

***ANALIZA SPECTRULUI DE ABSORBȚIE
ÎN INFRAROȘU AL VAPORILOR DE HCl***

Scopul lucrării:

- » Determinarea distanței intranucleare H-Cl prin analiza spectrului prezentat
- » Determinarea temperaturii vaporilor de HCl
- » Structura izotopică în spectrul de vibrație- rotație a unei probe de vapori de HCl

Introducere teoretică :

Aproximația Born-Oppenheimer.

Descrierea matematică riguroasă a unui sistem de particule precum o moleculă biatomică este la ora actuală practic imposibilă. De aceea, în aproximația Born-Oppenheimer s-a apelat la următoarea ipoteză simplificatoare:

Molecula este tratată ca două sisteme separate, cel al nucleelor (care se mișcă mult mai încet), și cel al electronilor.

Astfel, formal, spațiul coordonatelor inițiale se împarte într-un produs de spații descrise prin:

Coordonatele ce descriu sistemul nucleelor:

- » 3 coordonate ale centrului de masă al sistemului
- » Distanța internucleară \mathbf{R}
- » 2 coordonate unghiulare pentru descrierea orientării axei sistemului (θ, φ)

Coordonatele ce descriu sistemul electronilor:

- » $3n$ coordonate (corespunzătoare celor n electroni față de centrul de masă al nucleelor) \mathbf{r}_i ($i=1..n$)

Pentru simplificarea calculelor, această aproximație nu conține informații despre coordonatele spinilor electronici sau nucleari.

Funcția de undă a sistemului poate fi scrisă ca produs de funcții de undă parțiale:

$$\Psi = \Psi_{\text{electr}}(\mathbf{r}_i) \Psi_{\text{vib}}(\mathbf{R}) \Psi_{\text{rot}}(\theta, \varphi)$$

$$E = E_{\text{electr}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

Lipsește atât din funcția de undă cât și din componenta energiei, partea trivială datorată mișcării centrului de masă, termen necuantificat, irelevant pentru studiul de față.

Vibrația moleculei diatomice

Pentru simplificare, vom trata molecula diatomică, un sistem de 2 corpuri ce vibrează, ca mișcarea unei particule de masă egală cu masa redusă a sistemului, într-un potențial $V(R)$. Potențialul $V(R)$, a cărui formă în general nu poate fi cunoscută a priori, este generat de repulsia electrostatică dintre nuclee și atracția electronilor din orbitalul de legătură. Potențialul $V(R)$ va avea o simetrie cilindrică, impusă de simetria sistemului, și o valoare minimă la distanța R_e (distanța interatomică de echilibru), forma sa însă diferind de la o configurație electronică la alta.

Vom da în continuare două moduri de a aproxima forma potențialului $V(R)$.

» **Aproximația armonică**

În vecinătatea minimumului, $V(R)$ capătă forma unui potențial armonic:

$$V(R) = \frac{1}{2}k(R - R_e)^2$$

Soluțiile oscilatorului cuantic armonic în acest tip de potențial sunt:

$$E_{vib} = \hbar\omega_e\left(n + \frac{1}{2}\right) \text{ sau } E_{vib} = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

Unde n reprezintă un număr întreg pozitiv, ce cuantifică energia sistemului, $\omega_e = \frac{k}{\mu}$

(k =constanta de elasticitate; μ =masa redusă a sistemului) $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$

» **Aproximația anarmonică (Modelul lui Morse)**

Potențialul $V(R)$ este însă asimetric, de aceea, vom da aici forma propusă de Morse

$$V(R) = D\{1 - \exp[-\alpha(R - R_e)]\}^2$$

Când $R \rightarrow \infty$, $V(R) \rightarrow D$, unde D =energia de disociere a moleculei (energ. necesară separării atomilor).

