1. SPECTRELE DE VIBRATIE - ROTATIE ALE MOLECULELOR DIATOMICE

1) **Introducere**

Daca se examineaza spectrul de emisie sau de absorbtie al unei molecule diatomice se va observa ca, in general, exista trei tipuri distincte de spectre:

In *vizibil-ultraviolet* $(1 - 10\ eV)$ apar spectre de banda, constand din regiuni de absorbtie sau de emisie ce se termina brusc intr-o parte si treptat intr-alta. Spectrografele cu mare putere de rezolutie pot rezolva aceste bande care constau din mai multe linii.

In regiunea *infrarosului* $(0,1 - 1\ eV)$ apar alte bande simetric distribuite in jurul centrului, unde poate exista fie un maxim puternic, fie un minim de intensitate. Aceste bande sunt compuse dintr-un mare numar de linii inguste, dispuse la intervale aproximativ egale.

Spectrele din regiunea *infrarosului indepartat* sau al *microundelor* (sub $0,1\ eV$) constau din mai multe linii aproape egal distantate. Moleculele diatomice homonucleare (formate din atomi identici) nu prezinta decat spectrul din regiunea vizibil-ultraviolet.

In continuare ne vom referi numai la spectrele de rotatie-vibratie ale moleculelor diatomice in stare gazoasa, ce apar in regiunea infrarosie a spectrului.

Scopul lucrarii este de a prelucra spectrul de vibratie-rotatie a moleculelor diatomice de acid clorhidric in stare gazoasa, verificandu-se, pe de o parte, pozitia liniilor din spectru (prin folosirea unei expresii adecvate pentru nivelele energetice), iar pe de alta parte, explicandu-se intensitatile relative ale acestor linii pe baza distributiei moleculeor pe diferite nivele de vibratie si de rotatie la o temperatura data.

2) **Spectrele de vibratie-rotatie ale moleculelor diatomice**

Pentru a exprima pozitia diverselor linii dintr-un spectru de rotatie-vibratie este nevoie sa se utilizeze o expresie adecvata pentru nivelele energetice corespunzatoare. In anexa A de la finele acestui material este prezentata si explicata pe larg urmatoarea expresie:

$$\frac{E_{nJ}}{hc} = \widetilde{\nu}_e\left(n+\frac{1}{2}\right) - \chi_e\widetilde{\nu}_e\left(n+\frac{1}{2}\right)^2 + B_eJ\left(J+1\right) \tag{1.1}$$

$$-\alpha_e\left(n+\frac{1}{2}\right)J\left(J+1\right) - D_eJ^2\left(J+1\right)^2 + ...$$

Simbolurile utilizate pentru diferitele constante sunt uzuale in studiile de spectroscopie.

Primul termen reprezinta energia de vibratie in aproximatia oscilatorului armonic, al doilea este corectia de anarmonicitate (o reprezentare mai precisa ar necesita si introducerea unor temeni de tipul $\left(n+\frac{1}{2}\right)^3$). Al treilea termen descrie energia de rotatie in aproximatia rotorului rigid, al patrulea corespunde interactiei dintre miscarea de rotatie si cea de vibratie, iar ultimul (care este cel mai adesea foarte mic si poate fi neglijat) corectia de nerigiditate.

n si J sunt numerele cuantice de vibratie, respectiv de rotatie ce pot lua valori intregi si pozitive, inclusiv valoarea 0. Nivelele energetice desemnate prin expresia (1.1) sunt masurate in cm^{-1}, iar parametrii $\widetilde{\nu}_e$, B_e, α_e si D_e tot in cm^{-1}. χ_e este adimensional.

Deoarece distantele dintre diferitele nivele de vibratie sunt mult mai mari decat distantele dintre nivelele de rotatie, acestea din urma formeaza o structura fina fata de fiecare nivel de vibratie. Tranzitiile intre aceste nivele ar fi foarte numeroase daca nu ar interveni *reguli de selectie*. Aceste reguli reprezinta o exprimare simpla a faptului ca pentru multe combinatii de n si de J probabilitatile de tranzitie sunt egale cu zero (cel putin in aproximatia dipolara electrica, ce da si tranzitiile cele mai intense). In aceasta aproximatie regulile de selectie sunt

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0,\ \pm 1 \ \text{ cu paritatea } + \leftrightarrow - \\ \Delta n &= \pm 1, \pm 2, ... \end{aligned}$$

Pentru frecvente de vibratie de ordinul 10^{14} Hz primul nivel de vibratie este cu $6,63\times 10^{-34} J\ s \times 10^{14} s^{-1} = 6,63\times 10^{-20} J$ deasupra nivelului fundamental. La temperatura camerei (300 K) produsul $kT = 1,38\times 10^{-23} J/K \times 300K \approx 4\times 10^{-21} J$. Raportul $\Delta E/kT = \frac{6,63\times 10^{-20} J}{4\times 10^{-21} J} \approx 15$. In acesta situatie factorul Boltzmann $e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \sim e^{-15} \approx 3\times 10^{-7} \approx 0$ sau, cu alte cuvinte, o fractiune infima din molecule se afla pe prima stare excitata (ca sa nu mai vorbim de celelalte stari excitate), imensa majoritate a moleculelor aflandu-se pe starea *vibrationala* fundamentala (la echilibru temodinamic cu un termostat la temperatura T).

Pe de alta parte, in cazul nivelelor de rotatie, raportul $\Delta E/kT$ este de pana la 1000 de ori mai mic, ceea ce face ca factorul Boltzmann sa se apropie de 1 si sa scada, destul de lent, cu cresterea lui J. In acest mod, si alte nivele decat cele cu $J = 0$ sunt populate, ba chiar mai mult, datorita degenerarii $2J+1$, starile cele mai populate se afla in zona numerelor cuantice J intre 4 si 8 (depinzand de molecula si de temperatura). De regula, absorbtia in IR se realizeaza de la nivelul energetic fundamental caracterizat de $n = 0$ pana

pe primul nivel vibrational excitat caracterizat de $n = 1$. La, practic, aceeasi frecventa ar putea avea loc absorbtia de la $n = 1$ la $n = 2$, dar, cum s-a aratat mai sus, populatia starii cu $n = 1$ este infima in comparatie cu aceea a starii cu $n = 0$. Pentru $n = 0$, insa, exista populatii diferite de zero pentru o plaja mai larga de numere J.

