

INTRODUCERE

Spre deosebire de atom, molecula reprezintă un sistem mai complex ceea ce-i conferă un număr mai mare de grade de libertate decât atomului. Molecula este caracterizată nu numai de energia electronică și de translație ci și de energia sa de rotație și de vibrație.

Într-o primă aproximație, energia totală a unei molecule poate fi considerată ca o însumare a energiilor sale: electronică E_e , de vibrație E_v , de rotație E_r și de translație E_t .

$$E = E_e + E_v + E_r + E_t \quad (1)$$

Mișcarea de translație are un caracter continuu (nu poate fi cuantificată), această formă de energie neintrând în joc la emisia sau absorbția radiațiilor. Celelalte trei forme de energie pot fi tratate separat fiecare, considerând că celelalte două nu variază.

Moleculele biatomice constituie cele mai simple modele pentru studiul teoretic al mișcărilor de rotație și de vibrație moleculară, ele oferind posibilitatea confruntării rezultatelor experimentale cu cele teoretice.

ROTAȚIA MOLECULELOR BIATOMICĂ

Cel mai simplu model de moleculă biatomică îl constituie modelul "halteră" în care cei doi atomi sunt considerați și puncte materiale de masă m_1 și m_2 unite printr-o axă rigidă, lipsită de greutate (Fig.1). Un astfel de sistem se poate roti în jurul a trei axe perpendiculare între ele, a căror origine este în centrul de greutate al celor două mase. Energia de rotație dată de mecanica clasică este:

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 \quad (2)$$

unde momentul de inerție este $I = \mu r^2$ și $\mu = (m_1 \cdot m_2) / (m_1 + m_2)$.

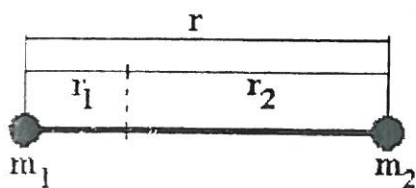


Fig. 1. Modelul rotatorului rigid simplu.

Pentru a afla nivelele de energie ale unui astfel de rotator rigid simplu se rezolvă ecuația lui Schrödinger:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} E\psi = 0 \quad (3)$$

ale cărei valori proprii sunt:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (4)$$

în care J este numărul cuantic de rotație și poate lua numai valori întregi: 0, 1, 2, ...

Așadar stările de energie ale rotatorului rigid formează o succesiune de nivele discrete, energia acestor nivele fiind proporțională cu J^2 (Fig.2).

Utilizând valoarea energiei din relația (4), pentru termenul spectral de rotație se obține:

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = BJ(J+1) \quad (5)$$

în care $B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$ se numește constantă de rotație. Regula de selecție pentru rotație permite numai tranzițiile în care numărul cuantic J variază cu o unitate:

$$\Delta J = \pm 1 \quad (6)$$

Numărul de undă al radiației absorbite va fi:

$$\nu = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1) \quad (6)$$

Din această relație reiese că spectrul rotatorului rigid simplu este constituit dintr-o serie de linii cu o diferență constantă între ele $2B$. Prima linie este situată în poziția $\nu = 2B$ (Fig.2) și corespunde trecerii de la viteza de rotație 0 la prima stare de rotație permisă.

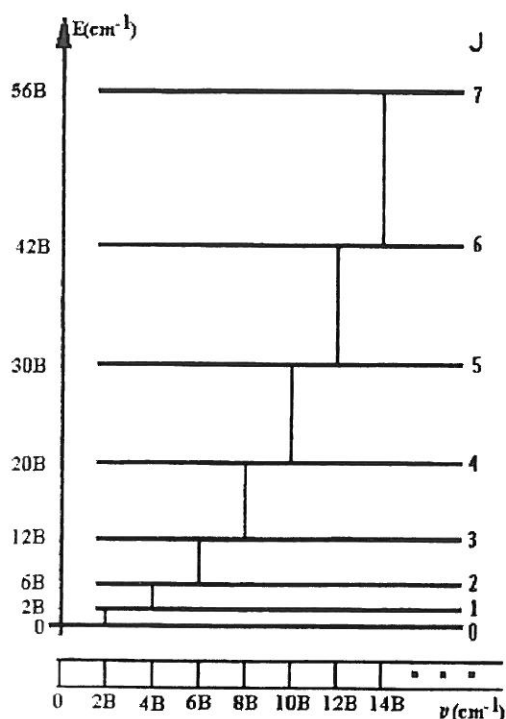


Fig. 2. Schema nivelelor de rotație ale rotatorului rigid.

Rotatorul rigid nu poate fi considerat un model perfect al moleculei biatomice deoarece în timpul rotației sale, datorită forței centrifuge distanța internucleară este dependentă de viteza de rotație. Termenul spectral pentru un astfel de rotator nerigid este:

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (8)$$

în care factorul centrifugal D este foarte mic ($< 10^{-4}B$).

