

Московский физико-технический институт  
(национальный исследовательский университет)

Лабораторная работа по курсу  
Физические методы исследований

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

Выполнили:  
студентки 3 курса 103 группы  
Фитэль Алёна  
Попеску Полина

Долгопрудный, 2024

# 1 Теоретическое введение

## 1.1 Основы теории молекулярных спектров

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

$$\psi = \psi_{\text{эл}}(e) \psi_{\text{кол}}(\nu) \psi_{\text{вр}}(r),$$

В таком приближении полная энергия молекулы представляется как сумма

$$E = E_e + E_\nu + E_r$$

Значит измерение полной энергии равно

$$\Delta E[\text{Дж}] = \Delta E_e + \Delta E_\nu + \Delta E_r \text{ или}$$

$$v[\text{см}^{-1}] = v_e + v_\nu + v_r,$$

где разность энергий состояний выражена в волновых числах  $v = \frac{\Delta E}{hc} = \lambda^{-1}[\text{см}^{-1}]$ .

Соотношение между величинами отдельных слагаемых приблизительно равно

$$\Delta E_e = \Delta E_\nu \cdot 10^3 = \Delta E_r \cdot 10^6 \quad (1)$$

Электронные переходы в молекуле дают спектры, лежащие в видимой и ультрафиолетовой областях ( $\lambda \approx 0,1 \div 1,0$  мкм), колебательные спектры расположены в ближней инфракрасной области ( $\lambda \approx 1 \div 100$  мкм), а чисто вращательные спектры занимают далёкую ИК и субмиллиметровую область ( $\lambda \geq 100$  мкм).

### Гармонический осциллятор

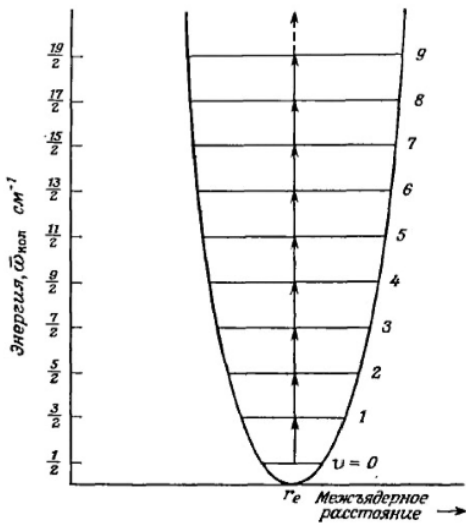


Рис. 1: Разрешенные уровни колебательной энергии и некоторые переходы между ними для двухатомной молекулы, испытывающей чисто гармонические колебания

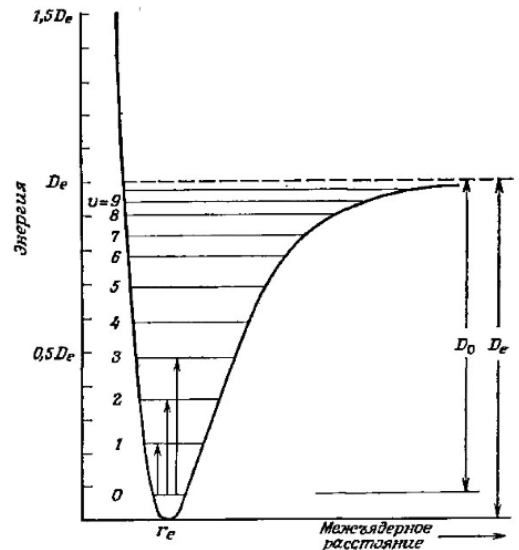


Рис. 2: Разрешенные уровни колебательной энергии и некоторые переходы между ними для двухатомной молекулы, совершающей ангармонические колебания

Причиной образования из двух атомов ковалентно связанной молекулы можно считать определенную внутреннюю электронную перестройку. С одной стороны, действуют силы отталкивания между одноименными зарядами (положительно заряженные ядра обоих атомов и отрицательные электронные «облака»), с другой – силы притяжения между разноименными зарядами (ядром одного атома и электронами другого и наоборот).

Поведение связи при сжатии и растяжении можно сравнить с поведением пружины и, продолжая аналогию, предположить, что молекулярная связь подчиняется закону Гука:  $f = k_f(r - r_e)$ . В этом случае энергия системы

представляет собой параболу и описывается формулой  $E = 0.5k_f(r - r_e)^2$ . На [рисунке 1](#) представлен график энергии, соответствующий этому уравнению.

Разрешенные значения уровней колебательной энергии в приближении простого гармонического осциллятора можно записать как

$$E_\nu [\text{Дж}] = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \omega_e \cdot hc, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

где  $\nu$  - колебательное квантовое число,  $\omega_e$  - гармоническая частота колебаний  $\text{см}^{-1}$ , которая является одной из основных молекулярных констант.

## Ангармонический осциллятор

Реальные молекулы не следуют точно законам простого гармонического движения; реальные связи, хотя и упруги, но не столь строго, чтобы абсолютно точно выполнялся закон Гука. Если достаточно сильно растягивать связь между атомами, то она в конце концов разорвется – молекула диссоциирует на атомы.

На [рисунке 2](#) схематично представлена потенциальная энергия в зависимости от межъядерного расстояния для двухатомной молекулы, испытывающей ангармоническое сжатие и растяжение.

Эмпирическое выражение, которое хорошо описывает кривую этого типа, было получено П.М. Морзе и называется функцией Морзе:

$$U(r - r_e) = D_e [1 - e^{-\beta(r-r_e)}]^2, \quad (3)$$

где  $D_e$  - энергия диссоциации молекулы, отсчитываемая от минимума потенциальной кривой ([рис. 2](#)),  $\beta = \omega_e \sqrt{\left(\frac{2\pi^2 \mu c}{D_e h}\right)}$ . Потенциальной кривой 3 соответствуют квантованные значения колебательной энергии ангармонического осциллятора

$$E_\nu = hc \cdot \left\{ \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \right\}, \quad (4)$$

где  $x_e$  - коэффициент ангармоничности.

## Исследование колебательной структуры

При исследованиях колебательной структуры можно пренебречь вращательной энергией по сравнению с электронной и колебательной (см. [соотношение 1](#)). В этом случае положение полос определяется выражением

$$v = v_{эл} + \left[ \omega'_e \left(\nu' + \frac{1}{2}\right) - \omega'_e x'_e \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^2 \right] - \left[ \omega''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right) - \omega''_e x''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^2 \right] \quad (5)$$

Все наблюдаемые в спектре полосы, описываемые уравнением [уравнением 5](#) можно разбить на две группы серий, или прогрессий. Начиная с некоторого нижнего (верхнего) колебательного уровня  $\nu$ , возможны серии переходов на все колебательные уровни верхнего (нижнего) электронного состояния (см. [рис. 3](#)). Эти серии называются соответственно  $\nu'$  и  $\nu''$ - прогрессиями. Волновые числа наблюдаемых переходов представляются в виде так называемой таблицы Деландра, в столбцах которой располагаются последовательные  $\nu'$ -прогрессии, а в строках –  $\nu''$ -прогрессии.

## Интенсивность электронно-колебательных спектров: принцип Франка–Кондона

Несмотря на то, что квантовая механика не налагает никаких ограничений на изменение колебательного квантового числа при электронном переходе, колебательные линии полосы имеют неодинаковую интенсивность.

Экспериментальные наблюдения спектров хорошо объясняются в рамках принципа Франка–Кондона, согласно которому электронный переход происходит настолько быстро, что за время перехода колеблющаяся молекула не успевает заметно изменить свое межъядерное расстояние.