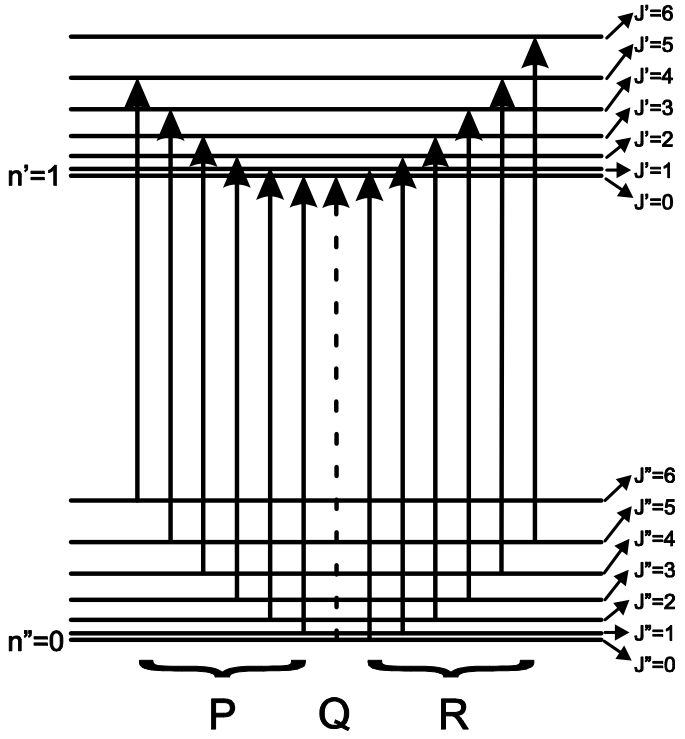
Daca se poate vorbi, in general, de absorbtie intre starea initiala $(n", \ J")$ si starea finala $(n', \ J')$, in practica, absorbtiile se efectueaza intre starile cu $n" = 0$ si $n' = 1$, iar $\Delta J = J' - J" = 0, \pm 1$. Pentru majoritatea moleculelor insa starile cu acelasi J au aceeasi paritate si atunci tranzitiile in care $\Delta J = 0$ nu se observa. Cum, prin uzanta, tranzitiile cu $\Delta J = -1, \ 0, \ +1$ se numesc de tip $P, \ Q$ si R, putem zice ca tranzitiile Q sunt interzise. De fapt, tranzitia $\Delta J = 0$ poate aparea daca molecula poseda si un moment cinetic electronic de-a lungul axei internucleare. Pentru starea fundamentala a moleculelor diatomice cunoscute, electronii nu poseda niciun moment cinetic de-a lungul axei, cu exceptia notabila a cazului moleculei NO. Principala diferenta in ultimul caz este ca tranzitiile cu $\Delta J = 0$ fiind permise (ramura Q) si toate liniile acestei ramuri aflandu-se la aceeasi frecventa, in centrul spectrului apare o linie intensa.

Deci tranzitiile cele mai probabile dintre nivele (1.1) corespund regulilor de selectie

$$\Delta J = \pm 1; \quad \Delta n = \pm 1 \tag{1.2}$$

De asemenea, pot fi observate experimental (datorita anarmonicitatii vibratiilor) si tranzitii pentru care $\Delta n > \pm 1$, dar care sunt mult mai slabe decat cele cu $\Delta n = \pm 1$, numite si tranzitii fundamentale.

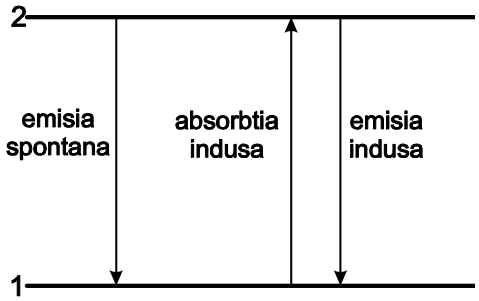
In cazul moleculelor HCl sau DCl se vor vedea numai tranzitiile de tip P si R care, se zice, formeaza doua *ramuri.* Cu alte cuvinte, ramura P cuprinde tranzitiile in care $J' = J" - 1$ (adica $1 \to 0, \ 2 \to 1, \ 3 \to 2, ...$) iar ramura R tranzitiile in care $J' = J" + 1$ (adica $0 \to 1, \ 1 \to 2, \ 2 \to 3, ...$).



Schema de nivele si tranzitiile permise in ramurile P si R.

3) Distributia intensitatii in spectrele de rotatie-vibratie

Sa consideram doua nivele moleculare, notate 1 si 2. Desi exista mai multe moduri in care moleculele pot fi determinate sa treaca de pe un nivel pe celalalt, numai doua dintre ele implica radiatia, si anume, emisia spontana si emisia (sau, dupa caz, absorbtia) indusa, asa cum se vede in figura.



Cele trei tranzitii radiative care pot aparea intre doua nivele energetice ale unei molecule.

Emisia spontana

O molecula aflata pe nivelul 2 tinde sa piarda energie relaxandu-se pe nivelul 1, emitand in acest proces un foton cu energia $h\nu_{21}$ Einstein a aratat ca probabilitatea ca acest lucru sa se intample (pentru o singura molecula) este data de

$$A_{21} = 16\pi^3\nu_{21}^3 \left|d_{12}\right|^2 / \left(3\varepsilon_0 hc^3\right).$$

In aceasta expresie ν_{21} este frecventa (in Hz) a radiatiei emise, ε_0 este permitivitatea vidului, d_{12} este elementul de matrice al momentului de dipol electric (in $C \cdot m$) iar A se masoara in s^{-1}. Aceasta expresie a putut fi inteleasa pe deplin abia dupa aparitia electrodinamicii cuantice, fiind legata in esenta de fluctuatiile radiative ale vidului.

