

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»

Департамент молекулярной и биологической физики

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ НА ПРИМЕРЕ МОЛЕКУЛЫ I_2

Лабораторная работа
по курсу **Физические методы исследований**

Составители:

*И.А. Попов
Д.А. Зубцов
Ж.И. Зубцова*

МОСКВА
МФТИ
2022

УДК 544.3

Изучение электронно-колебательных спектров поглощения двухатомных молекул на примере молекулы I_2 : Лабораторная работа / Сост. Попов И.А., Зубцов Д. А., Зубцова Ж.И. – М.: МФТИ, 2012 – 32 с.

Работа посвящена изучению основ абсорбционной молекулярной спектроскопии в видимом диапазоне на примере спектра поглощения двухатомной молекулы йода.

Студенты приобретают навыки работы на автоматическом спектрофотометре, изучая структуру электронно-колебательно-вращательного спектра поглощения двухатомных молекул, определяют основные молекулярные постоянные с использованием статистических методов обработки результатов эксперимента на ЭВМ.

УДК 544.3

© Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Московский физико-технический институт
(государственный университет)», 2012

Оглавление

Введение	4
I Основы теории молекулярных спектров	5
II Спектр поглощения молекулы. Определение молекулярных постоянных	16
III Проведение эксперимента.....	22
IV Указания по технике безопасности	25
V Обработка экспериментальных данных	25
VI Контрольные вопросы	31
Литература	32

ВВЕДЕНИЕ

Оптическая спектроскопия является одним из основных физических методов исследования молекул. Качественный и количественный анализ и исследование структуры молекул, кинетики быстрых химических реакций и релаксационных процессов, исследование физико-химических процессов на поверхности раздела фаз, изучение межмолекулярного взаимодействия – эти приложения молекулярной спектроскопии находят широкое применение в повседневной практике физических, химических и биологических 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 для расчета термодинамических функций веществ и констант равновесия химических реакций. Особенно актуальными стали эти исследования с развитием лазерной техники. Данные о структуре энергетических уровней молекул необходимы для поиска новых активных сред молекулярных лазеров, дальнейшего развития таких современных научных направлений как, например, лазерная химия, лазерное разделение изотопов.

I. ОСНОВЫ ТЕОРИИ 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 анализ поведения системы заряженных частиц. При описании атома методами квантовой механики рассматривается распределение вероятности нахождения электронов в поле только одного ядра, а 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 некоторой системы частиц (атома, молекулы, иона) и затем по ним рассчитать спектры или термодинамические функции, необходимо составить для этой 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. 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 индексами e , v , r обозначены функции описывающие движение электронов, колебательное движение ядер и вращательное движению молекулы как целого. Такое представление 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 – колебательная энергия ядер молекулы, E_r – энергия вращения молекулы. Разделение полной волновой функции с учетом приближения (2), а, следовательно, и разделение энергии молекулы на сумму энергий отдельных видов движения возможно при выполнении условия

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

Для большинства двухатомных молекул это соотношение выполняется. Для энергий соответствующих видов движения выполняется соотношение

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

где m_e – масса электрона, M – величина порядка массы ядер. Таким образом, если разность энергий электронных состояний, выраженная в волновых числах $\nu = \lambda^{-1} [\text{см}^{-1}]$, для реальных молекул 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} . 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 решении ряда вопросов молекулярной спектроскопии необходимо принимать во внимание взаимодействие различных видов

движения в молекуле. В качестве одного из проявлений такого взаимодействия между движением электронов и ядер можно указать 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 равновесным 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.

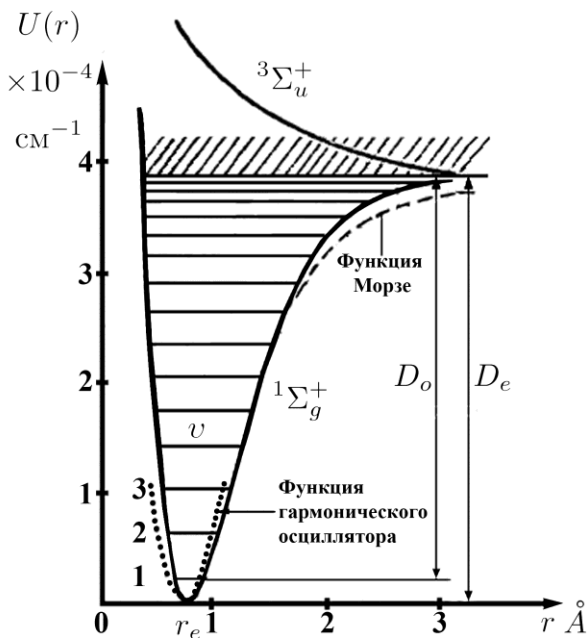


Рис. 1. Две потенциальные кривые для молекулы водорода

На рис. 1 изображены две 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. Форму реальных потенциальных кривых можно восстановить по спектроскопическим экспериментальным данным. 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, удобно принять $U(r_e) = 0$.

