

Министерство высшего образования
ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ
МОЛЕКУЛЫ ЙОДА
ПО СПЕКТРУ ПОГЛОЩЕНИЯ.**

Методические указания.

Иркутск 2005

ОБОРУДОВАНИЕ: спектрограф ИСП-51 с длиннофокусными камерами, ртутная лампа, лампа накаливания, кювета-печь с йодом, компаратор ИЗА-2.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: знакомство со структурой молекулярных спектров, типами энергии молекул, определение энергии диссоциации молекул йода по электронно-колебательному спектру поглощения и основных параметров этого спектра.

ВВЕДЕНИЕ.

Молекулярные спектры сильно отличаются от атомных. Атомные спектры состоят из сравнительно редко расставленных линий, которые сбегают к концам серий. Число наблюдаемых серий в атомах с малым числом внешних электронов невелико. В молекулярных же спектрах весьма большое число отдельных линий образует характерные скопления, в каждом из которых линии у одного края располагаются настолько тесно, что при наблюдении в прибор недостаточной разрешающей способности они сливаются. Поэтому все скопления приобретают вид полосы – резкой с одного края и размытой с другого. По этой причине спектры молекул называются *полосатыми спектрами*. Резкая граница полосы носит название *канта*. Полосы расположены в близкой инфракрасной (длины волн порядка нескольких микрометров), видимой и ультрафиолетовой областях спектра. В далекой инфракрасной области (длины волн порядка нескольких сотен микрометров) двухатомные молекулы дают линейчатые спектры.

ЭНЕРГИЯ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ.

Силы, удерживающие атомы в молекуле, вызваны взаимодействием внешних (валентных) электронов. При объединении атомов в молекулу состояние электронов внутренних оболочек практически не изменяется. Это подтверждается, например, тем, что рентгеновские спектры элементов, возникающие при переходах электронов внутренних оболочек, почти не зависят от того, в состав какого химического соединения входит данный элемент. Оптические же спектры молекул, как уже отмечалось, совершенно не похожи на спектры входящих в них атомов.

Энергию молекул можно разбить на три типа: а) энергия электронной оболочки молекулы $E_{эл}$; б) энергия колебаний ядер атомов, входящих в состав молекулы, около их положения равновесия $E_{кол}$; в) энергия вращения молекулы как целого $E_{вр}$. Приблизительно отдельные виды молекулярных движений можно считать независимыми и полную энергию какого-либо состояния молекулы представить в виде: $E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}$. Как показывает квантовая механика, энергии $E_{эл}$, $E_{кол}$, $E_{вр}$ изменяются дискретно. Расстояние между вращательными уровнями $\Delta E_{вр}$ значительно меньше расстояния между колебательными уровнями $\Delta E_{кол}$, которое, в свою очередь, значительно меньше расстояния между электронными уровнями $\Delta E_{эл}$. Энергию вращения молекулы можно записать в виде:

$$E_{вр} = \frac{L^2}{2I},$$

где L – момент импульса, I – момент инерции молекулы. Согласно квантовой механике, момент импульса может иметь только дискретные значения: $L = \hbar \sqrt{j(j+1)}$, где j – квантовое число момента импульса, принимающее

значения 0, 1, 2, 3, ... Таким образом, энергия вращательного движения двухатомной молекулы может принимать значения:

$$E_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2I} j_r(j_r+1), j_r = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Как видно из данной формулы, вращательные уровни с увеличением j_r располагаются все дальше и дальше друг от друга (рис. 1).

Колебательное движение атомов двухатомной молекулы удобно описывать в системе координат, связанной с центром инерции молекулы (начало этой системы помещается в центр инерции молекулы).

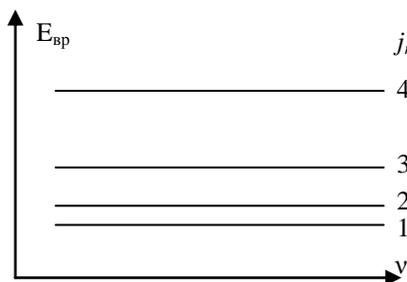


Рис. 1.