Ori de cate ori o molecula sufera o emisie spontana ea cedeaza energia $h\nu_{21}$. Daca exista N_2 molecule in starea 2 se va emite energie cu rata

$$I_{21} = N_2 h\nu_{21} A_{21},$$

I_{21} fiind masurat in W. Combinand cu expresia lui A_{21} se vede ca rata de emisie spontana este proportionala cu puterea a patra a frecventei. In cazul microundelor emisia spontana este practic irelevanta ($A = 3\times10^{-7}s^{-1}$ pentru $\nu = 3GHz$) pe cand in ultraviolet ea poate reprezenta mecanismul dominant de relaxare, limitand timpul de viata al unei molecule intr-o stare superioara ($A = 2 \times 10^7 s^{-1}$ pentru $\lambda = 250nm$).

Emisia si absorbtia induse

Emisia si absorbtia induse se datoresc cuplajului dintre un moment de dipol oscilant si oscilatiile campului electromagnetic. Cu cat e mai intens campul electromagnetic cu atat sunt mai probabile tranzitiile. Einstein a aratat ca pentru o singura molecula probabilitatea pe unitatea de timp a absorbtiei induse este

$$P_{12} = \rho\left(\nu_{12}\right) B_{12}$$

unde $\rho\left(\nu\right)$ este densitatea radiatiei (in Jm^{-3}) la frecventa ν, iar B_{12} este coeficientul Einstein

$$B_{12} = 2\pi^2 \left|d_{12}\right|^2 / \left(3\varepsilon_0 hc^2\right).$$

Expresii similare se pot scrie pentru emisia indusa, introducandu-se coeficientul B_{21}. Insa, intrucat acelasi element de matrice guverneaza ambele tranzitii, adica $\left|d_{12}\right|^2 = \left|d_{21}\right|^2$, exista relatia

$$B_{12} = B_{21} = B.$$

Cu alte cuvinte, atunci cand o proba este iradiata cu o frecventa corespunzatoare, moleculele de pe nivelul superior sunt determinate sa treaca pe nivelul inferior cu aceeasi probabilitate cu care cele de pe nivelul inferior trec pe nivelul superior.

Absorbtia sau emisia neta

Probabilitatile de mai sus se refera la tranzitia unei singure molecule intre cele doua stari (nivele). Daca avem o colectie de molecule, atunci apare un alt factor ce trebuie luat in consideratie, si anume, populatiile N_1 si N_2 ale celor doua nivele. Tranzitiile de pe nivelul 2 pe nivelul 1 produc o emisie a radiatiei a carei intensitate este data de

$$I_{em} = N_2 h\nu_{12} \left[A + B\rho\left(\nu_{12}\right)\right]$$

in timp ce tranzitiile inverse conduc la o absorbtie cu intensitatea

$$I_{ab} = N_1 h\nu_{12} B\rho\left(\nu_{12}\right).$$

Efectul net este dat de diferenta dintre cele doua procese; daca el va corespunde unei emisii nete sau unei absorbtii nete va depinde de faptul ca N_2 sa fie mai mare decat N_1 sau viceversa.

Cea mai frecventa situatie este aceea a echilibrului termic

$$N_2/N_1 = exp\left[-\left(E_2 - E_1\right)/kT\right].$$

Ca N_2 sa reprezinte o fractiune semnificativa din N_1 ar trebui ca diferenta energetica sa fie foarte mica (sub $200cm^{-1}$ la temperatura camerei), caz in care se poate ignora contributia emisiei spontane. Iradiindu-se proba se va observa o *absorbtie* proportionala cu diferenta de populatie $(N_1 - N_2)$ a celor doua nivele.

Este posibil sa existe o distributie de ne-echilibru intre cele doua nivele, cu N_2 mai mare decat N_1. Aceasta distributie se numeste *inversie de populatie.* Daca se iradiaza un asemenea sistem cu lumina, avand frecventa corespunzatoare (ν_{12}), se observa o emisie indusa iar intensitatea radiatiei initiale este amplificata. Acest fenomen sta la baza functionarii laserilor.

Sa revenim la spectrul de vibratie-rotatie. Frecventele $\widetilde{\nu}$ (mai corect numerele de unda) sunt de ordinul a $3000cm^{-1}$ si deci populatia nivelului cu $n = 1$ este practic zero. In acest caz se poate vorbi de o absorbtie iar intensitatea liniei de absorbtie va fi practic

$$I_{abs} \sim N^{"} \left\langle \psi' \left| d_Z \right| \psi" \right\rangle^2$$

daca ' si " se refera la starile superioara si inferioara iar campul electric al radiatiei este polarizat pe directia Z in sistemul laboratorului.

Daca facem raportul intensitatilor liniilor ce corespund unor valori diferite pentru $J"$ (implicit pentru $J' = J" - 1$ pentru ramura P si $J' = J" + 1$ pentru ramura R) atunci din factorul Boltzmann ce intervine in $N"$ ramane numai parte dependenta de $J"$, adica

$$exp\left[-\frac{hcBJ"\left(J"+1\right)}{kT}\right]$$

iar din patratul elementului de matrice dipolar vom retine numai factorul ce depinde de $J"$. Calculele arata ca acest element de matrice este

$$\delta_{M'M"}\sqrt{\frac{\left(J"+1\right)^2 - M"^2}{\left(2J"+1\right)\left(2J"+3\right)}}.$$

Deoarece momentele de rotatie ale moleculelor individuale au toate orientarile spatiale posibile, va trebui sa sumam dupa toate perechile $(M', M")$. Datorita simbolului Kronecker $\delta_{M'M"}$ suma se va reduce doar la perechile (M', M') sau $(M", M")$, dupa cum avem de-a face cu ramura P sau ramura R.

