

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (ΧΗΜ-048) ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Ομάδα ασκήσεων 1: Εισαγωγικά περί φασματοσκοπίας

Χαρακτηριστικά Η/Μ ακτινοβολίας¹

1. Να σημειώσετε, με την καλύτερη δυνατή προσέγγιση και με τη βοήθεια βέλους (↑), σε ποιο σημείο επί της δεδομένης (λογαριθμικής) κλίμακας μήκους κύματος ευρίσκονται τα ακόλουθα:

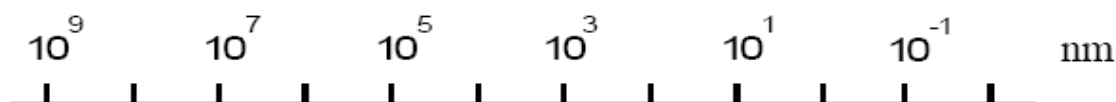
(i) φως μήκους κύματος λ (nm) ίσου με τον αριθμό μητρώου σας (AM) : $AM \rightarrow \lambda = \dots\dots\dots$ nm

(ii) φως συχνότητας ν (MHz), αριθμητικά ίσης με τον αριθμό μητρώου σας (AM) :

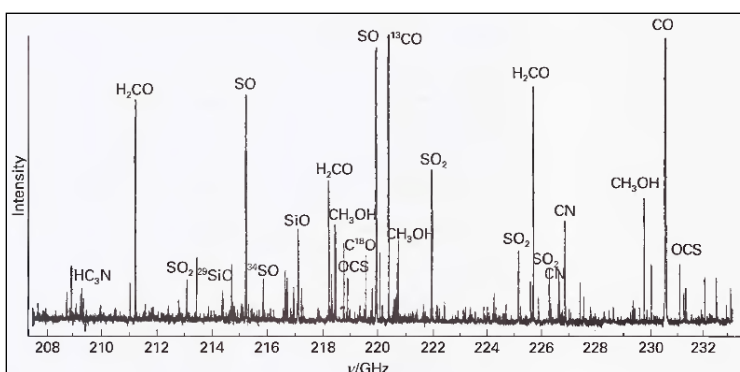
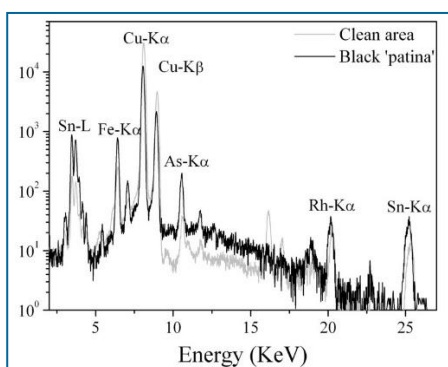
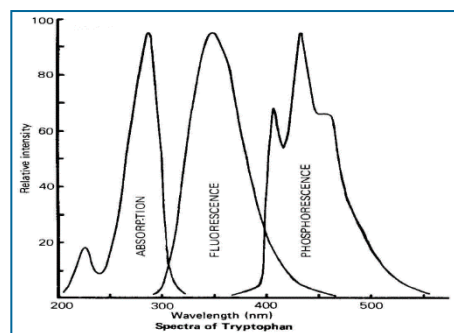
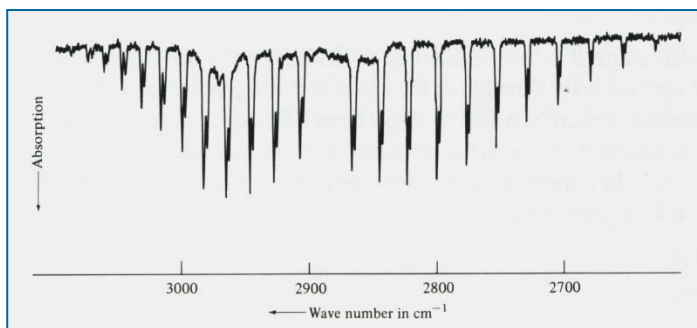
$AM \rightarrow \nu = \dots\dots\dots$ MHz $\rightarrow \lambda = \dots\dots\dots$ nm

(iii) Ακτίνες X

(iv) φως ενέργειας φωτονίου σε eV ίσης με $AM \times 10^{-3}$. $AM \times 10^{-3} \rightarrow E = \dots\dots\dots$ eV $\lambda = \dots\dots\dots$ nm



2. Τα ακόλουθα φάσματα συζητήθηκαν περιληπτικά στο μάθημα.