Пусть \vec{r}_1 – радиус-вектор первого ядра, а \vec{r}_2 – радиус-вектор второго ядра. Тогда радиус-вектор центра инерции молекулы \vec{R} определяется формулой: $\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}$, где m_1 и m_2 – массы

соответственно первого и второго ядер. В системе центра инерции $\vec{R} = 0$ и

$$\frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2} = 0 \quad (1)$$

Введем, кроме того, радиус-вектор относительного положения ядер атомов

$$\vec{r} = \vec{r}_1 + \vec{r}_2 \quad (2)$$

Из формул (1) и (2) следует, что

$$\vec{r}_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{r}, \quad \vec{r}_2 = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{r}.$$

Кинетическая энергия W обоих атомов выражается формулой:

$$W = \frac{m_1}{2} \left(\frac{d\vec{r}_1}{dt} \right)^2 + \frac{m_2}{2} \left(\frac{d\vec{r}_2}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left(\frac{d\vec{r}}{dt} \right)^2.$$

Величина $m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ называется *приведенной массой*. Потенциальная

энергия взаимодействия атомов в двухатомной молекуле U при заданной электронной конфигурации зависит только от расстояния r между ядрами атомов:

$U = U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = U(r)$. Полную энергию колебаний атомов в двухатомной молекуле можно записать в виде:

$$E_{\text{кол}} = \frac{1}{2} m \left(\frac{d\vec{r}}{dt} \right)^2 + U(r).$$

Таким образом, задача о колебаниях двух атомов в двухатомной молекуле сводится к задаче о движении одного тела с массой, равной приведенной массе m , в центральном поле $U(r)$. Движение центра инерции (поступательное движение молекулы как целого) не сказывается на относительном движении атомов.

Равновесное расстояние $r = r_0$, при котором потенциальная энергия минимальна, называется *длиной связи*. Найдем закон, по которому меняется потенциальная энергия взаимодействия атомов при малых смещениях из положения равновесия. Пусть $\Delta r = r - r_0$. Разложим $U(r) = U(r - r_0)$ в ряд по степеням Δr :

$$U(r) = U(r_0) + \left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_0} \Delta r + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 U}{dr^2} \right|_{r=r_0} (\Delta r)^2 + \dots$$

Так как $\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_0} = 0$, то

$$U(r) = U(r_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 U}{dr^2} \right|_{r=r_0} (r - r_0)^2, \quad (3)$$

т. е. при малых смещениях атомов из положения равновесия потенциальная энергия взаимодействия атомов в двухатомной молекуле совпадает с потенциальной энергией гармонического осциллятора, энергия квантового осциллятора принимает дискретные значения:

$$E_{\text{кол}} = \hbar\Omega(n_\theta + 1/2), \quad (4)$$

где Ω – собственная частота колебаний классического гармонического осциллятора: $\Omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$; $k = \left. \frac{d^2 U}{dr^2} \right|_{r=r_0}$; n_θ – колебательное квантовое число, которое принимает значения 0, 1, 2, 3, ...

Из формулы (3) получаем ряд равноотстоящих (эквидистантных) уровней, причем самый низкий уровень лежит при значении $E_{\text{кол}} = \frac{1}{2} \hbar\Omega$. Это означает, что ядра в молекуле не могут покоиться, они всегда совершают колебания, только с разной амплитудой. На рис. 2 приведена схема колебательных уровней молекулы при малых энергиях колебаний.

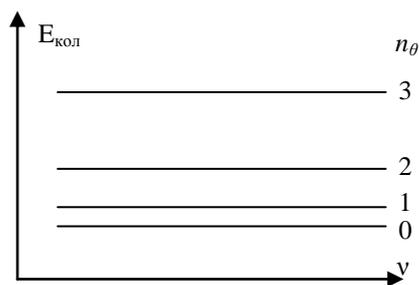


Рис. 2.

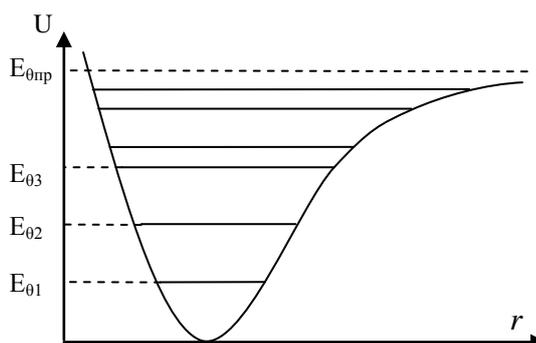


Рис. 3.

