

2. ELEKTRONSKI SPEKTRI MOLEKULA

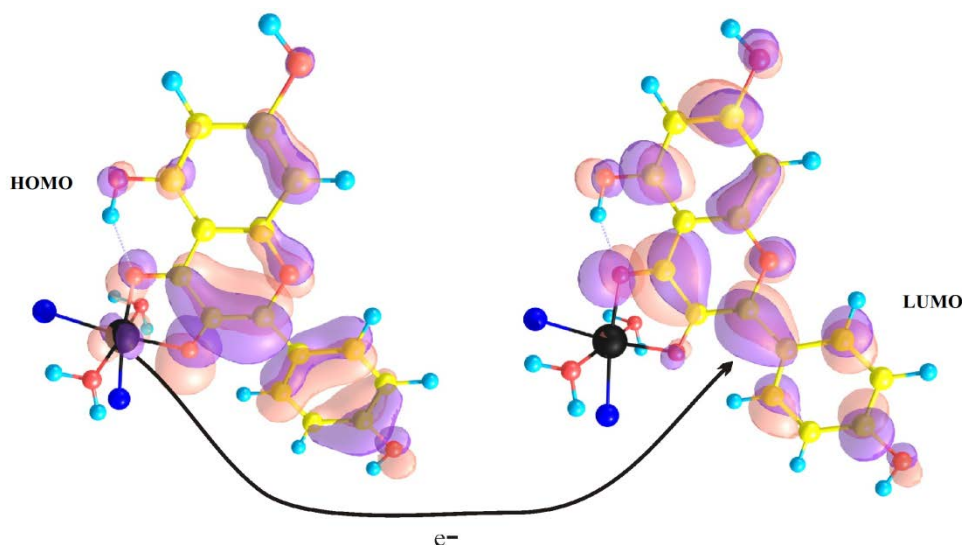
MOGUĆNOSTI KORELACIJE KARAKTERISTIČNIH PARAMETARA ELEKTRONSKIH SPEKTARA I STRUKTURE MOLEKULA.

KVALITATIVNA SPEKTROFOTOMETRIJSKA ANALIZA

Elektronski spektri nastaju prelazima elektrona između različitih kvantiranih elektronskih stanja molekula. Elektronska energija molekula je reda veličine eV tako da se emitovani ili apsorbovani kvanti nalaze u ULj i VID oblasti spektra.

Elektronski spektri kondenzovanih sistema, za koje nije karakteristična rotaciona a često ni vibraciona struktura, su u praksi od mnogo većeg značaja od spektara parne faze. U spektrima kondenzovanih faza javljaju se obično široke trake koje se nazivaju elektronske trake. Položaj maksimuma elektronske trake, koja može da bude široka i do nekoliko desetina nm, odgovara čisto elektronskom prelazu molekula koji je karakterističan za data molekulska stanja. Po mehanizmu nastajanja spektri kondenzovanih faza su u najvećem broju apsorpcioni.

Elektronski spektri molekula koriste se za kvalitativnu i kvantitativnu analizu. Kvalitativna analiza zasnovana je na specifičnosti položaja apsorpcionih (emisionih) traka određenih hromofora (fluorofora). Identifikacija jedinjenja se vrši na osnovu poređenja eksperimentalnih spektara sa spektrima koji se mogu naći u bazama podataka (biblioteka spektara). Iz razloga što položaj i intenzitet traka u spektrima kondenzovanih faza nisu osetljivi na eventualne promene u strukturi molekula, a koje se dešavaju na rastojanjima većim od dimenzija hromofora, to se za tačnu identifikaciju jedinjenja moraju koristiti i druge spektroskopske metode kao što su IC, ramanska ili NMR spektroskopija.



Vežba 2.1.

