

Eindtoets Spectroscopie 21 mrt 2016, 13.30-16.30 Antwoorden en Correctienormen

OpGave 1

a) n_1 volgt uit λ voor $n_2 = \infty$: $1460 \text{ nm} \rightarrow \frac{1}{1460 \times 10^{-7} \text{ m}} = 6849 \text{ cm}^{-1}$

$$\frac{109737}{6849} = 16 \Rightarrow \underline{n_1 = 4} \quad (3)$$

Lijn $n_1 = 4 \rightarrow n_2 = 10$ (opvolgende lijn) ligt bij 1736 nm (2)

b) Ionisatie-energie $\rightarrow n_2 = \infty \Rightarrow \underline{6849 \text{ cm}^{-1}} \quad (5)$
($= 0.85 \text{ eV} = 1.36 \times 10^{-19} \text{ J}$)

OpGave 2

a) Absorptie & emissie ten gevolge van $\pi \rightarrow \pi^*$ overgangen: $\text{ABS } \pi^* \leftarrow \pi$ EMISSIE $\pi^* \rightarrow \pi$



$\rightarrow \pi \rightarrow \pi^* \quad (2)$

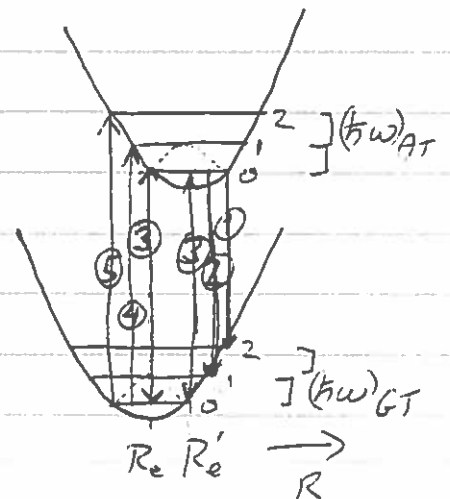
$\rightarrow$ per juiste elektronen configuratie AT of GT (1) max (5)

b) De fijnstructuur is het gevolg van vibronische overgangen: $\uparrow$
overgangen vanuit vibratie 0-nivo E naar verschillende vibratienivo's in GT (emissie) of AT (absorptie).

$\rightarrow$ uitleg goed (3)

$\rightarrow$ parabolen plaatje (3)

$\rightarrow$ per juiste pijl (1)



c) Voor een uitgebreiden geconjungeerd π -systeem neemt het energieverschil tussen de (gedelocaliseerde) π en π^* ORBITAL af $\Rightarrow$ met toenemende n neemt de uitgebreidheid van het geconjungeerde π -systeem toe en daarmee schuift de $\pi \rightarrow \pi^*$ overgang naar lagere E

$\rightarrow$ uitgebreidheid geconjungeerd π -systeem ③

$\rightarrow n$ groter $\Rightarrow$ geconjungeerd π -systeem groter ①

$\rightarrow \Delta E \pi - \pi^*$ neemt af ①

d) Vibratie energie GT $\Rightarrow$ emissiespectrum ①

Vibratie energie AT $\Rightarrow$ absorptiespectrum ①

$\rightarrow$ op meten geeft voor beide $\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$ ③

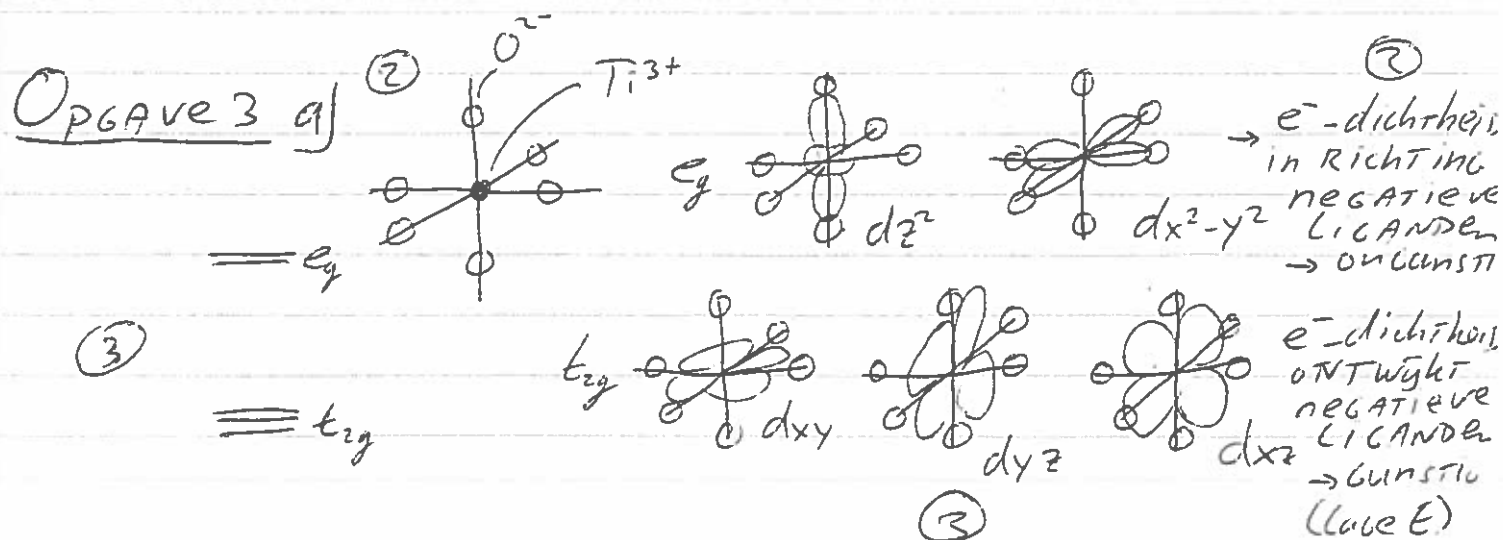
(Goede waarden: $1500 - 1900 \text{ cm}^{-1}$)