Rezolvând ecuația de evoluție a particulei în potențialul de tip Morse, avem valorile proprii

$$E = \hbar\omega_e\left(n + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_e\chi_e\left(n + \frac{1}{2}\right)^2$$

Unde $\omega_e = \sqrt{D\alpha^2 / \mu}$ și $\omega_e\chi_e = \frac{-\hbar\alpha^2}{4\mu}$

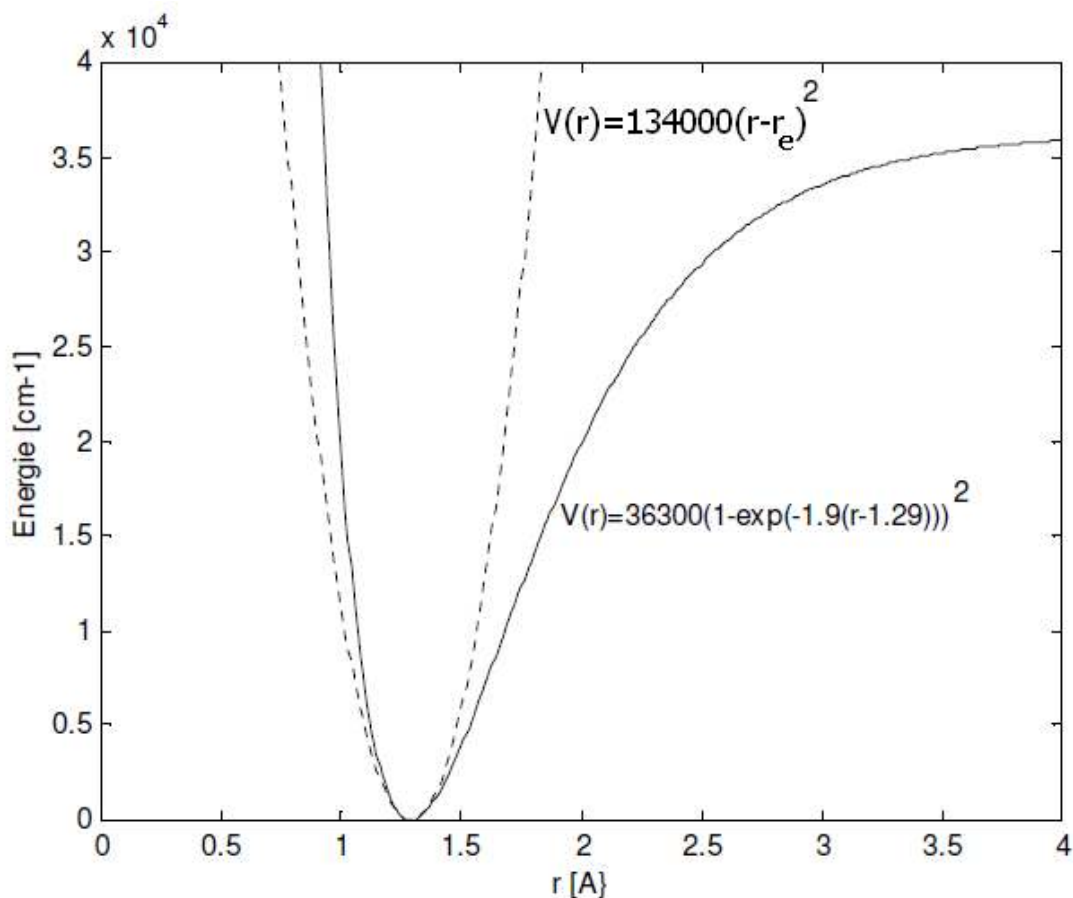


Fig1. Pentru molecula de HCl, potențialul în cele două aproximări:

rotația moleculei diatomice

O moleculă diatomică simplă se poate aproxima ca un rotator rigid ce are energia proprie $E_{rot} = B[J(J + 1)]$, unde J este un număr întreg ce cuantifică momentul cinetic al moleculei. $B = \frac{\hbar^2}{2I}$, I este momentul de inerție al moleculei, $I = \mu \langle R^2 \rangle$. Ca ordin de mărime $m=1-100$, $\langle R^2 \rangle = 1 \text{Å}^2$, $B = 10^{-3} - 10^{-5} \text{ eV}$.