Acest termen corectiv apare și în expresia numărului de undă:

$$\nu = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$$

VIBRAȚIA MOLECULELOR BIATOMICE

Pentru studiul mișcării de vibrație a moleculelor biatomice se folosește modelul "halteră" în care cei doi atomi sunt uniți printr-un resort a cărui constantă elastică este k și care oscilează armonic sub acțiunea unei forțe elastice de forma:

$$F = -kx \quad (9)$$

În mecanica ondulatorie ecuația lui Schrödinger care descrie mișcarea oscilatorului armonic liniar este:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (E - \frac{1}{2}kx^2)\psi = 0 \quad (8)$$

Valorile proprii ale acestei ecuații sunt date de relația:

$$E(v) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} (v + \frac{1}{2}) = h\nu_v (v + \frac{1}{2}) \quad (9)$$

unde $\nu_v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ este frecvența de vibrație, v este numărul cuantic de vibrație și poate lua valori întregi: 0, 1, 2, ...

Nivelele energetice ale oscilatorului armonic sunt echidistante (Fig.3.a).

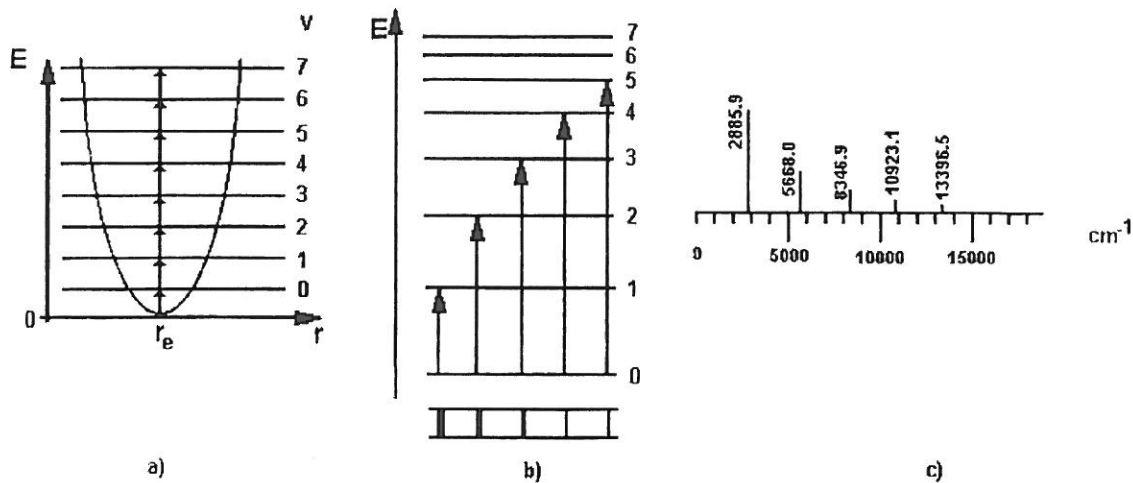


Fig. 3. Spectrul de vibrație pentru oscilatorul armonic (a) și anarmonic (b, c).

Termenul spectral al oscilatorului armonic este:

$$G(v) = \frac{\nu_v}{c} (v + \frac{1}{2}) \quad (12)$$

Dacă notăm $\frac{\nu_v}{c} = \omega$ termenul spectral se scrie:

$$G(v) = \omega (v + \frac{1}{2}) \quad (13)$$

Regula de selecție pentru numărul cuantic de vibrație al oscilatorului armonic este $\Delta v = \pm 1$, iar numărul de undă al radiației absorbite este $\nu_0 = G(v+1) - G(v) = \omega$. Astfel spectrul de vibrație al unei molecule biatomice considerată ca oscilator armonic conține o singură bandă intensă în infraroșul apropiat sau mijlociu (Fig.3.a)

Comportarea reală a unei molecule nu corespunde modelului oscilatorului armonic. În spectrele infraroșii ale moleculelor biatomice se observă în afara benzii intense corespunzătoare tranziției $\Delta v = 1 \rightarrow 0$ (fundamentală) o serie de benzi suplimentare (armonice) a căror frecvență este de $\approx 2, 3, 4, \dots$ ori mai mare și se datorează unor tranziții

în care $\Delta v=2,3,4,\dots$ fiind mult mai slabe ca intensitate decât banda corespunzătoare tranziției $\Delta v=1$ și de aceea practic este observată în majoritatea cazurilor numai aceasta (Fig.3.c). Distanța dintre benzile succesive nu este constantă, ea scade ușor pe măsura creșterii frecvenței, acest lucru confirmând anarmonicitatea vibrațiilor moleculare.

Pentru modelul oscilatorului anarmonic, termenii spectrali sunt dați de:

$$G(v)=\omega_e(v+\frac{1}{2})-\omega_e x_e(v+\frac{1}{2})^2+\omega_e y_e(v+\frac{1}{2})^3+\dots \quad (14)$$

unde constantele $\omega_e x_e \ll \omega_e$ și $\omega_e y_e \ll \omega_e x_e$, numite factori de anarmonicitate sunt raportate la amplitudini infinit mai mici în jurul poziției de echilibru r_e . Din formula (14) rezultă că pe măsura creșterii numărului cuantic de vibrație v , diferența dintre nivelele de energie ale oscilatorului anarmonic scade ușor (Fig.3.b). Regula de selecție a acestui oscilator permite tranziții în care:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (15)$$

