

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Московский физико-технический институт
(государственный университет)

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

Гарина Ольга Викторовна

Аксенова Светлана Александровна

Б04-901 группа

Долгопрудный 2022

Содержание

1	Введение	3
1.1	Основы теории молекулярных спектров	3
1.2	Спектр поглощения молекулы I_2 . Определение молекулярных по- стоянных	6
2	Экспериментальная установка	7
3	Результаты	9
4	Вывод	17
5	Литература	19

Цель работы: изучить структуру электронно-колебательно-вращательного спектра поглощения двухатомных молекулы на примере I_2 , определить основные молекулярные постоянные с использованием статистических методов обработки результатов эксперимента.

1 Введение

1.1 Основы теории молекулярных спектров

При соединении атомов в молекулы их электронные оболочки объединяются. Электромагнитные поля, возникающие в процессе образования молекулы при сближении электронных оболочек атомов, уже не являются сферически симметричными, как в атоме. Появление новых степеней свободы движения частиц молекулы отражается на структуре её энергетических уровней и, следовательно, на структуре молекулярного спектра. Наличие в молекуле двух и более положительно заряженных ядер существенно усложняет анализ поведения системы заряженных частиц. При описании атома методами квантовой механики рассматривается распределение вероятности нахождения электронов в поле только одного ядра, а в случае молекулы необходимо рассматривать как распределение вероятности нахождения электронов в поле двух и более ядер, так и вероятность нахождения ядер в пространстве относительно заданной системы координат.

Фундаментальным уравнением, связывающим энергию системы с её волновой функцией ψ , является стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (1)$$

Для большинства практических задач молекулярной спектроскопии достаточно точным является приближённое представление полной волновой функции молекулы в виде произведения

$$\psi = \psi_e \psi_v \psi_r, \quad (2)$$

где где индексами \mathbf{e} , \mathbf{v} , \mathbf{r} обозначены функции описывающие движение электронов, колебательное движение ядер и вращательное движению молекулы как целого. В этом приближении энергию также можно рассматривать как сумму энергий электронной оболочки молекулы, колебательной энергии ядер молекулы и энергии вращения молекулы при условии, что $E_e \gg E_v \gg E_r$.

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

$$E_e : E_v : E_r \approx 1 : \sqrt{\frac{m_e}{M}} : \frac{m_e}{M}, \quad (3)$$

где m_e – масса электрона, M – величина порядка массы ядер.

Электронной энергия зависит от взаимного положения ядер, это приводит к понятию о кривых и поверхностях потенциальной энергии молекулы. При

сближении двух атомов из бесконечности до малых расстояний их потенциальная энергия $U(r)$ проходит через минимум, либо непрерывно возрастает (рис. 1). Каждой молекуле соответствует семейство кривых потенциальной энергии (включая и отталкивательные кривые), взаимное расположение и конкретный вид которых являются характерными для системы ядер и электронов, составляющих молекулу.

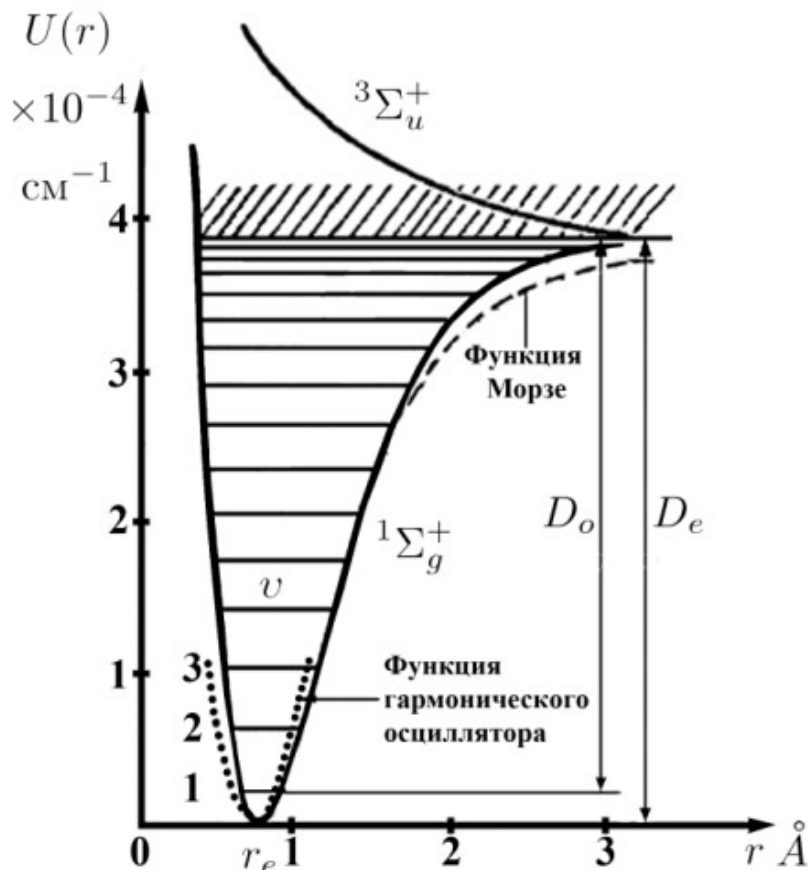


Рисунок 1 – Две потенциальные кривые для молекулы водорода

С классической точки зрения потенциальную кривую можно трактовать как геометрическое место амплитудных положений ангармонического осциллятора в зависимости от его энергии. Форму реальных потенциальных кривых можно восстановить по спектроскопическим экспериментальным данным. Для этого $U(r)$ можно разложить в ряд в окрестности точки r_e . С помощью математических преобразований можно получить колебательную энергию гармонического осциллятора

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\omega_e \cdot hc, \quad (4)$$

где $v = 0, 1, 2, \dots$ – колебательное квантовое число, ω_e – частота колебаний.

Для приближённого описания реальных потенциальных кривых двухатомных молекул наиболее часто используется функция Морзе:

$$U(r - r_e) = D_e(1 - \exp(-\beta(r - r_e)))^2, \quad (5)$$

где D_e – энергия диссоциации молекулы, отсчитываемая от минимума потенциальной кривой, $\beta = \sqrt{\omega_e \frac{2\pi^2\mu c}{D_e h}}$, μ – приведенная масса. Данной потенциальной

кривой соответствуют квантованные значения колебательной энергии ангармонического осциллятора

$$E_v = hc \cdot \left(\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right), \quad (6)$$

где x_e – коэффициент ангармоничности.

Энергия диссоциации D_e , входящая в уравнение (5) и соответствующая расстоянию от минимума потенциальной кривой до диссоционного предела (рис.1), является теоретической величиной, т.к. молекула не может находиться в состоянии с колебательной энергией ниже, чем энергия основного состояния с $v = 0$, значение которой, согласно уравнению (6), равно

$$E_0 = hc \cdot \left(\frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e \right). \quad (7)$$

Экспериментально измеряется только величина D_0 (рис. 1)

$$D_e = D_0 + E_0. \quad (8)$$

Для вращательных уровней энергии двухатомной молекулы решение уравнения Шредингера даёт следующее приближённое выражение:

$$E_r = hc(B_v J(J+1)), \quad (9)$$

где B_v – вращательная постоянная, J – вращательное квантовое число.