В результате (пренебрегая членами более высокого порядка малости)

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

$$K = \left(\frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=r_e}.$$

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

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

где $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$ – 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, отсчитываемая от минимума

потенциальной кривой (рис.1), $\beta = \omega_e \sqrt{\frac{2\pi^2 \mu c}{D_e h}}$, 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.

$$E_\nu = hc \cdot \left\{ \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \quad (9)$$

где x_e – коэффициент ангармоничности. Выражение (9) достаточно точно описывает систему уровней колебательной энергии двухатомных молекул с малой ангармоничностью, таких, например, как молекулы галогенов. Для описания молекул с сильно выраженной ангармоничностью (например, H_2) необходимо использовать более точное разложение, вводя в рассмотрение вторые (y_e), третьи и т.д. коэффициенты ангармоничности.

Так как соотношение $\omega_e \gg \omega_e x_e > 0$ выполняется всегда, поэтому с увеличением ν расстояние между дискретными колебательными уровнями уменьшаются, т.е. они сходятся и переходят в сплошной спектр при $E_\nu \rightarrow D_e$ (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. Вообще, число колебательных уровней для данного электронного состояния определяется в том числе величиной

коэффициента ангармоничности. Число колебательных уровней у молекул с низким коэффициентом ангармоничности может достигать нескольких десятков.

Энергия диссоциации D_e , входящая в уравнение (8) и соответствующая расстоянию от минимума потенциальной кривой до диссоционного предела (рис.1), является теоретической величиной, 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

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

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

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

Для вращательных уровней энергии двухатомной молекулы решение уравнения Шредингера даёт следующее приближённое 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. 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. Необходимо отметить, 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 (и не появляется при колебаниях атомов), 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. Электронными принято называть любые спектры, наблюдаемые при переходах, в которых меняется электронное состояние молекулы, хотя в таких переходах одновременно с электронным может изменяться колебательное и вращательное состояния молекулы. Используя выражения (3), (9), (11), систему всех возможных энергетических состояний двухатомной молекулы можно приближённо представить уравнением

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

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

$$T = T_e + G(v) + F(J) = T_e + \left\{ \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} + \left\{ B_v J(J+1) \right\}, \quad (12)$$

где $G(v)$, $F(J)$ – принятые 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

$$\begin{aligned} \nu = T' - T'' = \nu_{\text{эл}} + \left[\omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \\ - \left[\omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e x''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] + \\ + \left[B'_v J'(J'+1) \right] - \left[B''_v J''(J''+1) \right]. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь все символы с одним штрихом относятся к параметрам, описывающим состояние с большей энергией (верхнее состояние), символы с двумя штрихами – нижнее состояние; $\nu_{\text{эл}} = T'_e - T''_e$ – волновое число электронного перехода. Так как $B'_v \neq B''_v$ в выражении (13) необходимо учесть тот факт, что вращательная постоянная изменяется при изменении межъядерного расстояния.

Совокупность спектральных линий, наблюдаемых при электронно-колебательно-вращательном переходе, представляет собой систему полос, причём полосой называется часть линий, соответствующая определённой разности колебательных квантовых чисел $v' - v''$.

Внутри каждой полосы можно (при достаточно хорошем спектральном разрешении прибора) различить вращательную структуру, являющуюся суперпозицией трёх Р, Q и R ветвей, соответствующих правилам отбора для вращательного квантового числа: $\Delta J = -1; 0; +1$. Участок спектра, где линии вращательной структуры сгущаются, называется кантом полосы. Образование кантов обусловлено различием величин вращательных постоянных B'_v и B''_v (см. уравнение (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 проявляется в электронно-колебательно-вращательных полосатых спектрах, в то время как систему вращательных уровней удобнее изучать по данным ИК и микроволновых колебательно-вращательных и чисто вращательных спектров. При исследованиях колебательной структуры можно пренебречь в уравнении (12) вращательным термом по сравнению с электронным и колебательным (см. соотношение (4)). В этом случае положение полос определяется выражением

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

Значения волновых чисел ν , определяемых уравнением (14), относятся к так называемому началу полосы – переходу $v'', J'' = 0 \rightarrow v', J' = 0$. Расстояние между кантом и началом (нулевой линией) полосы даётся соотношением

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

Ошибкой в определении вращательных постоянных в соотношении 15 можно пренебречь, если B'_v заметно отличается от B''_v , а сами значения вращательных постоянных невелики, как, например, для молекул галогенов. При малой разности $(B'_v - B''_v)$ по сравнению с

суммой вращательных постоянных ошибка может стать неприемлемо большой.

