

## STUDIUL SPECTRULUI OPTIC AL UNEI MOLECULE BIATOMICE

### ENERGIA TOTALĂ A MOLECULEI

La studiul spectrelor de energie obținute prin descărcări electrice în gaze la presiuni joase, pe lângă liniile caracteristice atomilor, se observă:

- gruparea în benzi a unui număr mare de linii,
- aranjarea în grupuri a benzilor,
- prezența în spectru a câtorva grupuri de benzi, aparținând moleculelor substanțelor studiate.

La interpretarea spectrului molecular al unei molecule biatomice trebuie ținut cont de următoarele:

- are loc o mișcare a electronilor ca și în cazul atomilor izolați, în funcție de care molecula poate avea diverse stări electronice cuantificate ( $W_e$ ),
- există o mișcare de vibrație cuantificată a celor două nuclee unul față de altul de-a lungul axei internucleare ( $W_v$ ),
- o mișcare de rotație cuantificată în jurul axei care trece prin centrul de masă al moleculei și este perpendiculară pe linia de unire a celor două nuclee atomice ( $W_r$ ).

Energia totală a moleculei  $W$  va fi în primă aproximație suma celor trei energii:

$$W = W_e + W_v + W_r \quad (1)$$

în care este valabilă următoarea inegalitate:

$$W_e \gg W_v \gg W_r \quad (2)$$

Emiterea energiei radiante are loc ca urmare a tranziției de pe un nivel de energie mai înalt pe unul inferior, frecvența  $\nu$  a radiației emise fiind:

$$\nu = \frac{W' - W''}{h} \quad (3)$$

Intrucât  $\nu$  are valori foarte mari, în spectroscopie se folosește numărul de undă  $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$ , exprimat în  $\text{cm}^{-1}$ .

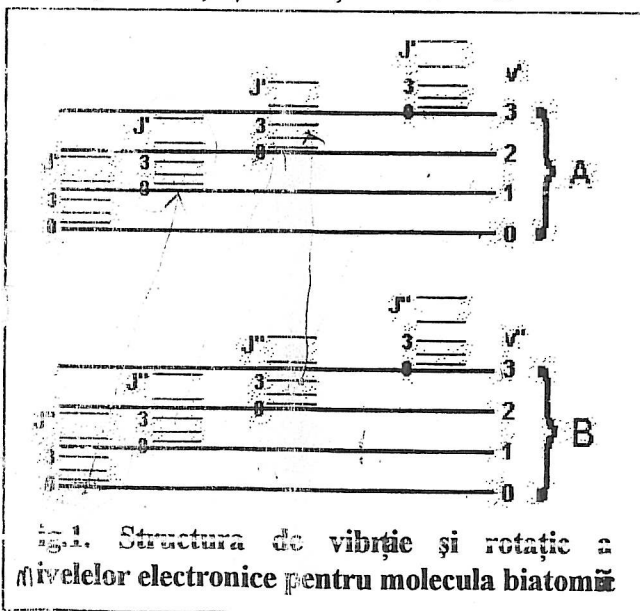
Termenul spectral corespunzător va fi:

$$T = T_e + T_v + T_r = T_e + G + F \quad (4)$$

Această relație arată că  $T$  are valori diferite pentru stări electronice diferite și că fiecare stare electronică cuprinde o serie de nivele de vibrație, fiecare nivel de vibrație la rândul său fiind însoțit de o serie de nivele de rotație (benzi).

În diagrama din Fig.1 sunt reprezentate nivelele de vibrație și de rotație a două stări electronice diferite A, B.

Aici  $v'$  și  $v''$  reprezintă numărul cuantic de vibrație în



stările electronice A respectiv B, iar  $J'$  și  $J''$  numărul cuantic de rotație.

Valorile termenilor  $G$  și  $F$  din relația (4) sunt cele date de modelul vibrator-rotator, adică:

$$G = \tilde{\nu}_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \tilde{\nu}_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (5)$$

$$F = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad (6)$$

### STRUCTURA DE VIBRAȚIE A TRANZIȚIILOR ELECTRONICE

Numerele de undă ale liniilor spectrale care rezultă din tranziția între stările electronice A și B se obțin prin diferența între termenii spectrali  $T'$  ai stării superioare și  $T''$  ai stării inferioare:

$$\bar{\nu} = (T'_e - T''_e) + (G' - G'') + (F' - F'') \quad (7)$$

Se mai poate scrie:

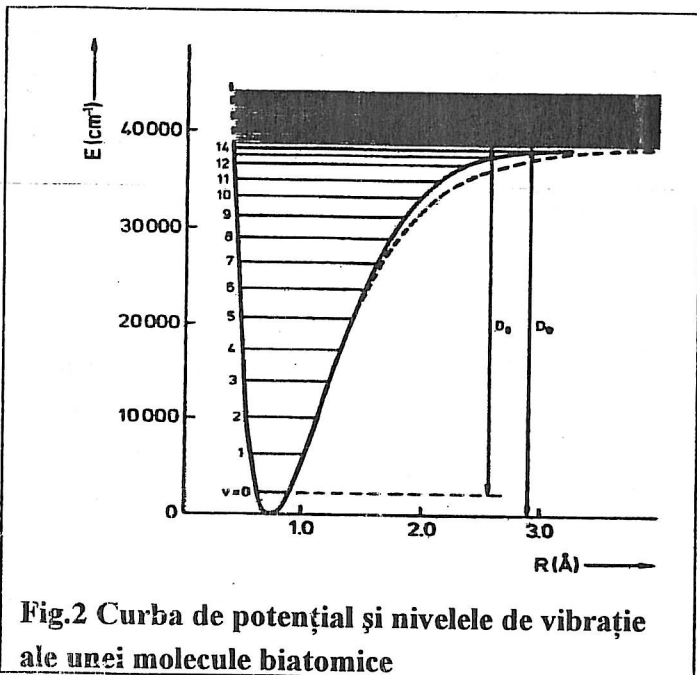
$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}_v + \tilde{\nu}_r \quad (8)$$

Intrucât la tranziția între două stări electronice anumite, termenul  $\tilde{\nu}_e = T'_e - T''_e$  este constant, iar  $\tilde{\nu}_r = F' - F''$  este mic în comparație cu  $\tilde{\nu}_v$ , pentru a obține aspectul general al structurii de vibrație a tranzițiilor electronice putem considera  $\tilde{\nu}_r = 0$ .

In partea variabilă  $\tilde{\nu}_v$ , fiecare din termenii de vibrație  $G'$  și  $G''$  este exprimat prin ecuația (5) pentru modelul vibratorului anarmonic, unde numărul cuantic de vibrație  $v$  poate lua valori întregi 0, 1, 2, ...

Când  $v=0$ , energia oscilatorului anarmonic nu este egală cu zero și termenul spectral  $G(0)$  are valoarea:

$$G(0) = \frac{1}{2}\tilde{\nu}_e - \frac{1}{4}\tilde{\nu}_e x_0 + \frac{1}{8}\tilde{\nu}_e y_0 + \dots \quad (9)$$



Nivelele de energie se pot raporta fie la valoarea de zero a energiei, care corespunde minimului curbei de potențial (Fig.2), fie la cel mai jos nivel de energie, când  $v=0$ .

In acest al doilea caz se obține pentru termenii spectrali relația:

$$G_0(v) = G(v) - G(0) = \tilde{\nu}_0 v - \tilde{\nu}_0 x_0 v^2 + \tilde{\nu}_0 y_0 v^3 \quad (10)$$

unde  $\tilde{\nu}_0$  este numărul de undă al frecvenței fundamentale de vibrație,  $\tilde{\nu}_0 x_0$  și  $\tilde{\nu}_0 y_0$  sunt coeficienții de anarmonicitate. Nivelele de vibrație nu sunt echidistante, în realitate distanța dintre ele scade liniar cu creșterea lui  $v$ . Neglijând termenii superiori din (10) și ținând seama de cele spuse mai sus, se ajunge la următoarea formulă, care reprezintă toate tranzițiile posibile dintre diferitele nivele de vibrație aparținând la două stări electronice ale moleculei:

$$G(v') - G(v'') = \tilde{\nu}_0 v' + (\tilde{\nu}_0 x_0 v'^2 - \tilde{\nu}_0 x_0 v''^2) - (\tilde{\nu}_0 y_0 v'^3 - \tilde{\nu}_0 y_0 v''^3) \quad (11)$$

în care  $\tilde{\nu}'_0$  și  $\tilde{\nu}''_0$  sunt frecvențele fundamentale de vibrație în cele două stări electronice diferite, iar  $\tilde{\nu}_{00}$  este

frecvența tranziției  $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ . In tranzițiile electronice ale moleculei, regula de selecție pentru  $v$  nu este strictă;  $v'$  și  $v''$  pot avea orice valoare, inclusiv cazul în care  $v'$  este mai mic decât  $v''$ .

