

## Spektroskopia

## Analiza rotacyjna widma cząsteczki $N_2^+$

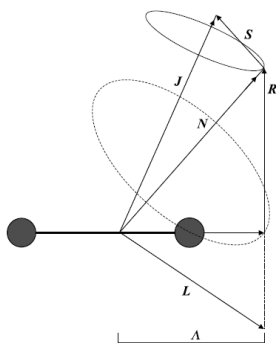
*Cel ćwiczenia:*

*Wyznaczenie stałych rotacyjnych i odległości między atomami w cząsteczce  $N_2^+$  w stanach  $B^2\Sigma^+ v=0$  oraz  $X^2\Sigma^+ v=0$ .*

**System  $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$  cząsteczki  $N_2^+$**  leżący w zakresie 350-420 nm jest najbardziej charakterystycznym systemem, spośród około dziesięciu systemów pasm tej cząsteczki. Energia jonizacji cząsteczki  $N_2$  wynosi 15,58 eV, zaś energia potrzebna do wzbudzenia stanów oscylacyjnych stanu  $B^2\Sigma^+$  ( $v' \geq 0$ ) musi być  $\geq 3,2$  eV. Dlatego w widmach tylko niektórych rodzajów plazm obserwuje się pasma systemu B-X wymagające całkowitej energii wzbudzenia rzędu 19 – 20 eV. Najczęściej wzbudzone i obserwowane są pasma 1-0, 0-0, 1-1 oraz 0-1. Najbardziej intensywne pasmo tego systemu z charakterystyczną głowicą odpowiadające przejściu oscylacyjnemu 0-0, leży przy 391,4 nm i jest cieniowane w kierunku fioletu. Cząsteczka  $N_2^+$  jest lekką molekułą i nawet przy niskiej rozdzielczości widma można zauważyć fragmenty struktury rotacyjnej tego pasma (linie rotacyjne).

### *Stan elektronowy $^2\Sigma$*

Zgodnie z notacją spektroskopową zapis stanu elektronowego  $^2\Sigma$  oznacza, że mamy do czynienia z cząsteczką zawierającą jeden niesparowany elektron (spinowa liczba kwantowa  $S = \frac{1}{2}$ , stąd multipletowość stanu elektronowego  $2S + 1 = 2$ ) a rzut wypadkowego orbitalnego momentu pędu elektronów na oś cząsteczki wynosi zero (liczba kwantowa  $\Lambda = 0$ ). Różne przypadki sprzężeń między ruchem elektronów i ruchem rotacyjnym cząsteczek zostały opisane i zaklasyfikowane przez Hunda do jednej z pięciu przypadków (*a - e*). W stanie  $^2\Sigma$  wypadkowy moment orbitalnego momentu pędu i rotacji  $N = \Lambda + R$  sprzęga się ze spinowym momentem pędu elektronów  $S$  tworząc wypadkowy moment pędu cząsteczki  $J = N + S$  (przypadek *b* Hunda, rys. 1).



Rys. 1. Sprzężenie wektorów momentów pędu w przypadku Hunda 'b'.

Jeżeli  $S = \frac{1}{2}$ , wówczas każdy poziom rotacyjny o  $N \geq 1$  rozszczepia się na dwa podpoziomy o  $J = N + \frac{1}{2}$  oraz  $J = N - \frac{1}{2}$ , o energiach odpowiednio:

$$J = N + \frac{1}{2} \quad F_1(N) = B_v N(N+1) + \frac{1}{2} \gamma N - D_v N^2 (N+1)^2 + \dots \quad (1)$$

$$J = N - \frac{1}{2} \quad F_2(N) = B_v N(N+1) - \frac{1}{2} \gamma (N+1) - D_v N^2 (N+1)^2 + \dots \quad (2)$$

gdzie  $\gamma$  jest stałą rozszczepienia,  $B_v$  i  $D_v$  to stałe rotacyjne związane z poziomem oscylacyjnym o kwantowej liczbie oscylacji  $v$ . Stała rozszczepienia  $\gamma$  i stała  $D$  są znacznie mniejsze niż stała  $B$ . Wraz ze wzrostem liczby kwantowej  $N$  rozszczepienie poziomów wzrasta liniowo:

$$F_1(N) - F_2(N) = \gamma (N + \frac{1}{2}). \quad (3)$$

We wzorach (1-3) zastosowano oznaczenie termu rotacyjnego literą  $F$ .

