

Metody spektroskopowe w analizie chemicznej

Ćw. 3 Symulacja widm emisyjnych cząsteczek dwuatomowych Indykacja temperatury gazów

1. CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z widmem emisyjnym (rotacyjno-oscylacyjnym) cząsteczek dwuatomowych na przykładzie N_2^+ (B-X), OH (A-X) lub NO (A-X), itd. oraz wyznaczenie temperatury rotacyjnej (gazu) i oscylacyjnej w plazmie metodą porównawczą z użyciem wysymulowanych widm emisyjnych cząsteczek dwuatomowych. Metoda ta polega na symulacji widm emisyjnych cząsteczek dwuatomowych dla zadanych wartości temperatur rotacyjnych (oscylacyjnych) i porównaniu ich z widmem eksperymentalnym.

2. CHARAKTERYSTYKA WIDMA MOLEKULARNEGO

Całkowitą energię wewnętrzną cząsteczki dwuatomowej można wyrazić jako sumę jej energii elektronowej, oscylacyjnej i rotacyjnej:

$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot} \quad (1)$$

przy czym wszystkie trzy rodzaje energii są kwantowane.

Przejście elektronowe zachodzące w cząsteczce przeprowadza jednocześnie cząsteczkę z poziomu oscylacyjnego i rotacyjnego w stanie początkowym do poziomu oscylacyjnego i rotacyjnego w stanie końcowym. Całkowitą zmianę energii cząsteczki wywołaną na przykład emisją kwantu energii o częstotliwości ν (cm^{-1}) można zatem zapisać w postaci:

$$\Delta E = h\nu = \Delta E_{el} + \Delta E_{osc} + \Delta E_{rot} \quad (2)$$

lub, posługując się termami (E/hc) zamiast energią, podać wyrażenie na częstotliwość linii widmowej związanej z takim przejściem elektronowo-oscylacyjno-rotacyjnym, jako:

$$\nu = T_e' + G(\nu') + F(J') - [T_e'' + G(\nu'') + F(J'')] \quad (3)$$

$$\text{lub: } \nu = \nu_e + \nu_\nu + \nu_r \quad (4)$$

gdzie:

T_e - term stanu elektronowego, $G(\nu)$ - term oscylacyjny, $F(J)$ - term rotacyjny, ν - kwantowa liczba oscylacyjna, J - kwantowa liczba rotacyjna, znaki prim (') i bis (") odnoszą się odpowiednio do stanu wyższego i niższego. ν_e - liczba falowa przejścia elektronowego w cm^{-1} , ν_ν - liczba falowa przejścia oscylacyjnego w cm^{-1} , ν_r - liczba falowa przejścia rotacyjnego w cm^{-1} .

Struktura oscylacyjno-rotacyjna przejścia elektronowego

Poziomy energii oscylacyjnej dla danego stanu elektronowego opisać można równaniem:

$$G(\nu) = \omega_e(\nu + 1/2) - \omega_e x_e(\nu + 1/2)^2 - \omega_e y_e(\nu + 1/2)^2 + \dots \quad (5)$$

gdzie: ω_e - częstość oscylacji, w cm^{-1} , x_e, y_e - stałe nieharmoniczne.

Intensywność emisji ($I_{em}^{\nu'\nu''}$) pasma molekularnego można zapisać w postaci:

$$I_{em}^{\nu'\nu''} = C V_{\nu'\nu''}^4 n_{i\nu'} \left| R_e^{\nu'\nu''} \right|^2 q_{\nu'\nu''} \quad (6)$$

gdzie: $\nu'\nu''$ - jest częstotliwość przejścia, $n_{i\nu'}$ - liczba cząstek w wyższym stanie elektronowo - oscylacyjnym, $R_e^{\nu'\nu''}$ - elektronowy moment przejścia, $q_{\nu'\nu''}$ - współczynnik Francka - Condon (określany jako całka przenikania dwóch funkcji falowych z których pierwsza opisuje oscylacje w wyższym stanie elektronowym, a druga w niższym), C - stała zależna od jednostek i geometrii pomiaru.

Liczba cząstek w wyższym stanie elektronowo - oscylacyjno ($n_{i\nu'}$) zakładając rozkład boltzmannowski jest równa:

$$n_{i\nu'} = \frac{N}{Q_\nu(T)} \exp \left[\frac{-G(\nu')}{kT} \right] \quad (7)$$

gdzie N - jest całkowita liczbą cząstek w danym stanie elektronowym, $Q_\nu(T)$ jest funkcją podziału energii oscylacyjnej.

