

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Μοριακή Φασματοσκοπία

Εξέταση: Περίοδος Φεβρουαρίου 2020-21 (5/2/2021)

1. Να υπολογίσετε τον κυματαριθμό και το μήκος κύματος της δεύτερης γραμμής (τύπου) Paschen του B^{+4} αν το άτομο που εκπέμπει την ακτινοβολία κινείται με ταχύτητα $5 \times 10^7 \text{ m s}^{-1}$ προς τον παρατηρητή. Σε ποια περιοχή του φάσματος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας θα παρατηρηθεί αυτή η εκπομπή;

Λύση:

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

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

Οι σειρές Paschen των γραμμών του υδρογόνου είναι η τρίτη σειρά, δηλ. έχει $n'' = 3$, οπότε $n' = 3+2 = 5$.

Συνεπώς $\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = -5^2 Ry \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{3^2}\right) = \frac{16}{9} Ry \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1}$

$$\left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} = \left(1 + \frac{9.10938192 \times 10^{-31} \text{ kg}}{11.0093055 \text{ g mol}^{-1} - 5 \times 9.10938192 \times 10^{-31} \text{ kg}}\right)^{-1} = 1.0000498^{-1} = 0.9999502$$

$$\tilde{\nu} = \frac{16}{9} 1097037.31 \text{ cm}^{-1} \times 0.99995 = 195079 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = \tilde{\nu}^{-1} = 195079^{-1} \text{ cm} = 51.2613 \text{ nm}$$

Άρα, η μετάπτωση βρίσκεται στο υπεριώδες.

Το φαινόμενο Doppler προκαλεί αλλαγή της συχνότητας. Όταν πηγή και παρατηρητής πλησιάζουν, η συχνότητα αυξάνεται.

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) \Rightarrow \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) = 195079 \text{ cm}^{-1} \times \left(1 + \frac{5 \times 10^7}{3 \times 10^8}\right) = 227614 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = \tilde{\nu}^{-1} = 227614^{-1} \text{ cm} = 43.9339 \text{ nm}$$

Η σχετική ταχύτητα δεν είναι μεγάλο κλάσμα της ταχύτητας του φωτός οπότε η παρατηρούμενη ακτινοβολία βρίσκεται στην ίδια περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

2. Στο γραμμικό 1,3-βουταδιίνιο (C_4H_2) τα μήκη δεσμών είναι 1.09 Å, 1.384 Å και 1.2184 Å. Ποιες είναι οι τιμές της ροπής αδράνειας στους άξονες x, y, z και οι αντίστοιχες φασματοσκοπικές σταθερές περιστροφής και πόσες δονήσεις εκτελεί το μόριο;

Λύση:

Εφόσον το μόριο είναι γραμμικό, $I_z = 0$ και

$$I_x = I_y = \sum_{i=1}^6 m_i r_i^2 = 2 \left[m_H \left(r_{CH} + r_{C=C} + \frac{1}{2} r_{C-C} \right)^2 + m_C \left(r_{C=C} + \frac{1}{2} r_{C-C} \right)^2 + m_C \left(\frac{1}{2} r_{C-C} \right)^2 \right] =$$
$$= 2 \times \left[1.007825 \times \left(1.09 + 1.2184 + \frac{1}{2} 1.384 \right)^2 + 12 \times \left(\left(1.2184 + \frac{1}{2} 1.384 \right)^2 + \left(\frac{1}{2} 1.384 \right)^2 \right) \right] \text{ g mol}^{-1} \text{ \AA}^2 =$$
$$= 117.229 \text{ g mol}^{-1} \text{ \AA}^2 = 1.9466 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_x} = \frac{6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \times 299792458 \text{ m s}^{-1} \times 1.466 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2} = 0.1438 \text{ cm}^{-1}$$

Το μόριο αποτελείται από 6 άτομα και είναι γραμμικό, άρα οι τρόποι δονήσεως είναι $3N - 5 = 13$.

