

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, спектры свободных атомов состоят из отдельных линий, длины волн которых характеризуют переходы между энергетическими состояниями электронов в атоме. В случае молекул приходится иметь дело с более сложными спектрами, которые нельзя объяснить с помощью модели, используемой при описании атомных спектров. Это связано с тем, что при соединении атомов в молекулы их электронные оболочки объединяются. Электрическое поле перестает быть сферически симметричным. Появление новых степеней свободы движения в молекуле приводит к усложнению структуры энергетических уровней молекулы, что отражается на структуре молекулярных спектров.

Как и в атоме, в молекуле имеется быстрое движение электронов, и с этим связана электронная энергия молекулы E_e ; кроме этого происходит периодическое изменение относительного расположения ядер - колебательное движение и периодическое изменение ориентации молекулы как целого - вращательное движение молекулы. Этим движениям соответствуют два вида энергии: колебательная E_V и вращательная E_J . Полную энергию молекулы можно рассматривать как сумму энергий электронного, колебательного и вращательного движений

$$E = E_e + E_V + E_J . \quad (B.1)$$

Такое разделение возможно в силу слабой зависимости друг от друга степеней свободы движения молекулы, представляющих соответствующие виды движений и их энергий. Электронная, колебательная и вращательная энергии существенно отличаются по величине, их соотношение может быть представлено оценкой

$$E_e : E_V : E_J \approx 1 : \sqrt{m/M} : m/M , \quad (B.2)$$

где m - масса электрона, M - приведенная масса ядер.

Эту оценку нетрудно провести на примере двухатомной молекулы.

Кулоновское отталкивание ядер в молекуле компенсируется отрицательным электронным объемным зарядом, сосредоточенным между ними. Если R - межъядерное расстояние, то импульс электрона, локализованного между ядрами, согласно соотношению неопределенностей, можно оценить величиной

$$p_e \sim \frac{\hbar}{R} . \quad (\text{B.3})$$

Кинетическая энергия электрона, следовательно, имеет порядок величины

$$E_e \sim \frac{p_e^2}{m} \sim \frac{\hbar^2}{mR^2} . \quad (\text{B.4})$$

Поскольку кинетическая и потенциальная энергии электрона суть величины одного порядка (теорема вириала)

$$\frac{\hbar^2}{mR^2} \sim \frac{e^2}{R} , \quad (\text{B.5})$$

то размер молекулы оказывается величиной порядка атомного размера (боровского радиуса a_o)

$$R \sim \frac{\hbar^2}{me^2} = a_o \approx 0.5 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad (\text{B.6})$$

а энергия электрона в молекуле - порядка атомных энергий

$$E_e \sim \frac{\hbar^2}{ma_o^2} \sim 10 \text{ эВ}. \quad (\text{B.7})$$

Колебательное движение ядер друг относительно друга определяется частотой колебаний $\omega \sim \sqrt{k/M}$, где M - приведенная масса ядер, k - константа квазиупругой связи.

В разложении потенциала U в ряд Тейлора по малым смещениям ядер от положения равновесия $x = R - R_o$

$$U(R) \cong U(R_o) + \left. \frac{d^2U(R)}{dx^2} \right|_{R_o} \frac{(R - R_o)^2}{2} + \dots (\text{B.8})$$

величина $\frac{d^2U(R)}{dx^2} \Big|_{R_o}$ определяет k - константу упругой связи. Полагая для оценки

$$\frac{d^2U(R)}{dx^2} \Big|_{R_o} \sim \frac{U(R_o)}{R_o^2} \sim \frac{E_e}{R_o^2}, \quad (\text{B.9})$$

и, используя формулы (B.6) и (B.7), получим

$$k \cong \frac{\hbar^2}{mR_o^4}; \quad E_v \sim \hbar \sqrt{\frac{k}{M}} \sim E_e \sqrt{m/M}; \quad (\text{B.10})$$

Следовательно

$$E_v / E_e \sim \sqrt{m/M} \ll 1. \quad (\text{B.11})$$

Вращательная энергия по порядку величины определяется формулой жесткого ротатора

$$E_J = L^2/2I, \quad (\text{B.12})$$

здесь L - момент количества движения (момент импульса) молекулы, $I = MR_o^2$ - момент ее инерции.

Согласно правилу квантования, момент количества движения равен $L = \hbar \sqrt{J(J+1)}$.

Тогда энергия вращательного движения молекулы имеет порядок величины.

$$E_J \sim \frac{\hbar^2}{MR^2}, \quad (\text{B.13})$$

а соотношение её с электронной энергией есть

$$\frac{E_J}{E_e} \sim \frac{m}{M} . \quad (\text{B.14})$$

Таким образом, характерные значения этих энергий:

$$E_e \sim 1 \div 10 \text{ эВ},$$

$$E_v \sim 10^{-2} \div 10^{-1} \text{ эВ},$$

$$E_J \sim 10^{-4} \div 10^{-3} \text{ эВ} .$$

В действительности различные степени свободы молекулы, хотя и слабо связаны между собой, их взаимодействия проявляются в тонких деталях молекулярных спектров. Спектр двухатомной молекулы существенно отличается от спектров атомов. Наличие колебательных и вращательных степеней свободы приводит к тому, что оптические спектры излучения и поглощения молекулы имеют “полосатый” вид в отличие от “линейчатых” спектров атомов.

1. СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ И СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ.

Молекула, как и атом, является микроскопической системой, которая подчиняется квантовым законам и обладает совокупностью стационарных состояний с определенными значениями энергии – набором дискретных уровней энергии. Уровни энергии молекулы определяются из решения уравнения Шредингера.

Для такого сложного образования как молекула решение этого уравнения возможно только приближенными методами. Впервые приближенное решение уравнения Шредингера для простейшей молекулы H_2^+ было предложено в 1927г. М. Борном и Р. Оппенгеймером. На основании приближения Борна-Оппенгеймера (адиабатического приближения) проводится разделение уравнения Шредингера на отдельные уравнения для электронной и ядерной подсистем [1].

Из-за большого различия в массах ядра и электроны представляют две слабо связанные между собой подсистемы - тяжелую и легкую. Ядра движутся настолько медленно, что их можно считать в первом приближении неподвижными. На основании адиабатического приближения используется

теория возмущения с малым параметром $m/M \ll 1$ для разделения ядерных и электронных переменных в уравнении Шредингера [2].

В уравнении Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.1)$$

\hat{H} - молекулярный гамильтониан,

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} , \quad (1.2)$$

в котором первые два члена - операторы кинетической энергии ядер и электронов, V_{nn} , V_{ne} , V_{ee} - члены, соответствующие потенциальной энергии взаимодействия ядер, электронов с ядрами и электронов между собой, E - допустимое значение энергии системы, $\Psi(r, R)$ - волновая функция, полностью определяющая состояние системы. Основное допущение адиабатического приближения состоит в том, что волновая функция $\Psi(r, R)$ может быть представлена в виде произведения $\Psi_e(r, R) \cdot \Phi_n(R)$, где $\Phi_n(R)$ - волновая функция, описывающая движение ядер и зависящая только от координат ядер $R \equiv R_1, R_2, \dots$, $\Psi_e(r, R)$ - волновая функция электронов, зависящая от координат электронов $r \equiv r_i, r_j, \dots$ и ядер R , но координаты ядер входят в нее только как параметры. Обычно параметрическую зависимость от координат ядер для двухатомной молекулы записывают, вводя межъядерное расстояние R .

В адиабатическом приближении вклад кинетической энергии ядер в уравнении (1.1) мал, поэтому при использовании метода разделения движений в данном уравнении можно пренебречь вкладом кинетической энергии ядер

(т.е. оператором $-\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2$)

$$\hat{H}_e \Psi_e(r, R) = E_e(R) \Psi_e(r, R) , \quad (1.3)$$

$$\hat{H}_e = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} . \quad (1.4)$$

Уравнение (1.3) описывает движение электронов в поле неподвижных ядер. В этом уравнении для электронного состояния $\Psi_e(r, R)$ энергия $E_e(R)$ есть полная энергия электронов, включающая энергию электростатического отталкивания ядер. Эту величину называют *электронным термом*.

Так как электроны движутся значительно быстрее ядер, то энергия электронов принимает значение, соответствующее положению ядер. Прибавив к энергии электронов кулоновскую энергию отталкивания ядер получаем потенциальную энергию, под влиянием которой ядра совершают колебания. Таким образом, электронный терм и есть, фактически, потенциальная энергия взаимодействия ядер. Действительно, при учете ядерного движения в уравнении (1.1) в процессе разделения переменных в уравнении для функции состояния ядер $\Phi_n(R)$, электронный терм играет роль потенциальной энергии взаимодействия ядер:

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 + E_e(R) \right] \Phi_n(R) = E_e \Phi_n(R). \quad (1.5)$$

Здесь E - полная энергия всей системы, т.е. электронов и ядер - уже не зависит от параметра R , а является константой, как и должно быть в стационарном состоянии замкнутой системы.

2. ЭЛЕКТРОННЫЙ ТЕРМ МОЛЕКУЛЫ

Как отмечено в предыдущем параграфе, электронный терм характеризует зависимость энергии электронов с учетом энергии взаимодействия ядер - их притяжения и отталкивания - от расстояния между ними.

Взаимодействие атомов в молекуле, естественно, зависит от состояний, в которых они находятся. Вид потенциальных кривых взаимодействия ядер (электронные термы) зависит от исходных состояний сближающихся атомов.

Рассмотрим сначала сближение двух невозбужденных атомов А и В и *примем*, что при $R_{AB} \rightarrow \infty$ энергия системы равна нулю $U(R_{AB} \rightarrow \infty) = 0$.

Сближение двух невозбужденных атомов дает некоторый электронный терм молекулы $U_{A+B}(R)$, см. Рис.1. Характерными параметрами терма являются: равновесное межъядерное расстояние R_0 , энергия диссоциации D и энергия терма при $R_{AB} \rightarrow \infty$. Характерным параметром терма является также

“ширина” его потенциала ΔR – величина, которую мы введем пока условно, не определяя ее точно.

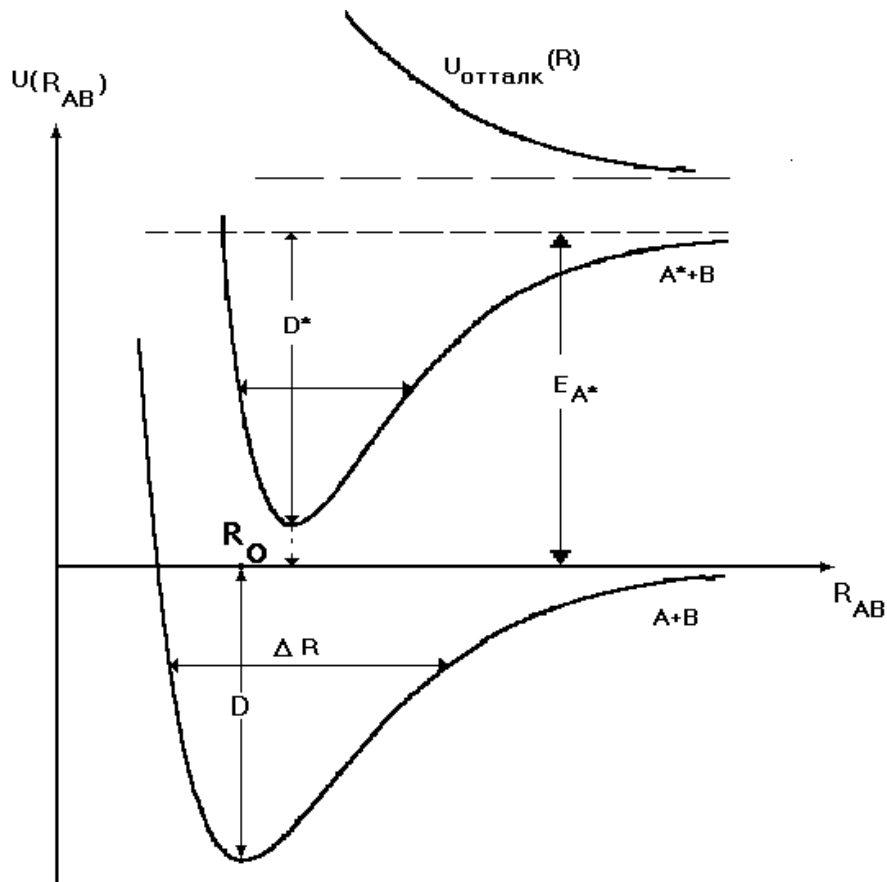


Рис. 1. Электронные термы двухатомной молекулы.

Если один из сближающихся атомов возбужден, например A^* , то при $R_{A^*B} \rightarrow \infty$ энергия системы равна энергии возбуждения атома E_{A^*} . При сближении атомов A^* и B мы получим другой электронный терм молекулы $U^*(R_{A^*B})$ с другими характерными параметрами R_0^* , D^* и ΔR^* . Естественно, $U(R_{A^*B} \rightarrow \infty) \rightarrow E_{A^*}$. Это терм возбужденной молекулы. Ниже все параметры, относящиеся к терму возбужденной молекулы будем отмечать звездочкой $*$.

