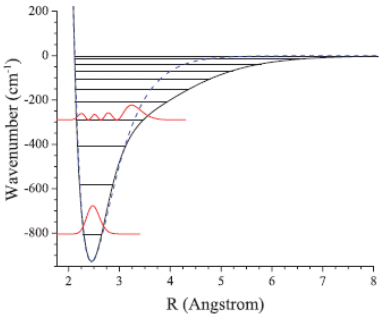
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (ΧΗΜ-048)

ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Ομάδα ασκήσεων 5 : Δονητική-Περιστροφική φασματοσκοπία IR-Raman

1. Ποια από τα ακόλουθα μόρια είναι δυνατόν να εμφανίζουν δονητικό φάσμα απορρόφησης;
   H_2, N_2, CO_2, NO, OCS, H_2O, N_2O,$CH_2{=}CH_2$, CH_4, C_6H_6
2. Η θεμελιώδης συχνότητα ταλάντωσης των H_2 και D_2 είναι αντίστοιχα 4159.5 cm^{-1} και 2990.3 cm^{-1}. Να υπολογισθεί η σταθερά δύναμης του δεσμού στα δύο μόρια υποθέτοντας οτι ισχύει το μοντέλο του μονοδιάστατου αρμονικού ταλαντωτή και ότι το μήκος του δεσμού δεν μεταβάλλεται μεταξύ των δύο ισοτοπομερών.
3. Στο μόριο του ιωδίου, I_2, η δονητική συχνότητα ισορροπίας είναι : $\tilde{\nu}_e$ =215 cm^{-1} και η παράμετρος αναρμονικότητας x_e = 0.003. Να προσδιορισθεί η αναλογία πληθυσμών στις κβαντικές καταστάσεις υ: 0, 1, 2 σε θερμοκρασία 80, 300 και 500 K.
4. Να παρασταθεί γραφικά (Origin) η καμπύλη δυναμικού Morse για το υδρίδιο του ρουβιδίου, RbH. Δίνονται : $\tilde{\nu}_e$ = 936.8 cm^{-1}, $\tilde{\nu}_e x_e$ = 14,15 cm^{-1}, R_e=2,367 Å (πεδίο τιμών R: 0.5-8 Å).
5. Η βασική (υ: 1←0) και η πρώτη υπερτονική (υ: 2←0) από τις μεταπτώσεις στο ταλαντωτικό φάσμα του $^{14}N^{16}O$ εμφανίζονται σε συχνότητα 1876.06 cm^{-1} και 3724.20 cm^{-1} αντίστοιχα. Να υπολογισθούν α) η δονητική συχνότητα ισορροπίας $\tilde{\nu}_e$, β) η παράμετρος αναρμονικότητας x_e, γ) η τιμή της ενέργειας μηδενικού σημείου (zero point energy), E_o και δ) η σταθερά δεσμού, k, του μορίου.
6. α) Να αναλύσετε το διάγραμμα, που παρουσιάζει το δυναμικό του διατομικού Be_2, εξάγοντας τις σχετικές μοριακές πληροφορίες.
   β) Να προσδιορίσετε την περιστροφική σταθερά B_0 και τη μετατόπιση συχνότητας της πρώτης κορυφής στο περιστροφικό φάσμα (Stokes) Raman.



7. α) Στο διατομικό μόριο $^{127}I^{19}F$, η δονητική συχνότητα ισορροπίας είναι : $\tilde{\nu}_e$ =610.258 cm^{-1} και ο όρος αναρμονικότητας $\tilde{\nu}_e x_e$ = 3.141 cm^{-1}. Να προσδιορίσετε την ενέργεια διάσπασης (D_0) καθώς και τη σταθερά δύναμης, k του δεσμού IF.
   β) Δίδονται επίσης B_e = 0.279711 cm^{-1} και α_e = 0.001874 cm^{-1}. Να προσδιορίσετε το μήκος δεσμού στα δονητικά επίπεδα υ=0, υ=1 και υ=10.
   γ) Να αναγράψετε τις γενικές σχέσεις, που δίνουν τις θέσεις των κορυφών στους κλάδους P και R της υπερτονικής μετάβασης (υ=0 → υ=2) και στη συνέχεια να προσδιορίσετε τις τιμές συχνότητας (cm^{-1}) που εμφανίζονται οι κορυφές P(J = c) και R(J = d).
   J : το αρχικό περιστροφικό επίπεδο της μετάβασης,
   c, d : ψηφία του αριθμού μητρώου σας, AM = a b c d (π.χ. AM=5072→ c=7, d=2).
   δ) Με βάση στοιχεία που δίνονται (ή έχετε προσδιορίσει) στο πρόβλημα, να παραστήσετε γραφικά την καμπύλη του δυναμικού Morse για το IF (άξονας x/Angström, άξονας y/ cm^{-1}).

