Τμήμα Χημείας
Μάθημα: Μοριακή Φασματοσκοπία
Εξέταση: Περίοδος Ιανουαρίου 2017-2018 (2/2/2018)

1. Από το 1967 το δευτερόλεπτο ορίζεται ως η περίοδος της μεταπτώσεως του Cs $^3P_1$ – $^3P_0$ με συχνότητα 9192631770 Hz. Σε χθεσινό άρθρο στο περιοδικό *Nature Physics* **14**, 198 (2018) προτείνεται η αντικατάσταση του προτύπου από την πυρηνική μετάπτωση ^{229m}Th – ^{229}Th η οποία αναμένεται να έχει μήκος κύματος 160 nm και χρόνο ζωής 10^4 s. Σε ποιες περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εμφανίζονται οι δύο μεταπτώσεις; Τι τιμές έχουν οι συντελεστές Einstein A_{21} και B_{21} για την μετάπτωση του Th; Τι εύρος θα έχει η κορυφή αυτή;
Λύση:
Η πρώτη μετάπτωση με 9.2 GHz βρίσκεται στα μικροκύματα· έχει συχνότητα λίγο μεγαλύτερη από των φούρνων μικροκυμάτων και των κινητών τηλεφώνων.
Η μετάπτωση του Th βρίσκεται στο υπεριώδες κενού· έχει συχνότητα
$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3\times10^8\,\mathrm{m\,s^{-1}}}{160\times10^{-9}\,\mathrm{m}} = 1.88\,\mathrm{PHz}$ και κυματαριθμό $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = (160\,\mathrm{nm})^{-1} = 62500\,\mathrm{cm^{-1}}$
Ο χρόνος ζωής μιας καταστάσεως συνδέεται με τον συντελεστή Einstein της αυθόρμητης αποδιεγέρσεως: $A_{21} = \tau^{-1} = 10^{-4}\,\mathrm{s^{-1}}$.
Η σχέση μεταξύ των συντελεστών αυθόρμητης και εξαναγκασμένης αποδιεγέρσεως είναι:
$$A_{21} = \frac{8\pi h}{c^3}\nu^3 B_{21} = 8\pi h\tilde{\nu}^3 B_{21} \Rightarrow B_{21} = \frac{A_{21}}{8\pi h\tilde{\nu}^3} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow B_{21} = \frac{10^{-4}\,\mathrm{s^{-1}}}{8\pi\times6.63\times10^{-34}\,\mathrm{J\,s}\times\left(6.3\times10^{6}\,\mathrm{m^{-1}}\right)^3} = 2.5\times10^{7}\,\mathrm{m\,kg^{-1}}$$
Η κορυφή της μεταπτώσεως θα εμφανίσει μορφή Lorentz με εύρος (πλήρες εύρος στα μισά του ύψους (FWHM)) $\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{1}{2\pi\times10^4\,\mathrm{s}} = 1.6\times10^{-5}\,\mathrm{Hz}$.
Η εξαιρετικά μικρή τιμή του λόγου $\Delta\nu/\nu$ (=10^{-20}) σε συνδυασμό με το ότι μια πυρηνική μετάπτωση δεν επηρεάζεται από το περιβάλλον του ατόμου καθιστούν την μετάπτωση ^{229m}Th – $^{229\mathrm{Th}}$ κατάλληλη για χρήση σε ρολόι υψίστης ακριβείας.