MIȘCAREA DE ROTAȚIE-VIBRAȚIE A MOLECULELOR BIATOMICE

După descrierea separată a mișcărilor de rotație și vibrație a moleculelor biatomice vom considera cazul real în care ambele tipuri de mișcări au loc simultan. Într-o primă aproximație se poate neglija interacțiunea dintre cele două tipuri de mișcări. Termenul spectral al **rotatorului vibrator** este:

$$T=G(v)+F(J)=\omega_e(v+\frac{1}{2})-\omega_e x_e(v+\frac{1}{2})^2+\dots \quad (16)$$

$$+BJ(J+1)-DJ^2(J+1)^2+\dots$$

În Fig.4.a fiind reprezentate nivelele energetice ale acestuia, regulile de selecție pentru fiind:

$$\Delta J = + - 1 \quad (17)$$

$$\Delta v = 0, + - 1, + - 2, \dots$$

Notând cu v' și J' numerele cuantice ale stărilor finale și cu v'' și J'' cele ale stărilor inițiale se obține următoarea expresie pentru numerele de undă ale liniilor unei benzi de rotație-vibrație:

$$\tilde{\nu} = T' - T'' = G(v') + F(J') - G(v'') - F(J'') \quad (18)$$

În cele ce urmează se va considera pentru tranziția de vibrație pură ($J'=J''=0$), frecvența $\tilde{\nu}_0 = G(v') - G(v'')$ 15. Constanta D este foarte mică, termenii respectivi putând fi neglijați, astfel că expresia (18) devine:

$$\tilde{\nu} = \nu_0 + B'J(J'+1) - B''J(J''+1) \quad (19)$$

Tinând cont că numărul cuantic de rotație poate varia numai cu o unitate se pot considera tranzițiile în raport cu un singur număr cuantic J. Pentru $\Delta J = +1$ se obține:

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + 2B + 2BJ; J=0,1,2,\dots; \tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + 2B + 2B(J+1) \quad (20)$$

iar pentru $\Delta J = -1$;

$$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_0 - 2BJ \quad J=1,2,3,\dots;$$

Banda de rotație-vibrație este astfel formată din două serii de linii, denumite R și P (Fig.4.b).

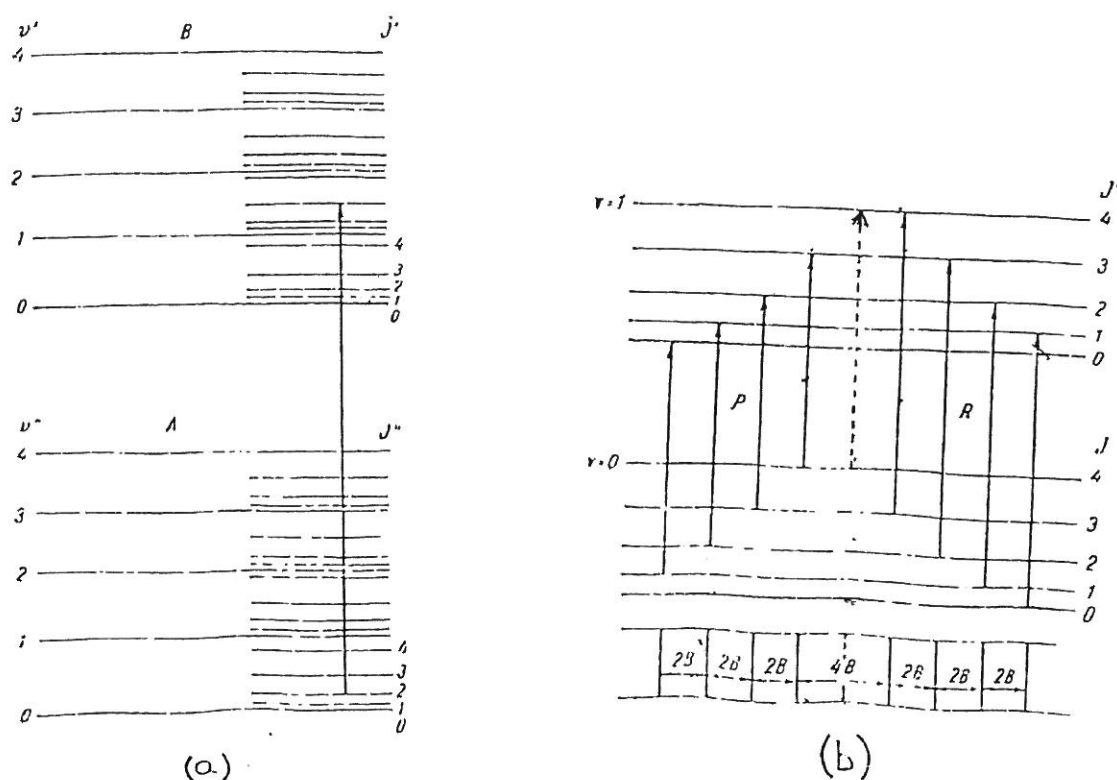


Fig. 4. Nivelele energetice ale rotatorului-vibrator (a) și spectrul de rotație - vibrație (b).

Spectrul corespunzător formulelor (20) este foarte apropiat de cel obținut experimental.

Interacția dintre cele două mișcări de rotație și respectiv de vibrație se manifestă totuși printr-o ușoară convergență a liniilor, dar în vecinătatea frecvenței ν_0 distanța dintre două linii succesive este aproximativ $2B$.