При переходе молекулы с одного уровня вращательной энергии на другой и при неизменных электронном и колебательном состояниях наблюдаются чисто вращательные спектры, которые лежат в далёкой инфракрасной области. Расположение и интенсивность линий в спектрах поглощения и испускания определяются правилами отбора, вероятностями переходов и заселённостью верхнего (v', J') и нижнего (v, J'') состояний молекулы. Необходимо отметить, что чисто вращательные и колебательно-вращательные переходы возможны только при наличии у молекулы электрического дипольного момента. Для двухатомных симметричных гомоядерных молекул типа I_2 , у которых электрический дипольный момент в данном электронном состоянии остаётся равным нулю (и не появляется при колебаниях атомов), радиационные вращательные и колебательно-вращательные переходы запрещены, и соответствующие спектры не наблюдаются.

Спектры поглощения и испускания, возникающие при переходе молекулы из одного электронного состояния в другое, получили название электронных. Электронными принято называть любые спектры, наблюдаемые при переходах, в которых меняется электронное состояние молекулы, хотя в таких переходах одновременно с электронным может изменяться колебательное и вращательное состояния молекулы.

Для двухатомной молекулы, используя понятие термов, энергию можно выразить следующим образом

$$T = T_e + G(v) + F(J) = T_e + hc \cdot \left(\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right) + hc(B_v J(J+1)). \quad (10)$$

Совокупность спектральных линий, наблюдаемых при электронно-колебательно-вращательном переходе, представляет собой систему полос, причём полосой называется часть линий, соответствующая определённой разности колебательных квантовых чисел $v' - v''$. Участок спектра, где линии вращательной структуры сгущаются, называется кантом полосы. Образование кантов обусловлено различием величин вращательных постоянных B'_v и B_v'' .

Положение полос в спектре определяется выражением

$$\nu = \nu_{эл} + [\omega'_e(v' + \frac{1}{2}) - \omega'_e x'_e(v' + \frac{1}{2})^2] - [\omega_e''(v'' + \frac{1}{2}) - \omega_e'' x_e''(v'' + \frac{1}{2})^2] \quad (11)$$

Все наблюдаемые в спектре полосы, описываемые уравнением (11) можно разбить на две группы серий, или прогрессий. Начиная с некоторого нижнего (или верхнего) колебательного уровня v , возможны серии переходов на все колебательные уровни верхнего (или нижнего) электронного состояния (см. рис. 2). Эти серии называются соответственно v' и v'' - прогрессиями или поперечными и продольными сериями Деландра.

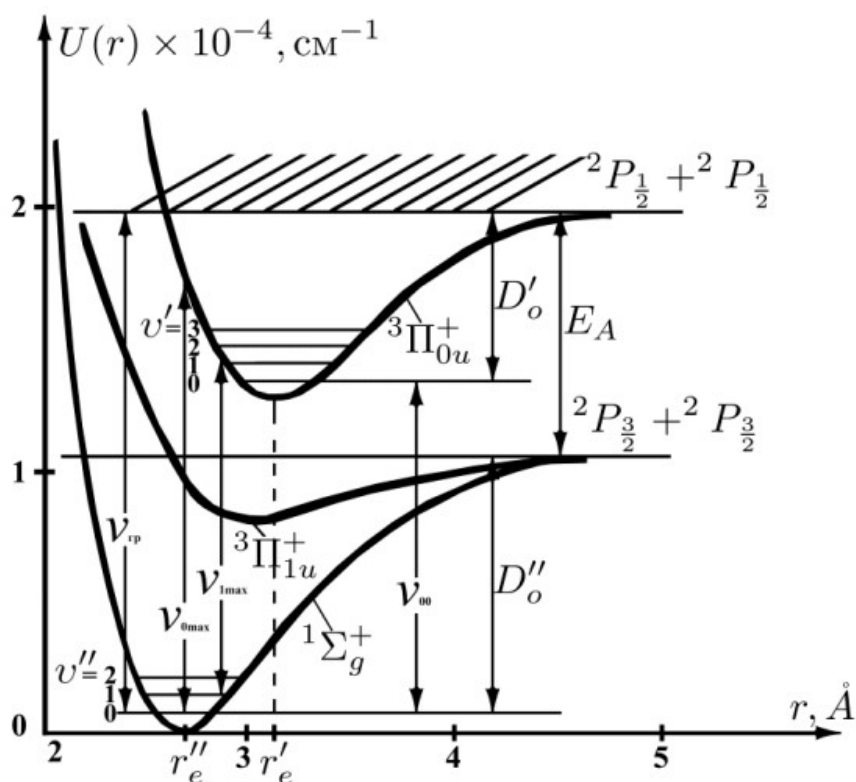


Рисунок 2 – Кривые потенциальной энергии для состояний $1\Sigma_g^+$, $3\Pi_{iu}^+$, $3\Pi_{0u}^+$ молекулы I_2

1.2 Спектр поглощения молекулы I_2 . Определение молекулярных постоянных

В данной работе исследуется электронно-колебательно-вращательный спектр поглощения паров йода. Исследуемый спектр поглощения соответствует электронному переходу $1\Sigma_g^+ - 3\Pi_{0u}^+$ и лежит в области длин волн $490 < \lambda < 650\text{nm}$.

При температурах, близких к комнатной, большая часть молекул ($\approx 65\%$) находится в нижнем колебательном состоянии ($v = 0$) основного электронного состояния $^1\Sigma_g^+$. Межъядерное расстояние r'_e на $0,4 \text{ \AA}$ больше, чем r_e'' , поэтому наблюдаемые переходы приходится на левую ("крутую") ветвь потенциальной кривой. В спектре поглощения наблюдается интенсивная длинная v' -прогрессия с $v = 0$. Несмотря на то, что состояния с $v = 1, 2, \dots$ в соответствии с распределением Больцмана менее заселены, вероятность переходов из этих состояний также достаточно велика, и наблюдаются прогрессии с $v = 1, 2$. Максимальный по энергии переход в каждой прогрессии – переход к уровню энергии, соответствующему диссоциативному пределу $v_{\text{гр}}$ (рис. 2).

Если провести анализ колебательной структуры наблюдаемого электронного перехода, т.е. измерить значения волновых чисел полос и произвести их отношение неопределенным значениям колебательных квантовых чисел v'' и v' нижнего и верхнего электронных состояний, то можно определить коэффициенты уравнения (11), и таким образом оценить величины молекулярных постоянных $T_e, \omega'_e, \omega'_e x'_e, \omega_e'', \omega_e'' x_e''$.

2 Экспериментальная установка

В данной работе регистрация спектров поглощения паров йода производится с помощью автоматического спектрофотометра для видимой и ультрафиолетовой областей «Specord M400». Оптическая схема прибора приведена на рис. 4. Для наблюдения изменения характера спектра при изменении температуры цилиндрическая стеклянная кювета с кристаллами йода устанавливается в кюветном отсеке прибора с помощью специального держателя, который нагревается до необходимой температуры водой, подаваемой по соединительным шлангам от термостата.