При некоторых исходных состояниях атомов они могут вовсе не испытывать притяжения, а лишь отталкиваться. В этом случае получается другой характерный терм - отталкивательный (или “разлетный”) $U_{\text{отгальк}}(R)$ (см. Рис.1). Попав в такое электронное состояние молекула разлетается на атомы. Отталкивательный терм имеет лишь два характеризующих его параметра – крутизну и энергию при $R_{AB} \rightarrow \infty$ (см. Рис.1).

Разность энергий электронных молекулярных термов имеет порядок величины энергии электронов, т.е. (см. (B7).) энергий уровней атомов.

Естественно, в различных электронных состояниях молекула будет иметь и различные колебательные частоты и различные моменты инерции.

3. АНГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР.

Потенциал колебательного движения ядер (см. (B.8)), т.е. электронный терм, $E_e(R)$, полученный из уравнений (1.3), (1.4), не является потенциалом гармонического осциллятора. Для качественной оценки влияния ангармоничности колебаний воспользуемся принципом соответствия. Тогда для энергии высоких уровней (где $v \gg 1$ и $E_n - E_{n-1} \ll E_n$) получим дифференциальное уравнение

$$\hbar\omega_{v,v-1} = E_v - E_{v-1} \cong \frac{dE_v}{dv} = \hbar\omega(E_v), \quad (3.1)$$

где $\omega(E_v)$ - классическая частота колебаний ангармонического осциллятора, имеющего потенциал вида электронного термина молекулы $U(R)$ (см. Рис. 2).

Классическая частота ангармонического осциллятора определяется периодом T его колебаний:

$$\frac{1}{\omega(E)} = \frac{T}{2\pi} = \frac{1}{\pi} \int_{R_1(E)}^{R_2(E)} \frac{dR}{\dot{R}(R)}; \quad \dot{R}(R) = \frac{dR}{dt} = \sqrt{\frac{2(E - U(R))}{M}}, \quad (3.2)$$

здесь \dot{R} - классическая скорость осциллятора, $R_1(E)$ и $R_2(E)$ - классические точки поворота (см. рис.2).

Для аналитического решения уравнения (3.2) необходимо знать функцию $U(R)$ и найти $\omega(E)$. Мы ограничимся качественным методом, задав $\omega(E)$ графически в виде, изображенном на Рис. 3. Такой качественный вид зависимости частоты классических колебаний от энергии следует из вида потенциала (см.Рис.2).

При низких энергиях вблизи дна потенциальной ямы колебания близки к гармоническим с частотой ω_0 , определяемой формой дна ямы. По мере роста энергии период колебаний увеличивается, частота уменьшается, и при $E \rightarrow D$

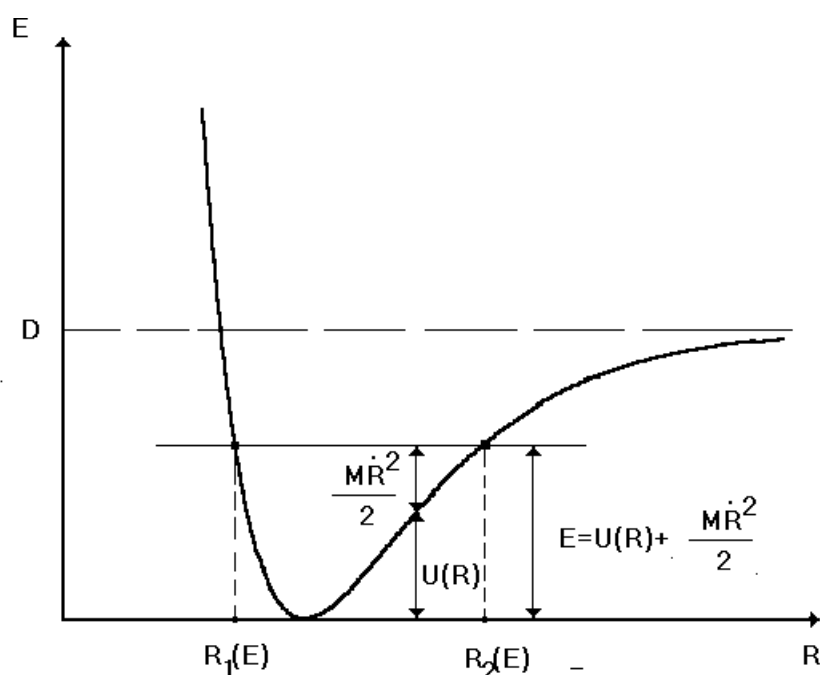


Рис.2 Потенциал ангармонического осциллятора.