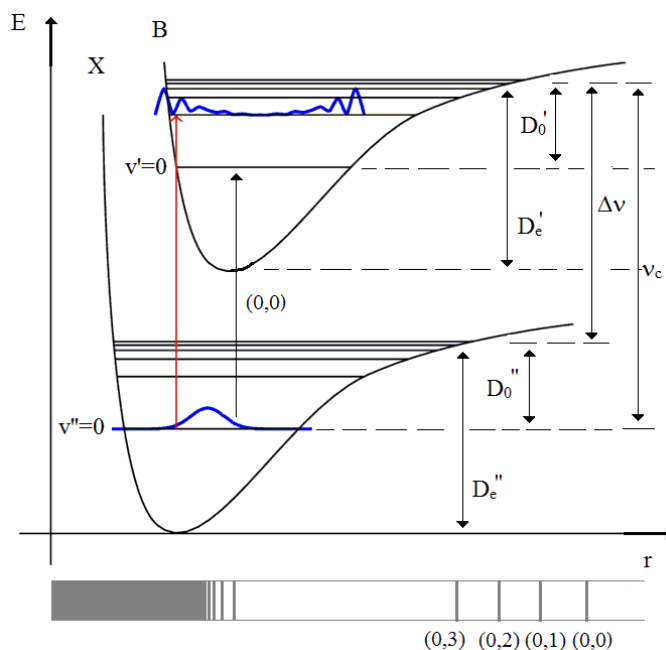
ANALIZA APSORPCIONOG SPEKTRA PARE JODA

Kraće teorijske osnove i zadatak vežbe

Kristalni jod sublimiše na sobnim temperaturama iz razloga visokog napona pare. Molekul joda apsorbira u žutoj oblasti VID spektra zračenja ($X(^1\Sigma_g^+) \rightarrow B(^3\Pi_u^+)$) a emituje u komplementarnoj, crvenoj, oblasti spektra (slika 2.1).

Kao homonuklearni dvoatomska molekula jod I_2 ne poseduje permanentni dipolni momenat i kao takav nema čist rotacioni ni čist vibracioni već elektronsko-vibracioni spektar. Ovaj spektar predstavlja tipičan trakasti molekulski spektar sa dobro izraženim vibracionim prelazima, pri čemu je proređivanje traka usmereno ka dužim talasima.

U oblasti od 500-545 nm spektar I_2 molekula je dosta jednostavan sa linijama koje potiču od prelaza sa vibracionog nivoa $v''=0$ osnovnog stanja na različita vibraciona stanja pobuđenog elektronskog stanja. U oblasti iznad 545 nm spektar postaje složeniji iz razloga pojave vrućih traka (slabog intenziteta) koje nastaju prelazima sa vibracionih stanja $v''=1, 2, \dots$. Svi sistemi traka u spektru I_2 molekula se sastoje iz velikog broja usko razmaknutih traka, bez nekih naročito karakterističnih pojava. Međutim, upravo pomenuti deo traka ovog sistema, iz crvenog područja, se najlakše posmatra i odgovoran je za vidljivu ljubičastu boju jodne pare.



Slika 2.1. Krive potencijalne energije osnovnog i pobuđenog elektronskog stanja molekula joda

Vežba ima za cilj da se primenom postupka analize vibracionih traka odrede karakteristični parametri molekula joda kao što su: talasni broj ravnotežne frekvencije (ω_e'), konstanta anharmoničnosti ($\omega_e'x_e'$), energija disocijacije molekula u osnovnom (D_0'') i pobuđenom elektronskom stanju (D_0'), granica konvergencije ($\tilde{\nu}_c$), konstanta sile u pobuđenom elektronskom stanju (f') i teorijska vrednost energija disocijacije molekula J_2 (D_e').

Postupak

a) Spektar luka gvožđa snimiti paralelno sa spektrom jodne pare i uporediti sa identifikacionim listovima spektra gvožđa. Na identifikacionim listovima pronaći liniju gvožđa talasne dužine 5506,78 Å a potom datu liniju pronaći i na snimljenom spektru. Linija talasne dužine 5506,78 Å se može upotrebiti kao referentna tačka, s obzirom na činjenicu da se skoro poklapa sa čelom traka (0, 24) apsorpcionog spektra joda.

Prikaz rezultata merenja i diskusija

1. Izmeriti rastojanje između najbliže linije gvožđa tzv. referentne linije, i čela trake počev od čela (0, 24), (0, 25)..... i tako redom. Izmeriti rastojanja za prvih dvadeset traka i odrediti talasne dužine čela traka. Izračunati razlike između susednih čela traka, $\Delta \tilde{\nu}'$, u cm^{-1} . Dobijene vrednosti prikazati tabelarno, u kolone uneti: broj čela trake, rastojanje od referentne linije gvožđa, razliku od čela trake do referentne linije gvožđa, vrednost $x \cdot \Delta R$, talasnu dužinu čela trake, talasni broj čela trake i $\Delta \tilde{\nu}'$ vrednost.

