

WYZNACZANIE ENERGII DYSOCJACJI MOLEKUŁY JODU (J_2)

DODATEK 1 - Teoria
uwaga: osobna numeracja literatury

1 Teoria (wstęp do wstępu do fizyki molekularnej)

Poniżej przedstawiono jedynie najistotniejsze informacje dotyczące fizyki molekularnej, konieczne do zrozumienia doświadczenia. Więcej na ten temat można znaleźć np. w podręcznikach^{1,2} oraz, dla najbardziej dociekliwych, w tzw. "biblii" spektroskopistów molekularnych³.

1.1 Struktura poziomów energetycznych molekuł dwuatomowych

Swobodne atomy występują w otaczającym nas świecie bardzo rzadko. Najczęściej mamy do czynienia z bardziej lub mniej skomplikowanymi układami wieloatomowymi - molekułami, cieciami, ciałami stałymi. Ta chęć do łączenia się atomów w większe grupy jest spowodowana istnieniem elektrycznych oddziaływań pomiędzy większością atomów. Oddziaływania te wynikają z istnienia niedomkniętych powłok elektronowych w atomach wszystkich pierwiastków za wyjątkiem atomów gazów szlachetnych. Molekuła powstaje, ponieważ jej energia jest mniejsza od energii systemu złożonego z odizolowanych od siebie tworzących ją atomów.

Znajdujące się odpowiednio blisko siebie atomy w celu uzupełnienia swych powłok elektronowych mogą:

- podzielić się elektronami (wiązanie *kowalencyjne*) np. molekuła H_2 , lub
- wypożyczyć jeden drugiemu część brakujących elektronów (wiązanie *jonowe*), np. molekuła $NaCl$.

Rozważmy poniżej energię wewnętrzną takiego układu. Składa się ona z energii kinetycznej i potencjalnej elektronów i nukleonów wchodzących w skład molekuły. Rozwiązanie równania Schrödingera z odpowiednim hamiltonianem umożliwia **przybliżenie Borna-Oppenheimera** (zaproponowane w 1927). Uwzględniając fakt, że nukleony poruszają się o wiele wolniej niż elektrony, zakłada się, iż funkcje falowe elektronów można sparametryzować ze względu na współrzędne nukleonów. Innymi słowy: lekkie elektrony dostosowują się natychmiast do każdej zmiany położenia nukleonów.

Funkcje falowe takiego układu mogą zostać przedstawione jako:

$$\Psi = \Psi_e(q, Q) \Psi_n(Q) \quad \text{Równanie 1}$$

gdzie q wyraża współrzędne elektronowe a Ψ_e jest zarówno funkcją q jak i współrzędnych nukleonowych Q .

Wartości własne energii można teraz zapisać w postaci:

$$E = E_e + E_n \quad \text{Równanie 2}$$

Energia nukleonów E_n jest związana z ich ruchem *oscylacyjnym* oraz *rotacyjnym* i funkcja falowa Ψ_n może zostać sfaktoryzowana dalej, prowadząc do wyrażenia:

$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_r \quad \text{Równanie 3}$$

gdzie Ψ_v jest częścią oscylacyjną a Ψ_r wyraża część rotacyjną.

Energie własne możemy wyrazić teraz w postaci:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad \text{Równanie 4}$$

Jak widać, stosując przybliżenie Borna-Oppenheimera, możemy oddzielnie rozpatrywać energie elektronową, oscylacyjną i rotacyjną.

Na zakończenie zdefiniujemy jeszcze jedno pojęcie:

Energia dysocjacji jest to najmniejsza energia potrzebna do rozseparowania składników molekuly znajdującej się w stanie podstawowym.

1.1.1 Energia elektronowa.

Molekuła, podobnie jak i atom może posiadać różne stany powłoki elektronowej. Najniższy energetycznie stan jest nazywany *stanem podstawowym*. Absorpcja odpowiedniego kwantu energii prowadzi do zmiany konfiguracji elektronów – wzbudzenia elektronowego molekuly. Wzbudzeniu temu mogą ulegać zarówno zewnętrzne, wspólne elektrony *walencyjne* jak i elektrony znajdujące się na wewnętrznych powłokach poszczególnych atomów – składników molekuly. Elektronowy stan wzbudzony jest na ogół stanem niestabilnym. Procesy takie jak fluorescencja czy jonizacja mogą prowadzić do *dysocjacji*, czyli rozpadu molekuly. Energie potrzebne do wzbudzenia leżą na ogół w zakresie kilku eV dla elektronów walencyjnych i są rzędu $10^2 - 10^3$ eV dla elektronów wewnętrznych. Przyjęto stosować następujące oznaczenia dla stanów elektronowych: X – stan podstawowy, A, B, C, kolejne stany wzbudzone.