Отсюда на диаграмме кривых потенциальной энергии квантовые переходы между различными электронными состояниями двухатомной молекулы должны изображаться вертикальными стрелками.

Если верхнее электронное состояние, в которое переходит двухатомная молекула, устойчиво относительно диссоциации на атомы, его можно изобразить другой функцией Морзе, по форме похожей на функцию Морзе основного состояния - см. [рисунк 3](#)

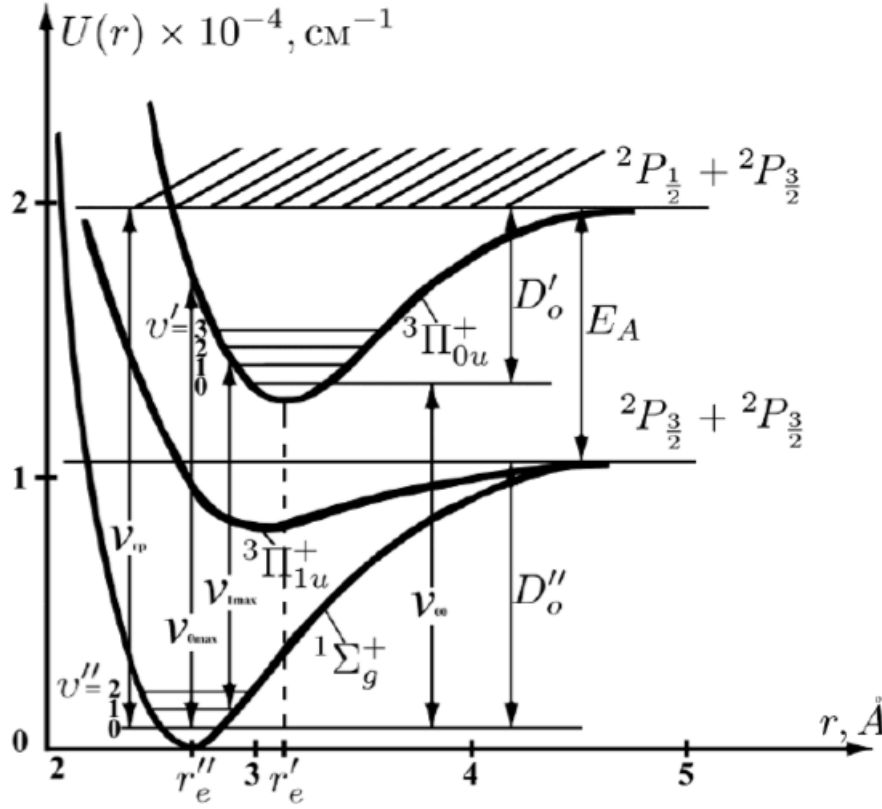


Рис. 3: Кривые потенциальной энергии состояний  $1\Sigma_g^+$ ,  $3\Pi_{1u}^+$ ,  $3\Pi_{0u}^+$  молекулы  $I_2$

## 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  $1\Sigma_g^+ \rightarrow 3\Pi_{0u}^+$  и лежит в области длин волн  $490 \leq \lambda \leq 650$  нм ( $15400 \leq \nu \leq 20400$   $\text{cm}^{-1}$ ).

Если провести анализ колебательной структуры наблюдаемого электронного перехода, т.е. измерить значения волновых чисел полос и произвести их отнесение неопределенным значениям колебательных квантовых чисел  $\nu''$  и  $\nu'$  нижнего и верхнего электронных состояний, то можно определить коэффициенты уравнения 5, и таким образом оценить величины молекулярных постоянных  $T_e, \omega'_e, \omega'_e x'_e, \omega''_e, \omega''_e x''_e$ .

### 1. Определение $\omega'_e, \omega'_e x'_e$ .

Для этого вычисляют так называемые первые разности  $\Delta G'_{\nu'+0.5}$ , т.е. разности волновых чисел соседних полос данной прогрессии и анализируют их зависимость от  $\nu$ . Из уравнения 5 при фиксированном  $\nu''$  (т.е. для  $\nu'$  – прогрессии) имеем

$$v(\nu' + 1) - v(\nu') = \Delta G'_{\nu'+0.5} = \omega'_e - 2\omega'_e x'_e (\nu' + 1) \quad (6)$$

С другой стороны, эти константы можно определить используя зависимость  $\nu_{\nu', \nu''}(\nu')$  (экспериментальные данные), считая, что она имеет вид  $y = A + Bx + CX^2$ . Тогда есть согласно уравнению 5

$$x = \nu' + \frac{1}{2}, \quad A = \nu_{эл} = T_e, \quad B = \omega'_e, \quad C = -\omega'_e x'_e \quad (7)$$

### 2. Вычисление $\nu_{гр}$ .

Из уравнения 6, приравняв  $\Delta G'_{\nu'+0.5}$  к нулю (рисунок 4), можно получить величину  $\nu_{гр}$ , т.е. колебательное квантовое число «последнего» дискретного уровня колебательной энергии, граничащего со сплошным спектром. Молекула, которой сообщена энергия выше уровня, определяемого величиной  $\nu_{гр}$ , диссоциирует. Однако, как правило, даже при наличии на спектрограмме участка перехода системы полос в сплошной спектр для нахождения величины  $\nu_{гр}$  требуется дополнительная экстраполяция.

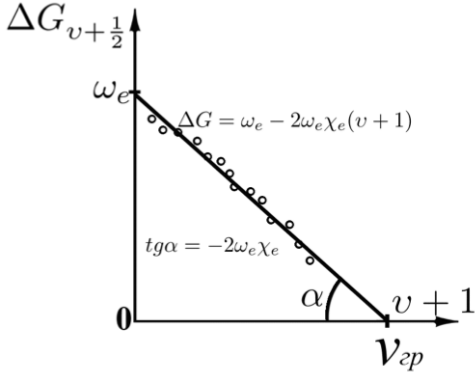


Рис. 4: Графическое определение  $\omega'_e, \omega'_e x'_e$  из линейной зависимости  $\Delta G'_{\nu'+0.5} (\nu' + 1)$

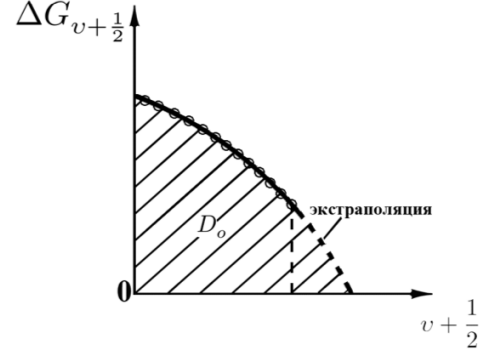


Рис. 5: Экстраполяция Берджа - Шнопер

Если пренебречь ангармоничностью более высокого порядка чем  $\omega_e x_e$ , то из [уравнения 5](#) можно получить, что зависимость  $v$  от  $\Delta v = v(\nu' + 1) - v(\nu')$  имеет вид

$$v = a + b\Delta v + c(\Delta v)^2 \quad (8)$$

При  $\Delta v = 0$  коэффициент  $a$  в [уравнении 8](#) вида и есть  $v_{гр}$ .

### 3. Определение энергии диссоциации возбужденного и основного уровней

Видно, что сумма разностей соседних колебательных термов, начиная с  $\nu = 0$  до  $\nu_{гр}$ , равна энергии диссоциации для данного электронного состояния

$$\sum_{\nu=0}^{\nu=\nu_{гр}} \Delta G'_{\nu'+0.5} = D_0 \quad (9)$$

В [приближении 6](#) энергия диссоциации равна

$$D'_0 = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \quad (10)$$

С другой стороны, более точно можно определить энергию диссоциации методом графической экстраполяции Берджа-Шнопер. Строится график зависимости наблюдаемых колебательных интервалов  $\Delta G'_{\nu'+0.5}$  от  $\nu + \frac{1}{2}$ , который экстраполируется до пересечения с осью абсцисс ([рисунок 5](#)). Согласно [уравнению рисунок 9](#) площадь под этой кривой соответствует энергии диссоциации.

Также из [рисунок 3](#)  $D'_0 = v_{гр} - v_{00}$ , а  $D''_0 = v_{гр} - E_A$  (где для атома йода  $E_A = 7603 \text{ см}^{-1}$ )

### 4. Определение $r'_e$ - межъядерного расстояния в возбужденном состоянии.

Обозначим  $v_{max}$  - волновое число полосы с максимальным поглощением  $\nu'' = 0 \rightarrow \nu'_{max}$ . Тогда потенциальная энергия, отсчитываемая от минимума верхней потенциальной кривой равна

$$U'(r' = r''_e) = v_{max} - v_{00} + \frac{\omega'_e}{2} \quad (11)$$

С другой стороны, по [формуле Морзе 3](#) для верхнего состояния

$$U'(r' = r''_e) = D'_e [1 - \exp(-\beta'(r''_e - r'_e))]^2, \quad (12)$$

где  $D'_e = D'_0 + \frac{\omega'_e}{2}$ ,  $\beta' = w'_e \sqrt{\left(\frac{2\pi^2 \mu c}{D'_e h}\right)} \approx 0,12177 w'_e \sqrt{\frac{\mu}{D'_e}}$

$$\Rightarrow r'_e - r''_e = \frac{1}{\beta'} \ln \left[ 1 + \left( \frac{U'(r' = r''_e)}{D'_e} \right)^{1/2} \right] \quad (13)$$

Отсюда, зная  $r''_e$  определяют  $r'_e$

## 2 Выполнение задания

### 2.1 Проведение эксперимента

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 [рисунке 16](#) в конце отчета.

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 - см. схему на [рисунке 6](#).

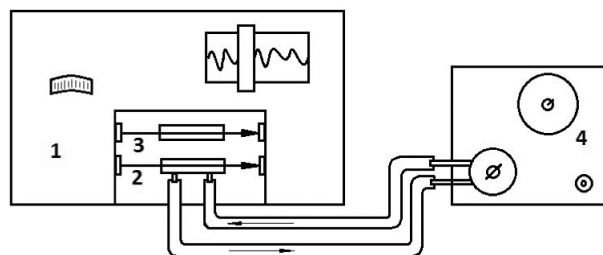


Рис. 6: Схема установки: 1 – корпус спектрометра, 2 – кювета с парами йода, 3 – кювета сравнения, 4 – термостат

1. Для спектрального диапазона  $\lambda = 480 \div 655$  нм, шага сканирования 0.2 нм, ширине щели 0.1 нм, скорости сканирования  $\frac{d\lambda}{dt} = 0.5$  нм/с снимем спектры при трех температурах: 40°C, 55°C и 70°C.

Изобразим на [рисунке 7](#) полученные спектры при данных температурах. При более высокой температуре амплитуда спектра больше, то есть интенсивность поглощения увеличивается.

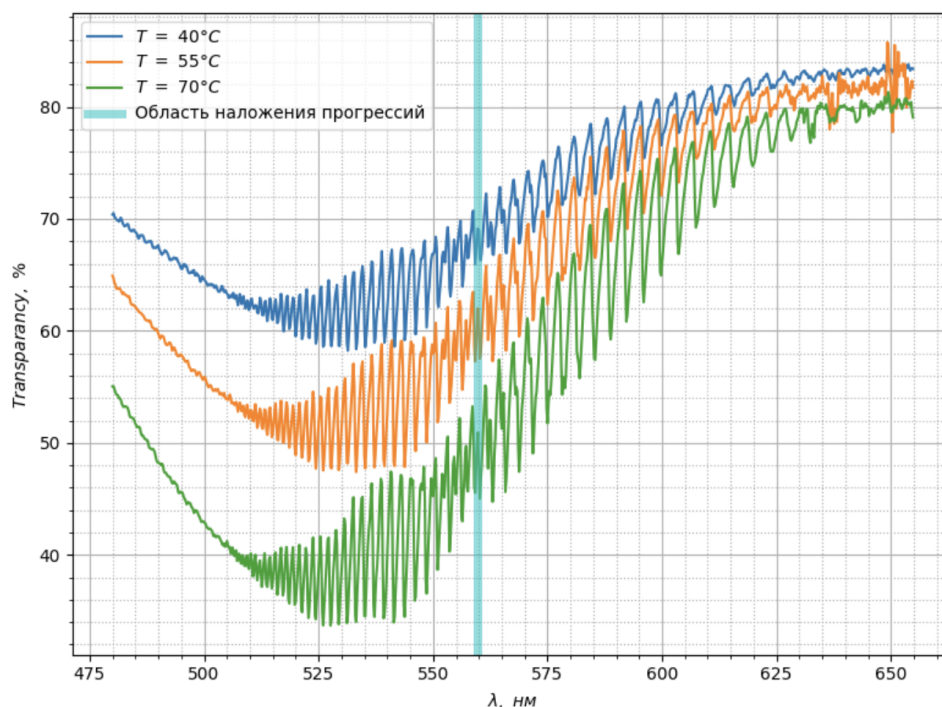


Рис. 7: Спектр прозрачности паров йода при различных температурах

2. Для температуры  $70^{\circ}\text{C}$  произведем измерения спектра при трех ширинах щели: 0.1 нм, 1 нм и 5 нм. Полученные зависимости приведены на [рисунке 8](#):

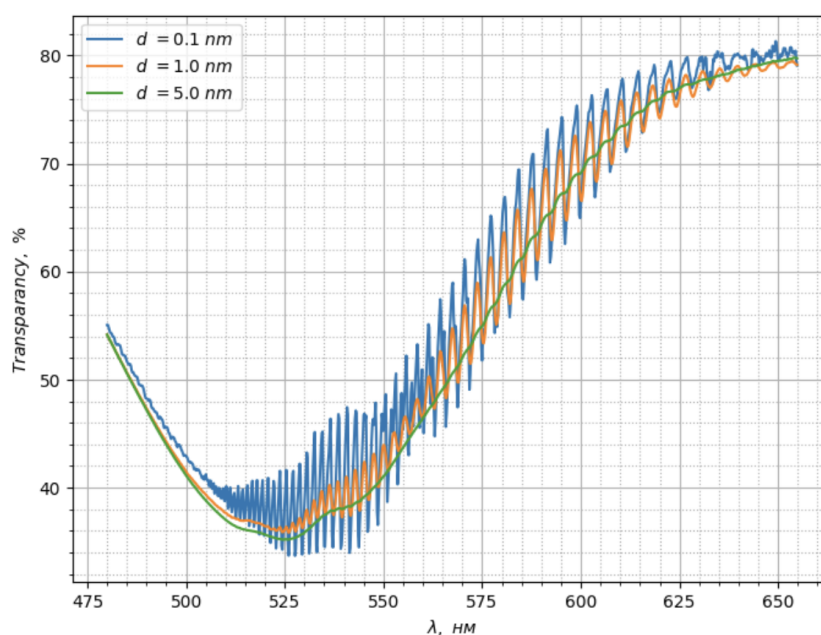


Рис. 8: Спектр прозрачности паров йода при различной величине щели при температуре  $70^{\circ}\text{C}$

При увеличении ширины щели амплитуда пиков уменьшается, при  $d = 5.0 \text{ nm}$  часть пиков не видна совсем. Это связано с тем, что при увеличении ширины щели увеличивается степень некогерентности света, падающего на кювету с парами йода, и пики "усредняются" на большем интервале  $[\lambda - \Delta\lambda, \lambda + \Delta\lambda]$ .