движение становится аperiодическим. Там же (см. Рис.3) изображена функция $\Phi(E)$ - графическое решение уравнения (3.1):

$$\Phi(E) = \int_0^E \frac{dE}{\hbar\omega(E)} = \nu + \text{const} \quad (3.3)$$

Корни уравнения (3.3) E_1, E_2, E_3, \dots (см.Рис.3) и являются уровнями энергии ангармонического осциллятора. Как видно, уровни E_ν сгущаются по мере роста энергии; это обусловлено уменьшением частоты колебаний. Характер сгущения, очевидно, определяется видом функции $U(R)$ (т.е. электронным термом) при $R \rightarrow \infty$.

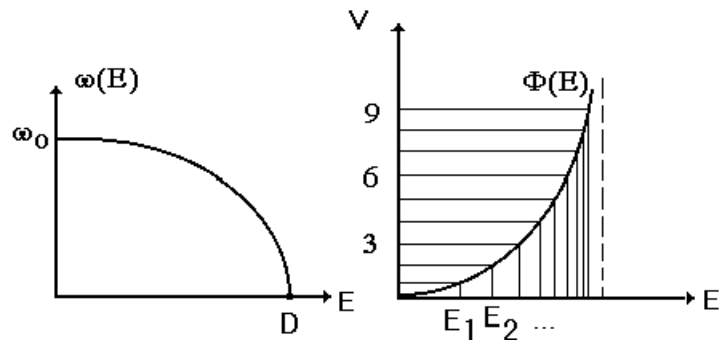


Рис. 3. Графическое решение уравнения (3.1).

4. ПОТЕНЦИАЛ МОРЗЕ.

Существует множество различных аппроксимаций типичного вида электронного молекулярного терма. Одной из наиболее удачных (для различных прикладных задач) аппроксимаций оказался, так называемый, потенциал Морзе:

$$U(x) = D (e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x}) , \quad (4.1)$$

здесь $x = R - R_0$ - отклонение от равновесного межъядерного расстояния, α - параметр, характеризующий крутизну склонов потенциальной ямы, D - энергия диссоциации.

Решение задачи о колебательном движении ядер в потенциале Морзе (см. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Квантовая механика, III т. М. 1974г. стр.96-97) определяет энергию колебательного уровня

$$E_n = -D \left(1 - \frac{\alpha \hbar}{\sqrt{2mD}} (v + 1/2) \right)^2 \quad (4.2)$$

где $v=0,1,2,\dots,v_{\max}$.

Отметим, что число уровней в потенциале Морзе конечно; v_{\max} - номер последнего уровня, для которого еще выполняется условие:

$$\left(\frac{\alpha \hbar}{\sqrt{2mD}} (v + 1/2) \right) < 1 \quad (4.3)$$

При малых смещениях от положения равновесия, т.е. при $\alpha x \ll 1$, потенциал Морзе может быть представлен в виде гармонического

$$U(\alpha x \ll 1) \cong -D + \alpha^2 D x^2 + \dots \quad (4.4)$$

с константой квазиупругой связи, равной $2\alpha^2 D$.

Уровни энергии осциллятора Морзе, найденные при решении уравнения Шредингера, суть

$$E_v = -D + \hbar\omega(v+1/2) - \hbar\omega_x(v+1/2)^2 \quad ; \quad (4.5)$$

здесь ω - частота осциллятора на низких уровнях (аналогичная ω_0 на Рис.3), $\omega_x \ll \omega$ - константа ангармоничности.

Уровни осциллятора Морзе сгущаются по мере роста номера уровня, число уровней конечно. Это число можно найти из условия

$$E_v - E_{v-1} \Big|_{v=v_{\max}} \cong \frac{dE}{dv} = 0$$

Отсюда получим

$$v_{\max} = \frac{\hbar\omega}{2\hbar\omega_x} \quad (4.6)$$

Энергия последнего уровня с номером v_{\max} , близка к нулю. Условие $E_{v_{\max}} = 0$ вместе с (4.6) дает связь константы ангармоничности ω_x с основной частотой осциллятора ω и энергией диссоциации D :

$$(\hbar\omega)^2 = 4\hbar\omega_x D \quad . \quad (4.7)$$

Важно отметить, что колебательный квант осциллятора Морзе **линейно** уменьшается по мере роста номера уровня

$$\hbar\omega_{v,v-1} = E_v - E_{v-1} = \hbar\omega_{10}(1 - v/v_{\max}) ; \quad (4.8)$$

здесь $\hbar\omega_{10} = \hbar\omega - 2\hbar\omega_x$ - частота перехода с уровня $v = 1$ на уровень $v=0$.