Δ. Άγγλος (anglos@uoc.gr)

8. Να αναλύσετε πλήρως [ν_o, B_o, B_1, T] το δονητικό-περιστροφικό φάσμα του CO.

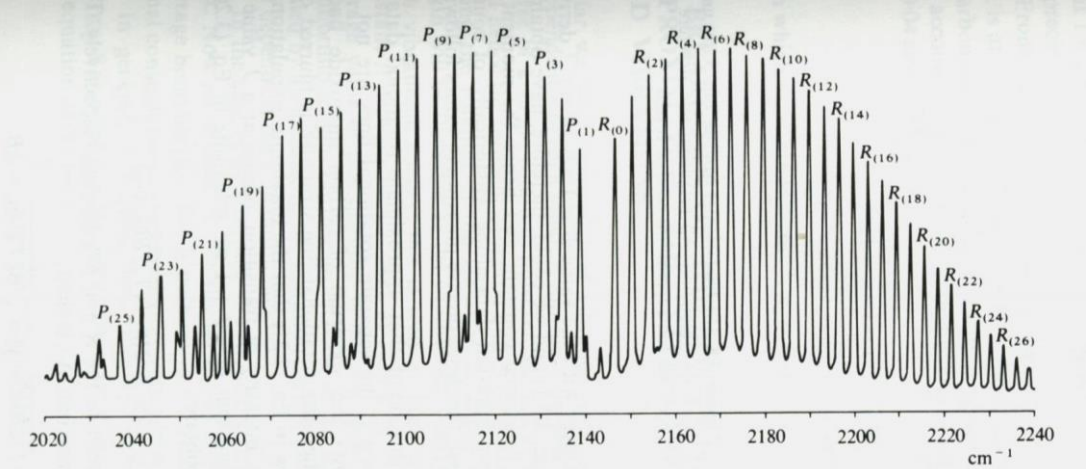


Figure 3.7(*b*) The centre of the fundamental band of carbon monoxide under higher resolution than in (*a*). (Gas pressure 100 mmHg in a 10 cm cell.) The lines are labelled according to their J'' values. The P branch is complicated by the presence of a band centred at about 2100 cm^{-1} due to the one per cent of ^{13}CO in the sample; some of the rotational lines from this band appear between P branch lines, others are overlapped by a P branch line and give it an enhanced intensity (e.g., lines $P_{(16)}$, $P_{(17)}$, $P_{(23)}$, and $P_{(24)}$).

9. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται τμήμα του δονητικού (Δυ = +1) περιστροφικού φάσματος απορρόφησης IR του HBr.