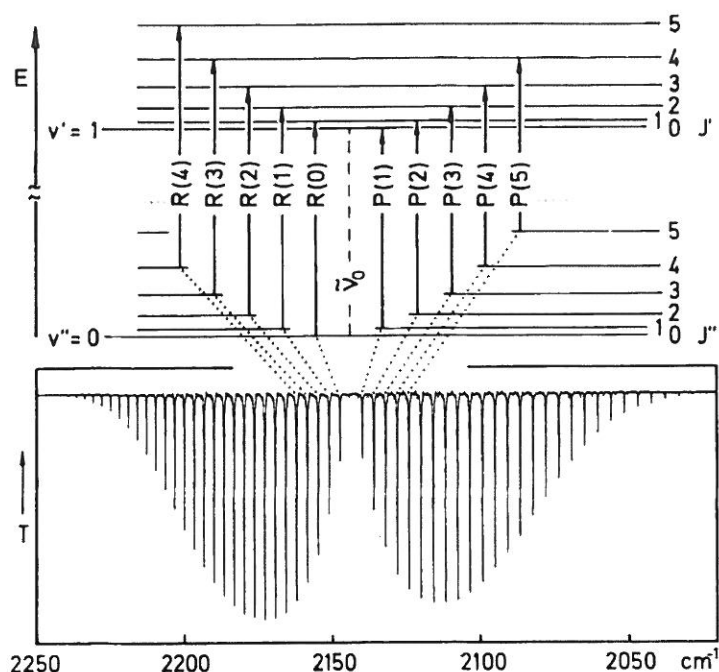


Fig. 5. Atribuirea liniilor de rotație-vibrație a benzii de vibrație fundamentale a moleculei CO.

EFACTE IZOTOPICE

Spectrele IR ale moleculelor în care unul sau ambii atomi sunt înlocuiți cu unul din izotopii lor sunt caracterizate prin deplasări evidente ale liniilor de absorbție față de pozițiile normale. Aceste deplasări se datorează exclusiv efectului de masă. Într-un amestec de gaze, raportul frecvențelor de vibrație este:

$$\rho = \frac{\nu_v^{(i)}}{\nu_v} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^{(i)}}} \quad (21)$$

în care indicele i se referă la izotopul mai greu. Nivelele energetice de vibrație sunt mai joase la molecula cu un izotop mai greu decât la molecula normală. În rotație, izotopul mai greu face ca valoarea constantei B să scadă, iar nivelele energetice corespunzătoare să fie mai joase decât ale moleculei "normale" (Fig.5). Dedublarea liniilor în spectrul IR al HCl se datorează prezenței izotopului Cl^{37} în acidul clorhidric ordinar în proporție de 25%. Linia de intensitate mai mică din fiecare dublet corespunde izotopului greu Cl^{37} , a cărui frecvență este mai scăzută.

APARATURA EXPERIMENTALĂ

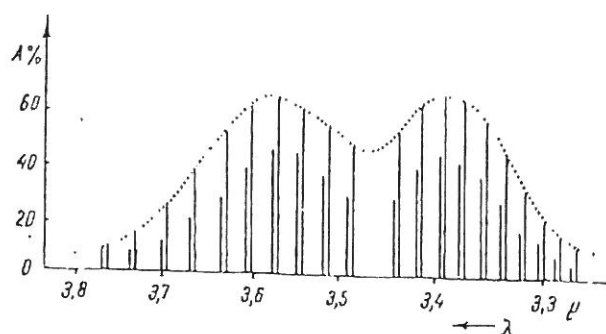


Fig. 6. Banda fundamentală a acidului clorhidric. Influența izotopiei.

Pentru obținerea spectrului IR al HCl s-a folosit un spectrometru automat cu nul optic UR 20 a cărei schemă de principiu este dată în Fig.7. Radiațiile emise de sursa 1 sunt împărțite printr-un sistem de oglinzi plane și concave în două fascicule practic identice. Unul dintre acestea străbate proba care se află în cuva 2, iar cealaltă cuva de referință 3.

Fasciculele sunt reunite în planul unei oglinzi 4 care se rotește cu o viteză de 5 rotații pe secundă. În funcție de poziția oglinzii sector 4, cele două fascicule ajung alternativ în monocromatorul 5 unde prin intermediul unei prisme sunt descompuse în radiațiile monocromatice care le alcătuiesc. Radiațiile monocromatice de o anumită lungime de undă, selectate prin fanta de ieșire, sunt recepționate de un termoelement 6, în care se produce o forță electromotoare proporțională cu energia radiațiilor. Dacă această energie este diferită în cele două fascicule, forța electromotoare variază ritmic în raport cu poziția oglinzii sector. Se produce astfel un curent alternativ a cărui mărime și fază depind de energia a celor două fascicule.

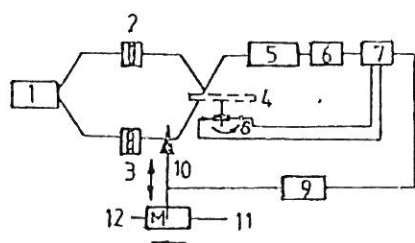


Fig. 7. Schema de principiu a unui spectrometru IR.

