

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Р.Е. Асфин, Ю.З. Ионих,
С.М. Меликова

**Определение энергии диссоциации молекулы йода
по спектру поглощения**

Учебно-методическое пособие

Санкт-Петербург 2017

Рецензенты:

канд. физ.-мат. наук доц. Н.М. Цыганенко (СПбГУ)

канд. физ.-мат. наук доц. М.В. Бутурлимова (СПбГУ)

Печатается по решению методической комиссии

физического факультета СПбГУ

Рекомендовано к печати ученым советом

физического факультета СПбГУ

Руслан Евгеньевич Асфин, Юрий Зиновьевич Ионих,
Сона Меджидовна Меликова

Определение энергии диссоциации молекулы йода

по спектру поглощения

ISBN

Данное пособие предназначено для студентов физического факультета (третий курс бакалавриата), выполняющих лабораторный практикум во второй физической лаборатории.

Введение

Молекулярный спектр в отличие от атомного (линейчатого), состоит из полос, представляющих собой группы близко расположенных линий (полосатые спектры). Причина усложнения — в том, что кроме энергии электронной оболочки, молекула обладает энергией колебания и вращения, таким образом, энергия молекулы приближенно может быть представлена как сумма энергий:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} \quad (1)$$

и процессы испускания и поглощения света влияют на запасы этих видов энергии, что и проявляется в молекулярных спектрах. Наиболее важным обстоятельством при разделении энергии на части согласно (1) является различный порядок величины составляющих. Электронная энергия молекулы, имеющая тот же порядок величины, что и в атоме, много больше колебательной энергии, а колебательная энергия, в свою очередь, много больше вращательной энергии: $E_{\text{эл}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{вр}}$. Если выражать энергию в см^{-1} , то $E_{\text{эл}} \sim 10000 \text{ см}^{-1}$ (~ 1 ЭВ), $E_{\text{кол}} \sim 1000 \text{ см}^{-1} - 100 \text{ см}^{-1}$ ($0.1 - 0.01$ ЭВ), $E_{\text{вр}} \sim 1 - 10 \text{ см}^{-1}$ ($0.0001 - 0.001$ ЭВ).

Таким образом, на основе разделения энергии молекулы на составляющие с учетом порядка их величин можно в принципе объяснить характер молекулярных спектров в различных частотных диапазонах: электронным переходам соответствует видимая и УФ области спектра ($10000 - 100000 \text{ см}^{-1}$), колебательным – инфракрасная ($100 - 4000 \text{ см}^{-1}$), вращательным – далекая ИК область ($1 - 100 \text{ см}^{-1}$).

Можно показать, что квантово-механической оценкой порядков величины отдельных составляющих энергии является $E_{\text{эл}} : E_{\text{кол}} : E_{\text{вр}} \sim 1 : \beta : \beta^2$, где $\beta = \sqrt{\frac{m_e}{\mu}}$, m_e – масса электрона,

μ – масса ядер. Вследствие малости массы электрона по сравнению с массой ядер (для водорода $1/1836$) выполняется приближенное соотношение: $E_{\text{эл}} : E_{\text{кол}} : E_{\text{вр}} \sim 10000 : 100 : 1$.

Важнейшим следствием малости массы электронов по сравнению с массой ядер является то, что электроны движутся в молекуле гораздо быстрее, чем ядра. В силу медленности движения ядер физически разумным приближением является рассмотрение движения электронов при заданном расположении ядер, считая их неподвижными (адиабатическое приближение). Электронная энергия, являющаяся суммой энергии движения электронов в поле фиксированных ядер, энергии межэлектронного взаимодействия и энергии отталкивания ядер, играет роль потенциальной энергии в уравнении Шредингера, описывающем движение ядер. Решение этого уравнения является хорошим приближением для колебательной системы, что было впервые показано Борном и Оппенгеймером в 1927 году.

Подробно закономерности электронно-колебательно-вращательных спектров изложены во «Введении к лабораторным работам с молекулярными спектрами» [1] и в книгах [2, 3]. Встречаемые в спектрах молекулярных газов сплошные спектры отражают какие-либо предельные процессы (ионизации, рекомбинации, диссоциации), происходящие с молекулой. Спектральные характеристики таких полос несут количественную информацию об этих процессах. В настоящей работе предлагается зарегистрировать спектр поглощения паров йода, понять структуру электронно-колебательно-вращательных полос, и, основываясь на полученных данных, определить энергию диссоциации молекулы в основном электронном состоянии.

1. Молекула, как гармонический осциллятор

Двухатомная молекула состоит из двух положительных ядер и электронов, образующих около ядер оболочки, в чем-то подобные атомным. Взаимодействие электронов с ядрами удерживает ядра на некотором равновесном расстоянии друг от друга и определяет непосредственно прочность связи атомов в молекуле. Рассмотрим на примере двухатомной молекулы, как зависит сила, удерживающая ядра, от их взаимного расположения. Существование устойчивой молекулы есть следствие равновесия двух сил. С одной стороны, имеется отталкивание между положительно заряженными ядрами обоих атомов и между отрицательными

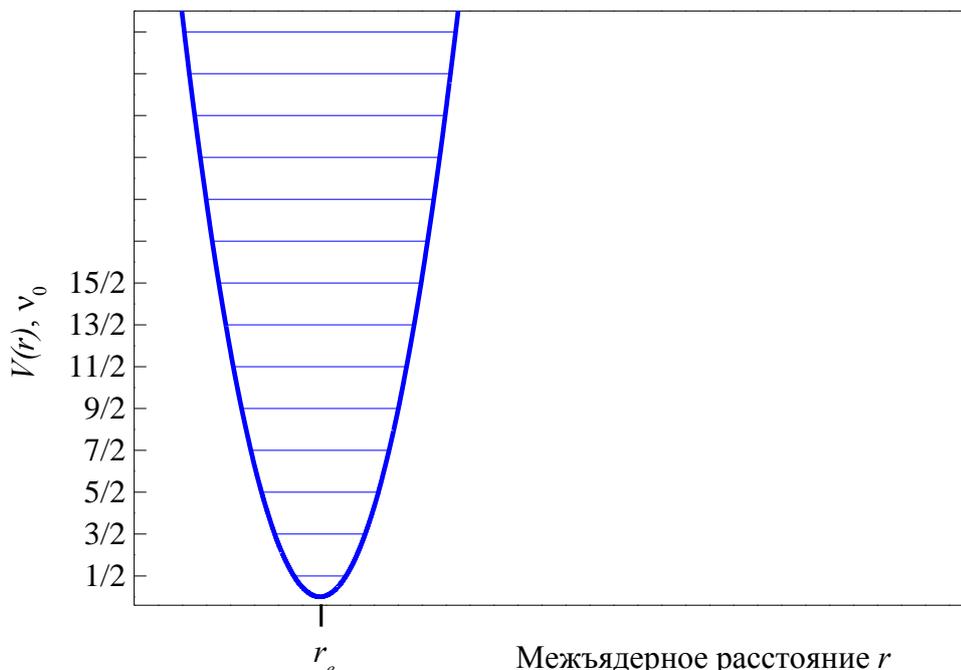


Рис. 1 Кривая потенциальной энергии двухатомной молекулы – гармонического осциллятора. По оси ординат отложена энергия в колебательных квантах гармонического осциллятора v_0 .

электронными «облаками», с другой – притяжение между ядром одного атома и электронами другого, и наоборот. Два атома располагаются на таком среднем межъядерном расстоянии r_e , при котором эти силы уравновешены и потенциальная энергия системы достигает минимума.