3. При температуре  $70^{\circ}\text{C}$  для ширины в 0.1 нм снимем спектр в диапазоне длин волн  $\lambda = 340 \div 700 \text{ nm}$  - см. [рисунок 9](#).

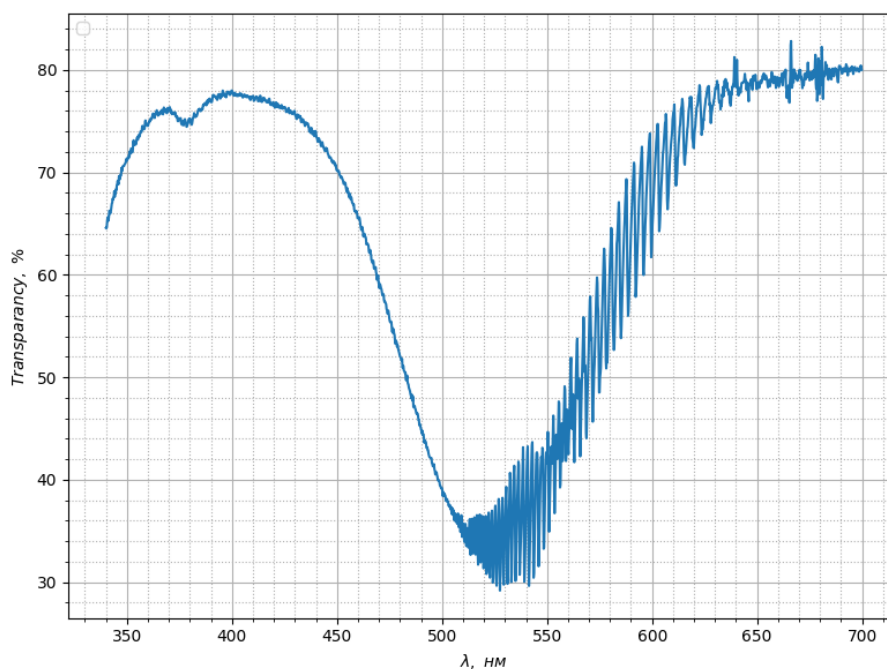


Рис. 9: Спектр прозрачности паров йода при температуре  $70^{\circ}\text{C}$  в более широком диапазоне длин волн

4. Далее будем обсчитывать спектр при 40°C, так как при этой температуре уже достигается достаточная плотность паров йода, но еще мала населенность колебательных уровней  $\nu'' \geq 2$  основного электронного состояния. Поэтому можно считать, что в спектре присутствуют только 2 прогрессии:  $\nu'' = 1 \rightarrow \nu'$  (правая – низкочастотная) и  $\nu'' = 0 \rightarrow \nu'$  (левая – высокочастотная). Выделим полосы, относящиеся к этим прогрессиям и проведем отнесение полос спектра - [рисунок 10](#), составим [таблицу Деландра 3](#) - см. конец работы.

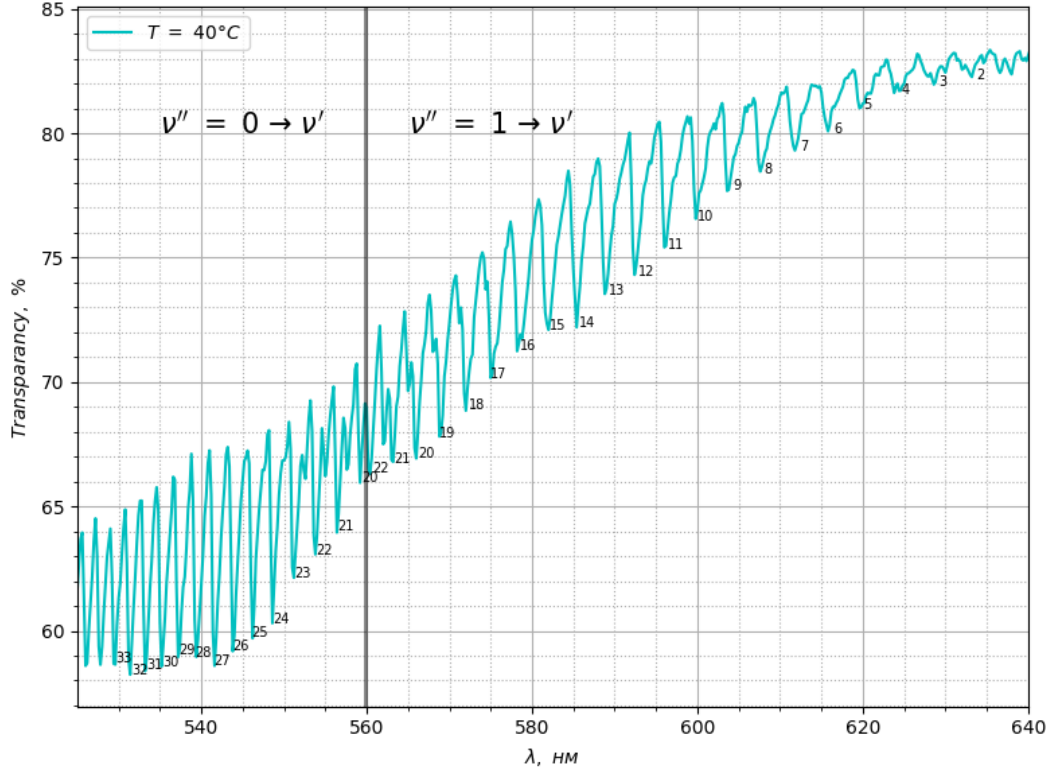


Рис. 10: Отнесение полос спектра при  $T = 40^\circ\text{C}$

5. Вычислим разности соседних волновых чисел в полученных  $\nu'$ - прогрессиях  $v(\nu' + 1) - v(\nu) = \Delta G'_{\nu'+0.5}$ . Занесем их в [таблицу 3](#).
6. Используя полученные значения  $\Delta G'_{\nu'+0.5}$  определим  $\omega'_e, \omega'_e x'_e$  из угла наклона [графика 11](#)  $\Delta G'_{\nu'+0.5}(\nu' + 1)$  (см. [рисунок 4](#))

$$b = \omega'_e = 123.1 \pm 2.1 \text{ см}^{-1}, \quad -\frac{k}{2} = \omega'_e x'_e = 0.84 \pm 0.05 \text{ см}^{-1}$$

7. Используя [соотношения 7](#), определим значение  $\omega'_e, \omega'_e x'_e$  и  $T_e$  возбужденного состояния  $^3\Pi_{0u}^+$  из [графика 12](#)  $y(\nu' + 1/2)$ , где

$$y = \begin{cases} v_{0,\nu'} + \frac{1}{2}\omega''_e, & \nu'' = 0 \\ v_{0,\nu'} + \frac{3}{2}\omega''_e, & \nu'' = 1, \end{cases}$$

$$\omega''_e = 214.5 \text{ см}^{-1};$$

$$A = v_{эл} = T_e = 15796 \pm 6 \text{ см}^{-1}, \quad B = \omega'_e = 124.0 \pm 0.7 \text{ см}^{-1}, \quad C = -\omega'_e x'_e = -0.84 \pm 0.02 \text{ см}^{-1}$$