Mai explicit: in cazul ramurii P valoarea maxima a lui $M"$ este $J"$ dar valoarea maxima a lui M' este $J' = J'' - 1$. Atunci sumarea se va face dupa toate perechile (M, M) intre $-J" + 1$ si $J" - 1$. In cazul ramurii R, $maxM" = J"$ iar $maxM' = J' = J" + 1$. Sumarea se va face peste M de la $-J"$ la $J"$. Tinand cont ca

$$\begin{aligned}\sum_{M=-J"}^{J"} 1 &= \left(2J"+1\right)\\ \sum_{M=-J"}^{J"} M^2 &= \frac{1}{3}J"\left(J"+1\right)\left(2J"+1\right)\end{aligned}$$

se vede, dupa un atent dar simplu calcul algebric, ca intensitatile liniilor de absorbtie vor fi proportionale cu

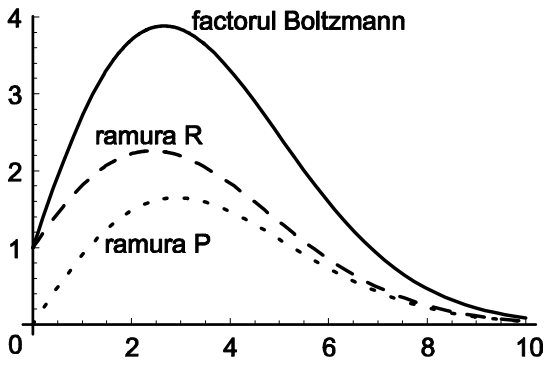
$$\left(J"+1\right)exp\left[-\frac{hcBJ"\left(J"+1\right)}{kT}\right] \quad \text{ramura } R \quad \left(J" = 0, 1, 2, ...\right)$$

$$J"exp\left[-\frac{hcBJ"\left(J"+1\right)}{kT}\right] \quad \text{ramura } P \quad \left(J" = 1, 2, 3, ...\right).$$

Merita sa comparam aceste intensitati cu populatiile nivelului $n" = 0$ pentru diferite valori ale lui $J"$

$$N" \sim \left(2J"+1\right)exp\left[-\frac{hcBJ"\left(J"+1\right)}{kT}\right],$$

unde $2J" + 1$ apare datorita degenerarii dupa $M"$.



Comparatie intre cele trei expresii

Vedem ca in toate cele trei cazuri factorul important la valori mai mari ale lui $J"$ este acelasi factor Boltzmann. Considerand intensitatile liniilor de absorbtie pentru cele doua ramuri ca functii de o variabila continua $J"$ (vezi figura) se pot gasi – prin anularea derivatelor respective – valorile (notate $J"_{max}$) pentru care cele doua functii prezinta un maxim. Se obtin

$$J"_{max} = \frac{1}{4}\left(\sqrt{1+\frac{8kT}{hcB}}-1\right) \quad \text{pentru ramura } P$$

$$J"_{max} = \frac{1}{4}\left(\sqrt{1+\frac{8kT}{hcB}}-3\right) \quad \text{pentru ramura } R.$$

Rezolvand aceste relatii in raport cu T se obtin doua expresii

$$T = \frac{hcBJ"_{max}\left(2J"_{max}+1\right)}{k} \quad \text{pentru ramura } P$$

$$T = \frac{hcB\left(J"_{max}+1\right)\left(2J"_{max}+1\right)}{k} \quad \text{pentru ramura } R$$

care ar trebui sa duca la acelasi rezultat.

In practica maximele intensitatii liniilor pentru cele doua ramuri apar intre doua valori (intregi) ale lui $J"$. O estimare buna a temperaturii T (in K) la care a avut loc procesul de absorbtie se poate face calculand cate o temperatura pentru cate doua valori intregi ale lui $J"$ ce incadreaza maximele pentru cele doua ramuri, luand apoi valoarea medie a acestor 4 temperaturi. Acelasi procedeu se va aplica si pentru DCl.

4) Modul de lucru

In anexa B sunt prezentate spectrele de rotatie vibratie pentru acidul clorhidric deuterat. Este vorba de acidul clorhidric normal care a fost imbogatit cu deuteriu in sensul ca raportul izotopului ^2D fata de ^1H este mult

mai mare decat cel natural. Datorita efectului izotopic, ce va fi discutat mai tarziu, spectrul moleculelor ${}^{1}H\,{}^{A}Cl$ nu se suprapune peste spectrul moleculelor ${}^{2}D\,{}^{A}Cl$ (unde A este 35 sau 37, dupa caz). Putem vorbi, in acest caz, de doua spectre. Amandoua au insa caracteristici comune, diferind doar prin valorile numerice ale anumitor parametri.

Tranzitia de la starea caracterizata de perechea $(n",\ J")$ la starea $(n',\ J')$ da nastere unei frecvente de absorbtie

$$\begin{aligned}
\tilde{\nu} &= G(n') - G(n") + F(J') - F(J");\\
\tilde{\nu} &= \left(n' + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu}_e - \left(n' + \frac{1}{2}\right)^2 \tilde{\nu}_e\chi_e - \left(n'' + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu}_e + \left(n'' + \frac{1}{2}\right)^2 \tilde{\nu}_e\chi_e\\
&\quad + B_{n'}J'(J'+1) - D_e J'^2 (J'+1)^2 - B_{n"}J''(J''+1) + D_e J''^2 (J''+1)^2
\end{aligned}$$

Tinand cont ca $n" = 0$ iar $n' = 1$, si $J' = J" + 1$ pentru ramura R iar $J' = J" - 1$ pentru ramura P, introducand si $\tilde{\nu}_0 \equiv \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e\chi_e$, obtinem

$$\begin{aligned}
\tilde{\nu}_R &= \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0)(J+1) + (B_1 - B_0)(J+1)^2 + 4D_e(J+1)^3,\\
\tilde{\nu}_P &= \tilde{\nu}_0 - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2 + 4D_e J^3,
\end{aligned}$$

unde $J = 0,\ 1,\ 2, ...$ pentru ramura R si $J = 1,\ 2,\ 3, ...$ pentru ramura P.

Pe spectre se observa ca fiecare linie de absorbtie prezinta o despicare fina ce se datoreste efectului izotopic. Cum nucleul ${}^{35}Cl$ este mai usor decat nucleul ${}^{37}Cl$, primului ii va corespunde o frecventa (numar de unde) mai mare. In tabelul de mai jos se vor trece liniile cele mai vizibile in spectru, atat pentru ${}^{1}H\,{}^{35}Cl$ cat si pentru ${}^{1}H\,{}^{37}Cl$.