Tranziții radiative și reguli de selecție

Tranziția unei molecule între diferitele sale nivele energetice se poate face fie radiativ (prin absorbție sau emisie de fotoni), fie neradiativ (de ex. prin ciocniri cu alte molecule).

Probabilitatea de tranziție radiativă între două astfel de stări este legată de valorile elementelor de matrice ale anumitor operatori (dipole electric, cuadropol electric, dipole magnetic, etc) calculate între funcțiile de undă ale stărilor implicate în tranziție.

Regulile de selecție reprezintă condițiile în care elementele de matrice ale operatorului dielectric sunt nenule în tranziția dintre Ψ' și Ψ'' . ($\langle \Psi' | d_{lab} | \Psi'' \rangle \neq 0$)

d_{lab} – operatorul moment de dipol în raport cu observatorul.

$$d_{lab} = R(\theta, \varphi) d_{mol}$$

$R(\theta, \varphi)$ - operatorul de rotație al moleculei în sistemul centrului de masă.

Cum $\langle \Psi' | d_{lab} | \Psi'' \rangle \neq 0$, implică $\langle \Psi'_{elec} | d_{lab} | \Psi''_{elec} \rangle \langle \Psi'_{vib} | d_{lab} | \Psi''_{vib} \rangle \langle \Psi'_{rot} | d_{lab} | \Psi''_{rot} \rangle \neq 0$

Regulile de selecție rezultă deci din neanularea acestui produs.

Neanularea primei integrale ar face apel la detalii din teoria grupurilor, care nu fac obiectul acestei lucrări.

A doua integrală nu impune reguli particulare, cele două funcții de undă corespunzând la două stări electronice diferite.

Pentru a fi nenulă a3-a integrală însă, apar **următoarele condiții**: $\Delta J = -1, 0, 1$

Acestea sunt tranzițiile corespunzătoare benzilor spectrale **P, Q și R**.

Tranziția între stările (E', v', J') și (E'', v'', J'') are energia $\Delta E = (E' - E'') + (E_{v'} - E_{v''}) + (E_{J'} - E_{J''})$

Unde E-energia electronică, E_v – energia vibrațională, E_J – energia rotațională.

În spectroscopia moleculară din domeniul optic avem în general 3 tipuri de tranziții:

$E' = E''$ și $E_{v'} = E_{v''}$ -Tranziții pur rotaționale -Domeniul spectral al microundelor

$E' = E''$ -Tranziții de vibrație+rotație -Domeniul spectral IR

$E' \neq E''$ -Tranziții inclusiv electronice -Domeniul de la NIR la UV

În prezenta lucrare vom studia un spectru de absorbție în domeniul IR al vaporilor de HCl ce corespunde unor tranziții de vibrație-rotație.

Aparatura experimentală :

Un spectrometru este compus din: sursă de radiație electromagnetică în domeniul IR; detector de radiație electromagnetică în domeniul IR; analizor optic spectral; dispozitive optice pentru transportul radiației; dispozitive electronice de comandă, control și interfațare; programe informatice de pilotare, achiziționare și analiză a spectrelor; calculator;

Dupa tipul analizorului spectral deosebim două tipuri de spectrometre:

- » *Spectrometre de tip dispersiv* care realizează analiza spectrală a radiației cu ajutorul unui *monocromator* cu rețea de difracție sau prismă.
- » *Spectrometre cu transformată Fourier* care realizează analiza spectrală a semnalului optic prin efectuarea unei analize de tip Fourier aplicată unei interferograme. De regulă avem nevoie în acest caz de un interferometru de tip Michelson. Acest tip de spectrometru lucrează interfațat de un calculator, iar cu ajutorul acestuia se obține un spectru IR al compusului analizat.