Все наблюдаемые в спектре полосы, описываемые уравнением (14) можно разбить на две группы серий, или прогрессий. Начиная с некоторого нижнего (или верхнего) колебательного уровня ν , возможны серии переходов на все колебательные уровни верхнего (или нижнего) электронного состояния (см. рис. 2). 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 столбцах которой располагаются последовательные ν' -прогрессии, а в 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; объяснить его можно с помощью 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 ядрами не успевает измениться. Отсюда следует, что на диаграмме кривых потенциальной энергии (рис. 3) квантовые переходы между различными электронными состояниями двухатомной молекулы должны изображаться вертикальными стрелками, которые отвечают условию неизменности межъядерного расстояния в процессе перехода.

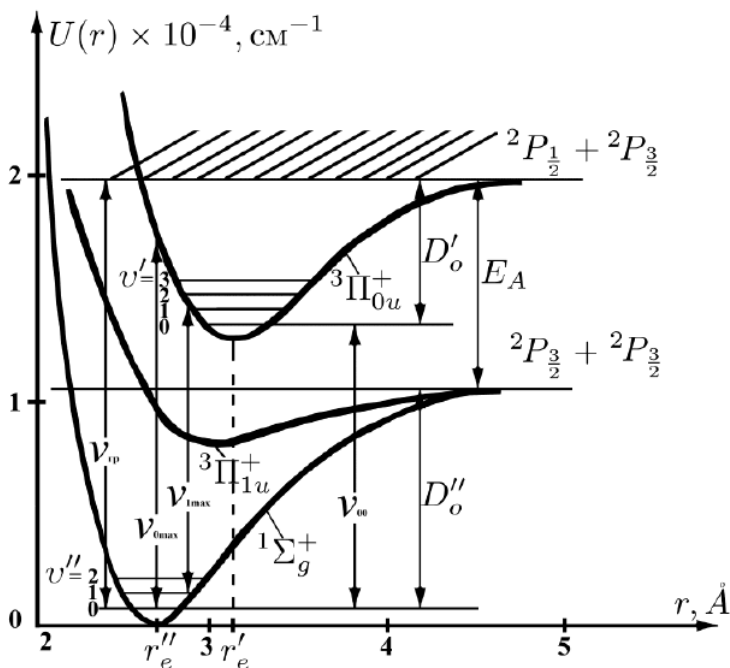


Рис. 2. Кривые потенциальной энергии состояний $1\Sigma_g^+$, $3\Pi_{1u}^+$, $3\Pi_{0u}^+$ молекулы I_2

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

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

где $\psi_{v'}^*$ – комплексно-сопряжённая колебательная волновая функция возбуждённого электронного состояния, $\psi_{v''}$ – волновая функция основного электронного состояния. Вероятность нахождения ядер на определённом расстоянии друг от друга пропорциональна величине $|\psi_v|^2$. Распределение величин $|\psi_v|^2$ для различных колебательных уровней основного и возбуждённого электронных состояний

схематично показано на рис. 3. 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. 3, (поглощение из состояния $\nu'' = 0$) наиболее вероятным будет переход $0 \rightarrow 4$, который отвечает наибольшему значению интеграла перекрытия. 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 перекрытия для каждого перехода $\nu'' = 0 \rightarrow \nu'$.

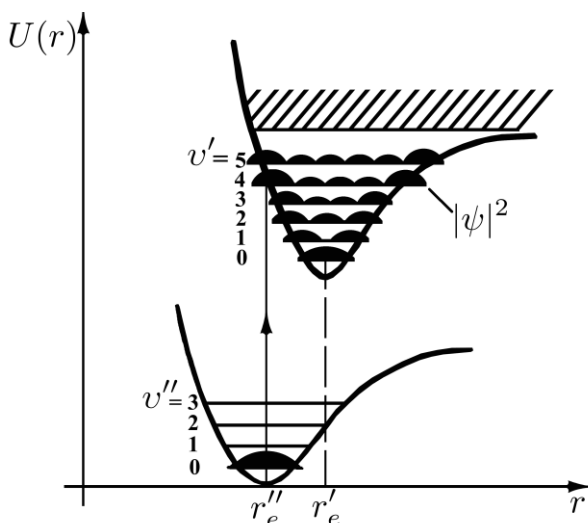


Рис. 3. Иллюстрация принципа Франка – Кондона.

II. СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ I₂. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОСТОЯННЫХ

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

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 Å больше, чем r_e'' , поэтому наблюдаемые переходы приходятся 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 $\nu'' = 1, 2$. Максимальный по энергии переход в каждой прогрессии – переход к уровню энергии, соответствующему диссоциативному пределу $\nu_{тр}$ (рис. 2).