Totalitatea benzilor reprezentate prin (11) constituie un sistem de benzi. Un grup de benzi este caracterizat prin  $\Delta v = \text{const.}$ , iar diverse valori ale lui  $\Delta v$  dau sistemul de grup (Fig. 3).

Numerele de undă  $\tilde{\nu}_{v',v''}$  ale unui sistem de benzi se așează în tabele Deslandres, cele diagonale reprezentând grupurile de benzi.

Din datele experimentale se pot determina diferențele  $\Delta G'$ , respectiv  $\Delta G''$  și apoi din acestea diferențele de ordinul doi  $\Delta^2 G'$ , respectiv  $\Delta^2 G''$ .

Cu ajutorul lor se pot calcula constantele  $\tilde{\nu}_0$  și  $\tilde{\nu}_0 x_0$  ale stării electronice superioare și ale celei inferioare. Diferența tranzițiilor 0-1 și 0-0 din grupurile  $\Delta v = -1$  și  $\Delta v = 0$  reprezintă numărul de undă al vibrației fundamentale

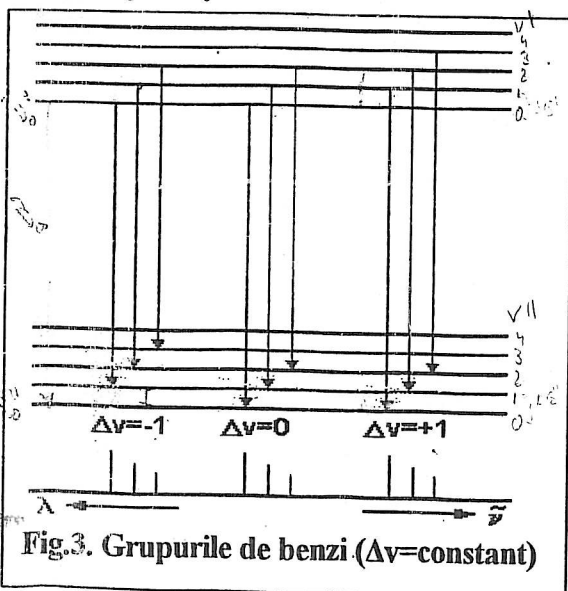


Fig.3. Grupurile de benzi ( $\Delta v = \text{constant}$ )

tranzitiilor 0-1 și 0-0 din grupurile  $\Delta v = -1$  și  $\Delta v = 0$  reprezintă numărul de undă al vibrației fundamentale

$\tilde{\nu}_0$  ( $\Delta G''$ ) a stării electronice inferioare, adică:

$$\tilde{\nu}_0'' = \Delta G'' = \tilde{\nu}_{00}'' - \tilde{\nu}_{01}'' \quad (12)$$

$$\Delta^2 G'' = \tilde{\nu}_{00}'' - \tilde{\nu}_{01}'' - (\tilde{\nu}_{01}'' - \tilde{\nu}_{02}'') = \tilde{\nu}_{00}'' - 2\tilde{\nu}_{01}'' + \tilde{\nu}_{02}'' \quad (12')$$

	0	$\Delta G''$	1	$\Delta G''$	$\Delta^2 G''$	2
0	$\tilde{\nu}_{00}'' = 25739$	*	$\tilde{\nu}_{01}'' =$	*		$\tilde{\nu}_{02}'' =$
$\Delta G''$						
1	$\tilde{\nu}_{10}$		$\tilde{\nu}_{11}'' = 25826$			$\tilde{\nu}_{12}'' =$
$\Delta G''$						
$\Delta^2 G''$						
2	$\tilde{\nu}_{20}$		$\tilde{\nu}_{21}$			$\tilde{\nu}_{22}'' = 25886$

Tabela Deslandres cu  $\tilde{\nu}_{v'v''}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

Analog, cu ajutorul tranzițiilor 0-1 și 1-1 se obține numărul de undă al vibrației fundamentale  $\tilde{\nu}_0'$  ( $\Delta G'$ ) a stării electronice superioare:

$$\tilde{\nu}_0' = \Delta G' = \tilde{\nu}_{11}' - \tilde{\nu}_{01}' \quad (13)$$

$$\Delta^2 G' = \tilde{\nu}_{22}' - \tilde{\nu}_{12}' - (\tilde{\nu}_{12}' - \tilde{\nu}_{02}') = \tilde{\nu}_{22}' - 2\tilde{\nu}_{12}' + \tilde{\nu}_{02}' \quad (13')$$

