

# Лабораторная работа 5.2.3

## Изучение спектра поглощения молекулярного йода

Симанович Александр  
Б01-108

28.10.2023

### Аннотация

В работе проведено экспериментальное измерение спектра поглощения молекулярного йода. Получены серии Деландра. Измерено значение кванта колебательных возбуждений молекулы йода в возбужденном состоянии  $h\nu_2 = (12.0 \pm 0.7)$  мэВ. Оценено значение кванта колебательных возбуждений  $h\nu_1 = (10 \div 100)$  мэВ. Также вычислено значение энергии электронного перехода  $E_2 - E_1 = (2.17 \pm 0.02)$  эВ.

### Теоретическое введение

#### Спектр возбужденных состояний молекулы

Изолированные атомы обладают дискретным спектром, который формируется из переходов электронов на более высокие энергетические уровни. В молекулах, в отличие от атомов, могут возбуждаться дополнительные степени свободы: колебательные и вращательные. В первом приближении, не учитывая взаимное влияние возбуждения электронов и дополнительных степеней свободы, получаем:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{колеб}} + E_{\text{вращат}}$$
$$\psi = \psi_{\text{эл}} \cdot \psi_{\text{колеб}} \cdot \psi_{\text{вращат}}$$

Таким образом, энергию молекулы можно рассматривать как отдельные компоненты, связанные с возбуждением электронов, колебаниями атомов в молекуле и вращением молекулы вокруг своих осей.

#### Масштабы составляющих энергии

##### Электронные термы

Энергетические уровни молекул, – *термы*, связанные с переходами электронов, по происхождению идентичны электронным термам атомов. Но из-за взаимодействия с другими атомами, формирующими так называемое *внутреннее электрическое поле*, эти уровни расщепляются. Аналогичный эффект возникает при помещении атома во внешнее электрическое поле (эффект Штарка).

Характерная энергия электронных термов:

$$\hbar\omega_{\text{эл}} \approx R_y \sim 10 \text{ эВ} \quad (1)$$

## Энергия колебаний

Потенциал взаимодействия двух атомов представляет собой потенциальную яму с минимумом в точке  $r_0$ .

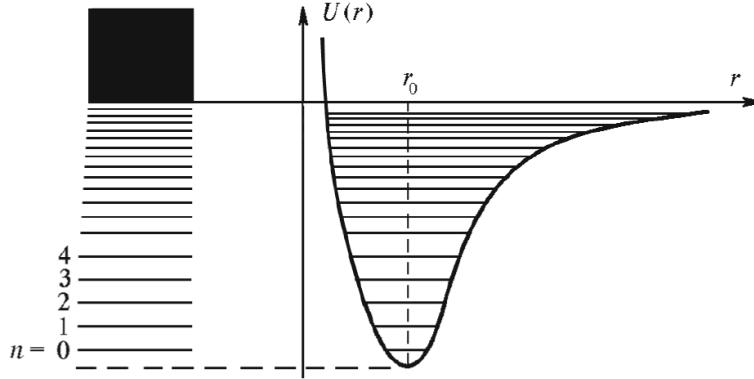


Рис. 1: Схема энергетических уровней двухатомной молекулы.

В молекуле могут возникать колебания атомов. Поскольку вблизи минимума потенциальная яма описывается параболой, нижние уровни энергии можно считать уровнями энергии гармонического осциллятора:

$$E_{\text{колеб}} = \hbar\omega_0(n + \frac{1}{2}) \quad (2)$$

Как можно видеть, уровни энергии являются равноотстоящими. При увеличении энергии начинает влиять *ангармонизм* – отступление от гармонического закона. Это приводит к изменению разностей энергии между уровнями.