### **Przejście $^2\Sigma - ^2\Sigma$**

Rozważmy strukturę widma związanego z przejściem pomiędzy różnymi poziomami rotacyjnymi przejścia wibronowego między dwoma stanami  $^2\Sigma$  (cząsteczka  $N_2^+$ ). Zgodnie z ogólnymi regułami wyboru, dla liczby kwantowej  $J$  dozwolone są przejścia  $\Delta J = 0, \pm 1$ , z wyjątkiem  $J' = 0 \rightarrow J'' = 0$ . Możliwą zmianę liczby kwantowej  $N$  określają reguły wyboru dla przypadku Hunda (b): dozwolone są przejścia rotacyjne, dla których  $\Delta N = \pm 1$ , z dodatkowym warunkiem:  $\Delta N = 0$  jest wzbronione. Przy niezbyt dużej rozdzielczości widma emisyjnego nie obserwuje się opisanych wyżej efektów rozszczepienia poziomów rotacyjnych stanów  $^2\Sigma$  i wówczas  $\Delta J = \Delta N = \pm 1$ . Widoczna jest wówczas struktura rotacyjna złożona z linii rotacyjnych, dla których  $\Delta J = -1$  (gałąź  $P$ ) i  $\Delta J = +1$  (gałąź  $R$ ). W widmie zarejestrowanym przy dużej rozdzielczości widoczna jest subtelna struktura rotacyjna pasma wibronowego wynikająca z rozszczepienia poziomów rotacyjnych. Na każde przejście  $N' \rightarrow N'' \pm 1$  składają się trzy składowe podporządkowane regule  $\Delta J = 0, \pm 1$ . Subtelna struktura rotacyjna składa się zatem z dubletu **gałęzi P**, dla której  $\Delta N = -1$  i dubletu **gałęzi R**, dla której  $\Delta N = +1$  oraz z dwóch **gałęzi Q** tzw. satelickich, związanych z  $\Delta J = 0$ . W analizowanym widmie cząsteczki  $N_2^+$  intensywności linii gałęzi satelickich  $Q$  są znacznie mniejsze niż intensywności linii gałęzi  $P$  i  $R$  i praktycznie nie są obserwowane. Liczby falowe odpowiadające liniom gałęzi  $R$  i  $P$  oznacza się odpowiednio  $R_1(N)$ ,  $R_2(N)$  i  $P_1(N)$ ,  $P_2(N)$ . Liczby kwantowe  $N$  odpowiadają rotacyjnym liczbom kwantowym **niższego** stanu wibronowego. Indeksy „1” i „2” oznaczają składowe dubletu odpowiednio o  $J = N + \frac{1}{2}$  oraz  $J = N - \frac{1}{2}$ . Stosując ten zapis, liczby falowe

linii tworzących cztery główne gałęzie omawianej struktury rotacyjnej (dla stosunkowo niskich wartości  $N < 70$ ) określają następujące równania:

$$R_1(N) = \tilde{\nu}_0 + F_1'(N+1) - F_1''(N) = \tilde{\nu}_0 + 2B'(N+1) + (B' - B'')N(N+1) - 4D'(N+1)^3 - (D' - D'')N^2(N+1)^2 + 1/2(\gamma' - \gamma'')N \quad (4)$$

$$R_2(N) = \tilde{\nu}_0 + F_2'(N+1) - F_2''(N) = \tilde{\nu}_0 + 2B'(N+1) + (B' - B'')N(N+1) - 4D'(N+1)^3 - (D' - D'')N^2(N+1)^2 - 1/2(\gamma' - \gamma'')N \quad (5)$$

$$P_1(N) = \tilde{\nu}_0 + F_1'(N-1) - F_1''(N) = \tilde{\nu}_0 + (B' - B'')N^2 - (B' + B'')N + 2(D' + D'')N^3 - (D' - D'')N^4 + 1/2(\gamma' - \gamma'')N \quad (6)$$

