

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Μοριακή Φασματοσκοπία

Εξέταση: Περίοδος Φεβρουαρίου 2023-24 (22/2/2024)

1. Η δονητική ταινία συντονισμού της ασύμμετρης εκτάσεως του CO<sub>2</sub> εμφανίζεται σε 2350 cm<sup>-1</sup>. Αν το εύρος των κορυφών σε φάσμα αέριου δείγματος είναι 0.003 cm<sup>-1</sup>, σε θερμοκρασία βρίσκεται το δείγμα;

Λύση:

Η θερμοκρασία προκαλεί διεύρυνση των κορυφών του φάσματος λόγω του φαινομένου Doppler. Η σχέση που συνδέει το εύρος με την θερμοκρασία είναι (Hollas 2.29)

$$\Delta\nu = \frac{v}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}} \Rightarrow T = \left(\frac{\Delta\nu}{v} c\right)^2 \frac{m}{2k \ln 2} \Rightarrow$$
$$T = \left(\frac{0.003 \text{ cm}^{-1}}{2350 \text{ cm}^{-1}} \times 299792458 \text{ m s}^{-1}\right)^2 \times \frac{0.044 \text{ kg} (6.02214076 \times 10^{23})^{-1}}{2 \times 1.380849 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times \ln 2} = 559 \text{ K}$$

2. Να υπολογίσετε τον κυματαριθμό, το μήκος κύματος και τη συχνότητα στην οποία παρατηρείται η δεύτερη γραμμή Balmer του υδρογόνου. Σε ποια περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εμφανίζεται αυτή η μετάπτωση;

Λύση:

Η 2<sup>η</sup> γραμμή Balmer οφείλεται σε μετάπτωση του ατόμου του υδρογόνου από την πρώτη διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση ( $n = 2$ ) στην μεθεπόμενη στάθμη ( $n = 4$ ). Η ενέργεια ενός υδρογονοειδούς ατόμου (ή ιόντος) δίνεται από την σχέση

$$E_n = -\frac{Z^2 hc R_\infty}{n^2} \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1}$$

Άρα η ενεργειακή διαφορά γίνεται  $\Delta E = E_4 - E_2 = -Z^2 hc R_\infty \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{2^2}\right) \left(1 + \frac{m_e}{m_N}\right)^{-1} \Rightarrow$

$$\tilde{\nu} = \frac{3}{16} \times 109737.31568508 \text{ cm}^{-1} \times \left(1 + \frac{9.10938291 \times 10^{-31} \text{ kg}}{1.007825 \text{ g mol}^{-1}}\right)^{-1} = 20575.8 \text{ cm}^{-1}$$
$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{20575.8 \text{ cm}^{-1}} = 486.009 \text{ nm}$$

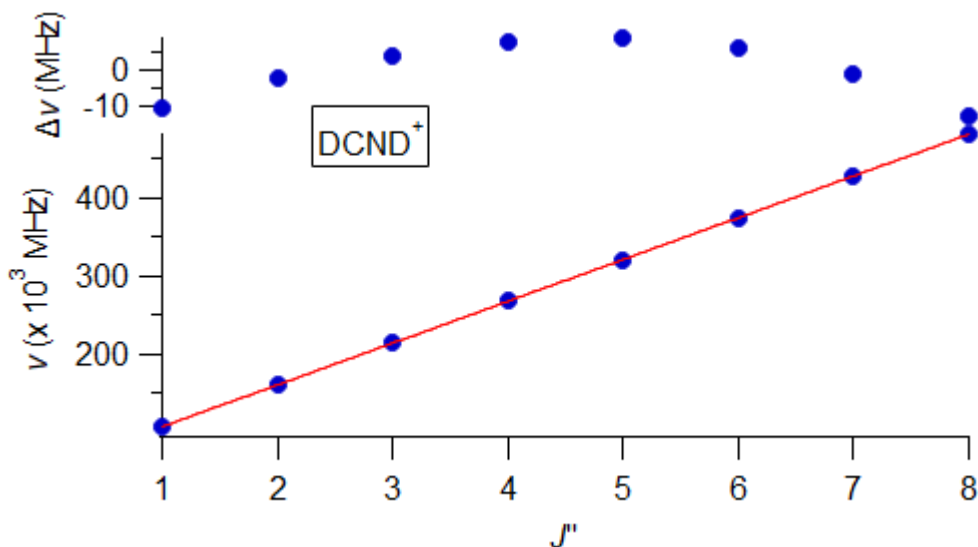
$$\nu = \tilde{\nu} c = 20575.8 \text{ cm}^{-1} \times 299792458 \text{ m s}^{-1} = 6.16846 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