După o prealabilă amplificare în amplificatorul 7, în funcție de faza detectată prin sistemul de contacte 8, curentul electric acționează un servomotor 9, care împinge sau retrage din dreptul fascicolului de referință o diafragmă 10 în formă de pieptene, până în momentul egalării energiilor celor două fascicule (nul optic). Aceasta are drept consecință anularea curentului alternativ din circuitul

termoelementului și oprirea motorului. Poziția diafragmei 10 corespunde în acest caz transmisiei T a substanței cercetate la radiația cu frecvența selecționată în monocromator.

Transmisia se definește ca raportul dintre puterea radiantă P a radiațiilor transmise (care au străbătut proba) și puterea radiațiilor incidente P_0 .

Majoritatea aparatelor moderne înregistrează transmisia în procente: $T=100 P/P_0$ (la lungimea de undă dată). Aceasta se face cu penița 11, cuplată mecanic cu diafragma 10. O oglindă plană mobilă așezată în spatele prisme deplasează automat spectrul astfel încât prin fanta de ieșire a monocromatorului sunt selecționate succesiv radiații în ordinea crescândă a numerelor de undă. Astfel înregistratorul 12 trasează curba de transmisie a substanței în funcție de frecvență.

MODUL DE LUCRU

a) Din spectrul obținut experimental (Fig.9) se vor determina valorile ν_0^{35} și ν_0^{37} ale tranziției de vibrație $\Delta v=1 \rightarrow 0$ corespunzătoare moleculelor HCl^{35} și HCl^{37} știind că ramurile R și P sunt dispuse simetric față de acestea.

Cele două ramuri ale benzii de rotație-vibrație pot fi redată printr-o formulă unică:

$$\nu = \nu_0 + am + bm^2 \quad (22)$$

unde m este numărul curent al liniilor. Pentru ramura P m ia valorile $-1, -2, -3, \dots$, iar pentru ramura R $m=1, 2, 3, \dots$ știind că $a=20.577 \text{ cm}^{-1}$ și $b=-0.3034 \text{ cm}^{-1}$ se vor calcula cu relația (22) numerele de undă ale tranzițiilor de structură fină a benzii de rotație vibrație pentru ambele molecule, pentru valori ale lui $m=\pm 1 \dots \pm 5$ și se vor compara cu cele experimentale. Rezultatele se vor trece într-un tabel de forma:

ν_0^{35} (cm^{-1})	ν_0^{37} (cm^{-1})	m	ν^{35} (cm^{-1})		ν^{37} (cm^{-1})	
			calc.	exp.	calc.	exp.
		1				
		2				
		3				
		4				
		5				
		-1				
		-2				
		-3				
		-4				
		-5				

b) Cu relația $\nu_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ se vor calcula constantele de forță pentru cele două molecule.

c) Se vor determina experimental constantele de rotație B cu ajutorul cărora se vor calcula momentele de inerție și distanțele internucleare pentru ambele molecule. Distanțele internucleare se vor exprima în Å.

d) Folosind relația $\nu_0 = \frac{2}{D} 4B^3$ se va calcula factorul centrifugal pentru cele două molecule.

e) Cunoscând factorul de anarmonicitate pentru molecula HCl^{35} , $\omega_e x_e = 51.6 \text{ cm}^{-1}$ se va calcula energia de disociere pentru această moleculă, folosind relația:

$$W_D = \frac{v_0^2}{4\omega_e x_e}$$

W_D se va exprima în eV. ($1 \text{ cm}^{-1} = 1.23985 \times 10^{-4} \text{ eV}$)

Figura 8 prezintă spectrul IR al HCl în stare de gaz. Numărul de vibrații pentru molecule liniare este $3N-5$, (N fiind numărul de atomi din moleculă) în cazul nostru $3 \times 2 - 5 = 1$.

La înregistrarea spectrului cu o rezoluție spectrală înaltă ($< 1 \text{ cm}^{-1}$) se observă peakurile de rotație-vibrație centrate în jurul frecvenței de vibrație ν_0 .