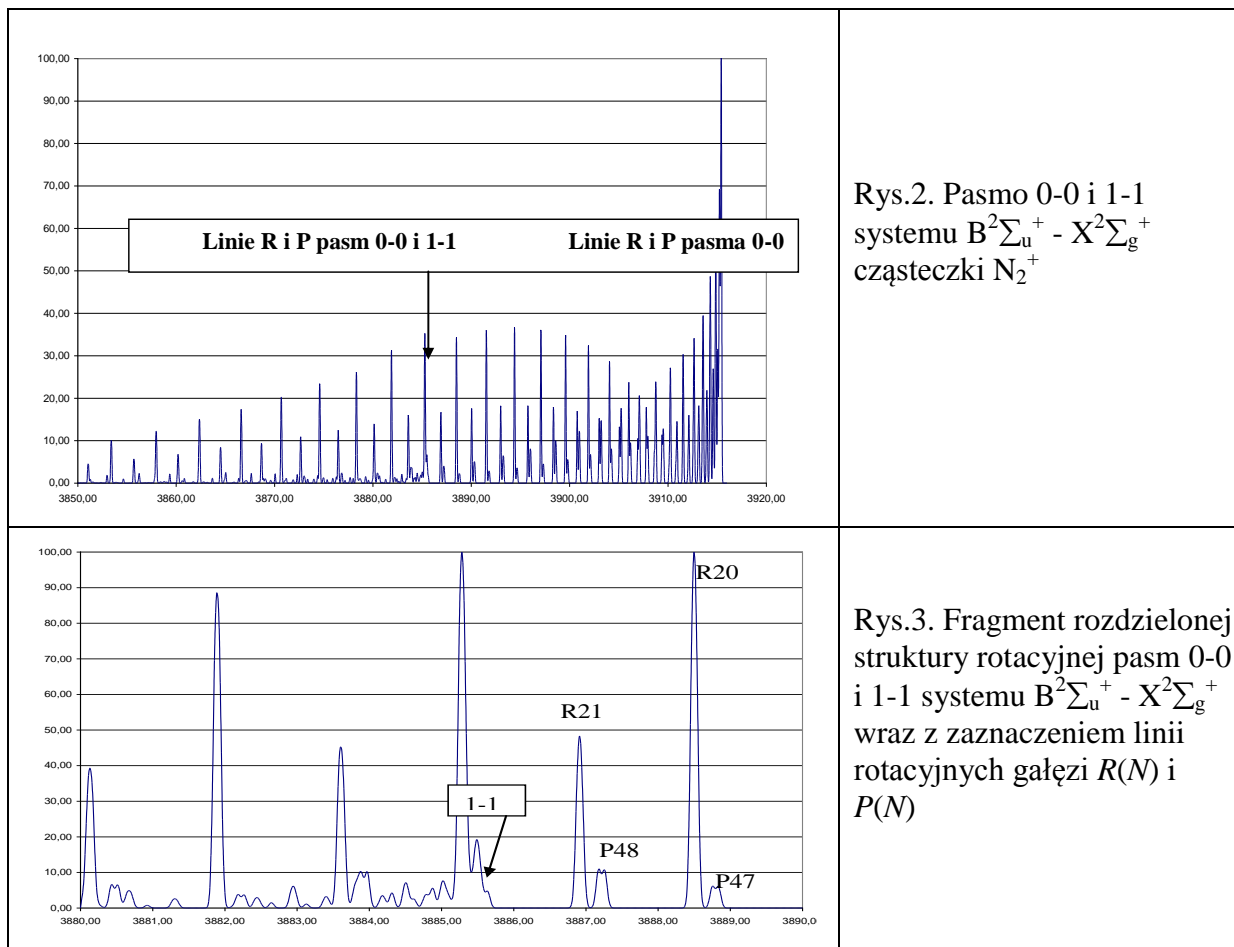
$$P_2(N) = \tilde{\nu}_0 + F_2'(N-1) - F_2''(N) = \tilde{\nu}_0 + (B' - B'')N^2 - (B' + B'')N + 2(D' + D'')N^3 - (D' - D'')N^4 - 1/2(\gamma' - \gamma'')N \quad (7)$$

gdzie  $\tilde{\nu}_0$  to tzw. linia zerowa danego pasma wibronowego. Znaki „prim” i „bis” odnoszą się odpowiednio do wyższego i niższego stanu energetycznego.

