

- Studiul spectrului de absorbtie al vaporilor de iod (I_2) -

Moleculele biatomice au un singur mod de vibratie (intinderea, respectiv comprimarea legaturii dintre cei doi atomi).

Cel mai simplu model pentru studiul acestei miscari de vibratie este *oscilatorul armonic* descris prin energia potentiala:

$$V(x) = \frac{kx^2}{2}$$

unde $x = r - r_e$ (r_e = distanta de echilibru dintre nuclee).

Energia asociata miscarii de vibratie este cuantificata. Valorile discrete ale energiei se obtin prin rezolvarea ecuatiei lui Schrodinger si sunt date de relatia:

$$E_v = h \cdot \nu_v \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

unde v reprezinta numarul cuantic de vibratie si poate lua valorile 0, 1, 2, ...

Prin ν_v am notat frecventa miscarii de vibratie. Ea este data de:

$$\nu_v = \frac{\omega_v}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (0)$$

unde μ este masa redusa, data de relatia: $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, m_1 si m_2 fiind masele celor doua nuclee.

Daca molecula biatomica este asemanata cu un oscilator armonic (nivelele de energie sunt echidistante), spectrul său de absorbtie ar trebui sa consta dintr-o singura linie spectrala.

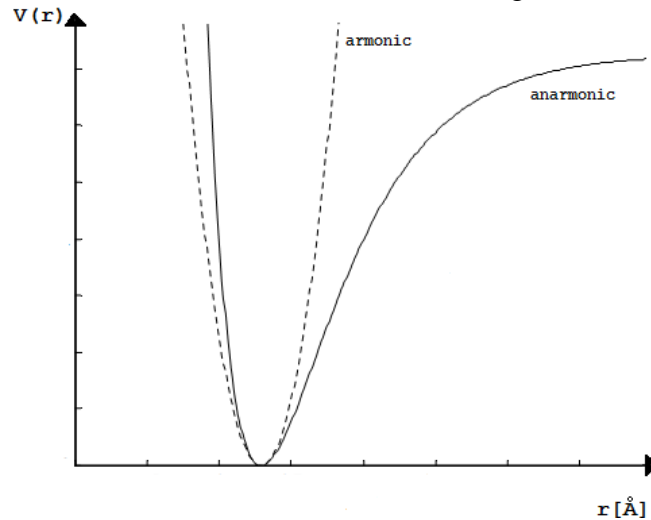


Figura 1. Dependenta energiei potentiale de distanta interatomica.

Datele experimentale arata însă ca acesta consta din mai multe linii spectrale, caz descris mult mai bine de modelul *oscilatorului anarmonic*. Diferenta dintre cele doua modele este ilustrata in figura 1.

In cadrul acestui model avem un potential de tip Morse:

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 - gx^3 + ex^4$$

unde gx^3 si ex^4 sunt *termeni de anarmonicitate*.

Prin rezolvarea ecuatiei lui Schrodinger obtinem o solutie de forma:

$$(1) \quad E_v = h \cdot \nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - h \cdot \nu_0 \cdot x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

unde x este constanta de anarmonicitate.

Se stie ca energia totală E a unei molecule biatomice, intr-o stare oarecare, este, cu o foarte buna aproximatie, data de suma a trei componente:

$$(2) \quad E = E_e + E_v + E_r$$

unde E_e este energia starii electronice, E_v energia starii de vibratie, iar E_r reprezinta energia starii de rotatie a moleculei.

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \bar{\nu} = \frac{E}{hc}, \quad \bar{\nu} - \text{numar de unda}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Daca scriem ecuatia (2) in termeni spectrali avem:

$$(3) \quad T = T_e + G_v + F_r$$

unde T este termenul spectral general, T_e termenul electronic, G_v termenul de vibratie si F_r cel de rotatie, termenul spectral fiind definit ca: $T = \frac{E}{hc}$.

In acest caz, o linie spectrala oarecare dintr-o banda va fi caracterizata de un numar de unda dat de expresia:

$$(4) \quad \bar{\nu} = T' - T'' = (T'_e - T''_e) + (G'_v - G''_v) + (F'_r - F''_r)$$

Prin urmare, numarul de unda, $\bar{\nu}$ al radiatiei emise sau absorbite, reprezinta suma a trei componente:

$$(5) \quad \bar{\nu} = \bar{\nu}_e + \bar{\nu}_v + \bar{\nu}_r$$

In urma **absorbției radiatei** din domeniul UV-Vis, pot sa apara tranzitii de pe un nivel vibrational al starii fundamentale (v'') pe un nivel vibrational al starii electronice excitate (v'), numite tranzitii electronice.