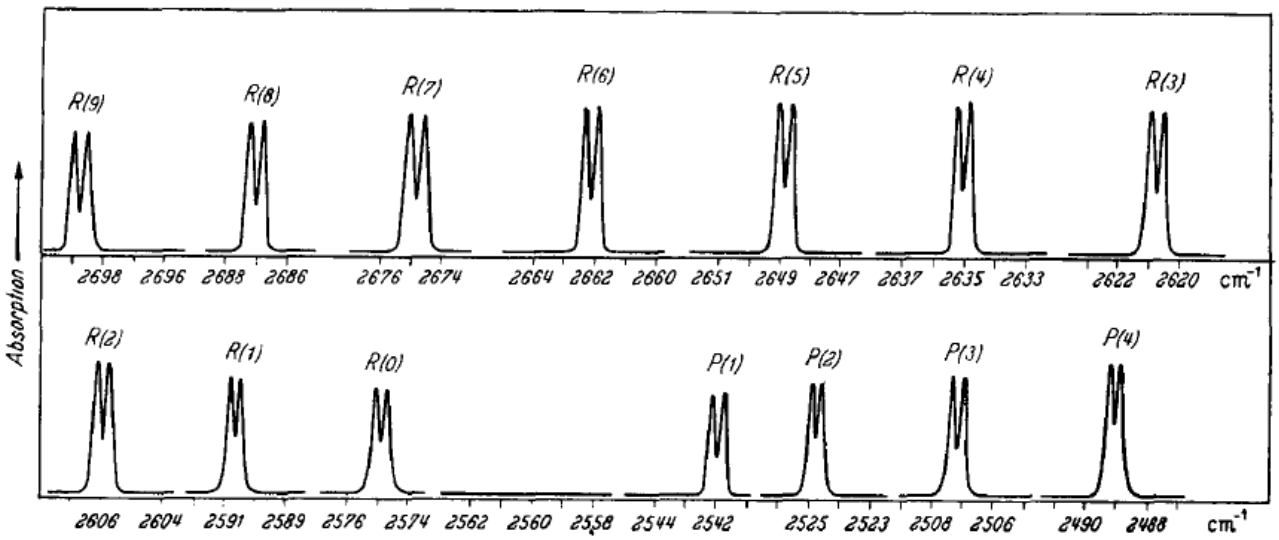


Fig. 1. Part of the fundamental band of hydrogen bromide, showing the isotopic splitting.

α) Να ερμηνεύσετε τη μορφή του φάσματος με βάση κατάλληλο ενεργειακό διάγραμμα.

β) Να προσδιορίσετε τις τιμές των σταθερών περιστροφής B(υ) και B(υ+1) και το αντίστοιχο μήκος δεσμού.

Υπόδειξη: Να κάνετε τα κατάλληλα διαγράμματα με βάση τη μέθοδο των συνδυασμένων διαφορών. Θα πρέπει να αποδείξετε τη σχέση που θα χρησιμοποιήσετε.

γ) Να προσδιορίσετε τις τιμές B_e και α_e.

δ) Να προσδιορίσετε από τα φασματικά δεδομένα την αναλογία ισοτόπων Br.

ε) Να αναπαραστήσετε (απορρόφηση ως προς συχνότητα σε cm^{-1}) τον κλάδο P (P(1) ως P(10)) για το DBr σε θερμοκρασία 500 K.

10. α) Με βάση το εικονιζόμενο φάσμα απορρόφησης IR του CO να προσδιορίσετε τα μεγέθη εκείνα που επιτρέπουν τη γραφική αναπαράσταση του δυναμικού Morse για τη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση του CO.

    β) Στη συνέχεια να δείξετε γραφικά την εξάρτηση του δυναμικού από τη διαπυρηνική απόσταση για το CO και να σημειώσετε στο διάγραμμα τα δονητικά επίπεδά με υ=1, 2, ..., 10.

    γ) Ποιά είναι η ενέργεια διάσπασης του δεσμού;

    δ) Να προσδιορίσετε τη θερμοκρασία του αερίου (στο βαθμό που αυτό είναι εφικτό από το φάσμα χαμηλής ανάλυσης που έχετε).

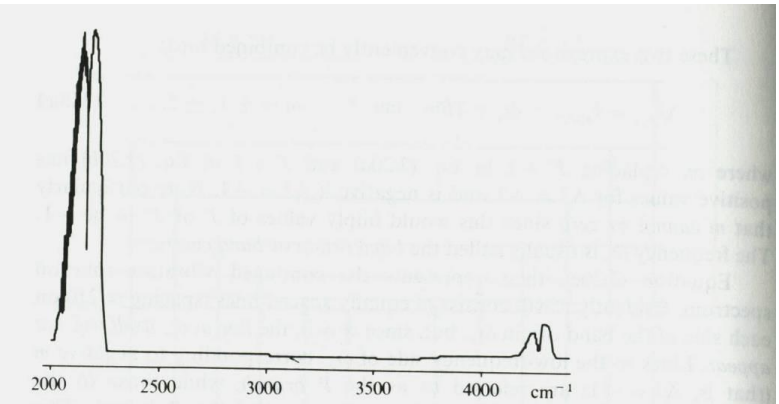


Figure 3.7(*a*) The fundamental absorption (centred at about 2143 cm^{-1}) and the first overtone (centred at about 4260 cm^{-1}) of carbon monoxide. The fine structure of the *P* branch in the fundamental is partially resolved. (Gas pressure 650 mmHg in a 10 cm cell.)