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 йода может быть найдена $(^2P_{\frac{1}{2}} - ^2P_{\frac{3}{2}})$
 $E_A = 7603$ см⁻¹ (рис. 3).

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 со-

стояний, то можно определить коэффициенты уравнения (14), и таким образом оценить 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 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

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

Поскольку $\Delta G_{\nu+\frac{1}{2}}$ зависит линейно от ν молекулярные константы ω_e и $\omega_e x_e$ можно определить графически. Для достижения 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 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, используя для анализа интенсивные ν' - прогрессии с нижних колебательных уровней основного электронного состояния (уровни $\nu'' = 0, \nu'' = 1$), с достаточной точностью можно определить только молекулярные постоянные I_2 в электронном состоянии ${}^3\Pi_{0u}^+$.

Из уравнения (17), приравняв $\Delta G'_{\nu'+\frac{1}{2}}$ к нулю (рис. 4), можно получить величину $\nu_{\text{гр}}$, т.е. колебательное квантовое число «последнего» дискретного уровня колебательной энергии, граничащего со сплошным спектром. Молекула, которой сообщена энергия выше

уровня, определяемого величиной $\nu_{\text{тр}}$, диссоциирует. Очевидно, что сумма разностей соседних колебательных термов, начиная с $\nu = 0$ до $\nu_{\text{тр}}$, равна энергии диссоциации для данного электронного состояния

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

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

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

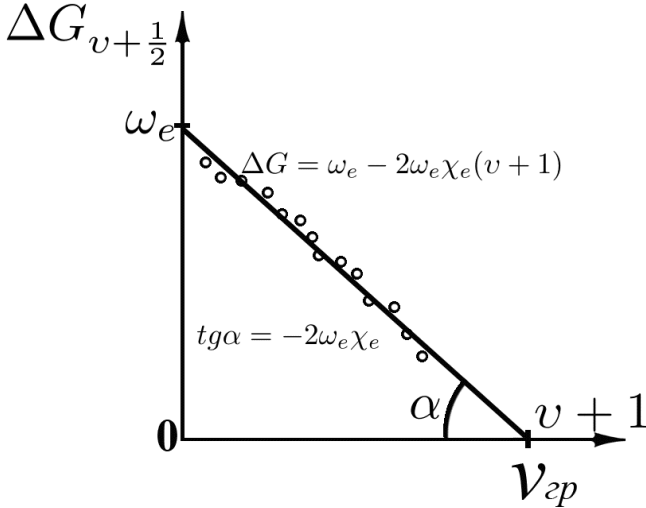


Рис. 4. Линейная экстраполяция

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

$\Delta G_{\nu+\frac{1}{2}}(\nu+1)$ 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 $\Delta G_{\nu+\frac{1}{2}}$ от $\nu + \frac{1}{2}$, который экстраполируется до пересече-

ния с осью абсцисс (рис. 5). Согласно уравнению (18) площадь под этой кривой соответствует энергии диссоциации. Для повышения точности графического определения величины D_0 по формуле (18) величины разностей $\Delta G_{\nu+\frac{1}{2}}$ необходимо отнести к серединам колеба-

тельных интервалов $\nu+1 \rightarrow \nu$, т.е. к $\nu + \frac{1}{2}$. Из спектра поглощения молекулы I_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 I_2 можно определить как волновое число начала системы полос ν_{00} , соответствующее переходу $\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 0$, так и границу сплошного спектра $\nu_{гр}$. Зная величины ν_{00} и $\nu_{гр}$ можно легко определить энергию диссоциации в возбужденном состоянии (рис.3):

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

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

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

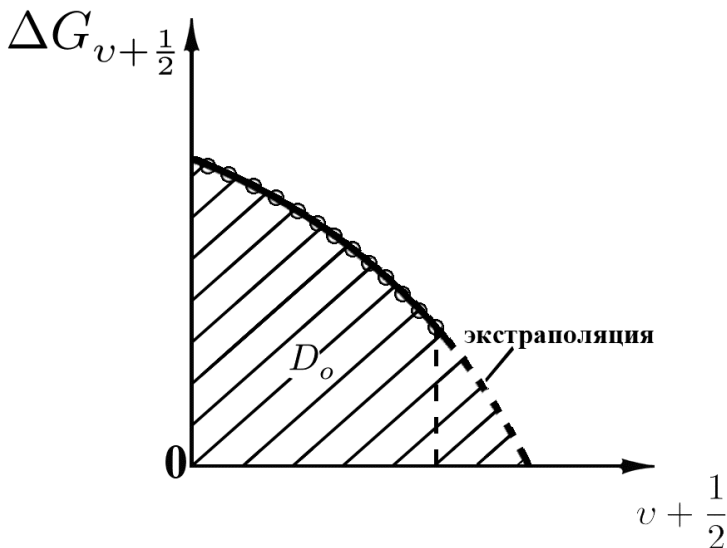


Рис. 5. Экстраполяция Берджа – Шпонер

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 $\nu_{\text{гр}}$. Как правило, даже при наличии на спектрограмме участка перехода системы полос в сплошной спектр для нахождения величины $\nu_{\text{гр}}$ требуется экстраполяция. При 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. Если пренебречь ангармоничностью более высокого порядка чем $\omega_e x_e$, то из уравнения (14) можно получить, что зависимость ν от $\Delta\nu$ является параболой вида