Η ακτινοβολία αυτή βρίσκεται στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

3. Δίνονται οι παρακάτω περιστροφικές μεταπτώσεις της θεμελιώδους ηλεκτρονιακής και δονητικής καταστάσεως των αναγραφόμενων ισοτοπομερών του γραμμικού ιόντος HCNH<sup>+</sup>.

	HCNH <sup>+</sup>		HCND <sup>+</sup>		DCND <sup>+</sup>	
$J'-J''$	$\nu$ (MHz)	$\pm$	$\nu$ (MHz)	$\pm$	$\nu$ (MHz)	$\pm$
2-1	148221.450	0.017			107095.712	0.035
3-2	222329.310	0.006	190230.470	0.023	160642.079	0.075
4-3	296433.652	0.017	253636.742	0.034	214186.618	0.017
5-4	370533.375	0.023	317039.543	0.023	267728.913	0.018
6-5	444627.361	0.010	380438.217	0.028	321268.058	0.010
7-6			443831.804	0.017	374803.689	0.007
8-7					428335.077	0.025
9-8					481861.762	0.037

Η επεξεργασία των δεδομένων με γραμμικές σχέσεις δίνει φαινομενικά πολύ καλές ευθείες όπως φαίνεται στο επόμενο διάγραμμα για το DCND<sup>+</sup>.



Η εξίσωση της ευθείας για το DCND<sup>+</sup> είναι  $\nu / \text{MHz} = 53568 \pm 6.83 + (53538 \pm 1.35) J''$ , ενώ για το HCND<sup>+</sup> είναι  $\nu / \text{MHz} = 63434 \pm 6.12 + (63400 \pm 1.44) J''$  και για το HCNH<sup>+</sup> είναι  $\nu / \text{MHz} = 74124 \pm 5.26 + (74102 \pm 1.58) J''$ . α) Ποιες φασματοσκοπικές σταθερές προσδιορίζουμε από τις εξισώσεις αυτές και τι τιμές έχουν αυτές; β) Να γράψετε τις σχέσεις από τις οποίες θα μπορούσαμε να διαπιστώσουμε τις διαστάσεις του ιόντος χρησιμοποιώντας αυτές τις πληροφορίες. γ) Έχουμε αρκετά δεδομένα για να προσδιορίσουμε τις διαστάσεις του ιόντος; δ) Το άθροισμα των τετραγώνων των αποκλίσεων από την ευθεία στο παραπάνω διάγραμμα είναι  $\chi^2 = 460 \text{ MHz}^2$ . Αν βρίσκαμε την καλύτερη δευτεροβάθμια καμπύλη, οι αποκλίσεις από την καμπύλη θα ήταν  $\chi^2 = 5.9 \text{ MHz}^2$ , για τριτοβάθμια καμπύλη  $\chi^2 = 0.064 \text{ MHz}^2$ , ενώ για τεταρτοβάθμια  $\chi^2 = 0.0044 \text{ MHz}^2$ . Τι μπορεί να δηλώνει για τις φασματοσκοπικές σταθερές, που χρειάζονται για την ακριβή περιγραφή των μεταπτώσεων αυτών, η μεγάλη μείωση του  $\chi^2$  από την πρωτοβάθμια μέχρι την τριτοβάθμια συνάρτηση και η ασήμαντη μείωση με περαιτέρω αύξηση του βαθμού του πολωνύμου;