Pentru o tranzitie electronica data, termenul $\bar{\nu}_e = T'_e - T''_e$ din (5) este o constanta. Pe de alta parte, deoarece termenul de rotatie este mult mai mic decat termenul de vibratie, intr-o prima aproximatie rotatia se poate neglija. Structura spectrului obtinut, in cazul absorbției radiatei din domeniul UV-Vis, poarta numele de **structura de vibratie**, deoarece in relatia (5) numai $\bar{\nu}_v$ variaza.

Explicitand termenii de vibratie putem scrie:

$$(6) \quad G''(v'') = \frac{E_{v''}}{hc} = \bar{\nu}_0 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \bar{\nu}_0 \cdot x_0 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$G'(v') = \frac{E_{v'}}{hc} = \bar{\nu}_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \bar{\nu}_e \cdot x_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2$$

unde indicele $\bar{\nu}_0$ reprezinta numărul de undă vibrațional la echilibru corespunzator starii electronice fundamentale (corespunzător frecvenței ipotetice a oscilațiilor inițiale mici în jurul poziției de echilibru, la fundul gropii de potențial), $\bar{\nu}_e$ reprezinta numărul de undă vibrațional la echilibru corespunzator starii electronice excitate, iar x_0 si x_e reprezinta constantele de anarmonicitate corespunzatoare starii electronice fundamentale, respectiv starii electronice excitate.

Totalitatea tranzitiilor posibile intre diferite nivele de vibratie corespunzatoare a doua nivele electronice diferite, apar in spectru sub forma unor capete de banda ce se grupeaza in progresii si secvente.

v' si v'' sunt numere cuantice de vibratie a starii superioare de vibratie, respectiv a starii inferioare, intre ele existand relatia:

$$v' = v'' \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

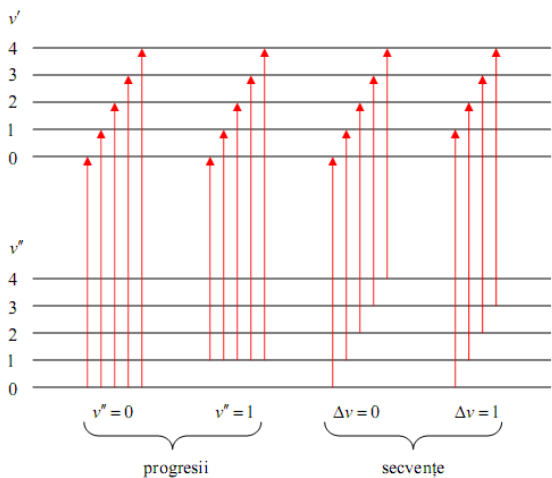


figura 2

Vom numi *progresie* totalitatea tranzitiilor intre nivelele de vibratie a doua stari electronice distincte pentru care unul din numerele cuantice de vibratie, al starii inferioare sau superioare, este constant, iar celalalt este variabil, numele seriei va fi data de numarul cuantic de vibratie variabil.

Vom numi *secventa* totalitatea tranzitiilor pentru care Δv e constant.

In figura 2 sunt date exemple de progresii pentru $v'' = 0, 1$ si secvente pentru care $\Delta v = 0, 1$.

Deci, termenul spectral (numarul de unda) ce caracterizeaza o tranzitie electronica oarecare dintr-o banda $G(v', v'')$ este:

$$(7) \quad \bar{\nu} = (G'_v - G''_v) = (v' + \frac{1}{2})\bar{\nu}_e - x_e(v' + \frac{1}{2})^2\bar{\nu}_e - (v'' + \frac{1}{2})\bar{\nu}_0 - x_0(v'' + \frac{1}{2})^2\bar{\nu}_0 = G(v', v'')$$

Considerand numai termenii spectrali ce apartin unei progresii (ex. $v'' = 0$) obtinem:

$$(8) \quad G(v') = (v' + \frac{1}{2})\bar{\nu}_e - x_e(v' + \frac{1}{2})^2\bar{\nu}_e - \frac{1}{2}\bar{\nu}_0 - \frac{1}{4}x_0\bar{\nu}_0$$

Diferenta a doi termeni consecutivi este o ecuatie de gradul I in $(v'+1/2)$:

$$(9) \quad G(v'+1) - G(v') = \tilde{\nu}_e - 2 \cdot \tilde{\nu}_e \cdot x_e(1 - \frac{1}{2}v') = f(v' + \frac{1}{2})$$

diferenta ce scade liniar cu v' .