Оценим энергию колебаний. Будем считать, что при смещении на расстояние порядка боровского радиуса  $a_0$  изменение потенциальной энергии составляет порядка  $R_y$ . Тогда получим:

$$U \sim \frac{(r - r_0)^2}{a_0^2} R_y + U(r_0) \Rightarrow k \sim \frac{R_y}{a_0^2} \quad (3)$$

Для частоты колебаний:

$$\omega_{\text{колеб}} = \sqrt{\frac{k}{M}} \sim \alpha^2 \frac{mc^2}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{M}} \quad (4)$$

Сравним с электронными термами:

$$\omega_{\text{эл}} \sim \frac{R_y}{\hbar} \approx \alpha^2 \frac{mc^2}{\hbar} \Rightarrow \frac{E_{\text{колеб}}}{E_{\text{эл}}} \sim 10^{-3} \quad (5)$$

Таким образом, формируется расщепление электронных термов.

## Энергия вращения

Каждая молекула имеет дискретный набор состояний, соответствующий вращению вокруг некоторой оси как целого. Оценим энергию этой степени свободы.

$$J = ma_0^2,$$

где  $J$  – момент инерции относительно центра масс молекулы для оси, перпендикулярной оси молекулы. Энергия вращения квантуется:

$$E_{\text{вращ}} = \frac{\hbar^2}{2J} l(l + 1)$$

Сравнивая с электронными термами:

$$E_{\text{вращ}} \approx \frac{\hbar^2}{J} \approx \frac{\hbar^2}{Ma_0^2} \Rightarrow \frac{E_{\text{вращ}}}{E_{\text{эл}}} \approx \frac{m}{M}, \quad (6)$$

где  $m$  – масса электрона,  $M$  – масса молекулы. Итоговая оценка:

$$\omega_{\text{эл}} : \omega_{\text{колеб}} : \omega_{\text{вращ}} \sim 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M} \sim 1 : 10^{-3} : 10^{-6} \quad (7)$$

## Наблюдаемые спектры

Оптические спектрометры работают в диапазонах энергий, соответствующим электронным термам ( $E \sim 1$  эВ). Исходя из оценки (7) видно, что оптические спектрометры ( $R \sim 1000$ ) не в состоянии наблюдать вращательные переходы. Таким образом, в полученных спектрах будут наблюдаться переходы между электронными уровнями, на которые наложены спектры колебательных степеней свободы (см. рис. 2).

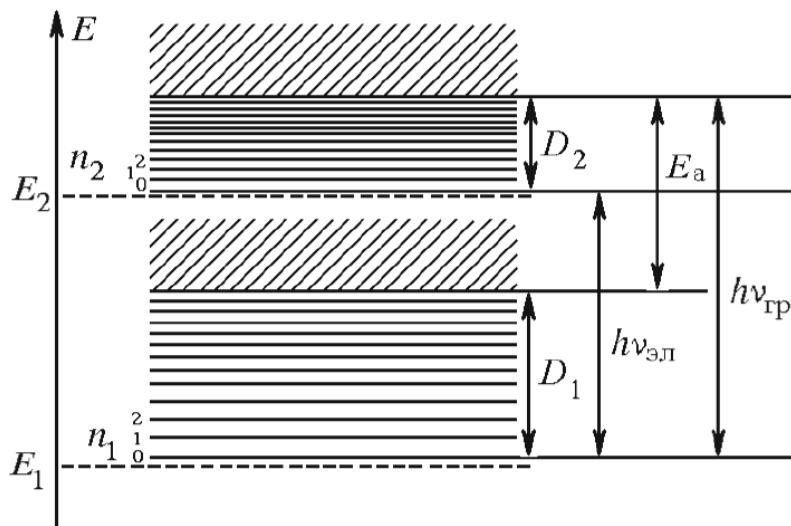


Рис. 2: Электронно-колебательные уровни двухатомной молекулы.

Штриховкой обозначен сплошной спектр, возникший из-за ангармонизма потенциала. На рисунке также обозначены некоторые характерные энергии:  $D_1, D_2$  – энергии диссоциации для двух электронных терм,  $h\nu_{\text{эл}}$  – энергия электронного перехода,  $E_a$  – энергия возбуждения атома (переход из непрерывного спектра электронного терма 1 в непрерывный спектр электронного терма 2).