2. Konstruisati grafik $\Delta \nu' = f(v'+1)$. Na osnovu relacije $\Delta G = \omega_e' - 2\omega_e'x_e'(v'+1)$ izračunati molekulske konstante ω_e' , i $\omega_e'x_e'$.

3. Koristeći se vrednostima izračunatih parametara u tačkama 1 i 2 izračunati energiju disocijacije molekula joda u pobuđenom stanju (J mol^{-1}) koristeći se jednačinom: $D_0' = \frac{\omega_e'}{4} \left[\frac{1}{\omega_e'x_e'} - 2 \right]$

4. Koristeći se jednačinom $\nu_c = D_0' + \nu_{00}$ izračunati energiju granice konvergencije, ν_c , u cm^{-1} i J mol^{-1} ako se početak trakastog sistema nalazi na $\nu_{00} = 6410,16 \text{ Å}$.

5. Koristeći se jednačinom $D_0'' = \nu_c - \Delta \nu$ i vrednošću energije granice konvergencije, izračunatom u prethodnoj tački, izračunati energiju disocijacije molekula joda u osnovnom stanju, D_0'' .

6. Koristeći se jednačinom koja povezuje frekvenciju oscilovanja harmonijskog oscilatora, ν_e , i konstantu sile (f') ($\nu_e = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{f'}{\mu} \right]^{\frac{1}{2}}$) izračunati konstantu sile molekula joda u pobuđenom stanju.

7. Koristeći Morseovu funkciju promene potencijalne energije izračunati vrednosti za $E(r-r_e)$ u cm^{-1} , za pobuđeno stanje uzimajući sledeće vrednosti za r : 2,5; 2,6; 2,7; 2,8; 2,9; 3,015; 3,2; 3,4; 3,6; 4,0; 5,0; 6,0 Å ($r_e = 3,015 \text{ Å}$).

8. Konstruisati krivu potencijalne energije iz gore navedenih podataka za jod u pobuđenom stanju. Energiju dati u cm^{-1} . Izračunati energiju (u cm^{-1}) koja odgovara vibracionim nivoima $v' = 0, 1, 2, 3, 10, 20, 30, 40, 50, 60$ i ucrtati date nivoe u krivu potencijalne energije.

IZVEŠTAJ

Spektar pare joda

Grafik zavisnosti $\Delta v' = f(v'+1)$

Tabela 2.1. Rastojanje između najbliže linije gvožđa od čela trake, počev od čela (0,24), (0,25), rastojanja prvih dvadeset traka, talasne dužine čela traka i razlike između susednih čela traka

Traka	Talasna dužina čela trake (Å)	Talasni broj čela trake (cm ⁻¹)	v'+1	$\Delta \tilde{\nu}'$ (cm ⁻¹)
0,16				
0,17				
0,17				
0,18				
0,18				
0,19				
0,19				
0,20				
0,20				
0,21				
0,21				
0,22				
0,22				
0,23				
0,23				
0,24	5506,782			
0,25	5476,578			
0,25				
0,26				
0,26				
0,27				
0,27				
0,28				
0,28				
0,29				
0,29				
0,30				

Frekvencija vibracije, konstanta anharmoničnosti, $v_{\max}$:

$$\omega'_e =$$

$$\omega'_e x'_e =$$

$$v_{\max} =$$

Energija disocijacije molekula joda u osnovnom stanju:

$$D''_0 = v_c - \Delta v =$$

Energija disocijacije molekula joda u pobuđenom stanju:

$$D'_0 = \frac{\omega'_e}{4} \left[\frac{1}{\omega'_e x'_e} - 2 \right] =$$

Energija granice konvergencije:

$$v_c = D'_0 + v_{00} =$$

Konstanta sile molekula joda u pobuđenom stanju:

$$k' = (2\pi c \mu \omega'_e) \mu =$$

Tabela 2.2 Vrednosti međuatomskog rastojanja i odgovarajućih energija molekula joda

r (Å)	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,015
E(r-r_e)						
r (Å)	3,2	3,4	3,6	4,0	5,0	6,0
E(r-r_e)						

Tabela 2.3. Vibracioni talasni brojevi i odgovarajuće vrednosti potencijalne energije

v	0	1	2	3	10
E(r-r_e)					
v	20	30	40	50	60
E(r-r_e)					

Grafik zavisnosti potencijalne energije od rastojanja