Сравнивая разложение (4.4) с разложением (B.8), учитывая (B.10) можно легко оценить параметр крутизны α по формуле:

$$\alpha = \omega_0 \sqrt{\frac{M}{2D}} \quad (4.9)$$

M - приведенная масса ядер..

5. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ.

При переходе между двумя различными уровнями энергии молекула излучает или поглощает квант, частота которого определяется соотношениями

$$\begin{aligned} \hbar\Omega &= [E_e^* - E_e] + [\hbar\omega^*(v^* + 1/2) - \hbar\omega(v + 1/2)] + [B^*J^*(J^* + 1) - BJ(J + 1)] = \\ &= \hbar\Omega_e + \hbar\Omega_{v^*v} + \hbar\Omega_{J^*j} \end{aligned} \quad (5.1)$$

здесь не учтена ангармоничность осциллятора.

Не занимаясь анализом правил отбора, ограничивающих возможность изменения квантовых чисел при переходах, скажем лишь, что при переходе между различными электронными термами молекулы никаких запретов на изменение колебательного квантового числа не накладывается $\Delta v = v^* - v$ - произвольно. Изменение вращательных квантовых чисел подчинено правилу отбора $\Delta J = J^* - J = 1, 0, -1$, (переход $J^*=0 \leftrightarrow J=0$ запрещен).

Схема возможных переходов между двумя молекулярными термами изображена на Рис.4. Частота, соответствующая разности энергий уровней $v^* = 0, J^* = 0$ и $v = 0, J = 0$ есть электронное слагаемое $\hbar\Omega_e$ в (5.1); сам же переход $J^*=0 \rightarrow J=0$, соответствующий этой частоте, запрещен и в спектре отсутствует.

Ниже, для определенности будем везде иметь в виду переходы **в спектрах поглощения - “снизу вверх”**.

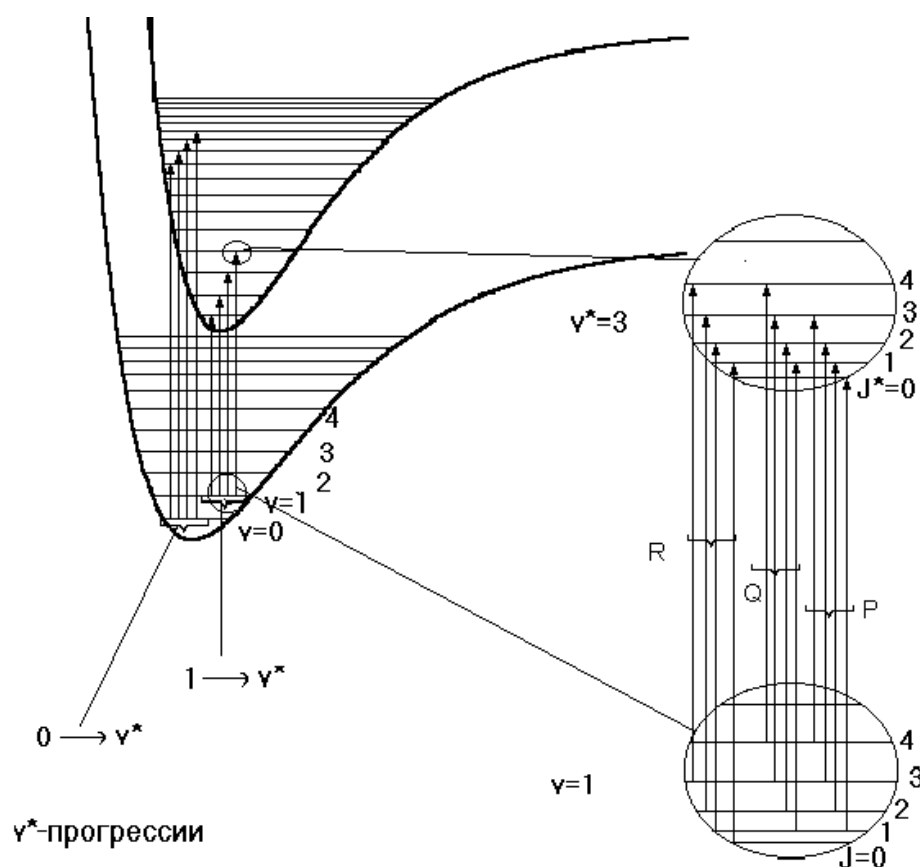


Рис.4. Схема переходов между двумя молекулярными термами.