Кривая потенциальной энергии совпадает с параболой (3) только при малых колебаниях. Если ядра расходятся очень далеко друг от друга, то сила взаимодействия стремится к нулю. При тесном сближении ядер сила отталкивания возрастает быстрее, чем это следует из формулы (3). Ангармоничность (отклонение от гармонического закона), наступающая при увеличении амплитуды колебаний, приводит к тому, что по мере того, как кривая потенциальной энергии отступает от параболы, уровни начинают располагаться все теснее друг к другу, имея своим пределом энергию диссоциации молекулы $E_{\text{пр}}$. На рис. 3 приведены кривая потенциальной

энергии двухатомной молекулы и схема колебательных уровней. При $E_0 > E_{0пр}$ силы взаимодействия уже не могут связать атомы, которые совершают инфинитное движение, т. е. молекула оказывается диссоциированной.

Как уже указывалось, энергия электронных оболочек молекулы также изменяется дискретно, причем разности электронных энергий велики по сравнению с разностями колебательных и вращательных энергий (при заданной электронной конфигурации). Необходимо отметить, что при изменении электронной конфигурации (при возбуждении молекулы) кривая зависимости потенциальной энергии от расстояния тоже изменяется. С изменением этой кривой изменяется спектр значений колебательной энергии и асимптотическое значение энергии $E_{0пр}$. Также становится иным – равным суммарной энергии изолированных атомов в новом квантовом состоянии (рис.4). На рис.4 кривые 1 и 2 соответствуют разным электронным конфигурациям молекулы.

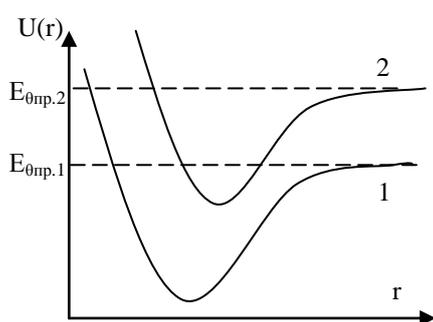


Рис. 4.

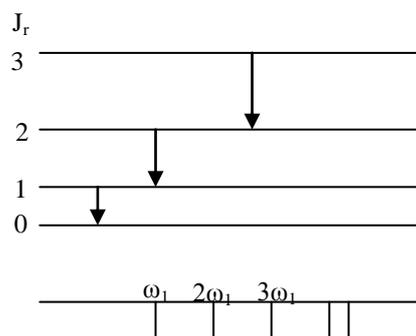


Рис. 5.

СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ.

Энергия молекулы складывается из электронной, колебательной и вращательной энергии. В основном состоянии все три вида энергии имеют наименьшие значения. При сообщении молекуле достаточного количества энергии она переходит в возбужденное состояние и затем, совершая переход в одно из более низких энергетических состояний, излучает фотон с энергией $\hbar\omega = \Delta E$, где ΔE – разность энергий соответствующих состояний молекулы.

Вращательные спектры. Фотоны с наименьшими частотами соответствуют переходам молекулы из одного вращательного состояния в другое (электронная конфигурация и энергия колебаний при этом не меняются):

$$\hbar\omega = \Delta E_{вр} = \frac{\hbar^2 J_r' (J_r' + 1)}{2I} - \frac{\hbar^2 J_r'' (J_r'' + 1)}{2I}.$$

Возможные изменения квантового числа J_r ограничены правилом отбора:

$$\Delta J_r = \pm 1, \quad (5)$$

поэтому частоты линий, испускаемых при переходах между вращательными уровнями, могут иметь значения:

$$\omega = \frac{\Delta E_{вр}}{\hbar} = \frac{\hbar}{2I} [(J_r + 1)(J_r + 2) - (J_r + 1)J_r] = \frac{\hbar}{I} (J_r + 1) = \omega_1 (J_r + 1),$$

где J_r – квантовое число уровня, на который совершается переход. Схема возникновения вращательного спектра излучения показана на рис. 5. Вращательный спектр состоит из ряда равноотстоящих линий, расположенных в далекой инфракрасной области. Измерив расстояние между линиями $\Delta\omega = \omega_1$, можно найти момент инерции молекулы. Частота ω_1 бывает порядка 10^{13} с^{-1} (длина волны λ порядка 100 мкм).

