχουν άλλες επιτρεπτές μεταπτώσεις.] Εφόσον l' = 2, θα πρέπει από τον κανόνα επιλογής Δl = ±1 να είναι l'' = 1 (ή l'' = 3, αλλά αυτό αποκλείεται από το ότι n'' = 1 ή 2). Για l'' = 1, η μέγιστη τιμή του j'' είναι 3/2. Λόγω του κανόνα επιλογής Δj = 0, ±1, η μόνη μετάπτωση (με αλλαγή του n) που επιτρέπεται είναι σε j'' = 3/2. Άρα αυτή είναι η ζητούμενη μέγιστης ενέργειας μετάπτωση.
Εφόσον ζητείται μειωμένη ακρίβεια (αβεβαιότητα > 1 nm), δεν απαιτείται η χρήση της σχέσεως που δίνει την λεπτή υφή των μεταπτώσεων (από σύζευξη τροχιακής στροφορμής και spin του ηλεκτρονίου). Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την σχέση

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

Έχει σημασία να εισαγάγουμε το σωστό φορτίου του πυρήνα (Z = 3), αλλά δεν είναι απαραίτητο να λάβουμε υπόψη μας την διαφορά μεταξύ ανηγμένης μάζας του Li^{2+} και της μάζας του ηλεκτρονίου. Οπότε γράφουμε την ενέργεια της μεταπτώσεως ως εξής:

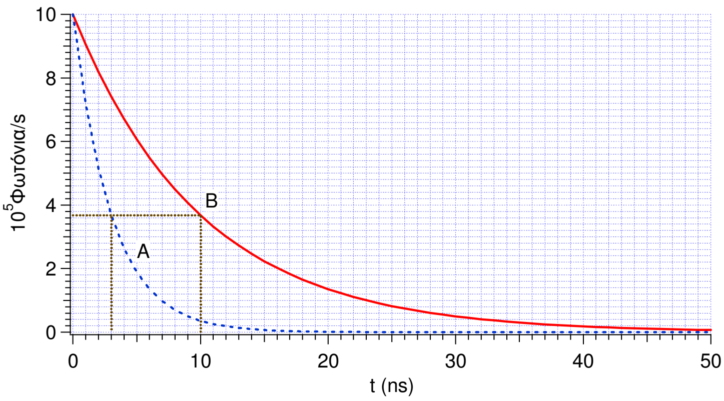
$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{E' - E''}{hc} = \frac{E_{n'} - E_{n''}}{hc} = Z^2 \tilde{R}_\infty\left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2}\right) = 3^2 \times \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^3}\right)\tilde{R}_\infty = \frac{5}{4}\times 109737.3\,\text{cm}^{-1} = 137171\,\text{cm}^{-1}$$

Μετατρέπουμε σε μήκος κύματος, οπότε είναι ευκολότερο να αναγνωρίσουμε την περιοχή του φάσματος στην οποία βρίσκεται η μετάπτωση.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{137171\,\text{cm}^{-1}} = 7.2902\times 10^{-6}\ \text{cm} = 72.9\,\text{nm}$$

το οποίο βρίσκεται στο υπεριώδες.

2. Στο διάγραμμα παριστάνεται η ένταση εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (φθορισμός) από 2 σύνολα διεγερμένων μορίων A και B συναρτήσει του χρόνου. Ποιο μόριο έχει μεγαλύτερο συντελεστή Einstein A; Ποια είναι η πιο πιθανή τιμή του εύρους της κορυφής της μεταπτώσεως αποδιεγέρσεως του μορίου A: 0.000018 cm^{-1}, 0.0018 cm^{-1}, 0.18 cm^{-1}, 5.3×10^8 Hz;