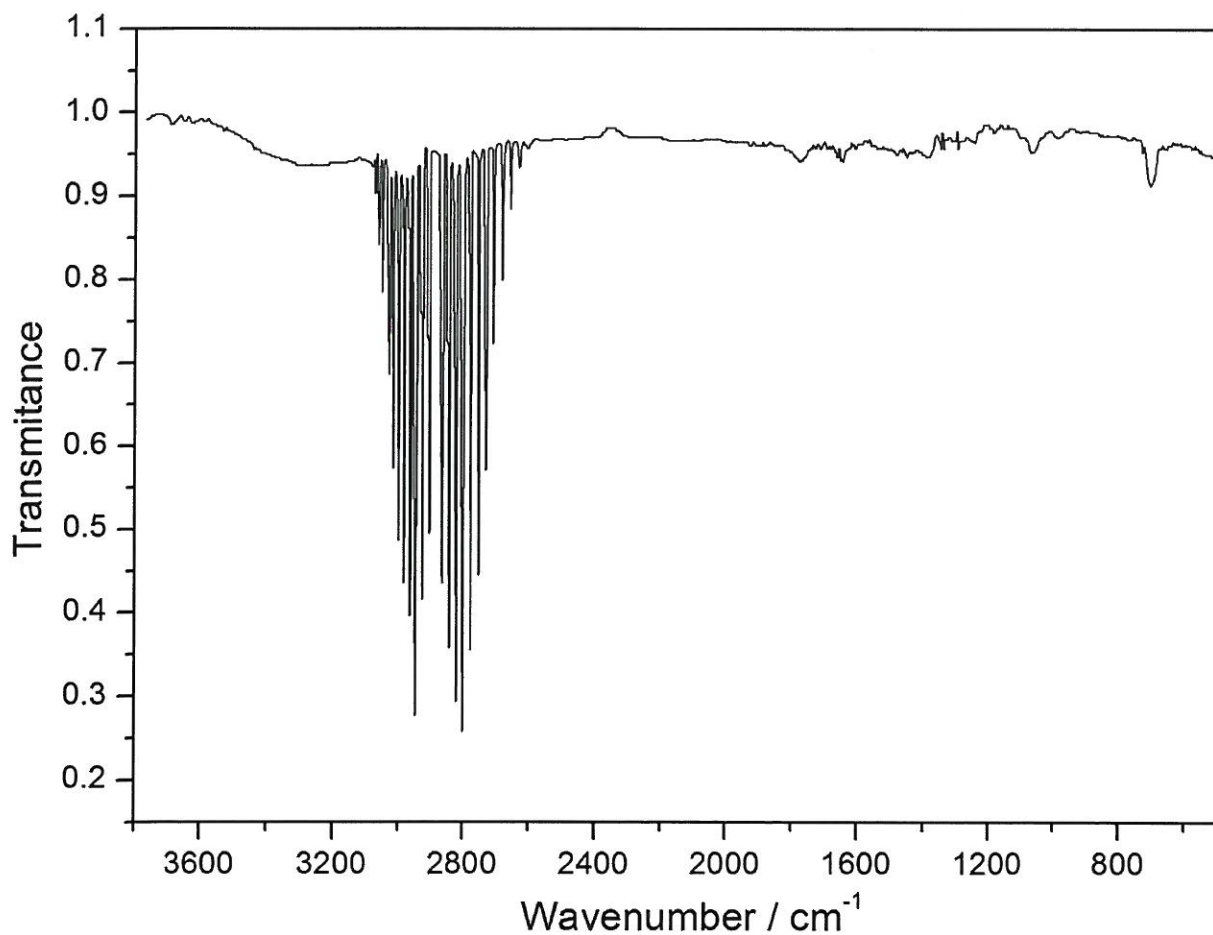


Figura 8. Spectrul IR al HCl înregistrat experimental. (sursa <http://webbook.nist.gov/>)

Figura 9 prezintă doar partea spectrală în care se observă benzile de rotație-vibrație a HCl.