Межъядерное расстояние r_e называется равновесным расстоянием или, проще, длиной связи¹. При сближении атомов друг с другом быстро растут силы отталкивания, а при удалении — силы притяжения. Сила, возвращающая ядра в положение равновесия, в первом приближении пропорциональна их смещению и равна:

$$F = -k(r - r_e) = -kq \quad (2)$$

где F – упругая сила, k – силовая постоянная, r – межъядерное расстояние, $q = r - r_e$ – изменение длины связи или колебательная координата. Система, удовлетворяющая этому условию, называется гармоническим осциллятором. Кривая потенциальной энергии гармонического осциллятора представляет собой параболу (см. рис. 1) и описывается формулой:

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 = \frac{1}{2}kq^2 \quad (3)$$

Заметим, что колебательное движение системы из двух ядер с массами m_1 и m_2 относительно друг друга можно легко свести к колебанию одной массы μ относительно положения равновесия. Масса μ называется приведенной массой и определяется соотношением $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$

В рамках классической механики частота колебаний гармонического осциллятора ($\mu \ddot{q} + kq = 0$) описывается формулой:

$$\omega \text{ (сек}^{-1}\text{)} = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{- классическая круговая частота.} \quad (4)$$

Если ядра молекулы разные ("гетероядерная" молекула), то она обладает отличным от нуля дипольным моментом. Этот момент периодически, с частотой ω , меняется при колеба-

¹ В спектроскопии принято помечать молекулярные постоянные, вычисленные для равновесных состояний, индексом "е" (от "equilibrium"), например, r_e , D_e

ниях ядер. Согласно классической электродинамике, такие колебания вызывают электромагнитное излучение (или поглощение) на той же частоте.

При квантовомеханическом рассмотрении излучение или поглощение происходит при переходах между энергетическими уровнями. Энергии этих уровней, полученные в результате решения уравнения Шрёдингера², имеют следующие значения:

$$E_\nu = \hbar\omega(\nu + 1/2), \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (5)$$

т.е. гармонический осциллятор обладает набором эквидистантных уровней, причем его нулевая энергия ($\nu=0$) не равна нулю. Обычно в спектроскопии используют не круговую частоту, а волновое число: $\nu_0(\text{см}^{-1}) = \frac{1}{2\pi c}\omega$, тогда выражение (4) можно переписать как:

$$E_\nu = hc\nu_0(\nu + 1/2). \quad (6)$$

В дальнейшем мы будем пользоваться только спектроскопическими единицами измерения.

Подробное рассмотрение волновых функций и функции дипольного момента приводит к правилам отбора $\Delta\nu = \pm 1$ (об использованных приближениях см. Приложение). Таким переходам в поглощении будет отвечать полоса³ основного тона $1 \leftarrow 0$ с частотой ν_0 и полосы горячих⁴ переходов $\nu+1 \leftarrow \nu$ на той же частоте (см. ниже, рис. 3 а).

Для симметричных ("гомоядерных") молекул, которой, в частности, является молекула I_2 , в дипольном приближении запрещены вообще все переходы между колебательными уровнями, так как дипольный момент таких молекул равен нулю и не меняется при колебаниях.

При рассмотрении колебаний реальной двухатомной молекулы, приближения гармонического осциллятора недостаточно.

2. Ангармонический осциллятор

С увеличением амплитуды колебаний молекулы приближение гармонического осциллятора перестает быть справедливым, - кривая потенциальной энергии не может иметь параболическую форму на всем своем протяжении, иначе возвращающая сила будет монотонно возрастать до бесконечно больших значений. Реально же, если связь между атомами растягивать, то, в конце концов, она разорвется, то есть молекула диссоциирует на атомы, когда энергия колебаний достигнет величины энергии диссоциации. Для больших амплитуд колебаний (порядка 10% от длины связи) выражение (3) для потенциальной энергии уже не пригодно, необходимо учитывать ангармоничность колебаний, т.е. брать следующие члены разложения потенциальной функции $V(q)$:

$$V = V_0 + W,$$

$$\text{где } V_0 = \frac{1}{2}kq^2, \text{ - гармоническая часть потенциала,} \quad (7)$$

$$W = gq^3 + hq^4 + \dots \text{ - ангармоничность}$$

На рис. 2 сравниваются потенциальные функции гармонического (а) и ангармонического (б) осцилляторов.

При этом энергии уровней такого ангармонического осциллятора могут быть выражены формулой:

² Подробнее см. Приложение

³ Мы используем термин «полоса», а не «линия», так как у молекулы имеется еще и вращательная степень свободы, приводящая к появлению вращательной структуры у каждого колебательного состояния (см. «Введение» [1] и Приложение к данному описанию). Совокупность линий этой структуры для данного перехода $\nu' \leftarrow \nu$ образует колебательно-вращательную полосу. При недостаточно высоком спектральном разрешении аппаратуры эти линии могут не разрешаться, и тогда полоса выглядит как один максимум с широким контуром. Именно такая картина имеет место в данной работе.

⁴ Для того чтобы наблюдать в поглощении переходы с уровней $\nu > 0$, эти уровни должны быть заселены. В газовой среде возбужденные колебательные уровни появляются при столкновениях молекул друг с другом («термическое возбуждение»). Поэтому такие переходы часто называют "горячими".

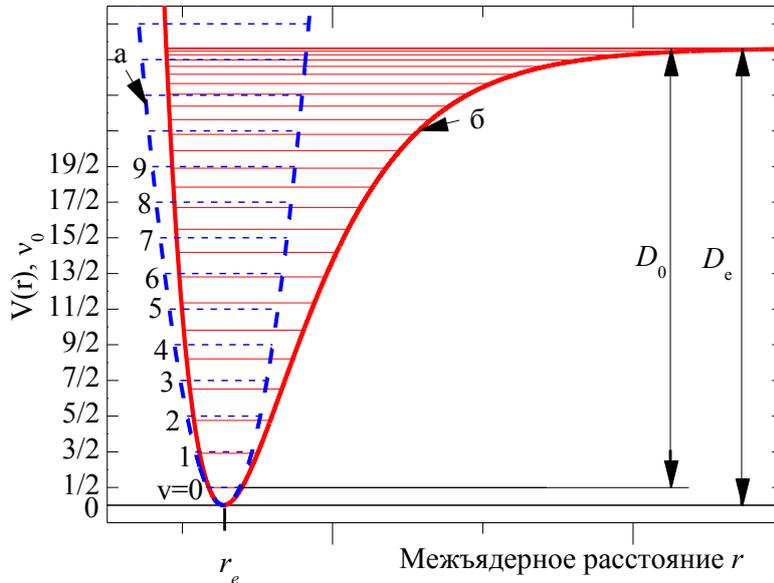


Рис. 2 Кривая потенциальной энергии двухатомной молекулы – гармонического (а) и ангармонического (б) осциллятора.

$$E_v / hc = \nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) + x \cdot \nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + y \cdot \nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots, \quad (8)$$

где ν_0 – гармоническая частота, а параметры x и y ($y \sim 0.01x$) выражаются через кубические, квартичные и т.д. постоянные ангармоничности потенциальной функции $V(q)$. Для двухатомных молекул первый параметр ангармоничности (x) всегда отрицателен, поэтому учет ангармоничности понижает энергию уровней. В результате, с ростом квантового числа v уровни в потенциальной яме сгущаются и сходятся к энергии, равной энергии диссоциации (рис.2б.). Существенно, что число колебательных уровней, находящихся ниже границы диссоциации, как правило, конечно. Различают две энергии диссоциации D_e – отсчитанной от минимума потенциальной энергии, и D_0 – отсчитанной от нулевого энергетического уровня. Очевидно, что в эксперименте можно измерить лишь D_0 , тогда как D_e удобно использовать в теоретических рассуждениях.

