

## Работа 13 СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ЙОДА

*Цель работы.* Изучение строения и свойств двухатомных молекул, связи внутримолекулярных движений с оптическими спектрами. Экспериментальное исследование электронного спектра поглощения молекулы йода, расчёт по полученным данным энергии диссоциации, частоты колебаний, силовой постоянной и постоянной ангармоничности.

### 13.1 Молекула

Молекула – наименьшая часть определенного вещества, являющаяся носителем его основных химических и физических свойств и способная к самостоятельному существованию. Молекула состоит из различных или одинаковых атомов, соединенных в единое целое *химическими связями*. Число атомов, входящих в молекулу, может принимать значения от двух ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  и т. д.) до сотен тысяч (напр., молекулы белков). В образовании химической связи определяющую роль играет электрическое притяжение электронов к ядрам атомов. Однако решить проблему химической связи и объяснить физические и химические свойства молекул оказалось возможным только на основе квантовой теории.

### 13.2 Виды движений в молекуле и разделение её энергии на части

В отличие от атома в молекуле кроме *движения электронов* происходят движения, в которых участвуют ядра: *колебания ядер* около положений равновесия и *вращение молекулы* как целого в пространстве. Энергии всех этих движений квантуются, что приводит к существенно более сложной, чем у атома структуре энергетических уровней.

Строго говоря, эти уровни, т.е. совокупность возможных значений полной энергии молекулы, следует находить на основе уравнения Шредингера, в котором должны быть учтены все виды движений и взаимодействий в молекуле. Точное решение такого уравнения даже в случае двухатомной молекулы невозможно. Однако, с достаточной точностью, задачу можно свести к трём связанным между собой, но решаемым последовательно, более простым задачам: электронной, колебательной и вращательной. В этом приближении волновую

функцию молекулы представляют в виде произведения волновых функций трёх видов движения  $\Psi = \Psi_{эл} \cdot \Psi_{кол} \cdot \Psi_{вр}$ , а её полную энергию – в виде суммы соответствующих энергий

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}. \quad (13.1)$$

В результате, для каждого вида движения получается уравнение Шредингера существенно более простое, чем исходное. Упрощение обусловлено тем, что с разумной степенью точности при решении электронной задачи ядра можно считать покоящимися, а при расчетах движения ядер – использовать значения физических величин, усредненных по движению электронов. Качественно это объясняется очень большим различием масс электронов и ядер, вследствие чего электроны движутся настолько быстро, что за время, необходимое для сколько-нибудь заметного перемещения ядер, электроны успевают сделать вокруг них очень много «обращений». Данное приближение называется *адиабатическим*, или *приближением Борна – Оппенгеймера*.

### 13.3 Электронная энергия двухатомной молекулы

На первом этапе решается уравнение Шредингера для волновой функции  $\Psi_{эл}$ , описывающей поведение электронов в молекуле, ядра которой неподвижны и находятся на определенном расстоянии  $\rho$  друг от друга. Результатом решения будет набор волновых функций  $\Psi_m^{эл}$  стационарных состояний электронной оболочки и соответствующих им значений электронной энергии  $E_m^{эл}$  ( $m$  – номер такого состояния). Ясно, что для того же электронного состояния, но при другом исходном значении *межъядерного расстояния*  $\rho$ , мы получили бы несколько иную волновую функцию  $\Psi_m^{эл}$  и энергию  $E_m^{эл}$ . Таким образом, в результате решения *электронной задачи* для двухатомной молекулы при всех возможных значениях  $\rho$  ( $0 < \rho < \infty$ ) получится, в отличие от атома, не набор чисел – уровней энергии, а набор функций  $E_m^{эл}(\rho)$  – (так называемых *конфигурационных кривых*) (ср. Рис.13.1 и Рис.13.2).

В электронную энергию  $E_m^{эл}(\rho)$ , очевидно, войдут: кинетическая энергия электронов  $E_{эл}^{кин}$ , энергия взаимодействия электронов с ядрами  $E_{эл-ядр}^{пот}$  и электронов между собой  $E_{эл-эл}^{пот}$ . Кроме этого, в  $E_m^{эл}(\rho)$  целесообразно включить и энергию взаимного отталкивания ядер  $E_{ядр-ядр}^{пот}$ .

Следовательно,

$$E_m^{\text{эл}}(\mathbf{c}) = E_{\text{эл}}^{\text{кин}} + E_{\text{эл-ядр}}^{\text{пот}} + E_{\text{эл-эл}}^{\text{пот}} + E_{\text{ядр-ядр}}^{\text{пот}}, \quad (13.2)$$

где  $E_{\text{ядр-ядр}}^{\text{пот}}$  зависит от  $\rho$  явно, а остальные слагаемые зависят от  $\rho$  как от параметра, влияющего и на условия, при которых происходит движение электронов, и на их взаимодействие друг с другом и с ядрами.

Поскольку в  $E_m^{\text{эл}}(\mathbf{c})$  входят все виды внутримолекулярной энергии, кроме кинетической энергии ядер, функция  $E_m^{\text{эл}}(\mathbf{c})$  играет роль эффективной потенциальной энергии для задачи об их относительном движении. В связи с этим, функции  $E_m^{\text{эл}}(\mathbf{c})$  часто обозначают через  $U_m(\rho)$ , называя их *потенциальными кривыми*.

Необходимым условием устойчивости молекулы в определенном электронном состоянии является наличие минимума у функции  $E_m^{\text{эл}}(\mathbf{c})$  при некотором  $\mathbf{c} = \mathbf{c}_{0m}$  – *равновесном* межъядерном расстоянии (Рис.13.2). Для таких состояний поведение функции  $E_m^{\text{эл}}(\mathbf{c})$  в главных чертах состоит в том, что при отклонении от  $\mathbf{c}_{0m}$  в сторону меньших значений  $\rho$  она неограниченно возрастает (из-за отталкивания ядер), а в сторону больших – её рост ограничен конечным пределом  $E_m^{\text{эл}}(\infty)$  (т. к. при  $\rho \rightarrow \infty$  взаимное притяжение атомов стремится к нулю).