Колебательные и колебательно-вращательные спектры. В области энергий колебаний, где справедлива формула (4), выполняется следующее правило отбора для колебательного квантового числа (при неизменной электронной конфигурации):

$$\Delta n_0 = \pm 1. \quad (6)$$

Это означает, что возможны переходы лишь между соседними уровнями. При этом, согласно формуле (4), будет испускаться (поглощаться) квант света с частотой $\omega_0 = \Omega$, т. е. частота излучения совпадает с собственной частотой колебаний ядер. Если бы колебания были чисто гармоническими, то колебательный спектр состоял бы из единственной линии (для заданной электронной конфигурации) с частотой, равной собственной частоте колебаний ядер. Однако наличие ангармоничности приводит к появлению линий с другими частотами. При не очень сильных отклонениях от гармонического закона появляются частоты, кратные основной частоте ω_0 : $\omega_0, 2\omega_0, 3\omega_0, \dots$

Если бы в молекуле существовали лишь колебательные движения ядер, то ее спектр состоял бы из отдельных линий. В действительности, на каждое колебание накладывается вращательное движение молекулы, что приводит к тому, что каждый колебательный уровень расщепляется на ряд вращательных подуровней, характеризуемых квантовыми числами (рис.6).

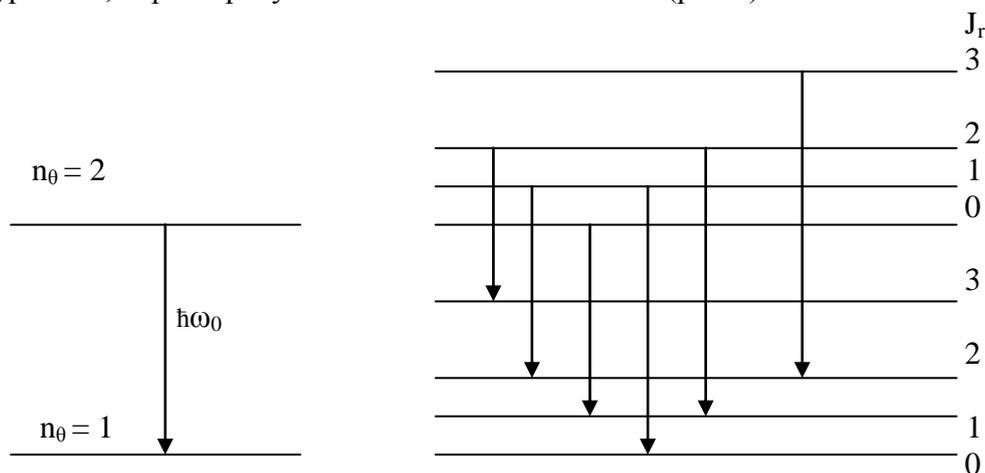


Рис. 6

В этом случае

$$\hbar\omega = \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вр}} = \hbar\omega_n (n_0' + 1/2) - \hbar\omega_n (n_0'' + 1/2) + \frac{\hbar^2 J_r' (J_r' + 1)}{2I} - \frac{\hbar^2 J_r'' (J_r'' + 1)}{2I}.$$

Для n_0 действует правило отбора (6), для J_r – правило отбора (5). Учитывая, что $n_0' > n_0''$, получим:

если $J_r' > J_r''$

$$\omega = \omega_n + \frac{\hbar}{2I} [(J_r + 1)(J_r + 2) - (J_r + 1)J_r] = \omega_{n0} + \frac{\hbar}{I} k; \quad (7)$$

если $J_r' \leq J_r''$

$$\omega = \omega_n + \frac{\hbar}{2I} [(J_r - 1)J_r - (J_r + 1)J_r] = \omega_{n0} - \frac{\hbar}{I} k; \quad (8)$$

$$k = 1, 2, 3, \dots$$

В формулах (7) и (8) J_r – вращательное квантовое число нижнего подуровня.