При переходе от гармонического осциллятора к ангармоническому изменяются частоты переходов. Отбросив поправки к энергиям уровней выше члена с постоянной x , получим,

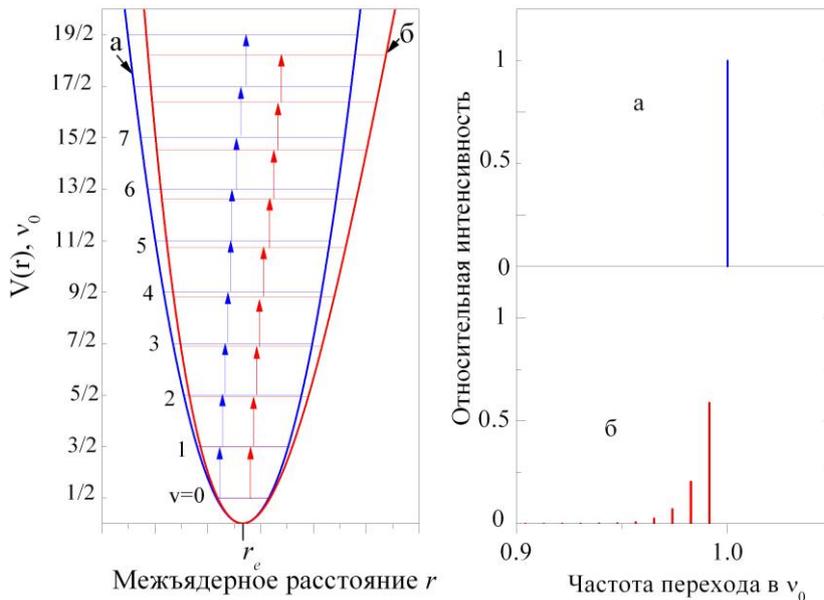


Рис. 3 Одноквантовые переходы в спектре поглощения гармонического (а) и ангармонического (б) осциллятора.

что частоты одноквантовых переходов в спектре поглощения ангармонического осциллятора (см. рис. 3) будут равны:

$$\begin{aligned} \nu(1 \leftarrow 0) &= \nu_0 + 2x \cdot \nu_0 \\ \nu(2 \leftarrow 1) &= \nu_0 + 4x \cdot \nu_0 \\ \nu(3 \leftarrow 2) &= \nu_0 + 6x \cdot \nu_0 \\ &\dots \\ \nu(\nu+1 \leftarrow \nu) &= \nu_0 + 2(\nu+1)x \cdot \nu_0 \end{aligned} \quad (9)$$

Таким образом, каждый переход с нулевого уровня сопровождается серией "горячих" переходов, оттеняющей этот переход для двухатомной молекулы в низкочастотную область.

Другим следствием ангармоничности является нарушение правила отбора $\Delta\nu = 1$, в спектре поглощения ангармонического осциллятора становятся возможными переходы с $\Delta\nu = 2, 3, \dots$ (первый, второй и т.д. обертоны), хотя и с гораздо меньшей вероятностью.

4. Электронные спектры

При обычных температурах для возбуждения электронных переходов нужны энергии, значительно превосходящие энергию теплового движения. Электронные переходы могут быть возбуждены при поглощении молекулой световых квантов с частотами, лежащими в видимой и ультрафиолетовой областях, при соударении молекулы с электронами в электрическом разряде. При переходе на более высокий электронный уровень оболочка молекулы меняет свои свойства и строение: в случае двухатомной молекулы это означает изменение вида потенциальной кривой. При этом в возбужденном состоянии может иметь место увеличение или (чаще) уменьшение энергии диссоциации D_e , увеличение или (реже) уменьшение равновесного расстояния r_e ; наконец, возбужденное состояние может вообще оказаться неустойчивым, то есть обладать потенциальной кривой, не имеющей минимума. Каждой потенциальной кривой соответствует своя колебательная частота ν_0 , следовательно, при переходе в возбужденное состояние эта частота меняется. Меняются и оставленные вне нашего рассмотрения вращательные уровни, так как меняются r_e и момент инерции молекулы (см. Приложение). Каждой потенциальной кривой, каждому электронному уровню соответствует своя совокупность колебательных и вращательных состояний.

5. Электронно-колебательные переходы

В электронных спектрах нет строгого запрета на величину изменения колебательного квантового числа $\Delta\nu$, а вероятность перехода может быть качественно оценена исходя из принципа Франка-Кондона (ФК).

Классическая формулировка принципа ФК: электронный переход в молекуле совершается настолько быстро по сравнению с колебательным, что при этом ни скорости, ни взаимное расположение ядер не успевают измениться. На графиках потенциальной энергии этому соответствуют строго вертикальные отрезки прямых. При этом наиболее вероятны переходы из поворотных точек начального состояния, в которых молекула проводит большее время, т.к. там скорость близка к нулю, в точки поворота конечного состояния, где скорость также равна нулю. Отсюда вытекает, что различные относительные расположения потенциальных кривых для разных электронных состояний приводят к существенным различиям в распределении интенсивностей в сериях колебательных полос.

Вследствие этого принципа структура электронно-колебательных (вибронных) серий существенно зависит от взаимного расположения потенциальных функций взаимодействующих электронных состояний. Вид электронно-колебательного спектра для трех наиболее часто встречающихся случаев взаимного расположения кривых потенциальной энергии основного и возбужденного электронных состояний рассмотрен во «Введении»[1] (см. п. 3.6.2). Поскольку строгие правила отбора по колебательному квантовому числу отсутствуют, частоты электронно-колебательных переходов определяются из формулы общего вида:

$$\nu = \nu_{el} + \nu'_0 \left(\nu' + \frac{1}{2}\right) + \nu'_0 x' \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^2 - \nu''_0 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right) - \nu''_0 x'' \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots, \quad (10)$$

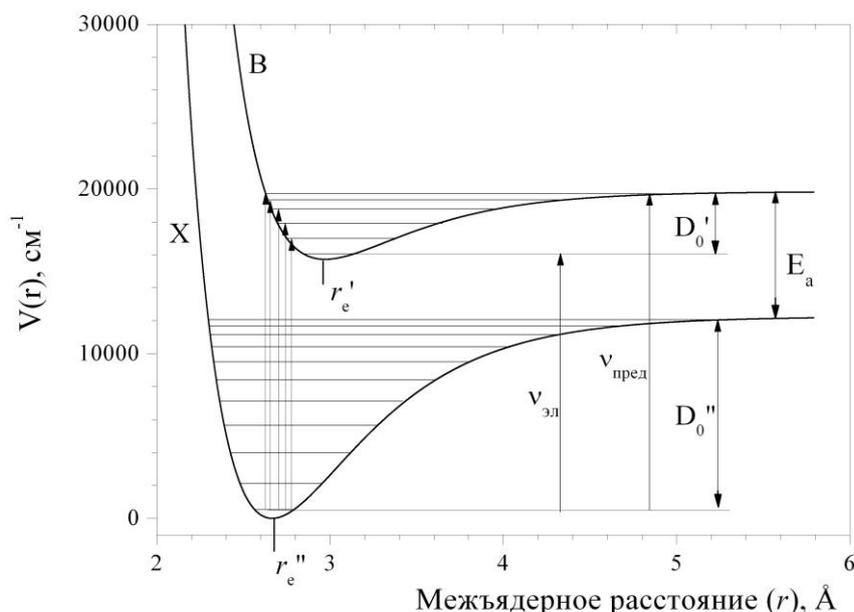


Рис. 4. Уровни энергии и кривые потенциальной энергии основного (X) и возбужденного (B) электронных состояний молекулы йода. Колебательный квант молекулы I_2 имеет порядок величины $\sim 200 \text{ см}^{-1}$, поэтому на рисунке показан только каждый десятый уровень.

где индекс '' отвечает нижнему электронному состоянию, ' – верхнему.

В случае молекулы йода потенциальная кривая возбужденного электронного состояния существенно сдвинута в сторону больших межъядерных расстояний относительно потенциальной кривой основного электронного состояния (см. рис.4). Это позволяет наблюдать в спектре поглощения систему полос с $\Delta\nu \gg 0$, сбегающую к границе диссоциации верхнего электронного состояния. Поглощение же света частоты, больше предельной ($\nu_{пред}$) приведет к появлению в спектре сплошной области поглощения, примыкающей к границе диссоциации с высокочастотной стороны (см. рис. 5). Такое поглощение соответствует распаду молекулы на атомы, один из которых находится в возбужденном состоянии.

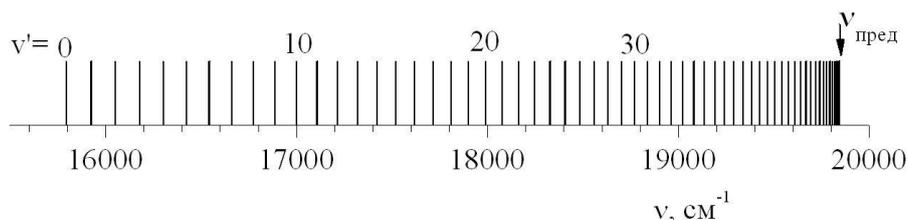


Рис.5 Схождение серии электронно-колебательных полос поглощения I_2 к пределу.

Поскольку редко для каких систем приходится наблюдать $\nu_{пред}$ непосредственно (это относится и рассматриваемому переходу в I_2), то приходится оценивать эту частоту. Один из способов основан на том, что уровни сгущаются к границе диссоциации, а, следовательно, разность частот переходов на них стремиться к нулю. Построив зависимость частоты перехода от его разности с частотой соседнего переходов $\Delta\nu$, и экстраполировав к $\Delta\nu = 0$ можно оценить $\nu_{пред}$.

Таким образом, определение по спектру поглощения положения $\nu_{пред}$ – границы схождения отдельных электронно-колебательных полос – имеет существенное значение: по положению этой границы можно определять энергии диссоциации.

6. Спектроскопическое определение энергии диссоциации молекулы I₂

Методика спектроскопического определения энергии диссоциации двухатомных молекул изложена в книге [3]. Обозначим через $\nu_{эл}$ частоту чисто электронного перехода (переход $\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 0$) и через D'_0 - энергию диссоциации молекулы в возбужденном электронном состоянии, тогда можно записать следующее соотношение (см. рис.4):

$$\nu_{пред} = \nu_{эл} + D'_0 \quad (11)$$

Отсюда, зная изменение энергии молекулы при чисто электронном переходе $\nu_{эл}$, можно определить энергию диссоциации D'_0 . Для вычисления необходимой нам энергии диссоциации основного состояния D''_0 , как следует из рис. 4, необходимо из $h\nu_{пред}$ вычесть энергию E_a .

$$D''_0 = \nu_{пред} - E_a \quad (12)$$

Для понимания природы энергии E_a проведем следующие рассуждения. При диссоциации молекулы в нижнем электронном состоянии получается два атома, следовательно, энергия системы при больших r равна энергии двух атомов (A+A). В верхнем электронно-возбужденном состоянии полная энергия диссоциировавшей системы определяется суммой энергии невозбужденного и возбужденного атомов (A+A*). Вычитая первое из второго, получаем, что $E_a = A^* - A$, т.е. энергия возбуждения атома. Например, в случае молекул галоидов E_a соответствует энергии перехода атома галоида из нормального в ближайшее возбужденное состояние. Требующиеся для этого энергии приведены в таблице 1:

Таблица 1. Значения энергии возбуждения атома ряда галоидов [5].

Атом	E_a (эВ)	E_a (ккал/моль)	E_a (см ⁻¹)
Cl	0.10939	2.525	882.35(3)
Br	0.45689	10.545	3 685.24(3)
I	0.94259	21.756	7 602.97(1)

7. Экспериментальная часть работы.

Задание: Зарегистрировать электронно-колебательный спектр поглощения молекулы йода и по предельной колебательной частоте определить энергию диссоциации молекул йода в основном электронном состоянии.

7.1. Описание установки

Спектр поглощения снимается на трехпризменном спектрометре ИСП- 51, оптическая система которого приведена на рис. 6:

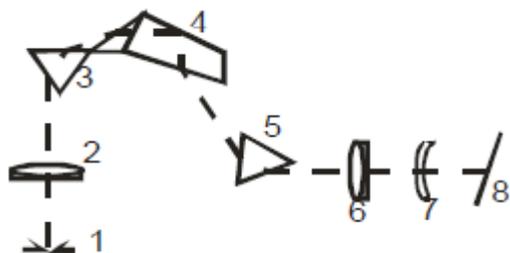


Рис. 6. Оптическая схема призмного спектрометра: 1 – входная щель спектрометра, 2 - объектив коллиматора, 3, 4, 5 – диспергирующая призмная система, собранная по схеме Ферстерлинга, 6, 7 – объективы камеры, 8 - фокальная поверхность спектрометра (ПЗС-линейка).

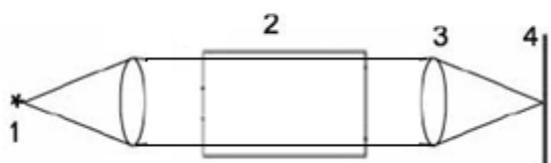


Рис. 6а. Схема установки для облучения паров йода: 1 – лампа накаливания, 2- кювета с парами йода, 3 – осветительная линза, 4 – входная щель спектрометра.

В фокальной плоскости спектрометра установлена ПЗС-линейка, что позволяет получить оцифрованный спектр на присоединенном к установке компьютере.

Кювета с йодом укреплена на специальном рейтере, имеющем несколько степеней свободы, что дает возможность установить кювету по оптической оси спектрометра (рис.6а). В качестве источника света служит кинопроекционная лампа, укрепляемая на рейтере вместе с вентиляционным моторчиком. Пары йода в кювете находятся в равновесии с твердой (кристаллической) фазой, и плотность пара можно менять, изменяя температуру стенок кюветы. При этом меняется и величина поглощения.

7.2. Порядок выполнения работы и практические указания

Для получения спектра поглощения необходимо зарегистрировать два спектра: спектр излучения лампы (I_0) и спектр излучения, прошедший через кювету с парами йода (I). Поскольку закон Бугера гласит

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-\chi(\nu)\ell}$$

где ℓ - длина кюветы, а $\chi(\nu)$ характеризует поглощение света веществом при данных условиях, под спектром поглощения понимают

$$\chi(\nu)\ell = \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \quad (13)$$

В данной работе нас интересуют лишь частоты полос поглощения, то есть, максимумы $\chi(\nu)$, поэтому выражение (13) не требует дальнейшей обработки. Пример полученного спектра показан на Рис. 7.

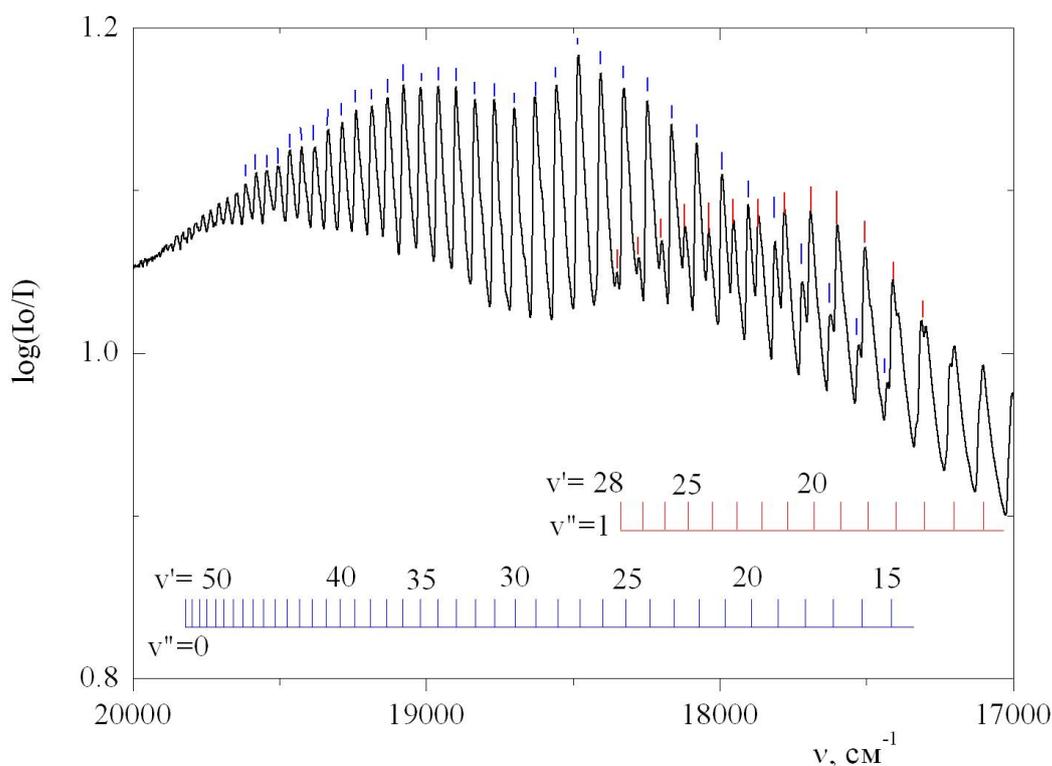


Рис. 7. Экспериментальный спектр поглощения паров йода в видимой области.