11. Έστω ν=5×ΑΜ×10^{11}Hz (ΑΜ=αριθμός μητρώου σας) η συχνότητα της διεγείρουσας σε μέτρηση του δονητικού φάσματος Raman του CO. Να δείξετε διαγραμματικά το πλήρες (χαμηλής ανάλυσης) δονητικό φάσμα Raman (Προσοχή: άξονας x σε λ(nm)) που προκύπτει σημειώνοντας τις ταινίες Rayleigh, Stokes Raman και Anti-Stokes Raman.
12. Για το $^{12}C^{16}O$, δίδονται: B_e = 1.9314 cm^{-1}, και α_e = 0.01748 cm^{-1}.

    α) Να αναγράψετε τη γενική σχέση, που δίνει τις θέσεις των κορυφών στον κλάδο Q του δονητικο-περιστροφικού φάσματος (Stokes) Raman.

    β) Να παραστήσετε γραφικά (ένταση συναρτήσει συχνότητας σε cm^{-1}) τον κλάδο Q του δονητικού-περιστροφικού φάσματος Raman του CO, για τιμές J από 0 ως 20.

    Να θεωρήσετε οτι ένταση της σκεδαζόμενης είναι ανάλογη μόνο του σχετικού πληθυσμού σε κάθε στάθμη J.

    Δίδονται επίσης λ_{laser} = 514 nm, T=400 K.

    γ) Να αναφέρετε σε ποια περιοχή συχνοτήτων αναμένετε να εμφανίζεται ο ίδιος κλάδος που αντιστοιχεί στο $^{13}C^{16}O$.
13. Έστω ν=6 ×10^{14}Hz η συχνότητα της διεγείρουσας σε πείραμα Raman και ν_{vib}=ΑΜ(cm^{-1}) η θεμελιώδης συχνότητα ταλάντωσης διατομικού (όπου ΑΜ, ο αριθμός μητρώου σας). Να δείξετε διαγραμματικά (origin) το συνολικό όρο της πόλωσης, p, που προκύπτει από την αλληλεπίδραση του ΗΠ του φωτός με την πολωσιμότητα (α·Ε) και να αποδείξετε οτι εμπεριέχει συνεισφορά από όρους που αντιστοιχούν στη σκέδαση Rayleigh και τη σκέδαση Raman (Stokes, Anti-Stokes).

    (Μία προσέγγιση είναι να αναλύσετε τη συνολική πόλωση κατά Fourier – υπάρχει τέτοια ρουτίνα στο origin).
14. Θεωρώντας οτι οι πληθυσμοί των δονητικών επιπέδων προσδιορίζονται από την κατανομή Boltzmann, να προσδιορίσετε τη θερμοκρασία του δείγματος CCl_4, με βάση το δονητικό φάσμα Raman, που συζητήθηκε στο μάθημα (βλέπε διαφάνειες μαθήματος).

Δ. Άγγλος (anglos@uoc.gr)