Fig. 2

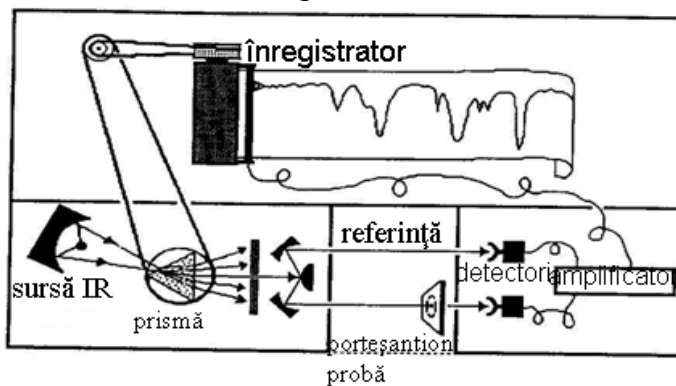


Fig. 3

Interferometrul Michelson formează inele de interferență.

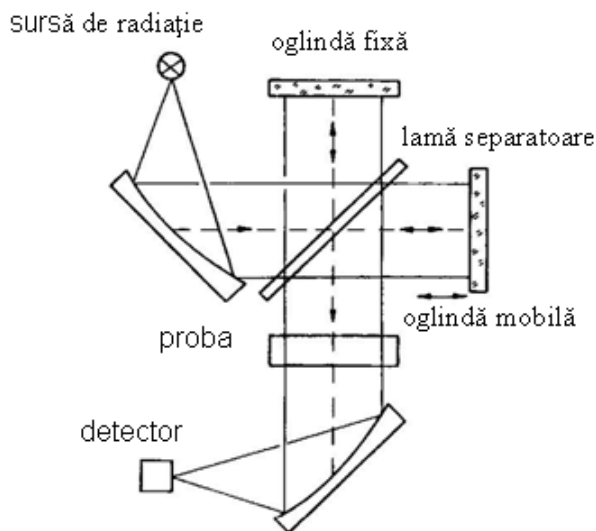


Fig. 4

Fascicolul IR emis de sursă este divizat. Fasciculele emergente cad pe lamă respectiv pe oglinzi apoi din nou pe oglinzi și pe lamă apoi pe o oglindă sferică și în final pe detector. Fasciculele se suprapun și interferă.

Prin deplasarea controlată a oglinzii mobile se modifică lungimea drumului optic prin urmare se modifică diferența de fază dintre fascicule și figura de interferență.

Se înregistrează o interferogramă de referință necesară pentru calibrarea în frecvență și alegerea punctelor de digitizare (diodă semiconductoare auxiliară (663 nm, 15.800 cm⁻¹). Punctele de zero ale interferogramei de referință sunt egale cu definirea punctelor de digitizare a interferogramei de interes.

Prelucrarea datelor experimentale :

Spectrul, înregistrat cu un spectrometru IR cu transformată Fourier, prezintă absorbția în domeniul $2600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ a unei probe de acid clorhidric. În spectrul atașat la final avem absorbanța probei în funcție de energia fotonului în cm^{-1} .

Se dau următoarele :

| Unitate | cm^{-1} | MHz | kJ | eV | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| 1 cm^{-1} | 1 | 29979,25 | $1,98645 \cdot 10^{-26}$ | $1,23984 \cdot 10^{-4}$ | $1,19627 \cdot 10^{-2}$ |
| 1 MHz | $3,33564 \cdot 10^{-5}$ | 1 | $6,62608 \cdot 10^{-31}$ | $4,13567 \cdot 10^{-9}$ | $3,99031 \cdot 10^{-7}$ |
| 1 kJ | $5,03411 \cdot 10^{25}$ | $1,50919 \cdot 10^{30}$ | 1 | $6,24151 \cdot 10^{21}$ | $6.00214 \cdot 10^{23}$ |
| 1 eV | 8065,54 | $2,41799 \cdot 10^8$ | $1,60218 \cdot 10^{-22}$ | 1 | 96485 |
| $1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 83,5935 | $2,50607 \cdot 10^6$ | $1,66054 \cdot 10^{-24}$ | $1,03643 \cdot 10^{-2}$ | 1 |

$$c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$1u = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

