

Tentamen Spectroscopie

21 maart 2016, 13:30 – 16:30 uur
Educatorium, Zaal Bèta

Lees dit eerst!

Graag op alle papieren die je inlevert je naam en studentnummer vermelden. Geef bij alle antwoorden **een duidelijke toelichting** waarin je aangeeft hoe je tot het antwoord gekomen bent. Na afloop mag je de opgaven meenemen. Het aantal punten dat je per vraag kunt behalen is met vette cijfers bij iedere vraag aangegeven.

Het is een gesloten boek toets dus bij het beantwoorden van de opgaven mogen **geen** boeken of aantekeningen gebruikt worden. Bij enkele opgaven is wel een rekenmachine nodig. Mocht je die vergeten zijn mee te nemen, dan zijn er enkele beschikbaar bij de surveillant.

Veel succes!

Opgave 1

(10)

Het absorptiespectrum van het waterstofatoom bestaat uit een groot aantal lijnen die worden toegekend aan verschillende series. Bij een serie van lijnen horen alle overgangen vanuit hetzelfde beginniveau n_1 . Op Wikipedia is de volgende tabel voor de golflengten van lijnen in de Brackett series te vinden:

Brackett series ($n_1 = ?$)

n_2	λ (nm)
	4050
	2630
	2170
	1940
	1820
∞	1460

Named after the American physicist [Frederick Sumner Brackett](#) who first observed the spectral lines in 1922.^[9]

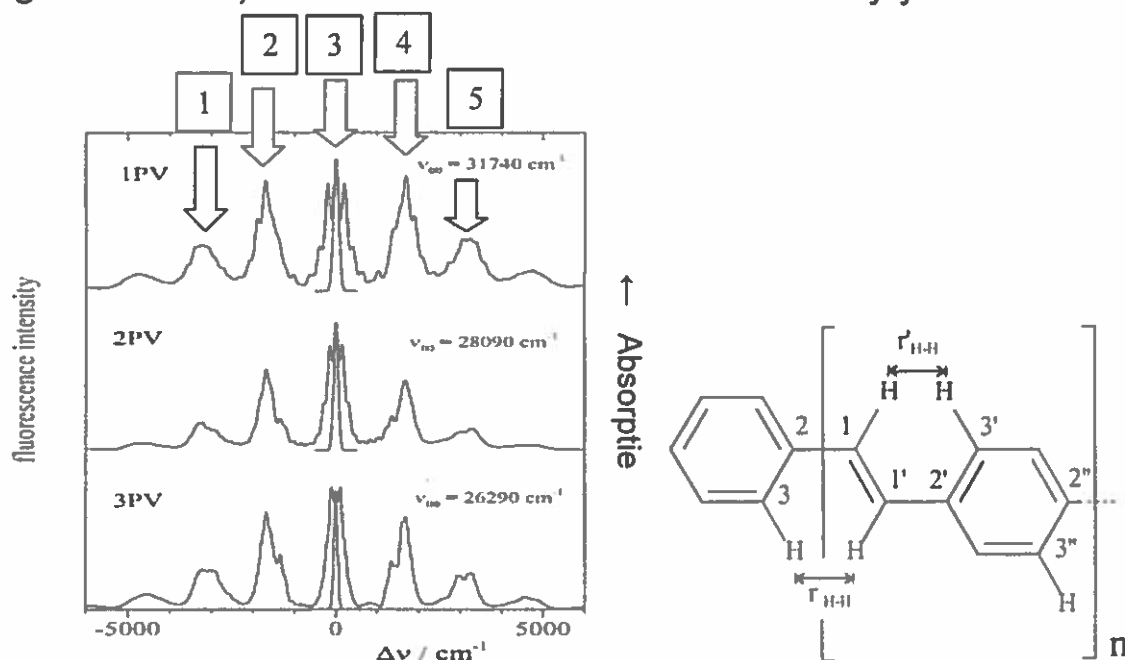
- a) Bepaal de waarde voor n_1 voor de Brackett series en bereken de golflengte voor de lijn die volgt op de lijn bij 1820 nm. (5)
- b) Bereken de ionisatie-energie die hoort bij deze serie. (5)

Aanwijzing: $R_H = 109737 \text{ cm}^{-1}$; $E(\text{cm}^{-1}) = R_H (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$

Opgave 2

(30)

In een artikel uit 2002: 'Fluorescence and absorption spectra of oligophenylenevinylenes: Vibronic coupling' beschrijven Duitse onderzoekers de emissie- en absorptiespectra van oligomeren van para-phenylene vinylenes (nPV) met $n = 1-3$ styryl units. Links staan de absorptie- en emissiespectra ten opzichte van de zero-fonon lijn (die op 0 gesteld is; de echte energie van de zero-fononlijn ν_{0-0} is rechtsboven gegeven in cm^{-1}). Rechts staat de structuur van een styryl-eenheid.