Рассмотрим переходы молекулы йода  $I_2$  в оптическом диапазоне. Все возможные переходы между колебательными уровнями соседних электронных состояний можно разбить на *серии Деландра* (см. рис. 3).

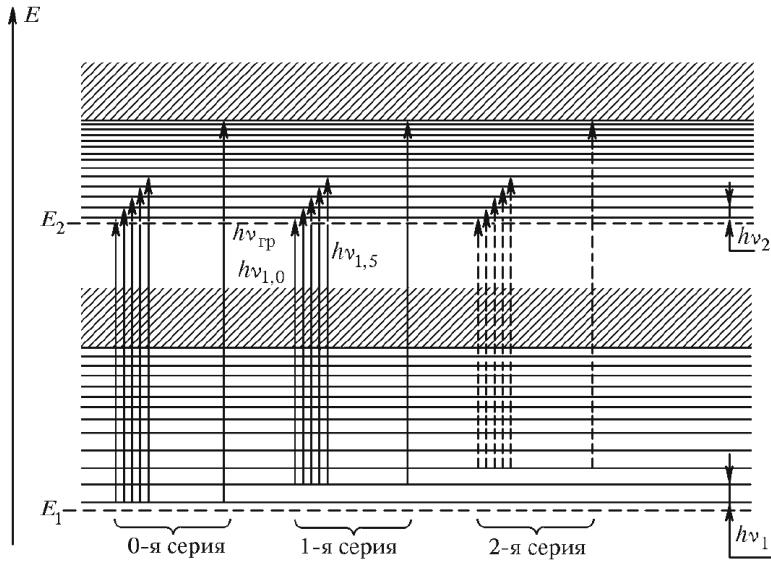


Рис. 3: Электронно-колебательный спектр молекулы йода.

Интенсивность каждой серии пропорциональна количеству частиц на колебательном уровне основного электронного состояния. В соответствии с распределением Больцмана получаем:

$$N \sim e^{\frac{E}{kT}} \Rightarrow N_0 : N_1 : N_2 \approx 1 : \frac{1}{3} : \frac{1}{10}.$$

Энергетические положения линий:

$$h\nu_{0,n_2} = (E_2 - E_1) + h\nu_2(n_2 + \frac{1}{2}) - \frac{1}{2}h\nu_1 \quad (8)$$

Очевидно, что расстояния между линиями будут равны  $h\nu_2$ . Следующая серия сдвинута в направлении меньших энергий на  $h\nu_1$ .

В итоге мы получаем наложение нулевой и первой серий Деландра.

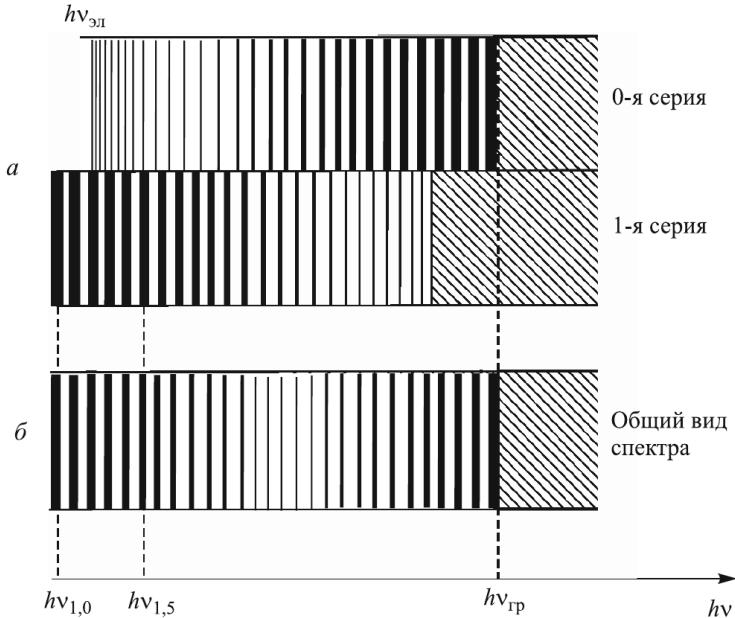


Рис. 4: Спектр поглощения паров йода.

