

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СПЕКТР.  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛЫ ЙОДА**

**Введение**

Молекула представляет собой систему связанных химической связью атомов. Важной количественной характеристикой молекулы является прочность химической связи, которая определяется энергией диссоциации (разрыва) молекулы на составляющие элементы (ионы, атомы, радикалы).

Среди методов определения энергии диссоциации особое место занимают спектральные методы, позволяющие проводить прямые измерения этой величины. Для понимания сущности методов определения энергии диссоциации и некоторых других параметров двухатомных молекул по молекулярным спектрам необходимо рассмотреть ряд вопросов, касающихся строения молекул, и основные закономерности, проявляющиеся в спектрах.

При образовании химической связи важное значение имеют электрические взаимодействия зарядов – электронов и ядер атомов. Природа химической связи, а также основные физические и химические свойства молекул могут быть поняты на основе квантово-механического рассмотрения системы взаимодействующих ядер и электронов, образующих молекулу.

Внутренние электроны атомов, благодаря прочной связи с ядром, при тесном сближении атомов в молекуле не изменяют своих состояний и не принимают участия в образовании химической связи. Молекулярную связь осуществляют внешние, слабо связанные с ядрами электроны, энергетические состояния которых сильно изменяются при сближении атомов. Эти, так называемые валентные, электроны образуют электронную оболочку или электронное облако молекулы. В простейшем случае химическая связь осуществляется двумя валентными электронами (по одному от каждого взаимодействующего атома) с антипараллельными собственными моментами количества движения (спинами) – как, например, в молекуле  $H_2$ .

Потенциальная энергия двухатомной молекулы должна иметь минимум при равновесном расстоянии  $r_0$  между ядрами. Это расстояние определяется равновесием между силой притяжения, возникающей благодаря электронной связи, и силой кулоновского отталкивания между заряженными ядрами. Если атомы сближаются настолько, что расстояние между ними становится меньше равновесного ( $r < r_0$ ), то потенциальная энергия резко возрастает благодаря работе, совершаемой против сил отталкивания между ядрами. При удалении атомов ( $r > r_0$ ) потенциальная энергия также должна возрасть благодаря работе, совершаемой против превосходящей силы электронной связи. По мере увеличения расстояния между атомами потенциальная энергия должна приближаться к некоторому предельному значению, соответствующему диссоциации (разрушению) молекул. Из простых физических соображений следует, что потенциальная энергия взаимодействия атомов в молекуле должна иметь вид, приведенный на рис.1, т.е. иметь минимум при  $r = r_0$ , резко возрастать до бесконечности при сближении ядер и менее резко возрастать при

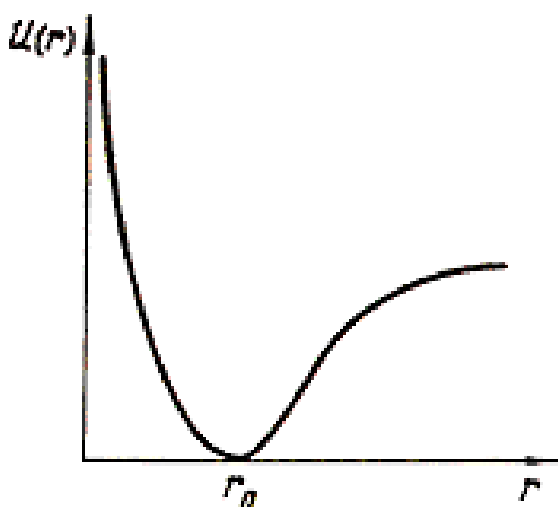


Рис.1. Зависимость потенциальной энергии двухатомной молекулы от расстояния между ядрами

увеличении межъядерного расстояния до величины, равной энергии диссоциации молекулы. Каждому электронному состоянию молекулы соответствует аналогичная зависимость  $E_{эл}(r)$  от межатомного расстояния  $r$ .

**Ц е л ь р а б о т ы:** изучение структуры электронного спектра поглощения; определение энергии диссоциации и параметров молекулы йода.

## Виды движения в молекуле и типы молекулярных спектров

Молекулярные спектры существенно отличаются от спектров атомов, так как движение образующих молекулу частиц является более сложным. Наряду с движением электронов в молекуле может происходить периодическое изменение относительного расположения ядер (колебательные движения молекулы), а также периодическое изменение ее ориентации в пространстве как целого (вращательное движение молекулы).

Этим трем видам движения в молекуле – электронному, колебательному и вращательному – соответствуют три типа квантовых состояний и уровней энергии (рис. 2). Полная энергия молекулы приближенно может быть представлена суммой значений энергий электронного, колебательного и вращательного движений:

$$E = E_{\text{ЭЛ}} + E_{\text{КОЛ}} + E_{\text{ВР}}. \quad (1)$$

Такое разделение обосновывается тем, что движение легких электронов происходит значительно быстрее, чем движение тяжелых ядер (колебательное, вращательное). Это обуславливает различный порядок величин энергий движений:  $E_{\text{ЭЛ}} \gg E_{\text{КОЛ}} \gg E_{\text{ВР}}$ .

Следует отметить, что при более строгом рассмотрении необходимо учитывать также взаимодействие различных видов движений.

Разделение полной энергии на части позволяет квантовать разные виды энергий отдельно:  $E_{\text{ВР}}$  при заданных  $E_{\text{ЭЛ}}$  и  $E_{\text{КОЛ}}$ ,  $E_{\text{КОЛ}}$  при заданном  $E_{\text{ЭЛ}}$  и затем  $E_{\text{ЭЛ}}$ . Каждому электронному состоянию соответствует система колебательных уровней  $E_{\text{v}}$ , а каждому колебательному состоянию – система вращательных уровней  $E_{\text{j}}$ . Полная энергия в общем случае характеризует некоторое электронно-колебательно-вращательное состояние молекулы (см. рис. 2).