### MODUL DE LUCRU

Spectrul optic al moleculei CN a fost obținut cu ajutorul unui spectrograf ROW cu trei prisme, înregistrându-se simultan și spectrul fierului pentru identificarea capetelor de bandă ale spectrului moleculei CN. Se observă două grupuri de benzi caracterizate prin  $\Delta v = -1$  și  $\Delta v = -2$  corespunzătoare unei anumite tranziții electronice.

a) Cu ajutorul liniilor apropiate ale fierului se determină lungimile de undă ale primelor trei capete de bandă pentru cele două grupuri. Grupul de benzi cu  $\Delta v = -2$  începe la  $\lambda \approx 4600 \text{ \AA}$ , iar cel cu  $\Delta v = -1$  la  $\lambda \approx 4210 \text{ \AA}$ .

Acestea se transformă apoi în numere de undă și se trec în tabelul Deslandres, știind că tranzițiile grupului de benzi  $\Delta v = 0$  au următoarele numere de undă:

Din datele obținute se calculează diferențele  $\Delta G'$  și  $\Delta G''$  care dau numerele de undă  $\tilde{\nu}_0'$  și  $\tilde{\nu}_0''$ , iar apoi  $\Delta^2 G'$  și  $\Delta^2 G''$  cu ajutorul cărora se calculează factorii de anarmonicitate  $\tilde{\nu}_0' x_0'$  și  $\tilde{\nu}_0'' x_0''$  folosind relațiile:

$$\Delta^2 G' = -2\tilde{\nu}_0' x_0' \quad \text{respectiv} \quad \Delta^2 G'' = -2\tilde{\nu}_0'' x_0'' \quad (14)$$

b) Se calculează constanta de forță  $K$  a moleculei în stările energetice inferioară și superioară cu relațiile:

$$\tilde{\nu}_0' = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K'}{\mu}} \quad \text{respectiv} \quad \tilde{\nu}_0'' = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K''}{\mu}} \quad (15)$$

unde  $c$  este viteza luminii, iar  $\mu$  este masa redusă a moleculei:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

c) Se calculează energia de disociere  $W_D$  în  $\text{cm}^{-1}$  a moleculei în cele două stări energetice cu formulele:

$$W_D' = \frac{\tilde{\nu}_0'^2}{4\tilde{\nu}_0' x_0'} [\text{cm}^{-1}] \quad \text{și} \quad W_D'' = \frac{\tilde{\nu}_0''^2}{4\tilde{\nu}_0'' x_0''} (\text{cm}^{-1}) \quad (16)$$

și se exprimă apoi aceste energii în eV.

$$1 \text{ cm}^{-1} = 1,23985 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$$

4

d) Valoarea  $v_D$  a numărului cuantic de vibrație, corespunde înălțimii asimptotei la curba ce reprezintă energia potențială (Fig. 2) a moleculei și de la care spectrul de vibrație devine continuu, adică molecula disociază, se obține din relația:

$$v_D = \frac{\tilde{\nu}_0'}{2\tilde{\nu}_0'x_0'} \quad (17)$$

Calculul se face pentru starea energetică inferioară.

e) Cunoscând energia de disociere  $W_D$  asociată de la punctul de energie potențială minimă (Fig. 2), Morse a propus următoarea funcția pentru energia potențială a oscilatorului nearmonic

$$W(r - r_e) = W_D \left[ 1 - e^{-\beta(r - r_e)} \right]^2 \quad (18)$$

în care  $\beta$  este o constantă. Această funcție are un minim pentru  $r = r_e$  și tinde asimptotic la  $W_D$  când  $r \rightarrow \infty$ .

Pentru valori mari ale lui  $r$ ,  $W \rightarrow W_D$ . Pentru valori apropiate de  $r_e$ , dezvoltând exponențiala în serie și reținând numai primii doi termeni ai dezvoltării se obține:

$$W(r - r_e) = W_D \beta^2 (r - r_e)^2$$

adică se obține expresia energiei oscilatorului armonic în care:

$$K = 2W_D \beta^2$$

Din relația (19) se determină parametrul  $\beta$ .

cu  $W_D$  în  $\text{cm}^{-1}$  (19)

$$\lambda_{O_1} = 4215,9 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{A_2} = 4197 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{O_2} = 4647 \text{ \AA}$$