Για το καθένα από αυτά να συμπληρώσετε τον παρακάτω πίνακα.

	Αριστερό άκρο άξονα x	Δεξιό άκρο άξονα x
nm		
Hz		
cm ⁻¹		
eV		

¹ Οι Ασκήσεις 1-5 μας εξοικειώνουν με υπολογισμούς σχετικούς με τα βασικά χαρακτηριστικά του φωτός (μήκος κύματος, συχνότητα, ενέργεια φωτονίου) και τη συσχέτισή τους με τις διάφορες περιοχές του Η/Μ φάσματος άρα και τα είδη αλληλεπιδράσεων φωτός-ύλης. Επίσης μας βοηθούν να αντιληφθούμε μεγέθη που χρησιμοποιούνται στην ποσοτικοποίηση της φωτεινής ακτινοβολίας (ροή ή πυκνότητα ενέργειας ή ισχύος δέσμης φωτός, αριθμό ή αριθμητική πυκνότητα ή συγκέντρωση φωτονίων).

3. Να υπολογίσετε την αντιστοιχία της μονάδας ενέργειας eV (ηλεκτρονιο-βολτ) με : J (Joule), kJ/mol, kcal/mol, Hz, cm^{-1} (κυματάριθος), nm. Στη συνέχεια να εκφράσετε ακτινοβολία μήκους κύματος 500 nm στις διαφορετικές αυτές μονάδες.
4. Η εκπεμπόμενη από λυχνία υδραργύρου (Hg) ισχύς ακτινοβολίας στα 366 nm και 546 nm έχει τιμή A μW και 2A μW αντίστοιχα. A: ο αριθμός μητρώου σας.
Να υπολογισθεί ο αριθμός φωτονίων που εκπέμπονται από την πηγή σε ένα δευτερόλεπτο ($1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$) στα 366 nm και 546 nm.
5. Το ανθρώπινο μάτι αντιλαμβάνεται το κίτρινο φώς, $\lambda \approx 6000 \text{ \AA}$, όταν η προσπίπτουσα στον αμφιβληστροειδή ισχύς είναι μεγαλύτερη από $1,8 \times 10^{-18} \text{ W}$. Να υπολογίσετε πόσα φωτόνια προσπίπτουν στον αμφιβληστροειδή ανά δευτερόλεπτο.