Зарегистрируйте два спектра: I_0 и I . Запишите полученные файлы на флеш-накопитель. НЕ ЗАБУДЬТЕ ПРИНЕСТИ С СОБОЙ ФЛЕШ-НАКОПИТЕЛЬ!

7.3. Обработка спектров

Для определения энергии диссоциации молекулы йода в основном электронном состоянии необходимо определить границу схождения полос в спектре поглощения йода, т.е. найти $\nu_{пред}$ (в см^{-1}).

Предел сходимости рассматриваемой полосы поглощения йода находится в области 20000 см^{-1} , но наблюдать предельную колебательную частоту практически не удастся, поэтому ее находят методом экстраполяции. Для определения $\nu_{пред}$ необходимо для серии переходов с основного колебательного уровня $v'' = 0$ вычислить первые разности $\Delta\nu = \nu(v'+1) - \nu(v')$ между соседними полосами и построить график $\nu = f(\Delta\nu)$. Экстраполируя эту зависимость к $\Delta\nu = 0$, можно определить $\nu_{пред}$, отвечающую схождению полос. Такую экстраполяцию удобно провести, аппроксимируя зависимость $f(\Delta\nu)$ степенной функцией (подумайте, какой степеню следует ограничиться), тогда свободный член даст значение $\nu_{пред}$.

Порядок работы:

Файлы со спектрами являются текстовыми и состоят из трех колонок: первая – номер элемента ПЗС линейки. Программа на компьютере, присоединенном к прибору, имеет градуировочную таблицу и сопоставляет номер элемента с длиной волны (в нм). Последняя записывается во вторую колонку файла. В третьей колонке находится интенсивность в условных единицах. Необходимо перейти от длин волн к волновым числам, например, по формуле $\nu = 1/n\lambda$, где n – показатель преломления воздуха при температуре эксперимента (можно взять $n(20^\circ\text{C}) = 1.00027$).

Далее, следует получить спектр поглощения йода, используя выражение (13). Определить волновые числа максимумов полос поглощения йода. Удобно начинать с коротковолновой области спектра, примерно с 19800 см^{-1} , и, двигаясь в сторону уменьшения волновых чисел, записывать значения максимумов до тех пор, пока интенсивность полос серии переходов с нулевого уровня не сравняется с интенсивностью полос серии с первого уровня (горячих переходов). Начало второй серии хорошо заметно – между интенсивными полосами начинают появляться слабые полосы. Естественно, частоты последних учитывать не нужно. В полученной таблице должно быть 30 – 40 частот максимумов.

Рассчитать расстояния между полосами в спектре йода $\Delta\nu$ (в волновых числах, см^{-1}) и построить график зависимости $\nu = f(\Delta\nu)$. Экстраполируя эту зависимость к $\Delta\nu = 0$, определить величину $\nu_{пред}$, отвечающую схождению полос, и затем энергию диссоциации молекулы йода в основном электронном состоянии.

8. Требования, предъявляемые к отчету

Отчет должен содержать: оптическую схему установки, полученные спектры, схемы переходов, таблицу частот максимумов первой серии поглощения йода (в см^{-1}) и их первых разностей, график $\nu = f(\Delta\nu)$, значения волнового числа $\nu_{пред}$ и энергии диссоциации молекулы йода D_0'' с оценкой погрешностей их определения, сравнение полученных величин с известными из литературы, обсуждение результатов.

Литература.

1. И.М. Григорьев, М.Б. Киселева, М.В. Тонков. Введение к лабораторным работам с молекулярными спектрами. СПб., 2005. (Данное пособие находится на сайте П физ. лаборатории).
2. С.Э.Фриш, А.В. Тиморева «Курс общей физики», том III, М.: 1951, §350 – 354.
3. М.В. Волькенштейн "Строение и физические свойства молекул", М-Л 1955 г., гл. IX, Спектры двухатомных молекул.
4. А.Н. Теренин "Введение в спектроскопию", Л-1933г., гл. 3, §93, Спектральное определение энергии диссоциации молекулы.
5. Данные взяты из базы данных Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST ASD Team (2015). *NIST Atomic Spectra Database* (ver. 5.3): <http://physics.nist.gov/asd> [2016, January 26]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.:

L. J. Radziemski, Jr. and V. Kaufman, *J. Opt. Soc. Am.* 59, 424–443 (1969)

DOI:10.1364/JOSA.59.000424 для атома Cl;

C. E. Moore, in *Nat. Stand. Ref. Data Ser., NSRDS-NBS 35, Vol. II* (Reprint of NBS Circ. 467, Vol. II, 1952), 230 pp. (Nat. Bur. Stand., U.S., 1971) для атома Br;

E. Luc-Koenig, C. Morillon, and J. Vergès, *Phys. Scr.* 12, 199–219 (1975) DOI:10.1088/0031-8949/12/4/004 для атома I

Приложение.

1. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ОСЦИЛЛЯТОРЫ

1.1 Гармонический осциллятор

В рамках квантовой механики для описания квантовых состояний молекулы необходимо решить уравнение Шредингера. Для этого следует определить операторы кинетической и потенциальной энергии. Мы начнем с основного электронного состояния молекулы.

Полная энергия молекулы приближенно (в отсутствие взаимодействий между электронной, колебательной и вращательной степенями свободы) может быть представлена как $E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}$. В силу принципа Борна-Оппенгеймера электронная энергия есть функция мгновенной конфигурации ядер. В ее определение фактически входит кинетическая энергия электронов, энергия взаимодействия электронов между собой и с ядрами, а также энергия взаимодействия ядер. Кинетическая энергия ядер в нее не входит. Таким образом, эта энергия может рассматриваться как потенциальная энергия взаимодействия ядер $V(r)$. После разделения переменных (см. «Введение»[1]) можно получить уравнение Шредингера для колебательного движения:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + V(r) \right) \psi_v = E \psi_v \quad (\text{П.1})$$

Для гармонического осциллятора это уравнение переходит в следующее:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{kq^2}{2} \right) \psi_v = E_v \psi_v \quad (\text{П.2})$$

Подставляя в (П.2) выражение для классической частоты $\omega = \sqrt{k/\mu}$ получаем уравнение:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{\mu\omega^2 q^2}{2} \right) \psi_v = E_v \psi_v \quad (\text{П.3})$$

После замены переменной: $q^2 = \hbar\xi^2 / \mu\omega$ уравнение (П.3) переходит в:

$$\frac{1}{2} \hbar\omega \cdot \left(-\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \xi^2 \right) \psi_v = E_v \psi_v \quad (\text{П.4})$$

Это уравнение имеет ограниченные на бесконечности решения только при целых нечетных значениях величины $2E_v / \hbar\omega$. Это приводит к выражению (6) в основном тексте

$$E_v = hc\nu_0(\nu + 1/2). \quad (\text{П.5})$$

Волновые функции гармонического осциллятора будут:

$$\psi_v(\xi) = \left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} (2^{\nu} \nu!)^{-1/2} e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_{\nu}(\xi), \quad (\text{П.6})$$

где $H_{\nu}(\xi)$ - полиномы Эрмита.