Natomiast term rotacyjny $F(J)$ można przedstawić w postaci równania:

$$F_\nu(J) = B_\nu J(J+1) - D_\nu J^2(J+1)^2 + \dots \quad (8)$$

gdzie: B_ν, D_ν - stałe rotacyjne, J - kwantowa liczba rotacyjna.

Intensywność linii rotacyjnej ($I_{em}^{J'J''}$) można przedstawić w formie:

$$I_{em}^{J'J''} = C V_{J'J''}^4 n_{i\nu'} \left| R_e^{\nu'J'J''} \right|^2 S_{J'J''} \quad (9)$$

gdzie: $n_{i\nu'J'}$ - jest liczba cząstek w wyższym stanie elektronowo - oscylacyjno - rotacyjnym, $S_{J'J''}$ - współczynnik Hönl- Londona, C - stała.

Liczba cząstek $n_{i\nu'J'}$ zgodnie z rozkładem Boltzmann jest równa:

$$n_{i\nu'J'} = \frac{N_{\nu'}}{Q_J(T)} \exp \left[\frac{-F(J')}{kT} \right] \quad (10)$$

gdzie: $Q_J(T)$ - funkcja podziału energii rotacyjnej, $F(J')$ - energia wyższego poziomu rotacyjnego.

Energia związana z przejściami elektronowymi jest większa od energii związanej z przejściami oscylacyjnymi, ta zaś jest większa od energii przejścia rotacyjnego. Widmo cząsteczek dwuatomowych, zarejestrowane dla danego przejścia elektronowego, składa się z zespołu pasm, które są wynikiem pojedynczych przejść oscylacyjnych, przy czym każde z pasm składa się z dużej liczby linii rotacyjnych, widocznych przy dostatecznie dużej zdolności rozdzielczej aparatury spektralnej. Reguły wyboru dopuszczają grupy przejść dla których $\Delta J = -1$ (gałąź P), $\Delta J = 1$ (gałąź R) oraz $\Delta J = 0$ (gałąź Q). Linie rotacyjne pasma zwykle zbiegają się tworząc tzw. *głowice pasm*.

Wynikające z mechaniki kwantowej reguły wyboru dla liczby kwantowej oscylacji ν , są następujące: $\Delta \nu = \nu' - \nu'' = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Pasma powstałe w wyniku przejść z poziomów oscylacyjnych stanu wyższego o kolejnych liczbach kwantowych $\nu' = 0, 1, 2, \dots$ do poziomu oscylacyjnego (stanu niższego) o kwantowej

liczbie $v''=const.$ (np. 0-0, 1-0, 2-0 itp) tworzą tzw. *progresje* v' . Kolejne pasma progresji - v' rozciągają się w kierunku fal krótszych.

Progresje v'' powstają przy przejściu z danego poziomu oscylacyjnego ($v'=const.$) na kolejne poziomy stanu niższego (np. 1-0, 1-1, 1-2, ...) i rozciągają się w kierunku fal dłuższych.

Przejścia oscylacyjne dla których $\Delta v=v'-v''=const.$ tworzą tzw. *sekwencje*. Pasma należące do danej sekwencji przesuwają się zwykle w kierunku fal krótszych.

3. WYKONANIE ĆWICZENIA I OPRACOWANIE WYNIKÓW

Widma emisyjne rotacyjno – oscylacyjne:

pasma systemu (A-X) cząsteczki OH (zakres 2800-3400 A)

lub systemu (A-X) NO (zakres 2000-2600 A)

i/lub systemu (B-X) cząsteczki N_2^+ (zakres od 3800-4000 A)

należy wygenerowane przy pomocy programu komputerowego LIFBASE dla różnych wartości rozdzielczości aparaturowej (0.1A, 1A, 10A), temperatury oscylacyjnej i rotacyjnej (co najmniej 3 widma emisyjnych, np. T_{rot} i T_{osc} 1000K, 5000K, 10000K).

Program LIFBASE umożliwia symulacje widm rotacyjno - oscylacyjnych szeregu cząsteczek dwuatomowych (m. in. OH, NO, N_2^+) w funkcji temperatury rotacyjnej i oscylacyjnej, rozdzielczości aparaturowej oraz innych parametrów (m.in. ciśnienie, szumy, kształt linii rotacyjnych, etc). Dodatkowo program LIFBASE umożliwia identyfikację położenia poszczególnych linii rotacyjnych oraz pasm molekularnych (poszczególnych przejść oscylacyjnych). Tak wysymulowane widma (w formie ASCII) można wyeksportować do MS Excel lub innego programu.