Reprezentand diferenta dintre 2 termeni consecutivi in functie de $(v'+1/2)$ se obtine o dreapta (Birge-Sponer) a carei panta este egala cu $-2x_e\bar{\nu}_e$, iar intersectia cu axa y ne da valoarea $\bar{\nu}_e$.

Intersectia cu axa x ne da numarul maxim de nivele vibrationale ale starii excitate: v'_{max}

Procedand la fel pentru tranzitiile care pornesc de nivele vibrationale diferite ale starii electronice fundamentale, si ajung pe acelasi nivel vibrational al starii excitate (ex. $v' = 0$) se obtin valorile corespunzatoare pentru starea ($''$).

Constanta de forta (f) se calculeaza cu relatia:

$$(10) \quad f = 4\pi^2 mc^2 \bar{\nu}^2$$

unde c = viteza luminii in vid, m = masa redusa a moleculei de I_2 ($M_{iod} = 126,9 \cdot u$, $u = 1,66 \cdot 10^{-24}$ g)

Calcul energiei de disociere

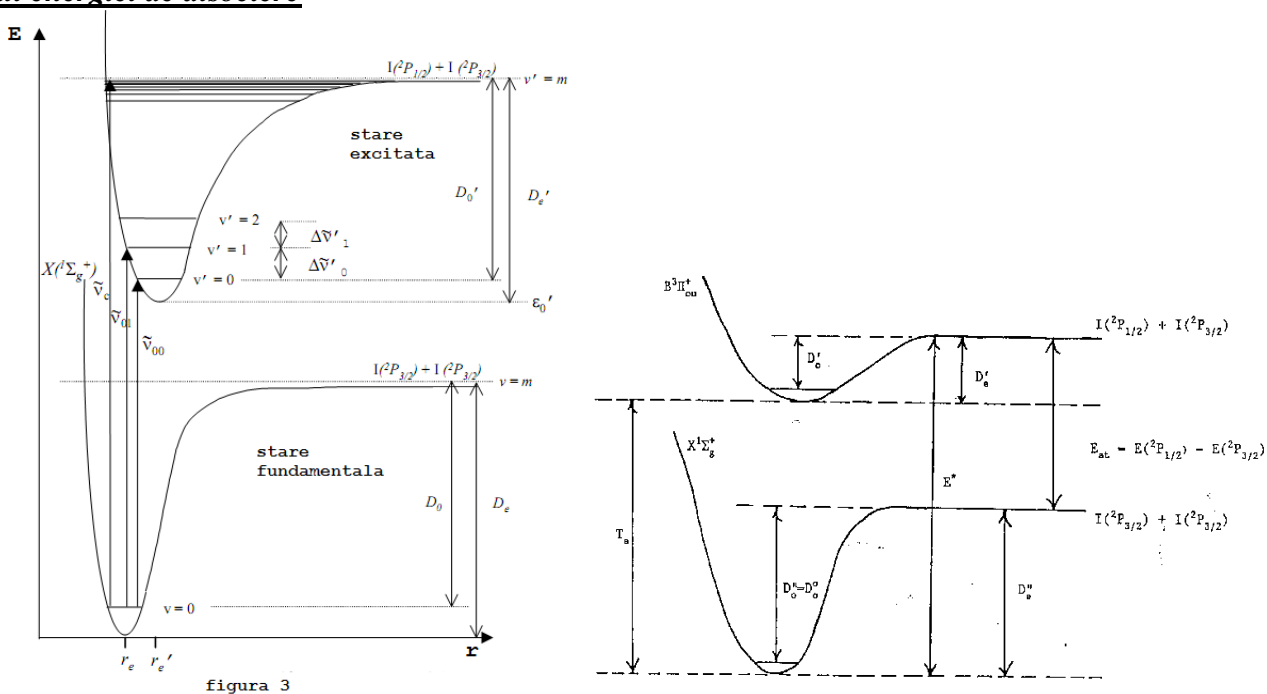


figura 3

In figura 3 sunt prezentate curbele de potential pentru molecula de I_2 in starea electronica fundamentala si excitata. Pe masura ce numarul cuantic v creste, nivelele de vibratie se indesesc ajungand la o valoare peste care avem un continuu energetic. Aceasta ar corespunde situatiei cand cei doi atomi au fost separati unul de altul. Energia corespunzatoare separarii este energia de disociere.