3. Αν η δονητική και περιστροφική ενέργεια ενός διατομικού μορίου περιγράφεται από την έκφραση

$$E(v, J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_e J(J+1) - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) J(J+1), \text{ να δώσετε τον γενικό τύπο για τις}$$

μεταπτώσεις του κλάδου S της ταινίας Stokes του φάσματος Raman όπου πραγματοποιούνται οι μεταπτώσεις $E(0, J) \rightarrow E(1, J+2)$. Πόσο (περίπου) απέχουν μεταξύ τους οι διαδοχικές κορυφές του κλάδου; Λύση:

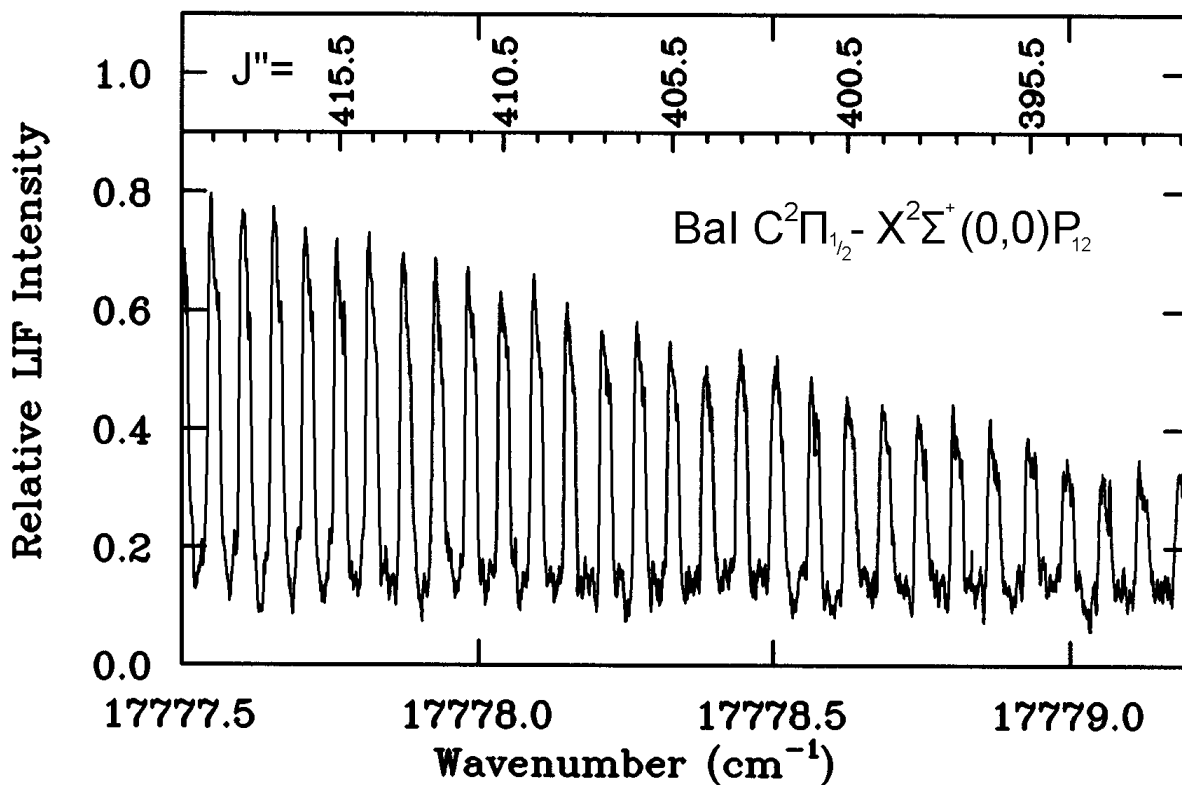
$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_s(J) &= E(1, J+2) - E(0, J) = \omega_e \left(1 + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(1 + \frac{1}{2}\right)^2 + B_e (J+2)(J+3) - \alpha_e \left(1 + \frac{1}{2}\right) (J+2)(J+3) - \\ & \left[\omega_e \left(0 + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(0 + \frac{1}{2}\right)^2 + B_e J(J+1) - \alpha_e \left(0 + \frac{1}{2}\right) J(J+1) \right] = \\ &= \omega_e - 2\omega_e x_e + B_e [(J+2)(J+3) - J(J+1)] - \alpha_e \left[\frac{3}{2} (J+2)(J+3) - \frac{1}{2} J(J+1) \right] = \\ &= \omega_e - 2\omega_e x_e + B_e [J^2 + 5J + 6 - J^2 - J] - \frac{1}{2} \alpha_e [3J^2 + 15J + 18 - J^2 - J] = \\ &= \omega_e - 2\omega_e x_e + 2B_e [2J + 3] - \alpha_e [J^2 + 7J + 9] \end{aligned}$$

Η απόσταση των διαδοχικών κορυφών καθορίζεται κυρίως από τον συντελεστή του J . Άρα απέχουν περίπου $4B_e$.