Для того, чтобы определить правила отбора в спектре гармонического осциллятора, нужно рассчитать матричные элементы переходов. Можно показать, что излучение сильнее всего (в видимой области на 8 порядков сильнее, чем со вторым по величине взаимодействием) взаимодействует с дипольным моментом молекулы. В дипольном приближении матричный элемент колебательного перехода записывается как:

$$M_{\nu'\nu''} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\nu'}^*(\xi) M(\xi) \psi_{\nu''}(\xi) d\xi. \quad (\text{П.7})$$

Функцию дипольного момента $M(\xi)$ можно разложить в ряд около положения равновесия:

$$M(\xi) = M(0) + M' \cdot \xi + \frac{1}{2} M'' \cdot \xi^2 + \dots \quad (\text{П.8})$$

Будем подставлять члены этого разложения в матричный элемент (П.7). Первый член - константа, и вследствие ортонормированности волновых функций мы получим, что $\Delta v = v' - v'' = 0$. Этот член даст вклад в интенсивность вращательного спектра. Второй член разложения приведет к интегралу

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} \xi H_{v'}(\xi) H_{v''}(\xi) d\xi, \quad (\text{П.9})$$

который из-за свойств четности полиномов Эрмита равен нулю при четных Δv . Использование рекуррентных соотношений для полиномов позволяет уточнить правила отбора в спектре поглощения по колебательному квантовому числу $\Delta v = \pm 1$ и определить величину матричного элемента для координаты:

$$\langle v+1 | \xi | v \rangle = \sqrt{\frac{v+1}{2}}. \quad (\text{П.10})$$

Третий член дает правила отбора $\Delta v = 0, \pm 2$, и соответственно отвечает за поправку к интенсивности чисто вращательного спектра, и появлению обертонов ($v+2 \leftarrow v$). Однако, для двухтомных молекул обычно выполняется соотношение $M'' \ll M'$, поэтому рассматривают функцию дипольного момента ограниченную лишь линейным членом. При этом выполняется правило отбора $\Delta v = \pm 1$.

Интенсивность полосы перехода $v \leftarrow v+1$ пропорциональна квадрату матричного элемента дипольного момента и заселенности нижнего уровня. В газофазной среде возбужденные колебательные уровни появляются при столкновениях молекул друг с другом («термическое возбуждение»). В этом случае распределение молекул по уровням обычно имеет больцмановский вид. В результате

$$I_{v,v+1} \sim e^{-\frac{E_v}{kT}} \cdot |\langle v+1 | \xi | v \rangle|^2 \cdot (M')^2 \sim (v+1) \cdot e^{-\frac{hc\nu_0 v}{kT}}, \quad (\text{П.11})$$

поэтому переходы с $v > 0$ называются «горячими». Их интенсивности быстро спадают с ростом v (см. рис. 3б).

1.2 Ангармонический осциллятор

Перепишем выражения (7) через введенную нами переменную ξ

$$V = V_0 + W,$$

$$\text{где } V_0 = \frac{hc}{2} \nu_0 \xi^2, \text{ - гармоническая часть потенциала} \quad (\text{П.12})$$

$$W = hc (g \xi^3 + h \xi^4 + \dots) \text{ - ангармоничность}$$

В этом случае уравнение Шредингера запишется как:

$$(H_0 + W)\psi_v = E_v \psi_v,$$

$$H_0 = T + V_0 \text{ - гамильтониан нулевого приближения}$$

W - возмущение

Это уравнение можно решать стандартными методами теории возмущений, которая дает решения в виде поправок к энергии $E^{(0)}$ и волновым функциям $\psi^{(0)}$ невозмущенной задачи:

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (\text{П.13})$$

$$\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \psi^{(2)} + \dots \quad (\text{П.14})$$

В нашем случае H_0 , $E^{(0)}$ и $\psi^{(0)}$ - это гамильтониан, энергии и волновые функции гармонического осциллятора, соответственно; $E^{(1)}$, $E^{(2)}$, ... - это поправки к энергии возмущенного уровня, выражающиеся через коэффициенты g , h , ... из выражения (П.12). Таким образом, выражение

$$E_\nu / hc = \nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + x \cdot \nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + y \cdot \nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (\text{П.15})$$

является переписанным выражением (П.13), с учетом формул теории возмущений.

Поправки к волновым функциям возмущенного осциллятора также выражаются через коэффициенты g , h , ..., разности энергий невозмущенного осциллятора, а также через все невозмущенные волновые функции. Последнее обстоятельство приводит к тому, что вероятность перехода с $\Delta\nu > 1$ становится отличной от нуля, даже когда рассматривается функция дипольного момента, ограниченная линейным членом. Т.е. предсказывается появление обертонов.

1.3 Осциллятор Морзе.

Для описания реалистичной формы потенциальной энергии, такой как на Рис. 2б, требуется достаточно много членов в разложении (П.12). Поэтому часто стремятся использовать различные эмпирические функции, которые хорошо описывают реальную потенциальную кривую и содержат достаточно мало параметров. Эмпирическая функция Морзе является одной из наиболее удачных функций для описания потенциальной функции ангармонического осциллятора. Во-первых, она близка к реальной зависимости, поскольку отражает экспоненциальное распределение электронной плотности при значительном удалении от ядра. Во-вторых, с такой функцией уравнение Шредингера для колебательного движения решается точно. Одна из форм ее представления может быть записана как:

$$V(r) = D_e \left(1 - e^{-\alpha(r-r_e)} \right)^2 \quad (\text{П.16})$$

Параметры этой функции имеют ясный физический смысл: r_e - положение минимума потенциальной энергии, D_e - энергия диссоциации молекулы, а параметр α характеризует ширину потенциальной ямы. Энергии уровней имеют вид

$$E_\nu / hc = \nu_0 \left(\nu + 1/2 \right) + x \cdot \nu_0 \left(\nu + 1/2 \right)^2, \quad (\text{П.17})$$

более высоких членов разложения нет. Параметры этой формулы выражаются через параметры потенциала (П.16):

$$\nu_0 = \frac{\alpha}{\pi} \sqrt{\frac{D_e h}{2c\mu}}; \quad x = -\frac{\nu_0}{4D_e} \quad (\text{П.18})$$

2. ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

2.1 Принцип Франка-Кондона

Квантовая формулировка принципа ФК выражается следующим образом:

Вероятность перехода зависит от матричного элемента дипольного момента:

$$M_{if} = \int \psi_f^* M \psi_i d\tau.$$

Волновую функцию можно представить в виде произведения электронной и колебательной волновых функций $\psi = \psi_{эл} \psi_\nu$, а дипольный момент как сумму $M_{эл} + M_{яд}$. Тогда матричный элемент выражается через сумму:

$$M_{if} = \int \psi_{эл,f}^* M_{эл} \psi_{эл,i} d\tau \int \psi_{\nu'}^* \psi_{\nu''} dr + \int \psi_{эл,f}^* \psi_{эл,i} d\tau \int \psi_{\nu'}^* M_{яд} \psi_{\nu''} dr \quad (\text{П.19})$$

Второй член суммы обращается в нуль, т.к. волновые функции электронных состояний ортогональны. Колебательные функции в первом члене не ортогональны, потому что они являются решениями уравнения Шредингера для разных электронных состояний. Т.о., матричный элемент определяется произведением двух интегралов, причем первый постоянен для данного электронного перехода в серии колебательных переходов, он определяет интенсивность всей серии, а второй ($\int \psi_{\nu'}^* \psi_{\nu''} dr$ - интеграл перекрытия) определяет относительные интенсивности колебательных полос в серии. Его величина максимальна для тех пар колебательных состояний, для которых максимумы верхней и нижней плотности вероятности

(квадратов волновых функций) отвечают близким значениям r , поэтому переход происходит «по вертикали». Для больших v , этим значениям r соответствуют классические поворотные точки. Следует отметить, что для малых v , это правило работает плохо, в частности, для $v = 0$ максимум распределения плотности вероятности соответствует среднему межъядерному расстоянию в основном состоянии, что близко к точке равновесия r_e .