Linie rotacyjne danej gałęzi, związane z takimi samymi wartościami  $N$ , np.  $R_1(N)$  i  $R_2(N)$ , leżą zwykle bardzo blisko siebie. W rezultacie, rozszczepienie linii rotacyjnych danej gałęzi jest widoczne dopiero przy dużej rozdzielczości aparatury rejestrującej widmo i dla wysokich wartości  $N$ , gdyż rozszczepienie linii wzrasta ze wzrostem liczby kwantowej  $N$  (analogicznie jak rozszczepienie termów).

Głowicę pasma przy 391,43 nm tworzą linie gałęzi  $P_1$  i  $P_2$  (cieniowanie pasma w kierunku UV), przesuujące się początkowo od linii zerowej w kierunku fal dłuższych a następnie krótszych. Linie rotacyjne gałęzi  $R_1$  oraz  $R_2$  przesuują się systematycznie od linii zerowej pasma w kierunku fal krótszych. Brak wyraźnej gałęzi  $Q$  wskazuje jednoznacznie, że przejście elektronowe jest typu  $\Sigma - \Sigma$ . Ciągi linii  $R$  i  $P$  zaczynają się rozszczepiać na dwie składowe  $R_1$  i  $R_2$  oraz  $P_1$  i  $P_2$  po przekroczeniu pewnych wartości  $N$ . Widmo  $N_2^+$  zarejestrowane przy niskiej i wysokiej rozdzielczości przedstawiają rysunki 2 i 3.

Przy wartości  $\lambda = 389,55$  nm można zaobserwować w widmie głowicę pasma 1-1 oraz ciągi linii rotacyjnych  $R$  i  $P$  pochodzących od tego pasma, o znacznie niższej intensywności niż te związane z przejściem 0-0. Linie rotacyjne pasma 1-1 nie są rozszczepione na składowe ale dobrze mierzalne. Interferencje z liniami pasma 0-0 są bardzo nieliczne co pozwala na dokładny pomiar położenia linii pasma 0-0.



Zależność między stałą rotacyjną  $B_e$  i równowagową odległością między atomami  $r_e$  azotu w cząsteczce dimeru może być wykorzystana do obliczenia odległości między atomami w tej cząsteczce w stanach oscylacyjnych  $v=0$  obu stanów elektronowych zgodnie z równaniem :

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_0^2} \quad (8)$$

Korzystając z równań na liczby falowe linii gałęzi  $R_1$  i  $R_2$  oraz  $P_1$  i  $P_2$  można wyznaczyć rozszczepienie linii w gałęziach  $R$  i  $P$  a następnie wartość  $\gamma_0' - \gamma_0''$  :

$$\Delta v_{12}(P) = P_1(N) - P_2(N) = (\gamma' - \gamma'') N - 1/2 (\gamma' + \gamma'') \quad (9)$$

$$\Delta v_{12}(R) = R_1(N) - R_2(N) = (\gamma' - \gamma'') N + 1/2 (3\gamma' - \gamma'') \quad (10)$$

Standardowa niepewność pomiaru liczb falowych  $R$  i  $P$ , przy stosunkowo niskiej rozdzielczości, jest często rzędu wielkości stałych  $\gamma'$  i  $\gamma''$  co pozwala jedynie na ewentualne wyznaczenie różnicy  $(\gamma' - \gamma'')$ .

Obliczenia wykonane przy wykorzystaniu sumy:  $\Delta\nu_{12}(\mathbf{P}) + \Delta\nu_{12}(\mathbf{R}) = (\gamma' - \gamma'')(2N + 1)$  i z uwzględnieniem liczb falowych tylko tych linii rotacyjnych  $R$  i  $P$ , które były rozszczepione na składowe  $P_1$  i  $P_2$  oraz  $R_1$  i  $R_2$ , pozwalają na oszacowanie różnicy  $(\gamma' - \gamma'')$ . Dane literaturowe [2] podają stałą  $\gamma_0'$  oraz wartość różnicy  $\gamma_0' - \gamma_0''$  co oznacza że nawet dysponując wyższymi wartościami  $N$  trudno jest jednocześnie i bezpośrednio wyznaczyć wartości stałych  $\gamma_0'$  oraz  $\gamma_0''$ .

### Wykonanie ćwiczenia

Do analizy przygotowano zarejestrowane przy różnej rozdzielczości i w różnych temperaturach pasmo 0-0 systemu  $B-X$  cząsteczki  $N_2^+$  w zakresie 384 – 392 nm.