Квантовые переходы между определенными системами уровней энергии приводят к соответствующему спектру.

Рассмотрим различные виды движений в молекуле и спектры, связанные с этими движениями.

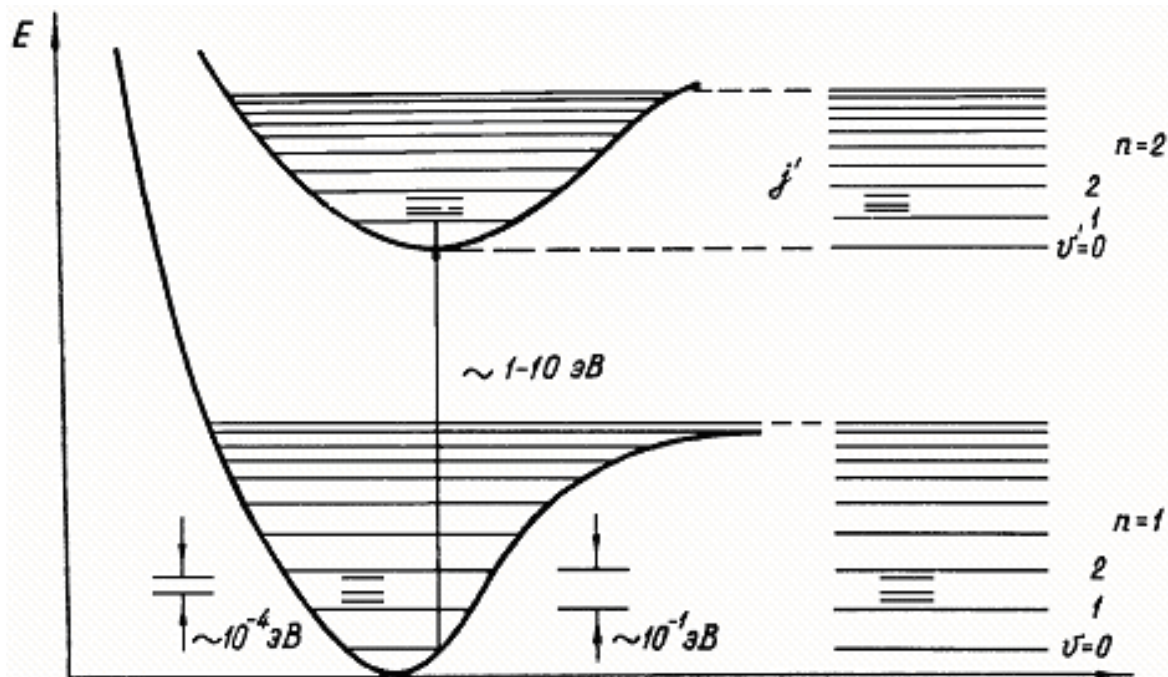


Рис.2. Схема уровней энергии молекулы

### Вращательное движение и вращательные спектры молекул

Простая модель вращательного движения двухатомной молекулы – это модель жесткого ротатора, представляющего собой две массы, находящиеся на определенном расстоянии  $r_0$ .

Энергию системы, имеющей момент инерции  $J$  и вращающейся с угловой скоростью  $\omega$ , как известно из механики, можно записать в следующем виде:

$$E_{BP} = \frac{J\omega^2}{2} = \frac{(J\omega)^2}{2J} = \frac{P^2}{2J},$$

где  $P = J\omega$  – момент количества движения молекулы. Согласно квантовой механике  $P$  принимает дискретные значения:  $P_j = \frac{h}{2\pi} \sqrt{j(j+1)}$ , где  $j$  – вращательное квантовое число. Тогда вращательная энергия молекулы принимает квантовые значения:

$$E_j = \frac{h^2 j(j+1)}{8\pi^2 J} = Bhj(j+1),$$

где  $j=0,1,2,\dots$ ,  $B = \frac{h}{8\pi^2 J}$  - вращательная постоянная молекулы.

Вращательные уровни энергии образуют расходящуюся систему, расстояние между уровнями возрастает с увеличением  $j$ . Чисто вращательные спектры возникают в результате изменения одного только вращательного состояния молекулы ( $\Delta E_{ЭЛ} = \Delta E_{КОЛ} = 0$ ;  $\Delta E_{BP} \neq 0$ ). Частоты вращательных линий определяются разностью уровней энергии, между которыми происходит переход:

$$\nu_{BP} = \frac{E_{j'} - E_j}{h} = B[j'(j'+1) - j(j+1)]. \quad (2)$$

Принимая во внимание правило отбора для вращательного квантового числа  $\Delta j = j' - j = \pm 1$ , получаем

$$\Delta \nu_{BP} = 2Bj'.$$

Вращательный спектр двухатомной молекулы (в приближении жесткого ротатора) представляет собой серию равноотстоящих линий с расстоянием между соседними линиями  $2B$ .

Расстояние между вращательными уровнями составляет величину

$$\Delta E_{BP} = h\nu_{BP} \sim 10^{-4} - 10^{-3} \text{ эВ},$$

т.е. вращательный спектр находится в области следующих частот (длин волн):

$$\nu_{BP} \sim 10^9 - 10^{12} \text{ Гц } (\lambda_{BP} \sim 0,1 \text{ мм} - 10 \text{ см}).$$

Эти длины волн лежат в микроволновой и далекой инфракрасной областях спектра. Чисто вращательным спектром обладают молекулы, имеющие электрический дипольный момент.