(a) Beschrijf de overgangen die verantwoordelijk zijn voor de absorptie- en emissiespectra. (5)

(b) Verklaar de fijnstructuur in de spectra en teken een parabolenveld dat de waargenomen structuur kan verklaren. Geef in het parabolenveld met pijlen de overgangen aan die horen bij de pieken die zijn aangeduid 1 t/m 5 en label de pijlen met deze nummers. (10)

(c) Waarom neemt de energie van de ν_{0-0} lijn af voor grotere n ? (5)

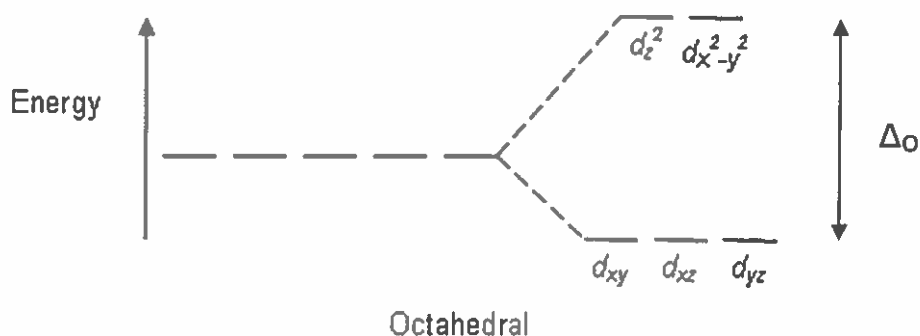
(d) Bepaal uit de spectra de energie voor vibraties in zowel de grondtoestand (1) als de aangeslagen toestand (2) van 3PV. (5)

(e) De ν_{0-0} lijn voor de fluorescentie van 3PV ligt bij 26290 cm^{-1} . Het molecuul vertoont ook zwakke fosforescentie. Geef een schatting (met motivatie) voor de positie van de ν_{0-0} lijn voor fosforescentie. (5)

Opgave 3

(20)

In de onderstaande figuur is de kristalveldsplitsing voor 3d orbitalen in een octaëder gegeven.



- a) Teken een Ti^{3+} ion ($3d^1$) in een octaëder van O^{2-} en leg met behulp van die tekening uit wat de oorzaak is van de kristalveldsplitsing. (10)
- b) Beschrijf de overgang die verantwoordelijk is voor de absorptieband van het Ti^{3+} -ion ($3d^1$) en schets een absorptiespectrum voor Ti^{3+} als de kristalveldsplitsing Δ_o gelijk is aan 15000 cm^{-1} . Geef langs de y-as de absorptie A en langs de x-as de golflengte λ (nm). (5)
- c) Wanneer de O^{2-} liganden vervangen worden door F^- liganden verandert de kristalveldsplitsing. Leg uit hoe en waarom de kristalveldsplitsing verandert en hoe de absorptieband van het Ti^{3+} -ion hierdoor verschuift. (5)

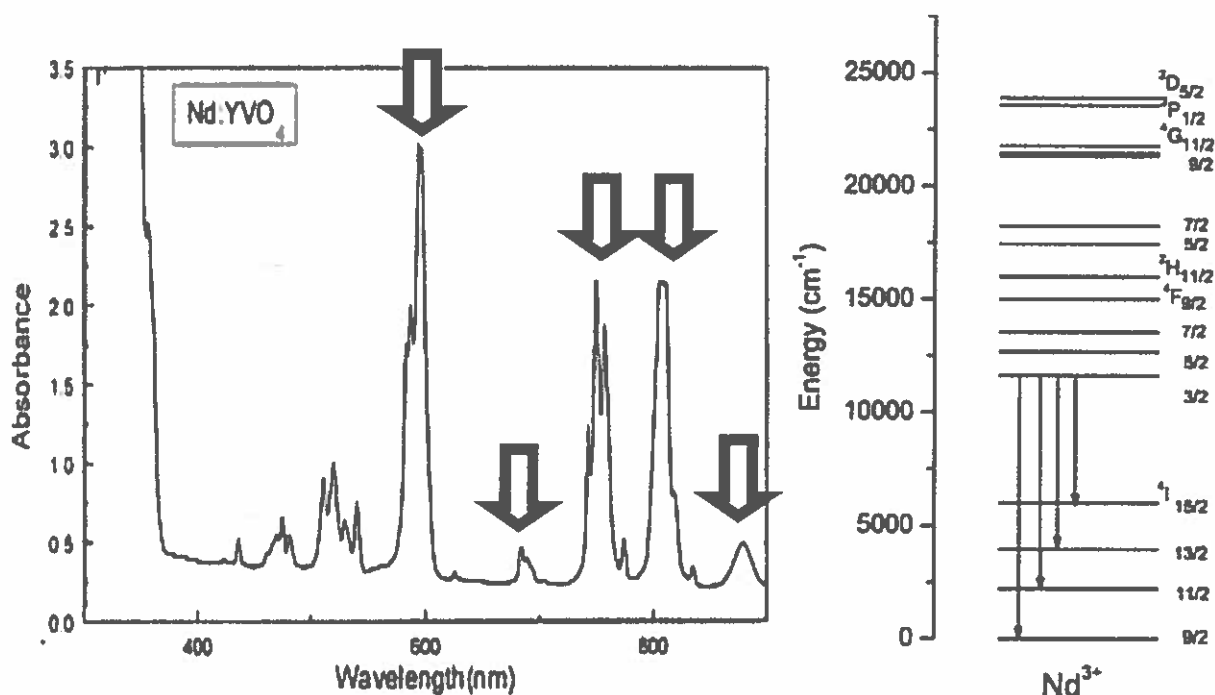
Bonusvraag:

- d) Een tetragonale vervorming van de octaëder kan verkregen worden door de octaëder langs de z-as uit te rekken. Voorspel hoe de opsplitsing van de vijf d-orbitalen zal zijn in deze tetragonaal vervormde octaëder. Teken de bovenstaande figuur over en teken daarnaast de energie van de vijf d-orbitalen in de tetragonaal vervormde octaëder. Licht je antwoord toe. (5)

Opgave 4

(25)

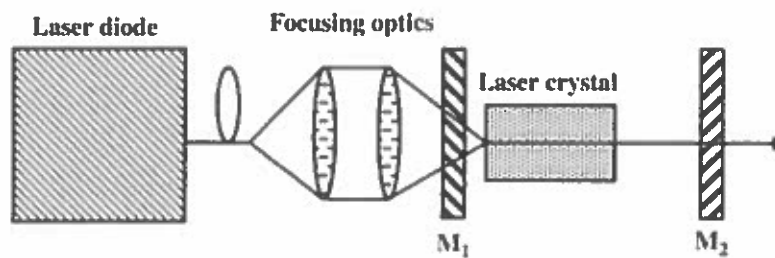
In de onderstaande figuur staat het absorptiespectrum Nd^{3+} in YVO_4 waarin het V^{5+} -ion in de vanadaatgroep (VO_4^{3-}) de $3d^0$ configuratie heeft. Rechts staat het energie-niveauschema van Nd^{3+} ($4f^3$). Voor de 4F en 4I niveaus is alleen voor de bovenste het volledige termsymbool gegeven. Onder het $^4F_{9/2}$ niveau liggen het $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2}$ en $^4F_{3/2}$ niveau (aangeduid met $7/2$, $5/2$ en $3/2$), onder het $^4I_{15/2}$ niveau liggen het $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$ en $^4I_{9/2}$ niveau (de grondtoestand) aangeduid met $13/2$, $11/2$ en $9/2$.



- Beschrijf de overgang in de VO_4^{3-} -groep die verantwoordelijk is voor de sterke en brede absorptieband bij golflengten korter dan 380 nm. (5)
- Geef de golflengten en de toekenning (overgangen) voor de zwakke en scherpe absorptielijnen die zijn gemarkeerd met een pijl (vijf lijnen). (5)
- De molaire extinctie-coëfficiënt ϵ voor de lijnen is $\sim 1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Verklaar de lage waarde voor ϵ . (5)

Het $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ kristal wordt gebruikt in lasers. Met een diodelaser die 800 nm infrarood straling uitzendt wordt het Nd^{3+} ion in de aangeslagen toestand gebracht waarna laserwerking bij 1065 nm wordt verkregen. In

de onderstaande figuur is de configuratie van de laser schematisch weergegeven:



- d) Beschrijf hoe er laserwerking wordt verkregen in de $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ laser. Ga daarbij in op de volgende aspecten: (1) de overgangen die betrokken zijn bij absorptie ('pompen') en laserwerking, (2) voorwaarden voor laser-werking, (3) twee, drie of vier-niveaulaser en (4) de rol van de spiegels M_1 en M_2 . **(10)**
- e) De laser heeft een vermogen van 10 mW. Hoeveel fotonen van 1065 nm zendt de laser per seconde uit? **(5)**

Aanwijzing: $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$