

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Μοριακή Φασματοσκοπία

Εξέταση: Περίοδος Φεβρουαρίου 2022-23 (27/1/2023)

1. Ένα ουράνιο σώμα εκπέμπει την γραμμή Lyman-α σε μήκος κύματος 101 nm. Να υπολογίσετε την σχετική του ταχύτητα ως προς την Γη.

Λύση:

$$\text{Από το φαινόμενο Doppler γνωρίζουμε ότι } \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{v}{c} \Rightarrow v = c \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = c \frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda_0} = c \left( 1 - \frac{\lambda}{\lambda_0} \right)$$

Πρέπει να μάθουμε πού εκπέμπει ένα ακίνητο άτομο την γραμμή Lyman-α.

$$\text{Η βασική σχέση για την ενέργεια υδρογονοειδούς ατόμου είναι } E_n = -\frac{R_\infty}{n^2} \left( 1 + \frac{m_e}{m_N} \right)^{-1}.$$

Η σειρά Lyman αφορά μεταπτώσεις μεταξύ της  $n''=1$  και  $n' > 1$ . Η 1<sup>η</sup> γραμμή έχει  $n'=2$ .

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} R_\infty \left( 1 + \frac{m_e}{m_N} \right)^{-1} \Rightarrow \Delta E = E_2 - E_1 = -\left( \frac{1}{4} - \frac{1}{1} \right) R_\infty \left( 1 + \frac{m_e}{m_N} \right)^{-1} = \frac{3}{4} R_\infty \left( 1 + \frac{m_e}{m_N} \right)^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{3}{4} \times 109737.356816 \text{ cm}^{-1} \times \left( 1 + \frac{9.10938 \times 10^{-31} \text{ kg}}{\frac{1.007825 \times 10^{-3} \text{ kg} - 9.10938 \times 10^{-31} \text{ kg}}{6.02214 \times 10^{23}}} \right)^{-1} =$$

$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{3}{4} \times 109737.356816 \text{ cm}^{-1} \times 0.999456 \text{ cm}^{-1} = \frac{3}{4} \times 109677.7 \text{ cm}^{-1} = 82.258 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Άρα η μετάπτωση θα βρίσκεται σε μήκος κύματος } \lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{82.258 \text{ cm}^{-1}} = 121.57 \text{ nm}$$

$$\text{Επομένως η σχετική ταχύτητα είναι } v = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \times \left( 1 - \frac{101}{121.6} \right) = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \times 0.17 = 51 \text{ m s}^{-1}$$

2. Στο (γραμμικό) κυανοακετυλένιο (HCCCN) τα μήκη δεσμών είναι με την σειρά που φαίνονται 1.058, 1.205, 1.378 και 1.159 Å. Ποιες είναι οι τιμές της ροπής αδράνειας στους άξονες x, y, z και οι αντίστοιχες φασματοσκοπικές σταθερές περιστροφής; Πόσες δονήσεις εκτελεί το μόριο; Σε ποια συχνότητα θα παρατηρηθεί η μετάπτωση  $J = 5 \rightarrow 6$ ;

Λύση:

Η φασματοσκοπική σταθερά περιστροφής ενός γραμμικού μορίου δίνεται από την σχέση:

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

$$I = \sum_{i=1}^5 m_i r_i^2 = m_H r_H^2 + m_C r_{C1}^2 + m_C r_{C2}^2 + m_C r_{C3}^2 + m_N r_N^2 \text{ όπου οι αποστάσεις μετρούνται από το κέντρο μάζας,}$$

το οποίο πρέπει να εντοπίσουμε.

Αν θεωρήσουμε ότι το κέντρο μάζας βρίσκεται μεταξύ των ατόμων άνθρακα με δείκτες 2 και 3, μπορούμε να εκφράσουμε τις αποστάσεις αυτές ως εξής:

$r_H = L_1 + L_2 + x$ ,  $r_{C1} = L_2 + x$ ,  $r_{C2} = x$ ,  $r_{C3} = L_3 - x$  και  $r_N = L_3 + L_4 - x$  οπότε η συνθήκη του κέντρου μάζας γράφεται:

$$m_H r_H + m_C r_{C1} + m_C r_{C2} = m_C r_{C3} + m_N r_N \Rightarrow$$

$$m_H (L_1 + L_2 + x) + m_C (L_2 + x) + m_C x = m_C (L_3 - x) + m_N (L_3 + L_4 - x) \Rightarrow$$

$$x = \frac{-m_H (L_1 + L_2) - m_C L_2 + m_C L_3 + m_N (L_3 + L_4)}{m_H + 3m_C + m_N} \Rightarrow$$

$$x = r_{C2} = \frac{-1.007825 \times (1.058 + 1.205) - 12 \times (1.205 - 1.378) + 14.003074 \times (1.378 + 11.159)}{1.007825 + 3 \times 12 + 14.003074} =$$