Λύση:

α) Γράφουμε έκφραση για τις ενεργειακές στάθμες ενός περιστρεφόμενου γραμμικού μορίου (διότι η δονητική ή ηλεκτρονιακή ενέργεια δεν αλλάζουν στις μεταπτώσεις που εξετάζουμε).

$$\frac{E}{hc} = B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2$$

Λόγω του κανόνα επιλογής  $\Delta J = 1$  προκύπτουν οι κυματαριθμοί των μεταπτώσεων σε τιμές

$$\tilde{\nu} = \frac{E_{J+1} - E_J}{hc} = B_v(J+1)(J+2) - D_v[(J+1)(J+2)]^2 - (B_v J(J+1) - D_v[J(J+1)]^2) \Rightarrow$$

$$\tilde{\nu} = 2B_v(J+1) - 4D_v(J+1)^3 \quad \text{ή} \quad \nu = \tilde{\nu}c = c[2B_v(J+1) - 4D_v(J+1)^3]$$

Δοθέντος ότι εξίσωση της ευθείας έχει μόνο γραμμική εξάρτηση από τον κβαντικό αριθμό περιστροφής της κάτω καταστάσεως  $J''$ , ο σταθερός όρος αντιστοιχεί στο  $2B_v$  και η κλίση επίσης στο  $2B_v$ . Συνεπώς, η σταθερά περιστροφής στην θεμελιώδη δονητική κατάσταση έχει περίπου τις τιμές  $26777 \text{ MHz}$  ( $0.893 \text{ cm}^{-1}$ ) για το DCND<sup>+</sup>,  $31709 \text{ MHz}$  ( $1.058 \text{ cm}^{-1}$ ) για το HCND<sup>+</sup> και  $37057 \text{ MHz}$  ( $1.236 \text{ cm}^{-1}$ ) για το HCNH<sup>+</sup>.

β) Η πιο απλή περιγραφή του γραμμικού ιόντος HCND<sup>+</sup> (επιλέγω αυτό το ισοτοπομερές για να διακρίνονται τα άτομα του υδρογόνου) χρειάζεται τις αποστάσεις μεταξύ διαδοχικών ατόμων  $r_{\text{CH}}$ ,  $r_{\text{CN}}$ ,  $r_{\text{ND}}$ . Οι φασματοσκοπικές σταθερές περιστροφής εξαρτώνται από τις ροπές αδράνειας του μορίου για περιστροφή γύρω από τους κύριους άξονες περιστροφής. Για ένα γραμμικό μόριο υπάρχει μόνο μια σταθερά και μία τιμή ροπής αδράνειας (για την ακρίβεια δύο ίσες ροπές αδράνειας για περιστροφή γύρω από δύο άξονες κάθετους μεταξύ τους και κάθετους στον άξονα του μορίου). Στην έκφραση της ροπής αδράνειας εμφανίζονται οι αποστάσεις των ατόμων από τον άξονα περιστροφής ο οποίος αναγκαστικά περνά από το κέντρο μάζας του μορίου.

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad \text{και} \quad I = m_{\text{H}} r_{\text{H}}^2 + m_{\text{C}} r_{\text{C}}^2 + m_{\text{N}} r_{\text{N}}^2 + m_{\text{D}} r_{\text{D}}^2, \quad \text{όπου} \quad r_{\text{H}} = r_{\text{CH}} + r_{\text{CN}} - r_{\text{N}}, \quad r_{\text{C}} = r_{\text{CN}} - r_{\text{N}} \quad \text{και} \quad r_{\text{D}} = r_{\text{ND}} + r_{\text{N}}.$$