1.1.2 Energia oscylacyjna (wibracyjna)

Jak wspomniano powyżej, molekuła jako układ związany charakteryzuje się pewnym minimum energetycznym ze względu na położenie wchodzących w jej skład atomów. Najprostszym przybliżeniem takiego oddziaływania jest paraboliczna studnia energii potencjalnej,

$$U = U_e + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 \quad \text{Równanie 5}$$

gdzie R oznacza odległość między atomami a R_e jest odległością przy której występuje minimum potencjału – U_e . Stała k charakteryzuje siłę oddziaływania między atomami

$$F = -\frac{dU}{dR} = -k(R - R_e) \quad \text{Równanie 6}$$

Widać, że w wyniku działania takiej siły atomy mogą wykonywać oscylacje wokół położenia równowagi.

Rozwiązując powyższy układ *oscylatora harmonicznego* przy pomocy mechaniki kwantowej⁴ otrzymamy następujące możliwe wartości energii

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_e \quad \text{Równanie 7}$$

gdzie v – *oscylacyjna liczba kwantowa* może przybierać wartości: $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ oraz

$$\omega_e = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \quad \text{Równanie 8}$$

jest klasyczną częstotliwością drgań układu o masie zredukowanej μ .

Odpowiadające tym energiom stany własne układu nazywamy *oscylacyjnymi stanami kwantowymi*.

Z powyższych równań wynika, że:

- najniższy stan energetyczny posiada energię różną od zera – nukleony nigdy nie są w spoczynku,
- różnica energii pomiędzy poszczególnymi poziomami oscylacyjnymi jest stała i wynosi:

$$E_v = E_{v+1} - E_v = \hbar\omega_e \quad \text{Równanie 9}$$

Powyższy model może być stosowany tylko dla niskich oscylacyjnych liczb kwantowych. Dla wyższych energii przybliżenie potencjału równaniem 5 nie może być dobre, gdyż możemy spodziewać się, że z jednej strony atomy nie mogą zbliżyć się do siebie dowolnie blisko, z drugiej zaś strony wiemy, że molekuły ulegają dysocjacji, czyli istnieje odległość gdzie jej składniki przestają ze sobą oddziaływać.

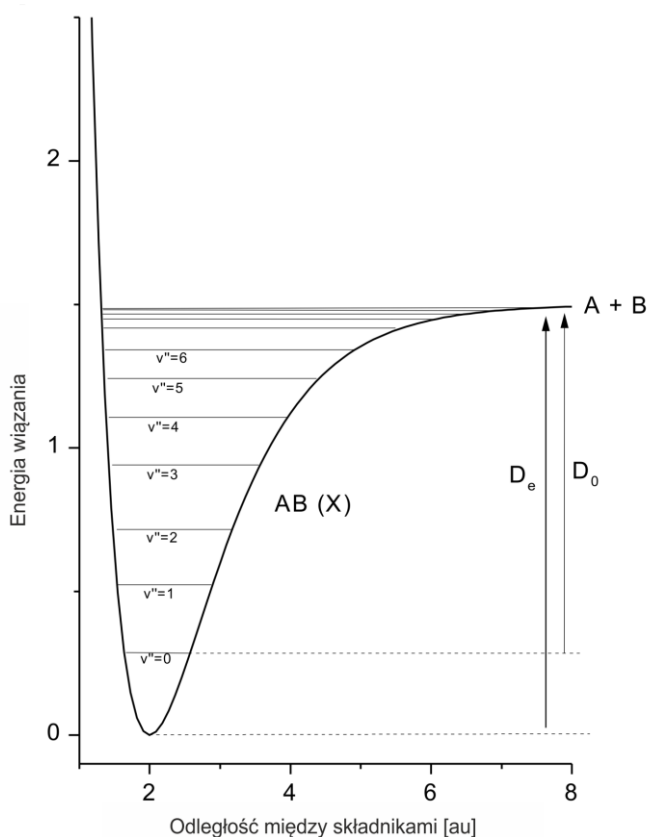
Rzeczywista studnia potencjału nie jest więc symetryczna i mówimy, że molekuła jest oscylatorem *anharmonicznym*.

