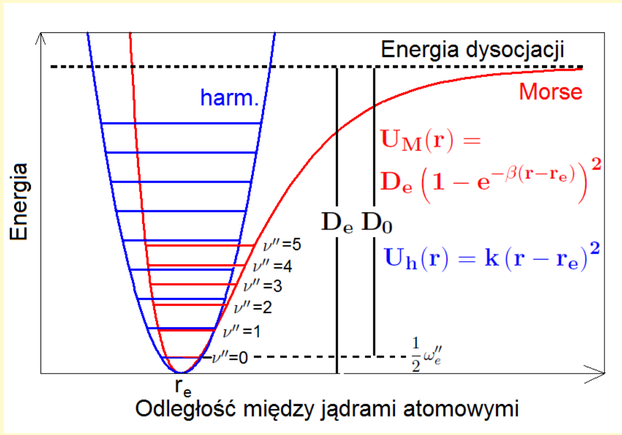
Wyznaczanie energii dysocjacji molekuły jodu (I_2)

Konrad Iskra

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Jagielloński

Struktura poziomów energetycznych molekuły

Widmo absorpcyjne cząsteczek jodu w zakresie 500–600nm charakteryzuje się bogatą strukturą elektronowo – oscylacyjną. Jego analiza umożliwia uzyskanie charakterystycznych dla jodu wielkości termodynamicznych. Molekuła dwuatomowa jest często opisywana za pomocą modelu oscylatora anharmonicznego, a postać potencjału oddziaływania tworzących ją atomów została zaproponowana przez Philipa Morse'a w 1929 roku.



Potencjały: Morse'a i harmoniczny

Rozwiązanie równania Schrödingera dla molekuły w przybliżeniu Borna–Oppenheimera określa dozwolone wartości energii w postaci sumy trzech członów: elektronowego, oscylacyjnego oraz rotacyjnego.

Przejścia między stanami oscylacyjnymi należącymi do różnych stanów elektronowych molekuły nazywa się przejściami elektronowo–oscylacyjnymi.

Energie własne G_ν stanów oscylacyjnych wyrażają się w postaci szeregów:

$$G_\nu = \omega_e\left(\nu+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(\nu+\frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e\left(\nu+\frac{1}{2}\right)^3 - \cdots,$$

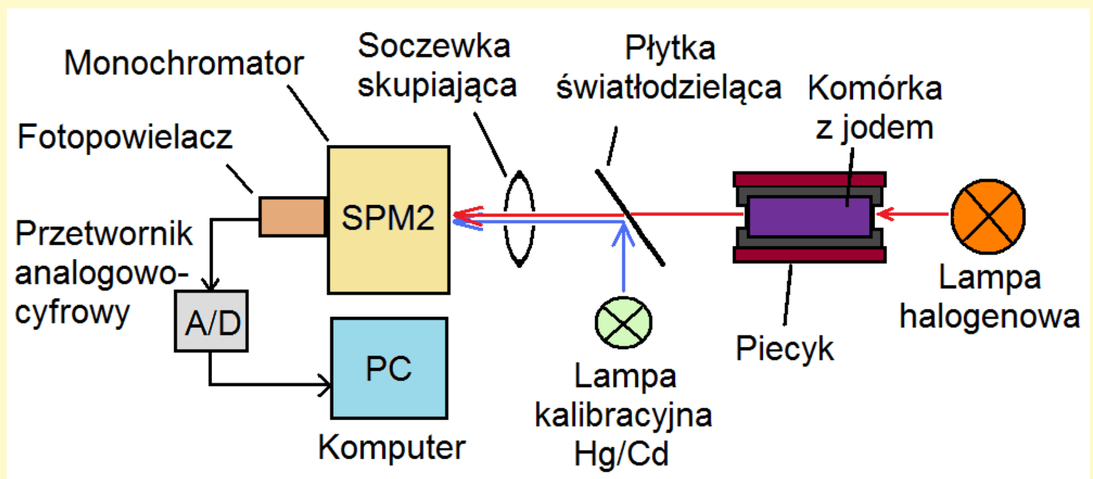
ω_e oznacza częstość infinitezymalnych amplitud wibracyjnych, a $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, itd. to stałe anharmoniczne. Uwzględniając tylko wyrazy liniowe i kwadratowe, energię przejścia między dwoma poziomami wibracyjnymi ν'' i ν' można zapisać jako:

$$\omega(\nu'',\nu') = \nu_e + \omega'_e\left(\nu'+\frac{1}{2}\right) - \omega'_e x'_e\left(\nu'+\frac{1}{2}\right)^2 - \omega''_e\left(\nu''+\frac{1}{2}\right) + \omega''_e x''_e\left(\nu'+\frac{1}{2}\right)^2,$$

ν_e jest różnicą energii między minimami potencjałów obu poziomów.

Energia dysocjacji to najmniejsza ilość energii konieczna do rozdzielenia składników cząsteczki znajdujących się w stanie podstawowym.

