

Кафедра молекулярной и биологической физики
Московский физико-технический институт
(государственный университет)

Лабораторная работа №13.

по курсу: Физические методы исследований.

Основы практической молекулярной спектроскопии.

**Электронно-колебательные спектры поглощения двухатомных
молекул на примере молекулы I_2 .**

АННОТАЦИЯ.

Работа знакомит с основами абсорбционной молекулярной спектроскопии видимого диапазона на примере двухатомной молекулы йода. Приводится краткая теория молекулярных спектров, рассматриваются особенности спектра поглощения молекулярного йода в диапазоне температур $T=300\div 400$ К, приводится описание экспериментальной установки и методики регистрации спектров при различных температурах.

Целью работы является приобретение навыков работы на автоматическом спектрофотометре, изучение структуры электронно-колебательно-вращательного спектра поглощения двухатомных молекул, определение из спектроскопических данных основных молекулярных постоянных с использованием статистических методов обработки результатов эксперимента на ЭВМ.

ВВЕДЕНИЕ.

За последние годы оптическая молекулярная спектроскопия превратилась в один из основных физических методов исследования строения веществ и их взаимодействия. Качественный и количественный анализ, исследование структуры молекул, кинетика быстрых химических реакций и релаксационных процессов, биологические исследования, исследование физико-химических процессов на поверхности раздела фаз, изучение межмолекулярного взаимодействия- эти приложения молекулярной спектроскопии находят широкое применение в повседневной практике физических и химических лабораторий. Классическим применением оптической спектроскопии является определение энергетических уровней молекул и связанных с ними молекулярных постоянных, таких как межъядерное расстояние, частоты колебаний, энергии электронных переходов, энергии диссоциации и т.д. Эти данные используются в химии для расчета термодинамических функций веществ и констант равновесия химических реакций. Особенно актуальными стали эти исследования с развитием лазерной техники. Знание структуры уровней энергии молекул необходимо для поиска новых активных сред молекулярных лазеров, дальнейшего развития таких современных научных направлений, как, например, лазерная химия, лазерное разделение изотопов.

В данной работе по результатам измерения положения кантов полос электронно-колебательно-вращательного спектра поглощения молекулы J_2 и их относительной интенсивности определяется энергия электронного возбуждения состояния $^3\Pi_{ou}^+$ молекулы йода T'_e , колебательная частота ω'_e и коэффициент ангармоничности $\omega'_e x'_e$ для возбуждённого электронного состояния, энергия диссоциации в основном D''_0 и возбуждённом D'_0 электронных состояниях, равновесное межъядерное расстояние r'_e , строится потенциальная кривая состояния $^3\Pi_{ou}^+$.

I. Краткая теория молекулярных спектров.

При соединении атомов в молекулы их электронные оболочки объединяются. Электромагнитные поля, возникающие в процессе образования молекулы при сближении электронных оболочек атомов, уже не являются сферически симметричными, как в атоме. Появление новых степеней свободы движения частиц молекулы отражается на структуре её энергетических уровней и, следовательно, на структуре молекулярного спектра. Наличие в молекуле двух и более положительно заряженных ядер существенно усложняет рассмотрение поведения системы заряженных частиц. Если в атоме с помощью квантовой механики рассматривается распределение вероятности нахождения электронов в поле только одного ядра, то в случае молекулы необходимо рассматривать как распределение вероятности нахождения электронов в поле двух и более ядер, так и вероятность нахождения ядер в пространстве относительно заданной системы координат.

Из всех свойств атомов и молекул наиболее важно знание их внутренней энергии E . Фундаментальным уравнением, связывающим энергию системы с её волновой функцией Ψ , является стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1),$$

где $\hat{H}$ – оператор полной энергии (гамильтониан). Для того, чтобы теоретически определить возможные стационарные энергетические состояния системы частиц (атома, молекулы, иона) и затем по ним рассчитать спектры или термодинамические функции, необходимо составить для системы оператор Гамильтона $\hat{H}$ и решить уравнение (1). Однако точно в аналитическом виде уравнение Шредингера решается только для простейших модельных систем, например, гармонического осциллятора, жёсткого ротатора и некоторых других. Для молекулы уравнение Шредингера настолько усложняется, что его точное аналитическое решение возможно только для простейшей двухатомной молекулы – иона H_2^+ при фиксированном положении ядер. Однако бурное развитие вычислительной техники и создание всё более совершенных и мощных ЭВМ в последнее время дало новый импульс квантовомеханическим расчётам молекулярных состояний. В дальнейшем изложении мы будем ограничиваться в основном наиболее простым случаем двухатомной молекулы, для которой теория молекулярных спектров наиболее полно разработана.

Для большинства практических задач молекулярной спектроскопии достаточно точным является приближённое представление полной волновой функции молекулы в виде произведения

$$\psi = \psi_e \psi_v \psi_r \quad (2),$$

где индексы e, v, r относятся соответственно к движению электронов, колебательному движению ядер и к вращательному движению молекулы как целого. Это позволяет решать уравнение Шредингера (1) отдельно для электронной, колебательной и вращательной волновых функций. В приближении (2) полную внутреннюю энергию молекулы можно представить в виде суммы

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (3),$$

где E_e - энергия электронной оболочки молекулы, E_v - энергия колебаний ядер молекулы, E_r - энергия вращения молекулы. Разделение полной волновой функции по типу (2), а следовательно, и разделению энергии молекулы на сумму энергий отдельных видов движения возможно при условии

$$E_e \gg E_v \gg E_r \quad (4),$$

что в большинстве случаев выполняется. Можно показать, что

$$E_e : E_v : E_r \approx 1 : \sqrt{\frac{m_e}{M}} : \frac{m_e}{M},$$

где m_e – масса электрона, M – величина порядка массы ядер. Таким образом, если разность энергий электронных состояний (выраженная в волновых числах $\nu = 1/\lambda [\text{см}^{-1}]$) в реальных молекулах имеет величину порядка $10\,000 \text{ см}^{-1}$ и выше, то разность энергий соседних колебательных уровней составляет $100 \div 4000 \text{ см}^{-1}$, а вращательных – ниже 100 см^{-1} . Поэтому электронные переходы в молекуле дают спектры, лежащие в видимой и ультрафиолетовой областях ($\lambda \approx 0,1 \div 1,0 \text{ мкм}$), колебательные спектры расположены в ближней инфракрасной области ($\lambda \approx 1 \div 100 \text{ мкм}$), а чисто вращательные спектры занимают далёкую ИК и субмиллиметровую область ($\lambda \geq 100 \text{ мкм}$).