8. Вычислим волновое число  $v_{0,0} = T_e + 0.5\omega'_e - 0.5\omega''_e$  (см. [рисунок 3](#))

$$\underline{v_{0,0} = (15751 \pm 6) \text{ см}^{-1}}$$



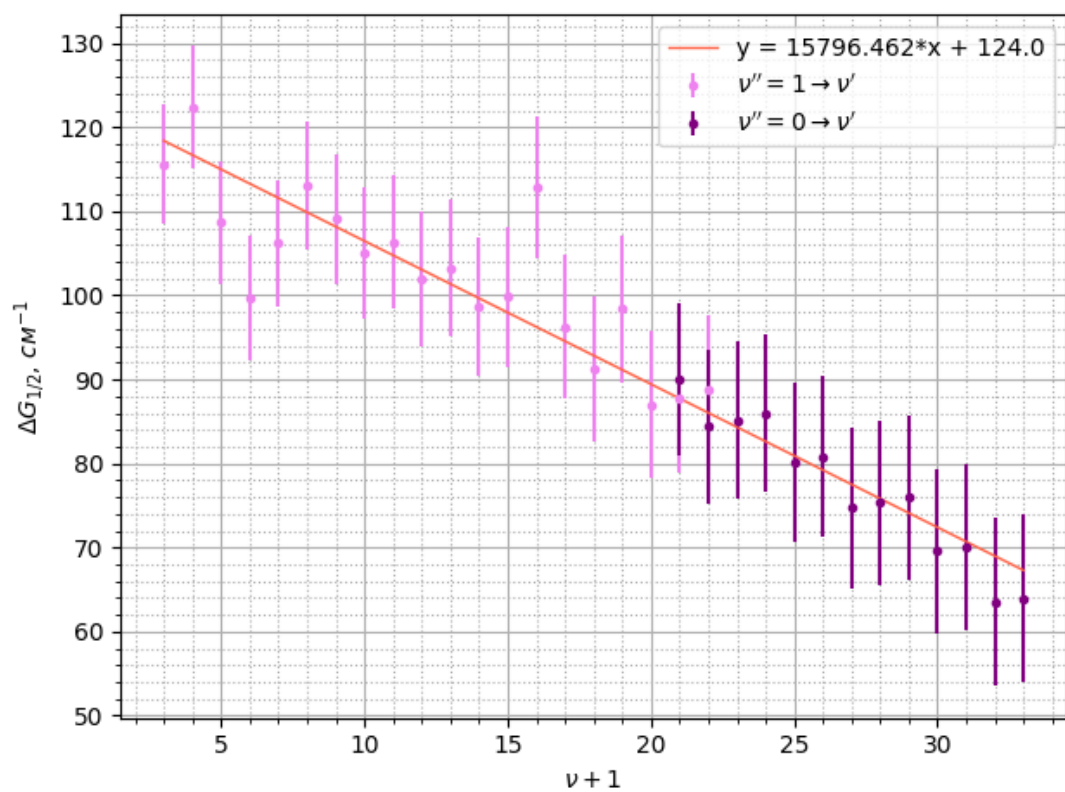


Рис. 11: Зависимость первых разностей от колебательного квантового числа возбужденного состояния

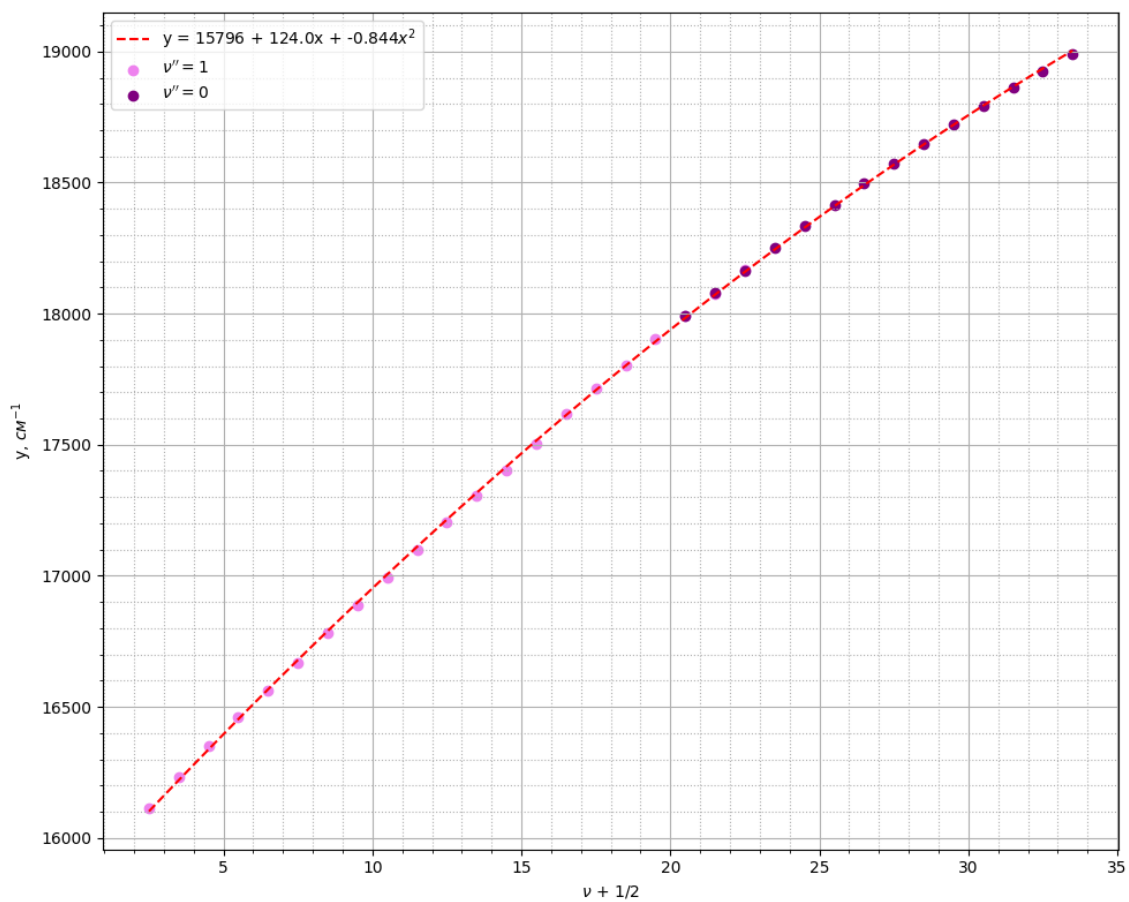


Рис. 12: Зависимость волнового числа от колебательного квантового числа возбужденного состояния

