

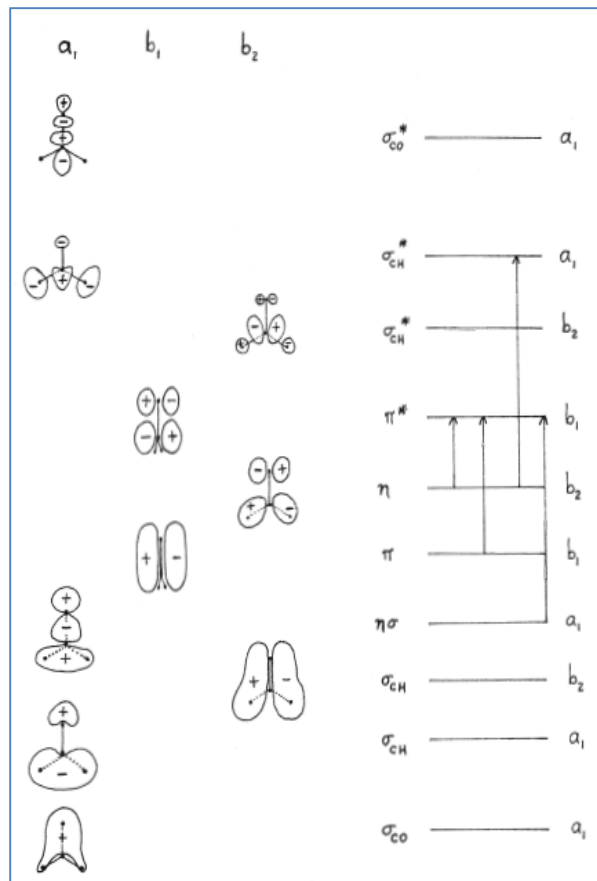
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (ΧΗΜ-048)

ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Ομάδα ασκήσεων 7 : Μοριακά τροχιακά – Ηλεκτρονική φασματοσκοπία

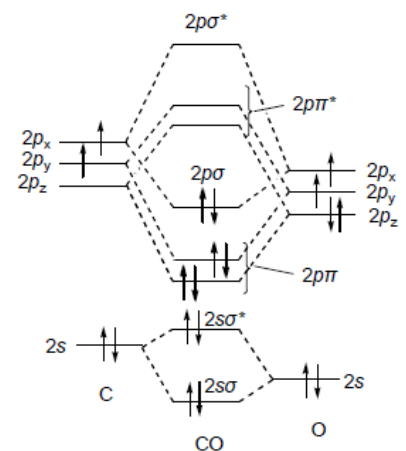
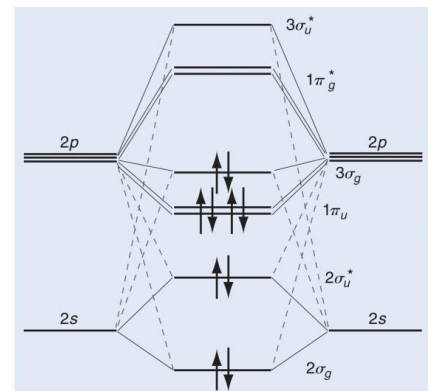
(Δείτε τις ασκήσεις που σημειώνονται με μπλε χρώμα και αντιστοιχούν στη διδαχθείσα ύλη, 2024-25)

- α) Να υπολογίσετε γραφικά (origin, matlab) την τιμή του ολοκληρώματος επικάλυψης που προκύπτει από το γραμμικό συνδυασμό 2 τροχιακών υδρογόνου 1s σε απόσταση 4, 6, 8, 10, 12 Å (Angstrom). Για απλούστευση να θεωρήσετε τις μονοδιάστατες κυματοσυναρτήσεις 1s (θέτοντας $r = z$).
β) Να κάνετε τη γραφική παράσταση της σχέσης 9B.5α (σελ. 355, AtΦΧ) [10.13α (σελ. 417, AtΦΧ-2014)] που δίνει το ολοκλήρωμα επικάλυψης 2 τροχιακών υδρογόνου 1s.
- Να ελέγξετε την ορθοκανονικότητα των υβριδικών τροχιακών sp^3 , sp^2 και sp του ατόμου του άνθρακα που όπως εκφράζονται από τις σχέσεις 9A.5, 9A.7, 9A.8 (σελ. 350, 351, AtΦΧ) [10.3, 10.5, 10.6 (σελ. 411, 413, AtΦΧ-2014).
- α) Να προσδιορίσετε τη συμμετρία των ατομικών τροχιακών (C, O, H_a, H_b) στο μόριο της φορμαλδεΐδης. Στη συνέχεια να κατασκευάσετε μοριακά τροχιακά, τα οποία προκύπτουν ως γραμμικοί συνδυασμοί ατομικών τροχιακών προσαρμοσμένων στη συμμετρία. Τι συμμετρία έχει το μοριακό τροχιακό που αντιστοιχεί στο δεσμό π μεταξύ C και O και το αντιδεσμικό τροχιακό στο O? (διαφάνειες μαθήματος).
β) Στο διάγραμμα (που αποτελεί και βοήθημα για το ερώτημα 3α) υποδεικνύονται με βέλη ηλεκτρονιακές μεταβάσεις. Αφού συμπληρώσετε τα μοριακά τροχιακά με ηλεκτρόνια να προσδιορίσετε τη συμμετρία των καταστάσεων, θεμελιώδους και διεγερμένων, και τους αντίστοιχους φασματοσκοπικούς όρους. Να εξετάσετε αν οι υποδεικνυόμενες μεταβάσεις είναι επιτρεπτές.