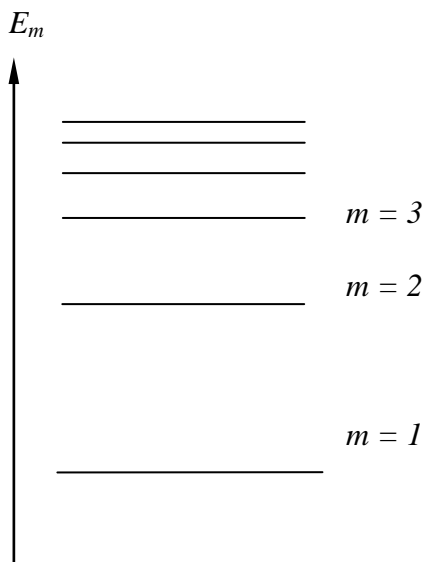


Рис.13.1

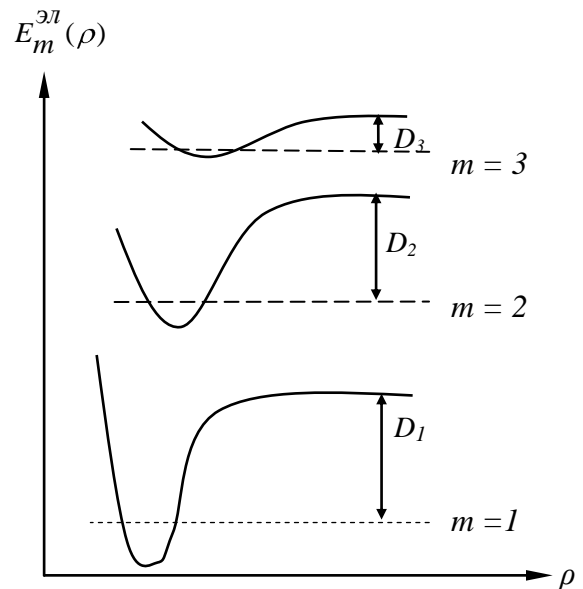


Рис.13.2

Если полная энергия молекулы достигнет значения  $E_m^{эл}(\infty)$ , молекула распадется – *диссоциирует* на атомы.

С ростом числа  $m$  (т.е. при переходе ко всё более возбужденным электронным состояниям) вид конфигурационных кривых изменяется: уменьшается глубина минимума, а равновесное расстояние  $c_{0m}$  возрастает (рис.13.2). Часто уже второе возбуждённое состояние ( $m = 3$ ) не реализуется – молекула становится неустойчивой.

Таким образом, наиболее важными характеристиками каждого электронного состояния молекулы являются: равновесное расстояние  $c_{0m}$ , минимальное значение электронной энергии  $E_m^{эл}(c_{0m})$  и разность энергий  $E_m^{эл}(\infty) - E_m^{эл}(c_{0m})$ . Эта разность (с точностью до энергии нулевых колебаний, см. ниже) равна энергии диссоциации молекулы  $D_m$  для соответствующего электронного состояния.

Химическая связь будет тем прочнее, чем глубже минимум на конфигурационной кривой, т.е. чем больше  $D_m$ . Как правило, наиболее велика энергия диссоциации основного ( $m = 1$ ) электронного состояния молекулы.

Интервал энергий между последовательными электронными состояниями молекул уменьшается с ростом числа  $m$  и, как и для атомов, по порядку величины составляет 1 – 10 эВ.

### 13.4 Колебательная энергия двухатомной молекулы

Задача о колебаниях двухатомной молекулы решается с помощью одномерного уравнения Шредингера для волновой функции  $\psi_{кол}(c)$ . В нем, как уже говорилось, в качестве потенциальной энергии  $U(\rho)$  следует использовать электронную энергию  $E_m^{эл}(c)$ . Каждому электронному состоянию соответствуют своя конфигурационная кривая  $E_m^{эл}(c) = U_m(\rho)$ , и для молекулы возникает целый набор колебательных задач.

Поскольку аналитических решений электронной задачи (кроме случая иона молекулы водорода  $H_2^+$ ) не имеется, то не существует и точных выражений для функций  $E_m^{эл}(c)$ . Подбор выражения для функции  $U_m(\rho)$  с учетом как теоретических соображений, так и экспериментальных данных, производится на основе той или иной модели.

**Модель гармонического осциллятора.** Разложим потенциальную функцию  $U(c)$  в ряд Тейлора вблизи положения равновесия  $c_0$ :

$$U(c) = U(c_0) + \left(\frac{dU}{dc}\right)_{c_0} (c - c_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dc^2}\right)_{c_0} (c - c_0)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3U}{dc^3}\right)_{c_0} (c - c_0)^3 + \dots$$

Учитывая, что функция  $U(c)$  имеет минимум при  $c = c_0$  (так что  $\left(\frac{dU}{dc}\right)_{c_0} = 0$ ) и пренебрегая в (13.3) кубическим и всеми последующими слагаемыми, получаем

$$U(c) - U(c_0) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dc^2}\right)_{c_0} (c - c_0)^2 = \frac{1}{2} k (c - c_0)^2 \quad (13.4)$$

где  $k = \left(\frac{d^2U}{dc^2}\right)_{c_0}$  – коэффициент жёсткости связи атомов в молекуле (её силовая постоянная). Систему, обладающую потенциальной энергией (13.4), называют *линейным гармоническим осциллятором* (ЛГО). Согласно классической механике ЛГО совершает гармонические колебания с частотой

$$\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/M}, \quad (13.5)$$

где  $M$  – масса осциллятора (в случае двухатомной молекулы – приведенная масса ядер).

В квантовой механике задача об ЛГО решается точно. При этом уровни энергии гармонического осциллятора определяются выражением

$$E_n = h \nu_{\text{кол}} \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (13.6)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $n = 0, 1, 2, 3 \dots$  – колебательное квантовое число. Согласно (13.6) основному состоянию ( $n = 0$ ) гармонического осциллятора соответствует минимальная энергия  $\frac{1}{2} h \nu_{\text{кол}}$  – так называемая *энергия нулевых колебаний*, а разность энергий соседних уровней постоянна и равна  $h \nu_{\text{кол}}$  (Рис.13.3).