# Методика эксперимента

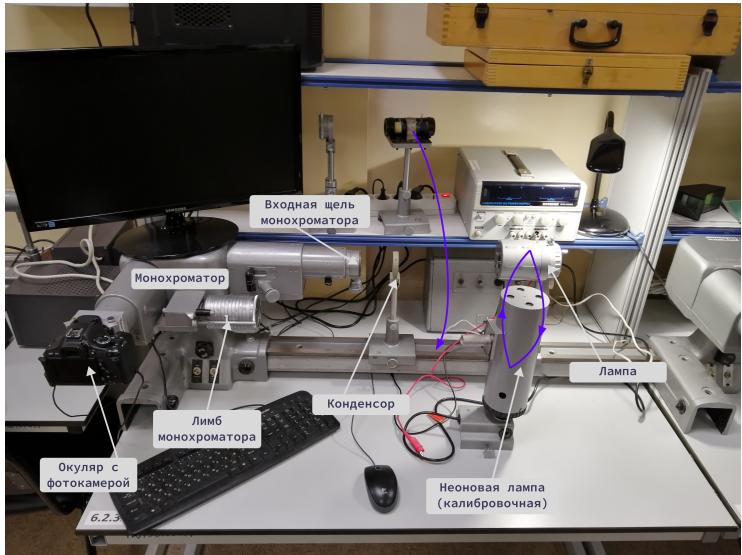
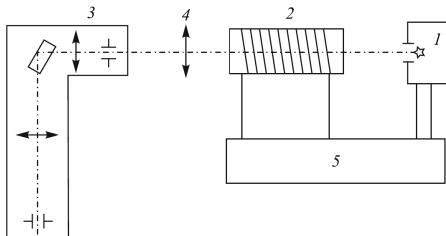


Рис. 5: Схема установки для изучения спектра поглощения паров йода.

Изучение спектра производится с помощью монохроматора и фотокамеры, закрепленной в его окуляре. Изображение с камеры выводится на экран компьютера, где производится дальнейшая обработка.

Сначала производится калибровка монохроматора с помощью неоновой лампы. После этого на стойку устанавливается кювета с йодом и лампа накаливания. Йод в лампе разогревается с помощью электронагревателя до парообразного состояния.

## Результаты

### Калибровка монохроматора

На стойку ставится неоновая лампа, ее четкое изображение формируется на входной щели монохроматора с помощью конденсора. Поскольку калибровка производится для обработки данных с фотографий, лимб монохроматора и линза объектива монохроматора после настройки зафиксированы на все время эксперимента.

Чувствительность камеры (ISO) выставлена в минимальное значение для уменьшения шумов. Производится пара снимков: с длинной (1 с) и короткой выдержкой (1/50 с).