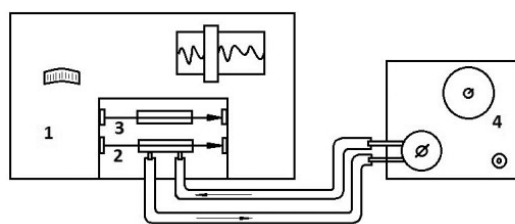


Рисунок 3 – Схема установки: 1 – корпус спектрометра, 2 – кювета с парами йода, 3 – кювета сравнения, 4 – термостат

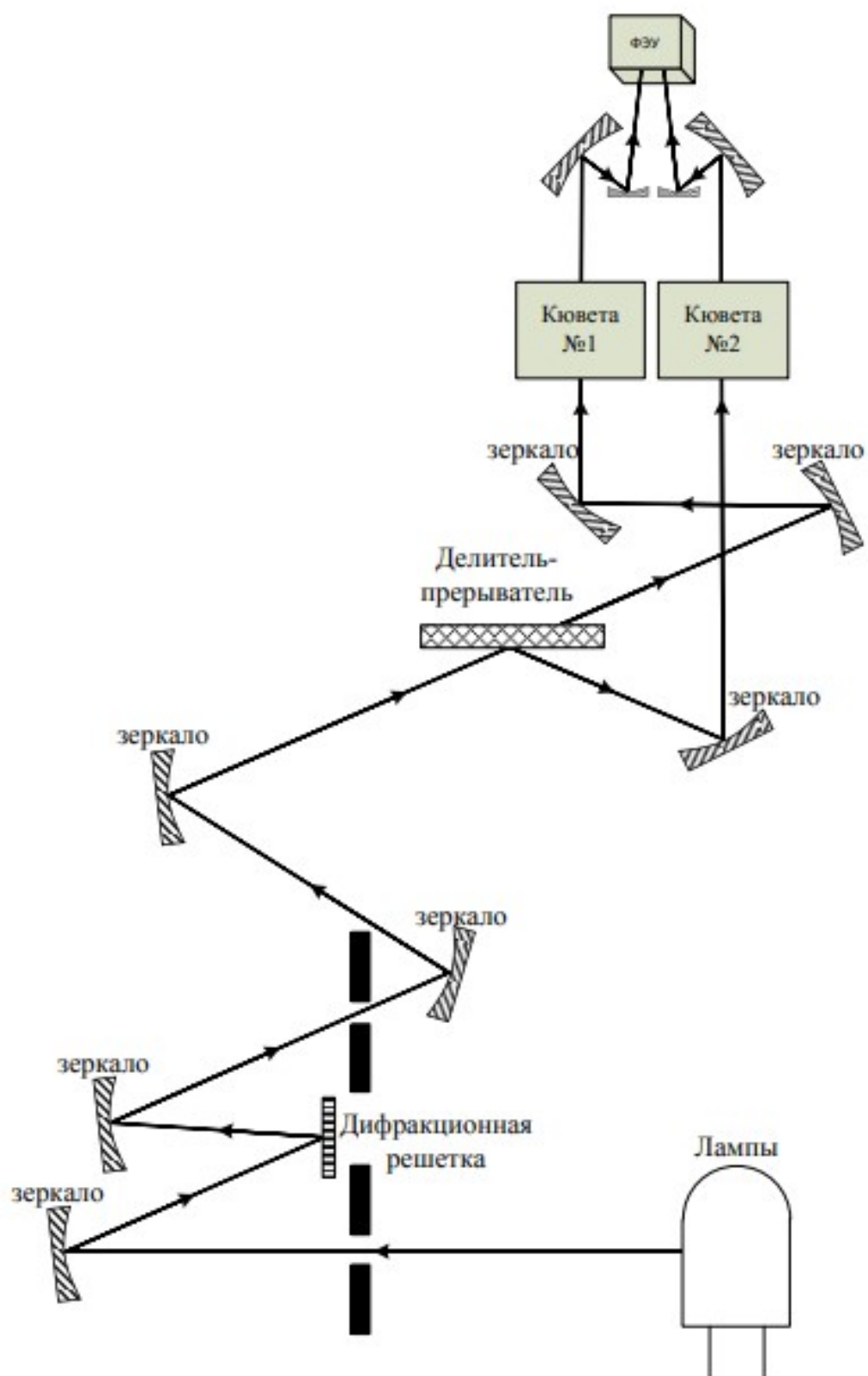


Рисунок 4 – Оптическая схема прибора

3 Результаты

В ходе данной лабораторной работы требовалось записывать спектры паров йода при разных температурах и различных ширинах щели.

Полученные в опытах спектры представляют собой суперпозицию нескольких v' - прогрессий, соответствующих переходам с различных колебательных уровней v'' нижнего электронного состояния $^1\Sigma_g^+$ на множество колебательных уровней v' верхнего состояния $^3\Pi_{0u}^+$.

1. Для начала были проанализированы спектры при трех разных температурах : 45, 55 и 70 ° С. Были выделены полосы с $v'' = 0$ и $v'' = 1$ относительно характерного W-образного пика (рис. 5).

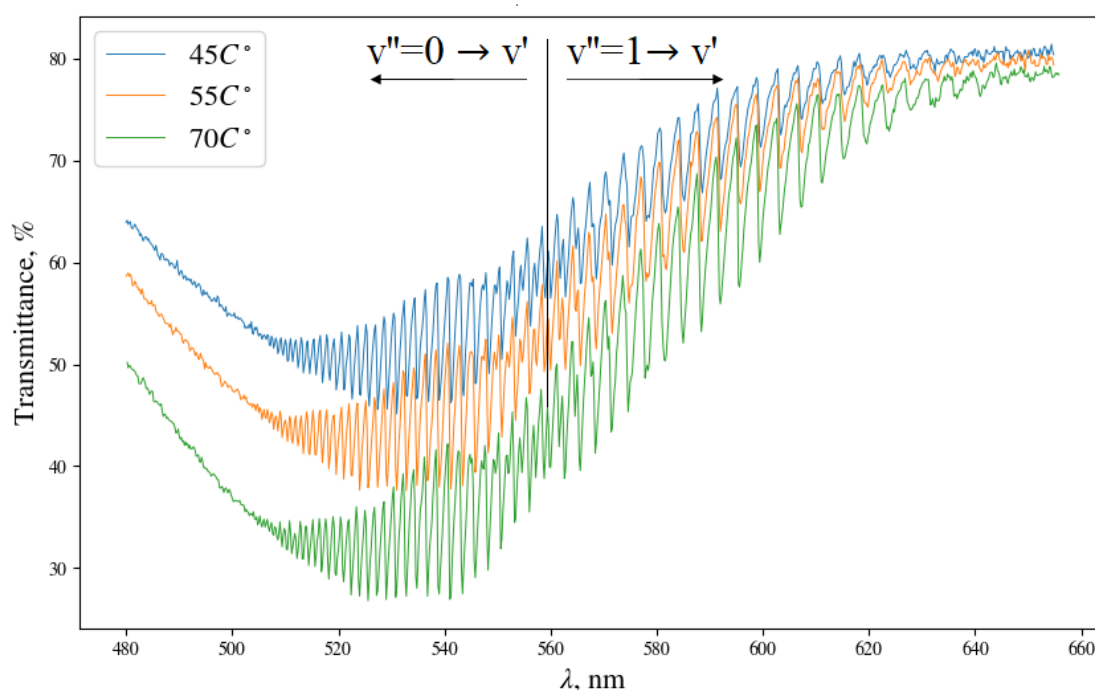


Рисунок 5 – Спектры паров I_2 при разных температурах

2. Для спектра, снятого при 45°C все пики были пронумерованы (рис.6). По отнесению кантов полос была составлена таблица Деландра (таблица 1).