Νόμος Beer-Lambert²

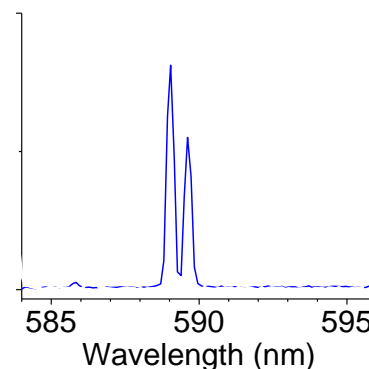
6. Η απορρόφηση (A) διαλύματος μιας ένωσης με συγκέντρωση $2,31 \times 10^{-5} \text{ M}$ έχει τιμή 0,832 στα 266 nm. Να προσδιορίσετε την τιμή του συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας (ϵ) με δεδομένο ότι η κυψελίδα έχει οπτικό πάχος $\ell = 1 \text{ cm}$. (HB 2-2)
7. Να υπολογισθεί η τιμή της απορρόφησης που αντιστοιχεί σε διαπερατότητα $T = 40\%$. Αν οι τιμές αυτές προκύπτουν για συγκέντρωση χρωμοφόρου ουσίας ίσης με 0,010 M να προσδιορίσετε τις αντίστοιχες τιμές απορρόφησης και διαπερατότητας, στο ίδιο μήκος κύματος, για τιμές συγκέντρωσης 0,025 και 0,004 M. (HB 2-3)
8. Στον ιστότοπο του μαθήματος (e-class) δίδεται το αρχείο “carotene UV Vis spectrum” το οποίο περιέχει ως δεδομένα τις τιμές του συντελεστή απορροφητικότητας, ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ως συνάρτηση του μήκους κύματος, λ για το β-καροτένιο.
 - α) Να κάνετε τη γραφική παράσταση του φάσματος απορρόφησης, $\epsilon = \epsilon(\lambda/\text{nm})$, του β-καροτένιου στην περιοχή 335 – 565 nm.
 - β) Στη συνέχεια να αναπαραστήσετε το φάσμα ως $\epsilon = \epsilon(\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1})$ στην αντίστοιχη περιοχή. Να σημειώσετε σε πίνακα τις τιμές ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) στις οποίες εμφανίζονται τοπικά μέγιστα στο φάσμα.
ΠΡΟΣΟΧΗ: και στα δύο διαγράμματα ο άξονας x να έχει τις μονάδες σε αύξουσα τάση προς τα δεξιά και ο άξονας y να έχει τέτοια κλίμακα που να επιτρέπει την ευκρινή απεικόνιση του φάσματος.
 - γ) Να θεωρήσετε ότι έχετε διάλυμα β-καροτένιου συγκέντρωσης $(AM) \times 10^{-8} \text{ M}$ σε εξάνιο. Να αποδώσετε γραφικά το φάσμα διαπερατότητας, $T = T(\lambda/\text{nm})$. Οπτική διαδρομή κυψελίδας: 1 mm.
AM = ο αριθμός μητρώου σας.
 - δ) Ποιά είναι η τιμή του ϵ για μονοχρωματική ακτινοβολία με ενέργεια φωτονίου 3 eV;
9. AtΦX_Κεφ.11_Ασκήσεις 11A.1 – 11A.7 [AtΦX-2014_Κεφ.13_Ασκήσεις 13.1 – 13.8]
10. AtΦX_Κεφ.11_Προβλήματα 11A.1, 11A.3 [AtΦX-2014_Κεφ.13_Πρόβλημα 13.4]

² Οι Ασκήσεις 6-11 περιλαμβάνουν απλούς υπολογισμούς με βάση το Νόμο Beer-Lambert, που συναντούμε σε καθημερινές μετρήσεις στο εργαστήριο και μας εξοικειώνουν με τυπικές τιμές του συντελεστή απορροφητικότητας, ϵ , και της συγκέντρωσης, c, αλλά και των αναμενόμενων τιμών απορρόφησης, A. Επίσης καλύπτουν τη γενίκευση και ισχύ του N. B-L σε αέρια (π.χ. στην ατμόσφαιρα) και δίνουν τη δυνατότητα γραφικής αναπαράστασης απλού φάσματος απορρόφησης υπεριώδους-ορατού. Προσοχή στη διαφορά μεταξύ των εννοιών της απορρόφησης, A, και του κλάσματος/ποσοστού ακτινοβολίας που απορροφάται = 1-T.

11. Να υπολογίσετε το πάχος της ατμόσφαιρας στο οποίο ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda = 7 \mu\text{m}$ απορροφάται σε ποσοστό 95% αν σ' αυτήν περιέχονται:
- α) CH_3CCl_3 σε μερική πίεση $4 \times 10^{-6} \text{ bar}$ ($\epsilon(\lambda) = 2,8 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$),
β) CFC-14 σε μερική πίεση $3 \times 10^{-6} \text{ bar}$ ($\epsilon(\lambda) = 1,1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$) (ER P19.19)

Συντελεστές Einstein, Φαινόμενο Doppler, Μορφή (προφίλ) και εύρος φασματικών γραμμών³