4. Ο συντελεστής Dunham Y_{20} με ποιο σύμβολο είναι περισσότερο γνωστός;

Λύση:

$-\omega_e x_e$



5. Δίνεται ένα τμήμα του ηλεκτρονιακού φάσματος του BaI πολύ υψηλής αναλύσεως για τον κλάδο P της μεταπτώσεως που αναγράφεται. Θεωρώντας ότι η ενέργεια του μορίου περιγράφεται με τις λιγότερες δυνατές φασματοσκοπικές σταθερές, τι μπορείτε να συμπεράνετε για τις τιμές των φασματοσκοπικών σταθερών B' και B'' ;

Λύση:

Ας θεωρήσουμε ότι η ενέργεια του μορίου περιγράφεται με τον πιο απλό τρόπο, δηλ. ηλεκτρονιακή, δονητική και περιστροφική:

$$E(\gamma, \nu, J) = T_e + \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J+1)$$

$$\tilde{\nu}_p(J) = E'(0, J-1) - E''(0, J) = T_e' + \omega_e' \left(0 + \frac{1}{2}\right) + B_e'(J-1)J - \left[\omega_e'' \left(0 + \frac{1}{2}\right) + B_e'' J(J+1) \right] =$$

$$= T_e' + \frac{1}{2}(\omega_e' - \omega_e'') + J[B_e'(J-1) - B_e''(J+1)] = \tilde{\nu}_0 - J[B_e' + B_e'' - (B_e' - B_e'')J] = \tilde{\nu}_0 - aJ + bJ^2$$

όπου $a = B_e' + B_e''$ και $b = B_e' - B_e''$.

Βλέπουμε στο φάσμα ότι οι κορυφές με αυξανόμενο J εμφανίζονται προς τα αριστερά. Αυτό είναι συνεπές με το πρόσημο πριν το a . Επίσης, οι κορυφές του κλάδου φαίνονται να ισαπέχουν περίπου. Άρα δευτεροβάθμιος όρος δεν είναι πολύ σημαντικός. Έτσι μπορούμε να υπολογίσουμε με καλή προσέγγιση την τιμή του a . Σημειώνουμε τις θέσεις 2 ευδιάκριτων κορυφών και τις αντίστοιχες τιμές J . Επιλέγω την κορυφή σε 17779.0 cm^{-1} με $J = 394.5$ και σε 17777.5 cm^{-1} με $J = 420.5$. Άρα,

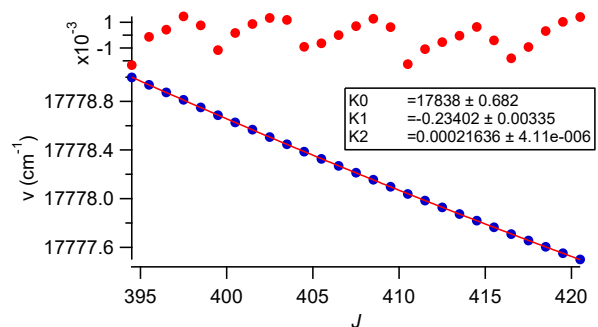
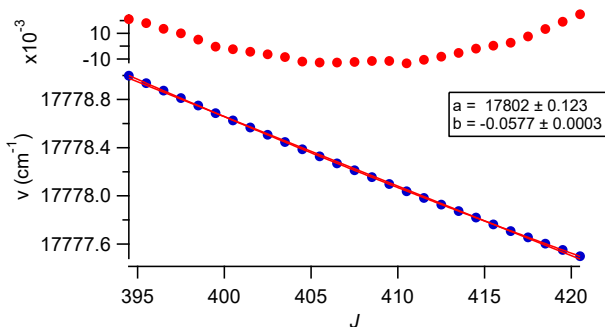
$$a = B_e' + B_e'' = -\frac{17777.5 - 17779.0}{420.5 - 394.5} \text{ cm}^{-1} = 0.0577 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \bar{B}_e = \frac{a}{2} = 0.0288 \text{ cm}^{-1}$$

Επιπλέον, παρατηρούμε στο φάσμα ότι όσο αυξάνεται το J μειώνεται η απόσταση μεταξύ των κορυφών. Άρα, ο συντελεστής του J^2 είναι θετικός. Δηλαδή $b = B_e' - B_e'' > 0 \Rightarrow B_e' > B_e''$