Układ doświadczalny i metoda pomiaru

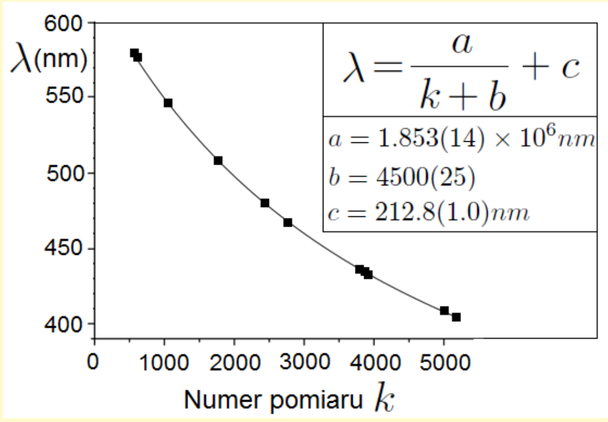


Schemat układu doświadczalnego

Wiązka światła z lampy halogenowej skierowana na komórkę z jodem ulega częściowemu pochłonięciu. Natężenia dwóch wiązek: padającej I_0 oraz wychodzącej I łączy absorbancja zdefiniowana wzorem:

$$A(\lambda) = \alpha(\lambda)L = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right),$$

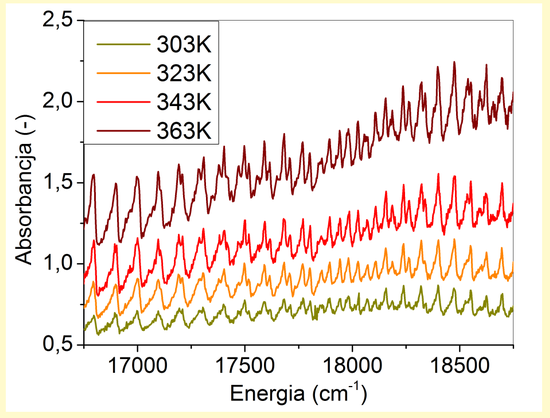
$\alpha(\lambda)$ oznacza współczynnik absorpcji, L – długość ośrodka.



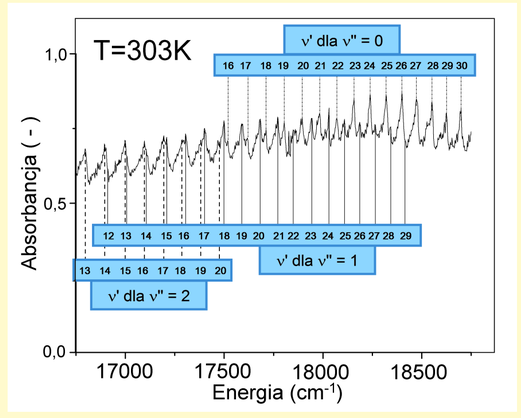
Krzywa dyspersji monochromatora

Pomiar natężeń wiązki dla kolejnych długości fali wybieranych przez monochromator umożliwia otrzymanie ciągłego widma absorpcyjnego badanej molekuły.