${}^{1}H\,{}^{35}Cl$						${}^{1}H\,{}^{37}Cl$					
Ramura R			Ramura P			Ramura R			Ramura P		
#	$J"$	$\tilde{\nu}_R$	#	$J"$	$\tilde{\nu}_P$	#	$J"$	$\tilde{\nu}_R$	#	$J"$	$\tilde{\nu}_P$
21	0		23	1		22	0		24	1	

Liniile de rotatie-vibratie ale ${}^{1}H\,{}^{35}Cl$ si ${}^{1}H\,{}^{37}Cl$, ramurile R si P

Acelasi lucru se poate face si pentru spectrele ${}^{2}D\,{}^{35}Cl$ si ${}^{2}D\,{}^{37}Cl$

${}^{2}D\,{}^{35}Cl$						${}^{2}D\,{}^{37}Cl$					
Ramura R			Ramura P			Ramura R			Ramura P		
#	$J"$	$\tilde{\nu}_R$	#	$J"$	$\tilde{\nu}_P$	#	$J"$	$\tilde{\nu}_R$	#	$J"$	$\tilde{\nu}_P$
26	0		28	1		27	0		29	1	

Liniile de rotatie-vibratie ale ${}^{2}D\,{}^{35}Cl$ si ${}^{2}D\,{}^{37}Cl$, ramurile R si P

Sa observam ca tranzitiile de tip R ce pleaca de pe o stare caracterizata de $J-1$ au aceeasi stare finala cu tranzitiile de tip P ce pleaca de pe starea cracterizata de $J+1$. Aceste perechi de tranzitii trebuie sa depinda numai de constanta B_0 a starii initiale, nu si de constanta B_1 a starii finale. Invers, tranzitiile R si P caracterizate de acelasi J pleaca de la aceesi stare initiala dar au stari finale diferite, deci ele vor depinde numai de constanta de rotatie B_1 . Intr-adevar, prin calcul se vede ca

$$\tilde{\nu}_R[J-1] - \tilde{\nu}_P[J+1] = 2B_0(2J+1) - 4D_e(2J+1)\left(J^2+J+1\right)$$

Construind aceste diferente din valorile experimentale, ca functie de J, impartind prin $(2J+1)$ si reprezentandu-le grafic in functie de (J^2+J+1), se pot determina atunci, prin fitare, valorile lui B_0 si D_e pentru nivelul vibrational inferior, independent de nivelul superior. Exact in acelasi mod, putem determina valorile corespunzatoare pentru nivelul vibrational superior construind diferentele

$$\tilde{\nu}_R[J] - \tilde{\nu}_P[J] = 2B_1(2J+1) - 4D_e(2J+1)\left(J^2+J+1\right).$$

Observatie din cele doua grafice se obtin doua valori B_0 si B_1 dar si doua valori pentru D_e care, in principiu, nu ar trebui sa fie egale. Insa, valorile lui D_e fiind oricum mici, putem considera media celor doua rezultate.

	B_0	B_1	D_e
${}^1H\,{}^{35}Cl$			
${}^1H\,{}^{37}Cl$			

Rezultatele fitarii liniare

Sa observam ca

$$\tilde{\nu}_R[J-1] + \tilde{\nu}_P[J] = 2\tilde{\nu}_0 + 2(B_1-B_0)J^2 + 8D_eJ^3$$

sau

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{\tilde{\nu}_R[J-1] + \tilde{\nu}_P[J] - 2(B_1-B_0)J^2 - 8D_eJ^3}{2}.$$

Reprezentand grafic membrul drept in functie de J trebuie sa obtinem o dreapta de panta zero si ordonata la origine egala cu valoarea medie a lui $\tilde{\nu}_0$.

Din ecuatia de definitie a lui B_n se pot scrie doua ecuatii

$$\begin{cases} B_0 = B_e - \frac{1}{2}\alpha_e \\ B_1 = B_e - \frac{3}{2}\alpha_e \end{cases} \quad \text{de unde} \quad \begin{cases} \alpha_e = B_0 - B_1 \\ B_e = \frac{3B_0 - B_1}{2} \end{cases}$$

	B_0	B_1	D_e	$\tilde{\nu}_0$	B_e	α_e
$^1H\ ^{35}Cl$						
$^1H\ ^{37}Cl$						

Principalele marimi obtinute din spectru

Exact in acelasi mod se procedeaza in cazul spectrului DCl.

5) Determinarea parametrilor moleculari din spectrele de vibratie-rotatie a moleculelor diatomice

Aspectul curbelor de energie potentiala pentru anumite stari electronice reprezinta o caracteristica deosebit de importanta a acestor stari. Cunoasterea alurii curbelor este esentiala atat pentru rezolvarea problemei privind intensitatile bandelor de vibratie in spectrele electronice, cat si intr-o serie de alte cazuri.

Calculul teoretic al curbelor de energie potentiala este foarte dificil si de aceea sunt necesare metode de constructie a curbelor de energie potentiala pe baza datelor experimentale. In acest scop s-au propus formule analitice cu constante determinate experimental.

Formula cea mai comoda, care prezinta in acelasi timp o serie de avantaje din punct de vedere teoretic, este cea propusa de Morse, dicutata in anexa A si rescrisa sub forma

$$U(r) = D\left[1 - exp\left(-\beta\left(r - r_e\right)\right)\right]^2$$

Pentru a obtine cele mai importante marimi fizice relative la molecula de HCl (DCl) sa rescriem formulele de interes exprimate in numere de unde:

$$1)\ \tilde{\nu}_e = \frac{\beta}{2\pi c}\sqrt{\frac{2\ D}{\mu}} \qquad 2)\ \chi_e = \frac{hc\tilde{\nu}_e}{4\ D} \qquad 3)\ B_e = \frac{h}{8\pi^2 c\ I}$$

$$4)\ D_e = \frac{h^3}{128\pi^6\mu^3\tilde{\nu}_e^2 c^3 r_e^6} \qquad 5)\ \alpha_e = \frac{3h^2\tilde{\nu}_e}{16\pi^2\mu\ r_e^2 D}\left(\frac{1}{\beta\ r_e} - \frac{1}{\beta^2 r_e^2}\right)$$

$$6)\ I = \mu\ r_e^2.$$

Relatia 5) se mai poate scrie si

$$\alpha_e = \frac{6B_e^2}{\tilde{\nu}_e}\left[\left(\frac{\tilde{\nu}_e\chi_e}{B_0}\right)^{1/2} - 1\right].$$

Aproximand $\tilde{\nu}_e$ cu $\tilde{\nu}_0$, se determina corectia de anarmonicitate χ_e. Din relatia $\tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}_e - 2\chi_e\tilde{\nu}_e$, procedand ca mai inainte, se gaseste o noua valoare a lui

χ_e. Procedeul se poate repeta, dar ajustarile devin din ce in ce mai mici, sub limita erorilor experimentale.