12. Να υπολογίσετε το λόγο των συντελεστών Einstein για αυθόρμητη και εξαναγκασμένη εκπομπή (A/B) για τις παρακάτω μεταβάσεις στα: α) 70.8 nm (ακτίνες X) β) 500 nm (ορατό), γ) 3000 cm^{-1} (υπέρυθρο) δ) 500 MHz (ραδιοσυχνότητες) ε) 3,0 cm (μικροκύματα). (AdP 13.1a, 13.1b)
13. Να εκτιμήσετε το χρόνο ζωής διεγερμένης κατάστασης η οποία δίνει γραμμή φασματικού εύρους: α) $0,1 \text{ cm}^{-1}$, β) 1 cm^{-1} , γ) 100 MHz.
14. α) Να εκτιμήσετε το χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης του Na ($\lambda_0 = 589,157 \text{ nm}$, $^2\text{P}_{3/2}$) με βάση το συντελεστή Einstein για την αυθόρμητη εκπομπή, A_{21} .
β) Να προσδιορίσετε το φασματικό εύρος της γραμμής λόγω φυσικής διαπλάτυνσης.
γ) Να προσδιορίσετε τη διαπλάτυνση της ίδιας γραμμής εξαιτίας του φαινομένου Doppler σε φάσμα εκπομπής, που καταγράφεται από δείγμα αερίου Na σε θερμοκρασία $T=500 \text{ K}$.
15. Να δείξετε ότι η φασματική μετατόπιση Doppler εκφράζεται προσεγγιστικά ως $\nu = \nu_0(1 \pm v/c)^{-1}$, όταν $v \ll c$.
16. Φασματική γραμμή εκπεμπόμενη από το διεγερμένο ιόν $^{48}\text{Ti}^{8+}$, προερχόμενη από μακρινό άστρο, εμφανίζει μετατόπιση από τα 654,2 nm στα 706 nm, ενώ η διαπλάτυνση της είναι 61,8 nm. Να υπολογισθεί η ταχύτητα απομάκρυνσης του άστρου και η θερμοκρασία στην επιφάνειά του.
17. Οδηγός οχήματος δικαιολογούμενος σε τροχάιο που του επιδίδει κλήση παραβίασης κόκκινου σηματοδότη (έστω $\lambda = 660 \text{ nm}$) επικαλείται τη μετατόπιση Doppler ως το αίτιο σύμφωνα με το οποίο αντιλήφθηκε το χρώμα του σηματοδότη ως πράσινο (έστω $\lambda = 560 \text{ nm}$). Να σχολιάσετε.
18. Το προφίλ φασματικής γραμμής ατομικής εκπομπής δίδεται από την ακόλουθη καμπύλη Lorentz (Lorentzian line-shape) : $I(\omega) = (\gamma/2\pi) [(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2]^{-1}$ όπου ω : γωνιακή συχνότητα, $\gamma=2/\tau$ και τ : χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης.
- α) Να προσδιορίσετε τη συχνότητα στην οποία η φασματική καμπύλη εμφανίζει μέγιστο και το εύρος στο ήμισυ του μεγίστου (fwhm : full width at half maximum).
β) Να εκφράσετε το προφίλ της γραμμής ως συνάρτηση του μήκους κύματος, λ . ($\omega = 2\pi c/\lambda$).
γ) Στη συνέχεια να παραστήσετε γραφικά (Graph, Origin, Excel, ...) το φάσμα εκπομπής, $I=I(\lambda/\text{nm})$ της διπλής κίτρινης γραμμής εκπομπής του Na ($\lambda_1 = 589,157 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 589,759 \text{ nm}$) θεωρώντας $\tau = 100 \text{ ns}$. (Υπόδειξη: να λάβετε 1000 σημεία στην περιοχή 587,5-592,5 nm).



³ Οι Ασκήσεις 12-20 μας εξοικειώνουν με τη σημασία των συντελεστών Einstein και το προφίλ των φασματικών γραμμών και τους παράγοντες που προσδιορίζουν το εύρος των φασματικών γραμμών.