При рассмотрении ряда вопросов молекулярной спектроскопии необходимо принимать во внимание взаимодействие различных видов движения в молекуле. Одним из проявлений такого взаимодействия между движением электронов и ядер служит зависимость электронной энергии от взаимного положения ядер, приводящая к понятию о кривых и поверхностях потенциальной энергии молекулы. При сближении двух атомов из бесконечности до малых расстояний их потенциальная энергия $U(r)$ проходит через минимум либо непрерывно возрастает (отталкивательная потенциальная кривая) – рис.1 В первом случае образуется устойчивая молекула с межъядерным расстоянием r_e , которое соответствует минимуму потенциальной энергии. Во втором случае устойчивая молекулярная система не образуется. Каждой молекуле соответствует семейство кривых потенциальной энергии (включая и отталкивательные кривые), взаимное расположение и конкретный вид которых являются характерными для системы ядер и электронов, составляющих молекулу.

На рис.1 изображены две нижние потенциальные кривые для наиболее простой из двухатомных молекул – молекулы водорода. С классической точки зрения потенциальную кривую можно трактовать как геометрическое место амплитудных положений ангармонического осциллятора в зависимости от его энергии. Форма реальных потенциальных кривых получается из спектроскопических экспериментальных данных. Для их аналитического описания используются различные приближённые выражения. Однако в случае устойчивой потенциальной кривой независимо от вида функции $U(r)$ её можно разложить в ряд в окрестности точки r_e :

$$U(r) = U(r_e) + \left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_e}(r-r_e) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_e}(r-r_e)^2 + \dots, \quad (5)$$

Для малых отклонений ядер от положения равновесия остальными членами разложения можно пренебречь, а в минимуме $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_e} = 0$. Значение

$U(r_e)$ принимают за начало отсчёта, следовательно, можно положить $U(r_e) = 0$. В результате

$$U(r) = \frac{1}{2}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_e}(r-r_e)^2 = \frac{1}{2}K(r-r_e)^2, \quad \text{где } K = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_e}. \quad (6)$$

Выражение (6) имеет такой же вид, как выражение для энергии гармонического осциллятора с упругой постоянной K . Подстановка выражения (6) для колебательной энергии E_v в уравнение Шредингера (1) даёт колебательную энергию гармонического осциллятора в виде

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\omega_e \cdot hc \quad (7)$$

где $v = 1, 2, 3, \dots$ -колебательное квантовое число, ω_e – частота колебаний см^{-1} , h – постоянная Планка, c – скорость света. Выражение (7) может быть использовано для приближённого описания колебательной энергии молекул при малых отклонениях ядер от положения равновесия. Гармоническая частота колебаний ω_e является одной из основных молекулярных констант.

Для приближённого описания реальных потенциальных кривых двухатомных молекул наиболее часто используется функция Морзе:

$$U(r-r_e) = D_e \{1 - \exp[-\beta(r-r_e)]\}^2, \quad (8)$$

где D_e – энергия диссоциации молекулы, отсчитываемой от минимума

потенциальной кривой (рис.1), $\beta = \omega_e \left(\frac{2\pi^2 \mu c}{D_e h}\right)^{1/2}$, μ – приведённая масса

молекулы. Функция Морзе для молекулы H_2 представлена на рис.1 пунктиром. Потенциальной кривой (8) соответствуют квантованные значения колебательной энергии ангармонического осциллятора.

$$E_v = hc \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \right] \quad (9)$$

где $\omega_e x_e$ – коэффициент ангармоничности, см^{-1} . Выражение (9) достаточно точно описывает систему уровней колебательной энергии двухатомных молекул с малой ангармоничностью, таких как, например, молекулы галогенов. Для описания молекул с сильно выраженной ангармоничностью (например, H_2) используют вторые ($\omega_e y_e$), третьи и т.д. коэффициенты ангармоничности.

Всегда $\omega_e \gg \omega_e x_e > 0$, поэтому с увеличением v расстояние между дискретными колебательными уровнями уменьшаются, т.е. они сходятся и переходят в сплошной спектр при $E_v \rightarrow D_e$ (рис.1). Следует отметить, что между минимумом потенциальной энергии и диссоциационным пределом размещается конечное число уровней. Например, система колебательных уровней молекулы H_2 в

основном электронном состоянии насчитывает всего 15 уровней. Для молекул со слабой ангармоничностью их насчитывается несколько десятков.

Энергия диссоциации D_e , входящая в уравнение (8) и соответствующая расстоянию от минимума потенциальной кривой до диссоционного предела (рис.1), чисто теоретическая величина, т.к. молекула не может находиться в состоянии с колебательной энергией ниже, чем энергия основного состояния с $\nu = 0$, значение которой, согласно уравнению (9), равно

$$E_0 = hc\left[\omega_e \frac{1}{2} - \frac{1}{4} \omega_e x_e\right]$$

Экспериментально измеряется только величина D_0 (рис.1). Как видно из рис.1,

$$D_e = D_0 + E_0 = D_0 + hc\left[\omega_e \frac{1}{2} - \frac{1}{4} \omega_e x_e\right] \quad (10)$$

Для вращательной энергии двухатомной молекулы решение уравнения Шредингера даёт следующее приближённо выражение:

$$E_r = hc[B_v J(J+1)] \quad (11)$$

где B_v – вращательная постоянная [см^{-1}] для данного колебательного состояния ν ; J – вращательное квантовое число, $J = 0, 1, 2, \dots$

При переходе молекулы с одного уровня вращательной энергии на другой и при неизменных электронном и колебательном состояниях наблюдаются чисто вращательные спектры, которые, как уже отмечалось, лежат в далёкой инфракрасной области. Инфракрасные колебательно-вращательные спектры имеют вид полос с выраженной вращательной структурой. Расположение и интенсивность линий в спектрах поглощения и испускания определяются правилами отбора, вероятностями переходов и заселённостью верхнего (ν', J') и нижнего (ν'', J'') состояний молекулы. Отметим особо тот факт, что чисто вращательные и колебательно-вращательные переходы возможны только при наличии у молекулы электрического дипольного момента. Для двухатомных симметричных гомоядерных молекул типа H_2, O_2, Cl_2 и т.д., у которых электрический дипольный момент в данном электронном состоянии остаётся равным нулю при колебаниях в вращении, радиационные вращательные и колебательно-вращательные переходы запрещены, и соответствующие спектры не наблюдаются.

Спектры поглощения и испускания, возникающие при переходе молекулы из одного электронного состояния в другое, получили название электронных, хотя правильнее говорить об электронно-колебательно-вращательном переходе, т.к. одновременно с электронным изменяется колебательное и вращательное состояния молекулы. Используя выражения (3), (9), (11), систему всех возможных энергетических состояний двухатомной молекулы можно приближённо представить уравнением

$$E = E_e + E_v + E_r = E_e + hc\left[\omega_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2\right] + hc[B_v J(J+1)]$$

или, пользуясь принятым в спектроскопии понятием термов (т.е. энергии, выраженной в единицах см^{-1}),

$$T = T_e + G(\nu) + F(J) = T_e + \left[\omega_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2\right] + [B_v J(J+1)]$$

где $G(\nu), F(J)$ – общепринятые обозначения для колебательных и вращательных термов, T_e – терм чисто электронного возбуждения, который для основного электронного состояния принимается равным нулю.