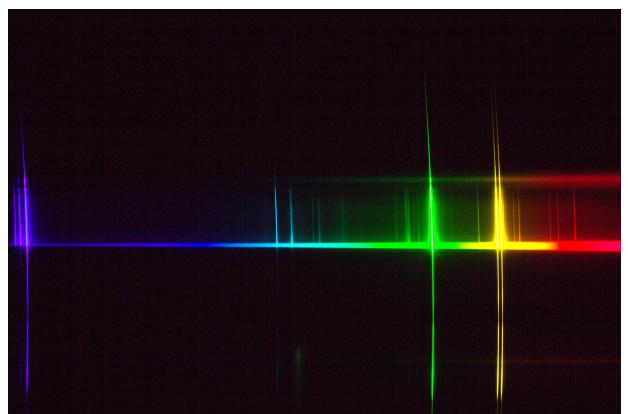
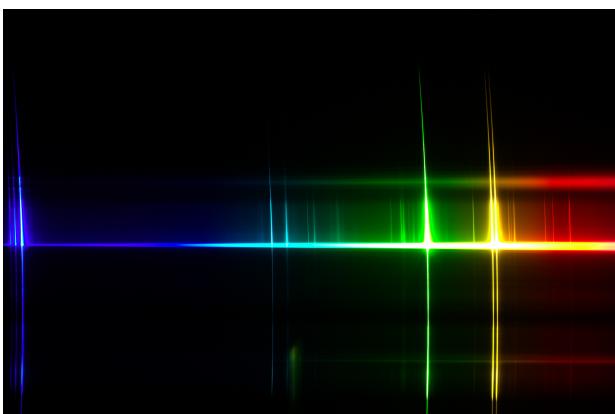


Рис. 6: Фотографии спектров неоновой лампы (слева: выдержка 1 с; справа: выдержка 1/50 с).

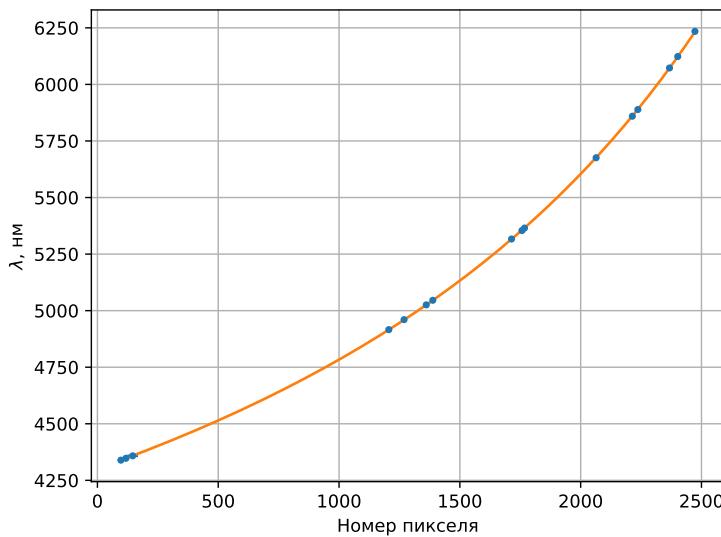


Рис. 7: Зависимость длины волны от номера пикселя на фотографии.

$\lambda$ , нм	Пиксель	Погрешность пикселя
4339.2	97.0	3.0
4347.5	118.0	4.0
4358.4	146.0	22.0
4916.0	1206.0	2.0
4960.3	1269.0	3.0
5025.6	1361.0	2.0
5045.8	1388.0	5.0
5316.7	1714.0	2.7
5354.1	1757.0	3.3
5365.1	1767.5	3.5
5675.9	2064.0	1.6
5859.4	2213.9	1.8
5888.9	2236.7	3.1
6072.6	2367.7	2.3
6123.3	2401.9	2.3
6234.4	2472.9	2.6

Таблица 1: Данные калибровки спектра.

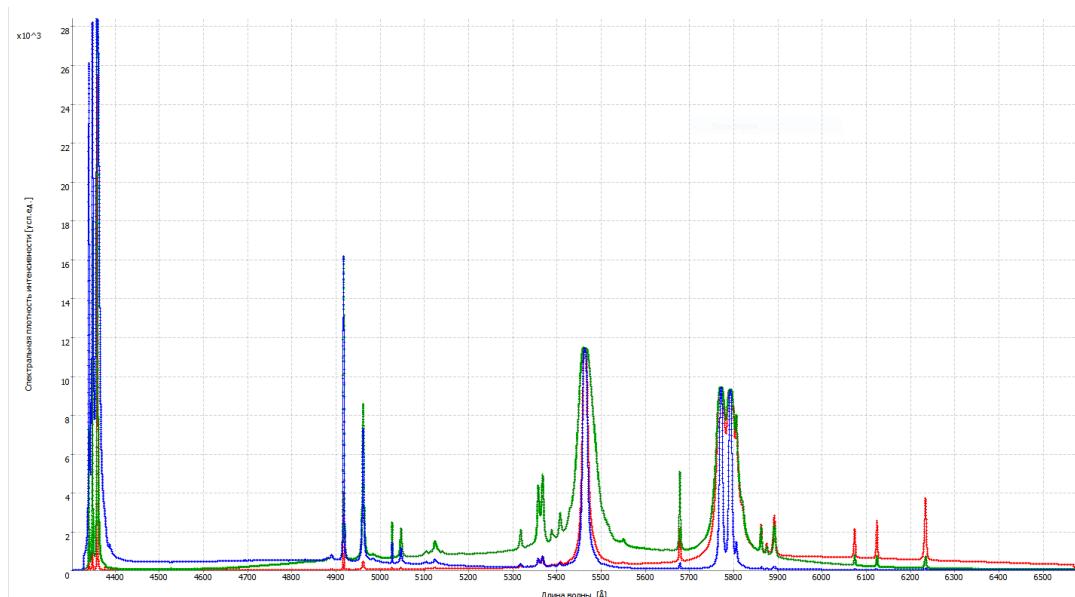


Рис. 8: Откалиброванный график спектра неоновой лампы.

Для известных линий неона составляется таблица, по которой производится интерполяция длины волны от номера пикселя.

## Измерение линий поглощения

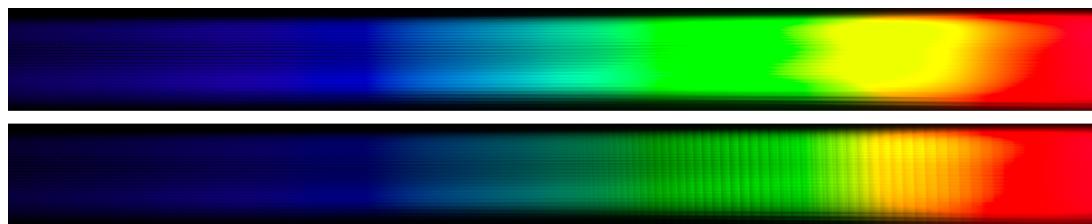


Рис. 9: Фотографии спектров лампы (сверху: без кюветы с йодом; снизу: с кюветой с йодом).

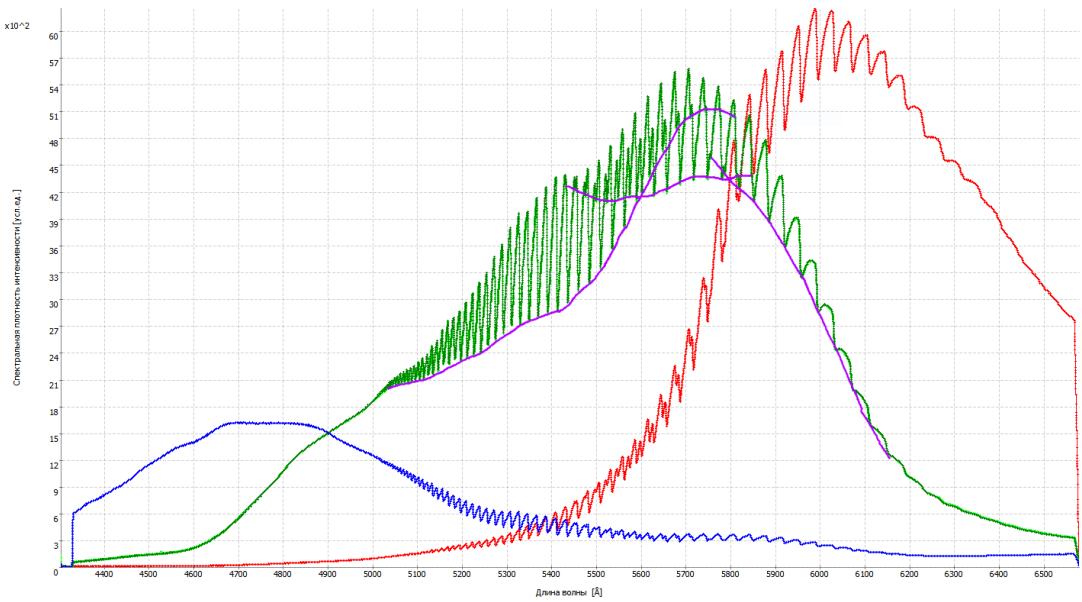


Рис. 10: Откалиброванный график спектра поглощения паров йода.

В спектре наблюдается множество пиков поглощения. Выделим отсюда серию Деландра.

Серия 0		Серия 1		Серия 2	
$\lambda$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	$\lambda$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	$\lambda$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм
5773.9	0.9	5429.5	1.0	5692.5	1.3
5741.0	1.3	5451.2	1.8	5722.9	1.5
5708.4	1.3	5474.0	2.0	5753.9	1.6
5677.6	1.2	5497.7	2.0	5785.5	2.3
5646.8	2.0	5522.3	2.1	5817.0	2.1
5616.8	2.3	5547.0	2.0	5850.5	2.5
5588.7	2.6	5573.0	1.8	5884.4	3.0
5560.6	2.6	5600.0	2.0	5920.3	2.8
5534.0	2.5	5627.7	1.8	5956.6	3.5
5507.8	2.3	5656.2	2.0	5994.6	3.8
5482.7	2.3	5686.0	2.5	6033.0	3.3
5458.7	2.6	5716.0	2.5		
5434.9	2.6	5747.2	2.0		
5412.0	3.0	5779.6	1.5		
5390.0	2.3	5812.1	1.5		
5368.5	2.3	5846.7	1.2		
5348.1	2.0				
5328.7	2.1				
5308.7	2.1				
5291.4	2.0				
5274.0	2.3				
5256.7	1.8				
5240.2	1.8				
5225.2	2.1				
5209.9	1.8				
5196.0	1.8				
5181.9	1.8				
5169.2	2.0				
5156.6	1.5				
5144.8	1.5				
5133.4	1.6				
5123.4	1.6				
5112.8	1.6				
5103.1	1.6				
5094.5	1.6				
5085.8	1.3				
5077.7	1.5				
5070.1	1.5				
5062.7	1.0				
5056.1	1.3				
5049.6	1.3				
5043.6	1.3				

Таблица 2: Серии Деландра.