- Στο αιθυλένιο, να προσδιορίσετε και να χαρακτηρίσετε τα μοριακά τροχιακά συμμετρίας B_{2g} και B_{1u}. Τι σας θυμίζει από τη δομή οργανικών ενώσεων? (διαφάνειες μαθήματος)
- AtΦΧ, Ασκήσεις A9Γ.1 A9Γ.6 [AtΦΧ-2014, Ασκήσεις 10.5 – 10.9, , 10.10 – 10.12.

- Ομοίως διεγείροντας ένα ηλεκτρόνιο από τα τρία αυτά τροχιακά προς το αντιδεσμικό τροχιακό π^* να προσδιορίσετε τις καταστάσεις που προκύπτουν δίνοντας τους αντίστοιχους φασματοσκοπικούς όρους.

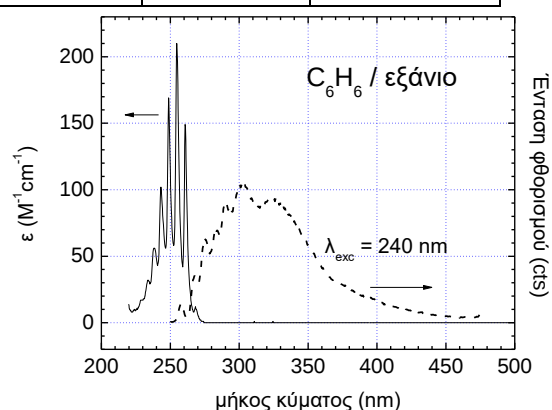


9. α) Να κατασκευάσετε διάγραμμα Jablonski στο οποίο θα φαίνεται η συνολική εικόνα των ηλεκτρονιακών καταστάσεων του βενζολίου (τιμές ενέργειας δίνονται στον πίνακα).

β) Με βάση τον σχετικό πίνακα χαρακτήρων να προσδιορίσετε τις ηλεκτρονικώς ή/και ηλεκτροδονητικώς επιτρεπτές μεταβάσεις.

γ) Στο εικονιζόμενο φάσμα απορρόφησης του βενζολίου, παρατηρούμε ότι ο συντελεστής απορρόφησης έχει ιδιαίτερα χαμηλή τιμή ($\epsilon < 1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ενώ επίσης είναι γνωστό ότι ο χρόνος ζωής φθορισμού είναι αρκετά υψηλός ($\tau > 100 \text{ ns}$). Να ερμηνεύσετε γιατί συμβαίνει αυτό και να το επιβεβαιώσετε με τη βοήθεια της συμμετρίας των καταστάσεων και τον πίνακα χαρακτήρων της ομάδας D_{6h} . Τι προβλέπετε για τη μετάβαση $^1A_g \rightarrow ^1E_{1u}$;

Κατάσταση	Συμμετρία	Ενέργεια(cm^{-1})
Θεμελιώδης		
S_0	1A_g	0
Διεγερμένες (singlet)		
S_1	$^1B_{2u}$	38000
S_2	$^1B_{1u}$	48000
S_3	$^1E_{1u}$	54500
Διεγερμένες (triplet)		
T_1	$^3B_{1u}$	29000
T_2	$^3E_{1u}$	33500
T_3	$^3B_{2u}$	38000



10. Κατόπιν διέγερσης διαλύματος ανθρακενίου σε κυκλοεξάνιο με πηγή λέιζερ που εκπέμπει παλμούς χρονοδιάρκειας 5 ns στα 355 nm ($3^{\text{η}}$ αρμονική Nd:YAG) καταγράφεται η ένταση του εκπεμπόμενου φθορισμού στα 400 nm με τη βοήθεια φωτοπολλαπλασιαστή και παλμογράφου ταχείας απόκρισης. Από τις τιμές της έντασης, που δίνονται στον ακόλουθο πίνακα, να προσδιορισθεί ο χρόνος ζωής φθορισμού του ανθρακενίου.

t (ns)	I_F
10	36000
20	28000
30	23000
40	18500
50	14500
70	9500
100	4900
150	1600
200	500

Πίνακας ενθέων γινομένων ΜΑΠ για τον προσδιορισμό φασματοσκ. όρων ομοπυρηνικών διατομικών.

	Σ^+	Σ^-	Π	Δ	...
Σ^+	Σ^+	Σ^-	Π	Δ	...
Σ^-		Σ^+	Π	Δ	...
Π			$\Sigma^+ + [\Sigma^-] + \Delta$	$\Pi + \Phi$	...
Δ				$\Sigma^+ + [\Sigma^-] + \Gamma$	...
...					...