Волновые числа возможных электронно-колебательно-вращательных переходов выражаются уравнением

$$\nu = T' - T'' = T_e + \left[\omega_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] + \left[\omega''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e x''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] + [B'_v J'(J'+1)] - [B''_v J''(J''+1)]$$

Здесь все величины с одним штрихом относятся к состоянию с большей энергией (верхнее), величины с двумя штрихами – к нижнему состоянию; $\nu = T' - T''$ – волновое число электронного перехода; $B'_v \neq B''_v$ и учитывает тот факт, что вращательная постоянная изменяется при изменении межъядерного расстояния. Электронно-колебательно-вращательные спектры поглощения и испускания наблюдаются для всех молекул.

Совокупность спектральных линий, наблюдаемых при электронно-колебательно-вращательном переходе, называется системой полос, а сам спектр – полосатым, причём часть линий, соответствующая определённой разности колебательных квантовых чисел $\nu' - \nu''$, называется полосой. Внутри каждой полосы можно (при достаточно хорошем спектральном разрешении прибора) различить вращательную структуру, являющуюся суперпозицией трёх ветвей, однозначно соответствующих правилам отбора для вращательного квантового числа: $\Delta J = 0, +1, -1$. Соответствующие ветви называются Р, Q и R-ветвями. В том месте, где линии вращательной структуры сгущаются, находится кант полосы. Образование кантов обусловлено различием величин вращательных постоянных B'_v и B''_v в уравнении (13). Абсолютная величина разности $|B'_v - B''_v|$ для большинства электронных переходов значительно больше, чем для колебательных (происходящих без изменения электронного состояния). Поэтому наличие кантов полос – характерная особенность электронно-колебательно-вращательных спектров, а в колебательно-вращательных ИК-спектрах канты практически не наблюдаются.

Колебательная структура уровней энергии молекул наиболее полно проявляется в электронно-колебательно-вращательных полосатых спектрах, в то время как систему вращательных уровней удобнее изучать по данным ИК микроволновых колебательно-вращательных и чисто вращательных спектров. Учитывая соотношение (4), можно для целей исследования колебательной структуры пренебречь в уравнении (12) вращательным термом по сравнению с электронным и колебательным. Тогда положение полос даётся выражением

$$\nu = \nu_{эл} + \left[\omega'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e x'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \left[\omega''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e x''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (14)$$

Значения волновых чисел ν , следующие из уравнения (14), относятся к так называемому началу полосы – переходу $\nu'', J'' = 0 \rightarrow \nu', J' = 0$. Анализ колебательной структуры обычно проводится по кантам полос. Расстояние между кантом и началом (нулевой линией) полосы даётся соотношением

$$\nu_{кант} - \nu_{ос} = - \frac{(B'_v + B''_v)^2}{4(B'_v - B''_v)} \quad (15)$$

Ошибкой в определении молекулярных постоянных по кантам полос можно пренебречь, если B'_v заметно отличается от B''_v , а сами значения вращательных постоянных невелики, как, например, для молекул галогенов. При малом значении разности $|B'_v - B''_v|$ по сравнению с суммой вращательных постоянных ошибка может стать неприемлемо большой.

Все наблюдаемые в спектре полосы (уравнение 14) можно разбить на две группы серий, или прогрессий. Начиная с данного нижнего (или верхнего) колебательного уровня, возможны серии переходов на все колебательные уровни верхнего (или нижнего) электронного состояния. Эти серии называются соответственно ν' и ν'' -прогрессиями или поперечными и продольными сериями Деландра. Последнее название связано с тем, что обычно для проведения анализа колебательной структуры волновые числа наблюдаемых переходов представляются в виде так называемой таблицы Деландра, в вертикальных (поперечных) столбцах которой располагаются последовательные ν' -прогрессии, а в горизонтальных (продольных) строках - ν'' -прогрессии. Диагональные строки таблицы Деландра соответствуют группам переходов с фиксированным значением $\Delta\nu = \nu' - \nu''$, которые образуют в спектрах группы близко расположенных полос или секвенции.

Распределение интенсивности в прогрессиях полос электронно-колебательного спектра может быть различным в зависимости от взаимного расположения и вида потенциальных кривых нижнего и верхнего электронных состояний и объясняется на основе принципа Франка-Кондона, который формулируется следующим образом. При переходе молекулы из одного электронного состояния в другое перераспределение электронной плотности происходит так быстро, что расстояние между более тяжёлыми ядрами не успевает измениться. Отсюда следует, что на диаграмме кривых потенциальной энергии (рис.2) квантовые переходы между различными электронными состояниями двухатомной молекулы должны изображаться вертикальными стрелками, которые отвечают условию неизменности межъядерного расстояния в процессе перехода.

Относительная вероятность электронно-колебательных переходов определяется квадратом так называемого интеграла перекрытия

$$\left[\int \psi_{\nu'}^* \cdot \psi_{\nu''} dr \right]^2 \quad (16)$$

где $\psi_{\nu'}^*$ - комплексно сопряжённая колебательная волновая функция возбуждённого электронного состояния, $\psi_{\nu''}$ - волновая функция основного электронного состояния. Вероятность нахождения ядер на определённом расстоянии друг от друга пропорциональна величине $|\psi_{\nu''}|^2$. Распределение величин $|\psi_{\nu''}|^2$ для различных колебательных уровней основного и возбуждённого электронных состояний показано на рис.2. Видно, что с увеличением колебательного квантового числа ν увеличивается вероятность нахождения ядер на расстояниях r , определяемых потенциальной кривой $U(r)$, т.е. соответствующих крайним положениям колебаний ангармонического осциллятора. При $\nu = 0$ наиболее вероятным расстоянием между ядрами

является равновесное значение r_e . Согласно принципу Франка-Кондона, для случая, изображённого на рис.2, (поглощение из состояния $\nu''=0$) наиболее вероятным будет переход $0 \rightarrow 4$, который отвечает наибольшему значению интеграла перекрывания (16). В соответствующем спектре поглощения (ν' -прогрессия при $\nu''=0$) полоса, отвечающая этому переходу, будет иметь максимальную интенсивность, а интенсивность других полос прогрессии будет определяться значением интеграла перекрывания для каждого перехода $\nu''=0 \rightarrow \nu'$.

II. Спектр поглощения молекулы J_2 . Определение молекулярных постоянных.

В данной работе исследуется электронно-колебательно-вращательный спектр поглощения паров иода. Спектр поглощения, исследуемый в работе, соответствует электронному переходу $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Pi_{0u}^+$ и лежит в области длин волн $490 \leq \lambda \leq 650 \text{ нм}$ ($15400 \leq \nu \leq 20400 \text{ см}^{-1}$). О классификации молекулярных состояний.