15. Atkins ΦΧ : Α11Γ.1 - Α11Γ.8, Π11Γ.2, Π11Γ.4, Π11Γ.5, Π11Γ.7, Π11Γ.8, Π11Γ.10, Π11Γ.12, Π11Γ.15, Π11Γ.18.
    Atkins ΦΧ-2014 : Α 12.17α,β, 12.18 α, β, 12.19 α, β, 12.23 α, β και Π 12.9, 12.11, 12.12.
    Atkins ΦΧ ΙΙ : Α 18,18, 18.23, 18.25, 18.27, 18.28 και Π 18.7, 18.12.
16. Το δονητικό-περιστροφικό φάσμα Raman του O_2 δίνεται στις διαφάνειες του μαθήματος.
    α) Να προσδιορίσετε τη θεμελιώδη συχνότητα δόνησης.
    β) Λαμβάνοντας υπόψη το spin του πυρήνα του οξυγόνου και την ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση της θεμελιώδους κατάστασης του O_2, να αιτιολογήσετε γιατί στο φάσμα παρατηρούνται μεταβάσεις που αντιστοιχούν μόνο σε περιττές τιμές του J (σε αντίθεση με το CO_2).
    γ) Από το φάσμα να προσδιορίσετε την τιμή της της σταθεράς περιστροφής B που αντιστοιχεί στο δονητικό επίπεδο υ=0 και υ=1.

TABLE 19.3 VALUES OF MOLECULAR CONSTANTS FOR SELECTED DIATOMIC MOLECULES

	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ν (s^{-1})	x_e (pm)	k ($N\,m^{-1}$)	B (cm^{-1})	D_0 ($kJ\,mol^{-1}$)	D_0 ($J\,molecule^{-1}$)
H_2	4401	1.32×10^{14}	74.14	575	60.853	436	7.24×10^{-19}
D_2	3115	9.33×10^{13}	74.15	577	30.444	443	7.36×10^{-19}
$^1H^{81}Br$	2649	7.94×10^{13}	141.4	412	8.4649	366	6.08×10^{-19}
$^1H^{35}Cl$	2991	8.97×10^{13}	127.5	516	10.5934	432	7.17×10^{-19}
$^1H^{19}F$	4138	1.24×10^{14}	91.68	966	20.9557	570	9.46×10^{-19}
$^1H^{127}I$	2309	6.92×10^{13}	160.92	314	6.4264	298	4.95×10^{-19}
$^{35}Cl_2$	559.7	1.68×10^{13}	198.8	323	0.2440	243	4.03×10^{-19}
$^{79}Br_2$	325.3	9.75×10^{12}	228.1	246	0.082107	194	3.22×10^{-19}
$^{19}F_2$	916.6	2.75×10^{13}	141.2	470	0.89019	159	2.64×10^{-19}
$^{127}I_2$	214.5	6.43×10^{12}	266.6	172	0.03737	152	2.52×10^{-19}
$^{14}N_2$	2359	7.07×10^{13}	109.8	2295	1.99824	945	1.57×10^{-18}
$^{16}O_2$	1580.	4.74×10^{13}	120.8	1177	1.44563	498	8.27×10^{-19}
$^{12}C^{16}O$	2170.	2.56×10^{13}	112.8	1902	1.9313	1076	1.79×10^{-18}

Source: Lide, D. R., Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd Edition. CRC Press, Boca Raton, FL, 2003.

© 2010 Pearson Education, Inc.

==========

Επίλυση άσκησης (από τη 2η πρόοδο του μαθήματος (τύπου take home) κατά το ακαδ. έτος 2014-15).

α) Στο διατομικό μόριο $^{107}Ag^{1}H$, η δονητική συχνότητα ισορροπίας είναι : $\tilde{\nu}_e$ = 1663.6 cm^{-1} και ο όρος αναρμονικότητας $\tilde{\nu}_e x_e$ = 87 cm^{-1}. Να προσδιορίσετε την ενέργεια διάσπασης (D_0) καθώς και τη σταθερά δύναμης, k του δεσμού AgH.

$$x_e = \frac{\tilde{\nu}_e}{4D_e(cm^{-1})} \Rightarrow D_e(cm^{-1}) = \frac{\tilde{\nu}_e}{4x_e} = \frac{(\tilde{\nu}_e)^2}{4\tilde{\nu}_e x_e} = \frac{(1663.6\,cm^{-1})^2}{4\cdot 87\,cm^{-1}} \Rightarrow D_e = 7952.8\,cm^{-1} \ (7952.7729)$$

$$D_0 = D_e - \frac{\tilde{\nu}_e}{2} + \frac{\tilde{\nu}_e x_e}{4} \Rightarrow D_0 = 7142.7\,cm^{-1} \ (7142.723)$$