**Модель ангармонического осциллятора.** Эта модель учитывает, что конфигурационная кривая  $U(c)$  реальной молекулы близка к параболе лишь вблизи дна потенциальной ямы, а при больших отклонениях  $\rho$  от  $c_0$  – существенно от неё отличается. Правая ветвь «реального» потенциала  $U(c)$  идет более полого, чем у параболы, и, следовательно,

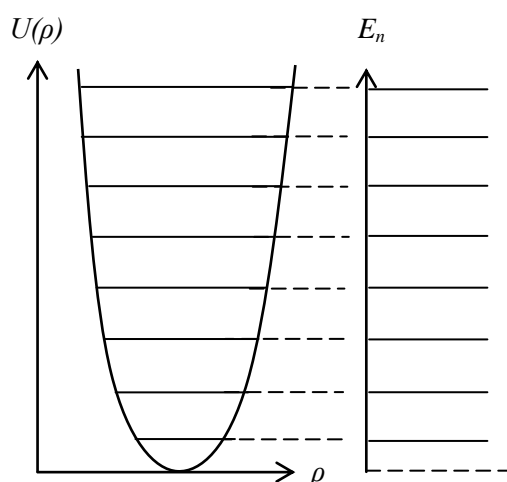


Рис. 13.3

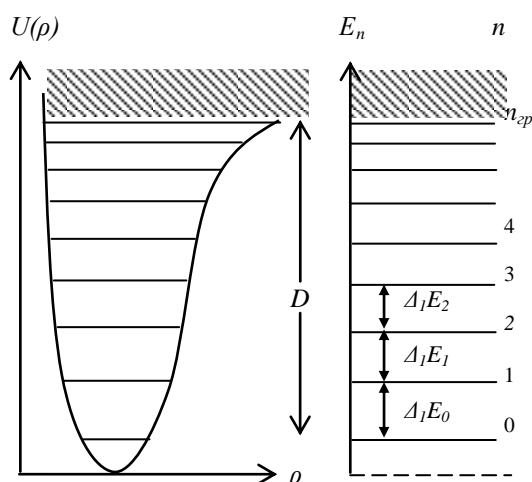


Рис. 13.4

такая потенциальная яма расширяется с ростом энергии быстрее, чем для гармонического осциллятора (ср. Рис.13.3 и Рис.13.4). Как можно строго показать, в этом случае колебательные уровни энергии будут (в отличие от равноотстоящих уровней ЛГО) постепенно сближаться друг с другом по мере продвижения к границе диссоциации. Таким образом, отличие конфигурационной кривой  $U(c)$  реальной молекулы от параболы  $U(c_0) + \frac{1}{2}k(c - c_0)^2$ , приводящее к необходимости учета в разложении (13.3) *ангармонических* слагаемых, приводит и к отклонениям от формулы (13.6) для колебательных уровней. Поправки к (13.6) принято записывать в виде разложения по степеням числа  $n + \frac{1}{2}$ :

$$E_n = h\nu_{\text{кол}}\left(n + \frac{1}{2}\right) - xh\nu_{\text{кол}}\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 + yh\nu_{\text{кол}}\left(n + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (13.7)$$

с коэффициентами  $x, y, \dots$ , которые носят название – *постоянные ангармоничности*. Обычно эти постоянные достаточно малы, причем  $0 < x \ll 1$ ,  $|y| \ll x$ , и т. д. В отличие от ЛГО, количество колебательных уровней у двухатомных молекул, как правило, конечно: квантовое число  $n$  принимает значения  $n = 0, 1, 2, \dots, n_{\text{сп}}$  (Рис.13.4).

Понятно, что достаточным условием осуществления химической связи является наличие в потенциальной яме хотя бы одного колебательного уровня и что энергия диссоциации  $D$  равна глубине ямы за вычетом энергии нулевых колебаний (Рис.13.2 и Рис.13.4).

Если сообщить молекуле энергию бóльшую, чем энергия диссоциации  $D$ , то в процессе распада каждый из её атомов приобретет некоторую скорость. Поскольку кинетическая энергия поступательного движения может принимать непрерывный (не квантованный) ряд значений, выше границы диссоциации энергетический спектр будет сплошным (Рис.13.4).

Ограничимся в дальнейшем в формуле (13.7) *первой поправкой на ангармоничность*:

$$E_n = h\nu_{\text{кол}} \left(n + \frac{1}{2}\right) - x h\nu_{\text{кол}} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2. \quad (13.8)$$

Тогда колебательная энергия молекулы в состоянии с  $n = 0$  (энергия нулевых колебаний) будет равна

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_{\text{кол}} - \frac{1}{4} x h\nu_{\text{кол}}, \quad (13.9)$$

а расстояния между соседними колебательными уровнями – *первые разности энергии*  $\Delta_1 E_n = E_{n+1} - E_n$ , в соответствии с формулой (13.8), не останутся постоянными (как это было бы у ЛГО) – они по мере роста энергии будут линейно убывать:

$$\Delta_1 E_n = E_{n+1} - E_n = h\nu_{\text{кол}} - 2x h\nu_{\text{кол}} (n + 1). \quad (13.10)$$

Согласно (13.10) количество колебательных уровней оказывается конечным, причем максимальное – *граничное* – колебательное число  $n_{\text{гр}}$  будет приближенно равно

$$n_{\text{гр}} \approx \frac{1}{2x} \quad (13.11)$$

и тем самым непосредственно связано с постоянной ангармоничности  $x$ .

Наконец, энергия диссоциации  $D$ , очевидно, равна сумме всех первых разностей  $\Delta_1 E_n$ :

$$D = \sum_{n=0}^{n_{\text{гр}}-1} \Delta_1 E_n. \quad (13.12)$$

Выражение (13.12), содержащее  $n_{\text{гр}}$  слагаемых, в силу (13.10) представляет собой сумму членов арифметической прогрессии, убывающих от  $h\nu_{\text{кол}} - 2x h\nu_{\text{кол}}$  до нуля, и, следовательно,

$$D = \frac{1}{2} (h\nu_{\text{кол}} - 2x h\nu_{\text{кол}}) n_{\text{гр}}. \quad (13.13)$$

Учитывая, что  $x \ll 1$ , вместо (13) можно принять:

$$D = \frac{1}{2} h \nu_{\text{кол}} n_{\text{гр}}. \quad (13.14)$$

Каждому электронному состоянию принадлежит своя конфигурационная кривая и, следовательно, своя система колебательных уровней.

Интервалы энергии у колебательных уровней значительно меньше, чем у электронных, и по порядку величины равны  $10^{-2} - 10^{-1}$  эВ.

### 13.5 Вращательная энергия двухатомной молекулы

Эта часть энергии молекулы определяется из уравнения Шредингера для вращательного движения. При этом электронное и колебательное состояния считают заданными, а расстояние между ядрами в первом приближении считают неизменным (используют модель жёсткого ротатора). Вращательную энергию двухатомной молекулы можно связать с её моментом импульса  $L$  по известной из механики формуле

$E_{\text{вр}} = \frac{L^2}{2I}$ , где  $I$  – момент инерции молекулы относительно оси вращения, проходящей через её центр масс перпендикулярно оси молекулы. Модуль момента импульса принимает квантованные значения

$$L = \hbar \sqrt{J(J+1)}, \quad (13.15)$$

где  $J = 0, 1, 2, \dots$  – *вращательное квантовое число*. Таким образом,

$$E_{\text{вр}} = \frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = B J(J+1), \quad (13.16)$$

где  $B = \frac{\hbar^2}{2I}$  – *вращательная постоянная*. Формально из (13.16) следует, что вращательные уровни образуют бесконечную расходящуюся систему. Реально, однако, существует предельная вращательная энергия, при которой центробежные силы «разрывают» молекулу. По мере приближения к этому пределу формула (13.16) теряет применимость.