Cu χ_e cunoscut, din 2) se afla D (care se exprima si in eV).

Din 1) , cunoscand pe $\tilde{\nu}_e$ si D, se afla β. Din 3) si 6) se afla

$$I = \frac{h}{8\pi^2 c\ B_e} \quad si \quad r_e = \sqrt{\frac{I}{\mu}}.$$

Avand determinate r_e , β si D , se construieste curba de energie potentiala (Morse).

La calcule vom utiliza valorile constantelor fizice

$$\begin{aligned} h &= 6.626176 \times 10^{-34} J \cdot s \\ c &= 2.99792458 \times 10^{8} m \cdot s^{-1} \\ m_p &= 1.6726485 \times 10^{-27} kg \\ e &= 1.6 \times 10^{-19} C. \end{aligned}$$

Vom avea grija ca toate valorile masurate in cm^{-1} sa fie transformate in m^{-1} conform relatiei 1 $cm^{-1} = 100\ m^{-1}$.

6) Efectele izotopice

Specrele in infrarosu ale moleculelor diatomice in care unul sau ambii atomi sunt inlocuiti cu un izotop sunt caracterizate prin deplasari evidente ale liniilor de absorbtie fata de pozitiile normale. Aceste deplasari se datoresc exclusiv efectului de masa. Intr-adevar, in aproximatia oscilatorului armonic, frecventa corespunzatoare cuantei de radiatie emisa sau absorbita este

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Intr-o buna aproximatie, constanta de forta k nu depinde de masa nucleelor ci numai de natura invelisului electronic (care este acelasi). Astfel ca

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{\widetilde{\nu}_1}{\widetilde{\nu}_2} = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} \tag{1.3}$$

unde $\widetilde{\nu}_1$ si $\widetilde{\nu}_2$ sunt numerele de unda iar μ_1 si μ_2 sunt masele reduse ale celor doua molecule cu izotopi diferiti.

Se va determina experimental raportul frecventelor de vibratie corespunzatoare celor doua molecule de acid clorhidric, una continand izotopul ^{35}Cl iar cealalta izotopul ^{37}Cl si se va compara cu raportul calculat din expresia

(1.3). De asemenea, din intensitatile liniilor corespunzatoare celor doi izotopi, se vor determina abundentele lor naturale. Acelasi lucru se va face si pentru molecula DCl. Ce rezultat se va modifica si care va ramane neschimbat (in limita erorilor experimentale)?

ANEXA A

Aproximatia Born – Oppenheimer separa miscarea electronilor de miscarea nucleelor din molecula. Aceasta aproximatie are doua consecinte importante:

a) functia de unda totala se scrie ca un produs intre functia de unda electronica (ce depinde numai de coordonatele electronilor) si functia de unda nucleara (ce depinde numai de coordonatele nucleelor);

b) energia electronilor depinde de coordonatele nucleelor si serveste ca energie potentiala pentru miscarea nucleelor.

Pentru sisteme legate (majoritatea moleculelor) exista o configuratie a coordonatelor nucleare pentru care energia electronilor este minima. Aceasta configuratie este numita configuratia de echilibru, orice abatere de la configuratia de echilibru conducand la o crestere a energiei totale a sistemului.

Un sistem de N puncte materiale este descris de $3N$ parametri (coordonate, grade de libertate). Daca sistemul este rigid, distantele fixe dintre nuclee au drept consecinta faptul ca din cele $3N$ grade de libertate raman numai 6, din care 3 vor descrie deplasarea centrului de masa fata de sistemul laboratorului – *miscarea de translatie* – iar alte 3 descriu orientarea moleculei (rigide) fata de directiile fixe ale sistemului laboratorului – *miscarea de rotatie.*

In cazul unei molecule diatomice pozitiile celor doua nuclee definesc intotdeauna o dreapta, deci molecula este liniara. Pozitia in spatiu a unei drepte este descrisa de 2 coordonate (de exemplu unghiurile sferice θ si φ). Miscarea moleculei diatomice va fi deci descrisa de 5 coordonate (3 de translatie si 2 de rotatie). Acelasi lucru se poate spune despre orice alta molecula liniara, chiar daca este poliatomica, de exemplu CO_2. Sa revenim la molecula diatomica *ne-rigida*; din cele 6 grade de libertate, daca scadem cele 5 mentionate anterior, ramane un singur grad de libertate (coordonata) care descrie atunci miscarea de vibratie moleculara.

Sa consideram cele doua nuclee de mase m_1 si m_2 la distantele $\vec{r}_1$ si $\vec{r}_2$ fata de centrul de masa. In situatia de echilibru vor exista doua pozitii $\vec{r}_{1e}$

si $\vec{r}_{2e}$. Este normal sa definim deplasarile fata de pozitiile de echilibru

$$\begin{aligned}\vec{q}_1 &= \vec{r}_1 - \vec{r}_{1e}\\ \vec{q}_2 &= \vec{r}_2 - \vec{r}_{2e}\end{aligned}$$

Intrucat exista o singura coordonata de vibratie, cele doua functii (de timp) $\vec{q}_1$ si $\vec{q}_2$ nu sunt independente. Exista o metoda (eleganta) prin care se poate reduce problema a doua corpuri la aceea a unui singur corp.