Совокупность вращательных линий, принадлежащих одному и тому же колебательному переходу, называется *колебательно-вращательной полосой*. Область, в которой располагаются колебательно-вращательные полосы, простирается примерно от 0,8 до 5 мкм. Как видно из рис. 6, колебательно-

вращательная полоса состоит из совокупности симметричных относительно ω_n линий, отличающихся друг от друга на $\Delta\omega = \omega_1$. Только в середине полосы расстояние в 2 раза больше, так как линия с частотой ω_n не возникает.

Электронно-колебательные спектры. Электронная оболочка молекулы может находиться в нескольких различных состояниях. Каждой такой электронной конфигурации соответствуют свои колебания ядер. В результате каждый электронный уровень молекулы расщепляется на систему колебательных подуровней (рис. 7).

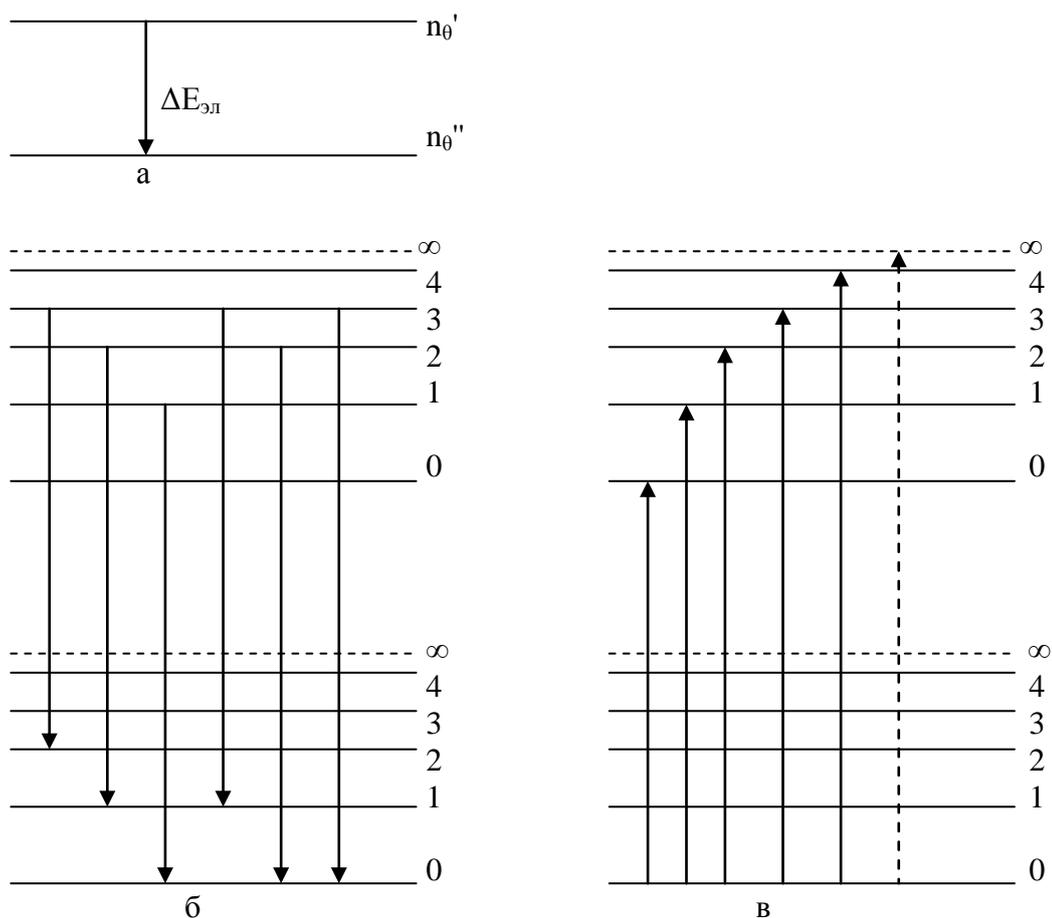


Рис. 7.