При температурах, близких к комнатной, большая часть молекул ($\approx 65\%$) находится в нижнем колебательном состоянии $\nu''=0$ основного электронного состояния $^1\Sigma_g^+$. Межъядерное расстояние r'_e на $0.4 \text{ \AA}$ больше, чем r''_e , поэтому наблюдаемые переходы. приходится на левую ("крутую") ветвь потенциальной кривой. В спектре поглощения наблюдается интенсивная длинная ν' -прогрессия с $\nu''=0$. Несмотря на то, что состояния с $\nu''=1,2,\dots$ в соответствии с распределением Больцмана менее заселены, вероятность переходов, из этих состояний также достаточно велика, и наблюдаются прогрессии с $\nu''=1,2$. Прогрессии сходятся к пределу диссоциации ν_{cp} .

При диссоциации из основного электронного состояния $^1\Sigma_g^+$ образуются невозбужденные атомы в состояниях $^2P_{\frac{3}{2}}$. Диссоциация из возбужденного электронного состояния $^3\Pi_{0u}^+$ приводит к тому, что один из атомов образуется в возбужденном состоянии $^2P_{\frac{3}{2}}$. Энергия возбуждения атома иода ($^2P_{\frac{1}{2}} - ^2P_{\frac{3}{2}}$)

$$E_A = 7603 \text{ см}^{-1}.$$

Если провести анализ колебательной структуры наблюдаемого электронного перехода, т.е. измерить значения волновых чисел полос и произвести их отнесение неопределенным значениям колебательных квантовых чисел ν'' и ν' нижнего и верхнего электронных состояний, то можно определить коэффициенты уравнения (14), и таким образом установить экспериментально величины молекулярных постоянных $T_e, \omega'_e, \omega'_e x'_e, \omega''_e, \omega''_e x''_e$. Статистический анализ экспериментальных данных, подчиняющихся зависимости вида (14), сложен и требует обработки на ЭВМ. На практике для определения основной колебательной частоты ω_e и постоянной ангармоничности $\omega_e x_e$ применяют более простой способ. Вычисляют так называемые первые разности $\Delta G_{\nu+\frac{1}{2}}$ т.е.

разности соседних колебательных термов данного электронного состояния, которые равны разностям волновых чисел соседних полос данной прогрессии и анализируют их зависимость от ν . Из уравнения (14) при фиксированном ν'' (т.е. для ν' - прогрессии) имеем

$$\nu(\nu'+1) - \nu(\nu') = \Delta G'_{\nu'+\frac{1}{2}} = \omega'_e - 2\omega'_e x'_e (\nu'+1) \quad (17)$$

Линейная зависимость $\Delta G'_{\nu'+\frac{1}{2}}$ от ν позволяет графически определить молекулярные константы ω_e и $\omega_e x_e$. Для большей точности проводят: регрессионный анализ зависимости (17) и определяют коэффициенты ω_e и $-2\omega_e x_e$. Если в спектре можно выделить прогрессии по ν'' , то таким способом можно определить и молекулярные константы для нижнего электронного состояния. Однако при температурах, близких к комнатной в спектре поглощений паров йода, наблюдаются переходы с колебательных уровней низшего электронного состояния $\nu'' \leq 2$, причем интенсивность полос с $\nu''=2$ невелика, поэтому в условиях данной работы с достаточной точностью можно определить только молекулярные постоянные J_2 в электронном состоянии $^3\Pi_{0u}^+$, используя для анализа интенсивные ν' -прогрессии с $\nu''=0, \nu''=1$.

Из уравнения (17), приравняв $\Delta G'_{\nu'+\frac{1}{2}}$ нулю, можно получить величину ν_{cp} , т.е.

колебательное квантовое число "последнего" дискретного уровня колебательной энергии, граничащего со сплошным спектром. Молекула, которой сообщена энергия выше уровня, определяемого величиной ν_{cp} диссоциирует. Очевидно, что сумма разностей соседних колебательных термов, начиная с $\nu=0$ до ν_{cp} , равна энергии диссоциации для данного электронного состояния

$$\sum_{\nu=0}^{\nu=\nu_{cp}} \Delta G'_{\nu+\frac{1}{2}} = D_0 \quad (18).$$

В приближении (9), дающем линейную зависимость $\Delta G'_{\nu+\frac{1}{2}}$ от $(\nu+1)$, энергия диссоциации равна:

$$D_0 = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \quad (19).$$

Формула (19) называется формулой линейной экстраполяции и может быть полезна для оценки энергии диссоциации двухатомных молекул, в спектре которых наблюдаются только короткие ν' или ν'' -прогрессии, соответствующие переходам между нижними колебательными уровнями. Точность оценки величины D_0 по формуле (19) обычно составляет около 20%, и это связано с тем, что линейная зависимость (17) не учитывает ангармоничность более высокого порядка, чем $\omega_e x_e$. Отклонение от линейной зависимости $\Delta G'_{\nu+0.5}(\nu+1)$ возрастает при приближении к пределу диссоциации.

Если в спектре поглощения или испускания наблюдаются длинные серии переходов, связанные с высокими значениями ν' или ν'' (как у молекул галогенов), то более точно можно определить энергию диссоциации методом

графической экстраполяции Берджа-Шпонер (см. 4). Строится график зависимости наблюдаемых колебательных интервалов $\Delta G_{v+0.5}$ от $v + \frac{1}{2}$, который экстраполируется до пересечения с осью абсцисс (рис.5). Площадь под этой кривой соответствует энергии диссоциации, согласно уравнению (18). Величины разностей $\Delta G_{v+0.5}$ относятся к серединам колебательных интервалов $v+1 \rightarrow v$, т.е. к $v + \frac{1}{2}$ для повышения точности графического определения величины D_0 по формуле (18). Из спектра поглощения молекулы J_2 методом линейной экстраполяции и методом экстраполяции Берджа-Шпонер определяется энергия диссоциации из возбужденного электронного состояния ${}^3\Pi_{0u}^+ - D'_0$.

Из спектра поглощения молекулы J_2 можно определить как волновое число начала системы полос ν_{00} , соответствующая переходу $v''=0 \rightarrow v'=0$, так и границу сплошного спектра $\nu_{\text{грубое}}$. Зная величины ν_{00} и $\nu_{\text{грубое}}$ можно легко определить энергию диссоциации в возбужденном состоянии (рис.3):

$$D'_0 = \nu_{\text{грубое}} - \nu_{00}, \quad (20),$$

а зная энергию атомов иода при диссоциации из состояния ${}^3\Pi_{0u}^+ - E_A$ вычислить энергию диссоциации из основного электронного состояния ${}^1\Sigma_g^+$ (рис.3):

$$D''_0 = \nu_{\text{грубое}} - E_A, \quad (21).$$

Однако этот простой способ определения энергии диссоциации не всегда применим, т.к. граница непрерывного спектра определяется далеко не для всех молекул.

