

**Τμήμα Χημείας**  
**Μάθημα: Μοριακή Φασματοσκοπία**  
**Εξέταση: Περίοδος Ιανουαρίου 2019-2020 (24/1/2020)**

1. Τι τιμή συντελεστή Einstein  $A$  και τι εύρος γραμμής σε Hz έχει η μετάπτωση  $\text{Na } 3^2P_{3/2} - 3^2S_{1/2}$ , η οποία παρατηρείται σε μήκος κύματος 589.0 nm και έχει χρόνο ζωής 16 ns;

Λύση:

$A = \tau^{-1} = (16 \text{ ns})^{-1} = (16 \times 10^{-9})^{-1} \text{ s}^{-1} = 6.25 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , εφόσον δεν υπάρχουν άλλες αποδιεγέρσεις με συγκρίσιμες σταθερές Einstein. Σε αντίθετη περίπτωση θα έπρεπε να γράψουμε  $\tau^{-1} = \sum_i A_{2i}$ . Η τιμή  $A$  δεν υπολογίστηκε ως συχνότητα (που μετριέται σε Hz),

αλλά ως κυκλική συχνότητα (ή γωνιακή ταχύτητα).

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

$$\text{ότι } \omega = 2\pi\nu \Rightarrow FWHM = \frac{A}{2\pi} = \frac{6.25 \times 10^7 \text{ s}^{-1}}{2\pi} = 10 \text{ MHz}$$

2. Να υπολογίσετε τον κυματαριθμό όπου παρατηρείται η τρίτη γραμμή (τύπου) Brackett του  $^{14}\text{N}^{6+}$  και να προσδιορίσετε την περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος όπου αναμένεται να παρατηρείται.

Λύση:

Η ενέργεια ενός υδρογονοειδούς ατόμου δίνεται από την σχέση:  $E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \text{ Ry} \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1}$ .

Οι μεταπτώσεις δίνονται από την σχέση  $\Delta E = E_{n'} - E_{n''} = -Z^2 \text{ Ry} \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2}\right)$ .

Οι σειρά Brackett των γραμμών του υδρογόνου είναι η τέταρτη σειρά, δηλ. έχει  $n'' = 4$ , οπότε

$$n' = 4+3 = 7. \text{ Συνεπώς } \tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = -7^2 \text{ Ry} \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} \left(\frac{1}{7^2} - \frac{1}{4^2}\right) = \frac{33}{16} \text{ Ry} \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1}$$

$$\left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} = \left(1 + \frac{9.10938192 \times 10^{-31} \text{ kg}}{14.003074 \text{ g mol}^{-1} - 7 \times 9.10938192 \times 10^{-31} \text{ kg}}\right)^{-1} = 1.0000392^{-1} = 0.999961$$

$$\tilde{\nu} = \frac{33}{16} 1097037.31568 \text{ cm}^{-1} \times 0.999961 = 226324.345 \text{ cm}^{-1}$$

Αν είναι πιο εύκολο να αναγνωρίσουμε την περιοχή του φάσματος, υπολογίζουμε και το μήκος κύματος.

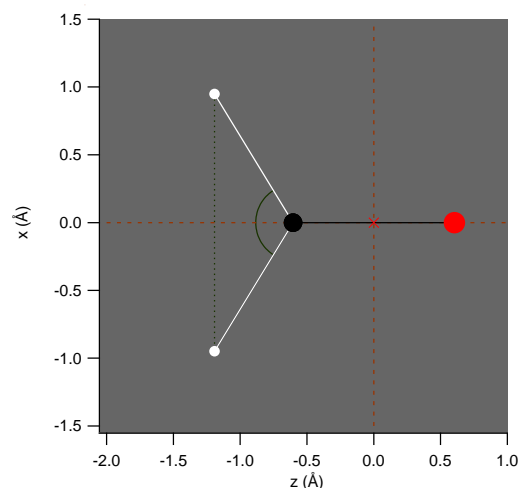
$$\lambda = \tilde{\nu}^{-1} = 226324.345^{-1} \text{ cm} = 44.1844 \text{ nm}$$

Άρα, η μετάπτωση βρίσκεται στο υπεριώδες.

3. Η φορμαλδεΐδη ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) έχει μήκη δεσμών 1.116 Å μεταξύ του ατόμου του άνθρακα και κάθε ατόμου υδρογόνου και 1.208 Å μεταξύ άνθρακα και οξυγόνου, ενώ η γωνία της ομάδας  $\text{CH}_2$  είναι  $116.5^\circ$ . Να υπολογίσετε τις ροπές αδράνειας και την σταθερά περιστροφής  $B$  του μορίου και να χαρακτηρίσετε το είδος του στρόβου που προκύπτει.