Интервалы энергии для нижних вращательных уровней на два порядка меньше, чем для колебательных, и составляют  $10^{-4} - 10^{-3}$  эВ.

### 13.6 Схема уровней энергии двухатомной молекулы

В рассматриваемом приближении полная энергия молекулы равна сумме электронной, колебательной и вращательной энергий. Каждому из



её электронных состояний принадлежит целый набор комбинаций возможных значений колебательных и вращательных энергий. Типичная схема энергетических уровней двухатомной молекулы, имеющей два электронных состояния, изображена на Рис.13.5.

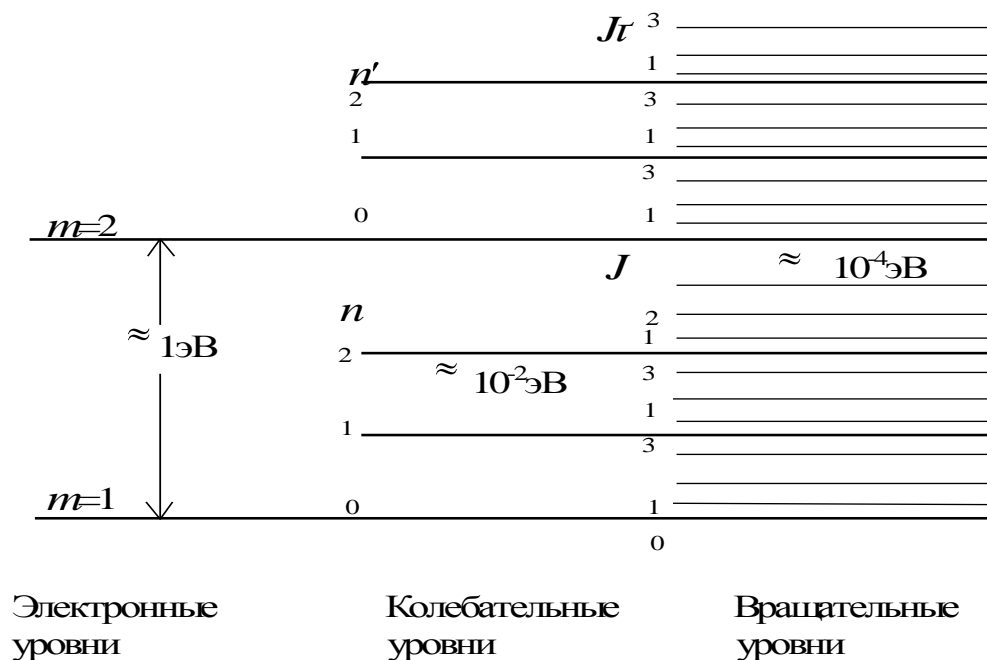


Рис. 13.5

Отметим, что *электронные уровни* на Рис. 13.5 совпадают не с дном соответствующей потенциальной ямы, а с её нижним колебательным уровнем.

### 13.7 Три типа молекулярных спектров

В соответствии с характером энергетических уровней молекул существует три типа молекулярных спектров, обусловленных тремя различными типами переходов между уровнями.

**Вращательные спектры.** Они возникают при переходах, в которых изменяется только вращательное состояние молекулы. Частоты спектральных линий могут быть получены из правила частот Бора:

$$\nu_{sp} = \frac{1}{h}(E_{J'} - E_J) = \frac{B}{h} [J'(J'+1) - J(J+1)]. \quad (13.17)$$

Учитывая правило отбора для вращательного квантового числа

$$\Delta J \equiv J' - J = \pm 1, \quad (13.18)$$

согласно которому возможны излучательные переходы лишь между соседними вращательными уровнями, получаем

$$\nu_{вр} = 2 \frac{B}{h} (J + 1). \quad (13.19)$$

Таким образом, вращательный спектр двухатомной молекулы представляет собой серию равноотстоящих линий.

Поскольку  $\Delta E_{вр} = h \nu_{вр}$  имеет порядок  $10^{-4} - 10^{-3}$  эВ, интервалы частот и длин волн вращательного спектра составляют:

$$\nu_{вр} = 10^{10} - 10^{11} \text{ Гц}; \quad \lambda_{вр} = 1 \text{ см} - 1 \text{ мм}.$$

Такие линии принадлежат микроволновой (СВЧ) области, поэтому вращательные спектры изучаются методами радиоспектроскопии.

Вращательные спектры имеются лишь у тех молекул, которые обладают постоянным (т.е. отличным от нуля и в отсутствие внешнего электрического поля) электрическим дипольным моментом. У молекул, не имеющих постоянного электрического дипольного момента ( $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{I}_2$  и т.п.), вращательный спектр отсутствует

**Колебательные спектры (колебательно-вращательные).** Чтобы вызвать изменения колебательного состояния молекулы, необходимо сообщить ей энергию порядка  $10^{-2} - 10^{-1}$  эВ. Так как  $\Delta E_{кол}$  примерно в 100 раз больше, чем  $\Delta E_{вр}$ , то изменение колебательного состояния молекулы сопровождается изменением и её вращательного состояния. Поэтому, в отличие от вращательных спектров, которые могут наблюдаться в чистом виде, при изменениях колебательного состояния наблюдается колебательно-вращательный спектр. При этом не изменяется электронная энергия молекулы, так что для частот линий колебательно-вращательного спектра получается выражение

$$\nu_{кол} = \frac{1}{h} \left[ (E'_{кол} - E_{кол}) + (E'_{вр} - E_{вр}) \right]. \quad (13.20)$$

Поскольку  $\Delta E_{кол}$  имеет порядок  $10^{-2} - 10^{-1}$  эВ, колебательно-вращательный спектр попадает в ближнюю инфракрасную область:

$$\nu_{кол} = 10^{12} - 10^{13} \text{ Гц}; \quad \lambda_{кол} = 10^{-2} - 10^{-3} \text{ см}.$$

Характер спектра легко выяснить, если вначале отвлечься от вращательных добавок. Так как расстояния между колебательными уровнями последовательно уменьшаются, а правила отбора для ангармонического осциллятора разрешают переходы между любыми колебательными состояниями, то чисто колебательный спектр представлял бы собой группу линий, сходящихся в сторону коротких волн к некоторому пределу. Однако, из-за малых вращательных добавок

в (13.20), каждая чисто колебательная линия превращается в полосу с вращательной структурой (компоненты которой между собой чаще всего спектральным прибором не разрешаются). В результате, колебательно-вращательный спектр имеет вид полос, сбегающихся к коротковолновому пределу.