<u>Λύση</u>:
Οι γραφικές παραστάσεις μας επιτρέπουν να προσδιορίσουμε με άμεσο τρόπο τον χρόνο ζωής των διεγερμένων μορίων. Ως χρόνος ζωής ορίζεται ο χρόνος στον οποίο το (οποιοδήποτε) σήμα έχει μειωθεί στην τιμή

$$e^{-1} = \exp(-1) = 2.71828^{-1} = 0.367879 \approx 0.37$$

Βρίσκουμε στο διάγραμμα πότε $\dfrac{N(t)}{N(t=0)} = e^{-1} \Rightarrow N(t) = N(t=0)e^{-1} = 10 * 0.367879 \approx 3.7$

Αυτό συμβαίνει για το Α σε $t = \tau_A = 3$ s και για το Β σε $t = \tau_B = 10$ s.
Ο συντελεστής Einstein A_{21} είναι το αντίστροφο του χρόνου ζωής της αυθόρμητης αποδιεγέρσεως. Συνεπώς το (μόριο) Α έχει μεγαλύτερο (συντελεστή) Α.
Το εύρος της κορυφής θα προκύψει από την αρχή της αβεβαιότητας (απροσδιοριστίας) του Heisenberg. Όσο ταχύτερη η αποδιέγερση, τόσο μεγαλύτερη η αβεβαιότητα στην μεταβολή της ενέργειας, δηλ. $\delta t \cdot \delta E = \dfrac{\hbar}{2} \Rightarrow \delta t \cdot \delta(h\nu) = \dfrac{h}{2\times 2\pi} \Rightarrow \delta\nu = \dfrac{1}{4\pi\tau} = \dfrac{1}{4\pi \times 3\,\text{ns}} = 2.7\times 10^{7}$ Hz
Αν μετατρέψουμε την συχνότητα σε κυματαριθμό έχουμε:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{2.7\times 10^{7}\ \text{s}^{-1}}{3\times 10^{10}\ \text{cm s}^{-1}} = 0.9\times 10^{-3}\ \text{cm}^{-1}$$

Στο βιβλίο του J. M. Hollas η αρχή της απροσδιοριστίας δίνεται ως $\delta t \cdot \delta E = \hbar$ και το αποτέλεσμα για το εύρος της κορυφής προκύπτει διπλάσιο, δηλ. 0.0018 cm^{-1}.

3. Το $H^{35}Cl$ στην κατάσταση $X^1\Sigma^+$ έχει μήκος δεσμού 1.2746 Å και φασματοσκοπικές σταθερές ω_e = 2990.946 cm^{-1} και $\omega_e x_e$ = 52.8186 cm^{-1}. α) Να υπολογίσετε τον κυματαριθμό της περιστροφικής μεταπτώσεως με την χαμηλότερη ενέργεια. β) Να υπολογίσετε την θέση της τρίτης κορυφής του κλάδου P της δονητικής διεγέρσεως (v',v'') = (1,0) για το HCl και το DCl. γ) Η κατάσταση $V^1\Sigma^+$ του HCl έχει T_e = 77293.0 cm^{-1}, ω_e = 877.16 cm^{-1} και $\omega_e x_e$ = 16.04 cm^{-1}. Να υπολογίσετε την θέση $(\tilde{\nu}_0)$ της κοινής αρχής του διαγράμματος Fortrat για τους κλάδους P και R της ταινίας (v',v'') = (4,0) για την ηλεκτρονιακή μετάπτωση HCl $V^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$.

<u>Λύση</u>:
α) Οι περιστροφικές ενέργειες σε γραμμικό μόριο δίνονται από τη σχέση
$E_J = hcBJ(J+1)$
Οι περιστροφικές μεταπτώσεις, δηλ. μεταβολές του J γίνονται με τον περιορισμό $\Delta J = \pm 1$.
Οπότε, $\tilde{\nu} = \dfrac{\Delta E}{hc} = \dfrac{E_{J+1}-E_J}{hc} = B[(J+1)(J+1+1) - J(J+1)] = 2B(J+1)$
Πρέπει να βρούμε την τιμή της φασματοσκοπικής σταθεράς περιστροφής B από τη σχέση
$B = \dfrac{h}{8\pi^2 cI}$. Σε ένα διατομικό μόριο η ροπή αδράνειας δίνεται από τη σχέση $I = \mu r^2$.
Η ανηγμένη μάζα προκύπτει από τη σχέση

$$\mu = \left(\frac{1}{m_H} - \frac{1}{m_{Cl}}\right)^{-1} = \left(\frac{1}{1.007825032} - \frac{1}{34.96885271}\right)^{-1}\ \text{g mol}^{-1} = 0.979593\ \text{g mol}^{-1}$$