Η θέση του κέντρου μάζας προκύπτει από την συνθήκη ισορροπίας

$$m_{\text{H}} r_{\text{H}} + m_{\text{C}} r_{\text{C}} = m_{\text{N}} r_{\text{N}} + m_{\text{D}} r_{\text{D}} \Rightarrow m_{\text{H}}(r_{\text{CH}} + r_{\text{CN}} - r_{\text{N}}) + m_{\text{C}}(r_{\text{CN}} - r_{\text{N}}) = m_{\text{N}} r_{\text{N}} + m_{\text{D}}(r_{\text{ND}} + r_{\text{N}}) \Rightarrow$$

$$r_{\text{N}} = \frac{m_{\text{H}}(r_{\text{CH}} + r_{\text{CN}}) + m_{\text{C}} r_{\text{CN}} - m_{\text{D}} r_{\text{ND}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{C}} + m_{\text{N}} + m_{\text{D}}}$$

γ) Θεωρούμε ότι όλα τα ισοτοπομερή έχουν τις ίδιες διαστάσεις (αποστάσεις μεταξύ ατόμων). Όμως με διαφορετικά ισότοπα μετακινείται το κέντρο μάζας και μεταβάλλεται η ροπή αδράνειας λόγω αλλαγών στις αποστάσεις και τις μάζες. Άρα, για την περιγραφή του ιόντος HCNH<sup>+</sup> χρειαζόμαστε τρεις αποστάσεις, δηλ.

έχουμε τρεις αγνώστους, συνεπώς χρειαζόμαστε τρεις εξισώσεις. Αυτές υπάρχουν για τα τρία ισοτοπομερή: Από τα δεδομένα έχουμε από μια τιμή σταθεράς περιστροφής  $B_e$  για κάθε ισοτοπομερές. Από αυτές προκύπτει από μία ροπή αδράνειας για κάθε ισοτοπομερές. Οπότε έχουμε τρεις εξισώσεις υπολογισμού ροπής αδράνειας με την ίδια μορφή, αλλά με διαφορετικές μάζες ατόμων. Αυτές έχουν την μορφή:

$$I = m_H(r_{CH} + r_{CN} - r_N)^2 + m_C(r_{CN} - r_N)^2 + m_N r_N^2 + m_D(r_{ND} + r_N)^2 \Rightarrow$$

$$I = m_H \left( r_{CH} + r_{CN} - \frac{m_H(r_{CH} + r_{CN}) + m_C r_{CN} - m_D r_{ND}}{m_H + m_C + m_N + m_D} \right)^2$$

$$+ m_C \left( r_{CN} - \frac{m_H(r_{CH} + r_{CN}) + m_C r_{CN} - m_D r_{ND}}{m_H + m_C + m_N + m_D} \right)^2 + m_N r_N^2$$

$$+ m_D \left( r_{ND} + \frac{m_H(r_{CH} + r_{CN}) + m_C r_{CN} - m_D r_{ND}}{m_H + m_C + m_N + m_D} \right)^2$$

Συνεπώς, έχουμε τρεις εξισώσεις (εκφράσεις των ροπών αδράνειας) με τρεις αγνώστους (τις αποστάσεις μεταξύ διαδοχικών ατόμων), δηλ. έχουμε επαρκή δεδομένα για να προσδιορίσουμε τις διαστάσεις αυτών των ιόντων.

Αν επιλύσουμε το (μη γραμμικό) σύστημα των 3 εξισώσεων, πρέπει να χρησιμοποιήσουμε λογικές αρχικές (προσεγγιστικές) τιμές για τις τρεις αποστάσεις. Μπορούμε να αξιοποιήσουμε τις τιμές που δίνονται στην βιβλιογραφία (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 9-18) για το HCN:  $r_{CH} = 1.0655 \text{ \AA}$ ,  $r_{CN} = 1.1532 \text{ \AA}$  και να θέσουμε την τρίτη απόσταση  $r_{ND}$  ίση με την  $r_{CH}$ . Μετά από λίγα βήματα επαναλήψεως η γενικευμένη μέθοδος Newton-Raphson καταλήγει στις τιμές  $r_{CH} = 1.07595 \text{ \AA}$ ,  $r_{CN} = 1.13961 \text{ \AA}$ ,  $r_{ND} = 1.00726 \text{ \AA}$ .