1. Determinarea distanței intranucleare :

- » Tranzițiile măsurate au avut loc între nivelele vibraționale cu $v=0$ și $v=1$, ale aceleiași stări electronice (starea fundamentală).
- » Nivelele sunt indexate cu J' dacă aparțin nivelului cu $v=1$, și J'' pt. $v=0$.
- » $\Delta J = J' - J'' = +1$ (Linii R); -1 (linii P). Indicii liniilor R sau P se referă la valoarea numărului cuantic J''
- » $\Delta J = 0$ nu se observă niciodată în cazul moleculelor diatomice (liniile Q)

» Se cunosc energiile de rotație :

$$\bar{\nu}_{J'} = B' J'(J'+1)$$

$$\bar{\nu}_{J''} = B'' J''(J''+1)$$

» Pentru linii spectrale echidistante :

$$\bar{\nu}(P, R) = \bar{\nu}_0 \pm 2nB \quad ; n=1,2,3\dots$$

» În realitate nu avem linii echidistante,

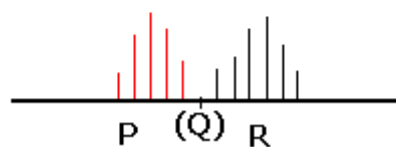
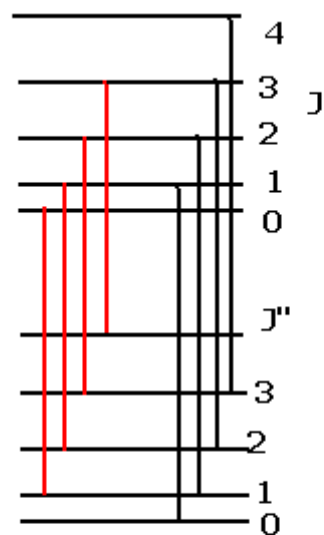
prin urmare :

$$B' = \frac{\bar{\nu}(R_J) - \bar{\nu}(P_J)}{4J + 2}$$

$$B'' = \frac{\bar{\nu}(R_J) - \bar{\nu}(R_{J+2})}{4J + 6}$$

unde B' și B'' constante ce depind de momentul de inerție dat în cm^{-1}

» Dependența de momentul de inerție este dată de relațiile de mai jos, din care se obține și raza intranucleară



$$\left. \begin{aligned} \bar{B} &= \frac{h}{8\pi^2 I c} \Rightarrow I = \frac{h}{8\pi^2 \bar{B} c} \\ I &= \mu \cdot r^2 \\ \mu &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow r = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \bar{B} c \mu}}$$

unde am notat cu \bar{B} valoarea medie a uneia dintre constantele B' sau B'' în cm^{-1}

2. Determinarea temperaturii vaporilor de HCl

Intensitatea fiecărei linii este proporțională cu

- Probabilitatea de tranziție
- Populația nivelului inițial

La echilibru termodinamic, populația nivelului inițial

$$N_J = N_0(2J+1)\exp[-J(J+1)B''/kT] = N_0(2J+1)\exp[-J(J+1)\theta_{\text{rot}}/T]$$

N_0 – populația nivelului fundamental, a cărei energie s-a luat 0.