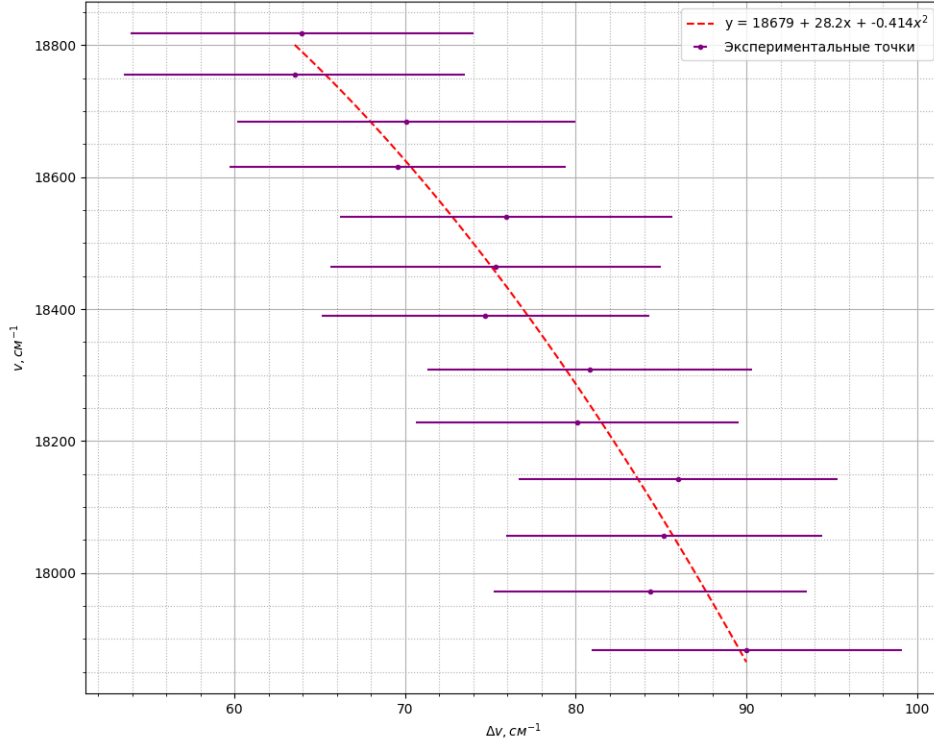


Рис. 13: Зависимость волновых чисел от первых разностей при  $\nu'' = 0$

9. Определим  $v_{\text{гр}}$ . Для этого, считая, что волновые числа полос  $v(\nu')$  и их разности  $\Delta v = v(\nu' + 1) - v(\nu')$  связаны **квадратичной зависимостью 8** для переходов  $\nu'' = 0 \rightarrow \nu'$ , построим график зависимости:

Из коэффициентов регрессии найдем значение  $v_{\text{гр}}$ :

$$\underline{A = v_{\text{гр}} = 19000 \pm 2000 \text{ см}^{-1}}$$

10. Используя полученные в предыдущих пунктах значения молекулярных постоянных, определим энергию диссоциации  $D'_0$  для состояния  $^3\Pi_{0u}^+$ :

(а) по **формуле линейной экстраполяции 10**

$$\boxed{D'_0 = \frac{\omega_e'^2}{4\omega_e'x_e'} = \frac{124.0^2}{4 \cdot 0.84} = 4576,2 \pm 52,7 \text{ см}^{-1}} \quad (14)$$

$$\delta D'_0 = \sqrt{\left(2 \frac{\omega_e'}{4\omega_e'x_e'} \cdot \delta\omega_e'\right)^2 + \left(\frac{\omega_e'^2}{4(\omega_e'x_e')^2} \cdot \delta(\omega_e'x_e')\right)^2} = 52,7 \text{ см}^{-1}$$

(б) по границе сплошного спектра (**рис. 3**)

$$\boxed{D'_0 = v_{\text{гр}} - v_{00} = 19000 - 15751 = 3249 \pm 2000 \text{ см}^{-1}} \quad (15)$$

- (с) Методом экстраполяции Берджа-Шнопера. Для этого строим график зависимости колебательных интервалов  $\Delta G'_{\nu'+0.5}$  ( $\nu' + 0.5$ ) **14**, который экстраполируется до пересечения с осью абсцисс - **рис. 5**. Коэффициенты аппроксимации параболой:

$$a = 116 \pm 5 \text{ см}^{-1}, b = -0.8 \pm 0.5 \text{ см}^{-1}, c = -0.024 \pm 0.012 \text{ см}^{-1}$$

Согласно **уравнению 9** площадь под этой кривой соответствует энергии диссоциации, то есть

для  $y = \Delta G'_{\nu'+0.5}$ ,  $x = \nu' + 0.5$ , имеем  $y = cx^2 + bx + a$ , пересекающую ось абсцисс в  $x_0 = 54,8$

$$\Rightarrow \boxed{D'_0 = \frac{cx_0^3}{3} + \frac{bx_0^2}{2} + ax_0 = 3939,1 \pm 1035,4 \text{ см}^{-1}}$$

$$\delta D'_0 = \sqrt{\left(\frac{x_0^3}{3} \cdot \delta c\right)^2 + \left(\frac{x_0^2}{2} \cdot \delta b\right)^2 + (x_0 \cdot \delta a)^2} = 1035,4 \text{ см}^{-1}$$

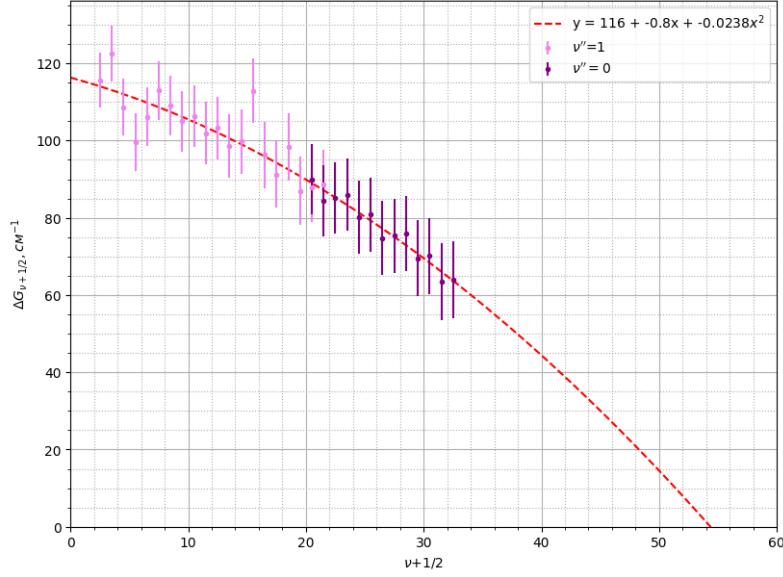


Рис. 14: Экстраполяция Берджа-Шпонер

Определим энергию диссоциации основного состояния  $^1\Sigma_g^+$

$$D''_0 = v_{\text{гр}} - E_a = 19000 - 7603 = 11397 \pm 2000 \text{ см}^{-1}$$

11. Для прогрессии с  $\nu'' = 0$  определим волновое число полосы с максимальным поглощением  $\underline{v_{max} = 18818.22 \text{ см}^{-1}}$  (минимум на графике пропускания достигается при  $\nu' = 32$ ).
12. Определим равновесное межъядерное расстояние  $r'_e$  для возбужденного состояния  $^3\Pi_{0u}^+$  используя полученные значения  $\underline{v_{max}}, \omega'_e = 124,0 \pm 0,7 \text{ см}^{-1}, D'_0 = 4576,2 \pm 52,7 \text{ см}^{-1}, r''_e = 2,67 \text{ \AA}$  и уравнения 11, 13

$$\underline{U'(r' = r''_e)} = v_{max} - v_{00} + \frac{\omega'_e}{2} = 18818.22 - 15751 + \frac{124,0}{2} = \underline{3129 \pm 6 \text{ см}^{-1}}$$

$$\underline{D'_e} = D'_0 + \frac{\omega'_e}{2} = 4576,2 + \frac{124,0}{2} = \underline{4638,2 \pm 52,7 \text{ см}^{-1}}$$

$$\underline{\beta'} \approx 0,12177 w'_e \sqrt{\frac{\mu}{D'_e}} = 0,12177 \cdot 124,0 \sqrt{\frac{63,5 \text{ а. е. м.}}{4638,2}} = \underline{1,77 \pm 0,01 \text{ \AA}^{-1}}$$

$$\delta\beta' = 0,12177 \sqrt{\left(\frac{\mu}{D'_e} \cdot (\delta w'_e)^2\right) + \left(w'_e \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\mu}{D'^3_e}} \cdot \delta D'_e\right)^2} = 0,01 \text{ \AA}^{-1}$$