Λύση:

Το πρόβλημα είναι σχεδόν ίδιο με του  $\text{H}_2\text{O}$ . Πρώτα πρέπει να εντοπίσουμε τη θέση του κέντρου μάζας. Για λόγους συμμετρίας βρίσκεται στο επίπεδο  $xz$  του μορίου και πάνω στο άξονα  $z$  (τον άξονα συμμετρίας του μορίου). Η συνθήκη ισορροπίας κατά μήκος του άξονα  $z$



συννοψίζεται στην σχέση:

$$2m_{\text{H}}\left(r_{\text{CH}}\cos\frac{\phi}{2}+r_{\text{C}}\right)+m_{\text{C}}r_{\text{C}}=m_{\text{O}}(r_{\text{CO}}-r_{\text{C}})\Rightarrow$$

$$r_{\text{C}}=\frac{m_{\text{O}}r_{\text{CO}}-2m_{\text{H}}r_{\text{CH}}\cos\frac{\phi}{2}}{2m_{\text{H}}+m_{\text{C}}+m_{\text{O}}}=\frac{15.994915\times 1.208-2\times 1.007825\times 1.116\times \cos\left(\frac{116.5^\circ}{2}\right)}{2\times 1.007825+12.000+15.994915}=0.604392\text{ \AA}$$

$$I_z=2m_{\text{H}}\left(r_{\text{CH}}\sin\frac{\phi}{2}\right)^2=1.81527\text{ g mol}^{-1}\text{ \AA}^2=3.01433\times 10^{-47}\text{ kg m}^2$$

$$I_x=2m_{\text{H}}\left(r_{\text{CH}}\cos\frac{\phi}{2}+r_{\text{C}}\right)^2+m_{\text{C}}r_{\text{C}}^2+m_{\text{O}}(r_{\text{CO}}-r_{\text{C}})^2=13.0734\text{ g mol}^{-1}\text{ \AA}^2=2.17088\times 10^{-46}\text{ kg m}^2$$

Για όλα τα άτομα οι αποστάσεις από τον άξονα  $y$  είναι υποτείνουσες ορθογωνίων τριγώνων που έχουν ως κάθετες πλευρές τις αποστάσεις από τους άλλους δύο άξονες. Συνεπώς

$$I_y=I_z+I_x=14.8886\text{ g mol}^{-1}\text{ \AA}^2=2.47231\times 10^{-46}\text{ kg m}^2$$

Με τρεις διαφορετικές ροπές αδράνειας ο στρόβος είναι ασύμμετρος.

Η ζητούμενη φασματοσκοπική σταθερά περιστροφής  $B$  αντιστοιχεί στην ενδιάμεση ροπή αδράνειας, δηλ. στην  $I_x$ . Άρα:

$$B=\frac{h}{8\pi^2cI_x}=\frac{6.62606957\times 10^{-34}\text{ J s}}{8\times \pi^2\times 2.99792458\times 10^{10}\text{ cm s}^{-1}\times 2.17088\times 10^{-46}\text{ kg m}^2}=1.28946\text{ cm}^{-1}$$

4. Η φασματοσκοπική σταθερά δονήσεως του  $^{64}\text{Zn}^{80}\text{Se}$  είναι  $1608\text{ cm}^{-1}$ . Να υπολογίσετε την τιμή της ίδιας σταθεράς για το μόριο  $^{66}\text{Zn}^{78}\text{Se}$ .

Λύση:

Η φασματοσκοπική σταθερά δονήσεως είναι αντιστρόφως ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της ανηγμένης μάζας του μορίου. Συγκεκριμένα,

$$\omega=\sqrt{\frac{k}{\mu}}\text{ ενώ } \omega=2\pi\nu=2\pi\omega_e c\Rightarrow \omega_e=\frac{\omega}{2\pi c}=\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\text{Οπότε, } \frac{\omega_e}{\omega'_e}=\sqrt{\frac{\mu'}{\mu}}\Rightarrow \omega'_e=\omega_e\sqrt{\frac{\mu}{\mu'}}$$

$$\mu=\left(\frac{1}{63.929146}+\frac{1}{79.9165}\right)^{-1}=35.517193\text{ g mol}^{-1}, \mu'=\left(\frac{1}{65.926}+\frac{1}{77.9173}\right)^{-1}=35.710915\text{ g mol}^{-1}$$

$$\omega'_e=\omega_e\sqrt{\frac{\mu}{\mu'}}=1608\text{ cm}^{-1}\times\sqrt{\frac{35.517193}{35.710915}}=1604\text{ cm}^{-1}$$

5. Οι ακόλουθες δονητικές-περιστροφικές μεταπτώσεις του  $\text{CaF X } ^2\Sigma^+$  παρατηρούνται στις εξής θέσεις  $[(v'', J'')\rightarrow(v', J')]$ :  $(0,3)\rightarrow(1,4)$ :  $585.57\text{ cm}^{-1}$ ,  $(0,7)\rightarrow(1,8)$ :  $588.18\text{ cm}^{-1}$ . Να υπολογίσετε τις φασματοσκοπικές σταθερές δονήσεως και περιστροφής του  $\text{CaF}$ . [*J. Mol. Spectrosc.* **171**, 168 (1995)]

Λύση:

Με τόσο περιορισμένες πληροφορίες μόνο τις βασικές φασματοσκοπικές σταθερές μπορούμε να προσδιορίσουμε, δηλ.  $\omega_e$  και  $B_e$ .