Οι ακριβείς θέσεις των κορυφών είναι καταγεγραμμένες σε ερευνητικό άρθρο του 1991 [DOI: [10.1016/0022-2852\(91\)90049-G](https://doi.org/10.1016/0022-2852(91)90049-G), PDF]

394.5	17778.9961	401.5	17778.5667	408.5	17778.1557	415.5	17777.7638
395.5	17778.9352	402.5	17778.5071	409.5	17778.098	416.5	17777.7084
396.5	17778.8731	403.5	17778.4473	410.5	17778.0385	417.5	17777.6557
397.5	17778.8119	404.5	17778.386	411.5	17777.9835	418.5	17777.6038
398.5	17778.7494	405.5	17778.3275	412.5	17777.9283	419.5	17777.5518
399.5	17778.6861	406.5	17778.2698	413.5	17777.8735	420.5	17777.4999
400.5	17778.6265	407.5	17778.2126	414.5	17777.8193		

Αν αποτυπώσουμε σε διάγραμμα αυτές τις κορυφές και προσδιορίσουμε συντελεστές ευθείας ή δευτεροβάθμιας σχέσεως με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, έχουμε τα εξής αποτελέσματα:



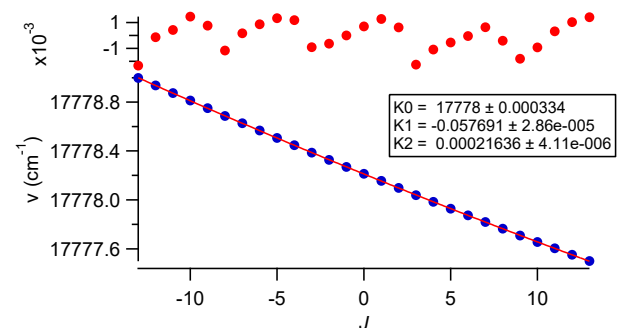
Είναι εμφανές από τις αποκλίσεις της κάθε υπολογισμένης καμπύλης από τα πειραματικά σημεία ότι η χρήση δευτεροβάθμιας σχέσεως είναι απαραίτητη. Στην περίπτωση της ευθείας οι αποκλίσεις είναι μεγαλύτερες (κατά μια τάξη μεγέθους) και δείχνουν την αναγκαιότητα του δευτεροβάθμιου όρου, ενώ στο δεξί διάγραμμα οι αποκλίσεις είναι τυχαίες.

Αν θέλαμε να καταλήξουμε σε τιμές των B_e , δεν μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τους υπολογισμένους συντελεστές της δευτεροβάθμιας εξισώσεως, γιατί δεν μας δίνει τιμές στην περιοχή τιμών J που έχουμε το φάσμα. Κάνουμε μετάθεση του οριζόντιου άξονα και έχουμε ακριβώς το ίδιο a με αυτό του πρόχειρου υπολογισμού. Λύνουμε το σύστημα $a = B_e' + B_e''$ και $b = B_e' - B_e''$ και έχουμε:

$$B_e' = \frac{a + b}{2} = \frac{0.05769 + 0.00022}{2} = 0.02895 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{και } B_e'' = \frac{a - b}{2} = \frac{0.05769 - 0.00022}{2} = 0.02874 \text{ cm}^{-1} \text{ (Βιβλιογραφία: } B_e' = 0.02671, B_e'' = 0.02677)$$

Οι δημοσιευμένες τιμές διαφέρουν λίγο διότι στην επεξεργασία μας δεν χρησιμοποιήσαμε το πλήθος των φασματοσκοπικών σταθερών που χρειάζονται για την περιγραφή μερικών εκατοντάδων μεταπτώσεων.



Χρήσιμες σχέσεις:

$R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1.01325 \text{ bar}$, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$, $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$.
 $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $R_\infty = 109737.31568508 \text{ cm}^{-1}$, $q_e = 1.602176634 \text{ C}$, $m_e = 9.10938291 \times 10^{-31} \text{ kg}$,
 $N_A = 6.022140857 \times 10^{23}$, $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$.

Ατομικές μάζες σε g/mol : ^1H : 1.007825, ^2H : 2.014102, ^4He : 4.002603, ^{11}B : 11.0093055, ^{12}C : 12.0000,
 ^{14}N : 14.003074, ^{16}O : 15.9949, ^{23}Na : 22.98977, ^{127}I : 126.904468, ^{138}Ba : 137.905242, ^{197}Au : 196.96655

Οδηγίες:

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

5/2/2021