## Колебательное движение и колебательные (колебательно-вращательные) спектры молекул

Ядра обоих атомов в двухатомной молекуле совершают колебательное движение относительно положения их равновесия, которое определяется взаимодействием между ядрами и электронами. В связи с этим полная энергия электронного движения молекулы  $E(r)$  по отношению к движению ядер (см. рис. 1) играет роль потенциальной энергии. При выборе вида функции потенциальной энергии исходят из приближенных моделей молекулы.

В предположении модели гармонического осциллятора колебательное движение двухатомной молекулы описывается движением двух масс, связанных упругой силой.

Вблизи положения равновесия ( $r \approx r_0$ ) форма потенциальной кривой может быть получена разложением в ряд  $E(r)$  по параметру  $r - r_0$ :

$$E(r) = E(r_0) + \left( \frac{dE}{dr} \right)_{r=r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2E}{dr^2} \right)_{r=r_0} (r - r_0)^2 + \dots$$

Так как  $E(r)$  имеет в точке  $r_0$  минимум, то  $(dE/dr)_{r=r_0} = 0$ , и, принимая за начало отсчета  $E(r_0) = 0$ , получаем, что при малых амплитудах колебаний, когда можно ограничиться первым членом разложения, функция потенциальной энергии является параболой (см. рис. 3):

$$E(r) = \frac{1}{2} \left( \frac{d^2E}{dr^2} \right)_{r=r_0} (r - r_0)^2 = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2. \quad (3)$$

Такой потенциальной функции соответствуют малые колебания, совершаемые под действием квазиупругой силы, пропорциональной смещению:

$$F = -\frac{dE}{dr} = -k(r - r_0).$$

Решение задачи в квантовой механике с использованием потенциальной энергии в виде (3) приводит к тому, что энергия гармонического осциллятора  $E_{КОЛ}$  принимает квантованные значения:

$$E_v = h\nu_{КОЛ} \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad \nu_{КОЛ} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (4)$$

где  $v=0,1,2,\dots$  - колебательное квантовое число,  $\nu_{КОЛ}$  - колебательная частота,  $k$  - упругая постоянная (силовая постоянная),  $\mu$  - приведенная масса молекулы. Из (4) видно, что для гармонического осциллятора имеется система равноотстоящих уровней энергии, расстояние между которыми составляет  $h\nu_{КОЛ}$ . Низшему колебательному состоянию ( $v=0$ ) соответствует отличная от нуля энергия ( $E_{v=0} = h\nu_{КОЛ} / 2$ ), т.е. колебательная энергия молекулы всегда отлична от нуля.

В соответствии с правилами отбора для гармонического осциллятора ( $\Delta v = \pm 1$ ) в колебательном спектре должна проявляться одна частота:

$$\nu_{КОЛ} = \frac{E_{v+1} - E_v}{h}. \quad (5)$$

В реальной молекуле возможны колебания с большими амплитудами, которые нельзя аппроксимировать гармоническим осциллятором. Реальные колебания молекулы в той или иной степени ангармоничны. Поэтому функция потенциальной энергии реальной молекулы (сплошная кривая на рис. 3) только при малых колебаниях близка к параболе.

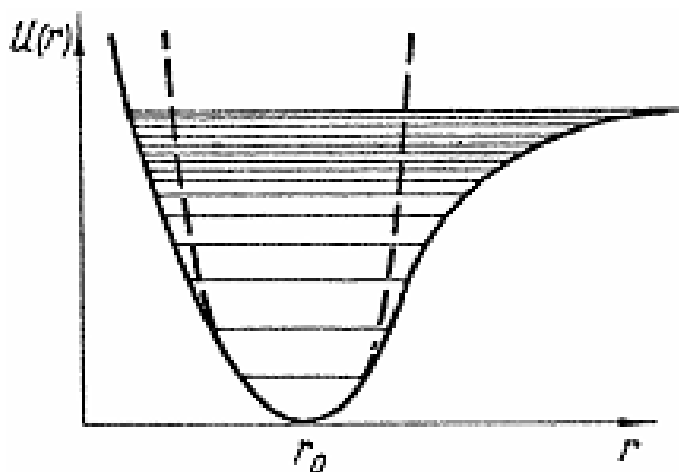


Рис.3. Кривые потенциальной энергии гармонического (пунктирная) и ангармонического (сплошная) осциллятора

В предположении модели ангармонического осциллятора в качестве функции потенциальной энергии часто используют функцию, предложенную Морзе:

$$E(r) = D \left[ 1 - \exp(-\beta(r - r_0)) \right], \quad (6)$$

где  $D$  – энергия диссоциации,  $\beta$  – постоянная, характеризующая форму кривой. При  $r \rightarrow \infty$   $E(r) \rightarrow D$ . Решение квантово-механической задачи с использованием функции Морзе приводит к квантованным значениям колебательной энергии ангармонического осциллятора:

$$E_v = h\nu_{КОЛ} \left( v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_{КОЛ} x \left( v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (7)$$

где  $v=0,1,2,\dots$ , – колебательное квантовое число, а постоянная ангармоничности  $x$  непосредственно связана с энергией диссоциации  $D$  и по величине составляет несколько сотых:

$$x = \frac{h\nu_{КОЛ}}{D}. \quad (8)$$

Расстояние между уровнями уменьшается с ростом квантового числа  $v$  (см. рис. 3), и уровни сливаются при  $E_v \rightarrow D$ . Это очевидно из следующего соотношения для разностей колебательных уровней энергии:

$$\Delta E_{v+1,v} = E_{v+1} - E_v = h\nu_{КОЛ} [1 - 2x(v+1)]. \quad (9)$$

Так как вид потенциальной функции меняется при электронном возбуждении, то для каждого электронного состояния имеется своя система колебательных уровней энергии (см. рис. 2).