Таблица 1 – Таблица Деландра

v'/v''	0	1	v'/v''	0	1	v'/v''	0	1
1		15713	13		16989	25	18321	
2		15812	14		17088	26	18395	
3		15928	15		17193	27	18477	
4		16025	16		17301	28	18552	
5		16139	17		17397	29	18621	
6		16249	18		17494	30	18698	
7		16361	19		17587	31	18761	
8		16463	20	17889	17680	32	18832	
9		16572	21	17979	17768	33	18896	
10		16677	22	18070	17857	34	18960	
11		16784	23	18155		35	19018	
12		16891	24	18234				

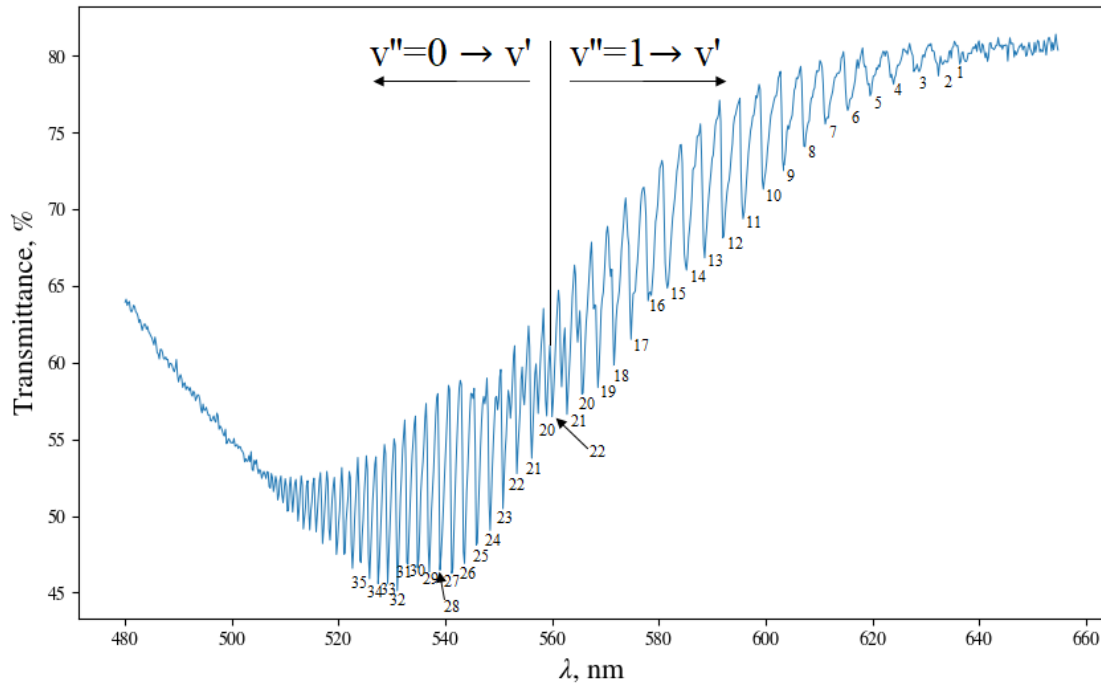


Рисунок 6 – Спектр паров I_2 при 45°C

3. Были вычислены разницы соседних волновых чисел в полученных v' -прогрессиях $\nu(v' + 1) - \nu(v') = \Delta G'_{v'+0,5}$. По полученным данным был проведен регрессивный анализ зависимости $\Delta G'(v' + 1)$ по уравнению (12)

$$\nu(v' + 1) - \nu(v') = \Delta G'_{v'+0,5} = \omega'_e - 2\omega'_e x'_e(v' + 1). \quad (12)$$

Полученные значения молекулярных постоянных ω'_e и $\omega'_e x'_e$ приведены в таблице. Коэффициент корреляции для уравнения (12)

$$k = -0,9247.$$

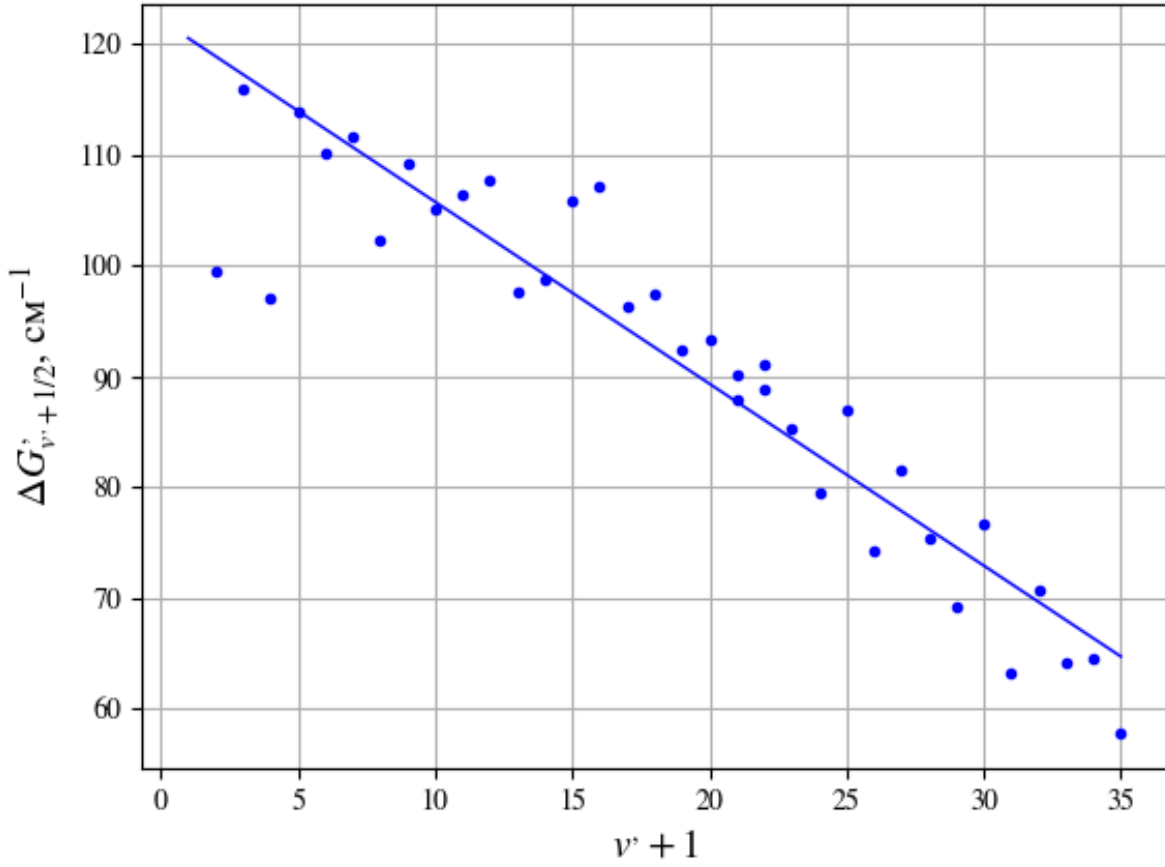


Рисунок 7 – Линейная регрессия

4. Далее, используя полученную экспериментально зависимость волновых чисел полос $\nu_{v'}$ от колебательного квантового числа v' и уравнение (11), были получены молекулярные постоянные ω'_e и $\omega'_e x'_e$ и величина T_e . Величины определялись методом параболического регрессивного анализа. Зависимость $\nu_{v'}$ от v' имеет вид

$$y = A + Bx + Cx^2.$$

$$A = 15768 \pm 86$$

$$B = 125 \pm 10$$

$$C = -0.76 \pm 0.29$$

$$\nu_{0,0} \approx T_e + 0,5\omega'_e - 0,5\omega''_e = 15723 \pm 81 \text{ cm}^{-1}.$$

5. По экспериментальным значениям волновых чисел $\nu_{0,v'}$ было определено волновое число границы непрерывного спектра поглощения $\nu_{\text{гр}}$. Волновые числа $\nu(v')$ и $\Delta\nu$ связаны квадратичной зависимостью вида $\nu = a + b\Delta\nu +$