Точность измерения энергии диссоциации по границе сплошного спектра зависит от точности нахождения величины $\nu_{\text{грубое}}$. Как правило, даже при наличии на спектрограмме участка перехода системы полос в сплошной спектр для нахождения величины $\nu_{\text{грубое}}$ требуется экстраполяция. Для экстраполяции используется тот факт, что при приближении к границе сплошного спектра разность энергий соседних колебательных уровней, а значит и разность волновых чисел соседних полос в прогрессии $\Delta\nu$ стремится к нулю. Легко показать из уравнения (14), что в пренебрежении ангармоничностью более высокого порядка, чем $\omega_e x_e$ зависимость ν от $\Delta\nu$ является параболой вида

$$\nu = a + b\Delta\nu + c\Delta\nu^2 \quad (22).$$

При $\Delta\nu=0$ $\nu = a = \nu_{\text{грубое}}$ для переходов $v''=0 \rightarrow v'$. Проводя статистический анализ экспериментальной зависимости $\nu(\Delta\nu)$ для v' -прогрессии с $v''=0$ и определив коэффициент a в уравнении регрессии вида (22), находят $\nu_{\text{грубое}}$. Можно использовать графическую экстраполяцию экспериментальной зависимости $\nu(\Delta\nu)$ к $\Delta\nu=0$, но в этом случае точность определения величины $\nu_{\text{грубое}}$ невелика.

По данным измерения молекулярных постоянных D_0 и ω_e можно построить потенциальную кривую для исследуемого электронного состояния, используя функцию Морзе (8). При этом необходимо знать равновесное межъядерное

расстояние r_e . Межъядерное расстояние определяется экспериментально из структуры вращательных или колебательно-вращательных спектров. Однако для гомо-ядерных двухатомных молекул такая возможность исключена. Анализ вращательной структуры электронно-колебательно-вращательной полосы, состоящей из наложенных друг на друга P, Q, R -ветвей, весьма сложен, а при использовании спектральных приборов малой и средней дисперсии - невозможен.

Оценить разность равновесных межъядерных расстояний основного и возбужденного электронных состояний ($r'_e - r''_e$) можно из распределения интенсивности полос в спектре. Для этого необходимо регистрировать спектр на автоматическом спектрофотометре или фотометрировать спектрограмму, полученную с помощью спектрографа.

Согласно принципу Франка-Кондона, наиболее интенсивным переходом в серии полос $\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 0, 1, 2, \dots, \nu'_{\max} \dots \nu'_{\text{зп}}$ будет переход $\nu'' = 0 \rightarrow \nu'_{\max}$, соответствующий вертикальной линии, проведенной из точки r''_e (рис.3) до пересечения с верхней потенциальной кривой. Волновое число полосы с максимальным поглощением обозначим $\nu_{\max}$; тогда потенциальная энергия, отсчитываемая от минимума потенциальной кривой (рис.3), равна

$$U'(r' = r''_e) \cong \nu_{\max} - \nu_{00} + \frac{\omega'_e}{2} \quad (23)$$

($\frac{\omega'_e}{2}$ - колебательная энергия уровня $\nu' = 0$).

С другой стороны, из формулы (8) (функция Морзе) для возбужденного электронного состояния

$$U'(r' = r''_e) = D'_e \left[1 - e^{-\beta'(r''_e - r'_e)} \right]^2 \quad (24),$$

где $D'_e \cong D'_0 + \frac{\omega'_e}{2}$, $\beta' = \omega'_e \left(\frac{2\pi^2 \mu c}{D'_e h} \right)^{1/2} \approx 0.12177 \omega'_e \sqrt{\frac{\mu}{D'_e}}$, если ω'_e , D'_e выражены в см^{-1} ,

μ - в а.е.м.

Из (24) следует, что

$$r'_y - r''_e = \frac{1}{\beta'} \ln \left[1 + \left(\frac{U'(r' = r''_e)}{D'_e} \right)^{1/2} \right] \quad (25).$$

Величины D'_e , β' , $U'(r' = r''_e)$ вычисляются по экспериментально полученным значениям D'_0 , ω'_e , $\nu_{\max}$, ν_{00} . Зная величину r''_e по формуле (25), определяют r'_e и строят потенциальную кривую верхнего, электронного состояния, используя экспериментальные данные.

Описанные в этом разделе методы обработки электронно-колебательных спектров могут быть применены также для анализа спектров испускания или резонансной флуоресценции двухатомных молекул и определения молекулярных постоянных в основном электродинамике состояний.

III. Проведение эксперимента.

В данной работе регистрация спектров поглощения паров иода производится с помощью автоматического спектрофотометра для видимой и ультрафиолетовой областей «СПЕКОРД».

Для получения нужной плотности паров иода ($P = 10 \text{ ммрт.см.}$) и наблюдения изменения характера спектра при изменении температуры цилиндрическая стеклянная кювета с кристаллами иода устанавливается в кюветном отсеке прибора с помощью специального кюветодержателя, который нагревается до необходимой температуры водой, подаваемой по соединительным шлангам от термостата.

Спектр поглощения молекулы I_2 расположен в диапазоне волновых чисел $\nu = 15500 \div 20100 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 650 \div 490$). Используемый при регистрации масштаб развертывания спектра должен составлять $50 \text{ мм} / 1000 \text{ см}^{-1}$, время регистрации $11 \frac{\text{мин}}{\text{лист}}$.

Порядок работы при регистрации следующий:

1. Ознакомиться с описанием спектрофотометра «СПЕКОРД» и термостата. При включении спектрофотометра и регистрации спектров руководствоваться краткой инструкцией, которая находится на рабочем месте.
2. Поместить кювету с кристаллами иода в обогреваемый кюветодержатель, установленный в измерительном канале спектрофотометра. В канал сравнения поместить пустую кювету (рис.6).
3. Включить термостат, установить контактный термометр на температуру 40°C и по достижении установленной температуры прогреть кювету в течение 5 мин.
4. Включить спектрофотометр и осветитель (лампу накаливания). Установить каретку самописца в такое положение, чтобы при показании шкалы волновых чисел $\nu = 20000 \text{ см}^{-1}$ перо самописца находилось приблизительно в 20 мм от левого края регистрационного листа. Записать спектр при $t = 40^\circ \text{C}$, используя диапазон коэффициентов пропускания $0 \div 100\%$.
5. Повторить регистрацию при температурах 60°C и 80°C . Для выявления слабых полос границ вблизи границ спектра продублировать регистрацию в соответствующих спектральных диапазонах (вблизи значений $\nu = 20000 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 15600 \text{ см}^{-1}$), увеличив чувствительность. Использовать диапазоны $0 \div 20\%$, $75 \div 125\%$, $80 \div 100\%$ в зависимости от плотности паров иода, которая увеличивается при увеличении температуры.
6. После окончания работы выключить спектрофотометр и термостат.

Указание по технике безопасности.