Необходимым условием появления колебательного спектра является изменение электрического дипольного момента молекулы при её колебаниях. В частности, колебательные спектры поглощения отсутствуют у двухатомных молекул, состоящих из одинаковых атомов (в том числе, у молекулы йода). Это в определенной мере сужает возможности инфракрасной спектроскопии.

**Электронные спектры (электронно-колебательно- вращательные).** Характер этих спектров обусловлен тем, что изменение электронного состояния молекулы сопровождается изменением её колебательной и вращательной энергий. Соответствующие частоты определяются выражением:

$$\nu_{эл} = \frac{1}{h} \left[ (E'_{эл} - E_{эл}) + (E'_{кол} - E_{кол}) + (E'_{вр} - E_{вр}) \right]. \quad (13.21)$$

Из-за вклада электронного кванта  $\Delta E_{эл} = h\nu_{эл}$  электронно-колебательно-вращательный спектр попадает в видимую или близкую ультрафиолетовую область

$$\nu_{эл} = 10^{14} - 10^{15} \text{ Гц}; \quad \lambda_{эл} = 10^{-4} - 10^{-5} \text{ см.}$$

Поскольку и начальному и конечному электронному состоянию принадлежит много колебательных и вращательных подуровней, электронные спектры имеют очень сложную структуру. Каждому электронному переходу отвечает целая система полос с колебательно-вращательной структурой. Электронные спектры могут быть возбуждены у молекул любого типа.

### 13.8 Электронный спектр поглощения молекулы йода

В данной работе исследуется электронный спектр поглощения молекулярного йода в парообразном состоянии. Для его получения пучок света, обладающего сплошным спектром, пропускают через пары йода, состоящие из двухатомных молекул  $I_2$ . При поглощении кванта света молекула йода переходит из основного электронного состояния в первое возбуждённое (Рис.13.6). Энергия  $\Delta E_{эл}$  перехода молекулы с нижнего колебательного уровня ( $n = 0$ ) основного электронного

состояния на нижний колебательный уровень ( $n' = 0$ ) первого возбуждённого электронного состояния, называется *энергией электронного перехода*. Поскольку жестких правил отбора для электронно-колебательных переходов не имеется, у молекулы йода кроме перехода  $n = 0 \rightarrow n' = 0$ , возможны переходы  $n \rightarrow n'$ , с любыми комбинациями колебательных чисел  $n$  – нижнего и  $n'$  – верхнего электронных состояний, хотя вероятности этих переходов могут существенно различаться.

При невысоких температурах подавляющая часть молекул находится на нижнем колебательном уровне ( $n = 0$ ) основного электронного состояния. Поэтому в электронном спектре поглощения в первую очередь проявляют себя переходы с этого уровня на различные колебательные уровни первого возбуждённого электронного состояния (сплошные вертикальные стрелки на Рис.13.6). Однако для молекул, у которых колебательные кванты  $h\nu_{кол}$  основного электронного состояния

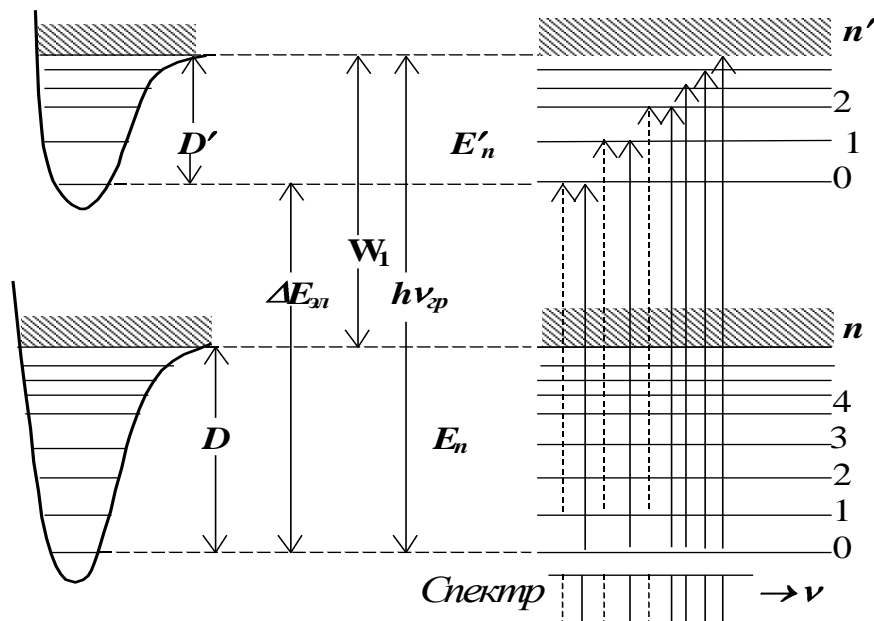


Рис.13.6

малы (что как раз и имеет место для молекул йода  $I_2$ ), в соответствии с распределением Больцмана населенностью двух последующих колебательных уровней ( $n = 1, 2$ ) нельзя пренебречь даже при комнатных температурах. В результате, на главную серию (на переходы  $n = 0 \rightarrow n' = 0, 1, 2, \dots, n'_{zp}$ ) накладываются ещё две побочные серии

(переходы  $n = 1 \rightarrow n' = 0, 1, 2, \dots, n'_{zp}$  и  $n = 2 \rightarrow n' = 0, 1, 2, \dots, n'_{zp}$ ). Некоторые полосы этих серий даже превосходят по интенсивности соседние полосы главной серии, однако при достаточно больших значениях числа  $n'$  наблюдается практически только главная серия, что связано с различиями в вероятностях соответствующих переходов. Переходы серии  $n = 1 \rightarrow n' = 0, 1, 2, \dots, n'_{zp}$  на рис.6 изображены пунктиром.