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

При $\Delta\nu=0$ $\nu = a = \nu_{\text{гр}}$ для переходов $\nu''=0 \rightarrow \nu'$. Проводя статистический анализ экспериментальной зависимости $\nu(\Delta\nu)$ для ν' – прогрессии с $\nu''=0$ и определив коэффициент a в уравнении регрессии вида (22), можно найти $\nu_{\text{гр}}$. Можно использовать графическую экстраполяцию экспериментальной зависимости $\nu(\Delta\nu)$ к $\Delta\nu=0$, но в этом случае точность определения величины $\nu_{\text{гр}}$ 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 можно определить анализируя структуру вращательных или колебательно-вращательных спектров. Однако для гомоядерных 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, используя распределение интенсивности полос в спектре.

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

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

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

С другой стороны, используя формулу (8) можно записать 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 , и

D'_e выражены в см^{-1} , μ – в а.е.м.

Из (24) следует, что

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

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 найденные значения молекулярных констант.

Описанные в этом разделе методы обработки электронно-колебательных спектров могут быть применены также для анализа спектров испускания или резонансной флуоресценции двухатомных молекул.

III. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе регистрация спектров поглощения паров йода производится с помощью автоматического спектрофотометра для видимой и ультрафиолетовой областей «Specord M400». Оптическая схема прибора приведена на рис. 6.

Для наблюдения изменения характера спектра при изменении температуры цилиндрическая стеклянная кювета с кристаллами йода устанавливается в кюветном отсеке прибора с помощью специального держателя, который нагревается до необходимой температуры водой, подаваемой по соединительным шлангам от термостата.

Спектр поглощения молекулы I_2 расположен в диапазоне волновых чисел $\nu = 15500 \div 20100 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 650 \div 490 \text{ нм}$).