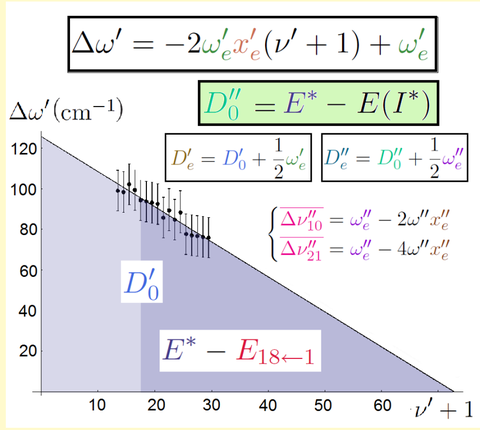
Wyniki



Absorbancja w różnych temperaturach



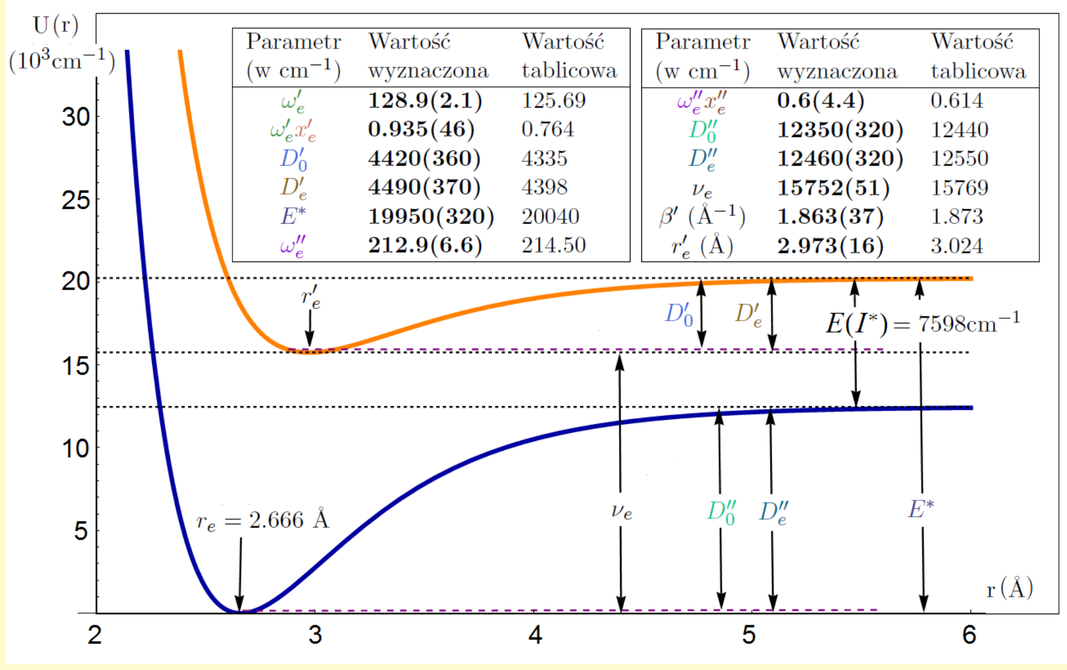
Widmo ze zidentyfikowanymi przejściami



ν'	$\nu''=0$	$\Delta\nu''_{10}$	$\nu''=1$	$\Delta\nu''_{21}$	$\nu''=2$
	…	…	…		
21	17981.8	213.3	17768.5		
	86.6		85.8		
20	17895.2	212.5	17682.7	213.5	17469.2
	91.3		92.6		89.7
19	17803.9	213.8	17590.1	210.6	17379.5
	94.0		93.2		92.4
18	17709.9	213.0	17496.9	209.8	17287.1
	94.5		93.8		95.1
17	17615.4	212.3	17403.1	211.1	17192
	97.3		94.4		95.8
16	17518.1	209.4	17308.7	212.5	17096.2
			99.4		96.4
			…	…	…
Śr. z całej tabeli:		**211.8(2.2)**		**210.7(2.2)**	

Metoda ekstrapolacyjna Birge-Sponer i część tabeli Deslandresa

Z parametrów dopasowania otrzymano: ω'_e i $\omega'_e x'_e$, z pól pod wykresem: energię D'_0 oraz energię E^* konieczną do zajścia procesu $I_2 \rightarrow I + I^*$. Na podstawie tych danych określono głębokość D'_e studni potencjału poziomu wzbudzonego i energię dysocjacji D''_0 z poziomu podstawowego. Rozwiązanie układu równań z różnicami energii przejść dało wartości: ω''_e i x''_e i ostatecznie głębokość D''_e studni potencjału poziomu podstawowego.



Parametr (w cm^{-1})	Wartość wyznaczona	Wartość tablicowa
ω'_e	**128.9(2.1)**	125.69
$\omega'_e x'_e$	**0.935(46)**	0.764
D'_0	**4420(360)**	4335
D'_e	**4490(370)**	4398
E^*	**19950(320)**	20040
ω''_e	**212.9(6.6)**	214.50

Parametr (w cm^{-1})	Wartość wyznaczona	Wartość tablicowa
$\omega''_e x''_e$	**0.6(4.4)**	0.614
D''_0	**12350(320)**	12440
D''_e	**12460(320)**	12550
ν_e	**15752(51)**	15769
β' (Å^{-1})	**1.863(37)**	1.873
r'_e (Å)	**2.973(16)**	3.024

Studnie Morse'a i wyznaczone stałe spektroskopowe

Podsumowanie

Prawie wszystkie znalezione stałe spektroskopowe w granicach swoich niepewności zgadzają się z danymi tablicowymi, co świadczy o tym, że stosunkowo prosty model potencjału anharmonicznego Morse'a dobrze opisuje strukturę poziomów energetycznych cząsteczki I_2. Uzyskanie rezultatów obarczonych niewielką niepewnością względną (rzędu kilku %) było możliwe dzięki wykorzystaniu wysokiej jakości monochromatora pryzmatycznego oraz dokładnemu zestawieniu układu pomiarowego. Pokazano, że w spektroskopii w wyniku wnikliwej analizy danych doświadczalnych można często uzyskać cały szereg istotnych parametrów charakteryzujących badaną cząsteczkę.

Literatura

[1] Cedeño D., *Band Spectrum and Dissociation of the Iodine Molecule*, http://my.ilstu.edu/~dcedeno/

[2] Snadden R.B., *The Iodine Spectrum Revisited*, J. Chem. Educ., 1987

[3] National Institute of Standards and Technology Webbook, http://webbook.nist.gov/

XVI Studencka Sesja Plakatowa, 7 maja 2014r., Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UJ w Krakowie