Правила отбора для ангармонического осциллятора разрешают переходы между любыми уровнями энергии:  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$ . Так как расстояния между колебательными уровнями уменьшаются, то чисто колебательный спектр должен бы представлять систему линий, сближающихся в коротковолновую сторону и переходящую в сплошной спектр.

Частота переходов определяется формулой



$$\nu_{КОЛ} = \frac{E_{v+1} - E_v}{h}. \quad (10)$$

Первая линия, соответствующая переходу  $v=0 \rightarrow v=1$ , называется основной и имеет частоту  $\nu_0 \approx \nu_{КОЛ}$ , вторая линия ( $v=0 \rightarrow v=2$ ) с частотой  $\nu_1 \approx 2\nu_0$  - первый обертон, третья линия ( $v=0 \rightarrow v=3$ ) с частотой  $\nu_2 \approx 3\nu_0$  - второй обертон и т.д. Все эти линии сходятся к пределу  $\nu_{ГР} = D/h$ , за которым следует сплошной спектр. Подставляя в формулу (10) значения уровней энергии из (7), получим величины этих частот:

$$\nu_0 = \nu_{КОЛ}(1-2x), \quad \nu_1 = 2\nu_{КОЛ}(1-3x), \quad \nu_2 = 3\nu_{КОЛ}(1-4x), \quad (11)$$

где  $\nu_{КОЛ}$  - частота гармонических колебаний.

При рассмотрении чисто колебательных переходов не учитывается то обстоятельство, что каждому колебательному состоянию молекулы соответствует система вращательных подуровней, т.е. одновременно молекула совершает колебательное и вращательное движения.

Колебательные переходы молекулы сопровождаются изменением ее вращательных состояний. Поэтому спектр является колебательно-вращательным, так как он возникает в результате изменений обоих видов внутренней энергии молекулы.

В случае колебательно-вращательного спектра электронная энергия молекулы не изменяется ( $\Delta E_{ЭЛ} = 0$ ) и частоты линий этого спектра получаются из следующего соотношения:

$$\nu_{КОЛ-ВР} = \frac{\Delta E_{КОЛ}}{h} + \frac{\Delta E_{ВР}}{h} = \nu_{КОЛ} + \nu_{ВР}.$$

В результате наложения малых вращательных квантов на колебательные каждая линия колебательного спектра превращается в полосу с вращательной линейчатой структурой. Вращательная структура колебательных полос проявляется в спектрах газов при достаточном разрешении спектральных приборов.

Колебательно-вращательный спектр наблюдается в инфракрасной области спектра:  $\nu \sim 10^{12} - 10^{13}$  Гц ( $\lambda \sim 2 - 50$  мкм).

## Электронные (электронно-колебательно-вращательные) спектры

Полная энергия молекулы без учета взаимодействия между различными видами движений в молекуле является суммой электронной, колебательной и вращательной энергий (см. (1)).

На рис. 4 дана схема уровней энергии для основного и возбужденного электронных состояний молекулы. В каждом электронном состоянии  $n$  молекула может находиться в различных колебательных состояниях ( $\nu_n$ ) и в каждом электронно-колебательном состоянии – в различных вращательных состояниях ( $j_{n,\nu}$ ) (чтобы не загромождать рисунок, вращательные уровни не показаны). Совокупность систем уровней энергии, получаемых для каждого электронного состояния молекулы, образует в целом ее энергетический спектр. Эти системы уровней оказываются сходными между собой по характеру расположения уровней, но отличаются интервалами между ними.

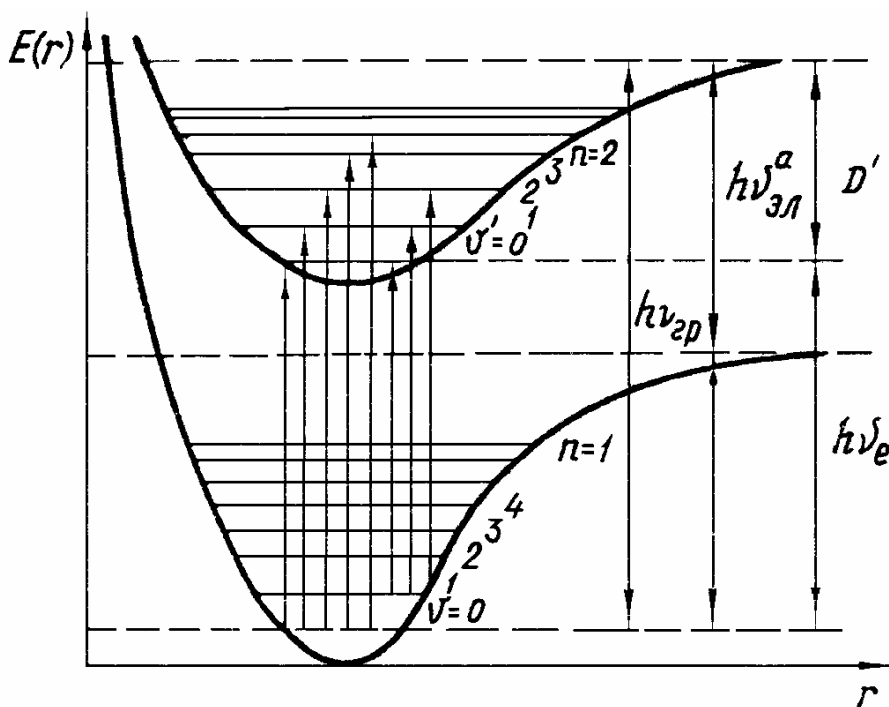


Рис.4. Схема электронно-колебательных переходов из основного электронного состояния ( $n=1$ ) в возбужденное электронное состояние ( $n=2$ )