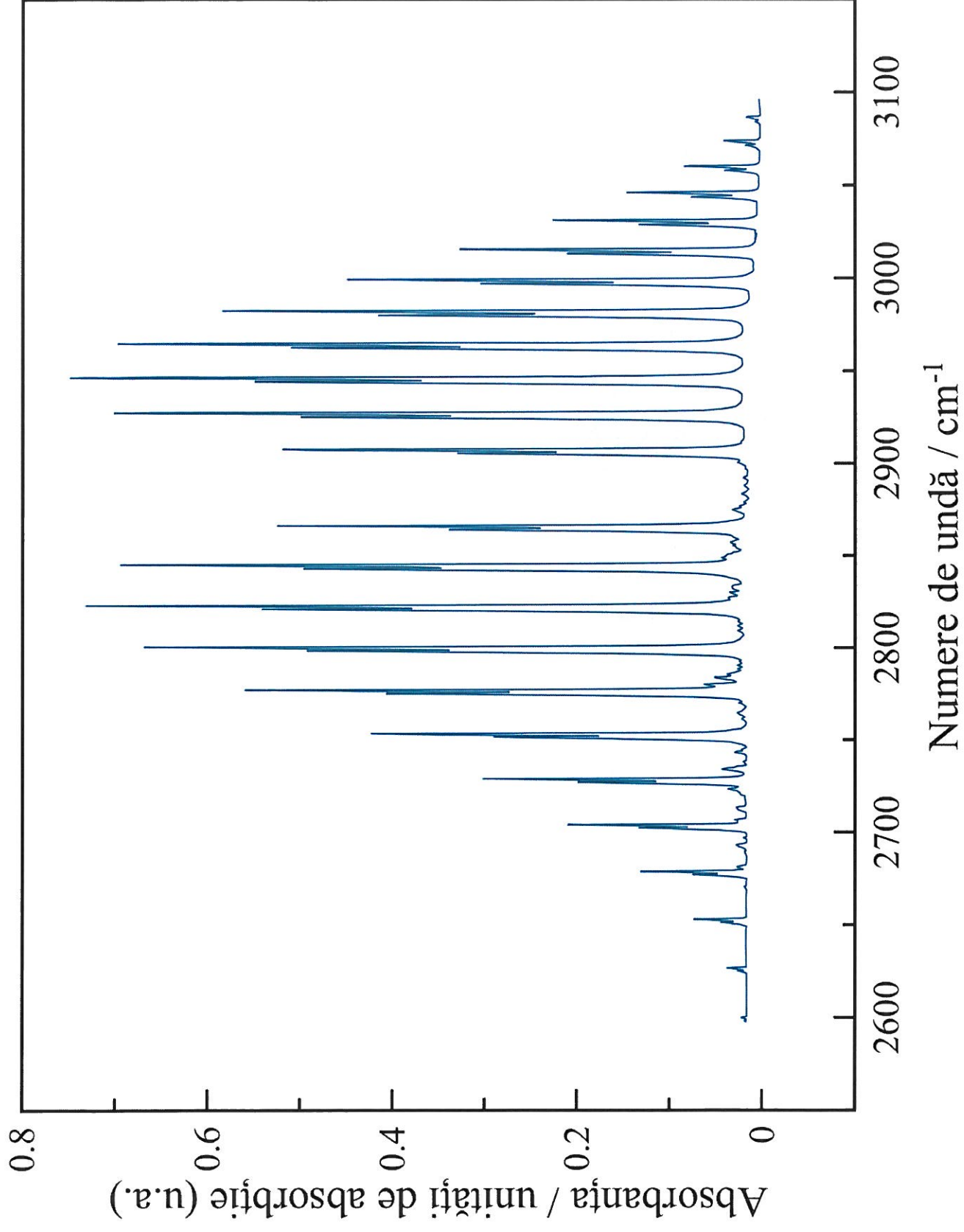


Figura 9. Benzile de rotație-vibrație ale HCl.

În mod analog, completați tabelul următor pentru molecula HBr, folosind spectrul din Figura 10

ν_0^{HCl} (cm ⁻¹)	ν_0^{HBr} (cm ⁻¹)	m	ν^{HCl} (cm ⁻¹)		ν^{HBr} (cm ⁻¹)	
			calc.	exp.	calc.	exp.
		1				
		2				
		3				
		4				
		5				
		-1				
		-2				
		-3				
		-4				
		-5				