1. Перед включением приборов убедиться в правильности соединений электрической цепи. Все приборы, которые питаются от сети переменного напряжения 220В, должны быть заземлены.
2. Перед включением термостата проверить герметичность магистрали,

подводящей горячую воду от термостата к кюветодержателю. В случае разрыва соединительных шлангов возможны ожоги и порча приборов!

Рекомендуется использовать в термостате насос двойного действия, позволяющий работать при пониженном давлении в магистрали.

3. Регистрация спектра производится в диапазоне видимого света. Дейтериевую лампу осветителя спектрофотометра не включать!

4. При обнаружении любых неполадок обратиться к преподавателю.

IV. Обработка экспериментальных данных.

Полученные в опытах спектры представляют собой суперпозицию нескольких ν' -прогрессий, соответствующих переходам с различных колебательных уровней ν'' нижнего электронного состояния $^1\Sigma_g^+$ на множество колебательных уровней ν' верхнего состояния $^3\Pi_{ou}^+$. Чтобы рассчитать молекулярные постоянные, как описано в разделе II, следует произвести отнесение полос, т. е. каждой зарегистрированной полосе поставить в соответствие определенные значения квантовых чисел ν'' и ν' .

В общем случае отнесение полос и построение таблицы Деландра для произвольного спектра— сложная процедура, требующая большого опыта работы спектроскописта. При спектрофотометрической регистрации выделение прогрессий и отнесение полос облегчается возможностью привлечь для анализа закономерности изменения интенсивности полос в спектре. Как уже отмечалось, в условиях данной работы в спектрах практически проявляются две ν' -прогрессии: с $\nu''=0$ и $\nu''=1$, так как при используемых температурах ($T = 310 \div 350\text{K}$) населенность уровней $\nu \geq 2$ составляет менее 10% от населенности уровня $\nu''=0$ (рис.7). При увеличении температуры отношение населенностей уровней $\nu''=1$ и $\nu''=0$ $\frac{N_1}{N_0}$ в соответствии с распределением

Больцмана увеличивается. Соответственно увеличивается отношение интенсивностей полос прогрессий с $\nu''=1$ и $\nu''=0$. Анализируя изменение относительных интенсивностей зарегистрированных систем полос при изменении температуры, можно выделить ν' -прогрессии, соответствующие переходам с уровней $\nu''=0$ и $\nu''=1$.

При выделении прогрессий, а затем при отнесении полос полезно учитывать также следующие особенности электронных спектров галогенов. Так как потенциальная кривая возбужденного электронного состояния у галогенов сдвинута в сторону больших значений межъядерного расстояния, то, исходя из принципа Франка-Кондона, можно сделать вывод, что максимум интенсивности полос в прогрессии с $\nu''=0$ будет лежать в области более высоких частот, чем соответствующий максимум для прогрессии с $\nu''=1$: $\nu_{0\max} > \nu_{1\max}$ (рис.3).

Сравним теперь волновые числа переходов с уровня $\nu''=0$ на уровень $\nu'(\nu_{0,\nu'})$ и с уровня $\nu''=1$ на уровень $(\nu'+1)$ ($\nu_{1,\nu'+1}$). Из уравнения (14), пренебрегая членами

$\omega_e x_e \ll \omega_e$, получим

$$\nu_{0,\nu'} - \nu_{1,\nu'+1} \approx \omega''_e - \omega'_e. \quad (26)$$

Расстояние между соседними полосами для переходов с $\nu''=1$ равно

$$\nu_{1,\nu'+2} - \nu_{1,\nu'+1} = \omega'_e - 2\omega'_e x'_e (\nu'+1) \quad (27)$$

и уменьшается с увеличением ν' . В начале системы полос (вблизи $\nu'=0$) $\nu_{1,\nu'+2} - \nu_{1,\nu'+1} \approx \omega'_e$. Оценив предварительно разность волновых чисел из полученного спектра, имеем $\omega'_e \approx 120 \text{ см}^{-1}$ для малых ν' . Значение ω''_e для I_2 равно: $\omega''_e = 214 \text{ см}^{-1}$. Тогда из уравнения (26) $\nu_{0,\nu'} - \nu_{1,\nu'+1} \approx 95 \text{ см}^{-1}$. Эта разность остается приблизительно постоянной для всех переходов. Таким образом, для молекулы I_2 при малых ν' , когда $(\omega''_e - \omega'_e) < \omega'_e - 2\omega'_e x'_e (\nu'+1)$, имеем $\nu_{0,\nu'} - \nu_{1,\nu'+1} < \nu_{1,\nu'+2} - \nu_{1,\nu'+1}$, т. е. $\nu_{0,\nu'} < \nu_{1,\nu'+2}$. При увеличении ν' сначала достигается равенство $\nu_{0,\nu'} = \nu_{1,\nu'+2}$, т. е. полосы сливаются, а затем $\nu_{0,\nu'} > \nu_{1,\nu'+2}$. С учетом вышеизложенного порядок обработки спектров следующий:

1. Внимательно просмотреть спектры, полученные при трех различных температурах, сравнить характер изменения интенсивности зарегистрированных систем полос при изменении температуры и распределение интенсивности полос в системе. Выделить полосы, относящиеся к прогрессам с $\nu''=0$ и $\nu''=1$.
2. Пронумеровать подряд все полосы спектра, полученного при $t = 40^\circ \text{C}$ и измерить волновые числа кантов полос с помощью компаратора (положение канта совпадает с положением максимума в полосе). Произвести отнесение кантов полос, составить таблицу Деландра (табл.1).

Таблица 1.

$\nu'' \backslash \nu'$	0	1
0	$\nu_{0,0}$	$\nu_{1,0}$
1	$\nu_{0,1}$	$\nu_{1,1}$
2	$\nu_{0,2}$	$\nu_{1,2}$
3	$\nu_{0,3}$	$\nu_{1,3}$
....		

3. Вычислить разности соседних волновых чисел в полученных ν' -прогрессиях $\nu(\nu'+1) - \nu(\nu') = \Delta G'_{\nu'+0.5}$. Используя все полученные значения $\Delta G'$, провести линейный регрессивный анализ зависимости $\Delta G'(\nu'+1)$ (уравнение 17) и вычислить значение молекулярных постоянных ω'_e , $\omega'_e x'_e$. Определить коэффициент корреляции для уравнения регрессии вида (17), ошибку измерения величин ω'_e , $\omega'_e x'_e$ (см. /6/).
4. Определить значение молекулярных постоянных ω'_e , $\omega'_e x'_e$, а также величину электронного терма T_e возбужденного состояния $^3\Pi_{0u}^+$, используя полученную экспериментально зависимость волновых чисел полос $\nu_{\nu'',\nu'}$ от колебательного квантового числа ν' (табл.1) и уравнение (14). Для определения молекулярных констант применить метод

параболического регрессионного анализа, считая, что в выделенных ν' -прогрессиях зависимость $\nu_{\nu'',\nu'}$ от ν' имеет вид $y = A + Bx + Cx^2$. Тогда, согласно уравнению (14), $x = \nu' + \frac{1}{2}$, $A = \nu_{\lambda} = T_e$, $B = \omega'_e$, $C = -\omega'_e x'_e$, если $y \cong \nu_{0,\nu'} + \frac{1}{2} \omega''_e$ для прогрессии с $\nu'' = 0$ и

$y \cong \nu_{0,\nu'} + \frac{3}{2} \omega''_e$ для прогрессии с $\nu'' = 1$.