При переходе между уровнями двух групп испускается свет с частотой

$$\omega = \frac{E'_{эл} - E''_{эл}}{\hbar} + \frac{E'_{кол} - E''_{кол}}{\hbar} = \omega_{эл} + \frac{E'_{кол} - E''_{кол}}{\hbar}.$$

Для данной пары электронных состояний $\omega_{эл}$ постоянно. В отличие от переходов между колебательными уровнями одного электронного состояния, переходы между колебательными уровнями разных электронных состояний возможны при любом значении разности колебательных квантовых чисел n_{θ}' и n_{θ}'' . Действительно, на каждое колебательное состояние молекулы дополнительно наложится вращательное движение и каждому переходу $n_{\theta}' - n_{\theta}''$ будет соответствовать полоса. Спектр, образованный такой системой, носит название *электронно-колебательного*. Электронно-колебательные полосы лежат в видимой и ультрафиолетовой частях спектра. В электронно-колебательном спектре испускания (рис. 7а) возможны любые переходы между группами верхних и нижних колебательных уровней. Благодаря этому возникает сложная система полос. (Более подробно см.: Савельев И. К. Курс общей физики.)

Рассмотрим электронно-колебательный спектр поглощения (рис. 7в). Переходам на уровни верхней группы соответствуют полосы в видимой части спектра (или в близкой к ней частях). Верхние колебательные уровни сначала располагаются на одинаковых расстояниях друг от друга, а затем сбегаются к пределу, отмеченному пунктиром на рис. 7б. Благодаря этому и электронно-колебательные полосы поглощения располагаются вначале на одинаковых расстояниях друг от друга, а затем (при продвижении в сторону больших частот) все теснее и теснее, стремясь к некоторому пределу $\omega_{\text{пред}}$. На рис.7 вращательная структура спектров не представлена.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ.

Разность энергий D равновесного состояния молекулы и состояния, когда атомы (или ионы) удалены друг от друга за пределы действия межатомных сил, называется *энергией диссоциации*. Она численно равна работе, которую надо совершить, чтобы разорвать химические связи. Очевидно, что величина энергии диссоциации равна величине энергии, выделяющейся при образовании молекулы. Энергия диссоциации может быть определена по спектру поглощения молекулы. Мы уже отмечали, что место сбегаия колебательных уровней соответствует бесконечному удалению ядер, т. е. процессу диссоциации молекулы (см. рис. 7б и 8).

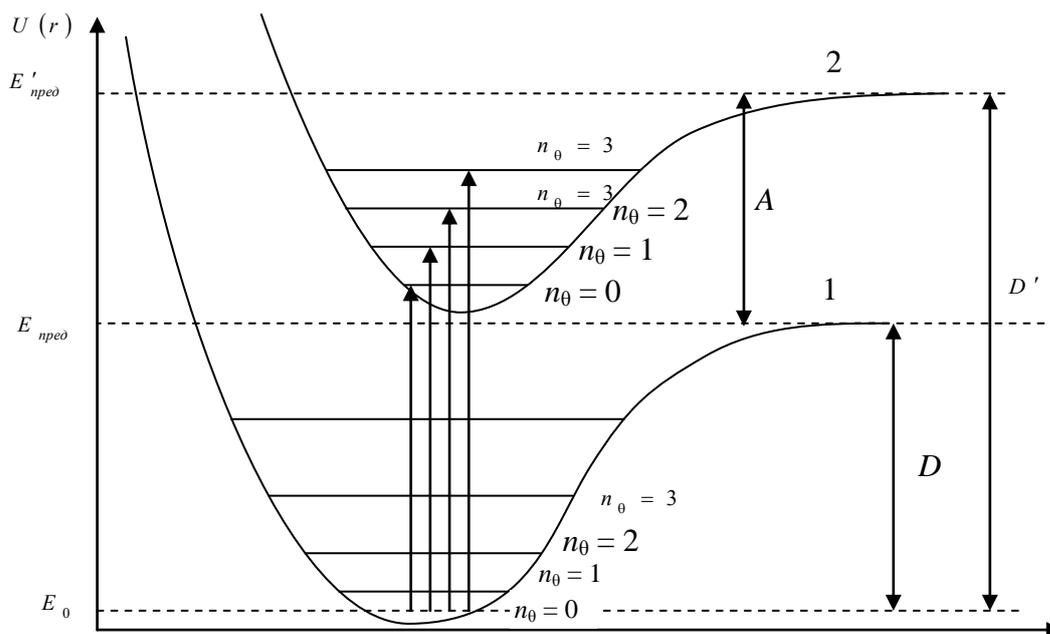


Рис. 8

На рис. 8 D – энергия диссоциации невозбужденной молекулы, D' – возбужденной. Из рис. 8 видно:

$$D = E_{\text{пред}} - E_0,$$

где $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \Omega$ – энергия нулевых колебаний молекулы в основном энергетическом состоянии. Начало отсчета на рис. 8 совпадает с минимумом потенциальной энергии взаимодействия атомов молекулы в основном энергетическом состоянии. Так как $E_{\text{пред}} \gg E_0$, то приближенно будем считать, что $D = E_{\text{пред}}$.

Наряду с энергией диссоциации молекулы в основном энергетическом состоянии D можно определить и энергию диссоциации молекулы в возбужденном состоянии D' . Потенциальная кривая, соответствующая возбужденному состоянию молекулы (кривая 2 на рис. 8), лежит выше кривой, относящейся к основному энергетическому состоянию молекулы (кривая 1). Если пренебречь энергией нулевых колебаний E_0 , энергия диссоциации D' выразится формулой:

$$D' = E_{\text{пред}}$$

Значение D' можно найти по наблюдению спектра поглощения молекулы. Электронно-колебательный спектр состоит из полос, возникающих при переходе с нижнего уровня на ряд последующих колебательных уровней возбуждения молекулы (см. рис. 7в и 8). Им соответствует ряд сбегающихся полос поглощения. За пределом сбегающих полос лежит область сплошного поглощения, когда часть энергии поглощенного света идет на сообщение атомам диссоциирующей молекулы кинетической энергии. Находя путем интерполирования предел сбегающих полос $\omega_{\text{пред}}$, мы непосредственно найдем и энергию диссоциации молекулы $D' = \hbar\omega_{\text{пред}}$.

Между энергиями диссоциации D и D' имеется определенная связь. При диссоциации молекулы в основном состоянии возникают два атома также в основных состояниях. При диссоциации возбужденной молекулы один из образующихся атомов также возбужден. Разность между энергиями D и D' равна энергии возбуждения атома A (см. рис. 8), поэтому $D' = D + A$. Если известна энергия возбуждения атома A , то из данного равенства, зная энергию D' , можно найти энергию диссоциации невозбужденной молекулы D . При диссоциации возбужденные атомы переходят в основное состояние, излучая фотоны. Диссоциация сопровождается свечением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Описание установки. Общий вид установки, на которой проводятся наблюдения спектра поглощения молекулы йода, представлен на рис. 9.

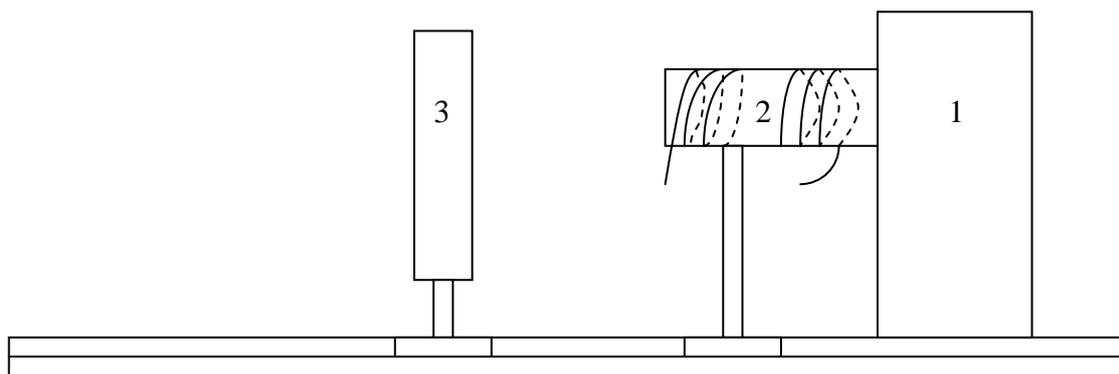


Рис. 9.

Спектр поглощения йода наблюдается на трехпризменном стеклянном спектрографе ИСП-51. Кювета с йодом 1, помещенная в цилиндрическую печь 2, устанавливается на оси спектрографа. Источником света служит лампа накаливания 3.