Με αντικατάσταση έχουμε:

$$B = \frac{6.62606957\times 10^{-34}\ \text{J s}}{8\times\pi^2\times 299792458\ \text{m s}^{-1}\times\dfrac{0.99\ \text{g mol}^{-1}}{6.02214129\times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}}\times\left(1.2746\times 10^{-10}\ \text{m}\right)^2} =$$

$$= 1.05926\text{kg g}^{-1}\text{m}^{-1} = 10.5926\ \text{cm}^{-1}$$

Η μικρότερη τιμή κυματαριθμού προκύπτει για το μικρότερο δυνατό J, δηλ. $J = 0$.
Επομένως, $\tilde{\nu} = 2\times 10.5926\ \text{cm}^{-1}\times(0+1) = 21.1852\ \text{cm}^{-1}$
β) Με βάση τις φασματοσκοπικές σταθερές που διαθέτουμε, ενέργεια δονήσεως και περιστροφής του HCl δίνεται από τη σχέση

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + BJ(J+1)$$

Στον κλάδο P το J παίρνει τιμές 1, 2, 3 ..., άρα η τρίτη κορυφή του κλάδου αντιστοιχεί σε J'' = 3 και J' = 2. Επομένως, ο κυματαριθμός των ζητούμενων μεταπτώσεων δίνεται από την

$$\tilde{\nu}_P(3) = \frac{E_{1,2}-E_{0,3}}{hc} = \omega_e\left(1+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(1+\frac{1}{2}\right)^2 + B2(2+1) - \left[\omega_e\left(0+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(0+\frac{1}{2}\right)^2 + B3(3+1)\right] =$$

$$= \omega_e - 2\omega_e x_e - 6B = 2990.946 - 2\times 52.8186 - 6\times 10.5926 = 2821.75\ \text{cm}^{-1}$$

Με την ισοτοπική αντικατάσταση αλλάζουν οι φασματοσκοπικές σταθερές. Χρειαζόμαστε πρώτα την ανηγμένη μάζα του DCl

$$\mu' = \left(\frac{1}{m_D} - \frac{1}{m_{Cl}}\right)^{-1} = \left(\frac{1}{2.014101778} - \frac{1}{34.96885271}\right)^{-1} \text{ g mol}^{-1} = 1.90441 \text{ g mol}^{-1}$$

και τον λόγο των ανηγμένων μαζών των δύο ισοτοπομερών

$$\frac{\mu}{\mu'} = \frac{0.979593}{1.90441} = 0.514381$$

Το ω_e είναι ανάλογο του $\mu^{-1/2}$, ενώ το $\omega_e x_e$ και το B είναι ανάλογα του μ^{-1}. Οπότε έχουμε

$$\frac{\omega_e'}{\omega_e} = \left(\frac{\mu}{\mu'}\right)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow \omega_e' = \omega_e\left(\frac{\mu}{\mu'}\right)^{\frac{1}{2}} = 2990.946\sqrt{0.514381} \text{ cm}^{-1} = 2145.12 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{\omega_e x_e'}{\omega_e x_e} = \frac{\mu}{\mu'} \Rightarrow \omega_e x_e' = \omega_e \frac{\mu}{\mu'} = 52.8186 \times 0.514381 \text{ cm}^{-1} = 27.1689 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{B'}{B} = \frac{\mu}{\mu'} \Rightarrow B' = B\frac{\mu}{\mu'} = 10.5926 \times 0.514381 \text{ cm}^{-1} = 5.44863 \text{ cm}^{-1}$$