$$x = \frac{35.3211}{51.0109} = 0.6924 \text{ \AA}$$

και, κατ' επέκταση, η ροπή αδράνειας:

$$I = m_H r_H^2 + m_C r_{C1}^2 + m_C r_{C2}^2 + m_C r_{C3}^2 + m_N r_N^2 \Rightarrow$$

$$I = m_H (L_1 + L_2 + x)^2 + m_C (L_2 + x)^2 + m_C x^2 + m_C (L_3 - x)^2 + m_N (L_3 + L_4 - x)^2 \Rightarrow$$

$$I = 1.007825 \times (1.058 + 1.205 + 0.692)^2 + 12 \times [(1.205 + 0.692)^2 + 0.692^2 + (1.378 - 0.692)^2]$$

$$+ 14.003074 \times (1.378 + 1.159 - 0.692)^2 =$$

$$= \frac{105.22 \times 10^{-3} \text{ kg}}{6.02214 \times 10^{23}} (10^{-10} \text{ m})^2 = 1.747 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2$$

$$B_e = \frac{6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8\pi^2 \times 1.747 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2} = 4.803 \text{ GHz}$$

Η ενέργεια περιστροφής δίνεται από την σχέση  $E(J) = B_e J(J+1)$

Η μετάπτωση που ζητείται βρίσκεται σε συχνότητα

$$\nu = \frac{E(6) - E(5)}{h} = B_e 6(6+1) - B_e 5(5+1) = 12 B_e = 12 \times 4.803 \text{ GHz} = 57.64 \text{ GHz} = 1.923 \text{ cm}^{-1}$$

Οι δονήσεις που εκτελεί το μόριο είναι  $3N-5 = 3 \times 5 - 5 = 10$ .

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

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

τύπο για τις μεταπτώσεις του κλάδου R της υπέρτονης ταινίας  $E(0, J) \rightarrow E(3, J+1)$ . Πόσο (περίπου) απέχουν μεταξύ τους οι διαδοχικές κορυφές του κλάδου;

Λύση:

$$E(0, J) = \omega_e \left( \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( \frac{1}{2} \right)^2 + B_e J(J+1) - \alpha_e \left( \frac{1}{2} \right) J(J+1) - D_e J^2 (J+1)^2$$

$$E(3, J+1) = \omega_e \left( \frac{7}{2} \right) - \omega_e x_e \left( \frac{7}{2} \right)^2 + B_e (J+1)(J+2) - \alpha_e \left( \frac{7}{2} \right) (J+1)(J+2) - D_e (J+1)^2 (J+2)^2$$

$$\tilde{\nu} = E(3, J+1) - E(0, J) \Rightarrow$$

$$\tilde{\nu} = \omega_e \left( \frac{7}{2} - \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left[ \left( \frac{7}{2} \right)^2 - \left( \frac{1}{2} \right)^2 \right] + B_e (J+1)[(J+2) - J] - \alpha_e (J+1) \left[ \frac{7}{2} (J+2) - \frac{1}{2} J \right] - D_e (J+1)^2 [(J+2)^2 - J^2] \Rightarrow$$

$$\tilde{\nu} = 3\omega_e - 12\omega_e x_e + 2B_e (J+1) - \alpha_e (J+1)[3J+7] - 4D_e (J+1)^3$$

Οι δύο πρώτοι όροι είναι σταθεροί, ο επόμενος είναι ο πιο σημαντικός που εξαρτάται από το  $J$ . Οι κορυφές απέχουν μεταξύ τους περίπου  $2B_e$ .

4. Ποιες από τις ακόλουθες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις είναι επιτρεπτές και ποιες απαγορευμένες και από ποιον κανόνα απαγορεύονται.

$${}^1\Pi_g - {}^1\Pi_u, {}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma^+, {}^1\Delta_u - {}^1\Sigma^+_g, {}^3\Phi_g - {}^1\Pi_g, {}^4\Gamma - {}^4\Phi$$

Απαντήσεις:

$${}^1\Pi_g - {}^1\Pi_u \quad \text{επιτρεπτή}$$

$${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma^+ \quad \text{επιτρεπτή}$$

$${}^1\Delta_u - {}^1\Sigma^+_g \quad \text{απαγορευμένη: έχει } \Delta L = 2 \text{ αντί } 0, \pm 1$$

$${}^3\Phi_g - {}^1\Pi_g \quad \text{απαγορευμένη: έχει } \Delta L = 2 \text{ αντί } 0, \pm 1, \Delta S = 1, \text{ αντί } 0 \text{ και } g-g \text{ αντί } g-u$$

$${}^4\Gamma - {}^4\Phi \quad \text{επιτρεπτή}$$

28/1/2023, 8/2/2023