Справа в кружках в увеличенном масштабе - вращательные уровни, принадлежащие колебательным уровням $v=1$ и $v^*=3$, и переходы между ними; члены P - ветви - $J=J^*+1$, Q-ветви- $J=J^*$ и R - ветви $J=J^*-1$.

Переходы между колебательными уровнями термов подразделяются на прогрессии: переходы с $v = \text{const}$ на все возможные v^* составляют v^* -прогрессию, переходы со всех v на $v^* = \text{const}$ - v -прогрессию.

На Рис.4 изображены две v^* -прогрессии $0 \rightarrow v^*$ и $1 \rightarrow v^*$. Каждый член прогрессии представляет собой полосу со структурой, обусловленной переходами между вращательными подуровнями (см.Рис.4). Отметим, что соседние члены v^* -прогрессии отличаются по энергии (частоте) на величину, равную колебательному кванту возбужденного терма $\hbar\omega_{v^*,v^*-1}^*$; величина кванта зависит от v^* . Соседние же члены v -прогрессии отличаются по энергии (частоте) на величину, равную колебательному кванту нижнего терма $\hbar\omega_{v,v-1}$. Спектр, соответствующий прогрессиям $0 \rightarrow v^*$ и $1 \rightarrow v^*$ (на Рис.4) изображен на Рис. 5.

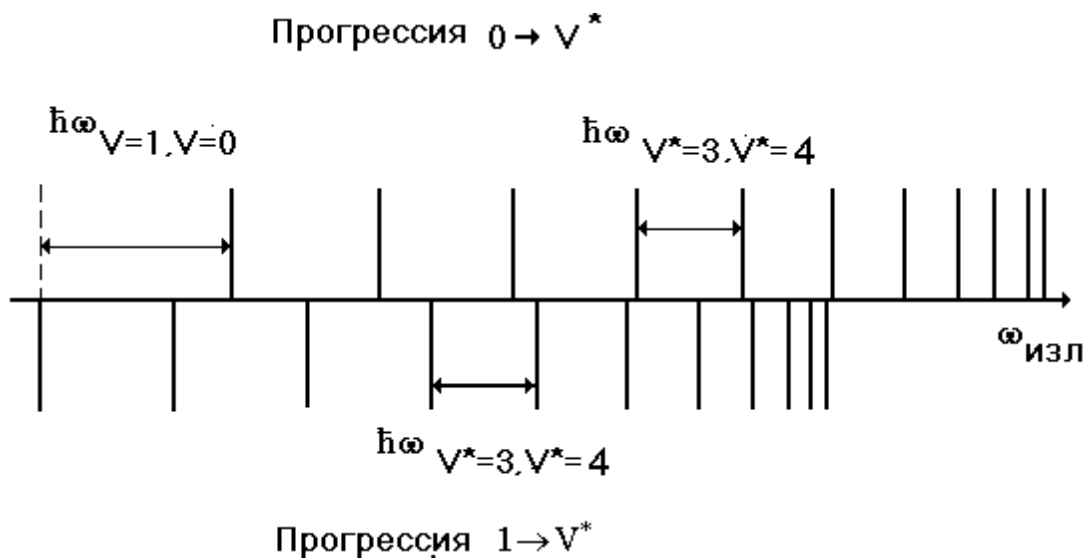


Рис.5. Схема спектра двух прогрессий .

Переходы между вращательными уровнями при заданных v и v^* .

В данной задаче эти переходы детально не исследуются, однако именно они определяют структуру полосы, в частности, характерный для переходов между колебательными уровнями конкретной пары термов **кант** (см. Рис.6). Кантом называется резкая граница электронно-колебательной полосы, возникающая в результате сгущения вращательных линий.

На Рис.4 возбужденный терм, как говорят смещен в сторону больших межъядерных расстояний (это значит $R_0^* > R_0$). В этом случае вращательные постоянные таковы, что $B^* < B$ (см. ниже формулу (5.2)); вращательные уровни нижнего терма расположены реже, нежели верхнего.



Рис.6. Канты полос V^* - прогрессии, $B^* > B$.