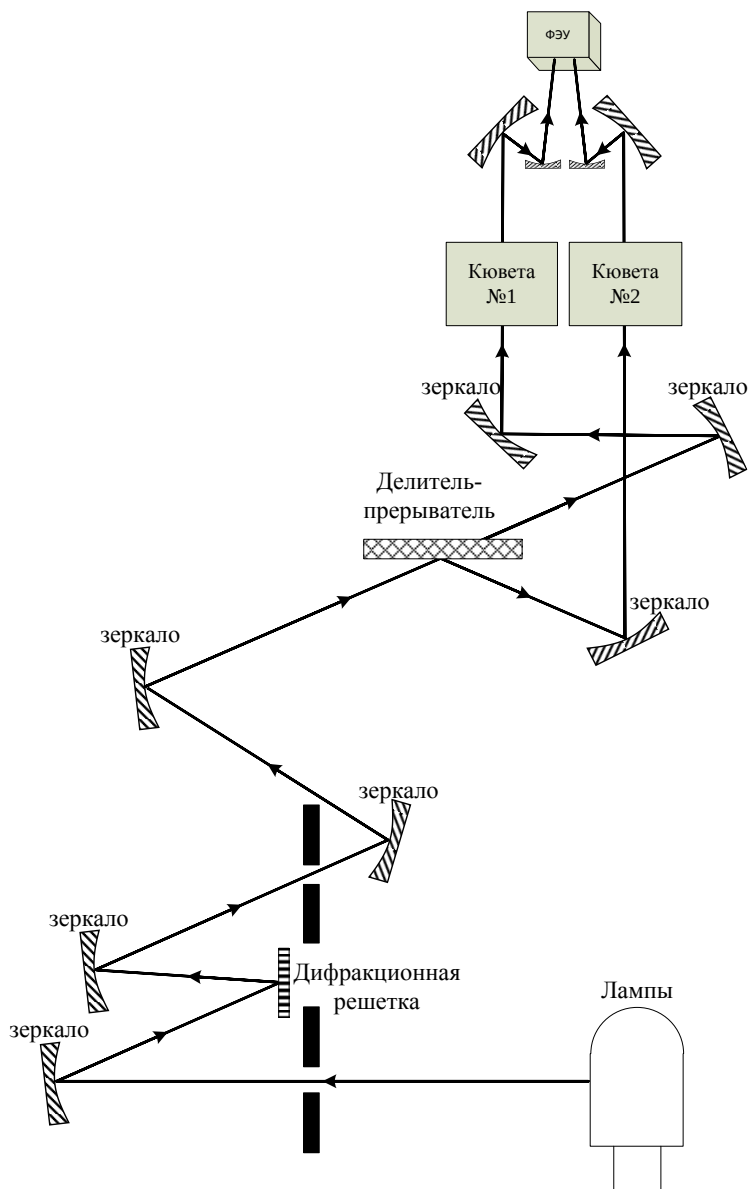


Рис. 6. Оптическая схема прибора

Порядок выполнения работы при регистрации спектров

1. Ознакомьтесь с описанием спектрофотометра «Specord M400», программой управления спектрофотометром «M400 Manager» и термостата. При включении спектрофотометра и регистрации спектров необходимо руководствоваться краткой инструкцией, которая находится на рабочем месте.
2. Поместите кювету с кристаллами йода в обогреваемый кювето-держатель, установленный в измерительном канале спектрофотометра. В канал сравнения поместите пустую кювету (рис.7).
3. Включите термостат, установите контактный термометр на температуру 40 °С и по достижении установленной температуры прогрейте кювету в течение 5 мин.
4. Включите спектрофотометр и осветитель (лампу накаливания). Запишите спектр при $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Параметры сканирования: диапазон: 480–655 нм, $\frac{da}{dt} = 0,5$, щель = 0,1 нм.
5. Повторите регистрацию спектра при разных температурах в диапазоне от 40°С до 70°С (Конкретные значения температур указываются преподавателем).
6. При температуре 70 °С измерьте спектр поглощения в диапазоне 330–700 нм и пять спектров в диапазоне 480–655 нм при разной ширине щели от 0,05 нм до 1 нм.
7. После окончания работы выключите спектрофотометр и термостат.

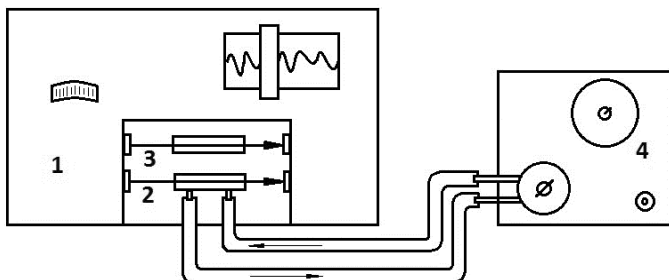


Рис. 7. Схема установки: 1 – корпус спектрометра, 2 – кювета с парами йода, 3 – кювета сравнения, 4 – термостат

IV. УКАЗАНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

1. Перед включением приборов необходимо убедиться в правильности соединений электрической цепи. Все приборы, которые питаются от сети переменного напряжения 220В, должны быть заземлены.
2. Перед включением термостата проверьте герметичность магистрали, подводящей горячую воду от термостата к кюветодержателю. В случае разрыва соединительных шлангов возможны ожоги и порча приборов!
3. Регистрация спектра производится в диапазоне видимого света. Дейтериевую лампу осветителя спектрофотометра не включайте!
4. При обнаружении любых неполадок обращайтесь к преподавателю.

V. 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

${}^3\Pi_{oi}^+$. Чтобы рассчитать молекулярные постоянные, как описано в

разделе II, следует произвести отнесение полос, т. е. каждой зарегистрированной полосе поставить в соответствие определенные значе-

ния 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 спектrophотометрической 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 проявляются две ν' -прогрессии: с $\nu'' = 0$ и $\nu'' = 1$, так как при используемых температурах ($T = 310 \div 350$ K) населенность уровней с $\nu \geq 2$ составляет менее 10% от населенности уровня $\nu'' = 0$ (рис.8). При увеличении температуры отношение населенностей $\frac{N_1}{N_0}$ уровней $\nu'' = 1$ и $\nu'' = 0$ 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 $\nu'' = 1$.

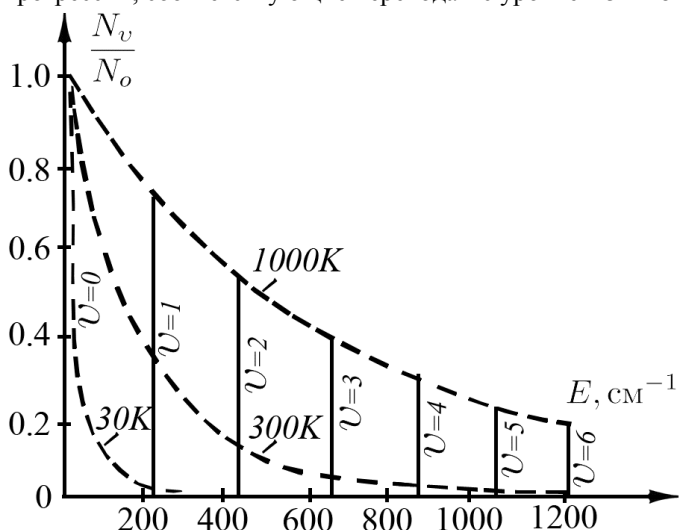


Рис. 8. Относительная населенность колебательных уровней молекулярного йода в основном электронном состоянии при различных температурах