Astfel se gasesc expresiile energiilor de disociere corespunzatoare starii electronice excitate D'_0 si a starii electronice fundamentale D''_0 :

$$(11) \quad D'_0 = \tilde{\nu}_{lim} - \tilde{\nu}_{00}$$

$$(12) \quad D''_0 = \tilde{\nu}_{lim} - E_{at}$$

unde ν_{lim} este valoarea de la care spectrul de absorbtie devine continuu ($\bar{\nu}_{lim} = 20014,5 \text{ cm}^{-1}$), ν_{00} este numarul de unda ce caracterizeaza tranzitia dintre cele doua stari electronice pure ($v' = 0, v'' = 0$), iar $E_{at} = 7603 \text{ cm}^{-1}$ reprezinta energia de excitare a atomului de iod.

Cand molecula disociaza in stare electronica fundamentala, se obtin doi atomi de iod in stare $2P_{3/2}$; cand molecula disociaza in stare electronica excitata se obtine un atom in stare $2P_{3/2}$ si un atom in stare $2P_{1/2}$. Diferenta de energie dintre aceste doua stari atomice ne da energia de excitare a atomului de iod.

Energia de disociere D_0 masurata fata de nivelul de zero, este data de relatia:

$$D_0 = \sum_{v=0}^{v=v_{max}} \Delta G(v+1/2)$$

Energia de disociere mai poate fi scrisa ca valoarea maxima a lui $G(v)$:

$$D_e = G_{max}(v) = \frac{\tilde{\nu}_e^2}{4 \cdot \tilde{\nu}_e \cdot x_e}$$

Mersul lucrării

Dupa ce a fost sublimat iodul din cuva, cu spectrograful se obtine spectrul vaporilor de iod. Dupa dezvoltarea placii fotografice obtinute cu ajutorul spectrografului, se usuca materialul fotosensibil si se trece la citirea spectrului cu comparatorul Abbe.

Determinarea lungimii de unda a iodului de pe spectrograma:

- consideram λ a fi lungimea de unda a liniei spectrale, iar δ pozitia ei pe placa
- pentru a afla lungimea de unda a iodului λ_x se foloseste ca spectru de referinta, spectrul fierului (fiindca acopera un domeniu spectral larg si are foarte multe linii ale caror lungimi de unda sunt precis determinate)
- cele doua spectrograme (a iodului si a fierului) se obtin la aceeasi pozitie a casetei spectrografului, astfel incat liniile de aceeasi lungime de unda sunt asezate in prelungirea unei alteia
- se masoara pozitia a doua linii din spectrul fierului care incadreaza linia spectrala (capatul de banda) al iodului si sunt situate cat mai aproape de ea
- consideram pozitia acestor linii, δ_1 , respectiv δ_2 , iar lungimile de unda corespunzatoare, λ_1 si λ_2
- se masoara pozitia δ_x a liniei spectrale a iodului, urmand ca lungimea de unda corespunzatoare sa se calculeze cu urmatoarea formula:

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot \frac{\delta_x - \delta_1}{\delta_2 - \delta_1}$$

Trecerea de la lungimi de unda la numere de unda se face folosind tabelele Kayser de transformare. Cu numerele de unda astfel obtinute se intocmeste tabelul Deslanders.

Se cere sa se:

1. calculeze diferentele de ordin intai $\Delta G'_{v+1/2}$ si sa se treaca in tabelul Deslanders
2. reprezinte grafic $\Delta G' = f(v + 1/2)$;
3. calculeze numerele de unda necunoscute si sa se completeze tabelul pana la aflarea lui $\tilde{\nu}_{00}$.
4. calculeze energiile de disociere folosind relatiile (11) si (12);
5. determine constantele de forta caracteristice nivelelor electronice fundamentale si excitate folosind relatia (10).

Indicatii si indrumari :

Numerele de unda ale benzilor care pot fi masurate experimental (cele ale capetelor de banda) se obisnuiesc sa fie trecute intr-un tabel Deslanders care odata intocmit, usureaza foarte mult analiza spectrului. Se observa ca benzile de pe liniile orizontale (din dreptul valorilor v') alcatuiesc o progresie v'' , iar cele de pe liniile verticale (din dreptul valorilor v'') progresiv v' .

Intre doua randuri si doua coloane este un spatiu in care este cuprinsa diferenta numerelor de unda a doua benzi vecine din progresiile v' si, respectiv, v'' .

Diferenta din linia a doua a tabelului Deslanders (corespunzatoare separarii progresiilor v'' cu $v' = 0$ si $v' = 1$) ne da prima cuanta de vibratie $\Delta G'_{1/2}$ a starii electronice excitate (valorile sunt aproximativ constante).

In mod asemanator obtinem a doua cuanta de vibratie $\Delta G'_{1+1/2}$ a starii electronice excitate din diferentele cuprinse in linia a patra (dintre progresiile v'' cu $v' = 1$ si $v'' = 2$). Procedand in mod asemanator putem obtine si celelalte cuante de vibratie ale starii excitate.

Diferenta din coloana a doua a tabelului Deslanders (dintre progresiile v' cu $v'' = 0$ si $v'' = 1$) ne da prima cuanta de vibratie $\Delta G''_{1/2}$ din starea electronica fundamentala. In acest fel, mentinere constanta a valorilor mai sus indicate din tabelul Deslanders este un criteriu ca bandele au fost corect aranjate in acest tabel.

Pe baza celor enuntate mai sus se va completa tabelului Deslanders pana la numarul de unda $\tilde{\nu}_{06}$ corespunzator starii $v' = 6$ si $v'' = 0$ deoarece suntem limitati de numarul tranzitiilor care apar in spectrul obtinut.

Pentru aflarea diferentelor de ordinul intai $\Delta G'_{v+1/2}$ pentru numere v' mai mici decat 6 se poate proceda in doua moduri: fie ne folosim de diferenta de ordinul 2 (metoda explicata mai jos) fie reprezentarea grafica a dependentei $\Delta G' = f(v + 1/2)$ a valorilor cunoscute $\Delta G'_{v+1/2}$ (v cuprins intre 6 si 35) si prin extrapolare aflam valorile $\Delta G'_{v+1/2}$ necunoscute si folosind relatia (11) putem afla $\tilde{\nu}_{00}$.

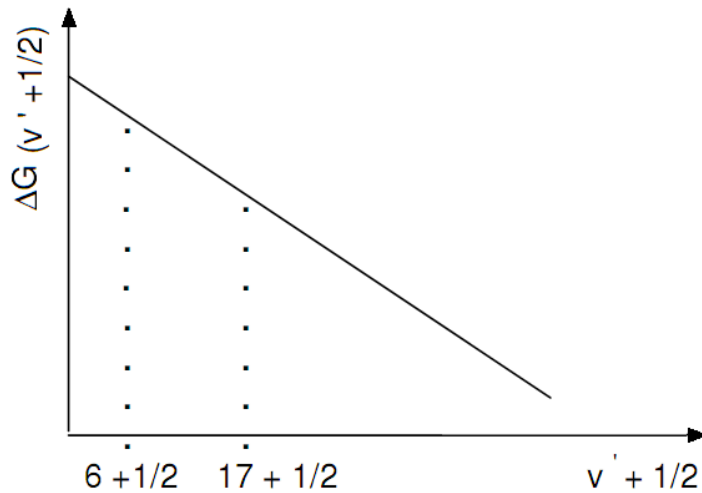


figura 4

Conform relatiei (9) folosind graficul trasat putem determina valorile $x_e \cdot \bar{\nu}_e$ si $\bar{\nu}_e$ respectiv $x_0 \cdot \bar{\nu}_0$ si $\bar{\nu}_0$, deci in final coeficientii de anarmonicitate si numerele de unda pentru cele doua stari electronice.

In continuare se determina constantele de forta f' si f'' corespunzatoare celor doua nivele electronice (relatia 10).

O alta metoda de determinare a constantei de forta :

- din reprezentarea grafica (figura 4), din panta dreptei si ordonata la origine se pot afla valorile $\tilde{\nu}'_e \cdot x'_e$, $\tilde{\nu}'_0 \cdot x'_0$ si $\tilde{\nu}'_0$, $\tilde{\nu}'_e$ si se inlocuiesc in relatia (14).

Tabelul Deslanders

v' / v''	0		1		2		3	
	$\tilde{\nu}(cm^{-1})$		$\tilde{\nu}(cm^{-1})$		$\tilde{\nu}(cm^{-1})$		$\tilde{\nu}(cm^{-1})$	
0	$\tilde{\nu}_{00}$	G"0+1/2		G"1+1/2		G"2+1/2		
								G'0+1/2
1								G'1+1/2
2								G'2+1/2
3								G'3+1/2
4								G'4+1/2
5								G'5+1/2
6							15806	G'6+1/2
7							15921	G'7+1/2
8							16033	G'8+1/2
9							16145	G'9+1/2
10					16467		16256	G'10+1/2
11			16785		16573		16362	G'11+1/2
12			16891		16680		16469	G'12+1/2
13			16995		16783		16573	G'13+1/2
14			17099		16886			G'14+1/2
15			17198		16987			G'15+1/2
16			17298		17086			G'16+1/2
17	17608		17395		17183			G'17+1/2
18	17703		17490		17275			G'18+1/2
19	17797		17584		17377			G'19+1/2
20	17888		17675					G'20+1/2