De asemenea, calculați distanțele inter-nucleare și constantele de forță

	ν_0	r	k
HCl35			
HCl37			
HBr			

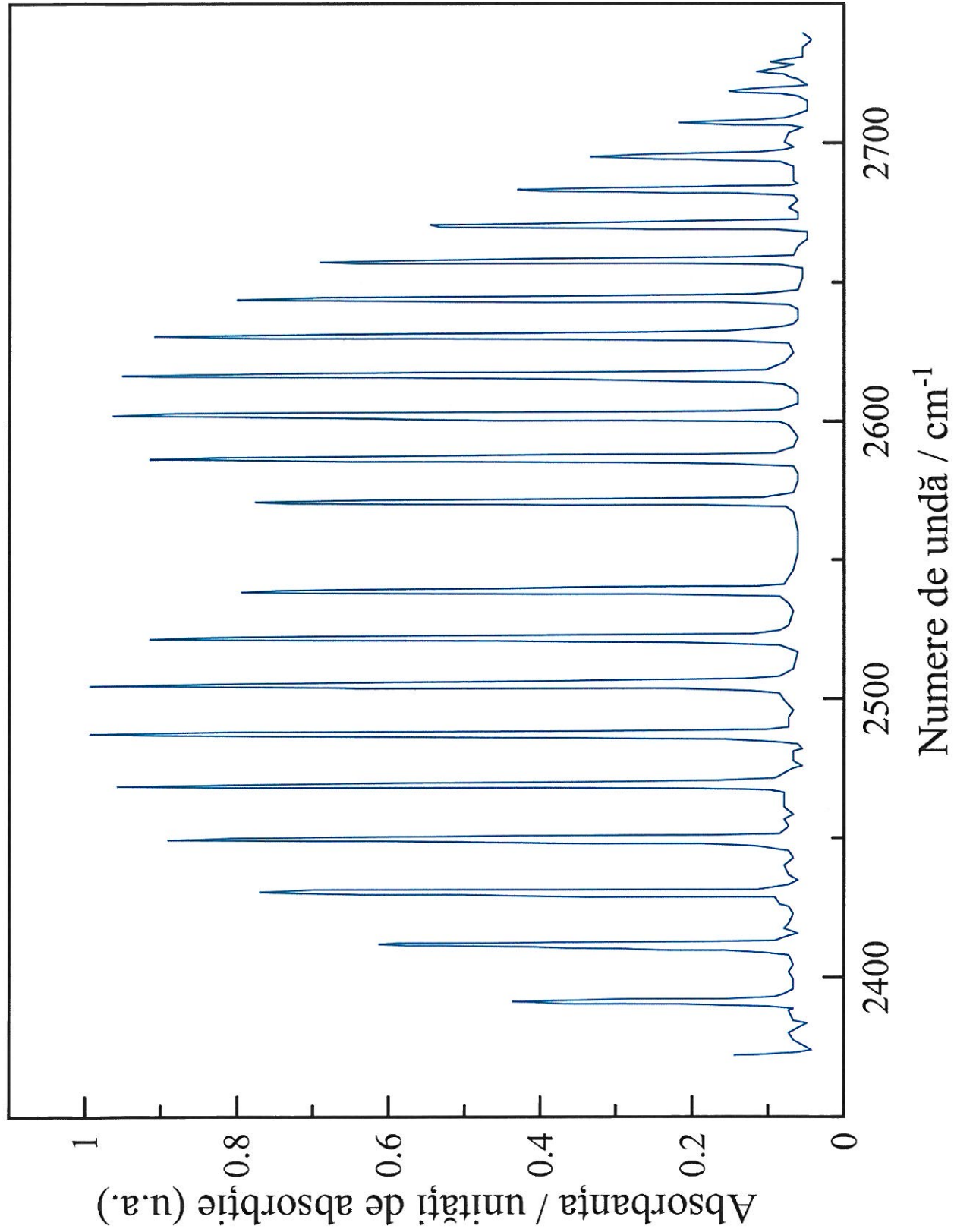


Figura 10. Benzile de rotație-vibrație ale HBr.

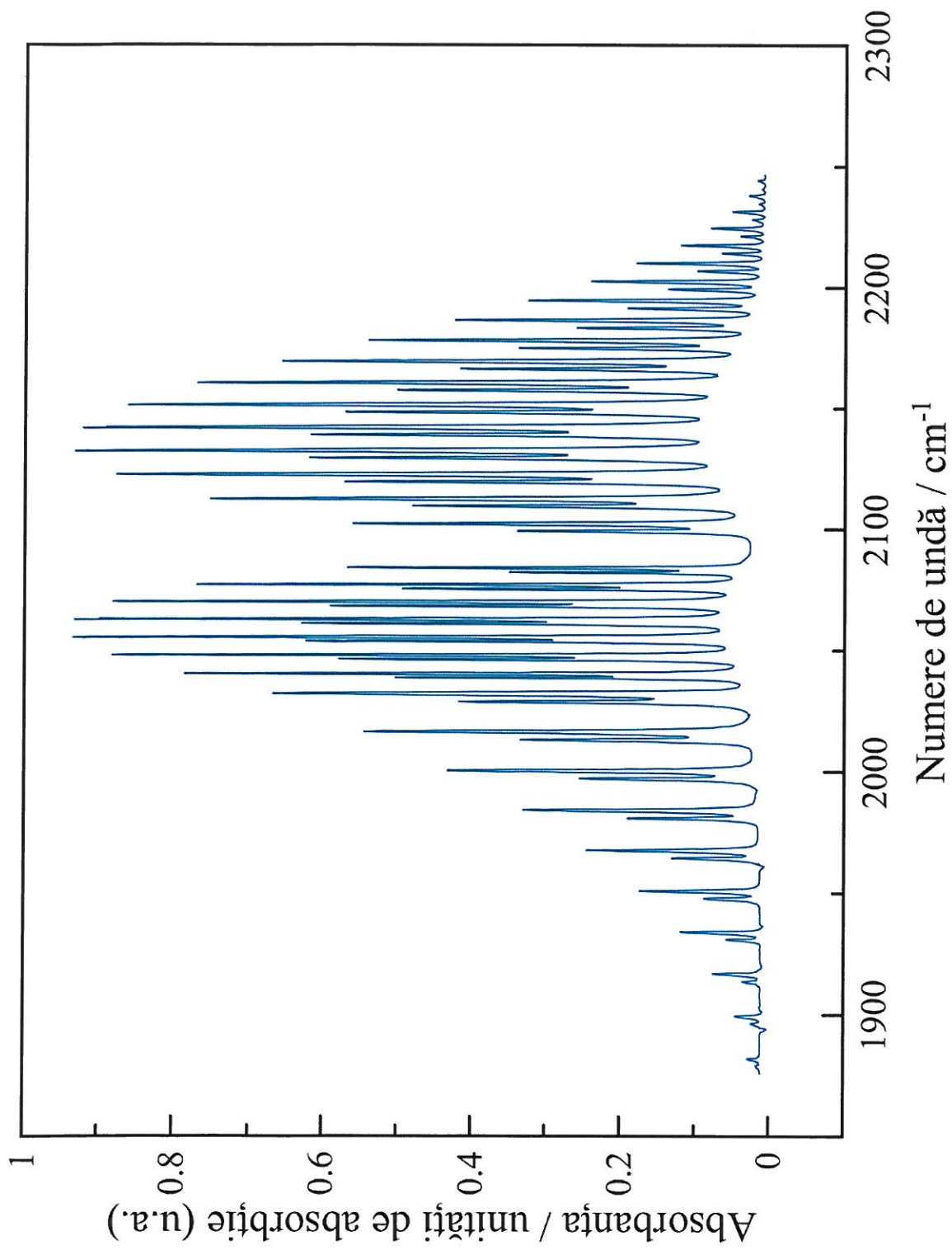


Figura 11. Benzile de rotație-vibrație ale DCI

Temă

Sa se găsească spectrul moleculei CO folosind baza de date NIST

<http://webbook.nist.gov/>

Descărcați spectrul în format JCAMP și vizualizați-l cu softul JCAMP Data File Viewer:

<http://pslc.uwsp.edu/Viewers.shtml>

Determinați frecvența de vibrație ν_0 pentru molecula CO.

În acest exemplu se observă benzile de rotație vibrație? Discutați acest aspect.