$$E_{v',J'}=\omega_e\left(v'+\frac{1}{2}\right)+B_eJ'(J'+1)$$

Οι μεταπτώσεις που δίνονται υπολογίζονται από τις ακόλουθες εκφράσεις:

$$E_{1,4}-E_{0,3}=\omega_e\left(1+\frac{1}{2}\right)+B_e4(4+1)-\omega_e\left(0+\frac{1}{2}\right)+B_e3(3+1)=\omega_e+8B_e=585.57\text{ cm}^{-1}$$

$$E_{1,8} - E_{0,7} = \omega_e \left(1 + \frac{1}{2}\right) + B_e 8(8+1) - \omega_e \left(0 + \frac{1}{2}\right) + B_e 7(7+1) = \omega_e + 16B_e = 588.18 \text{ cm}^{-1}$$

Αφαιρούμε κατά μέλη και βρίσκουμε την σταθερά περιστροφής και, με αντικατάσταση στην μια από τις δύο, βρίσκουμε την σταθερά δονήσεως.

$$8B_e = 588.18 - 585.57 \Rightarrow B_e = \frac{2.61 \text{ cm}^{-1}}{8} = 0.326 \text{ cm}^{-1} \text{ και}$$

$$\omega_e = 585.57 - 8 \times 0.326 = 582.96 \text{ cm}^{-1}$$

6. Στο διάγραμμα φαίνεται το φάσμα ιοντισμού του μορίου MgAr από την θεμελιώδη ηλεκτρονιακή και δονητική κατάσταση. Τι φασματοσκοπική πληροφορία παίρνουμε από τις θέσεις και τι από τις εντάσεις των διαδοχικών κορυφών; Τι μαθαίνουμε από τις σχετικές θέσεις των κορυφών των ισοτοπομερών που αναλύονται στο ένθετο;

[*J. Phys. Chem. A* **124**, 379 (2020)]

Λύση:

Μεγαλύτερη ενέργεια φωτονίου σημαίνει περισσότερη ενέργεια στο διεγερμένο σύστημα, δηλ. στο ιόν MgAr<sup>+</sup>. Οι αποστάσεις των κορυφών είναι περίπου 80 cm<sup>-1</sup>, δηλ. μπορεί να είναι διαδοχικές δονητικές στάθμες του ιόντος και αυτό ακριβώς δηλώνουν οι τιμές ν<sup>+</sup> στο πάνω μέρος του διαγράμματος. Οι εντάσεις των κορυφών δείχνουν τον βαθμό επικάλυψης των κυματοσυναρτήσεων δονήσεως στην θεμελιώδη ηλεκτρονιακή και δονητική κατάσταση και στις διεγερμένες δονητικές στάθμες του ιόντος. Επομένως το φάσμα δείχνει την ομοιότητα των καμπυλών δυναμικής ενέργειας στην θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση του μορίου και στην αντίστοιχη κατάσταση του ιόντος. Προκύπτει ότι οι δύο καμπύλες δεν έχουν ελάχιστο στην ίδια διαπυρηνική απόσταση, γιατί δεν έχει μεγάλη ένταση η μετάπτωση ν<sup>-</sup> = 0 → ν<sup>+</sup> = 0.

Από το ένθετο διάγραμμα αναγνωρίζουμε την ισοτοπική επίδραση, όπου η μεγαλύτερη ανηγμένη μάζα αντιστοιχεί σε μικρότερη ενέργεια φωτονίου, δηλ. σε μικρότερη ενέργεια δονητικής διεγέρσεως του ιόντος.

**Χρήσιμες σχέσεις:**

$$h = 6.62606957 \times 10^{-34} \text{ J s}, R_\infty = 109737.31568539 \text{ cm}^{-1}, q_e = 1.602176 \times 10^{-19} \text{ C}, m_e = 9.10938291 \times 10^{-31} \text{ kg}, N_A = 6.02214129 \times 10^{23}, c = 299792458 \text{ m s}^{-1}.$$

Ατομικές μάζες σε g/mol: <sup>1</sup>H: 1.007825032, <sup>2</sup>H: 2.014101778, <sup>4</sup>He: 4.00260325, <sup>7</sup>Li: 7.016004, <sup>12</sup>C: 12.0000, <sup>13</sup>C: 13.00335484, <sup>14</sup>N: 14.003074, <sup>16</sup>O: 15.99491462, <sup>19</sup>F: 18.9984032, <sup>23</sup>Na: 22.98977, <sup>32</sup>S: 31.9720707, <sup>35</sup>Cl: 34.96885271, <sup>64</sup>Zn: 63.929146, <sup>66</sup>Zn: 65.926, <sup>78</sup>Se: 77.9173, <sup>80</sup>Se: 79.9165, <sup>127</sup>I: 126.904468, <sup>138</sup>Ba: 137.905242, <sup>197</sup>Au: 196.96655, <sup>229</sup>Th: 229.031754

**Οδηγίες:**

Να φαίνονται αναλυτικά οι πράξεις και οι τιμές όλων των μεγεθών να γράφονται με τις μονάδες τους σε όλα τα στάδια των πράξεων.

29/1/2020