Stosunkowo dobrym przybliżeniem rzeczywistości jest model, gdzie energia potencjalna molekuly dwuatomowej jest wyrażona wzorem:

$$U = D_e \left\{ 1 - \exp \left[-a(R - R_0) \right] \right\}^2 \quad \text{Równanie 10}$$

podanym po raz pierwszy w 1929 przez P.M. Morse'a.

Przykładowy wykres $U(R-R_0)$ jest przedstawiony na Rys. 1. Jak widać, jest to niesymetryczna studnia potencjału o głębokości D_e i parametrze a odpowiadającym za jej szerokość. Taki układ, rozważając klasycznie, po zaabsorbowaniu energii większej lub równej D_e ulegnie rozpadowi - *dysocjacji*.



Rys. 1. Przykładowa studnia potencjału Morse'a hipotetycznej molekuly dwuatomowej AB z zaznaczonymi poziomami oscylacyjnymi. D_0 – energia dysocjacji, D_e – głębokość studni potencjału. $R_0 = 2$ au.

Rozwiązanie równania Schrödingera dla układu anharmonicznego prowadzi do następującego wzoru na energie własne stanów oscylacyjnych:

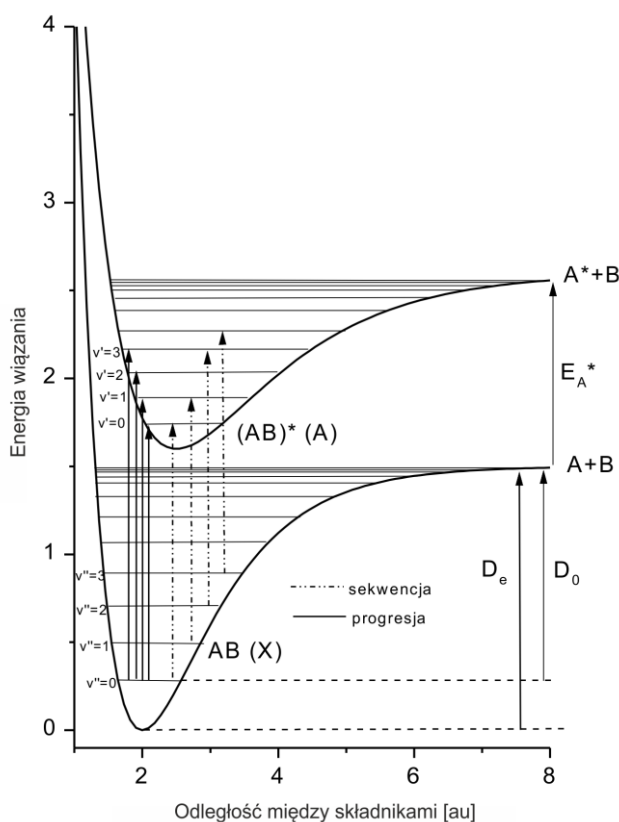
$$E_v = \hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_e x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \hbar\omega_e y_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots$$

Równanie 11

gdzie $\omega_e x_e$ i $\omega_e y_e$ są stałymi anharmonicznymi a oscylacyjna liczba kwantowa v przybiera, tak jak poprzednio, wartości $v = 0, 1, 2, 3, \dots$

Porównajmy otrzymany układ poziomów energetycznych z systemem poziomów oscylatora harmonicznego. Uwzględniając fakt, że kolejne stałe anharmoniczne maleją bardzo szybko, widać że odległości energetyczne między poziomami oscylacyjnymi będą maleć ze wzrostem liczby kwantowej v – zagęszczać się przy zbliżaniu do granicy dysocjacji, w miarę słabnięcia sił wiążących – patrz Rys. 1. Również w tym przypadku dla $v = 0$ energia oscylacyjna układu $E_v \neq 0$, co powoduje że rzeczywista energia potrzebna do zdysocjowania molekuly – oznaczmy ją przez D_0 , jest mniejsza od głębokości studni potencjału D_e . Typowe odległości pomiędzy poziomami oscylacyjnymi o małych v są rzędu dziesiątych części eV.

