

Tentamen Spectroscopie - Antwoorden & Correctienormen

Tentamen 27 maart 2017 - Ochtendsessie

OpGAVE 1

a) $E(\text{cm}^{-1}) = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ - gegeven R_H kan uit verschillende lijnen bepaald worden, bijv.

$$1 \rightarrow 2 \quad 122 \text{ nm} \quad \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) R_H = \frac{1}{122 \times 10^{-7} \text{ m}} \Rightarrow 0.75 R_H = 81967 \text{ cm}^{-1} \\ \Rightarrow R_H = 109290 \text{ cm}^{-1}$$

$$2 \rightarrow 3 \quad 656 \text{ nm} \quad \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) R_H = 15244 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow R_H = 109757 \text{ cm}^{-1}$$

→ methode goed ③ → R_H correct (109000 - 110000) cm^{-1}
→ eenheid venteren ①

b) $n=4 \rightarrow n=5 \quad E(\text{cm}^{-1}) = 109737 \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{25} \right) = 2469 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \underline{4050 \text{ nm}}$
 $n=4 \rightarrow n=6 \quad E(\text{cm}^{-1}) = 109737 \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{36} \right) = 3810 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \underline{2624 \text{ nm}}$
of eigen R_H uit a)

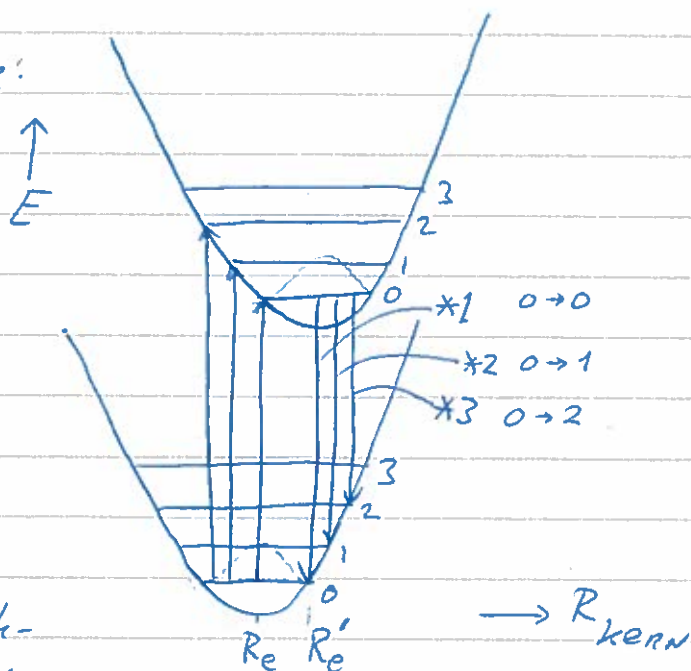
→ formule goed ② → eenheid goed ① per goede
→ golflengte goed ① per goede MAX ⑤

c) De Rydberg constante voor He^+ is groter. Door de hogere kernlading is de potentiaal waarin de elektronen zich bevinden hoger $\Rightarrow$ grotere energieniveaus. $R_H \propto Z^2 \Rightarrow R_H \approx 440000 \text{ cm}^{-1}$

→ Rydberg constante groter door hogere kernlading ③
→ R_H schatting ^{gemotiveerd} tussen 200000 cm^{-1} en 500000 cm^{-1} ②
→ Rydberg constante anders door hogere kernlading ③ of ①

OpGAVE 2

a) Parabolen plaatje:
(Configuratie-
Coördinaat Diagram)



De structuur is
het gevolg van
vibronische over-
gangen. Door een
verandering in bin-
dings sterkte als
gevolg van de elek-
tronische overgang

is $R_e' > R_e$. In absorptie vinden en hier door over-
gangen plaats vanuit het vibratie-nulniveau van de
Grondtoestand (GT) naar verschillende vibratie-
niveaus in de AT. Omgekeerd vinden en in emissie
overgangen plaats vanuit het vibratie-nulniveau naar
verschillende vibratieniveaus in de GT. De gelabelde
emissie lijnen zijn *1 $0 \rightarrow 0$, *2 $0 \rightarrow 1$, *3 $0 \rightarrow 2$.
De verandering $R_e - R_e'$ is klein, waardoor de $0 \rightarrow 0$
overgangen de meest intense lijnen zijn