Distribuția de mai sus prezintă un maxim pentru J_{max}

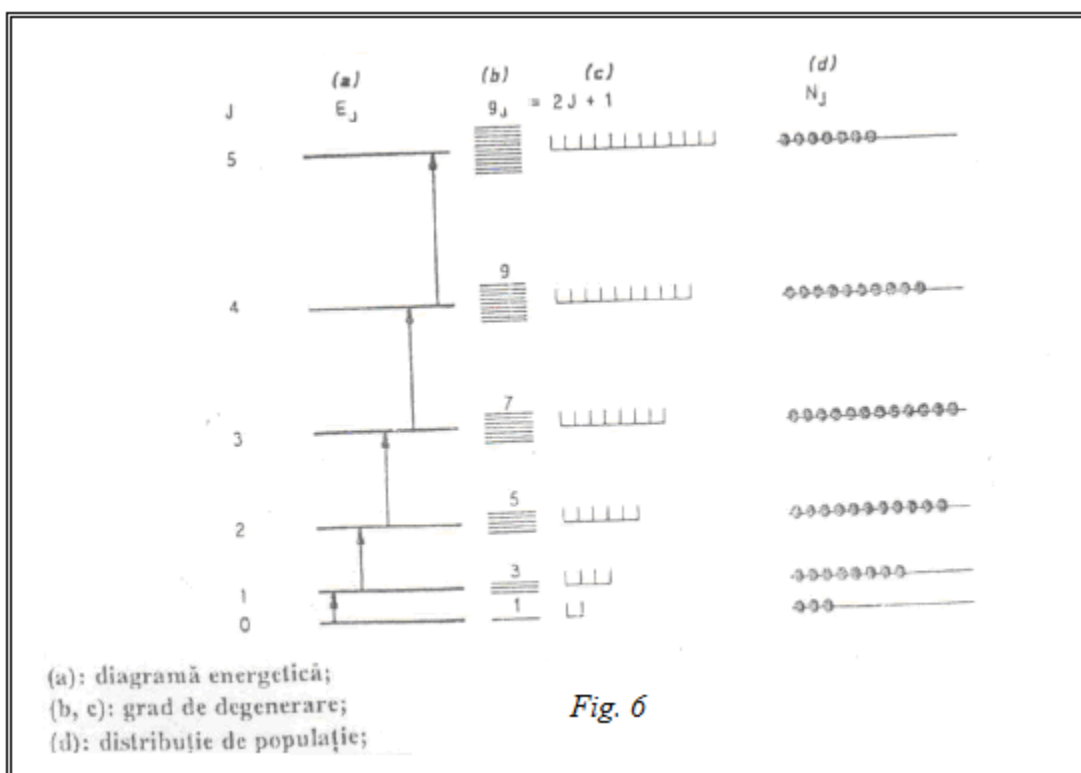


Fig. 6

Deteminarea temperaturii vaporilor de HCl se poate face prin două metode :

A. Prin simpla însumare a intensităților

- » Se însumează intensitățile liniilor P_J și R_J . Acestea se citesc direct pe spectru prin simpla măsurare a înălțimii liniilor)
- » Se reprezintă grafic $I(J)$, pentru $I(J)=I(P_J)+I(R_J)$
- » Se determină cât mai exact din grafic J_{max}

- » Se determină θ_{rot} : $\theta_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 k_B I}$
- » Se determină temperatura vaporilor de HCl astfel: $J_{max} = \sqrt{\frac{T}{2\theta_{rot}}} - \frac{1}{2}$

$$T = (J_{max} + \frac{1}{2})^2 \cdot 2 \cdot \theta_{rot} \text{ în Kelvin}$$

B.

- » Se trasează grafic dependența $\ln\left[\frac{I(J)}{2J+1}\right]$ în funcție de $J(J+1)$ și se determină temperatura din panta dreptei.
- » Discutați posibilele surse de erori, și comparați cele două temperaturi între ele, și cu temperatura ambiantă.

3. Structura izotopică în spectrul de vibrație- rotație a unei probe de vapori HCl

- » Se observă o dedublare a spectrului, cauzată de existența a două specii moleculare $H^{35}Cl$ și $H^{37}Cl$
- » Se măsoară deplasarea spectrală a fiecărei linii
- » Se estimează efectul izotopic și se verifică modelul propus
- » Se determină abundența naturală a celor doi izotopi ai clorului
- » Dacă se admite aceeași rezoluție spectrală a spectrometrului structura izotopică de mai sus se observă în spectrul de vibrație- rotație (la aproximativ 3000 cm^{-1}), dar nu se observă în spectrul de rotație pură (la aproximativ 200 cm^{-1}). De ce?

4. Verificarea cunoștințelor:

- » Analizați spectrul de absorbție în IR al vaporilor de HBr

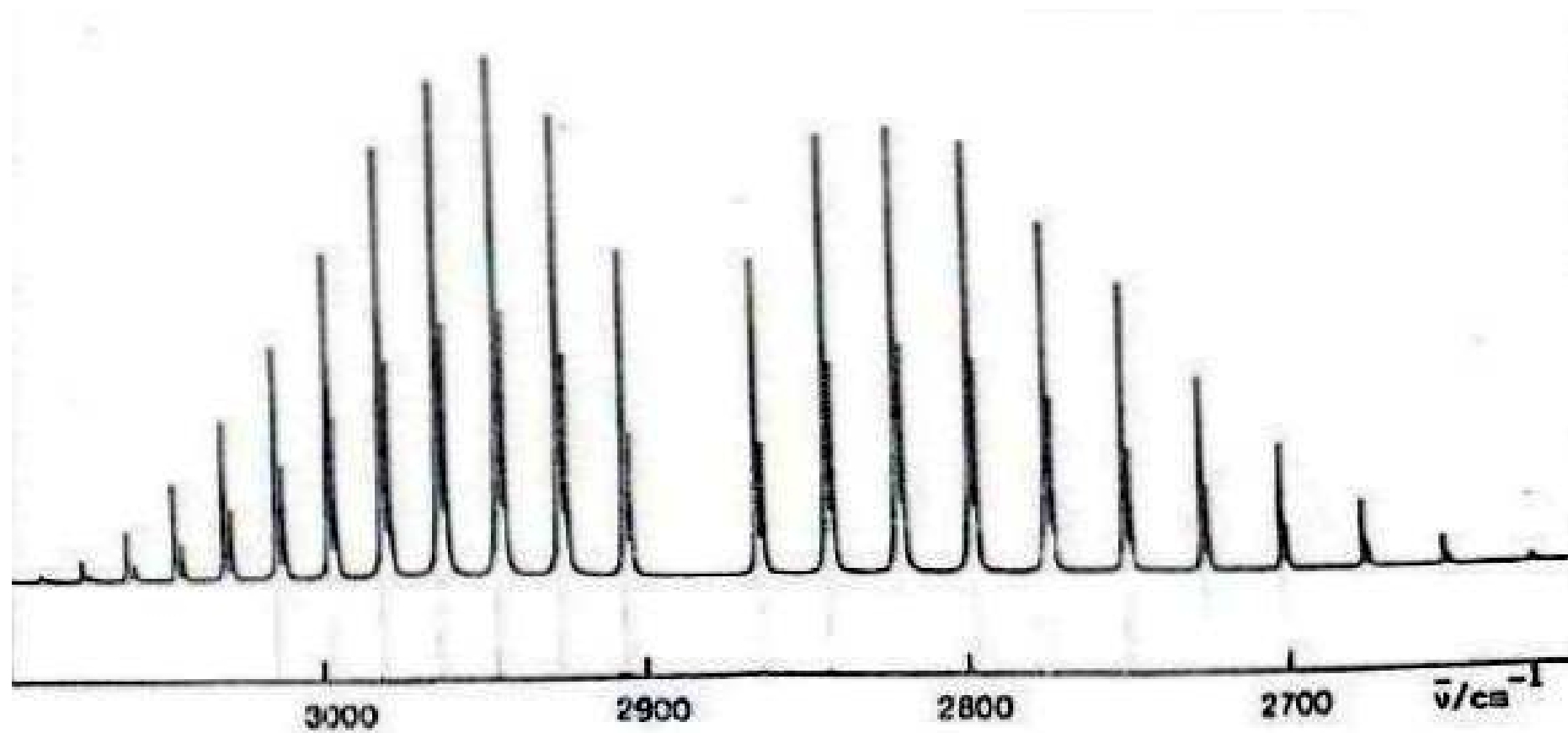


Fig. 7 Structura de rotație a tranziției de vibrație $v=0 \rightarrow v=1$ pentru HCl în stare de vapori