Порядок выполнения работы:

1. Включить источник света – лампу накаливания.
2. Глядя через линзу в кассетную часть спектрографа, убедиться, что в поле зрения попадает видимая часть спектра.

3. Включить печь (под контролем ЛАБОРАНТА!!!). Глядя в кассетную часть спектрографа, наблюдать спектр поглощения йода – на затемненном фоне узкие светлые линии, расстояние между которыми уменьшается. Если линии поглощения слишком слабы, значит, печь-кювета с йодом подогрета недостаточно.

4. По готовой пластинке измерить положение линий спектра поглощения йода и ртутной лампы при помощи компаратора.

5. По методу линейной интерполяции по известным линиям спектра ртутной лампы найти длины волн желтой и зеленой линий спектра поглощения йода. Для этого использовать формулу

$$\lambda_{yi} = \lambda(\text{Hg})_1 - \frac{\lambda(\text{Hg})_1 - \lambda(\text{Hg})_2}{x(\text{Hg})_1 - x(\text{Hg})_2} (x_{yi} - x(\text{Hg})_1),$$

где λ_{yi} – длина волны i – ой линии йода; x_{yi} – отсчет по шкале компаратора для этой линии; $x(\text{Hg})_2$, $x(\text{Hg})_1$ – отсчеты по шкале компаратора для линий ртути; $\lambda(\text{Hg})_1$, $\lambda(\text{Hg})_2$ – длины волн линий ртути. Результаты измерений занести в таблицу:

Отсчет положения линий по компаратору, деления	Длина волны линии йода, нм	Волновое число, см^{-1} ($\nu = 1/\lambda$)	$\Delta\nu$, см^{-1} ($\Delta\nu = \nu_{i+1} - \nu_i$)
1			
2...			
20			

Произвести замеры примерно 20 кантов.

6. Построить график зависимости $\Delta\nu$, с^{-1} от λ , нм. Экстраполируя эту зависимость по $\Delta\nu$, определить предельную длину волны и по ней найти энергию электронно-колебательного перехода, при котором происходит диссоциация:

$$E_{\text{пред}} = hc/\lambda_{\text{пред}},$$

где c – скорость света; h – постоянная Планка. Эта энергия состоит из энергии электронного возбуждения молекулы $E_{\text{эл}}$ и колебательной энергии, которая есть энергия диссоциации молекулы йода в первом возбужденном состоянии D' (смотри рис. 8).

То, что диссоциация молекулы происходит в возбужденном состоянии, приводит к тому, что хотя бы один из атомов йода, на которые распадается молекула, оказывается возбужденным. Независимо от того, как происходит процесс распада на самом деле, его можно представить как диссоциацию нормальной, невозбужденной молекулы (энергия диссоциации D) и возбуждение одного из атомов (энергия E_A). Тогда можно записать:

$$E_{\text{пред}} = E_{\text{эл}} + D' = D + E_A.$$

Энергия E_A для атома йода известна: $E_A = 0,94$ эВ. Отсюда можно найти энергию диссоциации невозбужденной молекулы: $D = E_{\text{пред}} - E_A$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ.

1. Представить энергетическую диаграмму молекулы.
2. Дать понятия энергий, которыми обладает молекула (виды энергий, определение величин энергий), квантовых чисел, характеризующих эти энергии.
3. Начертить схему спектров излучения и поглощения молекул.
4. Охарактеризовать причины образования электронно-колебательных и колебательно-вращательных спектров молекул.
5. Перечислить характерные колебательные константы молекул, обосновать их физический смысл.
6. Представить диаграмму кривых потенциальной энергии молекул.
7. Записать эмпирическую формулу Деландра и провести ее анализ.
8. Определить энергии диссоциации двухатомной молекулы в основном и возбужденном электронных состояниях.
9. Дать характеристику и обоснование принципа Франка-Кондона.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.

- Савельев И. К. Курс общей физики. М.: Наука, 1982, т. 3. 301 с.
- Кондратьев В. Н. Спектры атомов и молекул. М.: Физматгиз, 1959. 217 с.
- Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз, 1959. 187 с.
- Ландсберг Г. С. Оптика. М.: Наука, 1976, с. 744 – 749.