$c(\Delta\nu)^2$. Причем $\nu_{\text{гр}}$ равно коэффициенту a в этом уравнении.

$$\nu_{\text{гр}} = 19669 \pm 2066 \text{ см}^{-1}.$$

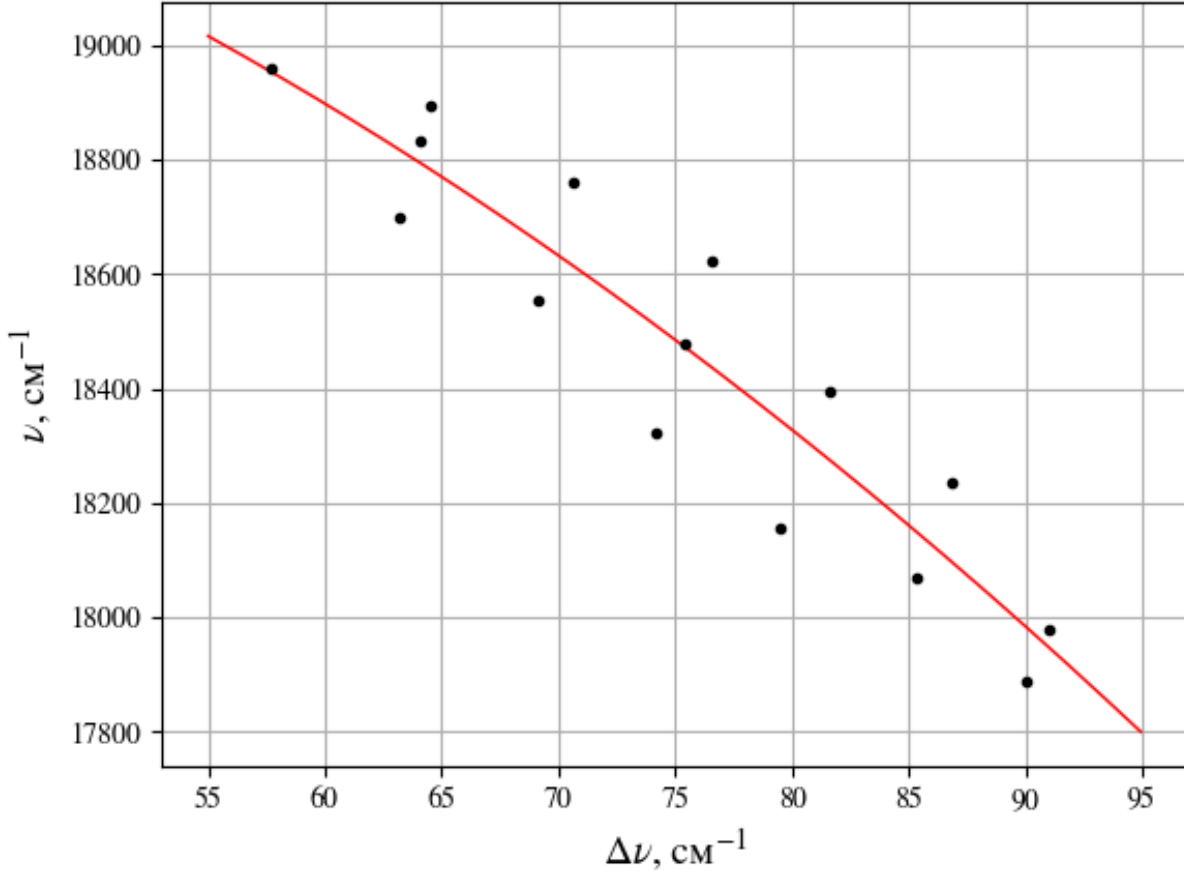


Рисунок 8 – График зависимости $\nu = a + b\Delta\nu + c(\Delta\nu)^2$

6. Для возбужденного состояния ${}^3\Pi_{0u}^+$ энергия диссоциации D'_0 была посчитана с использованием трех разных моделей

(а) Линейная экстраполяция

$$D_0 = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} = 5067 \pm 2105 \text{ см}^{-1}. \quad (13)$$

(b) По границе сплошного спектра $D_0 = \nu_{\text{гр}} - \nu_{00} = 3947 \pm 2068 \text{ см}^{-1}$

(с) Экстраполяция Берджа-Шпонер

$$D_0 = \sum_{v=0}^{v=\nu_{\text{гр}}} \Delta G'_{v'+1/2} \quad (14)$$

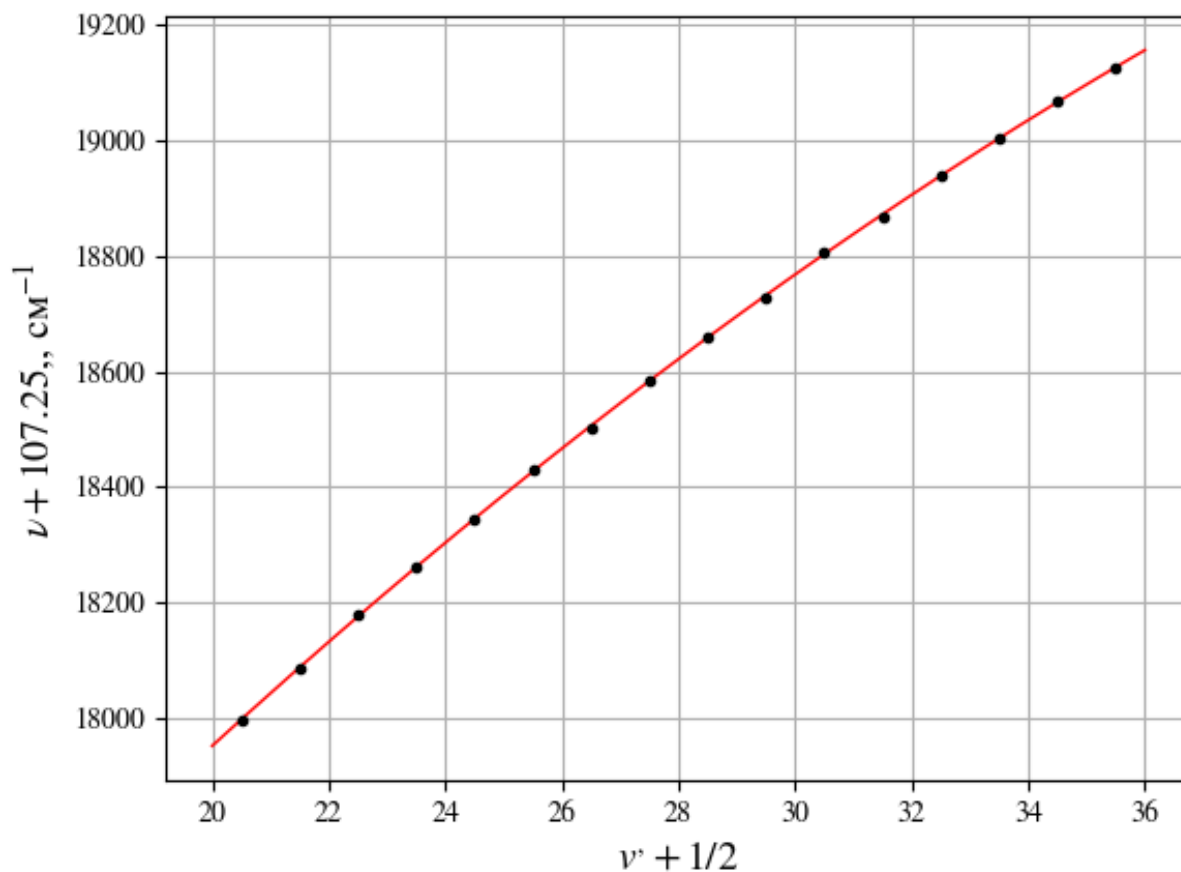


Рисунок 9 – Параболическая аппроксимация для ν_0

Коэффициенты параболы $kx^2 + nx + p$:

$$k = -0.046 \pm 0.009$$

$$n = 0.107 \pm 0.344$$

$$p = 108.3 \pm 2.7$$

Площадь под кривой графика (рис. 11)

$$D'_0 = 3412.21 \text{ cm}^{-1}.$$

Энергия диссоциации

$$D''_0 = \nu_{\text{гр}} - E_A = 12067 \pm 2066 \text{ cm}^{-1}. \quad (15)$$

7. Для прогрессии с $v'' = 0$ было определено волновое число полосы с максимальным поглощением. Номер полосы 32.