Значение гармонической колебательной частоты для основного электронного состояния принять равным $\omega''_e = 214,5 \text{ см}^{-1}$. Величиной $\omega''_e x''_e = 0,6 \text{ см}^{-1} \ll \omega''_e$ можно пренебречь.

Вычислить корреляционное отношение θ и ошибку определения величины T_e (см. /6/).

Вычислить волновое число $\nu_{0,0}$ для перехода $\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 0$ (рис. 3):
 $\nu_{0,0} \cong T_e + 0,5\omega'_e - 0,5\omega''_e$.

5. По экспериментальным значениям волновых чисел $\nu_{0,\nu'}$ для переходов $\nu'' = 0 \rightarrow \nu'$ (см. табл.1) определить волновое число границы непрерывного спектра поглощения ν_{zp} , считая, что волновые числа полос $\nu(\nu')$ и их разности $\Delta\nu = \nu(\nu'+1) - \nu(\nu')$ связаны квадратичной зависимостью вида (22). Величина ν_{zp} равна коэффициенту a в уравнении регрессии $\nu = a + b\Delta\nu + c(\Delta\nu)^2$. Вычислить ошибку определения величины ν_{zp} (см. /6/).
6. Используя полученные в п. п. 3-5 значения молекулярных постоянных, определить энергию диссоциации D'_0 для возбужденного электронного состояния $^3\Pi_{0u}^+$:
 - а) по формуле линейной экстраполяции (19);
 - б) по границе сплошного спектра $D'_0 = \nu_{zp} - \nu_{00}$ (20);
 - в) методом экстраполяции Берджа-Шпонер (18).
 Определить энергию диссоциации D''_0 для основного электронного состояния $^1\Sigma_g^+$ по границе сплошного спектра $D''_0 = \nu_{zp} - E_A$ (21).
7. Для прогрессии с $\nu'' = 0$ (табл.1) определить волновое число полосы с максимальным поглощением $\nu_{\max}$. Определить равновесное межъядерное расстояние r'_e для возбужденного электронного состояния $^3\Pi_{0u}^+$, используя уравнения (23), (25) и полученные из опыта значения $\nu_{\max}$, ω'_e , D'_0 . Величина $r''_e = 2,67 \text{ \AA}$. Построить потенциальную кривую возбужденного электронного состояния $^3\Pi_{0u}^+$, используя функцию Морзе (8).
8. Полученные в работе данные с указанием величины случайной ошибки представить в виде таблицы (табл. 2).

Таблица 2.

Экспериментальные данные						
$T_e (см^{-1})$	$\omega'_e (см^{-1})$	$\omega'_e x'_e (см^{-1})$	$r'_e \left(\overset{0}{A} \right)$	Энергия диссоциации	$D'_0 (см^{-1}, эВ)$	$D''_0 (см^{-1}, эВ)$
				По границе сплошного спектра		
				Экстраполяция Берджа-Шпонер		
				Линейная экстраполяция		
Табличные данные*						
15770,6	125,3	0,702	3,028		4320 0,536	12440 1,542

*Краснов К. С. И др. «Молекулярные постоянные неорганических соединений» Л., Химия, 1968.

Контрольные вопросы.

1. Классификация электронных состояний молекул. Правила отбора (/1/, /3/). Спектр поглощения молекулы I_2 (/4/).
2. Колебательная структура электронных спектров молекул. Принцип Франка-Кондона. (/1/, /2/, /4/).
3. Вращательная структура электронных спектров. Вращательная постоянная P, Q, R – ветвей. Образование кантов полос (/1,2/).
4. Основные типы спектральных приборов и их характеристика. (/5/).

Список литературы.

1. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. –М.: Физматгиз, 1962.
2. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул.- М.: ИИЛ, 1949.
3. Соколов Н. Д. Теория строения молекул, курс лекций.- изд. МФТИ, 1980.
4. Гейдон А. Энергия диссоциации и спектры двухатомных молекул.- М.: ИИЛ, 1949.
5. Малышев В. И. Введение в экспериментальную спектроскопию.- М.: Наука, 1979.