- parabolen plaatje goed (2) off set niet goed (1)
- Lijnen *1, *2, *3 correct (2)
- vibronische lijnen / vibratie structuur (2) max (5)

b) i) E_{vib} in GT uit emissiespectrum - opmeten $\Rightarrow$

$$\begin{array}{lcl}
 0-0 \text{ Bij } 475 \text{ nm} &) & \Delta E = \frac{1}{475 \times 10^{-7}} - \frac{1}{516 \times 10^{-7}} = 14406 \text{ cm}^{-1} \\
 0-1 \text{ Bij } \del{475} 510 \text{ nm} &) & \Delta E = \frac{1}{510 \times 10^{-7}} - \frac{1}{548 \times 10^{-7}} = 13606 \text{ cm}^{-1} \\
 0-2 \text{ Bij } \del{475} 548 \text{ nm} &) & \\
 \end{array}$$

$\Rightarrow E_{vib}^{GT} \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$

vervolg opgave 2b)

E_{vib} in AT uit absorptiespectrum - opmeten $\Rightarrow$

$$0-0 \ 475 \text{ nm} \quad) \quad \Delta E = \frac{1}{444 \times 10^{-7}} - \frac{1}{475 \times 10^{-7}} = 1470 \text{ cm}^{-1}$$

$$0-1 \ 444 \text{ nm} \quad) \quad \Delta E = \frac{1}{417 \times 10^{-7}} - \frac{1}{444 \times 10^{-7}} = 1458 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow E_{vib}^{AT} \approx 1460 \text{ cm}^{-1}$$

- $\rightarrow E_{vib}^{AT}$ uit ABS, E_{vib}^{CT} uit emissiespectrum (2)
- $\rightarrow$ Methode $E_{vib} = \frac{1}{\lambda_{0-0}} - \frac{1}{\lambda_{0-1}}$ (2) $\rightarrow \frac{1}{\Delta \lambda}$ (1)] max (5)
- $\rightarrow$ waarde E_{vib} correct (1200-1800 cm^{-1}) (1)
- $\rightarrow$ Delen door aantal piken i.p.v. intervallen (1)

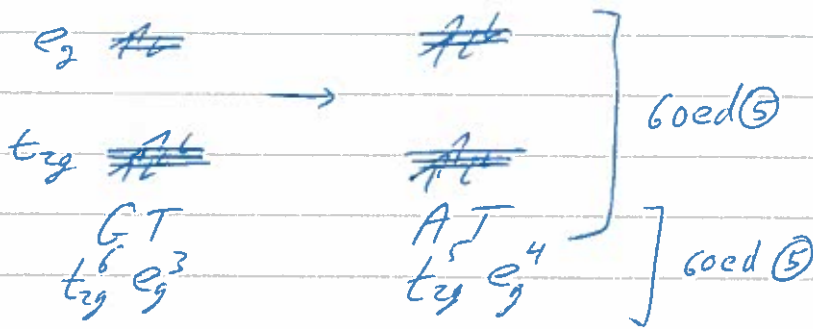
c) Het emissiespectrum is fluorescentie. De emissie is 'gespiegeld' t.o.v. absorptie wat geeft dat de emissie afkomstig is uit de elektronische toestand die bereikt wordt na absorptie $\rightarrow$ dit is de singlet aangeslagen toestand. Emissie uit de singlet aangeslagen toestand terug naar de singlet GT is fluorescentie - spintoegepaste emissie, $\tau \approx \text{ns}$ (10^{-9} s).

Phosphorescentie verwacht je waar te nemen bij een langere golflengte, verschoven t.o.v. het absorptiespectrum. De zero-fonon lijnen vallen niet samen.