W otrzymanym widmie należy zidentyfikować tylko główne ciągi linii rotacyjnych  $R_1, R_2, P_1$  i  $P_2$  (gałęzie satelickie nie pojawiają się lub są bardzo słabe w warunkach eksperymentu).

Długości fali mierzone w powietrzu ( $\lambda_{air}$ ) należy przeliczyć na długości fali w próżni ( $\lambda_{vac}$ ) a te z kolei na liczby falowe w  $cm^{-1}$  ( $\lambda_{vac} = \lambda_{air} + \Delta\lambda$ ; dla  $\lambda_{air} = 380$  nm  $\Delta\lambda = 0,107$  nm, dla  $\lambda_{air} = 390$  nm  $\Delta\lambda = 0,113$  nm).

Analizując widmo w pobliżu linii zerowej pasma oraz na podstawie rys. 3 należy zidentyfikować linie rotacyjne  $R(N)$  i  $P(N)$  przypisując im odpowiednie liczby kwantowe  $N$ . Weryfikację poprawnej identyfikacji należy przeprowadzić stosując odpowiednie kombinacje linii  $R(N)$  i  $P(N)$  (tzw. różnice międzygałęziowe  $R(N) - P(N)$  oraz  $R(N-1) - P(N+1)$ ):

$$\Delta_2 F = F(N+1) - F(N) \quad (11)$$

$$\Delta_2 F' = R(N) - P(N) = (4B' - 6D')(N+1/2) - 8D'(N+1/2)^3 \pm 1/2\gamma' \quad (11a)$$

$$\Delta_2 F'' = R(N-1) - P(N+1) = (4B'' - 6D'')(N+1/2) - 8D''(N+1/2)^3 \pm 1/2\gamma'' \quad (11b)$$

Stałe rotacyjne i ich odchylenia/niepewności standardowe należy obliczyć posługując się standardową metodą najmniejszych kwadratów i równaniami (4-7 oraz 11). Do wyznaczenia stałych w takich przypadkach z reguły stosuje się regresję liniową wielokrotną.

Finalne obliczenia można wykonać korzystając ze standardowego oprogramowania arkusza kalkulacyjnego EXCEL.

W przypadku gdy rozszczepienie linii  $P$  i  $R$  jest niewielkie, widoczne dopiero przy najwyższych obserwowanych w doświadczeniu liczbach kwantowych  $N$  i niezbyt dobrze mierzalne (w warunkach przeprowadzonego eksperymentu), a przede wszystkim ze względu na bardzo silne wzajemne skorelowanie stałych rozszczepienia obu stanów, obliczenia

końcowe można wykonać z pominięciem stałych rozszczepienia  $\gamma'$  oraz  $\gamma''$ . Gdy rozszczepienia są widoczne i dobrze mierzalne należy oszacować  $\gamma'$  oraz  $\gamma''$  oraz obliczyć wartość różnicy  $\Delta\gamma = \gamma' - \gamma''$ . Obliczone wartości stałych  $\nu_{00}$ ,  $B'$ ,  $D'$ ,  $B''$ ,  $D''$  oraz  $\Delta\gamma$  wraz ich standardowymi niepewnościami pomiaru należy przedstawić w tabeli. Należy również obliczyć, korzystając z zależności (8), odległość między atomami azotu w cząsteczce  $N_2^+$  w stanach oscylacyjnych  $v=0$  obu kombinujących stanów elektronowych.

Tabela 1. Przykładowa tabela z wynikami eksperymentalnymi : Stałe rotacyjne cząsteczki  $N_2^+$  wyznaczone z pasma 0-0 systemu B-X [w  $cm^{-1}$ ]

Stała	stan $X^2\Sigma^+$	stan $B^2\Sigma^+$
$\nu_{00}$	25566,01±0,02	
$B_0$	1,9226(4)	2,0748(4)
$D_0 \times 10^6$	6,2(2)	5,9(2)
$r_0$ [w nm]	0,1166	0,1074
$\gamma' - \gamma''$	0,01	