$$\underline{r'_e} = r''_e + \frac{1}{\beta'} \ln \left[ 1 + \left( \frac{U'(r' = r''_e)}{D'_e} \right)^{1/2} \right] = 2,67 + \frac{1}{1,77} \ln \left[ 1 + \left( \frac{3129}{4638,2} \right)^{1/2} \right] = \underline{3,01 \pm 0,06 \text{ \AA}}$$

$$\begin{aligned} \delta r'_e = & \sqrt{\left( \frac{\ln \left[ 1 + \left( \frac{U'(r' = r''_e)}{D'_e} \right)^{1/2} \right]}{\beta'^2} \cdot \delta\beta' \right)^2 + \left( \frac{1}{\beta'} \frac{1}{\left[ 1 + \left( \frac{U'(r' = r''_e)}{D'_e} \right)^{1/2} \right]} \frac{1}{2} \left( \frac{1}{U'(r' = r''_e) \cdot D'_e} \right)^{1/2} \cdot \delta U'(r' = r''_e) \right)^2} + \\ & + \left( \frac{1}{\beta'} \frac{1}{\left[ 1 + \left( \frac{U'(r' = r''_e)}{D'_e} \right)^{1/2} \right]} \frac{1}{2} \left( \frac{U'(r' = r''_e)}{D'^3_e} \right)^{1/2} \cdot \delta D'_e \right)^2 = 0,06 \text{ \AA} \end{aligned}$$

13. Построим потенциальную кривую 15 возбужденного электронного состояния  ${}^3\Pi_{0u}^+$ , используя функцию Морзе 3

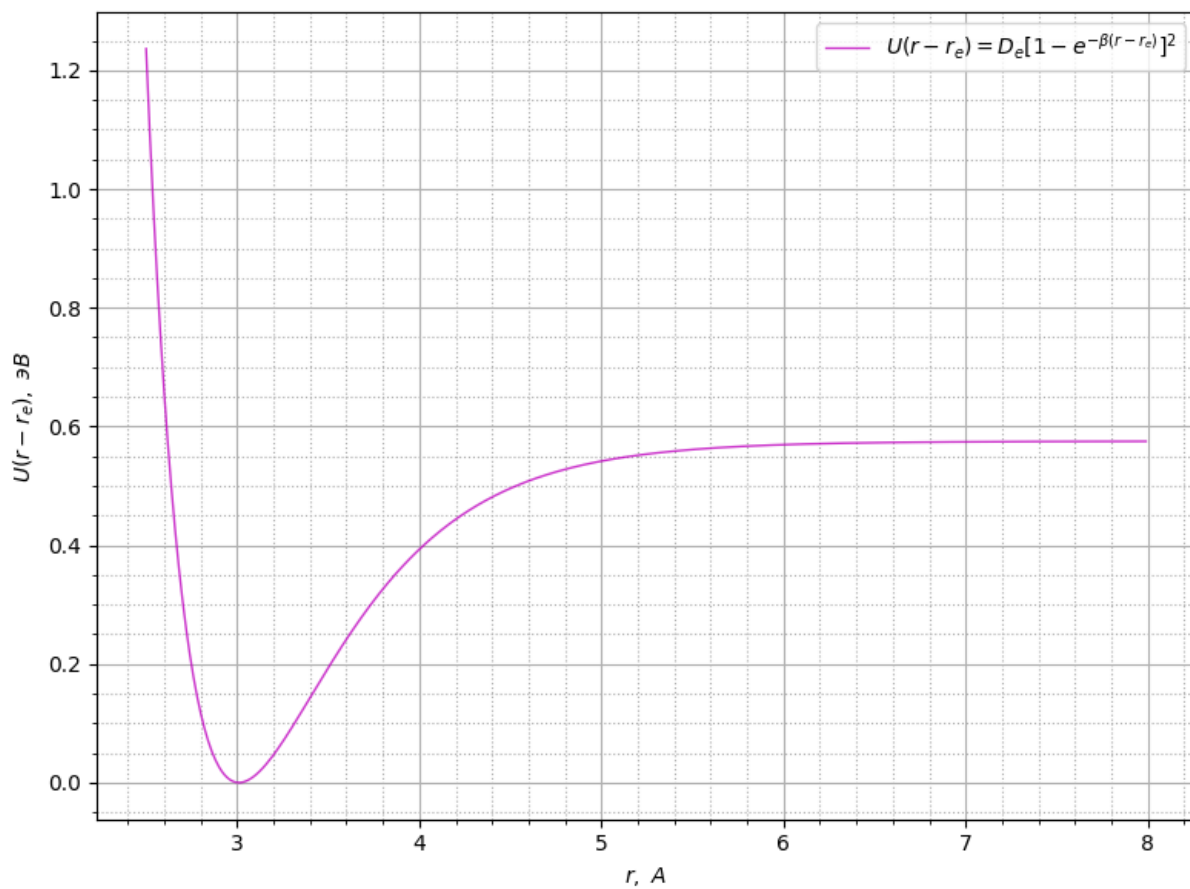


Рис. 15: Потенциальная кривая возбужденного электронного состояния  ${}^3\Pi_{0u}^+$

### 3 Результаты

В данной работе мы экспериментально получили спектр поглощения паров  $I_2$  в [видимой \(7\)](#) и [ультрафиолетовой \(9\)](#) областях. Затем для дальнейших расчетов [сопоставили](#) максимумы поглощения с прогрессиями  $\nu'' = 1 \rightarrow \nu'$  и  $\nu'' = 0 \rightarrow \nu'$  при  $T = 40^\circ\text{C}$ , заполнили [таблицу Деландра 3](#).

Построив линейную аппроксимацию  $\Delta G'_{\nu'+0.5}(\nu' + 1)$  зависимости первых разностей волновых чисел от колебательного квантового числа, первым способом определили  $\omega'_e, \omega'_e x'_e$ . Вторым способ - с помощью квадратичной аппроксимации  $v_{\nu',\nu''}(\nu' + 1/2)$ . Полученные данные представлены в [итоговой таблице 1](#). Здесь мы также определили  $T_e = 15796 \pm 6 \text{ см}^{-1}$ .

Далее, для расчета энергии диссоциации  $D'_0$  для состояния  $^3\Pi_{0u}^+$  по границе сплошного спектра, мы посчитали волновые числа  $\nu_{0,0} = 15751 \pm 6 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{гр}} = 19000 \pm 2000 \text{ см}^{-1}$ .

Используя полученные в предыдущих пунктах значения молекулярных постоянных определили  $D'_0$  тремя способами - по формуле линейной экстраполяции - [выражение 14](#), по границе сплошного спектра - [выражение 15](#) и по графику  $\Delta G'_{\nu'+0.5}(\nu' + 0.5)$  - методом Берджа-Шнопер. См. [итоговую таблицу 2](#). По границе сплошного спектра мы также определили  $D''_0 = 11397 \pm 2000 \text{ см}^{-1}$ .