19. Τα μόρια ενός υγρού υφίστανται περίπου 1×10^3 κρούσεις ανά δευτερόλεπτο. Αν υποθεθεί ότι α) κάθε κρούση είναι ικανή να απενεργοποιήσει δονητικά το μόριο ή β) μία στις 100 κρούσεις οδηγεί σε αποδιέγερση, να υπολογίσετε το πλάτος (σε cm^{-1}) των δονητικών μεταβάσεων του μορίου.
20. Η συχνότητα κρούσεων, z , αερίου μορίου μάζας m , σε πίεση p δίνεται από τη σχέση :
- $$z = 4\sigma(kT/\pi m)^{1/2} (p/kT),$$
- όπου σ : ενεργός διατομή κρούσεων και k : σταθερά Boltzmann.
- Να προτείνετε μια έκφραση για το χρόνο ζωής διεγερμένης κατάστασης όπως αυτός προσδιορίζεται παρουσία κρούσεων, υποθέτοντας ότι κάθε κρούση είναι ενεργή (δηλ. οδηγεί σε αποδιέγερση). Να προσδιορίσετε το εύρος περιστροφικής μετάβασης στο HCl ($\sigma = 0,30 \text{ nm}^2$) σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1.0 atm . Σε ποια τιμή πρέπει να μειωθεί η πίεση έτσι ώστε η διαπλάτυνση λόγω κρούσεων να είναι λιγότερο σημαντική από τη διαπλάτυνση Doppler;
- Υπόδειξη: Οι περιστροφικές μεταβάσεις παρατηρούνται στην περιοχή $5\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$.

=====

ΑΣΚΗΣΗ 11 (Νόμος Beer-Lambert)

Να υπολογίσετε το πάχος της ατμόσφαιρας στο οποίο ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda = 7 \mu\text{m}$ απορροφάται σε ποσοστό 95% αν σ' αυτήν περιέχονται:

- α) CH_3CCl_3 σε μερική πίεση $4 \times 10^{-6} \text{ bar}$ ($\epsilon(\lambda) = 2,8 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$),
 β) CFC-14 σε μερική πίεση $3 \times 10^{-6} \text{ bar}$ ($\epsilon(\lambda) = 1,1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$) (ER P19.18)

Από τη βασική σχέση του Νόμου του Beer έχουμε $-\ln T = \ln(I_0/I) = \sigma N \ell$

Προσαρμόζοντας τις ποσότητες $\sigma N \ell$ στο πρόβλημα (και στις αντίστοιχες μονάδες) έχουμε:

ℓ : οπτική διαδρομή σε μονάδες cm .

N : αριθμητική πυκνότητα απορροφητών ($\text{molecules}/\text{cm}^3$)

$N = N_A(n/V) = N_A(p_i/RT)$, όπου n : αριθμός mol και p_i : μερική πίεση απορροφητή στην ατμόσφαιρα.

Οπότε : $\ln(I_0/I) = \ln 10 \log(I_0/I) = \ln 10 \sigma N_A(p_i/RT) \ell = (\ln 10 \sigma N_A/RT) p_i \ell = \epsilon' p_i \ell \Rightarrow \ell = -\log T / \epsilon' p_i$
 όπου ϵ' : συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας σε μονάδες $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$.

Απορρόφηση σε ποσοστό 95% (δηλ. σε κλάσμα 0.95) σημαίνει: $-\log T = \log(I_0/I) = \log(I_0 / 0.05 I_0) = 1.3$.

(Προσοχή: η «απορρόφηση ακτινοβολίας σε ποσοστό» 95% δεν σημαίνει απορρόφηση $A=0.95$).

α) $\ell = -\log T / \epsilon' p_i = [1.3 / (2.8 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1})(4 \times 10^{-6} \text{ bar}(1 \text{ atm}/1.01325 \text{ bar}))] = 1.2 \times 10^5 \text{ cm} = 1.2 \text{ km}$.

β) $\ell = -\log T / \epsilon' p_i = [1.3 / (1.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1})(3 \times 10^{-6} \text{ bar}(1 \text{ atm}/1.01325 \text{ bar}))] = 0.4 \times 10^3 \text{ cm} = 4 \text{ m}$.

=====