2. Να υπολογίσετε τον κυματαριθμό όπου παρατηρούνται οι μεταπτώσεις $^{12}C^{+5}$ n' = 4, n'' = 2 και $^{19}F^{+9}$ n' = 5, n'' = 2.
Λύση:
$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2}R_\infty\left(1+\frac{m_e}{m_N}\right)^{-1},\ \tilde{\nu} = E' - E'' = E_{n'} - E_{n''} = \left(\frac{1}{n''} - \frac{1}{n'}\right)Z^2 R_\infty\left(1+\frac{m_e}{m_N}\right)^{-1}$$
Για την μετάπτωση του $^{12}C^{+5}$, έχουμε $Z = 6$ και $m_N = m_C - 6m_e$.
$$\tilde{\nu} = \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}\right)\times6^2\times109737.31568539\,\mathrm{cm^{-1}}\times\left(1+\frac{1}{\frac{0.012\,\mathrm{kg}}{6.02214129\times10^{23}\times9.1093891\times10^{-31}\,\mathrm{kg}} - 6}\right)^{-1} =$$
= 740693.0108087 cm^{-1}. Αν δεν είχαμε αφαιρέσει τα 6 ηλεκτρόνια από την μάζα του ατόμου για τον υπολογισμό της μάζας του πυρήνα, η απάντηση θα ήταν 740693.0200985 cm^{-1}. Αν δεν διορθώναμε καθόλου για την διαφορά μεταξύ της μάζας του ηλεκτρονίου και της ανηγμένης μάζας του ιόντος, η απάντηση θα ήταν 740727 cm^{-1}.
Το ιόν $^{19}F^{+9}$ δεν έχει ηλεκτρόνια, άρα δεν μπορεί να υποστεί ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις.

3. Το μόριο $^{64}ZnH_2$ εμφανίζει φασματοσκοπική σταθερά περιστροφής για τις θεμελιώδεις στάθμες των δονήσεων B = 3.548227 cm^{-1} [A. Shayesteh, D. R. T. Appadoo, I. E. Gordon, and P. F. Bernath et al., *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14356-14357 (2004)]. Να υπολογίσετε το μήκος δεσμού Zn-H και να προβλέψετε την τιμή της σταθεράς B για το ισοτοπομερές $^{64}ZnD_2$.

<u>Λύση</u>:

Το μόριο είναι γραμμικό και συμμετρικό (όπως π.χ. το CO_2, γι' αυτό δεν δίνονται άλλες σταθερές περιστροφής, ούτε άλλα γεωμετρικά χαρακτηριστικά εκτός από το μήκος δεσμού).

$B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$, Ο άξονας περιστροφής ως προς τον οποίο πρέπει να υπολογίσουμε την ροπή αδράνειας είναι κάθετος στον άξονα του μορίου και λόγω συμμετρίας περνά από το άτομο του Zn. Επομένως $I = \sum_{i=1}^{3} m_i r_i^2 = 2m_{\mathrm{H}} r_{\mathrm{Zn-H}}^2 = 2m_{\mathrm{H}} r^2$. Άρα $r = \sqrt{\frac{I}{2m_{\mathrm{H}}}} = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 cB2m_{\mathrm{H}}}} \Rightarrow$

$$\Rightarrow r = \sqrt{\frac{6.62606957\times10^{-34}\,\mathrm{J\,s}\times 6.02214129\times10^{23}}{8\pi^2 \times 299792458\,\mathrm{m\,s^{-1}} \times 3.548227\,\mathrm{cm^{-1}} \times 2\times 1.007825032\,\mathrm{g}}} = 1.535\,\text{Å}$$

Το ισοτοπομερές έχει το ίδιο σχήμα, αλλά διαφορετική μάζα υδρογόνου. Άρα:

$$r = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 cB2m_{\mathrm{H}}}} = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 cB'2m_{\mathrm{D}}}} \Rightarrow B' = B\frac{m_{\mathrm{H}}}{m_{\mathrm{D}}} = 3.548227\,\mathrm{cm^{-1}} \times \frac{1.007825032}{2.014101778} = 1.77548\,\mathrm{cm^{-1}}$$

4. Σε φάσμα εκπομπής του $^{138}Ba^{19}F$ της θεμελιώδους ηλεκτρονιακής του καταστάσεως $^2\Sigma^+$, παρατηρήθηκαν και ταυτοποιήθηκαν (μεταξύ εκατοντάδων άλλων) οι ακόλουθες μεταπτώσεις [B. Guo, K. Q. Zhang, P. F. Bernath, *J. Molec. Spectrosc.* **170**, 59 (1995)]:

v'	v"	J'	J"	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})
0	0	6	5	2.59137
1	0	7	8	462.214987
1	0	9	8	469.51766
2	1	6	5	464.593462

Χρησιμοποιώντας τις φασματοσκοπικές σταθερές ω_e, $\omega_e x_e$, B_e, α_e να γράψετε τις εκφράσεις που δίνουν τις παραπάνω μεταπτώσεις. Εκτελώντας τις κατάλληλες πράξεις να προσδιορίσετε τις 4 φασματοσκοπικές σταθερές.