Στην περίπτωση του αρμονικού ταλαντωτή ισχύει :

$$\tilde{\nu}_o = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow k = (2\pi c\tilde{\nu}_o)^2\mu \ \text{(με τις μονάδες των μεγεθών στο SI) ή}$$

$$\tilde{\nu}_o(cm^{-1}) \cong 130\sqrt{\frac{k(N/m)}{\mu(amu)}} \Rightarrow k(N/m) = (\tilde{\nu}_o/130)^2\mu(amu)$$

Για τον υπολογισμό της σταθεράς δύναμης του δεσμού στην περίπτωση του αναρμονικού ταλαντωτή θεωρούμε ως $\tilde{\nu}_o$ τη θεμελιώδη συχνότητα ταλάντωσης, δηλ. $\tilde{\nu}_o = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e$.

Επομένως για το $^{107}Ag^{1}H$ έχουμε : $\tilde{\nu}_o = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e = 1489.6\,cm^{-1}$ και
$\mu = \mu_{Ag}\mu_H/(\mu_{Ag}+\mu_H) = (107/108)amu = 0.99074074\ldots$ amu.

Εξ αυτών προκύπτει ότι : k = 129.6 N/m

β) Δίδονται επίσης B_e = 6.265 cm^{-1} και α_e = 0.203 cm^{-1}. Να προσδιορίσετε το μήκος δεσμού στα δονητικά επίπεδα υ=0, υ=1 και υ=5. (Να θεωρήσετε μηδενική φυγόκεντρη παραμόρφωση).

Λαμβάνοντας υπόψη την αλληλεπίδραση ταλαντωτικής και περιστροφικής κίνησης στον ελαστικό στροφέα (και αγνοώντας τη φυγόκεντρη παραμόρφωση) η έκφραση για την περιστροφική σταθερά σε κάθε ταλαντωτικό επίπεδο, υ, είναι :

$$B_\upsilon = \left[B_e - \alpha_e\left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)\right]$$

Το μήκος δεσμού στη θέση ισορροπίας για κάθε ταλαντωτικό επίπεδο υπολογίζεται από τη σχέση :

$$B_\upsilon = \frac{\hbar^2}{2I_\upsilon} = \frac{\hbar^2}{2\mu r_\upsilon^2} \Rightarrow r_\upsilon = \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu B_\upsilon}} \ \text{ή} \ r_\upsilon = \sqrt{\frac{16{,}8576}{\mu(amu)B_\upsilon(cm^{-1})}}\ \overset{o}{A}$$

Κατά συνέπεια προκύπτει :
Για υ = 0, B_0 = 6.1635 cm^{-1} και r_0 = 1.66156 Angstrom
Για υ = 1, B_1 = 5.9605 cm^{-1} και r_1 = 1.68960 Angstrom
Για υ = 5, B_5 = 5.1485 cm^{-1} και r_5 = 1.81793 Angstrom

Για υ = 2, B_2 = 5.7575 cm^{-1} (για το ερώτημα γ)

γ) Να αναγράψετε τις γενικές σχέσεις, που δίνουν τις θέσεις των κορυφών στους κλάδους P και R της υπερτονικής μετάβασης (υ=0 → υ=2) και στη συνέχεια να προσδιορίσετε τις τιμές συχνότητας (cm^{-1}) που εμφανίζονται οι κορυφές P(J = c) και R(J = d).
J : το αρχικό περιστροφικό επίπεδο της μετάβασης,
c, d : ψηφία του αριθμού μητρώου σας, ΑΜ = a b c d (π.χ. ΑΜ=5072→ c=7, d=2).