Затем мы оценили межъядерное расстояние  $r'_e = 3,01 \pm 0,06 \text{ \AA}$  для возбужденного состояния  $^3\Pi_{0u}^+$ . Для этого посчитали  $\nu_{\text{max}} = 18818.22 \text{ см}^{-1}$ ,  $U'(r' = r''_e) = 3129 \pm 6 \text{ см}^{-1}$ ,  $D'_e = 4638,2 \pm 52,7 \text{ см}^{-1}$ ,  $\beta' = 1,77 \pm 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ .

| Экспериментальные данные                  |                        |                              |                                   |                     |
|---|------------------------|------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| Молекулярные постоянные                   | $T_e, \text{ см}^{-1}$ | $\omega'_e, \text{ см}^{-1}$ | $\omega'_e x'_e, \text{ см}^{-1}$ | $r'_e, \text{ \AA}$ |
| Лин. аппроксимация $\Delta G'_{\nu'+0.5}$ | -                      | $123.1 \pm 2.1$              | $0.84 \pm 0.05$                   | -                   |
| Квадр. аппроксимация $y(\nu' + 1/2)$      | $15796 \pm 6$          | $124.0 \pm 0.7$              | $0.844 \pm 0.020$                 | -                   |
| Через функцию Морзе                       | -                      | -                            | -                                 | $3,01 \pm 0,06$     |
| Табличные данные                          |                        |                              |                                   |                     |
|   | 15770,6                | 125,3                        | 0,702                             | 3,028               |

Таблица 1: Результаты определения молекулярных постоянных разными методами

| Экспериментальные данные   |                                      |                                      |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Энергия диссоциации  | $D'_0, \text{ см}^{-1}; \text{ эВ}$  | $D''_0, \text{ см}^{-1}; \text{ эВ}$ |
| Лин. экстраполяция   | $4576,2 \pm 52,7; 0,567 \pm 0,007$   | -                                    |
| По границе сплошного спектра $D'_0 = \nu_{\text{гр}} - \nu_{00}$ | $3249 \pm 2000; 0,403 \pm 0,248$     | $11397 \pm 2000; 1,413 \pm 0,248$    |
| Экстрапол. Берджа-Шнопер $\Delta G'_{\nu'+0.5}(\nu' + 0.5)$      | $3939,1 \pm 1035,4; 0,488 \pm 0,128$ | -                                    |
| Табличные данные   |                                      |                                      |
|  | 4320; 0,536                          | 12440; 1,542                         |

Таблица 2: Результаты определения энергии диссоциации молекулы  $I_2$  разными методами

### 4 Вывод

Проанализируем результаты.

$T_e, \omega'_e, \omega'_e x'_e, r'_e$  вышли близкими к теоретическим. Метод с квадратичной аппроксимацией  $v_{\nu',\nu''}(\nu' + 1/2)$  дал на порядок меньшую погрешность, чем с линейной  $\Delta G'_{\nu'+0.5}(\nu' + 0.5)$ .

Наиболее близкое к теории и с наименьшей погрешностью значение дала [формула линейной экстраполяции 10](#) определения энергии диссоциации. В методе Берджа-Шнопер значение вышло меньше теоретического, а ошибка составила 25 %. Хуже всего себя показал метод определения по границе сплошного спектра. Ошибка составляет 60% самой величины.

Расхождения в значениях полученных величин определяются неточностью в определении положения пиков поглощения. Также скорее всего, можно было уменьшить погрешность в вычислении некоторых величин, проведя расчеты для большего числа пиков поглощения.

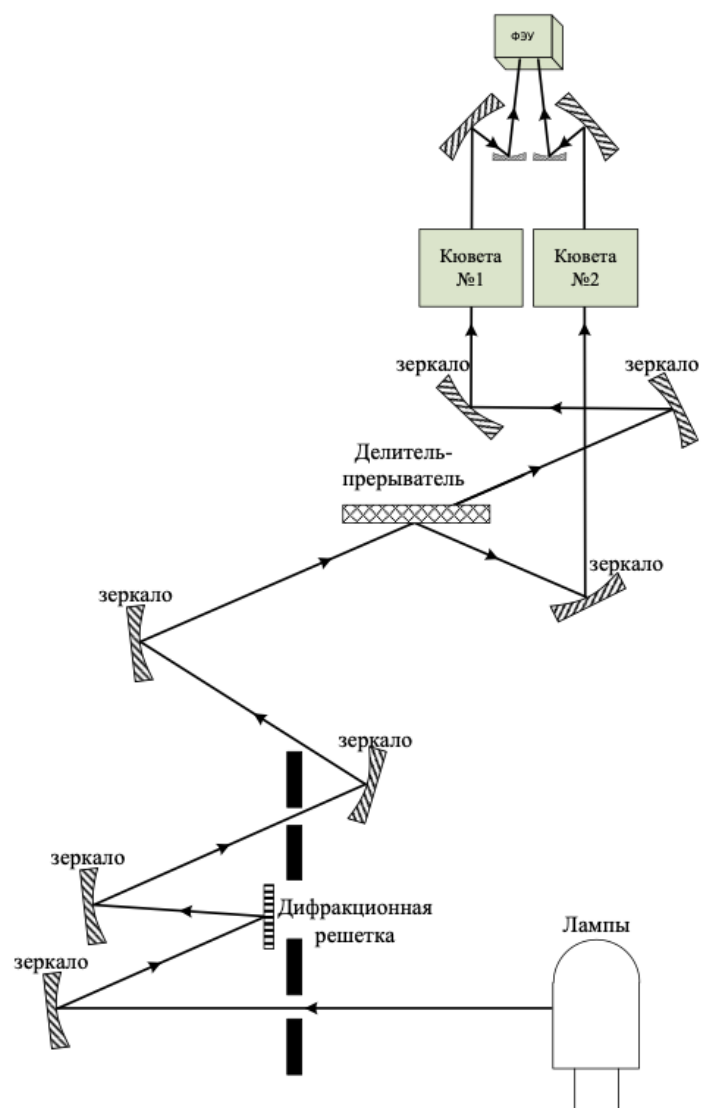


Рис. 16: Оптическая схема прибора

Таблица 3: Таблица Деландра

| $\nu'/\nu''$ | 0             |                | 1             |                |
|--------------|---------------|----------------|---------------|----------------|
|              | $\lambda, nm$ | $\nu, cm^{-1}$ | $\lambda, nm$ | $\nu, cm^{-1}$ |
| 2            | -             | -              | 633,2         | 15792,80       |
| 3            | -             | -              | 628,6         | 15908,37       |
| 4            | -             | -              | 623,8         | 16030,78       |
| 5            | -             | -              | 619,6         | 16139,44       |
| 6            | -             | -              | 615,8         | 16239,04       |
| 7            | -             | -              | 611,8         | 16345,21       |
| 8            | -             | -              | 607,6         | 16458,20       |
| 9            | -             | -              | 603,6         | 16567,26       |
| 10           | -             | -              | 599,8         | 16672,22       |
| 11           | -             | -              | 596,0         | 16778,52       |
| 12           | -             | -              | 592,4         | 16880,49       |
| 13           | -             | -              | 588,8         | 16983,70       |
| 14           | -             | -              | 585,4         | 17082,34       |
| 15           | -             | -              | 582,0         | 17182,13       |
| 16           | -             | -              | 578,2         | 17295,05       |
| 17           | -             | -              | 575,0         | 17391,30       |
| 18           | -             | -              | 572,0         | 17482,52       |
| 19           | -             | -              | 568,8         | 17580,87       |
| 20           | 559,2         | 17882,69       | 566,0         | 17667,84       |
| 21           | 556,4         | 17972,68       | 563,2         | 17755,68       |
| 22           | 553,8         | 18057,06       | 560,4         | 17844,40       |
| 23           | 551,2         | 18142,23       | -             | -              |
| 24           | 548,6         | 18228,22       | -             | -              |
| 25           | 546,2         | 18308,31       | -             | -              |
| 26           | 543,8         | 18389,11       | -             | -              |
| 27           | 541,6         | 18463,81       | -             | -              |
| 28           | 539,4         | 18539,12       | -             | -              |
| 29           | 537,2         | 18615,04       | -             | -              |
| 30           | 535,2         | 18684,60       | -             | -              |
| 31           | 533,2         | 18754,69       | -             | -              |
| 32           | 531,4         | 18818,22       | -             | -              |
| 33           | 529,6         | 18882,18       | -             | -              |