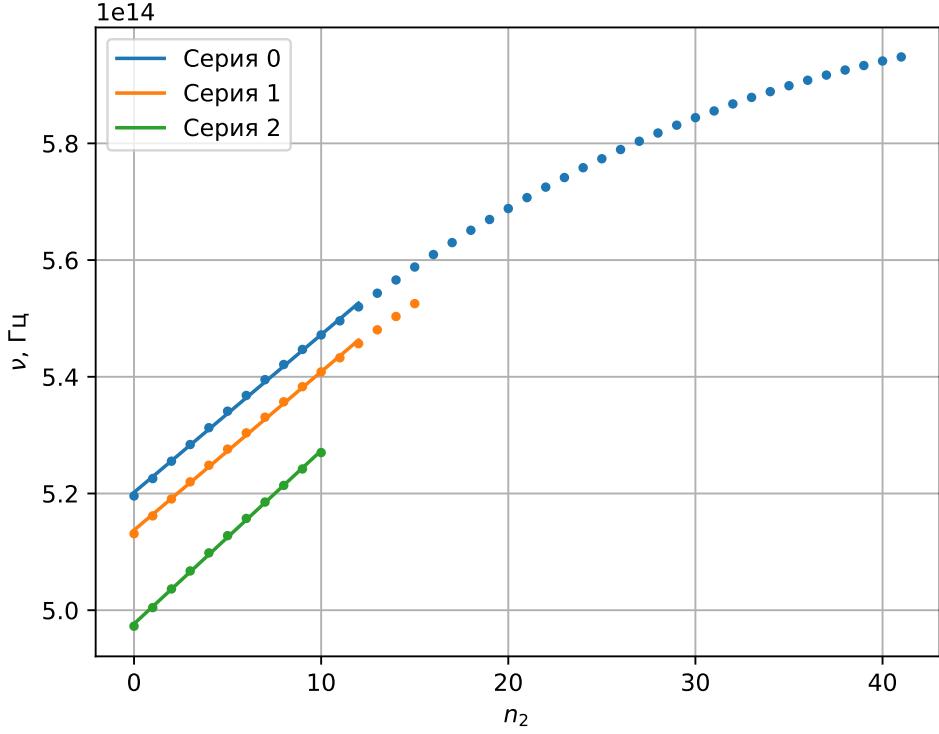


Рис. 11: Положения пиков поглощения от номера  $n_2$ .

При росте  $n_2$  наблюдается усиление ангармонизма, из-за чего энергетическое расстояние между линиями уменьшается.

$\bar{x}$	$S_x$	$\bar{y}$	$S_y$	$R_{xy}$	$a$	$\Delta a$	$b$	$\Delta b$
6.00	14.00	5.36e+14	1.02e+26	3.79e+13	2.70e+12	2.90e+10	5.20e+14	2.05e+11
6.00	14.00	5.30e+14	1.03e+26	3.80e+13	2.71e+12	2.73e+10	5.14e+14	1.93e+11
5.00	10.00	5.13e+14	8.82e+25	2.97e+13	2.97e+12	2.45e+10	4.98e+14	1.45e+11

Таблица 3: Параметры аппроксимации серий Деландра.

Аппроксимируя начала серий прямыми  $\nu = an_2 + b$  получим:  $a = (2.8 \pm 0.2)$  ГГц. Тогда  $h\nu_2 = ha = (12.0 \pm 0.7)$  мэВ.

Оценить значения  $h\nu_1$  (энергии колебательного кванта основного состояния (см. рис. 3)) можно по разностям энергий между одинаковыми  $n_2$  разных серий. Однако, эта разность сильно зависит от точности определения пика поглощения, соответствующего  $n_2 = 0$  для обоих серий. Вычисляя для двух разностей получаем: [27; 66] мэВ.

Также можно оценить значение энергии электронного перехода. Перепишем (8) для коэффициентов аппроксимации:

$$hb_0 = (E_2 - E_1) + \frac{1}{2}(h\nu_2 - h\nu_1) \Rightarrow \Delta E = hb_0 - \frac{1}{2}(h\nu_2 - h\nu_1) = (2.17 \pm 0.02) \text{ эВ}$$

Отметим, что большая погрешность  $h\nu_1$  компенсируется малым вкладом в величину  $\Delta E$ .

Оценка (7) для йода дает соотношение  $\frac{h\nu_2}{\Delta E} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ . Из наших результатов  $\frac{h\nu_2}{\Delta E} = 5.5 \cdot 10^{-3}$ .

## Заключение и выводы

Работа подтверждает дискретность спектра поглощения молекулярного йода. Получены первые три серии Деландра.

Получено значение кванта энергии колебаний первого возбужденного состояния молекулы:

$$h\nu_2 = ha = (12.0 \pm 0.7) \text{ мэВ.}$$

Получена оценка по порядку величины для кванта энергии колебаний основного состояния молекулы:

$$h\nu_1 = (10 \div 100) \text{ мэВ.}$$

Также оценено значение энергии электронного перехода

$$E_2 - E_1 = (2.17 \pm 0.02) \text{ эВ.}$$