Электронные спектры связаны с одновременным изменением всех видов энергий движения молекулы, т.е. происходит электронно-колебательно-вращательный переход:

$$\nu_{\text{ЭЛ-КОЛ-ВР}} = \frac{(E'_{\text{ЭЛ}} + E'_{\text{КОЛ}} + E'_{\text{ВР}}) - (E_{\text{ЭЛ}} + E_{\text{КОЛ}} + E_{\text{ВР}})}{h} = \nu_{\text{ЭЛ}} + \nu_{\text{КОЛ}} + \nu_{\text{ВР}}, \quad (12)$$

где штрих соответствует возбужденному состоянию молекулы. Спектральные полосы поглощения (излучения), отвечающие этому переходу, располагаются в видимой или ультрафиолетовой части спектра. Величина  $\nu_{\text{КОЛ}}$  характеризует колебательную (полосатую) структуру спектра, а  $\nu_{\text{ВР}}$  - вращательную структуру полос (рис. 5).

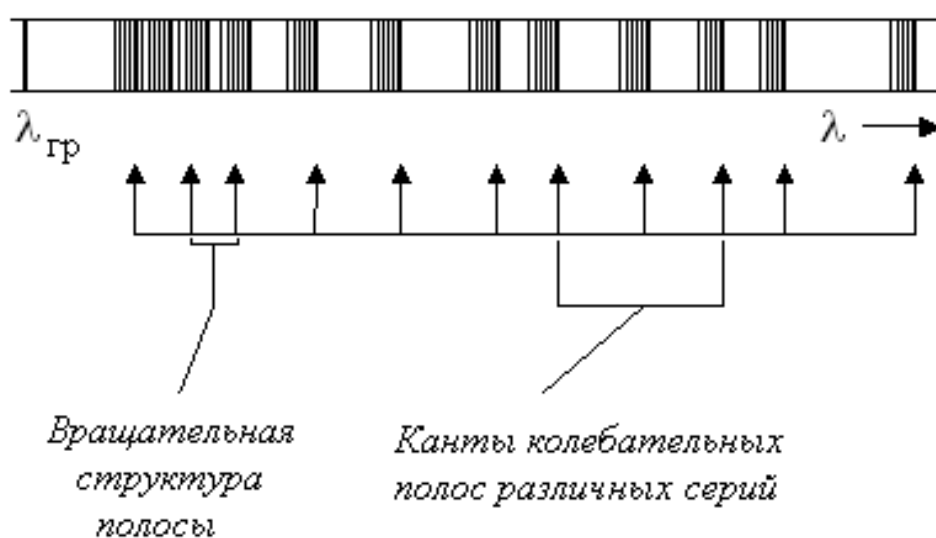


Рис. 5. Вид спектра поглощения паров йода

Полосы спектра поглощения имеют определенный вид – резкий кант (границу) со стороны больших длин волн и постепенный спад интенсивности при уменьшении длины волны, что определяется тонкой вращательной структурой полосы спектра.

Рассмотрим особенности колебательной структуры электронного спектра двухатомной молекулы без учета вращательной структуры. Частоты переходов между двумя электронными состояниями  $E \rightarrow E'$  описываются формулой

$$\nu_{\text{ЭЛ-КОЛ}} = \frac{(E'_{\text{ЭЛ}} - E_{\text{ЭЛ}}) + (E'_{\text{КОЛ}} - E_{\text{КОЛ}})}{h} = \nu_{\text{ЭЛ}} + \nu_{\text{КОЛ}}, \quad (13)$$

где  $E_{\text{КОЛ}}$  и  $E'_{\text{КОЛ}}$  – энергии колебательных уровней в основном и возбужденном состояниях, определяемые согласно формуле (7).

Полная система колебательных полос для определенных электронных переходов получается при изменении  $\nu$  и  $\nu'$ . При переходе между определенным нижним колебательным уровнем  $\nu$  основного электронного состояния и различными колебательными уровнями  $\nu'$  возбужденного электронного состояния в спектре поглощения возникает поперечная серия полос поглощения Деландра (см. рис. 4). При невысоких температурах согласно распределению Больцмана (см. формулу (7) в работе №10) большая часть молекул находится на нижнем колебательном уровне ( $\nu=0$ ) основного электронного состояния. Поэтому при поглощении излучения соответствующих длин волн имеются переходы из нижнего колебательного уровня ( $\nu=0$ ) основного электронного состояния на различные уровни  $\nu'$  верхнего электронного состояния. Эти переходы и дает серию полос поглощения, которые в основном и наблюдаются в спектре паров йода. Незначительная часть молекул может находиться в основном возбужденном колебательном состоянии  $\nu=1$  основного электронного состояния. Переходы с  $\nu=1$  на колебательные уровни верхнего электронного состояния приводят к появлению дополнительной серии полос, которые частично перекрываются полосами основной серии (см. рис 5). Каждая колебательная серия полос Деландра при увеличении  $\nu'$  сходится (так как сходятся колебательные уровни) к общему пределу  $h\nu_{GP}$ , соответствующему энергии диссоциации молекулы из возбужденного электронного состояния. За пределом серии полос имеется участок сплошного поглощения, связанного с процессом диссоциации – разрывом химической связи и распадом молекулы на составные части (фотодиссоциация).