При выделении прогрессий, а затем при отнесении полос полезно не учитывать также следующие особенности электронных спектров галогенов. Так как потенциальная кривая возбужденного электронного состояния у галогенов сдвинута в сторону больших значений междядерного расстояния, то, используя принцип 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 малыми второго порядка ($\omega_e x_e \ll \omega_e$), 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 $\nu' = 0$) $\nu_{1,\nu'+2} - \nu_{1,\nu'+1} \approx \omega_e'$. Предварительная оценка разности волновых чисел по полученному спектру, дает $\omega_e' \approx 120 \text{ см}^{-1}$ 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 можно предлагается

следующий порядок обработки спектров.

1. Проанализируйте спектры, полученные при трех различных температурах, сравните характер изменения интенсивности зарегистрированных систем полос при изменении температуры и рас-

пределение интенсивности полос в системе. Выделите полосы, относящиеся к прогрессам с $\nu'' = 0$ и $\nu'' = 1$.

2. Пронумеруйте подряд все полосы спектра, полученного при $t = 40^\circ\text{C}$. Положение канта совпадает с положением максимума в полосе. Произведите отнесение кантов полос, составьте таблицу Деландра (табл.1).

Т а б л и ц а 1.

Таблица Деландра		
$\nu' \setminus \nu''$	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. Вычислите разности соседних волновых чисел в полученных ν' -прогрессиях $\nu(\nu' + 1) - \nu(\nu') = \Delta G'_{\nu'+0,5}$. Используя все полученные значения $\Delta G'$, проведите линейный регрессивный анализ зависимости $\Delta G'(\nu' + 1)$ (уравнение 17) и вычислите значение молекулярных постоянных ω'_e , $\omega'_e x'_e$. Определите коэффициент корреляции для уравнения регрессии вида (17), ошибку измерения величин ω'_e , $\omega'_e x'_e$ (см. [6]).
4. Определите значение молекулярных постоянных ω'_e , $\omega'_e x'_e$, а также величину электронного терма T_e (см. (12)) 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 примените 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),

$x = \nu' + \frac{1}{2}$, $A = \nu_A = T_e$, $B = \omega_e'$, $C = -\omega_e' x_e'$, 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 можно принять равным $\omega_e'' = 214,5 \text{ см}^{-1}$. Величиной $\omega_e'' x_e'' = 0,6 \text{ см}^{-1} \ll \omega_e''$ можно пренебречь.

Вычислите 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) определите волновое число границы непрерывного спектра поглощения $\nu_{\text{гр}}$, считая, что волновые числа полос $\nu(\nu')$ и их разности $\Delta\nu = \nu(\nu' + 1) - \nu(\nu')$ связаны квадратичной зависимостью вида (22). Величина $\nu_{\text{гр}}$ равна коэффициенту a в уравнении регрессии $\nu = a + b\Delta\nu + c(\Delta\nu)^2$. Вычислите ошибку определения величины $\nu_{\text{гр}}$ (см. [6]).
6. Используя полученные в п. п. 3-5 значения молекулярных постоянных, определите энергию диссоциации D'_0 для возбужденного электронного состояния ${}^3\Pi_{0u}^+$:
 - а) по формуле линейной экстраполяции (19);
 - б) по границе сплошного спектра $D'_0 = \nu_{\text{гр}} - \nu_{00}$ (20);
 - в) методом экстраполяции Берджа-Шпонер (18).

Определите энергию диссоциации D''_0 для основного электронного состояния ${}^1\Sigma_g^+$ по границе сплошного спектра $D''_0 = \nu_{\text{гр}} - E_A$ (21).

7. Для прогрессии с $\nu'' = 0$ (табл.1) определите волновое число полосы с максимальным поглощением ν_{max} . Определите 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'_o . Величина $r_e'' = 2,67 \text{ \AA}$. Постройте потенциальную кривую возбужденного электронного состояния ${}^3\Pi_{0u}^+$, используя функцию Морзе (8).

8. Полученные в работе данные представьте в виде таблицы (макет таблицы приведен в табл. 2). Укажите погрешности измерений.
9. Проведите сравнение спектров, зарегистрированных при разных ширинах щели. Определите зависимость точности измерения основных молекулярных постоянных, определяемых по спектрам, от ширины щели.
10. Проведите отнесение полос для спектра, зарегистрированного в диапазоне 330 – 700 нм, обозначьте характерные участки спектра. Объясните вид спектра.