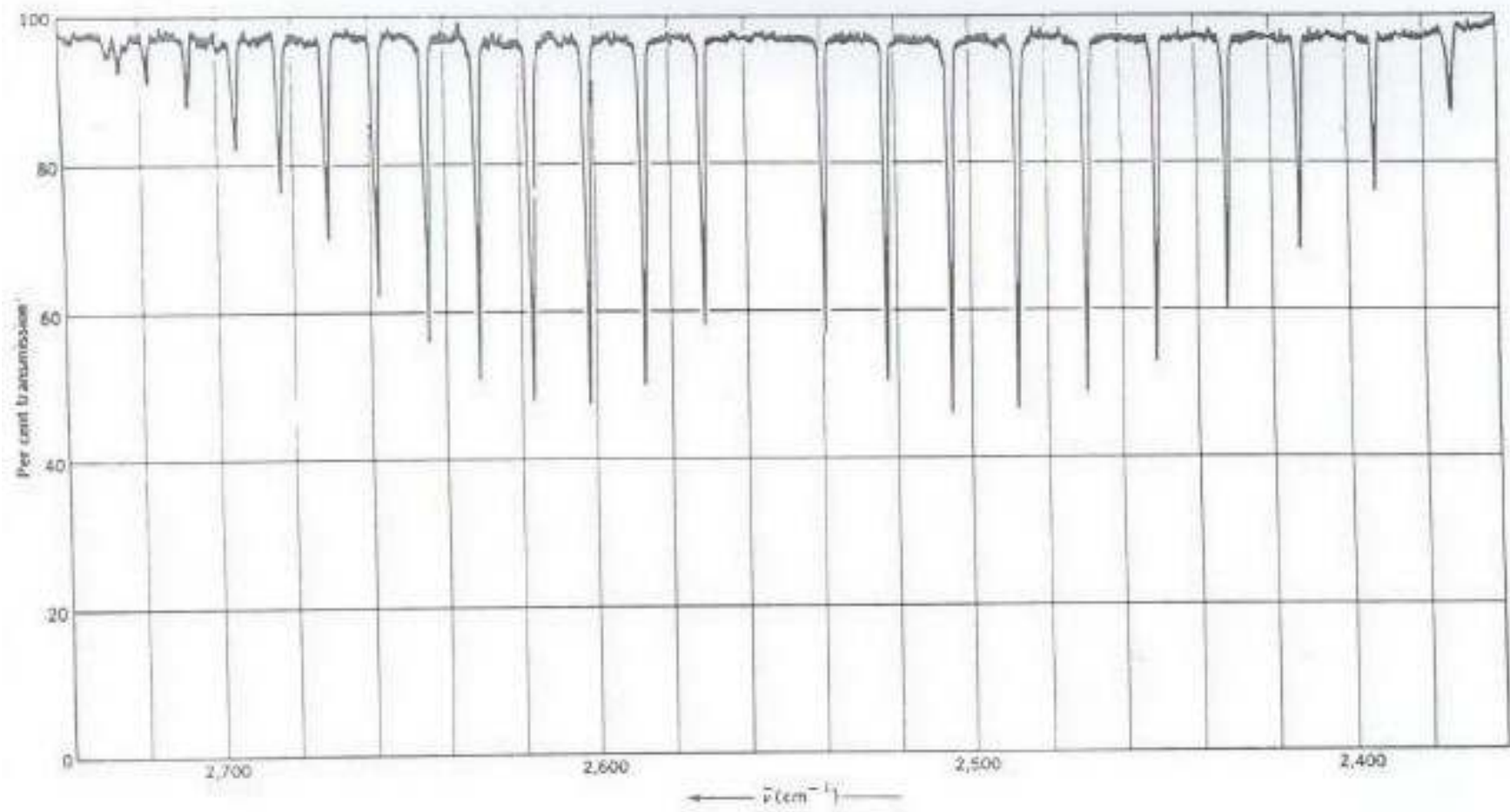


Fig. 8 Structura de rotație a tranziției de vibrație $\nu=0 \rightarrow \nu=1$ pentru HBr în stare de vapori