$$\nu_{\text{max}} = 18832 \text{ cm}^{-1}.$$

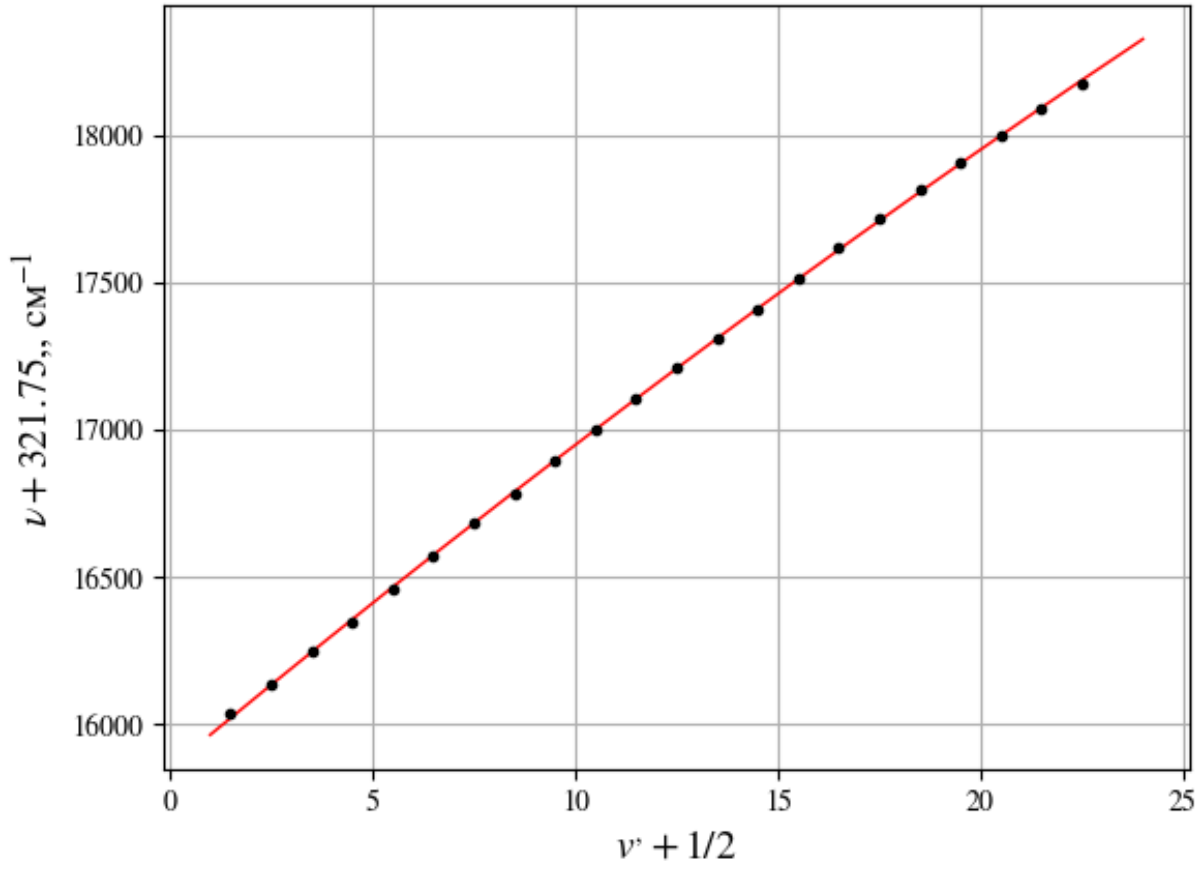


Рисунок 10 – Параболическая аппроксимация для ν_1

По уравнениям

$$U'(r' = r_e'') = \nu_{max} - \nu_{00} + \frac{\omega_e'}{2}$$

$$r_e' - r_e'' = \frac{1}{\beta'} \ln \left(1 + \left(\frac{U'(r' = r_e'')}{D_e'} \right)^{1/2} \right).$$

Для возбужденного состояния ${}^3\Pi_{0u}^+$ $r_e'' = 2.67 \text{ \AA}$ было определено равновесное межъядерное расстояние r_e' .

$$U' = 3170 \pm 81 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_e' = 5128 \pm 2105 \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta' = 1.65 \pm 0.34$$