System oscylacyjnych stanów kwantowych jest **charakterystyczny dla danego poziomu elektronowego** molekuly. Wynika to z faktu, że różne konfiguracje molekularnej powłoki elektronowej reprezentują różne siły wiązania, ze stanami odpychającymi włącznie. Hipotetyczne krzywe energii potencjalnej molekuly odpowiadające różnym stanom elektronowym przedstawiono na Rys. 2.



Rys. 2. Struktura oscylacyjnych stanów energetyczny dla dwóch różnych stanów elektronowych hipotetycznej molekuly dwuatomowej AB. Szczegóły w tekście.

1.1.3 Energia rotacyjna

Molekuła posiada również energię związaną z jej ruchem rotacyjnym.

Najprostszym modelem jest przybliżenie sztywnego rotatora, przedstawiające molekułę jako układ dwóch atomów znajdujących się w ustalonej odległości od siebie R . Rozwiązanie równania Schrödingera dla takiego układu daje następujące dozwolone wartości energii rotacyjnej:

$$E_R(J) = B' J(J+1) \quad \text{Równanie 12}$$

gdzie J jest rotacyjną liczbą kwantową i może przybierać wartości $J = 0, 1, 2, \dots$ a **stała rotacyjna** B' jest określona przez

$$B' = \hbar^2 / 2I, \quad I = \mu R^2 \quad \text{Równanie 13}$$

gdzie I jest momentem bezwładności.

Odstępy energetyczne poziomów rotacyjnych są na ogół o rząd wielkości mniejsze od odległości między poziomami oscylacyjnymi i wynoszą typowo $\sim 10^{-2} \text{ eV}$. Łatwo zobaczyć, że odległości między poziomami rotacyjnymi rosną liniowo ze wzrostem J : $\Delta E(\Delta J=1) = 2B'(J+1)$.

1.2 Prawdopodobieństwa przejść elektronowo-oscylacyjnych – zasada Francka-Condon

Przejściami *elektronowo-oscylacyjnymi* nazywamy przejścia pomiędzy stanami oscylacyjnymi należącymi do różnych stanów elektronowych molekuły.

Tradycyjnie, oscylacyjne liczby kwantowe wyższego poziomu elektronowego oznaczamy przez v' a poziomu niższego przez v'' .

Progresję nazywamy serię przejść z jednego poziomu oscylacyjnego do kolejnych stanów oscylacyjnych innego poziomu elektronowego.

Sekwencję nazywamy przejścia pomiędzy dwoma poziomami oscylacyjnymi różnych stanów elektronowych, dla których $\Delta v = \text{const}$.

Progresje i sekwencje przedstawiono na Rys. 2.

Prawdopodobieństwo elektrycznego przejścia dipolowego jest proporcjonalne do kwadratu wyrażenia:

$$R_{ev} = \int \Psi_{ev}^* \mu_D \Psi_{ev}'' d\tau_{ev} \quad \text{Równanie 14}$$

gdzie μ_D jest operatorem elektrycznego momentu dipolowego a Ψ'_{ev} oraz Ψ''_{ev} są funkcjami falowymi odpowiednio górnego i dolnego stanu.

Stosując omówione powyżej przybliżenie Borna-Oppenheimera możemy otrzymać:

$$R_{ev} = R_e \int \Psi_v' \Psi_v'' dr \quad \text{Równanie 15}$$

gdzie

$$R_e = \int \Psi_e'^* \mu \Psi_e'' d\tau_e \quad \text{Równanie 16}$$

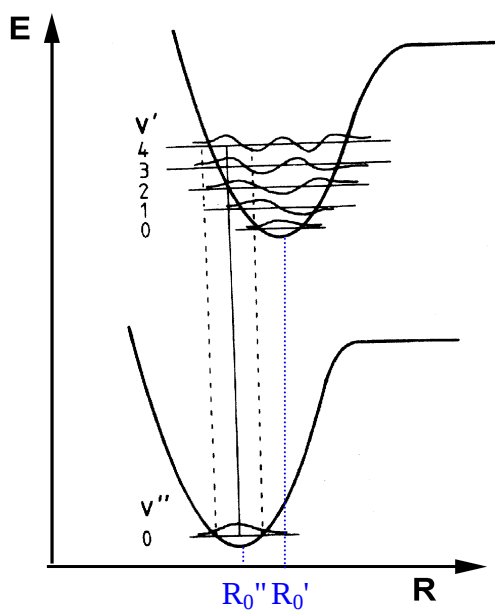
nie zależy od v' i v'' .

O różnicach w prawdopodobieństwach przejść pomiędzy różnymi poziomami oscylacyjnymi mówi więc wyrażenie

$$\left| \int \Psi_v' \Psi_v'' dr \right|^2 \quad \text{Równanie 17}$$

znane jako **czynniki Francka-Condon**. Wyraża ono stopień przekrywania się oscylacyjnych funkcji falowych górnego i dolnego poziomu.

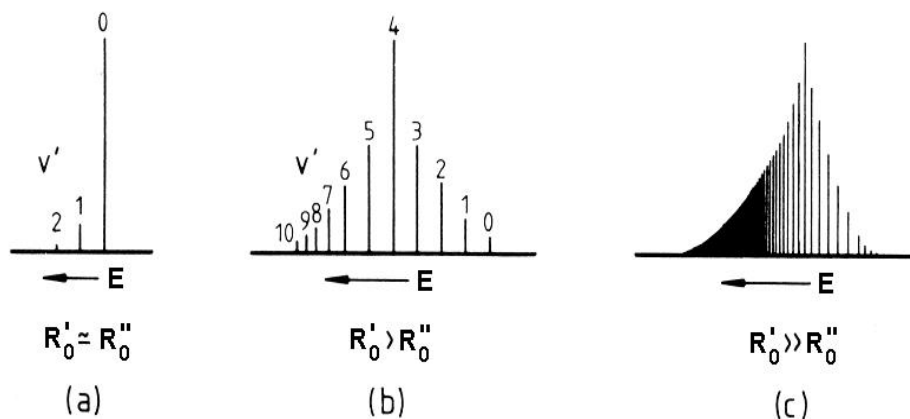
Rys. 3. przedstawia wykresy funkcji falowych różnych stanów oscylacyjnych dla dwóch poziomów elektronowych, dla których R_0' jest większe od R_0'' .



Rys. 3 Funkcje falowe różnych stanów oscylacyjnych.

Widać, że stopnie przekrywania się funkcji falowej dolnego poziomu z kolejnymi górnymi poziomami oscylacyjnymi są różne, osiągając maksimum dla $v'=4$.

Rys. 4 przedstawia typowe rozkłady prawdopodobieństw przejść (wielkości czynników Francka-Condon) dla 3 różnych wzajemnych położań minimum potencjału górnego (R_0') i dolnego (R_0'') stanu elektronowego.



Rys. 4 Typowe rozkłady natężeń progresji oscylacyjnych dla różnych wzajemnych położań minimum potencjału górnego (R_0') i dolnego (R_0'') stanu elektronowego.

Już w 1925 roku, przed pojawieniem się teorii Schrödingera, podobne wytłumaczenie rozkładów natężeń linii przejść oscylacyjno-elektronowych przedstawił Franck.

Traktując molekułę jako oscylator klasyczny oraz uwzględniając fakt, że jądra molekuły są o wiele cięższe od elektronu doszedł do wniosku, że w czasie przejścia oscylacyjno-elektronowego jądra molekuły nie zmieniają swego położenia ani prędkości z czego wynika, że *przejścia elektronowe odbywają się "pionowo" na wykresach energii potencjalnej.*

Biorąc pod uwagę, że oscylator klasyczny najwięcej czasu przebywa w punktach zwrotnych swego ruchu wnioskował, iż

najbardziej prawdopodobne są przejścia pomiędzy poziomami dla których punkty zwrotne ruchu oscylacyjnego mają takie samo położenie.