По границе схождения полос можно определить энергию диссоциации из основного электронного состояния. Если энергия поглощенного кванта больше энергии диссоциации молекулы из возбужденного электронного состояния ( $E > h\nu_{GP}$ ), то молекула распадается, при этом избыток энергии  $E - h\nu_{GP}$  идет на сообщение продуктом распада кинетической энергии, которая не квантуется, что и приводит к появлению непрерывного спектра. При диссоциации молекулы в возбужденном состоянии один из атомов (или ионов) оказывается в возбужденном состоянии. Такая диссоциация может осуществляться при поглощении молекулой кванта света  $h\nu_{GP}$ , переводящего ее непосредственно

из основного электронного состояния в состояние диссоциации «через возбужденное состояние». Из рис. 4 видно, что

$$h\nu_{ГР} = h\nu_{ЭЛ} + D', \quad (14)$$

где  $h\nu_{ЭЛ}$  - энергия электронного возбуждения молекулы,  $D'$  – энергия диссоциации из возбужденного состояния. Энергетически безразлично, будет ли молекула сначала возбуждена и потом разложена на атомы, один из которых окажется в возбужденном состоянии, или молекула сначала расщепляется, а затем один из атомов переводится в возбужденное состояние, следовательно,

$$h\nu_{ГР} = h\nu_{ЭЛ}^a + D, \quad (15)$$

где  $h\nu_{ЭЛ}^a$  - энергия возбужденного атома.

Измерив длину волны (частоту), соответствующей границе сбегающих полос в электронно-колебательном спектре, можно определить энергию диссоциации молекулы йода  $D$  в основном электронном состоянии по соотношению (15), где энергия возбужденного атома йода  $h\nu_{ЭЛ}^a$  равна 0,94 эВ.

Энергию диссоциации молекул в возбужденном состоянии  $D'$  можно определить по границе сбегающих полос, воспользовавшись соотношением (14), при этом нужно учесть, что наименьшая энергия электронного возбуждения молекулы  $h\nu_{ЭЛ}$  связана с длинноволновой границей серии  $\lambda_0$  (начало серии) соотношением:

$$h\nu_{ЭЛ} = h \frac{c}{\lambda_0}. \quad (16)$$

Изучая серии Деландра в поглощении, можно определить некоторые параметры молекул.

Частоты кантов колебательных полос первой серии электронного спектра, т.е. переходы из основного электронного состояния ( $n=1$ ) в возбужденное ( $n=2$ ) при  $v=0 \rightarrow v'=1, 2, \dots$  и  $j=0 \rightarrow j'=0$  можно на основании формулы (7) представить в следующем виде

$$\nu = \frac{\Delta E_{ЭЛ}}{h} + \frac{\Delta E_{КОЛ}}{h} = \nu_{ЭЛ} + \nu'_{КОЛ} \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) - \nu'_{КОЛ} x' \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{\nu_{КОЛ}}{2} + \frac{\nu_{КОЛ} x'}{4}, \quad (17)$$

где  $\nu_{КОЛ} x'$  и  $\nu'_{КОЛ} x'$  - ангармоничность молекулы в основном и возбужденном состояниях.

В длинноволновой части спектра полосы поглощения йода соответствуют переходам с самого нижнего колебательного уровня ( $\nu=0$ ) невозбужденной молекулы на ряд нижних колебательных уровней возбужденного состояния (см. рис. 4). Нижние колебательные уровни расположены почти эквидистантно, что соответствует приближению гармонического осциллятора, т.е. в этом случае можно пренебречь ангармоничностью колебаний. В этом случае разность частот двух соседних полос  $\nu'_1 - \nu'_2 = \Delta \nu' \approx \nu'_{КОЛ}$  даст основную колебательную частоту  $\nu'_{КОЛ}$  возбужденного состояния в приближении малых колебаний. По  $\nu'_{КОЛ}$  согласно формуле (4) можно определить коэффициент квазиупругой силы  $k'$  гармонического осциллятора для возбужденного состояния.

Ангармоничность  $\nu'_{КОЛ} x'$  для возбужденного электронного состояния можно определить, составив так называемые «вторые разности» для частот (волновых чисел) кантов полос одной и той же колебательной серии. Пусть имеется ряд переходов с колебательного уровня  $\nu$  нижнего электронного состояния на колебательные уровни  $\nu'$ ,  $\nu'+1$ ,  $\nu'+2$  верхнего электронного состояния. Тогда разность частот  $\Delta \nu'$  переходов будет определяться разностью значений энергии возбужденного состояния. Используя соотношение (9), можем определить эти разности:

$$\Delta \nu'_{\nu', \nu'+1} = \frac{E_{\nu'+1} - E_{\nu'}}{h} = \nu'_{КОЛ} - 2\nu'_{КОЛ} x'(\nu'+1), \quad (18)$$

$$\Delta \nu'_{\nu'+1, \nu'+2} = \frac{E_{\nu'+2} - E_{\nu'+1}}{h} = \nu'_{КОЛ} - 2\nu'_{КОЛ} x'(\nu'+2).$$

По «вторым разностям»  $\Delta_2 \nu'$ , которые остаются постоянными величинами, можно определить ангармоничность  $\nu'_{КОЛ} x'$  молекулы. Так как

$$\Delta_2 \nu' = \Delta \nu'_{\nu', \nu'+1} - \Delta \nu'_{\nu'+1, \nu'+2} = 2\nu'_{КОЛ} x', \quad (19)$$

то получим

$$\nu'_{КОЛ} x' = \frac{\Delta_2 \nu'}{2}. \quad (20)$$

### Описание установки

Изучение электронно-колебательного спектра поглощения молекул йода проводится с помощью дифракционного спектрографа высокой дисперсии ДФС-8. Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рис. 6,а. Свет от лампы накаливания, частично поглощаясь в кювете с парами йода, направляется линзой конденсора и поворотным зеркалом на щель спектрографа. Этот свет разлагается диспергирующей системой ДФС-8 в спектр, который можно наблюдать на матовом стекле.

Электронно-колебательный спектр поглощения молекул йода наблюдается в виде темных полос на фоне непрерывного спектра излучения лампы накаливания.

Диспергирующим элементом спектрографа ДФС-8 является плоская дифракционная решетка (ДР на рис. 6,а) с плотностью 600 штрихов на 1 мм и полным числом штрихов  $N=60000$ , обеспечивающая обратную линейную дисперсию в фокальной плоскости камеры 0,62 нм/мм. Спектрограф выполнен по автоколлимационной схеме. Пройдя осветительную конденсорную систему, свет от источника попадает на входную щель ДФС-8, а затем с помощью поворотного зеркала (ПЗ) и зеркала коллиматора (ЗК) параллельным пучком направляется на ДР. Разложенный в спектр пучок возвращается на ЗК и, отразившись от него, собирается в фокальной плоскости камеры, где ставится матовое стекло.

Благодаря большой дисперсии прибора полная длина спектра от 200 до 1000 нм заняла бы в фокальной плоскости свыше 1,3 м. Поэтому спектр наблюдается частями. Ширина окна камеры прибора составляет 160 мм, что соответствует полосе со спектральной шириной ~960 нм. Необходимый для исследования участок спектра выводится на матовое стекло поворотом дифракционной решетки с помощью маховика  $\delta$  (см. рис. 6,б).

Внешний вид прибора схематично показан на рис. 6,б.

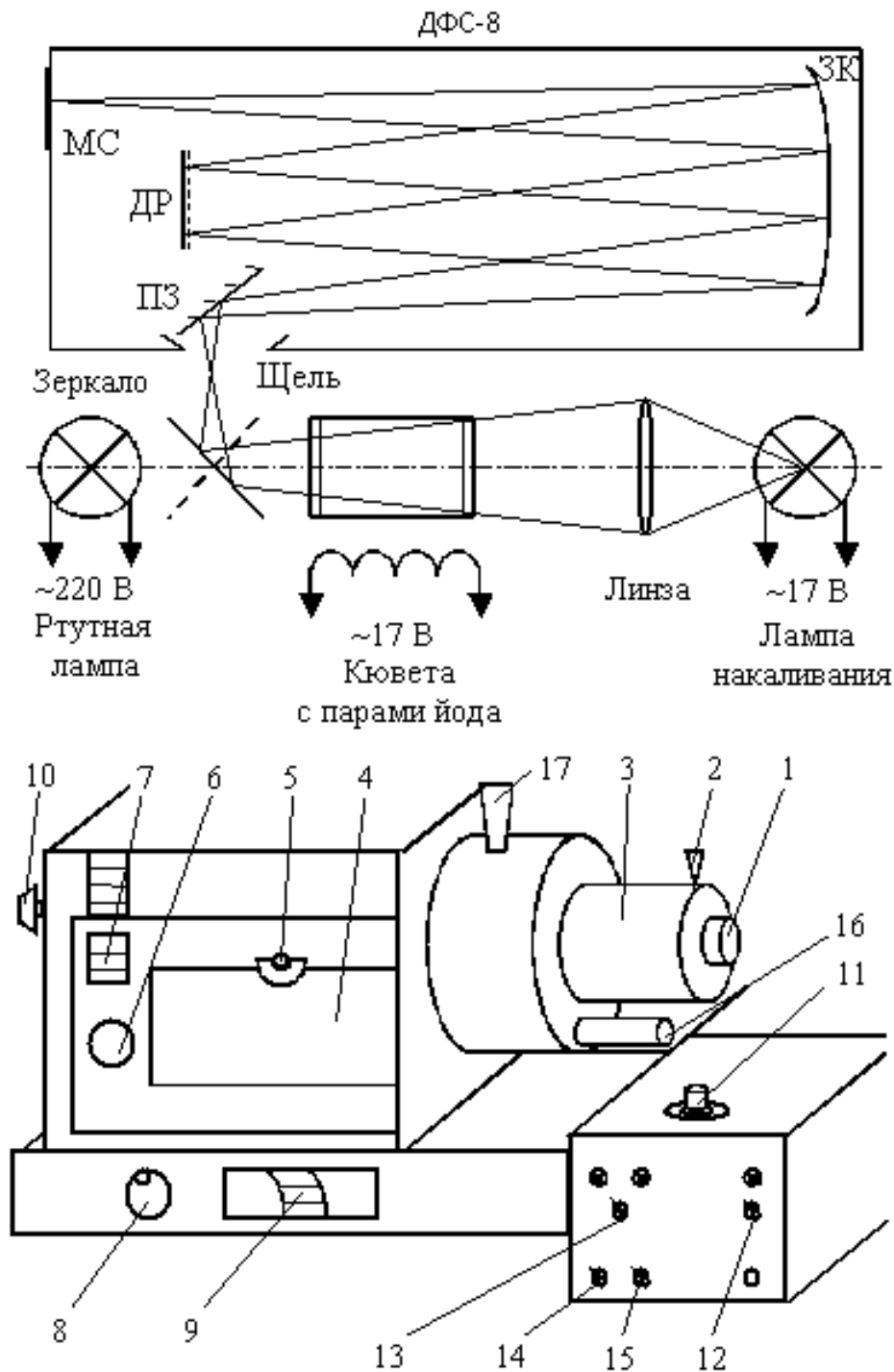


Рис. 6. Оптическая схема (а) и внешний вид (б) экспериментальной установки

На рис. 6,б 1 - щель спектрографа, которая открывается до 0,4 мм барабанчиком 2 микрометрического винта с ценой деления 0,01 мм. Высота спектра ограничивается диафрагмой 3. Кассета 4 с матовым стеклом крепится в рамке зажимом 5. Перемещение рамки вместе с кассетой в вертикальном направлении осуществляется маховиком 6 и контролируется по шкале 7.



Поворот дифракционной решетки осуществляется маховиком 8, а средняя длина волны исследуемого диапазона спектра контролируется по шкале 9 в нанометрах (нм). Цена деления шкалы – 5 нм. Ручкой 10 открывается шторка затвора. Тумблером 11 включается подсветка шкалы длин волн. Юстировочные барабанчики фокусировки щели 16 и 17 трогать нельзя.

На том же рисунке показаны тумблеры включения освещения и подогрева кюветы: 12 – сеть 220 В; 13 – подогрев кюветы (вправо – форсированный режим (не более 15 минут), влево – непрерывный режим подогрева); 14 – лампа накаливания; 15 – ртутная лампа.

В данной работе, для большей наглядности и быстроты, анализ спектра проводится визуальным наблюдением спектра на матовом стекле и грубым измерением расстояний между спектральными линиями обычной линейкой. Однако следует помнить, что фотографирование спектра и определение длин волн линий на фотопластинке с помощью измерительного микроскопа или регистрация спектра на современных фоточувствительных матрицах с последующей компьютерной обработкой позволяют с высокой точностью определять важные характеристики молекулы, например ее энергетический спектр, энергию диссоциации, геометрические и силовые параметры, моменты инерции.

Задание 1. Определение энергии диссоциации  $D$  молекул йода в основном электронном состоянии по границе сбегания полос в электронно-колебательном спектре поглощения.

Порядок выполнения задания.

1. Включить тумблер «Сеть» (горит красная лампочка).
2. Включить на 10 мин подогрев кюветы с парами йода в пусковом режиме (тумблер в правом положении, горит зеленая лампочка), по истечении 10 мин переключить подогрев кюветы на постоянный режим (тумблер в левом положении, горит синяя лампочка).
3. Поставить кассету с матовым стеклом.
4. Установить входную щель прибора ДФС-8 с шириной 0,3 мм.
5. Включить лампу накаливания и поворотным зеркалом направить ее излучение на входную щель прибора.

6. Наблюдая спектр на матовом стекле, убедиться в наличии линейчато-полосатого спектра поглощения молекул йода. Добиться его максимальной яркости малыми перемещениями поворотного зеркала.
7. Включить ртутную лампу. Прогреть ее не менее 5 мин.
8. Направить поворотным зеркалом излучение ртути на входную щель. Вывести на правый край матового стекла линию ртути с длиной волны  $\lambda=546$  нм, приняв её в качестве реперной линии...
9. Поворотным зеркалом направить излучение, прошедшее через кювету с йодом, на входную щель и найти границу сбегания полос спектра поглощения. Чтобы определить длину волны этой границы, нужно с помощью линейки измерить расстояние между границей и реперной линией в мм, а затем воспользоваться линейной дисперсией прибора ДФС-8, равной 0,62 нм/мм.
10. Определить энергию кванта, соответствующего границе сбегания полос по формуле:

$$h\nu_{ГР} = \frac{1240}{\lambda_{ГР}[нм]}, \text{ эВ.} \quad (21)$$

11. Определить энергию диссоциации молекул йода в основном состоянии  $D$  по формуле (15).

Задание 2. Определение основной частоты  $\nu'_{КОЛ}$  колебаний молекулы йода в возбужденном состоянии и коэффициента квазиупругой силы (силовую постоянную)  $k'$ .

Порядок выполнения задания.

1. Определить на матовой пластинке линию ртути с  $\lambda=612,3$  нм, приняв ее в качестве реперной (можно также в качестве реперной линии брать линию ртути с  $\lambda=623,4$  нм).
2. В области 590 - 610 нм определить длины волн 6-7 кантов колебательных полос поглощения (темные линии в спектре), для чего необходимо измерить расстояние между реперной линией и выбранными кантами в мм и воспользоваться значением линейной дисперсии прибора в ДФС-8.
3. По длинам волн определить волновые числа кантов полос и разности между ними для соседних полос. Результаты усреднить. Полученное

значение  $\nu'_{КОЛ}$  есть основная колебательная частота возбужденного электронного состояния в приближении гармонического осциллятора.

4. По найденному значению  $\nu'_{КОЛ}$  согласно формуле (4) определить силовую постоянную  $k'$ .

#### Табличные значения определяемых величин для молекулы йода

Энергия диссоциации из невозбужденного состояния:  $D = 1,5425$  эВ.

Энергия диссоциации из возбужденного состояния:  $D' = 0,69$  эВ.

Основная частота колебаний в возбужденном состоянии:  $\nu'_{КОЛ} = 125,3$  см<sup>-1</sup>.

Силовая постоянная возбужденного состояния:  $k' = 6,568 \cdot 10^{-17}$  г·см<sup>-2</sup>.

#### Контрольные вопросы

1. Зависимость потенциальной энергии колебаний двухатомной молекулы от межъядерного расстояния.
2. Полная энергия молекулы и ее составные части.
3. Модель гармонического и ангармонического осцилляторов.
4. Виды молекулярных спектров. Структура спектров.
5. Спектроскопические методы определения энергии диссоциации.

#### Литература

С а в е л ь е в И. В. Курс общей физики. Т.3. Оптика, атомная физика, физика ядра и элементарных частиц. М.: Наука, 1989.

С и в у х и н Д.А. Общий курс физики. Т.5. Атомная и ядерная физика. М.: МФТИ, ФМЛ, 2002.

Е л ь я ш е в и ч М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М., 1962.

Л а н д с б е р г Т. С. Оптика. М., 1976.