$$r_e' = 3.02 \pm 0.88 \text{ \AA}$$

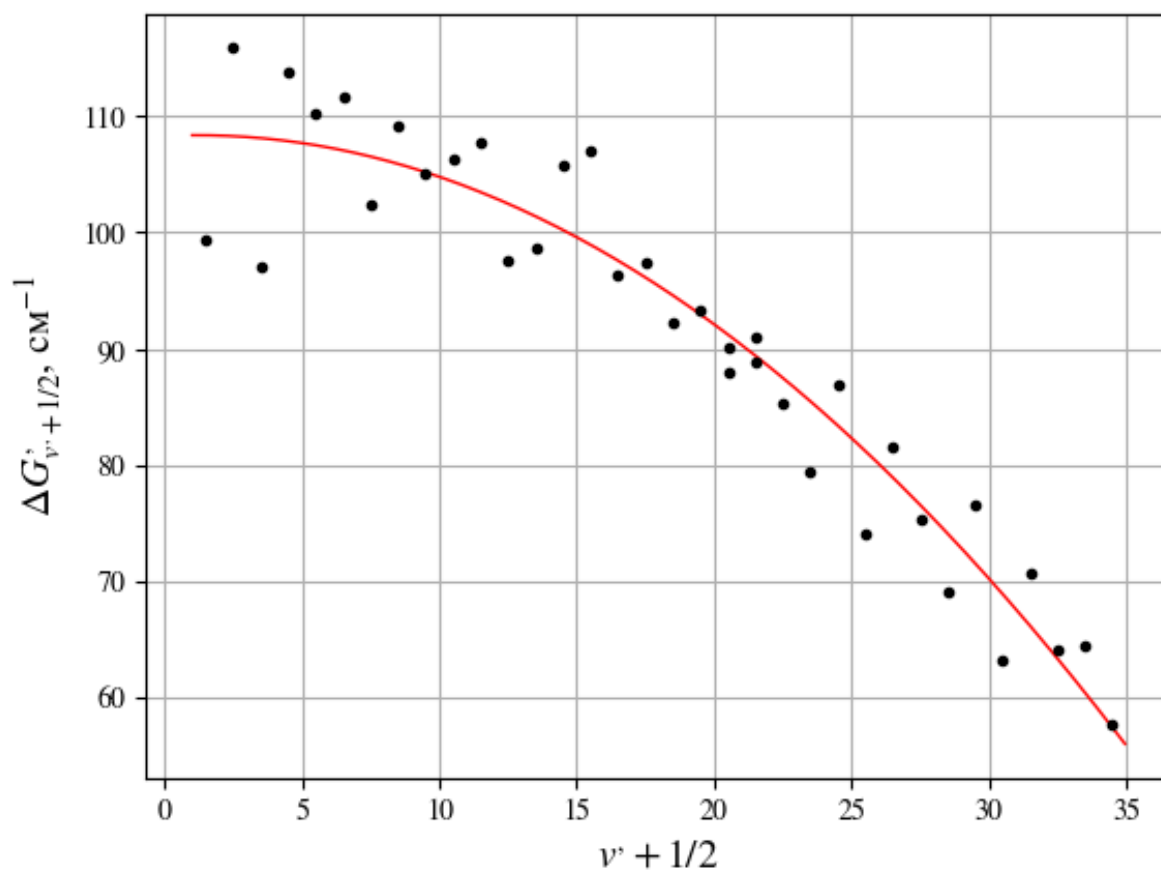


Рисунок 11 – Экстраполяция Берджа-Шпонер

8. Таблица результатов

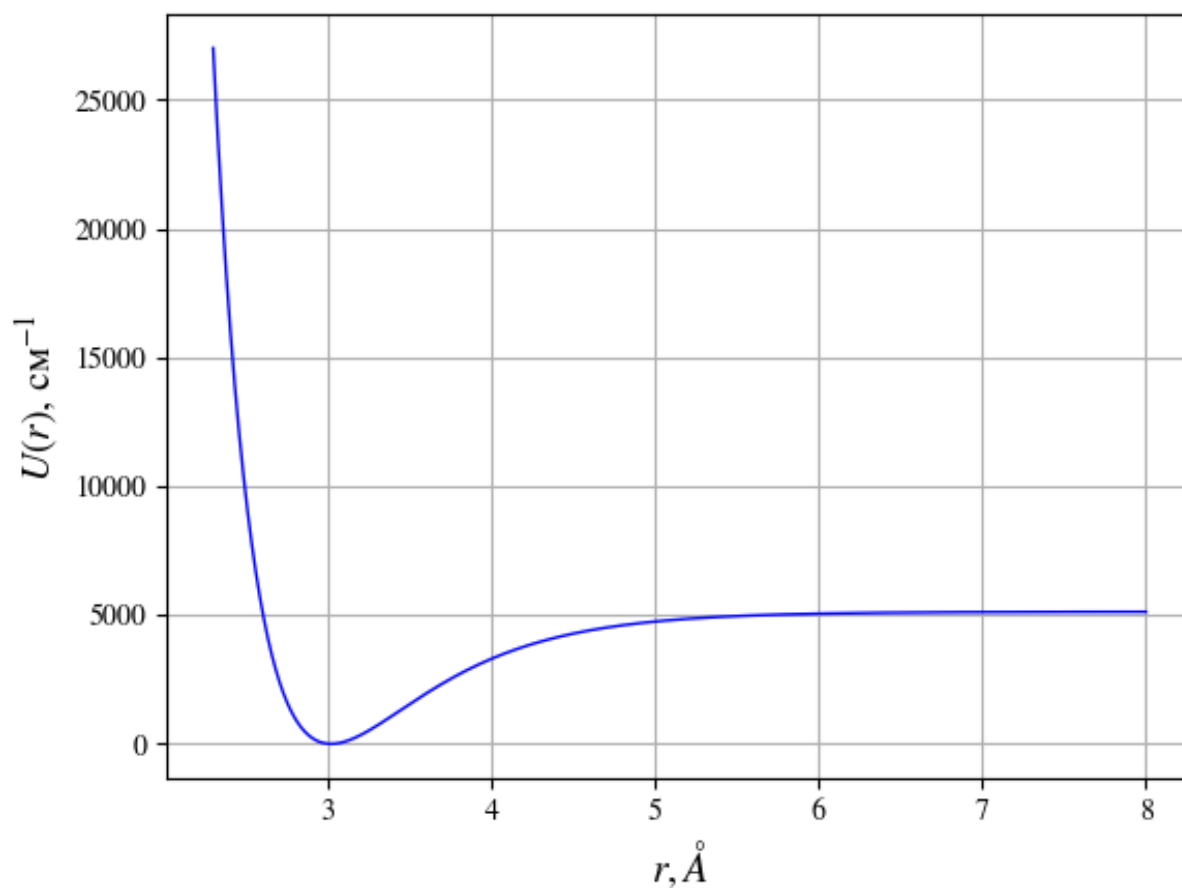


Рисунок 12 – Потенциальная кривая возбужденного электронного состояния ${}^3\Pi_{0u}^+$

Таблица 2 – Результаты

Экспериментальные данные						
$T_e,$ см^{-1}	$\omega'_e,$ см^{-1}	$\omega'_e x'_e,$ см^{-1}	$r'_e,$ \AA	Энергия диссоциации	$D'_0,$ $\text{см}^{-1}, \text{эВ}$	$D''_0,$ $\text{см}^{-1}, \text{эВ}$
15768 ± 86			3.02 ± 0.88	По границе сплошного спектра	3947 ± 2068 0.49 ± 0.26	12067 ± 2066 1.50 ± 0.26
				Экстраполяция Берджа- Шпонер	5128 ± 2104 0.64 ± 0.26	
	122.164 ± 0.106	0.82 ± 1.14		Линейная Экстраполяция	5067 ± 2105 0.63 ± 0.26	
Табличные данные						
15770,6	125,3	0,702	3,028		4320 0.536	12440 1.542

9. Были сняты спектры паров йода при разных ширинах щели решетки (рис.13)

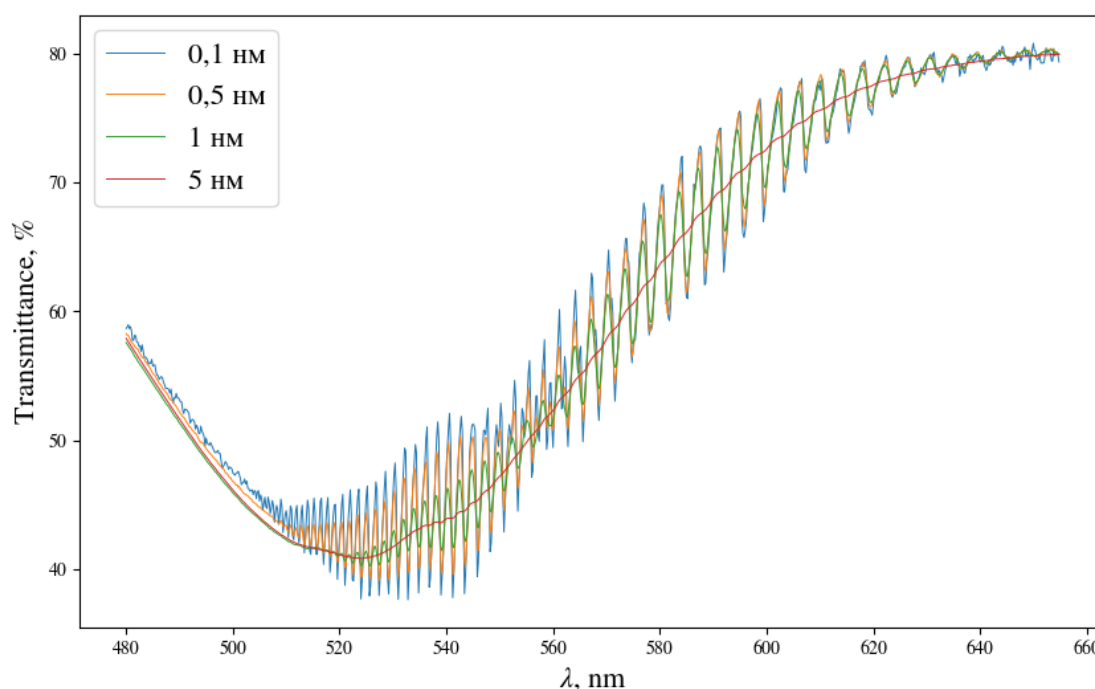


Рисунок 13 – Спектры паров I_2 при разных ширинах щели

10. Для спектра, зарегистрированного в диапазоне 400 - 700 нм было произведено соотнесение полос. Температура 70°C.(рис.14 и 15)