Jak widać jego wnioski były jakościowo podobne do wyników mechaniki kwantowej, otrzymanych po raz pierwszy w 1928 roku przez Condoną. Stąd nazywają się one regułą Francka-Condoną.

1.3 Termiczne obsadzenie poziomów energetycznych

W danej temperaturze, w warunkach równowagi termodynamicznej, bez oddziaływania z zewnętrznymi polami, stosunek populacji układów w dwóch stanach energetycznych, o energiach E_n i E_m jest wyrażony **wzorem Boltzmanna**:

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad \text{Równanie 18}$$

gdzie $\Delta E = E_n - E_m$, a g_n i g_m oznaczają krotność degeneracji tych stanów.

W przypadku atomów w temperaturach rzędu 10^2 K odległość energetyczna stanów wzbudzonych od poziomu podstawowego jest tak duża, iż populację termiczną stanów wzbudzonych możemy zaniedbać. Inaczej w molekułach, gdzie małe odległości pomiędzy poziomami rotacyjnymi i oscylacyjnymi powodują, że już w temperaturze pokojowej istotna ich liczba może znajdować się w stanach wzbudzonych termicznie.

Na przykład, dla molekuly I_2 energie kolejnych poziomów oscylacyjnych podstawowego stanu elektronowego, $v''=1,2,3,4$ w stosunku do poziomu $v''=0$ w przybliżeniu wynoszą odpowiednio 0.026, 0.056, 0.079, 0.105 eV.

Obliczając na podstawie wzoru Boltzmanna stosunki populacji tych poziomów względem poziomu $v''=0$ w temperaturze 300K otrzymamy odpowiednio wartości: 0.36, 0.13, 0.05, 0.02. Widać więc, że już w temperaturze pokojowej więcej niż 1/3 molekuł jodu jest w oscylacyjnym stanie wzbudzonym $v''=1$.

1.4 Różne drogi dysocjacji

Przyglądając się systemowi stanów energetycznych molekuly możemy zauważyć, że dostarczenie do układu energii większej lub równej energii dysocjacji nie zawsze prowadzi do fragmentacji. Elektronowe stany wzbudzone i związane z nimi systemy poziomów oscylacyjnych i rotacyjnych najczęściej leżą powyżej granicy dysocjacji poziomu podstawowego. Molekuła w takich stanach może być w dalszym ciągu układem związanym, mimo że jej energia wewnętrzna jest większa od D_0 . Każdemu z takich stanów wzbudzonych odpowiada studnia potencjału o skończonej głębokości, która dla dużych R dąży do charakterystycznej dla danego stanu granicy dysocjacji. Inaczej mówiąc: dostarczając odpowiedniej energii możemy doprowadzić do dysocjacji molekuly do różnych stanów końcowych - *istnieje wiele sposobów dysocjacji*. Powstające fragmenty będą znajdować się w różnych energetycznie stanach wewnętrznych. I tak:

- fragmenty pochodzące z procesu wzbudzenia do granicy dysocjacji podstawowego stanu elektronowego znajdują się w stanie podstawowym,
- w przypadku dysocjacji do granicy stanu wzbudzonego, co najmniej jeden z fragmentów będzie znajdował się w stanie wzbudzonym.

Bilans energetyczny tych procesów możemy zapisać (zakładając wzbudzenie do granicy dysocjacji $\Leftrightarrow$ fragmenty nie posiadają energii kinetycznej):

- dla procesu dysocjacji stanu podstawowego



gdzie AB – molekuła dwuatomowa w stanie podstawowym, E_1 energia dostarczona do układu, $E_1 = D_0$ – energia dysocjacji;

- dla procesu dysocjacji ze wzbudzonego stanu elektronowego



gdzie przez $*$ oznaczamy elektronowy stan wzbudzony, $E_2 = D_0 + E_A^*$, oraz E_A^* wyraża energię atomu wzbudzonego A^* .

Podsumowując, kolejne energie dysocjacji z poszczególnych stanów elektronowych molekuly wynoszą: **D_0 + energia wewnętrzna produktów.**

1.5 Ekstrapolacja Birge-Sponer

Ekstrapolacja Birge-Sponer polega na graficznym wyznaczeniu energii dysocjacji danego stanu elektronowego⁵.