δ) Η μεγάλη μείωση του αθροίσματος των τετραγώνων των αποκλίσεων μεταξύ πειραματικών υπολογισμένων τιμών με την αύξηση του βαθμού των υπολογισμένων θέσεων των μεταπτώσεων δηλώνει ότι, παρά την φαινομενικά καλή ευθεία, τα δεδομένα περιγράφονται πολύ ακριβέστερα με όρους ανώτερου βαθμού. Η διαπίστωση επιβεβαιώνεται από το βοηθητικό διάγραμμα που δείχνει τις αποκλίσεις, οι οποίες δεν έχουν τυχαία διακύμανση, αλλά αναδεικνύουν την συμπεριφορά ανώτερου βαθμού. Αυτό μας καθοδηγεί να χρησιμοποιήσουμε έκφραση της ενέργειας με μεγαλύτερη δύναμη του κβαντικού αριθμού  $J$ , π.χ. όπως αυτή που γράψαμε στο ερώτημα α) ή στο επόμενο θέμα.

4. 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:

Η έκφραση για την διεγερμένη κατάσταση είναι

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

ενώ για την κάτω κατάσταση είναι

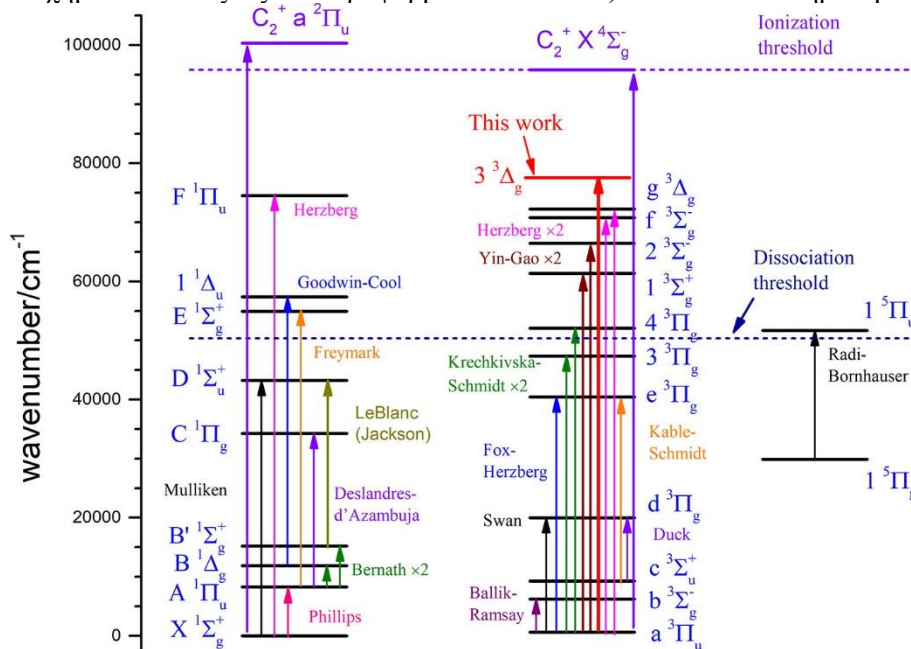
$$E(0, J) = \omega_e \left( \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( \frac{1}{2} \right)^2 + B_e J(J+1) - \alpha_e \left( \frac{1}{2} \right) J(J+1) - D_e J^2 (J+1)^2$$

Οπότε οι μεταπτώσεις εμφανίζονται στις θέσεις

$$\tilde{\nu}_R = E(3, J+1) - E(0, J) = 3\omega_e - 12\omega_e x_e + 2B_e (J+1) - 3\alpha_e (J+1)(3J+7) - 4D_e (J+1)^3$$

Οι τιμές αυξάνονται γραμμικά με τον όρο  $2B_e(J+1)$ , άρα απέχουν περίπου κατά  $2B_e$ , ενώ οι επόμενοι όροι έχουν πολύ μικρότερη συμμετοχή λόγω μικρού μεγέθους της φασματοσκοπικής σταθεράς τους.