Widmo emisyjne plazmy (zarejestrowane za pomocą monochromatora) należy wyeksportować do programu MS Excel a następnie znormalizować długości fali (przeliczyć na A (1A=10nm), a następnie poszukać wartość przesunięcia długości fali, traktując widma wysymulowane jako referencyjne) jak i intensywności. W tym celu należy znaleźć wartość tła a następnie odjąć tło od zarejestrowanego widma. A następnie od tak otrzymanego widma znormalizować intensywności do wartości maksymalnej 100.

Dla znalezionej rozdzielczości aparaturowej należy wysymulować widma emisyjne cząsteczki dwuatomowej jako funkcja temperatury rotacyjnej i porównać je z widmem zmierzonym (początkowo zakres od 1500 K do 5000 K, skok 500 K a następnie skok 100 K dla znalezionej zakresu temperatur). Temperaturę rotacyjną w plazmie wyznaczyć w oparciu o zmierzone widmo metodą porównawczą, tak aby różnica pomiędzy widmem zmierzonym a widmem wysymulowanym była jak najmniejsza (w celu weryfikacji można użyć testu np. χ^2).

Dodatkowo na wysymulowanych widmach należy znaleźć miejsca (położenia głowic lub innych fragmentów widma) czułe na zmianę temperatury rotacyjnej. A następnie odczytać intensywności w tych miejscach i sporządzić odpowiednie wykresy jako funkcja temperatury rotacyjnej. Odczytując intensywności w tych miejscach (tj. czułych na zmianę temperatury rotacyjnej) dla znormalizowanego widma eksperymentalnego i korzystając z odpowiednich wykresów (wyznaczonych dla widm

wysymulowanych) można wyznaczyć temperaturę rotacyjną plazmy (tzw. metoda obliczeniowa). Ww. metodę można także zastosować do wyznaczenia temperatury oscylacyjnej, analizując intensywności głowic dwóch pasm, opisanych różnymi liczbami kwantowymi oscylacji v'_1 i v'_2 , przy czym $v'_1 > v'_2$ i $v'_1 = v'_2 + 1$ dla stanu wyższego oraz stosując zależności $\ln(I_1/I_2) = f(1/T_{osc})$. Gdzie I_1, I_2 są intensywnościami poszczególnych głowic molekularnych.

4. SPRAWOZDANIE

Sprawozdanie z ćwiczenia (jedno na grupę wykonującą wspólnie ćwiczenie) powinno zawierać: krótki wstęp, wysymulowane widma dla różnych warunków, wysymulowane widma z nałożonym widmem zmierzonym, otrzymane wartości temperatury rotacyjnej dla danych warunków eksperymentalnych oraz szczegółowe i krytyczne wnioski. Dodatkowo powinny być porównane wartości temperatur rotacyjnych wyznaczonych metodą porównawczą oraz metodą obliczeniową.

Jakie wnioski można wyciągnąć z wysymulowanych widm? Dlaczego widma emisyjne różnych cząsteczek mają inne kształty (lub są takie same)? Co wpływa na kształt widm emisyjnych cząsteczek dwuatomowych? Jak temperatura oscylacyjna i rotacyjna wpływa na widma emisyjne cząsteczek dwuatomowych?

Zadanie dodatkowe: opis stanów elektronowych dla cząsteczek NO, N_2 , N_2^+ , OH

5. ZALECANA LITERATURA

- [1] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia fizyczna t 2 Fizykochemia molekularna, Wyd. PWN, Warszawa 2007
- [2] Red. J.M. Janik, Fizyka Chemiczna. Dynamika molekuł na tle różnych metod badawczych, Wyd. PWN, Warszawa 1989
- [3] G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure. Part I. Diatomic molecules. New York: Prentice-Hall (dostęp przez system Google Books)
- [4] Izumi Ishii and Akbar Monaster, A tutorial discussion on measurements of rotational temperature in inductively coupled plasmas, Spectrochimica Acta B, 46 (1991) 1197-1206 (biblioteka Wydziału Chemicznego PWr)
- [5] Ed. by A. A. Ovsyannikov, M. F. Zhukov, Plasma Diagnostics, Cambridge International Science Publishing 2005 (dostęp przez system MyLibrary z komputerów na PWr)
- [6] Instrukcja do programu LIFBASE
- [7] J. Sadlej, Spektroskopia molekularna, Wyd. NT, Warszawa 2002
- [8] Ed. J. M. Hollas, Basic Atomic and Molecular Spectroscopy, RSC 2002

Zagadnienia: Plazma – definicja i zastosowanie. Stany elektronowe cząsteczek dwuatomowych. Opis stanów elektronowych w cząsteczce dwuatomowej. Widma emisyjne cząsteczek dwuatomowych – jak powstają, sposoby detekcji. Terminy rotacyjne i oscylacyjne, temperatura rotacyjna i oscylacyjna.