e) Fosforescentie is het gevolg van emissie vanuit de triplet aangeslagen toestand die lager ligt in energie (Regel van Hund) $\rightarrow$ emissie 0-0 lijn verschuift naar lagere energie,

Bijv. $\approx 20000 \text{ cm}^{-1} \approx 500 \text{ nm}$.

$\rightarrow$ Triplet toestand lagere energie ③

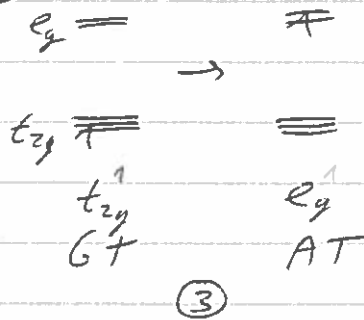
$\rightarrow E_{0-0} \approx 20000 \text{ cm}^{-1}$ ($15000 - 25000 \text{ cm}^{-1}$ range) ②



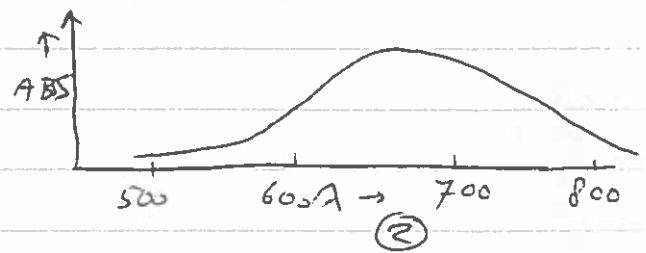
Vervolg Opgave 3

b) Overgang:
3d → 3d

①

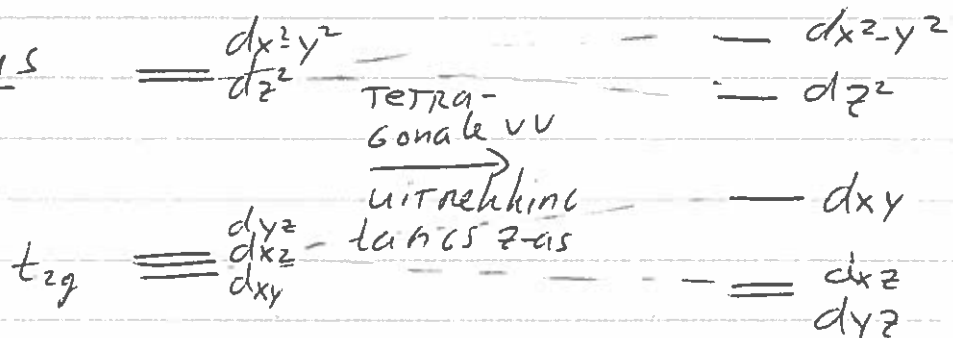


15000 cm⁻¹ → 667 nm^①
Spectrum:



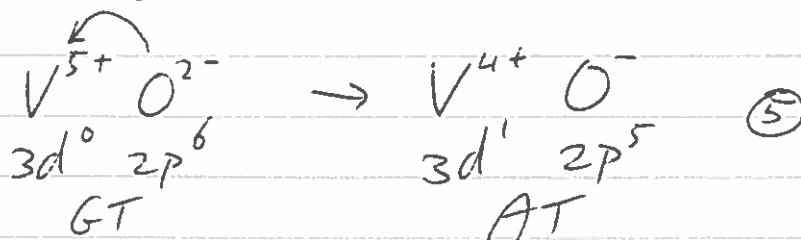
c) F⁻ is 1⊖, O²⁻ is 2⊖. Een hogere negatieve lading geeft een sterker kristalveld splitsing (grotere Δ_o) ⇒ Δ_o^{F-} < Δ_o^{O2-} (ook: F links in spectrochemische reeks) ⇒ absorptie band verschuift naar lagere energie, langere golflengte (λ > 800 nm)
→ Lading F⁻ < O²⁻ ① → kleinere lading, kleiner Δ_o ②
→ Δ_o kleiner → E_{abs} kleiner (λ langer) ③

d) Bonus



Opgave 4

a) Ligand-to-metal charge transfer overgang:



→ Ligand to metal charge transfer ③ → charge transfer ②

VERVOLG OP GAVE 4

b) Absorptielijnen Bij:

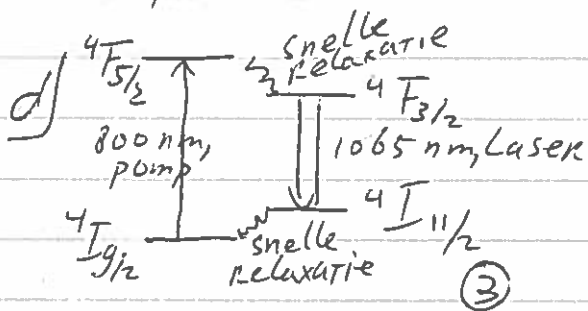
$$\begin{aligned}
 600 \text{ nm} &= 16667 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2} & 680 \text{ nm} &= 14705 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2} \\
 760 \text{ nm} &= 13160 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} & 800 \text{ nm} &= 12500 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} \\
 870 \text{ nm} &= 11500 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}
 \end{aligned}$$

→ ① per juiste toekening → ② pijl verkerende richting
 → ③ geen overgang, alleen eindtoestand max ⑤

c) De overgangen vinden plaats binnen de $4f^3$ configuratie van $Nd^{3+} \Rightarrow 4f^3 6T \rightarrow 4f^3 6A$. Bij deze overgang verandert het elektrisch dipoolmoment $\Rightarrow$ overgang is pariteitsverboden waardoor absorptie laag is (kleine ϵ)

→ $4f^3 \rightarrow 4f^3$ ① → geen verandering ED moment ②

→ pariteitsverboden ② max ⑤

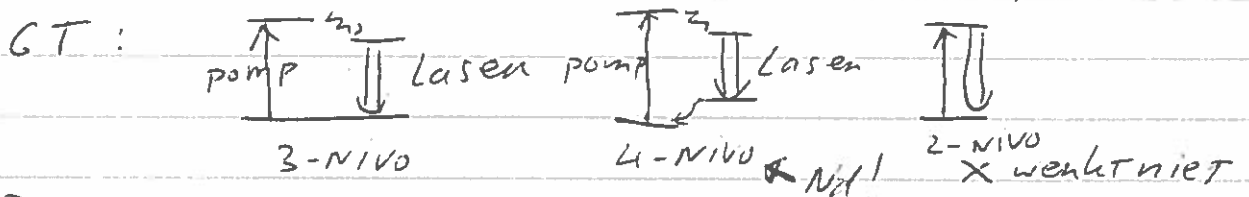


Voorwaarden laserwerking:

- 1) populatie inversie ($N_2 > N_1$, ②
 N_2 beginniveau laser overgang,
 N_1 eindniveau laser overgang)
- 2) gain bij round trip tussen spiegels om lawine-effect te verkrijgen ①

- Dit is een 4-nivo laser: ②

Het eindnivo voor de laserwerking ligt boven de GT:



- De spiegels zorgen ervoor dat in opeenvolgende roundtrips door het laser medium de intensiteit van het laser licht toeneemt en daarmee ook de kans op gestimuleerde emissie (B.P) $\Rightarrow$ noodzakelijk voor het lawine-effect dat leidt tot laserwerking ②

e) $10 \text{ mW} = 10 \text{ mJ/s}$ 1 foton: $E = h\nu$ $\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8}{1065 \times 10^{-9}} = 2.8 \times 10^{14}$
 $E = 2.81 \times 10^{14} \times 6.63 \times 10^{-34} = 1.868 \times 10^{-19} \text{ J/foton}$ ②
 $\Rightarrow \frac{10 \times 10^{-3}}{1.868 \times 10^{-19}} = 5.35 \times 10^{16} \text{ fotonen/s}$ ⑤
 ② ① max