

WYZNACZANIE ENERGII DYSOCJACJI MOLEKUŁY JODU (I_2)

DODATEK 2 - Interpretacja i opracowanie wyników

1 Wyznaczanie energii dysocjacji I_2

1.1 Widmo absorbcyjne I_2 w obszarze widzialnym

Dwuatomowa molekula jodu I_2 jest bardzo wygodnym układem, na przykładzie którego można poznać podstawy fizyki molekularnej.

Wyraźne fioletowe zabarwienie komórki szklanej zawierającej pary jodu jest spowodowane absorpcją promieniowania elektromagnetycznego przez molekuly I_2 w żółtym obszarze optycznym.

Absorbowane w tym zakresie fotony powodują przejścia pomiędzy stanami elektronowymi $X\ ^1\Sigma_g^+$ (podstawowym) i $B\ ^3\Pi_{0u}^+$.

Zobaczmy, jak na podstawie tego widma absorbcyjnego możemy wyznaczyć energię dysocjacji I_2 .

W obszarze widzialnym w widmie absorbcyjnym I_2 , ze względu na obsadzenia termiczne kilku pierwszych stanów oscylacyjnych (patrz Dodatek 1 – teoria) będziemy mogli zaobserwować progresje z poziomów $v'' = 0, 1, 2$, zbiegające się do granicy dysocjacji poziomu A.

W celu właściwej interpretacji otrzymanego widma absorbcyjnego konieczna jest identyfikacja tych progresji. W tym celu należy pamiętać, że na intensywność absorpcji wpływają:

- populacje dolnych poziomów
- prawdopodobieństwa przejść

oraz uwzględnić fakt, że odstępów energetycznych między kolejnymi minimami tej samej progresji maleją w przybliżeniu liniowo ze wzrostem energii. W identyfikacji poszczególnych progresji z poziomów $v''=0, 1, 2$ szczególnie pomocne jest porównanie widm absorpcyjnych zarejestrowanych dla różnych temperatur, a zatem dla różnych rozkładów populacji dolnych stanów. Warto narysować widma dla różnych temperatur na jednym rysunku (ewentualnie rozsuwając je w pionie dla przejrzystości przedstawienia) i analizować takie zestawienie.

1.2 Wyznaczanie energii dysocjacji metodą ekstrapolacji Birge-Sponer

Zgodnie z tym co powiedziano w Dodatku 1 (Teoria), granica dysocjacji poziomu A – oznaczmy ją przez D_0^A – jest związana z energią dysocjacji D_0 relacją:

$$D_0^A = D_0 + E_I^* \quad \text{Równanie 1}$$

gdzie E_I^* oznacza energie wzbudzonego atomu jodu.

Wyznaczając granicę dysocjacji stanu wzbudzonego A i określając energię wewnętrzną pochodzącą z dysocjacji atomu jodu możemy więc otrzymać energię dysocjacji I_2 .

Granice dysocjacji stanu B możemy wyznaczyć stosując ekstrapolację Birge-Sponer. Aby uniknąć problemu związanego z określeniem bezwzględnych wartości liczb kwantowych górnych poziomów oscylacyjnych do których zachodzi absorpcja możemy zastosować poniższe postępowanie.

Wyberzmy **arbitralnie** linię absorbcyjną odpowiadającą absorpcji $v'' = 0$ na możliwie nisko leżący poziom oscylacyjny stanu B i oznaczmy go $v = k$ oraz odpowiadającą mu energię przez E_k . Energia D_0^B wynosi

$$D_0^B = E_k + W, \quad \text{Równanie 2}$$

gdzie

$$W \equiv \sum_{v=k+1}^g \Delta E_v \quad \text{Równanie 3}$$

jest sumą wszystkich różnic energii pomiędzy sąsiednimi poziomami oscylacyjnymi leżących powyżej stanu $v' = k$.

Zauważmy jednak, że tylko **ograniczona liczba położenia linii absorbcyjnych wartości ΔE_v może zostać zmierzona doświadczalnie**. Spowodowane jest to zmieniającym się prawdopodobieństwem przejść na poziomy o różnych v' (niektóre przejścia są bardzo mało prawdopodobne – patrz teoria) oraz małym odstępem energetycznym pomiędzy poziomami o dużej liczbie kwantowej v' (niemożliwością ich rozdzielania).

Metodę *ekstrapolacji Birge-Sponer* zastosujemy do wyznaczenia wielkości W :

- mierzymy energie przejść ze stanu $v''=0$ do wszystkich poziomów energetycznych o $v' > k$, które jesteśmy w stanie zaobserwować
- obliczamy różnice energii pomiędzy sąsiednimi poziomami oscylacyjnymi; są one równe różnicom energii odpowiednich przejść (bo dolny stan przejścia jest zawsze ten sam)
- przedstawiamy na wykresie zależność odstępów energetycznych pomiędzy tymi poziomami od liczby $v' = k + \frac{1}{2}$, dopasowując do niego prostą
- ekstrapolujemy tak otrzymaną prostą do przecięcia z osią poziomą
- pole pod tą prostą przedstawia energię W

Aby być móc wyznaczyć energię dysocjacji I_2 musimy znać energię wzbudzonego **atomu** jodu.

Stan podstawowy **atomu** jodu to $5s^2 5p^5 \ ^2P_{3/2}$.

Pierwszy stan wzbudzony atomu jodu - $\ ^2P_{5/2}$ ma energię 7603.15 cm^{-1} (0.9423 eV); źródło: *Atomic Energy Levels*, Nat.Stand.Ref.Data.Ser., Nat.Bur.Stand. 35, Vol III, December 1971.

Następne stany wzbudzone leżą powyżej 5 eV. Biorąc pod uwagę, że rozważamy absorpcję w obszarze widzialnym (energia fotonów nie przekracza 4 eV), wzbudzenie do wyższych stanów nie jest możliwe i molekula I_2 dysocjuje ze stanu B wg poniższego schematu:

