

Лабораторна робота 3-13

ВИВЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО СПЕКТРУ ЙОДУ

Укладачі: Бригінець В.П., Гриб Б.М., Гусєва О.А., Мойсеєнко В.І.

Мета роботи. Спостереження спектру поглинання пари йоду; визначення за спектроскопічними даними деяких констант молекули I_2 .

Короткі теоретичні відомості

Молекулярні спектри. Як усяка квантова система, молекула має набір дискретних енергетичних рівнів. При переході з одного рівня на інший може випромінюватися (або поглинатися) фотон відповідної енергії. Розподіл по частотах (або довжинам хвиль) інтенсивності випромінювання або коефіцієнта поглинання називається відповідно спектром випромінювання або спектром поглинання молекули. Для молекул характерні "смугасті" спектри, що складаються з ліній, що групуються в смуги – сукупності близько розташованих ліній. Характер експериментально спостережуваного спектру залежить від спектральної області, а можливість спостерігати ці спектри визначається розрізнявальною здатністю приладу.

Енергія двоатомної молекули. Двоатомні молекули типу I_2 складаються з двох ядер, оточених електронними оболонками. Зовнішні оболонки утворені валентними електронами, які є "спільними" для обох ядер. За рахунок переходу таких електронів від одного ядра до іншого виникає так звана обмінна взаємодія, що забезпечує зв'язок ядер між собою і стійкість молекули.

Різним конфігураціям зовнішніх оболонок (електронних) молекули відповідають дискретні значення енергії, яку називають електронною E_n ($n = 1, 2, 3, \dots$). Із зростанням квантового числа n ця енергія зростає. Для кожного електронного стану характерна своя **рівноважна** відстань між ядрами r_n . Як правило, "найсильніше" зв'язані ядра в основному електронному стані $n = 1$ (r_1 – мінімально), із зростанням числа n відстань r росте.

Ядра можуть здійснювати коливання біля своїх положень рівноваги. Енергія таких коливань – коливальна енергія – квантується

$$E_v = h\nu_n \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_n x_n \left(v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (1)$$

Тут перший доданок – енергія гармонічного осцилятора з власною частотою ν_n , залежною від електронного стану, $v = 0, 1, 2, \dots$ – коливальне квантове число. Другий доданок – поправка на ангармонізм - враховує відступ від гармонічного закону. Зазвичай x_n - коефіцієнт ангармонізму – малий $x_n \ll 1$, тому другий доданок істотний тільки при великих, тобто при великих амплітудах коливання ядер.

Енергія, пов'язана з обертанням молекули як цілого, - оберտальна енергія, - також квантується:

$$E_J = B_n J(J+1),$$

де $B_n = \hbar^2 / 2I_n$ – оберտальна постійна, яка залежить від моменту інерції I_n молекули в даному електронному стані; $J = 1, 2, 3, \dots$ - оберտальне квантове число.

У першому наближенні рух електронів, а також коливальний та оберտальний рух молекули можна вважати незалежними один від одного, тому повну енергію молекули можна представити у вигляді

$$E_{nvJ} = E_n + E_v + E_J,$$

причому

$$|E_n| \gg E_v \gg E_J.$$

Типи молекулярних спектрів. Молекулярні спектри виникають при переходах між енергетичними рівнями E_{nvJ} .

Якщо при переході $n = \text{const}$, $v = \text{const}$, а змінюється тільки оберտальні стани, то спектри називають обертальними. Ці спектри лежать у мікрохвильовій області.

Якщо при переході $n = \text{const}$, а змінюються коливальні та обертальні стани, то спектри називають коливально-обертальними і вони лежать в інфрачервоній області.

При переходах із зміною n спостерігаються спектри, які називають електронно-коливальними. Такі спектри лежать у видимій та ультрафіолетовій областях.

Спектр поглинання пари йоду у видимій області спектра відноситься до електронно-коливального типу. Цей спектр виникає при переходах

$$(n=1, v_1, J_1) \Rightarrow (n=2, v_2, J_2),$$

тобто з коливально-обертальних підрівнів основного електронного стану на коливально-обертальні підрівні найближчого збудженого стану.

Енергія переходів в різних лініях такого спектру відповідає

$$E_{2,v_2,J_2} - E_{1,v_1,J_1} = (E_2 - E_1) + (E_{v_2} - E_{v_1}) + (E_{J_2} - E_{J_1}). \quad (2)$$

Перший доданок для всіх ліній спектру постійний - це енергія чисто електронного переходу

$E_2 - E_1 = h\nu_{el}$. Він суттєво більший, ніж два інших доданки і в основному визначає спектральне положення ліній (видима область).

Другий доданок при різних v_1 та v_2 визначає коливальну структуру спектру.

Третій доданок обумовлює тонку (обертальну) структуру коливальних смуг, їх розщеплювання на ряд вузьких ліній. Монохроматор УМ-2 не дозволяє розділити ці лінії, тому коливальні смуги в даній роботі спостерігаються у вигляді достатніх вузьких "ліній". З цієї причини третім доданком у (2) можемо нехтувати.

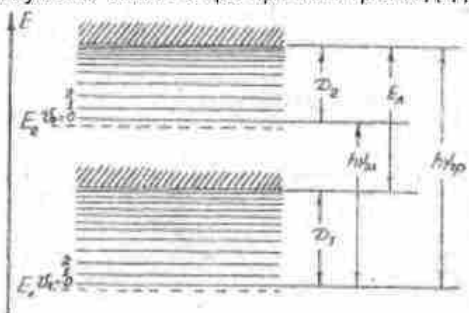


Рис. 1

На рис.1 зображена схема енергетичних рівнів молекули без урахування обертальної структури.

Пунктиром показані чисто електронні рівні E_1 та E_2 , а суцільними лініями - коливальні підрівні цих станів.

Слід підкреслити, що згідно з (1) мінімальне значення коливальної енергії при $v = 0$ відмінно від нуля і дорівнює $h\nu_0/2$. У зв'язку з ангармонізмом, із зростанням квантових чисел v_1 та v_2 коливальні підрівні зближуються і переходять в безперервний спектр, області якого на малюнку заштриховані. Із зростанням v зростає амплітуда коливань, і при досягненні певної максимальної амплітуди зв'язки між атомами розриваються, тобто відбувається дисоціація молекули. Найменша енергія, яку необхідно надати молекулі у найбільш низькому коливальному стані $v_n = 0$, щоб вона дисоціювала, називається енергією дисоціації.

Енергії D_1 та D_2 показані на рис.1. Там же показана енергія збудження атома E_A .

Структура електронно-коливального спектру поглинання молекул йоду. Усі можливі лінії поглинання для переходов $(n=1, v_1, J_1) \Rightarrow (n=2, v_2, J_2)$ можна розбити на серії, які відповідають одному й тому ж початковому стану. Такі серії називають серіями Деландра.

На рис. 2 переходи, показані стрілками, згруповані відповідно в 0-у, 1-у та 2-у серії Деландра.

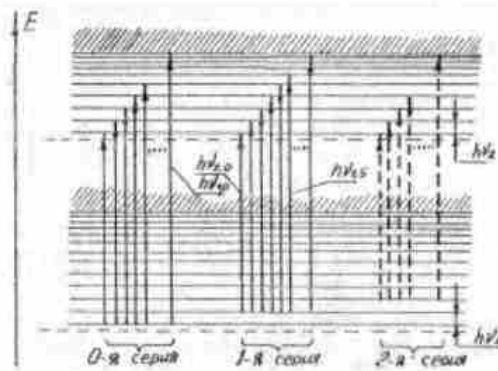


Рис. 2

Для спостереження даної серії у спектрі поглинання необхідно, щоб у початковому стані $n_1 = 1, v_1$ перебувала достатньо велика кількість молекул. У стані термодинамічної рівноваги кількість молекул в даному коливальному стані N_{n_1} згідно з розподілом Больцмана пропорційна $\exp\left(-\frac{E_{1,v_1}}{kT}\right)$, де E_{1,v_1} - енергія даного електронно-коливального стану, k - стала Больцмана, T - абсолютна температура. Співвідношення інтенсивностей 0-ї, 1-ї та 2-ї серій Деландра повинні бути пропорційні N_0, N_1, N_2, \dots

Як показує розрахунок, при $T \approx 300$ К маємо:

$$N_0 : N_1 : N_2 : \dots \approx 1 : \frac{1}{3} : \frac{1}{10} : \dots,$$

таким чином, найбільш інтенсивною виявляється 0-а серія; 1-а серія приблизно в 3 рази слабкіша; решти серій практично не спостерігається, тому враховуватися не будуть.

Енергетичне положення ліній поглинання, як впливає із співвідношень (1) і (2), описується виразом:

$$h\nu_{0,v_2} = (E_2 - E_1) + h\nu_2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} h\nu_1 + \left[h\nu_2 x_2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} h\nu_1 x_1 \right], \quad (3)$$

де доданок в квадратних дужках враховує внесок ангармонізму. Для початкових ліній серії ним можна знехтувати, тому енергетичні відстані між лініями на початку серії будуть

$$h\nu_{0,v_2} - h\nu_{0,(v_2-1)} \approx h\nu_2, \quad (4)$$

тобто рівні коливальному кванту в збудженому електронному стані. Очевидно, що розташування ліній 1-ої серії повинне бути ідентичним розташуванню ліній 0-ої серії, але вся серія зміщена у бік менших енергій (у червоній кінець спектру) на величину $h\nu_1$, тобто на енергію коливального кванта основного стану.

Загальний вид спектру поглинання. З викладеного ясно, що спектр поглинання пари, йоду при $T \approx 300$ К складається з двох серій Деландра, що накладаються одна на одну. На рис.3, а для наочності обидві серії зображено роздільно. Врахований, крім того, розподіл інтенсивності поглинання между лініями в межах серій (на малюнку інтенсивність умовно характеризується товщиною ліній).

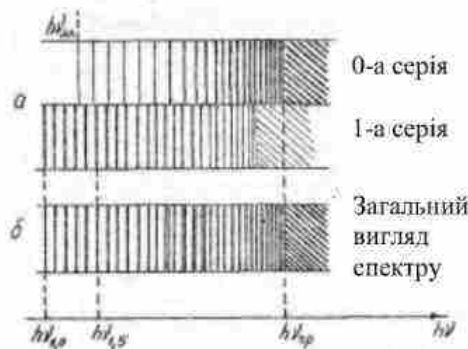


Рис. 3

Як показано на рис.3, інтенсивність ліній 0-ої серії росте із зростанням ν_2 , а інтенсивність ліній 1-ої серії із зростанням ν_2 падає. Пояснення такого характеру, розподіли інтенсивності дано в додаткових теоретичних відомостях до роботи (див.далі).

В результаті такого розподілу інтенсивності поглинання в серіях з "червоного" боку (на початку спектру) можна бачити тільки лінії 1-ої серії, а до межі збіжності ліній достатньо інтенсивні тільки лінії 0-ої серії. У середній частині спектру помітно накладення обох серій. Якісно загальний вид спектру показаний на рис. 3 б.

Опис експериментальної установки

Оптична схема установки зображена на рис.4. Основна частина установки - монохроматор УМ-2, опис якого даний в Додатку 1.

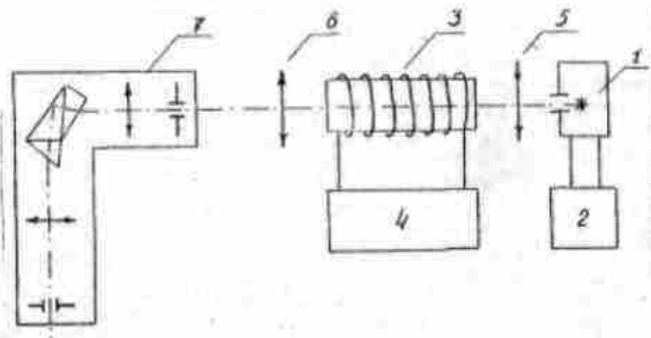


Рис. 4

Спектр поглинання пари йоду спостерігається візуально на фоні неперервного спектру лампи розжарювання 1, яка прислана до блока живлення 2. Кювета 3 з кристалами йоду підігрівається спіраллю, що живиться від блока живлення 4. Лінзи 5 і 6 використовуються для формування паралельного пучка світла, що проходить крізь кювету, і фокусування пучка світла на входній щілині монохроматора. В результаті підігріву кристали йоду частково випаровуються і в кюветі утворюється пара з легким фіолетовим забарвленням. Монохроматор 7 використовується як спектроскоп, що дозволяє візуально спостерігати лінії поглинання молекул йоду на фоні неперервного спектру випромінювання лампи розжарювання у видимій області.

Порядок виконання роботи

1. При підготовці до роботи необхідно ознайомитися з конструкцією і принципом роботи монохроматора УМ-2 (див. Додаток 1).
2. Відповідно до інструкції на робочому місці включити і налаштувати установку.
3. Якісно порівняти спостережуваний спектр поглинання з теорією (див. рис.3 б).
4. Визначити поділки барабана монохроматора, які відповідають:

- а) лінії $h\nu_{1,0}$ – найбільш довгохвильовій лінії спектра поглинання ($n_{0,1}$);
- б) лінії $h\nu_{1,5}$ - шостій по порядку з довгохвильового краю $n_{0,5}$.
- в) $h\nu_{гр}$ границі збіжності спектра, тобто початку неперервного спектра поглинання.

Одержані величини занести в таблицю.

Поділки барабана	Енергія, еВ
$n_{1,0} =$	$h\nu_{1,0} =$
$n_{1,5} =$	$h\nu_{1,5} =$
$n_{гр} =$	$h\nu_{гр} =$

Обробка результатів вимірювань

1. За даними градуовальної таблиці, що знаходяться на робочому місці, на міліметровому папері побудувати градуовальну криву монохроматора (графік зв'язку між енергією фотона $h\nu$ та показами барабана монохроматора n)

2. За градуовальною кривою визначити енергії, згідно з показами барабана у таблиці, і занести їх у праву колонку таблиці.
3. Обчислити енергію коливального кванта збудженого стану

$$h\nu_2 = \frac{h\nu_{1,5} - h\nu_{1,0}}{5}.$$

Додаткове завдання

Використовуючи одержані в роботі результати та задавши $h\nu_1 = 0,027$ еВ (енергія коливального кванта основного стану) та $E_2 = 0,94$ еВ (енергія збудженого атома) (див. рис. 1), обчислити:

- 1) енергію електронного переходу $h\nu_{\text{ел}}$;
- 2) енергію дисоціації молекули в основному стані D_1 ;
- 3) енергію дисоціації молекули у збудженому стані D_2 .

Додаткові теоретичні відомості

Інтенсивність ліній у межах серій зв'язана з принципом Франка - Кондона, згідно з яким при електронному переході відбувається дуже швидка перебудова електронної оболонки, так що відстань між атомами, що коливаються навколо положення рівноваги, не встигає змінитися.

Щоб проілюструвати як властивості початкового та кінцевого електронно-коливальних станів впливають на інтенсивність різних ліній серії, розглянемо енергетичну схему рівнів молекули з урахуванням відстаней між ядрами r (рис. 5) Криві 5). Криві E_1 та E_2 відповідають двом електронним станам, r_1 та r_2 -

рівноважні між'ядерні відстані в цих станах. Щільність імовірності $\frac{dP}{dr}$ для різних між'ядерних відстаней

згідно з теорією квантового осцилятора має різний хід у різних коливальних станах. Загальною закономірністю є те, що із зростанням коливального квантового числа ν зменшується ймовірність малих (близьких до рівноважного) значень r і зростає ймовірність великих відхилень від рівноваги. На рис. 5.

якісно показаний хід $\frac{dP}{dr}$ для деяких станів ($\nu = 0, 1, 6, 10$). Пунктирні криві ілюструють усереднений хід

$\frac{dP}{dr}$ для $\nu = 6, 10$.

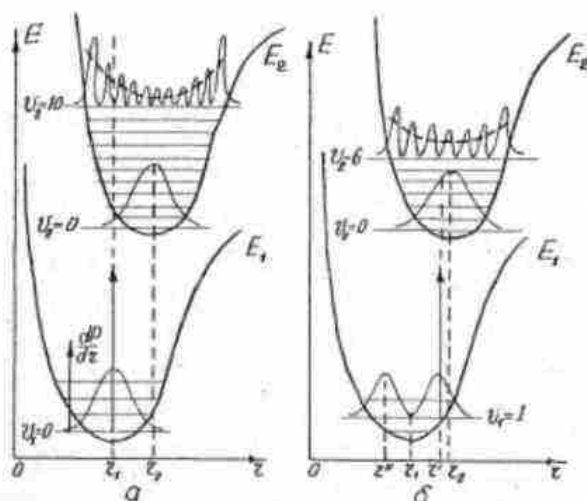


Рис. 5

Нульова серія Деландра зв'язана з переходами із стану ($n = 1, \nu_1 = 0$), для якого великою є ймовірність значення r , близького до r_1 (рис.5, а). Принцип Франка - Кондона відповідає виконанню умови $r = \text{const}$ на момент переходу (вертикальна пряма на схемі). Це означає, що найбільш інтенсивними будуть лінії, що

зв'язані з переходами у такі стани $(n = 2, v_2)$, для яких великою є ймовірність значень r , близьких до r_1 . Рис. 5, а показує, що це відповідає переходам у стан з великими значеннями v_2 . Цим і пояснюється зростання інтенсивності ліній 0-ї серії при зростанні коливального квантового числа v_2 .

Перша серія Деландра зв'язана з переходами із стану $(n = 1, v_1 = 1)$, для якого хід кривої $\frac{dP}{dr}$ показаний на рис. 5б. У цьому стані великою є ймовірність значень r , близьких до r' та r'' , далеких від положення рівноваги r_1 . Згідно з принципом Франка-Кондона інтенсивними повинні бути лінії серії, зв'язані з переходом у кінцевий стан $(n = 2, v_2)$, для яких великими є ймовірності значення r , близьких до r' та r'' . Як видно з рис. 5, ймовірність значення $r \approx r''$ у збудженому стані практично дорівнює нулю. Такі переходи неможливі. Значення ж r' у даному випадку близьке до r_2 – рівноважній між'ядерній відстані у збудженому стані. Ймовірність таких значень r є великою у коливальних станах з малими значеннями v_2 (втому числі з $v_2 = 0$). Саме тому в межах 1-ї серії найбільш інтенсивними є початкові лінії (мале значення v_2), і при зростанні v_2 інтенсивність ліній падає.

Контрольні запитання

1. З яких частин складається енергія молекули; від яких квантових чисел вона залежить?
2. Зобразите енергетичну схему рівнів двоатомної молекули.
3. Які типи молекулярних спектрів ви знаєте, до якого типу відноситься спектр поглинання молекули йоду у видимій області?
4. Що називається серією Деландра, чому в спектрі поглинання спостерігаються тільки дві серії Деландра?
5. Що являють собою 0-а та 1-а серії Деландра в спектрі поглинання йоду? Який загальний вид спектра поглинання у видимій області?
6. Яке енергетичне положення ліній поглинання 0-ої та 1-ої серії Деландра?
7. Які параметри енергетичної схеми молекули можна визначити по спектру поглинання?
8. Що називається енергією дисоціації молекули?
9. Що являє собою оптична схема установки для дослідження спектру поглинання пари йоду?
- 10*. Чим пояснюється спостережуваний розподіл інтенсивності ліній в 0-ій і 1-ій серіях Деландра?
- 11*. Якою повинна бути оберտальна структура спостережуваних "ліній", якщо застосувати прилад з кращою роздільною здатністю?
- 12*. Якою повинні бути структура оберտальних і коливально-оберտальних спектрів поглинання двоатомної молекули?
- 13*. Від чого залежить ширина спостережуваних в роботі ліній поглинання? Від чого залежить спостережувана "інтенсивність" лінії, як можна підвищити контрастність картини?

Література

Савельєв И.В. Курс общей физики. – М.: Наука, 1987, Т.3. §§ 39, 40.
Шпольский Э.В. Атомная физика. М.: Наука, 1974, –Т.1 § 159.