Для данной пары электронных состояний относительная интенсивность электронно-колебательного перехода $B, v' \leftarrow X, v''$ определяются (1) концентрацией молекул на исходном колебательном уровне (в данном случае - уровне v'' состояния X) и (2) вероятностью перехода. Вероятность перехода в первом приближении пропорциональна величине так называемого фактора Франка – Кондона:

$$q_{v'v''} = \left| \int \psi_{v'}^* \psi_{v''} dr \right|^2 \quad (\text{П.20})$$

то есть квадрату интеграла перекрытия колебательных волновых функций верхнего и нижнего уровней. Эти величины могут быть рассчитаны, если известны потенциальные кривые состояний. При тепловом возбуждении колебательных уровней нижнего (основного) электронного состояния распределение молекул по уровням является бoльцмановским. В результате для относительной интенсивности полосы поглощения получаем

$$I_{v'v''} \cong \text{const} \cdot q_{v'v''} \cdot e^{-\frac{E_{v''}}{kT}} \quad (\text{П.21})$$

На рис. 8 показаны результаты расчета этих величин как функций от номера колебательного уровня верхнего состояния v' для первых четырех уровней v'' . Видно, что для уровней $v' \approx 20$ и более низких основную роль в возбуждении играют «горячие» переходы ($v'' \geq 1$). Напротив, для $v' \approx 25$ и больше основными являются переходы с уровня $v'' = 0$.

Приведенные кривые рассчитаны для температуры паров йода 50°C . Уменьшение температуры до комнатной (20°C) практически не сказывается на результатах расчетов.

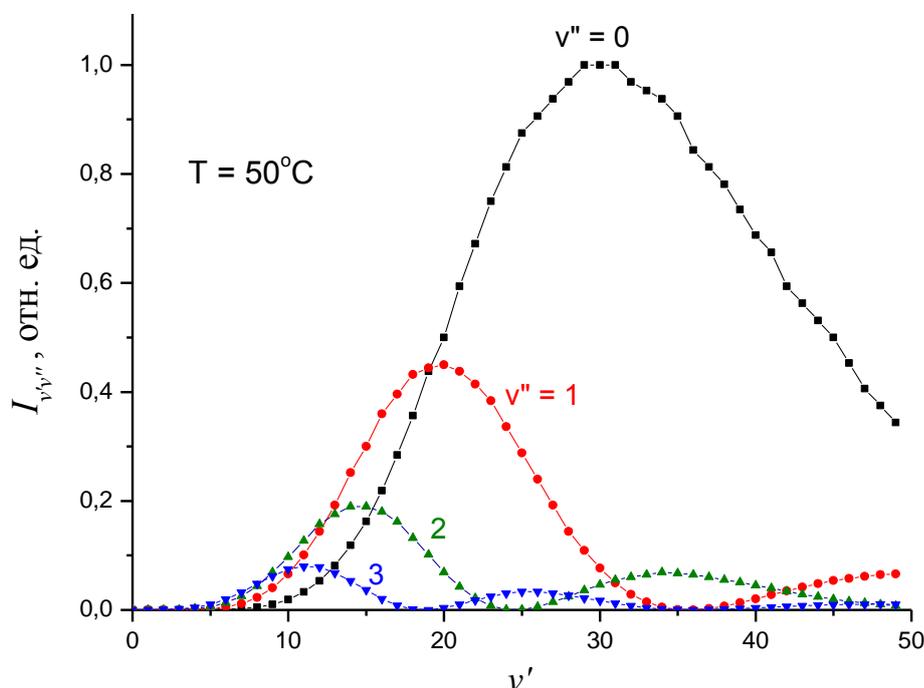


Рис.8 Рассчитанные интенсивности переходов с колебательных уровней v'' электронного состояния X на колебательные уровни v' электронного состояния B молекулы I_2 при температуре 50°C

3. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА ВИБРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ЙОДА.

3.1 Жесткий ротатор

Модель жесткого ротатора предполагает, что момент инерции молекулы (I) не меняется при увеличении скорости ее вращения. В этом случае уравнение Шредингера для вращательных волновых функций имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \Delta_{\vartheta, \varphi} \Psi_r = E_r \Psi_r \quad (\text{П.22})$$

Решения этого уравнения, удовлетворяющее граничным условиям, существуют при

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad (\text{П.23})$$

где J - квантовое число полного механического момента (совпадающее с вращательным квантовым числом для большинства двухатомных молекул в основном состоянии). Видно, что уровни энергии ротатора не эквидистантны, а разбегаются квадратично, и нулевой уровень отвечает нулевой энергии.

В молекулярной спектроскопии энергию уровней часто выражают в виде термов F , используя единицы см^{-1} . В этом случае

$$F_r(J) = BJ(J+1), \quad B = \frac{h}{8\pi^2 cI} - \text{вращательная постоянная.} \quad (\text{П.24})$$

Волновые функции жесткого ротатора представляют собой сферические гармоники

$$Y_J^m(\vartheta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi} \frac{(J-m)!}{(J+m)!}} P_J^{|m|}(\cos \vartheta) e^{\pm i|m|\varphi}, \quad (\text{П.25})$$

где $P_J^{|m|}(\cos \vartheta)$ - присоединенные полиномы Лежандра, а m - магнитное квантовое число, отвечающее числу возможных проекций вектора \mathbf{J} на ось z лабораторной системы координат. Это число принимает значения $m = -J \dots 0 \dots J$, всего $2J+1$ значений, т.е. вращательные уровни вырождены с кратностью $g_J = 2J+1$. Нужно отметить, что полиномы Лежандра обладают свойством четности по индексу J , как и полиномы Эрмита.

При определении правил отбора для вращательных переходов следует рассмотреть матричные элементы компонент вектора дипольного момента \mathbf{M} . Это удобно сделать в сферической системе координат, образовав компоненты $M_0 = M_z$, $M_{\pm 1} = 2^{-1/2}(M_x \pm iM_y)$:

$$M_0 = M \cos \vartheta, \quad M_{\pm 1} = M \sin \vartheta e^{\pm i\varphi} \quad \text{или} \quad M_{\mu} = \sqrt{4\pi/3} M Y_1^{\mu}(\vartheta, \varphi).$$

Это приводит к следующему матричному элементу:

$$\iint_{\pi, 2\pi} Y_{J'}^{*m'}(\vartheta, \varphi) Y_1^{\mu}(\vartheta, \varphi) Y_{J''}^{m''}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \quad (\text{П.26})$$

который не равен нулю, если сумма индексов четная и выполняются правила треугольника $|J' - J''| \leq 1 \leq J' + J''$, т.е. $\Delta J = \pm 1$.

3.2 Колебательно-вращательный спектр

Выражения для частот колебательно-вращательных линий получаются как разность двух термов, связанных правилами отбора. Для основных переходов в спектре поглощения ($\Delta v = +1$) и правил отбора по J $\Delta J = \pm 1$ легко получить две серии линий (см. рис.9).

