

**Opgaven Laser-deel Spectroscopie Tentamen 27 Oktober 2006**

Constantes:

$h = 6.6262 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

$c = 2.9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

$E = \frac{hc}{\lambda}$   
 $E = h\nu$   
 $\frac{c}{\lambda} = \nu$   
 $\frac{c}{\lambda} = \nu$

**Opgave 1**

(a) Het zichtbare deel van het elektromagnetisch spectrum omvat het golflengtegebied tussen 400 en 700 nm. Stel dat we een molecuul willen ioniseren in een massadetector met een laser die afgestemd staat op een golflengte van  $\lambda = 532.5 \text{ nm}$ . De ionisatieenergie van het molecuul is  $99205.7 \text{ cm}^{-1}$ . Hoeveel fotonen moet het molecuul tegelijk absorberen om geïoniseerd te worden? Met wat voor type laser, gepulst of continu, zal dit waarschijnlijk het makkelijkste gaan en waarom?

(b) De levensduur van een elektronisch aangeslagen toestand van het benzeen molecuul is 350 ns. De breedte van de absorptielijnen in het excitatie spectrum van benzeen wordt alleen bepaald door deze levensduur. Met een verstembare laser willen we het excitatiespectrum meten. Wat mag de lijnbreedte van de laser maximaal zijn zodat we de lijnen goed kunnen oplossen? Leg uit waarom.

(c) Een laser met een lineaire cavity met twee spiegels op een afstand van 75 cm heeft een laser medium gainbreedte van 1500 MHz. Wat betekent dat? Hoe groot is de longitudinale mode spacing (free-spectral-range) van de laser? Geef in een grafiek aan hoe de intensiteit van de output van de laser varieert als functie van de frequentie als de laser multi-mode lasert.

(d) Welke processen onder invloed van electro-magnetische straling kunnen plaatsvinden in een geïsoleerd twee-niveau schema die de populatie tussen de twee niveaus verandert? Geef een tekening en een duidelijke toelichting.

(e) Wat is de polarisatie van electro-magnetische straling? Geef een specifieke toepassing in de chemie waar de polarisatie van licht gebruikt wordt om een experimentele vraagstelling te beantwoorden.

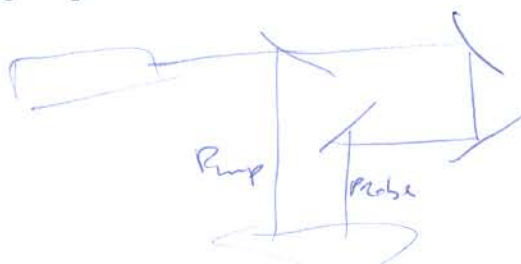
(f) Geef een omschrijving van het begrip coherentielengte, waar heeft het mee te maken? Laser 1 heeft een output spectrum met een centrale golflengte van 405.0 nm en een spectrale breedte van  $\Delta\lambda_1 = 0.01 \text{ nm}$ ; laser 2 heeft een output spectrum bij een centrale golflengte van 810 nm en een breedte van  $\Delta\lambda_2 = 0.02 \text{ nm}$ . Welke laser heeft de grootste coherentielengte en leg duidelijk uit waarom?

**Opgave 2**

Een chemische reactie, waarbij een covalente binding wordt verbroken, gaat vaak zeer snel. In het volgende experiment wordt geprobeerd dit met lasers in 'real time' te bestuderen.

(a) Het molecuul  $\text{CD}_3\text{Cl}$  wordt met een laser aangeslagen naar een elektronische toestand van waaruit het direct uit elkaar valt in twee fragmenten:  $\text{Cl} + \text{CD}_3$ . Neem aan dat de twee fragmenten zich met 650 m/s van elkaar verwijderen en als ze 10 Å verwijderd zijn van elkaar is de reactie 'over'. Hoe lang duurt de reactie?

(b) We onderzoeken deze fotochemische reactie in  $\text{CD}_3\text{Cl}$  in real-time in een zogeheten pomp probe opstelling met behulp van ionisatie detectie van het molecuul of één van de fragmenten. Geef in een schematische schets aan hoe dit precies werkt en leg duidelijk uit wat er gebeurt. Hoe moet je de golflengte van de probelaser kiezen om deze reactietijd te meten en schets hoe je uit het gemeten signaal de reactietijd bepaalt.



$x = vt$   
 $t = \frac{x}{v} = \frac{6.10 \cdot 10^{-10}}{650 \cdot 10^3 \text{ m/s}}$   
 1,5 ps

## Tentamen Spectroscopie 27 oktober 2006

### Onderdeel optische spectroscopie

Eventueel benodigde constanten:

lichtsnelheid $c$	$3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
constante van Planck $h$	$6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$
getal van Avogadro $N$	$6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann constante $k$	$1.4 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

1 Voor het veilig bekijken van een zonsverduistering wordt aangeraden om speciale brilletjes of filters te gebruiken, die het zonlicht met een factor 100 000 verzwakken.

1a) Geef voor een dergelijk filter de absorptie (extinctie) en de transmissie.

1b) Stel dat een normale zonnebril het licht met een factor 5 verzwakt. Wat is van deze bril de absorptie en de transmissie? Hoeveel van deze brillen zou je in principe over elkaar moeten dragen om bovenstaande verzwakkingsfactor te verkrijgen?

2a) Geef in een formule weer hoe de frekwentie van de harmonische strektrilling van een twee-atomig molecuul afhangt van de krachtskonstante van de binding en de betrokken massa's.