Т а б л и ц а 2.

Результаты определения молекулярных постоянных разными методами

Экспериментальные данные						
T_e (см^{-1})	ω'_e (см^{-1})	$\omega'_e x'_e$ (см^{-1})	r'_e $\text{\AA}$	Энергия диссоциации	D'_o (см^{-1} , эВ)	D''_o (см^{-1} , эВ)
				По границе сплошного спектра		
				Экстраполяция Берджа-Шпонер		
				Линейная экстраполяция		
Табличные данные [8]						
15770,6	125,3	0,702	3,028		4320 0,536	12440 1,542

VI. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какова классификация электронных состояний молекул? Сформулируйте правила отбора для вращательных, колебательных и электронно-колебательно-вращательных переходов.
2. Опишите колебательную структуру электронных спектров молекул. Сформулируйте принцип Франка-Кондона.
3. Опишите вращательную структуру электронных спектров. Определите вращательную постоянную P, Q, R – ветвей. Поясните образование кантов полос.
4. Каковы основные типы спектральных приборов и их характеристики?
5. Предложите способы экспериментального определения вращательных постоянных двухатомных молекул, и энергии диссоциации для гомо- и гетоядерных молекул.
6. От чего зависит интенсивность линий поглощения в чисто колебательной, вращательной и электронно-колебательно-вращательной спектроскопии?
7. Чем определяется ширина линии в спектре поглощения?

ЛИТЕРАТУРА

1. Ельяшевич М. А. Молекулярная спектроскопия. Издание третье. – М.: КомКнига, 2006.
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 спектров двухатомных молекул. – М.: ИИЛ, 1949.
5. Малышев В. И. Введение в экспериментальную спектроскопию. – М.: Наука, 1979.
6. Лебедева В.В. Экспериментальная оптика. Оптические материалы. Источники, приемники, фильтрация оптического излучения. Спектральные приборы. М.: МГУ, 2005
7. Светличный С. И. Электронно-колебательные спектры поглощения двухатомных молекул на примере молекулы I₂, 2005.
8. Краснов К. С. И др. «Молекулярные постоянные неорганических соединений» Л., Химия, 1968.

ПРИЛОЖЕНИЕ. ОТНЕСЕНИЕ ПОЛОС

Обсчитывается спектр, полученный при 40°C, так как при этой температуре уже достигается достаточная плотность паров йода, но еще мала населенность колебательных уровней $V'' > 2$ основного электронного состояния. Поэтому можно считать, что в спектре присутствуют только 2 прогрессии:

$V'' = 1 \rightarrow V'$ (правая – низкочастотная)

$V'' = 0 \rightarrow V'$ (левая – высокочастотная)

см. образец спектра и описание работы, стр. 18, 19.

В этих предположениях первая справа - самая низкочастотная полоса соответствует переходу $V'' = 1 \rightarrow V' = 0$. Волновое число этой полосы $\sim 15500 \text{ см}^{-1}$. Реальный спектр при 40 °C может начинаться с низкочастотной стороны как с полос $\nu < 15500$ (есть переходы с $V'' = 2, 3$), так и с $\nu > 15500$ (если мала чувствительность спектрофотометра).

КОНКРЕТНОЕ УКАЗАНИЕ: Полоса вблизи 15500 см^{-1} соответствует переходу $V'' = 1 \rightarrow V' = 0$. Соседняя с ней в спектре слева и последующие соответствуют значениям $V'' = 1$ и $V' = 1, 2, 3$ и т.д. В области значений $V' = 19 - 25$ в спектре наблюдается наложение прогрессий $V'' = 1$ и $V'' = 0$, наиболее ярко выраженное при $V'' = 22 (\pm 1 - \text{возможная ошибка начала отсчета } V')$. Полоса, соответствующая переходу $V'' = 1 \rightarrow V'$, имеет характерный двугорбый вид, причем правый максимум поглощения относится к переходу $V'' = 1 \rightarrow V' = 22$, левый – к переходу $V'' = 0 \rightarrow V' = 20$.

Разность значений V' , равная 2 для двух близлежащих полос прогрессий $V'' = 1$ и $V'' = 0$ есть следствие ангармонизма колебаний молекулы йода, заметно проявляющегося в области значений $V' \sim 20$ (см. описание стр. 19).

Далее при увеличении частоты прогрессия с $V'' = 1$ затухает, и спектр содержит только полосы, соответствующие переходам $V'' = 0 \rightarrow V'$. Значения $V' = 20, 21, 22$ и т.д. нужно проставить напротив максимумов поглощения (поглощение отсчитывается вниз!) соответствующих полос, следующих друг за другом в сторону увеличения частоты (в спектре – налево). Отнесение полос закончено.