Για τον κλάδο P ισχύει: $\Delta E_{\upsilon=0\to2,J\to J-1} = E_{2,J-1} - E_{0,J}$

$$\tilde{\nu}_{\upsilon=0\to2,P}(J) = 2\tilde{\nu}_e - 6x_e\tilde{\nu}_e - (B_2 + B_0)J + (B_2 - B_0)J^2 \quad \text{ή}$$

$$\tilde{\nu}_{\upsilon=0\to2,P}(J) = 2\tilde{\nu}_e - 6x_e\tilde{\nu}_e + B_2J(J-1) - B_0J(J+1)$$

Για τον κλάδο R: $\Delta E_{\upsilon=0\to2,J\to J+1} = E_{2,J+1} - E_{0,J}$

$$\tilde{\nu}_{\upsilon=0\to2,R}(J) = 2\tilde{\nu}_e - 6x_e\tilde{\nu}_e + (B_2 + B_0)(J+1) + (B_2 - B_0)(J+1)^2 \quad \text{ή}$$

$$\tilde{\nu}_{\upsilon=0\to2,R}(J) = 2\tilde{\nu}_e - 6x_e\tilde{\nu}_e + B_2(J+1)(J+2) - B_0J(J+1)$$

'Εστω J=7 (→J=6) για τον κλάδο P. Με αντικατάσταση των αριθμ. τιμών προκύπτει : 2701.86 cm^{-1}.

'Εστω J=2 (→J=3) για τον κλάδο R. Με αντικατάσταση των αριθμ. τιμών προκύπτει : 2837.31 cm^{-1}.

δ) Με βάση στοιχεία που δίνονται (ή έχετε προσδιορίσει) στο πρόβλημα, να παραστήσετε γραφικά την καμπύλη του δυναμικού Morse για το AgH (άξονας x/Angstrom, άξονας y/ cm^{-1}, να παραθέσετε τη συνάρτηση που χρησιμοποιήσατε).

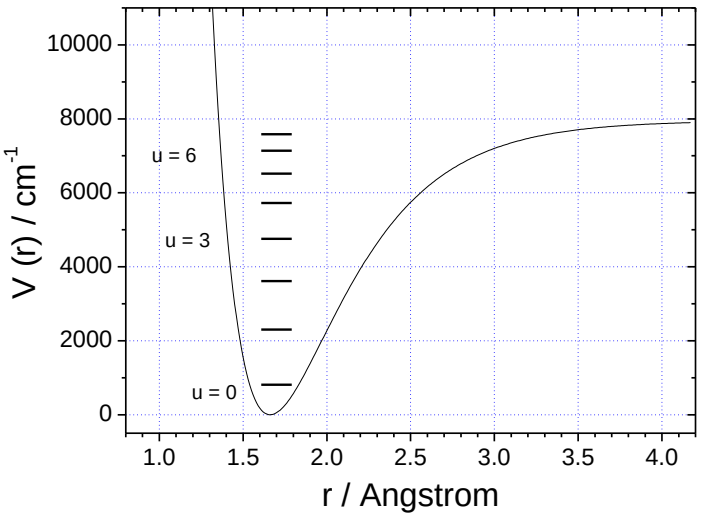
Η καμπύλη του δυναμικού Morse περιγράφεται από τη σχέση :

$V(r) = D_e\left(1 - e^{-\beta(r-r_0)}\right)^2$ όπου r_0 είναι το μήκος του δεσμού στη θέση ισορροπίας και r (μεταβλητή) το μήκος του δεσμού κατά την ταλάντωση.
Η ποσότητα D_e έχει ήδη προσδιοριστεί ενώ η ποσότητα β υπολογίζεται από τη σχέση :

$\tilde{\nu}_e = \frac{\beta}{2\pi c}\sqrt{\frac{2D_e}{\mu}} \Rightarrow \beta = 2\pi c\tilde{\nu}_e\sqrt{\frac{\mu}{2D_e}}$ και κατόπιν κατάλληλης μετατροπής μονάδων προκύπτει β = 2.26/Angstrom.

Μέσω του λογισμικού Origin ή excel είναι εφικτό να υπολογιστούν οι τιμές V(r) και να γίνει η γραφική παράσταση. Ενδεικτικά σημειώνονται και τα κβαντικά ενεργειακά επίπεδα του ταλαντωτή όπως υπολογίστηκαν από τη σχέση .

$$E_\upsilon(cm^{-1}) = \tilde{\nu}_e\left[\upsilon + \frac{1}{2}\right] - \tilde{\nu}_e x_e\left[\upsilon + \frac{1}{2}\right]^2$$



==========