2b) Bereken de frekwentie (golftal) van de strektrilling van stikstof ( $\text{N}_2$ ). Als vuistregel mag voor de krachtskonstante van een enkele binding 500 N/m worden genomen. De atoommassa van stikstof bedraagt 14 u.

2c) Wat verwacht je voor de intensiteit van deze trilling in het infrarood absorptie spectrum? en in het Stokes en in het anti-Stokes Raman spectrum? Beredeneer je antwoord.

3 Een oplossing wordt in een spectrofluorimeter bestraald met licht van 400 nm. Er wordt een emissieband waargenomen bij 465 nm, welke wordt toegeschreven aan een Raman-sigitaal

3a) Welk type Raman-effect zou een dergelijke emissie kunnen veroorzaken? Teken de bijbehorende energieovergangen in een Jablonski diagram en beschrijf het proces.

3b) Bereken het golftal van de bijbehorende vibratie. Van wat voor type verbinding zou het signaal afkomstig kunnen zijn? Gebruik evt de tabel met vibratiefrekquenties.

3c) Op welke manieren zou men kunnen onderzoeken of het hier werkelijk een Raman-sigitaal betreft en niet bijvoorbeeld fluorescentie? Noem er minstens twee.

4 Een organische verbinding (in oplossing) in een elektronisch aangeslagen toestand kan terugvallen naar de grondtoestand onder uitzending van fluorescentie.

4a) Beschrijf welke processen met de fluorescentie kunnen concurreren en geef een formule voor de fluorescentie quantumopbrengst.

4b) Met behulp van een spectrofotometer en een spectrofluorometer worden absorptie en fluorescentiespectra opgenomen van dezelfde oplossing. Geef aan of er verschillen te verwachten zijn tussen het absorptiespectrum en het fluorescentie excitatie-spectrum van deze stof. Licht toe.

5 Water lijkt een kleurloze vloeistof, maar duikers weten dat rood licht selectief geabsorbeerd wordt door water (waardoor op grotere diepten alles blauw lijkt).

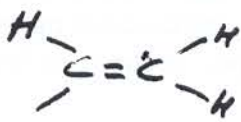
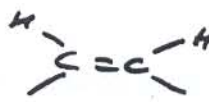
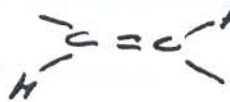
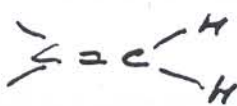
5a) Bereken aan de hand van de wet van Lambert-Beer de molaire extinctiecoëfficiënt  $\epsilon_{650}$  van deze absorptieband van water als gegeven is dat 1 % van het rode licht doordringt tot 20 meter diep.

5b) Laat zien dat deze zwakke absorptie van rood licht zou kunnen worden toegeschreven aan de  $\nu^{\circ}$  boventoon van de O-H strekvibratie van water. Bereken  $n$ .

5c) Zou je dezelfde roodabsorptie en blauwige kleuren waarnemen op 20 m diep in een zee met gedeutereerd water ( $D_2O$ )? beredeneer je antwoord.

GOLFGETALLEN INFRAROOD ABSORPTIES (cm<sup>-1</sup>)

-CH <sub>3</sub>	3000 - 2800	1500 - 1400	1350 - 1400	$\left\{ \begin{array}{l} 850 \\ 720 \end{array} \right.$
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	3000 - 2800	1500 - 1400		
-C=O		1700		
-C≡N		2250		

C=C	3100		1640	990 910
	3100		1660(w)	~700
	3100		1670(w)	965
	3100		1650	860

-C≡C-H 3300 2100 625

-C≡C- nietr

-C=C-C=C-H 1650 1600 (conj) 1000 900



3100 - 3000

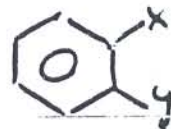
1600 1500 1450



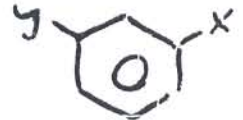
770 - 730  
710 - 690



860 - 790



775 - 735



900 - 770  
710 - 680

bouwen tonen

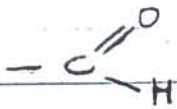
-OH 3600 - 3200 sterk/breed



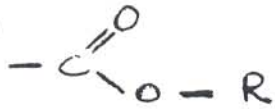
1150 - 1060



1275 - 1200

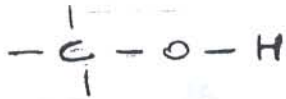


2700 + C=O rek



1750 - 1730

1330 - 1080



prim.  
1075 - 1000

sec.  
1140 - 1080

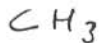
tert.  
1200 - 1120

phenolisch : 1250 - 1175



1710

→ 1685 - 1675  
conjugatie



bending 1350 - 1400

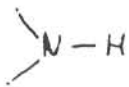
isopropyle : 2 banden ~ gelyk

t-butyle : 2 banden verschillend



2 banden in 3500 - 3200

1 band 1650 - 1550



1 band in 3500 - 3200

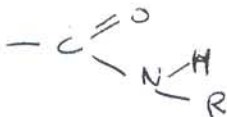


niets



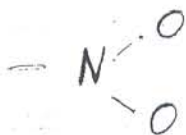
3400 + 3150

1660 + 1620  
(I) (II)



3300

1650 + 1560  
(I) (II)  
niet altijd.



1500 - 1570

1310 - 1350