- $\rightarrow$ (met motivatie) fluorescentie (2) $\rightarrow$ of zero-fonon lijnen overlappen (2)
- $\rightarrow$ spiegelimg ABS (2)
- $\rightarrow$ levensduur ns (1) $\rightarrow$ spintoegepaste (1) MAX (5)

OpGAVE 3

a) De overgang is een d-d overgang in de $3d^9$ configuratie van Cu^{2+} :



→ d-d overgang ②

→ overgang GT → AT correct ③/⑤ → 1 electronplacatie ②

$$b) \Delta_0 = \frac{1}{810 \times 10^{-7} \text{ m}} = 12346 \text{ cm}^{-1} \quad (12.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1})$$

c) NH_3 is een ligande met een hogere formele lading van het coördinerende ligand dan H_2O (N^{3-} vs. O^{2-})

→ Δ_0 neemt toe → absorptieband verschuift naar hogere energie, kortere golflengte.

→ Δ_0 neemt toe ③ vanwege hogere lading ③

→ rechts in spectrochemische reeks → $\Delta_0 \uparrow$ ③

→ $\Delta_0 \uparrow$ → absorptie naar hogere E ①

→ hogere E → kortere golflengte ①

d) De overgang is pariteits verboden (d-d overgang, geen verandering dipoolmoment) → E moet klein zijn: $30 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (collega-student) is correct

→ pariteits verboden ② → $E = 30 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ①

→ geen verandering dipoolmoment ②

→ verboden overgang ①

→ spin verboden ②

Op GAVE 4

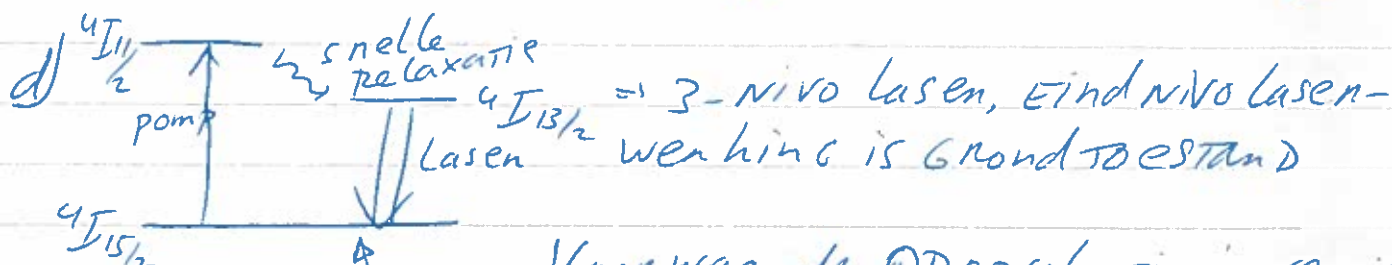
a) $1000 \text{ nm} \rightarrow E = \frac{1}{1000 \times 10^{-9} \text{ m}} = 10000 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2} \text{ (ABS)}$
 $1550 \text{ nm} \rightarrow E = \frac{1}{1550 \times 10^{-9} \text{ m}} = 6450 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} \text{ (em)}$

$\rightarrow \lambda \rightarrow$ energie goed ① $\rightarrow$ overgangen ① voor juiste toestanden, ① voor juiste richting ABS, em.

- b) - één richting (kleine divergentie) ②
 - één golflengte (monochromatisch) ②
 - één fase (coherent) ①

c) De overgangen vinden plaats binnen de $4f''$ configuratie van Er^{3+} ($4f'' \text{ GT} \rightarrow 4f'' \text{ AT}$). De $4f$ -schil wordt afgeschermd door de $5s^2$ en $5p^6$ schil $\rightarrow$ overgang $4f'' \rightarrow 4f''$ heeft geen invloed op de bindingssterkte $\Rightarrow R_e = R_e'$ in het configuratie coördinaat diagram $\rightarrow$ alleen 0-0 overgangen - scherpe lijnen