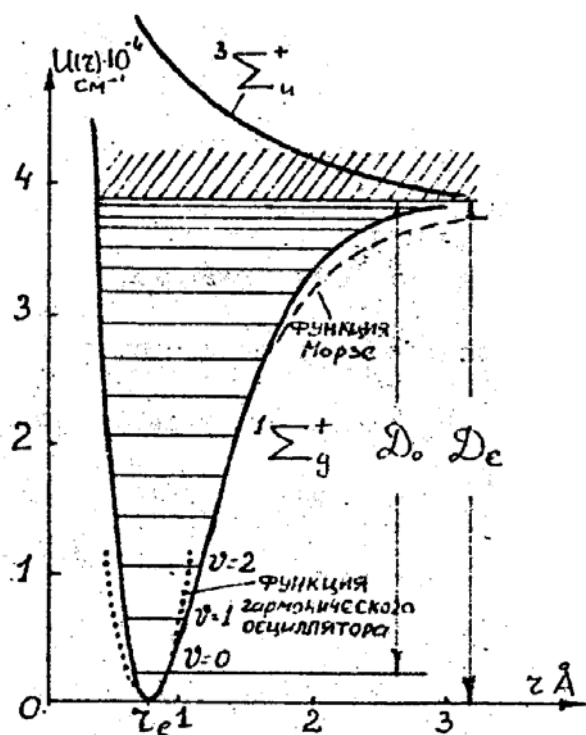


Рис. 1. Две нижние потенциальные кривые для молекулы водорода

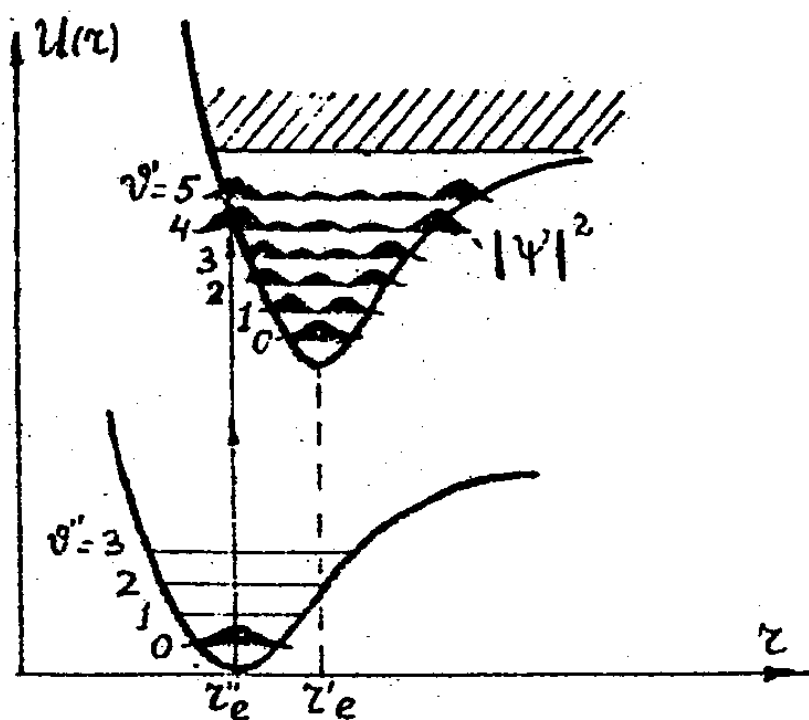


Рис. 2. Иллюстрация принципа Франка – Кондона.

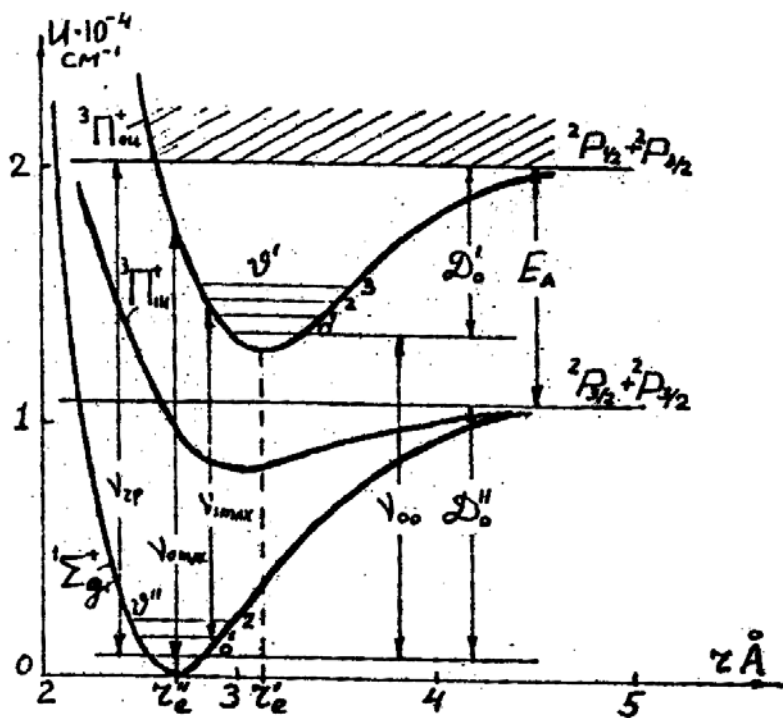


Рис. 3. Кривые потенциальной энергии для состояний $^1\Sigma_g^+$, $^3\Pi_u$, $^3\Pi_{0+}$ молекулы J_2

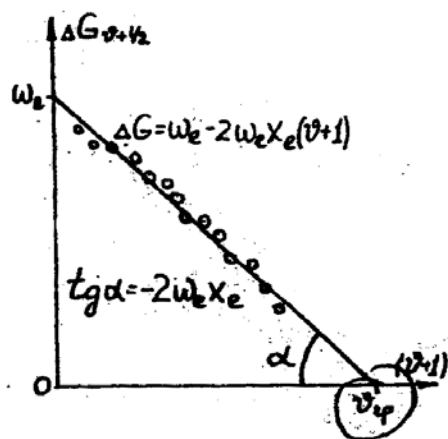


Рис. 4. Линейная экстраполяция.

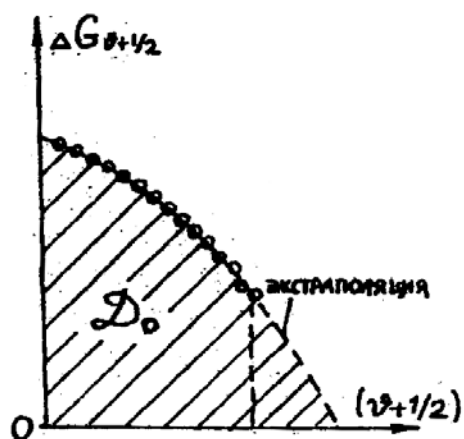


Рис. 5. Экстраполяция Берджа – Шпонер

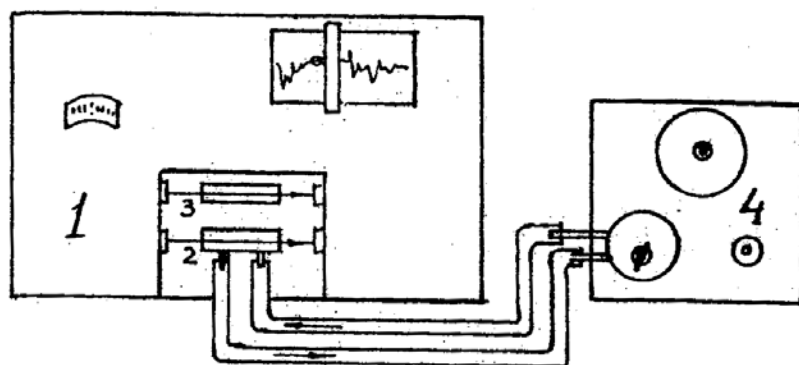


Рис. 6. Схема установки: 1 - корпус спектрометра, 2 - кювета с парами йода, 3 - кювета сравнения, 4 - термостат.

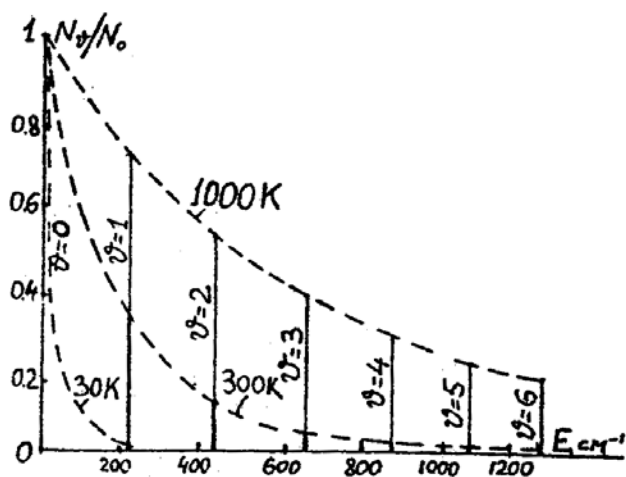


Рис. 2. Относительная населенность колебательных уровней молекулярного йода в основном электронном состоянии при различных температурах.