Korzystając z wyniku przybliżonego rozwiązania równania Schrödingera dla oscylatora anharmonicznego, przedstawionego powyżej w rozdziale 1.1.2

Równanie 11, możemy obliczyć odstęp energetyczny pomiędzy dwoma kolejnymi poziomami oscylacyjnymi.

Uwzględniając tylko pierwszą poprawkę na anharmoniczność otrzymamy :

$$\begin{aligned}\Delta E\left(v+\frac{1}{2}\right) &\equiv E(v+1)-E(v) \approx \\ &\approx \hbar\omega_e\left(v+\frac{3}{2}\right)-\hbar\omega_e x_e\left(v+\frac{3}{2}\right)^2-\hbar\omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)+\hbar\omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 = \\ &= \hbar\omega_e-\hbar\omega_e x_e 2(v+1)\end{aligned}$$

Równanie 21

Energia dysocjacji jest sumą wszystkich odstępów energetycznych $\Delta E(v+1/2)$ począwszy od poziomu zerowego aż do granicy dysocjacji.

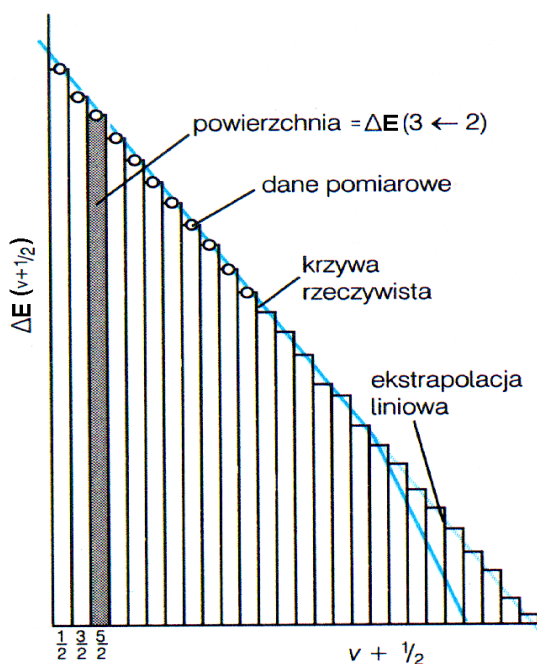
Równanie 21 pokazuje, że odległości energetyczne kolejnych poziomów maleją liniowo ze wzrostem v . Znając energie pewnej liczby poziomów wibracyjnych o danych liczbach kwantowych v możemy narysować prostą $\Delta E(v+1/2)$ i ekstrapolować ją liniowo do przecięcia się z osią odciętych ($v+1/2=0$) i rzędnych ($\Delta E=0$). Powierzchnia zawarta pod prostą jest równa D_0 . Przypadek, gdy nie znamy liczb kwantowych v rozważany jest w Dodatku 2.

Zauważmy jeszcze, że:

- współczynnik nachylenia prostej jest równy współczynnikowi anharmoniczności $-2\hbar\omega_e x_e$
- prosta przecina oś rzędnych w punkcie $\frac{\omega_e}{2\omega_e x_e}-\frac{1}{2}$,
- czyli $v_{MAX} = \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e}$ określa ostatni związany stan oscylacyjny.

Nie należy zapominać, że ekstrapolacja Birge-Sponer uwzględnia tylko pierwszą poprawkę anharmoniczną. Dlatego większość wykresów $\Delta E_v(v)$ będzie wykazywała, szczególnie dla wysokich wartości v , pewne odstępstwa od liniowości. Z tego powodu wartości energii dysocjacji otrzymane przy pomocy tej metody są na ogół większe od rzeczywistych.

Na Rys. 5 przedstawiono przykładowy wykres Birge-Sponer.



Rys. 5 Wykres Birge-Sponer.

¹ J.M. Hollas: *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons 1987, ISBN 0 471 91131 3.

² A. Beiser: *Concepts of Modern Physics*, McGraw-Hill 1995, ISBN 0 07 004814 2.

³ G. Herzberg: *Spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York 1950.

⁴ Wykład z mechaniki kwantowej.

⁵ Atkins, P.W, *Chemia, przewodnik po chemii fizycznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997, ISBN 83-01-12323-0.