Λύση:

Η έκφραση της ενέργειας που πρέπει να χρησιμοποιήσουμε είναι:

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

Αντικαθιστώντας τις τιμές των κβαντικών αριθμών βρίσκουμε τις εξής εκφράσεις για τις 4 μεταπτώσεις:

$$\tilde{\nu}_1 = E_{0,6} - E_{0,5} = 12B_e - 6\alpha_e \qquad (1)$$

$$\tilde{\nu}_2 = E_{1,7} - E_{0,8} = \omega_e - 2\omega_e x_e - 16B_e - 48\alpha_e \qquad (2)$$

$$\tilde{\nu}_3 = E_{1,9} - E_{0,8} = \omega_e - 2\omega_e x_e + 18B_e - 99\alpha_e \qquad (3)$$

$$\tilde{\nu}_4 = E_{2,6} - E_{1,5} = \omega_e - 4\omega_e x_e + 12B_e - 60\alpha_e \qquad (4)$$

Λύνουμε την (1) ως προς α_e: $6\alpha_e = 12B_e - \tilde{\nu}_1 \Rightarrow \alpha_e = \dfrac{12B_e - \tilde{\nu}_1}{6} = 2B_e - \dfrac{\tilde{\nu}_1}{6}$

Αφαιρώντας κατά μέλη τις (2) και (3) προκύπτει μια δεύτερη σχέση που περιέχει μόνο τις σταθερές B_e και α_e.

$$\tilde{\nu}_3 - \tilde{\nu}_2 = 34B_e - 51\alpha_e = 34B_e - 51\left(2B_e - \frac{\tilde{\nu}_1}{6}\right) = -68B_e + \frac{51}{6}\tilde{\nu}_1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow B_e = \frac{1}{68}\left(\frac{51}{6}\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_3 + \tilde{\nu}_2\right) = 0.216529\ \text{cm}^{-1}$$

και $\alpha_e = 2\times 0.216529\ \text{cm}^{-1} - \dfrac{2.59137\ \text{cm}^{-1}}{6} = 0.001163\ \text{cm}^{-1}$

Αφαιρώντας κατά μέλη τις (2) και (4) προκύπτει σχέση με μόνο (πλέον) άγνωστο την σταθερά αναρμονικότητας:

$$\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_4 = 2\omega_e x_e - 28B_e + 12\alpha_e \Rightarrow \omega_e x_e = 14B_e - 6\alpha_e + \frac{\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_4}{2} \Rightarrow$$

$$\omega_e x_e = 14\times 0.216529 - 6\times 0.001163 + \frac{462.214987 - 464.593462}{2} = 1.83519\ \text{cm}^{-1}$$

Τώρα μπορούμε να επιλύσουμε οποιαδήποτε από τις (2), (3) ή (4) ως προς ω_e, π.χ. την (2):

$$\omega_e = \tilde{\nu}_2 + 2\omega_e x_e + 16B_e + 48\alpha_e \Rightarrow$$

$$\omega_e = 462.214987 + 2\times 1.83519 + 16\times 0.216529 + 48\times 0.001163 = 469.406\ \text{cm}^{-1}$$

5. Ποιες από τις επόμενες μεταπτώσεις είναι επιτρεπτές και ποιες όχι και γιατί;

$^2\Sigma^+$ - $^2\Delta_{3/2}$, $^3\Pi_0 - {}^3\Delta_1$, $^3\Phi - {}^1\Gamma$, $^1\Sigma_u - {}^1\Pi_u$, $^4\Sigma^+_g - {}^4\Sigma^-_u$, $^5\Delta - {}^4\Phi$

Λύση:

Μόνο η δεύτερη μετάπτωση είναι επιτρεπτή για διατομικό μόριο.

3/2/2018