4 Вывод

1. В данной лабораторной работе удалось рассчитать молекулярные постоянные для уравнения (11). Результаты внесены в таблицу (2). Отклонение посчитанных величин от табличных данных приведены в таблице (3). По данным таблицы (2) и графикам 8 и 11 можно сказать, что для расчета энергии диссоциации D'_0 параболические экстраполяция не подходят, так как дают погрешности около 50% от полученного результата. Для расчета D'_0 было взято среднее значение из трех моделей (4714 см^{-1}). Линейная экстраполяция показала результат наиболее близкий к табличному.

T_e	ω'_e	$\omega'_e x'_e$	r'_e	D'_0	D''_0
0.016%	2.5%	16.8%	0.26%	9.1%	3%

Таблица 3 – Ошибки вычислений

2. Анализ спектров при разных ширинах щели показывает, что с уменьшением размера щели увеличивается разрешающая способность прибора.

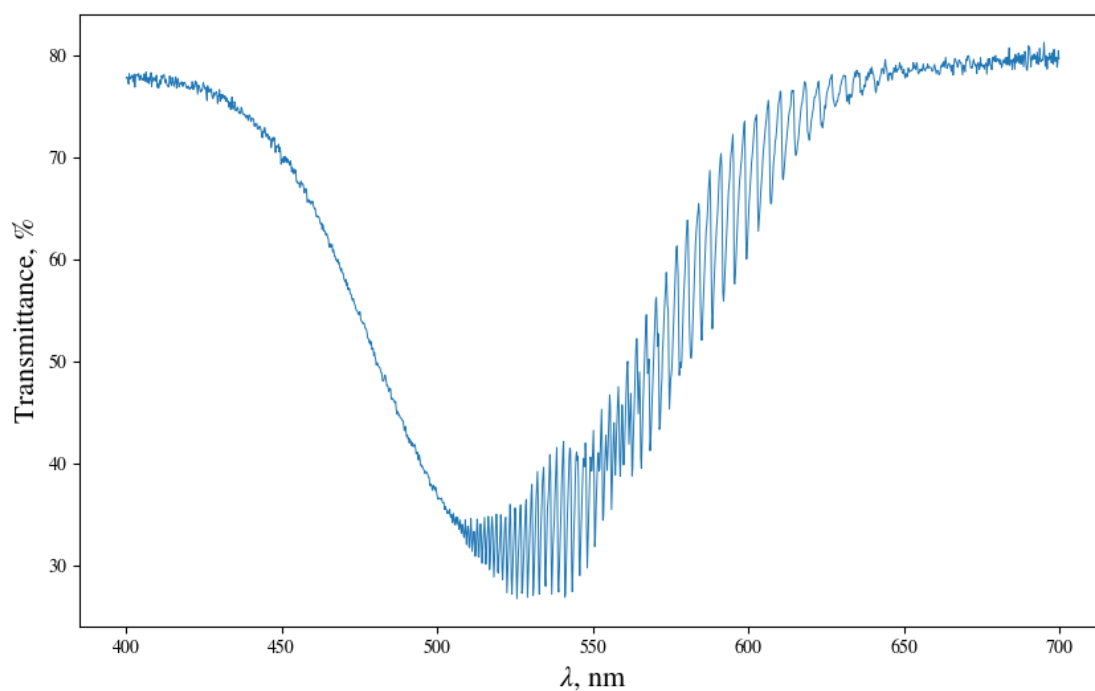


Рисунок 14 – Спектр паров I_2 в расширенном диапазоне длин волн

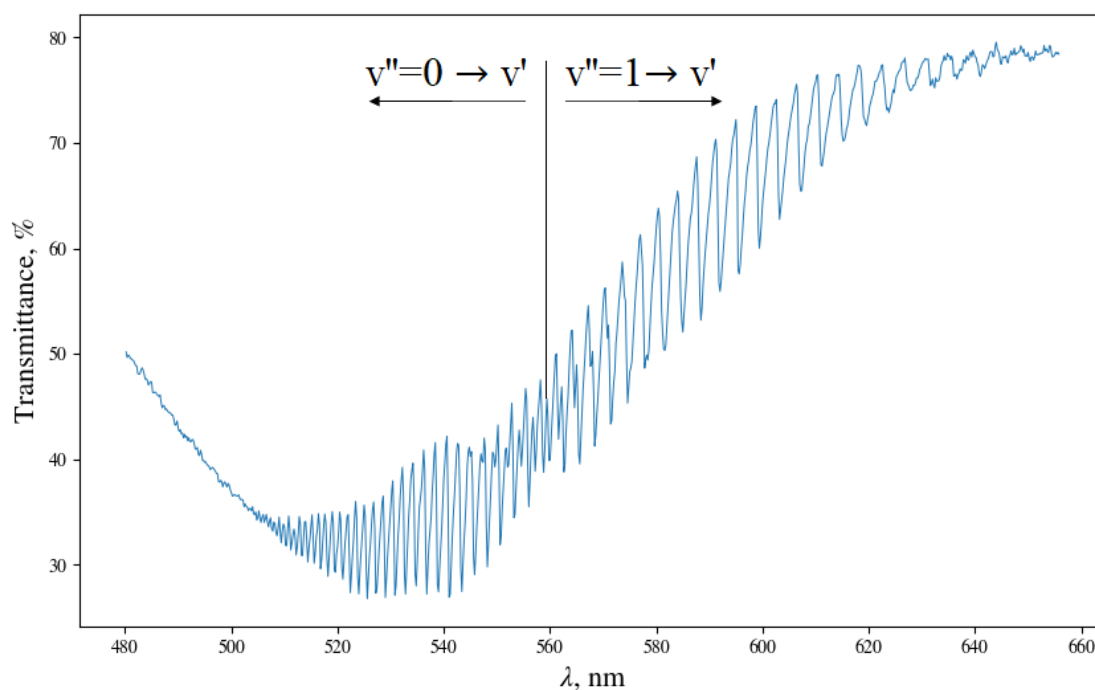


Рисунок 15 – Отнесение полос для спектра в расширенном диапазоне длин волн

3. Анализ спектра широкого диапазона показывает, что есть 2 характерные области v'' – прогрессий, а при уменьшении возбуждающей длины волны молекула начинает диссоциировать.

5 Литература

1. Изучение электронно-колебательных спектров поглощения двухатомных молекул на примере молекулы I₂: Лабораторная работа № 13 / Сост. Попов И.А., Зубцов Д. А., Зубцова Ж.И. – М.: МФТИ, 2012 – 32 с