5. Στο ακόλουθο διάγραμμα απεικονίζονται παρατηρημένες ηλεκτρονικές καταστάσεις του διατομικού μορίου  $C_2$  με τους φασματοσκοπικούς τους όρους και μελετημένες μεταπτώσεις (σημειωμένες με τα ονόματα των αντίστοιχων ερευνητών). α) Ποιες από τις σημειωμένες μεταπτώσεις από την θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση παρατηρούνται στο υπέρυθρο και ποιες ορατό φάσμα; β) Το μακρύτερο βέλος που είναι σημειωμένο στο διάγραμμα τι μετάπτωση παριστάνει; γ) Να γράψετε τρεις επιτρεπτές μεταπτώσεις (σύμφωνα με το σχήμα α των συζεύξεων στροφορμών κατά Hund) που δεν είναι σημειωμένες στο διάγραμμα.



Spectroscopic Study of a New Electronic Band System  $3^3\Delta_g - a^3\Pi_u$  of  $C_2$   
 Liying Ma, Tonghui Yin, Di Li, Pan Jiang, Min Cheng, and Hong Gao  
*J. Phys. Chem. A* **128**, 1074–1084 (2024) [10.1021/acs.jpca.3c07734](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.3c07734)

#### Λύση:

- α) Από την θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση μόνο η μετάπτωση  $A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$  εμφανίζεται στο υπέρυθρο και καμιά στο ορατό. Οι καταστάσεις B και B' δεν δίνουν επιτρεπτές μεταπτώσεις οι οποίες θα ήταν στο ορατό, ενώ η επόμενη μετάπτωση βρίσκεται στο υπεριώδες.  
 β) Το μεγαλύτερο βέλος οδηγεί από την θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση του  $C_2$  σε διεγερμένη κατάσταση του ιόντος  $C_2^+$  που έχει διαφορετική πολλαπλότητα spin από αυτήν της θεμελιώδους καταστάσεως του ιόντος.  
 γ)  $D^1\Sigma_u^+ - C^1\Pi_g$ ,  $1^1\Delta_u - C^1\Pi_g$ ,  $F^1\Pi_u - C^1\Pi_g$ ,  $1^1\Delta_u - C^1\Pi_g$ ,  $E^1\Sigma_g^+ - D^1\Sigma_u^+$ ,  $3^3\Pi_g - c^3\Sigma_g^+$ , κλπ.

#### Χρήσιμες σχέσεις:

$R = 8.31446262 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1.01325 \text{ bar}$ ,  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$ ,  $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$ ,  $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$ .  
 $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ,  $R_\infty = 109737.31568508 \text{ cm}^{-1}$ ,  $q_e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$ ,  $m_e = 9.10938291 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ,  
 $N_A = 6.02214076 \times 10^{23}$ ,  $k = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ,  $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$ .  
 Ατομικές μάζες σε g/mol:  $^1\text{H}$ : 1.007825,  $^2\text{H}$ : 2.014102,  $^4\text{He}$ : 4.002603,  $^{11}\text{B}$ : 11.0093055,  $^{12}\text{C}$ : 12,  
 $^{13}\text{C}$ : 13.0033548,  $^{14}\text{N}$ : 14.003074,  $^{16}\text{O}$ : 15.9949,  $^{23}\text{Na}$ : 22.98977,  $^{127}\text{I}$ : 126.904468,  $^{138}\text{Ba}$ : 137.905242,  
 $^{197}\text{Au}$ : 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.

29/2/2024