Частоты *краёв полос* (т. е. переходов без вращательных добавок) главной серии удовлетворяют соотношению

$$\nu_{n'} = \frac{1}{h} \Delta E_{эл} + \frac{1}{h} (E_{n'} - E_{n'=0}), \quad (13.22)$$

где значения  $E_{n'}$  и  $E_{n'=0}$  определяются формулой (13.8). Несложные преобразования приводят к соотношению

$$\nu_{n'} = \nu_{эл} + \nu'_{кол} (1 - x') n' - \nu'_{кол} x' n'^2, \quad (13.23)$$

где  $\nu'_{кол}$  – частота колебаний, а  $x'$  – постоянная ангармоничности для первого возбуждённого электронного состояния молекулы. Обработку экспериментальных данных удобно проводить, используя *волновые числа*  $\tilde{\nu}$ , определяемые как

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}, \quad (13.24)$$

где  $\lambda$  – длина волны,  $c$  – скорость света. В шкале волновых чисел (13.23) имеет вид:

$$\tilde{\nu}_{n'} = \tilde{\nu}_{эл} + \tilde{\nu}'_{кол} (1 - x') n' - \tilde{\nu}'_{кол} x' n'^2. \quad (13.25)$$

При частотах  $\nu < \nu_{эл}$  молекула не поглощает излучения, вследствие чего в этой области наблюдаемый спектр совпадает со спектром используемого источника света. Полосатый спектр наблюдается в диапазоне  $\nu_{эл} < \nu < \nu_{zp}$ , а при частотах  $\nu > \nu_{zp}$  поглощение энергии излучения приводит (см. Рис.13.6) к диссоциации молекулы, в результате чего спектр поглощения становится сплошным. Следовательно, по протяжённости полосатого электронного спектра поглощения можно найти энергию диссоциации молекулы в первом возбуждённом электронном состоянии:

$$D' = h\nu_{zp} - h\nu_{эл} = hc\tilde{\nu}_{zp} - hc\tilde{\nu}_{эл}. \quad (13.26)$$

Непосредственное определение границ полосатого спектра молекулы йода затруднено из-за малой интенсивности граничных полос. Однако их положение можно найти с достаточной точностью, используя закономерность (13.25). Действительно, поскольку постоянная ангармоничности  $x'$  мала, то при малых значениях  $n'$  частоты краёв полос зависят от  $n'$  почти линейно. Это даёт возможность найти  $\tilde{\nu}_{эл}$  (длинноволновую границу главной серии) путём линейной экстраполяции графика зависимости  $\tilde{\nu}_{n'} = f(n')$  к значению  $n' = 0$ .

Коротковолновая граница этой серии  $\tilde{\nu}_{зр}$  непосредственно по графику  $\tilde{\nu}_{n'} = f(n')$  определяется недостаточно точно. Её (и вместе с ней значения  $n'_{зр}$ ,  $\tilde{\nu}'_{кол}$  и  $D'$ ) целесообразно находить по графику зависимости разностей волновых чисел соседних полос (первых разностей) от числа  $n'$ . Эта зависимость, согласно (13.10), имеет вид:

$$\Delta_1 \tilde{\nu}_{n'} = \tilde{\nu}_{n'+1} - \tilde{\nu}_{n'} = \frac{1}{hc} \Delta_1 E_{n'} = \tilde{\nu}'_{кол} - 2x' \tilde{\nu}'_{кол} (n'+1). \quad (13.27)$$

По экспериментально измеренным для хорошо различимых полос волновым числам  $\tilde{\nu}_{n'}$  строится график для значений  $\Delta_1 \tilde{\nu}_{n'}$  как функции от  $n'+1$  (рис.13.7). В соответствии с (13.27) пересечение графика  $\Delta_1 \tilde{\nu}_{n'} = f(n'+1)$  с осями координат непосредственно даёт значения  $\tilde{\nu}'_{кол}$  и  $n'_{зр}$ . По значению  $n'_{зр}$ , с помощью (13.11) находят постоянную ангармоничности  $x'$ , а по  $\tilde{\nu}'_{кол}$  с помощью (13.5) – значение силовой постоянной (коэффициента жесткости) молекулы  $k$ . При этом энергию диссоциации молекулы йода в первом возбужденном электронном состоянии  $D'$  можно найти как сумму всех разностей энергии по площади под графиком  $\Delta_1 \tilde{\nu}_{n'} = f(n'+1)$  (от начала координат до пересечения с осью абсцисс) или, в соответствии с (13.14), по формуле

$$D' \approx \frac{1}{2} hc \tilde{\nu}'_{кол} n'_{зр}. \quad (13.28)$$

Наконец, коротковолновую границу спектра  $\tilde{\nu}_{зр}$  находят, взяв волновое число  $\tilde{\nu}_{\bar{n}'}$  какой-либо из близких к ней наблюдаемых полос и прибавив к  $\tilde{\nu}_{\bar{n}'}$  сумму всех разностей  $\Delta_1 \tilde{\nu}_{n'}$  в пределах от номера этой полосы  $\bar{n}'$  до  $n'_{зр}$ :

$$\tilde{n}_{зр} = \tilde{n}_{\bar{n}'} + \sum_{\bar{n}'}^{n_{зр}} \Delta_1 \tilde{n}_{n'} = \tilde{n}_{\bar{n}'} + \frac{1}{2} D_1 \tilde{n}_{\bar{n}'} (n_{зр} - \bar{n}'). \quad (13.29)$$

Прибавляемая сумма равна площади заштрихованного треугольника на Рис.13.7.

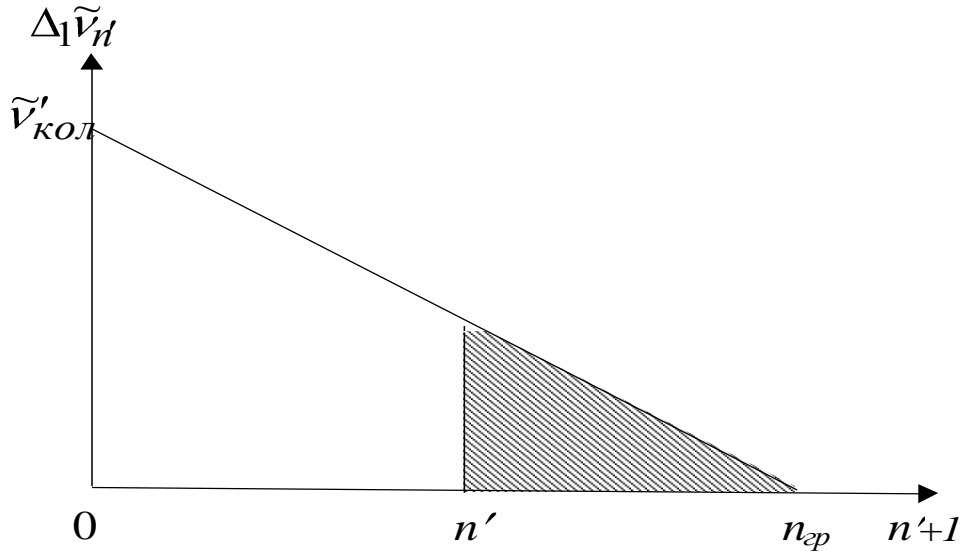


Рис.13.7

Фактически, вследствие влияния членов третьего и даже четвертого по  $(n' + \frac{1}{2})$  порядка, первые разности убывают быстрее, чем в соответствии с уравнением (13.27). Поэтому график зависимости  $\Delta_1 \tilde{\nu}_{n'}$  от  $(n' + 1)$  при больших значениях  $n'$  начинает немного отклоняться от прямой. Тем самым все полученные результаты носят приближенный (но вполне приемлемый по точности) характер.