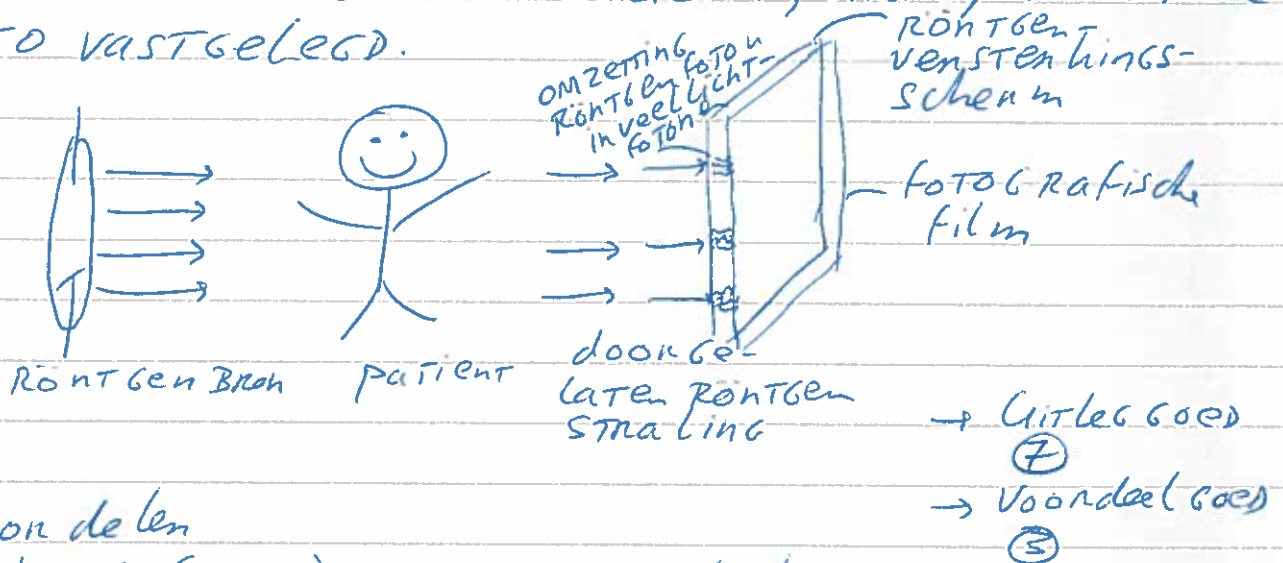
- $\rightarrow 4f-4f$ overgang ① $\rightarrow$ afscherming $5s^2, 5p^6$ ②
 $\rightarrow$ geen invloed/verandering bindingssterkte of $R_e - R_e'$ ②
 $\rightarrow$ Alleen 0-0 overgangen ① max ⑤



- $\rightarrow$ 3-nivo + schema ④ Voorwaarden ① Populatie inversie ($N_2 > N_1$), anders is ABS. Stellen
 $\rightarrow$ eindnivo is GT ② DAN gestimuleerde emissie
 $\rightarrow$ populatie inversie ④ ② ② GAIN/verstening /
 $\rightarrow$ GAIN/lawine ② lawine effect
max ⑩

OpGAVE 5

g) Röntgen stralen die door de patiënt worden doorge-
laten vallen niet direct op fotografische film, maar
op een scherm met een röntgen fofor. Voor elk
röntgen foton worden veel (Bijv. 1000) fotonen
zichtbaar licht gecreëerd die fotografische film
direct het scherm belicht, hierop wordt de
foto vastgelegd.



Voor delen

- Veel (1000x) grotere gevoeligheid doordat 1 rönt-
gen foton veel licht (fotonen) geeft waarvoor de
fotografische film veel gevoeliger is
- Lagere röntgen dosis nodig (röntgen is schadelijk)
- kortere belichtingstijd (geen last van beweging)

- ⑥) - Lange levensduur - nadelig - ^{①/②} Ghost images ①
- hoge efficiëntie - voordelig - Lage dosis ①
- hoge dichtheid materiaal - voordelig - maar absorptie ①
- Scherpe lijn emissie - neutraal - gevoeligheid film ①
- Onafhankelijk van omgeving - neutraal - ^{Shift Breed} Geen invloed op ^{film gevoeligheid} ①
- (evt. voordeel → eenvoudig emissie te voorspellen bij onwiskelinge fofor)

Bonus: $\text{YTaO}_4:\text{Th}^{3+}$ $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$ ^{MAX} ⑤

② voor één goed

CaWO_4 (oude fofor)

⑤ voor twee goed