**Sprawozdanie powinno zawierać: jedną (!) tabelę z liczbami falowymi zidentyfikowanych linii gałęzi R i P dla odpowiednich wartości N (patrz tabela 2), wykresy  $\Delta_2F'$  i  $\Delta_2F''$  w zależności od  $N+1/2$ , dane do obliczenia ( $\gamma' - \gamma''$ ), sposób wykonania obliczeń oraz tabelę z wynikami. W sprawozdaniu należy przedyskutować uzyskane wyniki oraz porównać uzyskane wartości z danymi literaturowymi.**

Przykładowe wyniki pomiarów (liczby falowe linii rotacyjnych i związane z nimi liczby kwantowe N stanu niższego) zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyznaczone liczby falowe ( w  $cm^{-1}$ ) linii rotacyjnych pasma 0-0 systemu B-X cząsteczki  $N_2^+$

N	$R_1(N)$	$R_2(N)$	$P_1(N)$	$P_2(N)$
3	25584,44	25584,44		
4	25589,85	25589,85		
5	25595,47	25595,47		
6	25601,49	25601,49		
7	25607,72	25607,72	25545,34	25545,34
8	25614,34	25614,34	25543,61	25543,61
9	25621,18	25621,18	25542,27	25542,27
10	25628,41	25628,41	25541,20	25541,20

11	25635,85	25635,85		
12	25643,68	25643,68	25539,92	25539,92
13	25651,73	25651,73	25539,92	25539,92
14	25660,16	25660,16	25539,92	25539,92
15	25668,82	25668,82		
16	25677,85	25677,85	25541,20	25541,20
17	25687,11	25687,11	25542,27	25542,27
18	25696,74	25696,74	25543,61	25543,61
19	25706,60	25706,60	25545,34	25545,34
20	25716,84	25716,84	25547,08	25547,08
21	25727,30	25727,30	25549,38	25549,38
22	25738,14	25738,14	25551,91	25551,91
23	25749,19	25749,19	25554,83	25554,83
24	25760,63	25760,63	25557,98	25557,98
25	25772,28	25772,28	25561,51	25561,51
26	25784,32	25784,32	25565,26	25565,26
27	25796,57	25796,57	25569,40	25569,40
28	25809,20	25809,20	25573,77	25573,77
29	25822,05	25822,05	25578,53	25578,53
30	25835,27	25835,27	25583,51	25583,51
31	25848,72	25848,72	25588,87	25588,87
32	25862,53	25862,53	25594,47	25594,47
33	25876,57	25876,57	25600,44	25600,44
34	25890,98	25890,98	25606,65	25606,65
35	25905,61	25905,61	25613,24	25613,24
36	25920,71	25920,43	25620,18	25619,87
37	25935,97	25935,64	25627,43	25627,07
38	25951,55	25951,23	25634,86	25634,49
39	25967,39	25967,03	25642,72	25642,30
40	25983,61	25983,24	25650,80	25650,34
41	26000,04	25999,63	25659,20	25658,75
42	26016,76	26016,39	25667,77	25667,40
43	26033,80	26033,37	25676,90	25676,43

Literatura cytowana:

1. Herzberg G., Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules. D. van Nostrand Company, Inc. Princeton 1950.
2. Hubert K.P., Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of diatomic molecules, D. van Nostrand, NJ, 1979

**Materiał, którego znajomość obowiązuje przy realizacji ćwiczenia i będzie sprawdzany przed przystąpieniem do ćwiczenia:**

- struktura elektronowa cząsteczek dwuatomowych, energia cząsteczek dwuatomowych (elektronowa, oscylacyjna, rotacyjna)
- klasyfikacja stanów elektronowych cząsteczek dwuatomowych, zapis termów
- widmo elektronowe cząsteczek dwuatomowych (intensywność przejść, reguły wyboru, reguła Francka-Condon)
- struktura rotacyjna pasm elektronowo-oscyłacyjnych (gałęzie, cieniowanie, diagramy Fortrata).

Literatura:

1. Chemia fizyczna. 2. Fizykochemia molekularna. Praca zbiorowa pod red. L. Komorowskiego i J. Lipińskiego, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005.
2. Sadlej J., Spektroskopia molekularna. WN-T, Warszawa 2002, rozdział 5.
3. Kołos W., Sadlej J., Atom i cząsteczka, WN-T Warszawa 2007, rozdział 4 (4.1, 4.6 i 4.7)