Как уже отмечалось, график зависимости  $\Delta_1 \tilde{\nu}_{n'}$  от  $n'+1$  строится по экспериментально найденным значениям разностей  $\Delta_1 \tilde{\nu}_{n'} = \tilde{\nu}_{n'+1} - \tilde{\nu}_{n'}$ . Для уменьшения влияния погрешностей измерения волновых чисел на результаты целесообразно находить эти разности по достаточно протяженному участку полосатого спектра, симметричному относительно интервала  $[n', n'+1]$ , вычисляя их по формуле

$$\Delta_1 \tilde{\nu}_{n'} = \frac{1}{2s+1} (\tilde{\nu}_{n'+1+s} - \tilde{\nu}_{n'-s}), \quad (13.30)$$

где  $s$  – число полос, примыкающих справа и слева к этому интервалу. Формула (13.30) следует из (13.25) и (13.27):

$$\tilde{\nu}_{n'+1+s} - \tilde{\nu}_{n'-s} = (2s+1) \left[ \tilde{\nu}'_{кол} - 2x \tilde{\nu}'_{кол} (n'+1) \right] \mp (2s+1) \Delta_1 \tilde{\nu}_{n'} \quad (13.31)$$

Аналогично, по измерениям электронного спектра испускания, можно найти энергию диссоциации молекулы йода в основном электронном состоянии  $D$ . Однако, если известна энергия возбуждения  $W_1$  атома йода, то  $D$  можно найти и из электронного спектра поглощения молекулы. Действительно, для баланса энергии безразлично, будет ли молекула сначала возбуждена и потом разложена на атомы, один из которых окажется в возбуждённом состоянии, или молекула сначала распадется, а затем один из атомов будет переведен в состояние с энергией возбуждения  $W_1$ . Таким образом, в соответствии с Рис.13.6

$$h\nu_{zp} = h\nu_{эл} + D' = D + W_1 \quad (13.32)$$

Для молекулы йода  $W_1 = 0,95$  эВ.

### 13.9 Экспериментальная установка. Порядок выполнения работы

Для получения спектра поглощения молекулы йода пучок света от лампы накаливания пропускают сквозь пары йода и исследуют прошедший свет с помощью спектрального прибора. Пары, состоящие из молекул  $I_2$ , создаются путём нагревания кристаллического йода в специальной кювете с прозрачными стенками (йод переходит в газообразное состояние, минуя жидкую фазу).

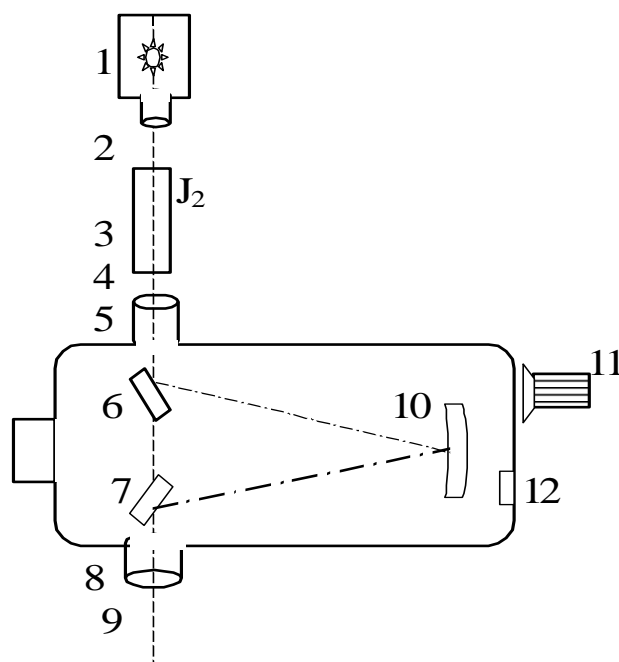


Рис.13.8



Экспериментальная установка собрана на базе монохроматора МУМ, работающего в режиме спектрографа (Рис.13.8). Диспергирующим элементом в этом монохроматоре служит дифракционная решётка с переменным шагом нарезки и криволинейными штрихами, что даёт возможность скомпенсировать расфокусировку по мере изменения длины волны и уменьшить другие aberrации

Перед входной щелью монохроматора 5 устанавливается источник света с лампой накаливания 1 и кювета с йодом 3. Кювета помещается внутри трубчатой электропечи, питаемой переменным током от понижающего трансформатора с напряжением 10 В. Температура внутри печи должна быть в пределах 60 – 70°С.

После конденсора 2 излучение проходит через пары йода 3, попадает на входную щель 5, а затем зеркалом 6 направляется на дифракционную решетку 10. Разложенное на монохроматические компоненты излучение, отразившись от зеркала 7, поступает в окуляр 9. Сканирование спектра производится поворотом решётки с помощью рукоятки 11. Длина волны излучения, выводимого на указатель 8 в поле зрения окуляра, определяется непосредственно по цифровому механическому счётчику 12 с точностью до  $\pm 0,2$  нм.

До начала измерений включают электропечь нагрева кюветы с йодом. Через 25 – 30 минут включают лампу накаливания и производят фокусировку окуляра, добиваясь чёткой видимости указателя и полос спектра поглощения йода. Вращая рукоятку 11, просматривают весь спектр. Схематически его зарисовывают (напомним, что колебательные числа полос растут в сторону голубой части спектра). Особое внимание следует обратить на область спектра, в которой на главную серию накладываются побочные серии, что выглядит как нарушение регулярности расположения полос.

Затем как можно тщательнее производят измерения длин волн краёв полос поглощения для главной серии, начиная с  $n' = 10$  ( $\lambda = 598,8$  нм). Основным признаком принадлежности полос к главной серии является то, что только они и наблюдаются при достаточно больших значениях колебательного числа  $n'$ . В области перекрытия серий их можно различить, принимая во внимание приблизительную эквидистантность соседних полос для каждой из серий.