Expresia clasica a energiei de vibratie este

$$E = E_{cin} + E_{pot}$$

$$E_{cin} = \frac{1}{2}m_1 v_1^2 + \frac{1}{2}m_2 v_2^2$$

Centrul de masa este astfel definit incat

$$m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2 = 0.$$

Deoarece nu ne intereseaza energia de translatie, centrul de masa este fix si se afla pe dreapta care uneste m_1 de m_2 ,atunci exista si relatia

$$m_1\vec{r}_{1e} + m_2\vec{r}_{2e} = 0,$$

de unde rezulta

$$m_1\vec{q}_1 + m_2\vec{q}_2 = 0.$$

Definind $\vec{q} = \vec{q}_1 - \vec{q}_2$ coordonata de vibratie, rezulta $\vec{q}_1 = \frac{m_2}{m_1+m_2}\vec{q}$, $\vec{q}_2 = -\frac{m_1}{m_1+m_2}\vec{q}$, de unde

$$m_1 v_1^2 = m_1\left(\frac{m_2}{m_1+m_2}\right)^2 \dot{\vec{q}}^{\,2}$$

si

$$m_2 v_2^2 = m_2\left(\frac{m_1}{m_1+m_2}\right)^2 \dot{\vec{q}}^{\,2}$$

sau

$$\frac{1}{2}m_1 v_1^2 + \frac{1}{2}m_2 v_2^2 = \frac{1}{2}\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}\dot{\vec{q}}^{\,2} = \frac{1}{2}\mu\,\dot{\vec{q}}^{\,2}.$$

Definind $\vec{p} = \mu\dot{\vec{q}}$ impulsul vibrational asociat masei reduse μ , atunci

$$E_{cin} = \frac{1}{2}\frac{\vec{p}^2}{\mu}.$$

Deoarece q este singurul parametru care descrie vibratia, energia electronica trebuie sa fie o functie de acest parametru si va juca rolul de energie potentiala pentru miscarea de vibratie

$$E_{pot} = U(q).$$

In aproximatia armonica (corespunzatoare fortelor elastice)

$$U = \frac{1}{2} k \; q^2$$

(pana la un termen constant care este arbitrar). Intr-adevar,

$$F = -\frac{\partial U}{\partial q} = -\frac{1}{2} k \; 2q = -k \; q$$

adica tocmai expresia unei forte elastice.

Mai general, se foloseste potentialul Morse

$$U(q) = D\left[1 - e^{-\beta \; q}\right]^2.$$

Cand $q \to \infty$, $U(q) \to D$, care este astfel *energia de disociere.* Pentru deplasari mici fata de pozitia de echillibru

$$U \approx D\beta^2 q^2$$

de unde

$$k = 2D\beta^2$$

si joaca rolul de constanta elastica (in *aproximatia armonica*). Mai general,

$$k = \left.\frac{\partial^2 U(q)}{\partial q^2}\right|_{q=0}.$$

Deci energia totala a miscarii de vibratie (fata de un sistem de coordonate care nu se roteste, fixat in centrul de masa al moleculei) este

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2} k q^2 \qquad \text{(in aproximatia armonica)}$$

sau

$$E = \frac{p^2}{2\mu} + U(q).$$

Astfel s-a redus problema celor doua corpuri la problema unui singur corp cu masa redusa μ ce efectueaza o miscare de vibratie fata de un punct fix.

In mecanica cuantica, singura ce da o descriere corecta a miscarii microparticulelor, este suficient sa inlocuim coordonatele conjugate $\vec{q}$ si $\vec{p}$ cu operatorii corespunzatori

$$\begin{aligned} \vec{q} &\rightarrow \vec{q} \\ \vec{p} &\rightarrow \widehat{\vec{p}} - i\hbar\nabla_q \\ E_{clas} &\rightarrow H_{vib-rot}. \end{aligned}$$

Adica,

$$H_{vib-rot} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_q^2 + \frac{1}{2}kq^2.$$

Este indicat a se folosi coordonatele polare (q, θ, φ) unde q caracterizeaza variatia distantei internucleare iar θ si φ orientarea axei moleculare fata de sistemul laboratorului. Prin scrierea Laplaceianului in coordonate polare se vede ca functia de unda $\Psi(q, \theta, \varphi)$ poate fi scrisa ca un produs intre o functie de q, caracterizand vibratia, si o functie de θ si φ, caracterizand rotatia.

Vibratia.

Ecuatia Schrödinger independenta de timp asociata acestei miscari este

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi_n(q)}{dq^2} + \frac{1}{2}k\ q^2\psi_n(q) = E_n\psi_n(q)$$

unde $\psi_n(q)$ este functia proprie de vibratie iar E_n este valoarea proprie (corespunzatoare valorii proprii n). Aceasta ecuatie este studiata in orice manual de mecanica cuantica. Valorile proprii ale energiei sunt

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu$$

unde ν este frecventa de vibratie $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$, iar $n = 0, 1, 2, 3, ...$sunt numere cuantice de vibratie.

Deoarece in spectroscopia IR si *vizibil* se foloseste mult marimea numita *numar de unde*

$$\tilde{\nu}_e \equiv \frac{\nu}{c}$$

exprimat, in *SI*, in m^{-1} (dar cel mai adesea in cm^{-1} cu relatia evidenta: $1cm^{-1} = 100m^{-1}$),

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)hc\tilde{\nu}_e.$$

Diferenta de energie intre doua nivele consecutive este

$$E_{n+1} - E_n = hc\tilde{\nu}_e$$

independenta de n. Deci spectrul energetic este echidistant.

Pentru $n = 0$ energia de vibratie nu este zero ci $E_0 = \frac{1}{2}hc\tilde{\nu}_e$ in acord cu principiul de nedeterminare. Intr-adevar, daca E_0 ar fi zero, particula de masa μ ar trebui sa se gaseasca in fundul gropii de potential, deci o pozitie bine precizata, cu energia cinetica zero, deci si cu impuls bine precizat, in contradictie cu principiul lui Heisenberg.

Starile E_n sunt nedegenerate, cu alte cuvinte, unei singure valori E_n ii corespunde o singura functie proprie ψ_n.

$$\psi_n(q) = N_n H_n(y) e^{-\frac{y^2}{2}}$$

unde y este o coordonata fara dimensiuni, dar proportionala cu q

$$y = 2\pi\sqrt{\frac{\mu\ \nu}{h}}\ q.$$

Contsnta de normare $N_n = \sqrt{n!\sqrt{\pi}/2^n}$ ne asigura ca

$$\int |\psi_n(q)|^2 dq = \int (\psi_n(q))^2 dq = 1$$

deoarece functia proprie $\psi_n(q)$ este reala. $H_n(y)$ sunt polinoame de grad n in y, de exemplu

n	0	1	2	3	4
$H_n(y)$	1	$2y$	$4y^2 - 2$	$8y^3 - 12y$	$16y^4 - 48y^2 + 12$

.