Серия линий, образованная переходами $\Delta J = +1$, называется R -ветвь, а линии переходов с $\Delta J = -1$ образуют P -ветвь. Если пренебречь центробежными эффектами, их частоты будут равны:

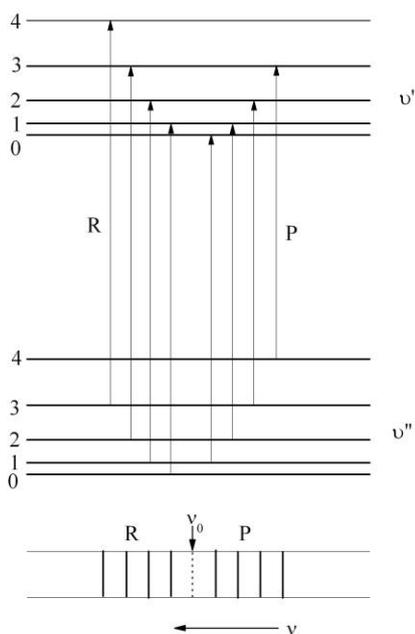


Рис.9 Уровни энергии колеблющегося ротатора

$$\nu(R) = \nu_0 + (3B' - B'')J + (B' - B'')J^2 \quad (\text{П.27})$$

$$\nu(P) = \nu_0 - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2,$$

где ν_0 - частота колебательного перехода. B' и B'' - вращательные постоянные верхнего и нижнего колебательных состояний. Обе эти формулы можно объединить в одну, введя число $m=J+1$ для R -ветви и $m=-J$ для P -ветви. Тогда

$$\nu(m) = \nu_0 + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2, \quad (\text{П.28})$$

и мы получаем серию линий с расстояниями между ними $\Delta\nu(m) = 2B' + 2(B' - B'')m$. (П.29)

Поскольку при увеличении колебательной энергии вращательная постоянная уменьшается, второй член в сумме отрицателен. Расстояние между линиями с ростом m уменьшается и при некотором m становится отрицательным. Это явление называют образованием канта полосы. Реально канты полос наблюдаются для электронных переходов, когда изменения вращательных постоянных при возбуждении особенно велики.

3.3 Электронно-колебательно-вращательные спектры

Правила отбора для вращательных переходов получаются из рассмотрения матричных элементов дипольного момента, если мы имеем дело с переходами, активными в дипольном приближении. Общие правила отбора по квантовому числу J будут: $\Delta J = 0, \pm 1$.

Переходы с $\Delta J = 0$ становятся разрешенными благодаря наличию орбитального момента $\Lambda \neq 0$. При $\Lambda = 0$ такие переходы запрещены, и, как и для рассмотренных ранее колебательно-вращательных полос, $\Delta J = \pm 1$. Именно такой случай имеет место для состояний X и В молекулы йода, изучаемым в данной работе, то есть для описания электронно-колебательно-вращательных (ровибронных) состояний можно применять формулу (П.28), учитывая только, что штрихи в них означают разные электронные состояния. В принципе, комбинировать могут любые колебательные состояния верхнего и нижнего электронных состояний.

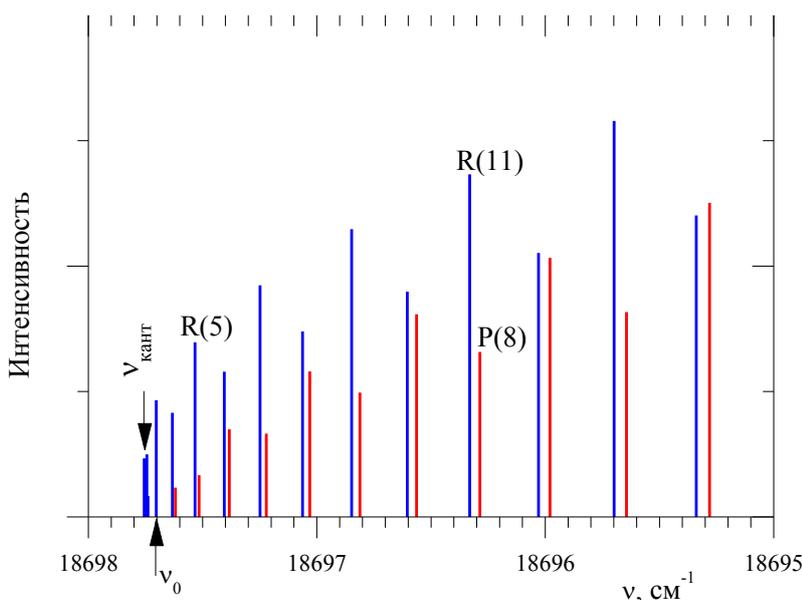


Рис. 10 Несколько первых колебательно-вращательные линий перехода $\nu'=30 \leftarrow \nu''=0$ электронного перехода $V \leftarrow X$ молекулы I_2 .

Таким образом, каждому электронному переходу отвечает серия колебательно-вращательных полос, что и наблюдается в нашем эксперименте (см. рис. 7). Разберем подробнее структуру наблюдаемого спектра на примере перехода $\nu'=30 \leftarrow \nu''=0$ ($\nu_0=18698 \text{ cm}^{-1}$). Все остальные полосы этого электронного перехода формируются подобным образом. Нам потребуются литературные значения колебательных термов и вращательных постоянных нижнего и верхнего состояний [П1]: $B''=0.373 \text{ cm}^{-1}$ (для $\nu''=0$), $B'=0.228 \text{ cm}^{-1}$ (для $\nu'=30$).

Реконструированный ровибронный спектр (учетом чередования интенсивностей, связанного с тем, что спин ядра ^{127}I равен $5/2$) показан на рис. 10.

Для того, чтобы сравнить теоретический спектр с экспериментальным, снятым на приборе с не очень высоким разрешением, мы «натянули» на каждую линию Лоренцев контур с полушириной 2 см^{-1} (можно Гаусс или треугольник, в данном случае это неважно). Полученная функция $F(\nu)$ показана на рис. 11.

Таким образом, видно, что наблюдаемые в экспериментальном спектре максимумы – это не что иное, как максимумы суммы P и R ветвей, а интересующая нас частота электронно-колебательного перехода ν_0 находится на расстоянии $\sim 10\text{ см}^{-1}$ в высокочастотную сторону примерно на середине крутого склона огибающей. Как видно из рис. 10, частота ν_0 для данного электронного перехода близка частоте канта полосы. Для того, чтобы оценить частоту канта $\nu_{\text{конт}}$ нужно продифференцировать $F(\nu)$ и максимум полученной функции $-F'(\nu)$ довольно точно воспроизводит искомую величину ν_0 (18698 см^{-1}).

На самом деле, для определения энергии диссоциации не требуется столь высокая точность, так что можно пользоваться и максимумами огибающей $F(\nu)$.

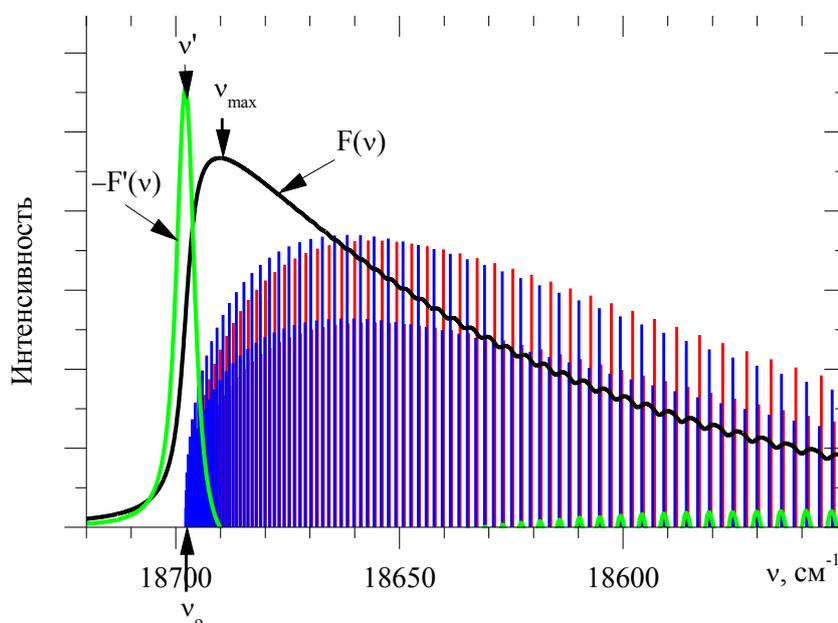


Рис. 11. Контур $F(\nu)$ колебательно-вращательной полосы в электронном переходе молекулы I_2 и его производная $-F'(\nu)$. Показаны частота электронно-колебательного перехода ν_0 , частота максимума $F(\nu)$ ν_{max} и частота максимума $-F'(\nu)$ ν' .

Литература:

[П1] S.Gerstenkorn, P.Luc, J.Physique 46 (1985) 867-881