Далее приступают к обработке результатов измерений. Вначале вычисляют волновые числа  $\tilde{\nu}_{n'} = \frac{1}{\lambda_{n'}}$  для краёв полос и строят график

зависимости  $\tilde{\nu}_{n'} = f(n')$ , откладывая значения  $\tilde{\nu}_{n'}$  по оси ординат, а  $n'$  – по оси абсцисс (рекомендуемый масштаб: для  $\tilde{\nu}_{n'}$  – 200 см<sup>-1</sup> на 1 см, для  $n'$  – две единицы на 1 см; начало координат при  $n'=0$ ,  $\tilde{\nu}_{n'}=15000$  см<sup>-1</sup>). С помощью этого графика, прежде всего, следует выявить грубые измерительные ошибки. При больших отклонениях отдельных точек от общего хода графика, необходимо произвести повторные измерения соответствующих длин волн и уточнить значения  $\tilde{\nu}_{n'}$ .

Дальнейшая обработка ведётся одним из двух методов – либо графическим, либо расчётным.

**Графический метод.** Продолжив график  $\tilde{\nu}_{n'} = f(n')$  в его линейной части до пересечения с осью  $\tilde{\nu}_{n'}$ , находят волновое число электронного перехода  $\tilde{\nu}_{эл}$  (длинноволновую границу полосатого спектра).

С помощью формулы (13.30) при  $s=4$  находят не менее 10-ти значений первых разностей волновых чисел  $\Delta_1 \tilde{\nu}_{n'}$  ( $n'=12, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40, 44, 48$ ), которые используют для построения графика  $\Delta_1 \tilde{\nu}_{n'} = f(n'+1)$  (рекомендуемый масштаб: по оси  $\Delta_1 \tilde{\nu}_{n'}$  – 10 см<sup>-1</sup> на 1 см, по оси  $n'+1$  – пять единиц на 1 см; начало координат при  $n'+1=0$ ,  $\Delta_1 \tilde{\nu}_{n'}=0$ ). Пользуясь этим графиком, определяют волновое число  $\tilde{\nu}'_{кол}$ , частоту  $\nu'_{кол}$ , а также граничное колебательное число  $n'_{гр}$ . По формуле (13.29) определяют коротковолновую границу полосатого спектра  $\tilde{\nu}_{гр}$ , по формуле (13.11) – постоянную ангармоничности  $x'$  молекулы, а с помощью (13.5) – силовую постоянную (коэффициент жесткости) молекулы  $k'$ .

Двумя способами (по формулам (13.26) и (13.28)) находят энергию диссоциации  $D'$  молекулы йода в возбуждённом электронном, а с помощью (13.32) – в основном электронном состоянии  $D$ .

**Расчётный метод.** Формулу (25) представляют в виде

$$\tilde{\nu}_{n'} = \tilde{\nu}_{эл} + b n' - a n'^2, \quad (13.33)$$

где

$$b = \tilde{\nu}'_{кол} (1 - x'), \quad a = \tilde{\nu}'_{кол} x'. \quad (13.34)$$

По экспериментально полученным (не менее чем для десяти полос) значениям  $\tilde{\nu}_{n'}$  на ПК с помощью программы, реализующей метод наименьших квадратов, вычисляют входящие в формулу (13.33)

постоянные параметры  $\tilde{\nu}_{эл}$ ,  $a$  и  $b$ . С помощью системы уравнений (13.34) по рассчитанным на ПК значениям  $\tilde{\nu}_{эл}$ ,  $a$  и  $b$  находят параметры  $\tilde{\nu}'_{кол}$  и  $x'$ :

$$\tilde{\nu}'_{кол} = a + b, \quad x' = \frac{b}{a + b}. \quad (13.35)$$

Наконец, по формулам (13.11) и (13.28) вычисляют  $n'_{зр}$  и  $D'$ , по формуле (13.32) находят  $h\nu_{зр}$  и  $D$ , а с помощью (13.5) – силовую постоянную (коэффициент жесткости) молекулы  $k'$ .

### 13.10 Задание

1. Изучить экспериментальную установку.
2. Сделать схематическую зарисовку спектра поглощения молекулы йода.
3. Определить длины волн  $\lambda_{n'}$  краёв полос с колебательными числами  $n'$  от 8 до 53 включительно.
4. Выполнить обработку результатов измерений в соответствии с указаниями предыдущего параграфа.
5. Результаты обработки внести в Таблицу 13.1:

Таблица 13.1

$\tilde{\nu}_{эл}$ см <sup>-1</sup>	$h\nu_{эл}$ эВ	$\tilde{\nu}_{зр}$ см <sup>-1</sup>	$h\nu_{зр}$ эВ	$\tilde{\nu}'_{кол}$ см <sup>-1</sup>	$\nu'_{кол}$ с <sup>-1</sup>	$h\nu'_{кол}$ эВ	$n'_{зр}$	$x'$	$k'$ Н/м	$D'$ эВ	$D$ эВ

6. Перерисовать схему уровней и переходов с Рис.13.6 и нанести на схему значения  $W_1$ ,  $h\nu_{зр}$ ,  $h\nu'_{кол}$ ,  $D'$ ,  $D$ ,  $n'_{зр}$ .

### 13.11 Контрольные вопросы

1. Какие силы обуславливают химическую связь? На основе какой теории химическая связь нашла свое объяснение?
2. Дать физическое обоснование разделения различных видов внутримолекулярного движения.

3. Объяснить смысл и характер конфигурационной кривой молекулы. Какие виды движений и какие взаимодействия вносят вклад в электронную энергию  $E_m^{эл}(\rho)$  ?
4. Каковы порядки величин для электронной, колебательной и вращательной энергий молекулы?
5. Как изменяется вид конфигурационной кривой по мере роста энергии электронного возбуждения?
6. Дать описание колебаний в молекуле с помощью моделей гармонического и ангармонического осцилляторов.
7. Каков смысл частоты  $\nu'_{кол}$  ? Силовой постоянной  $k$  ?
8. Что такое первые разности энергии, и каковы закономерности их изменения для колебательного движения?
9. Дать определение энергии диссоциации молекулы. Какова её связь с колебательными параметрами молекулы?
10. Как квантуется вращательная энергия двухатомной молекулы?
11. Какой вид имеет схема уровней двухатомной молекулы? Как связаны между собой электронный уровень и функция  $E_m^{эл}(\rho)$  ?
12. Каковы типы оптических спектров молекулы, каковы их характерные энергии, частоты и длины волн?
13. Как наблюдают спектра поглощения молекулы йода? Каков характер квантовых переходов для этого спектра?
14. Каковы закономерности расположения полос в спектре поглощения молекулы йода?
15. Как по спектру поглощения определить энергию диссоциации, частоту колебаний, постоянную ангармоничности и силовую постоянную молекулы?
16. Каким образом можно найти точное положение границ полосатого спектра?
17. Как получить значение энергии возбуждения  $W_1$  молекулы  $I_2$ , используя данные для атома йода?