Se observa ca functiile H_n sunt pare sau impare la inversia lui q (sau y) in functie de paritatea lui n. La fel, $\psi_n(q)$ deoarece exponentiala este invarianta la inversie.

De foarte multe ori aproximatia armonica este prea restrictiva. In cazul potentialului Morse, ecuatia Schrödinger se poate rezolva analitic, obtinandu-se expresia

$$G(n) = \frac{E_{vib}}{hc} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu}_e - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \tilde{\nu}_e\chi_e.$$

Parametrul $\tilde{\nu}_e\chi_e$ este o marime pozitiva si mica, χ_e (adimensional) fiind de ordinul a catorva procente. Spre deosebire de spectrul armonic, in acest caz

$$\Delta G(n) \equiv G(n+1) - G(n) = \tilde{\nu}_e - 2(n+1)\tilde{\nu}_e\chi_{e,}$$

adica nivelele adiacente descresc liniar cu n.

Rotatia

In mod normal, frecventele de vibratie sunt de ordinul lui $10^{14}\ Hz$ in timp ce frecventele miscarii de rotatie sunt de o mie de ori mai mici ($\sim 10^{11}\ Hz$). Intr-o perioada de rotatie molecula efectueaza vreo mie de cicli de vibratie. In acest caz se poate considera, ca o prima aproximatie, ca molecula este un rotor rigid ce executa o miscare de rotatie in jurul unei axe perpendiculare pe axa internucleara, trecand prin centrul de masa al moleculei.

Clasic, energia de rotatie este

$$E_{rot} = \frac{\vec{L}^{\,2}}{2\ I},$$

unde $\vec{L}$ este momentul cinetic, iar I este momentul de inertie fata de acea axa. In mecanica cuantica se va adauga deci la hamiltonianul sistemului un nou termen

$$H_{rot} = \frac{\hbar^2 \vec{J}^{\,2}}{2\mu\ r_e^2}$$

$\vec{J}$ fiind operatorul moment cinetic de rotatie (in unitati $\hbar$) iar r_e este distanta de echilibru intre cele doua nuclee din molecula. Notand

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\ h\ c\ \mu\ r_e^2},$$

nivelele de *vibratie–rotatie* sunt

$$\frac{E_{vib-rot}}{hc} = G\left(n\right) + B_e\ J\left(J+1\right)$$

unde $J = 0, 1, 2, 3, ...$ sunt numerele cuantice asociate valorilor proprii ale lui $\vec{J}^{\,2} \rightarrow J\left(J+1\right)$.

Dupa cum este bine cunoscut din mecanica cuantica, functiile proprii ale operatorului $\vec{J}^{\,2}$ depind nu numai de numerele cuantice J ci si de numerele cuantice M cu valorile $M = -J,\ -J+1,\ ..., 0, ...J-1,\ J$, in total $2J+1$ functii. Fie $\chi_{rot}\left(\theta, \varphi\right)$ functia de unda de rotatie, vom avea (in unitati $\hbar$)

$$\begin{aligned} \vec{J}^{\,2}\chi_{rot\ JM}\left(\theta,\varphi\right) &= J\left(J+1\right)\chi_{rot\ JM}\left(\theta,\varphi\right) \\ J_z\chi_{rot\ JM}\left(\theta,\varphi\right) &= M\chi_{rot\ JM}\left(\theta,\varphi\right). \end{aligned}$$

Exceptand cazurile cand ar aparea ambiguitati, vom scrie

$$\chi_{rot\ JM}\left(\theta,\varphi\right) = \chi_{JM}\left(\theta,\varphi\right).$$

In situatia reala, cand rotorul nu este rigid, interactia intre rotatie si vibratie poate fi inteleasa sub forma a doua efecte:

a) Efectul vibratiei asupra rotatiei. Pentru fiecare nivel de vibratie, distanta medie dintre cele doua nuclee creste si atunci se modifica (creste) momentul de inertie, adica scade constanta de rotatie. Fie B_n constanta de rotatie asociata numarului cuantic n, calcule de perturbatie conduc la expresia

$$B_n = B_e - \alpha_e \left(n + \frac{1}{2} \right) + ...$$

b) Efectul rotatiei asupra vibratiei. Am discutat pana acum miscarea de vibratie fata de un sistem de axe fix, adica inertial. In cazul real, sistemul de axe legat de molecula se roteste fata de un sistem fix (al laboratorului) si deci este neinertial. In acest caz, pe langa potentialul real de interactie, trebuie sa introducem si potentialul fortelor complementare (inertiale). Se vorbeste in acest caz de *corectia centrifugala.* Nivelele de rotatie au o forma mai complicata

$$F(J) = B\ J(J+1) - D_e\ J^2 (J+1)^2$$

unde D_e este o marime mica egala cu $4\ B_e^2/\tilde{\nu}_e$.

Sumand cele doua efecte

$$F(J) = B_n\ J(J+1) - D_e\ J^2 (J+1)^2$$

unde B_n nu este o constanta ci este dat de expresia de la punctul *a.*

In final, putem conclude ca nivelele miscarii nucleare (vibratie–rotatie) ale unei molecule diatomice sunt caracterizate de doua numere cuantice: n (de vibratie) si J (de rotatie), dar si de un set de parametri ce depind de natura moleculei: $\mu,\ \tilde{\nu}_e,\ \chi_e,\ B_e,\ D_e,\ \alpha_e$.

$$\begin{aligned} \frac{E_{nJ}}{hc} &= \widetilde{\nu}_e \left(n + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \widetilde{\nu}_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + B_e J(J+1) \\ &\quad - \alpha_e \left(n + \frac{1}{2} \right) J(J+1) - D_e J^2 (J+1)^2 . \end{aligned}$$