Έτσι έχουμε $\tilde{\nu}_P'(P) = \omega_e' - 2\omega_e x_e' - 6B' = 2145.12 - 2\times 27.1689 - 6\times 5.44863 = 2058.09 \text{ cm}^{-1}$

γ) Οι θέσεις των κορυφών των κλάδων P και R των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων με δονητική και περιστροφική υφή δίνονται από την γενική σχέση

$$\tilde{\nu} = \frac{E' - E''}{hc} = \frac{E_{n',v',J'} - E_{n'',v'',J''}}{hc}$$

$$= \left[T_e' + \omega_e'\left(v' + \frac{1}{2}\right) - \omega_e' x_e'\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 + B'J'(J'+1)\right] - \left[T_e'' + \omega_e''\left(v'' + \frac{1}{2}\right) - \omega_e'' x_e''\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 + B''J''(J''+1)\right]$$

Εφόσον μας ενδιαφέρει η αρχή των κλάδων, δεν μας χρειάζεται η εξάρτηση από τα J και από τις σταθερές περιστροφής. Οπότε:

$$\tilde{\nu}_0 = \left[T_e' + \omega_e'\left(v' + \frac{1}{2}\right) - \omega_e' x_e'\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2\right] - \left[T_e'' + \omega_e''\left(v'' + \frac{1}{2}\right) - \omega_e'' x_e''\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2\right]$$

Με αντικατάσταση των τιμών παίρνουμε:

$$\tilde{\nu}_0 = 77293.0 + 877.16 \times \left(4 + \frac{1}{2}\right) - 16.04 \times \left(4 + \frac{1}{2}\right)^2 - \left[0 + 2990.946 \times \left(0 + \frac{1}{2}\right) - 52.8186 \times \left(0 + \frac{1}{2}\right)^2\right] =$$

$$= 79433.1 \text{ cm}^{-1}$$

4. Να εξετάσετε αν οι ακόλουθες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις διατομικών μορίων είναι επιτρεπτές ή όχι: $^1\Sigma_g - {}^1\Pi$, $^2\Sigma^+ - {}^2\Delta_{1/2}$, $^2\Phi - {}^3\Gamma$, $^3\Sigma^+ - {}^3\Sigma^-$, $^2\Sigma_u - {}^2\Sigma_g$.

   <u>Λύση</u>:

   $^1\Sigma_g - {}^1\Pi$: επιτρεπτή αν η Π είναι Π_u

   $^2\Sigma^+ - {}^2\Delta_{1/2}$: απαγορεύεται λόγω $\Delta\Lambda = 2$ (αντί του επιτρεπτού 0, ±1)

   $^2\Phi - {}^3\Gamma$: αδύνατη λόγω αλλαγής αριθμού ηλεκτρονίων

   $^3\Sigma^+ - {}^3\Sigma^-$: απαγορευμένη λόγω αλλαγής μεταξύ + και -

   $^2\Sigma_u - {}^2\Sigma_g$: επιτρεπτή

Χρήσιμες πληροφορίες:

h = 6.62606957×10^{-34} J s, R_∞ = 109737.31568539 cm^{-1}, q_e = 1.602176 C, m_e = 9.10938291×10^{-31} kg, $N_A = 6.02214129\times10^{23}$, c = 299792458 m s^{-1}.

Ατομικές μάζες σε g/mol: ^{1}H: 1.007825032, ^{2}H: 2.014101778, ^{4}He: 4.00260325, ^{7}Li: 7.016004, ^{12}C: 12.0000, ^{13}C: 13.00335484, ^{14}N: 14.003074, ^{16}O: 15.99491462, ^{23}Na: 22.98977, ^{35}Cl: 34.96885271, ^{138}Ba: 137.905242, ^{127}I: 126.904468, ^{197}Au: 196.96655

30/1/2016