Выражение для вращательного слагаемого частоты линии (см.5.1) есть:

$$\hbar\omega_J = B^*J^*(J^*+1) - BJ(J+1) \quad (5.2)$$

в трех случаях, допустимых правилом отбора по изменению момента импульса

$$\Delta J = J^* - J = 0, \pm 1 \quad (5.3)$$

приобретает вид

$$\begin{aligned} \hbar\omega_J = & (B^* - B) J^2 - (B^* + B) J \quad \text{при } J^*=J-1, \Delta J=-1 \text{ - (P-ветвь)} \\ & (B^*-B) J (J+1) \quad \text{при } J^*=J, \Delta J=0 \text{ - (Q-ветвь)} \\ & (B^* - B)J^2 - (3B^* - B)J + 2B^* \quad \text{при } J^*=J+1, \Delta J=1 \text{ - (R-ветвь)} \end{aligned} \quad (5.4)$$

Зависимость, представленная на Рис.7(а,б) есть, так называемая, диаграмма Фортра, отображающая структуру электронно-колебательной полосы в двух случаях: $B^* < B$ ($R^* > R$) (Рис.7а) и $B^* > B$ ($R^* < R$) (Рис.7б).

Рассматривая вращательную структуру полосы, заметим, что все члены R - ветви ($J = J^* - 1$) смещены относительно аналогичных членов Q - ветви ($J = J^*$) и, тем более, P - ветви ($J = J^* + 1$) в сторону больших частот (в “фиолетовую” сторону). По мере роста J (или J^*) члены всех трех ветвей будут смещаться, при $B^* < B$, в сторону меньших частот (в “красную” сторону), однако первые члены R - ветви будут смещены относительно частоты чисто колебательного “перехода” $J = 0 \rightarrow J^* = 0$ (он запрещен!) в “фиолетовую” сторону. Таким образом с “фиолетовой” стороны от частоты $0 \rightarrow 0$ “перехода” и всей полосы образуется кант полосы из густо расположенных линий R - ветви.

В случае $B^* > B$ (такой случай встречается реже) кант полосы образуется линиями P - ветви с “красной” стороны от частоты $0 \rightarrow 0$ “перехода” и всей полосы (Рис.7б).

Характерный вид нескольких полос одной прогрессии изображен на Рис.6. Смещение канта относительно частоты $0 \rightarrow 0$ “перехода” часто игнорируют, оно невелико.

Отметим, наконец, что соседние прогрессии, например, $0 \rightarrow v^*$ и $1 \rightarrow v^*$ на Рис.4 могут перекрываться в реальном наблюдаемом спектре; приблизительная эквидистантность кантов в спектре в целом при перекрытии прогрессии нарушается; в каждой же из прогрессий она, естественно, сохраняется.

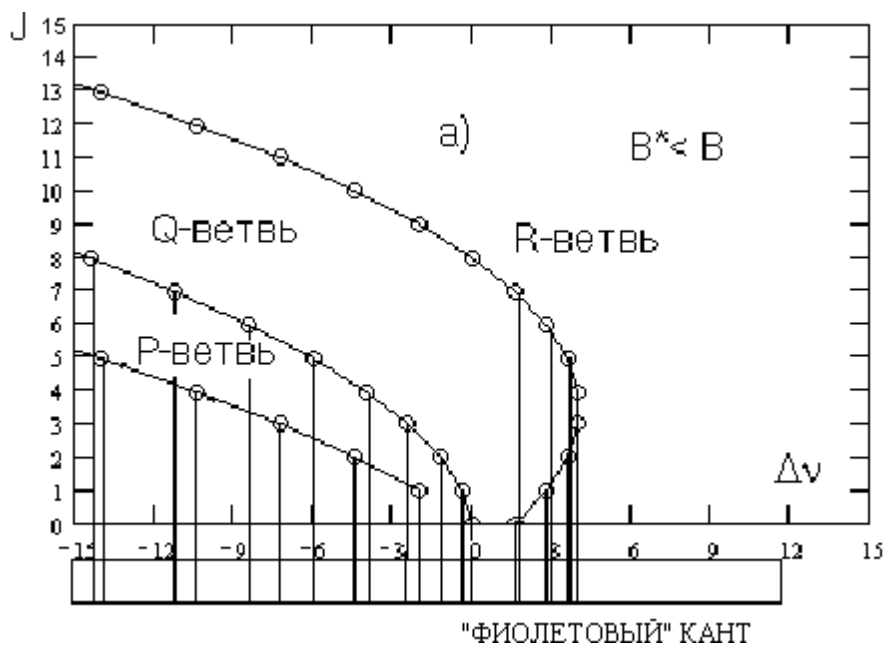


Рис. 7а. Вращательная структура электронно-колебательной полосы (диаграмма Фортра) – $R^* > R$.

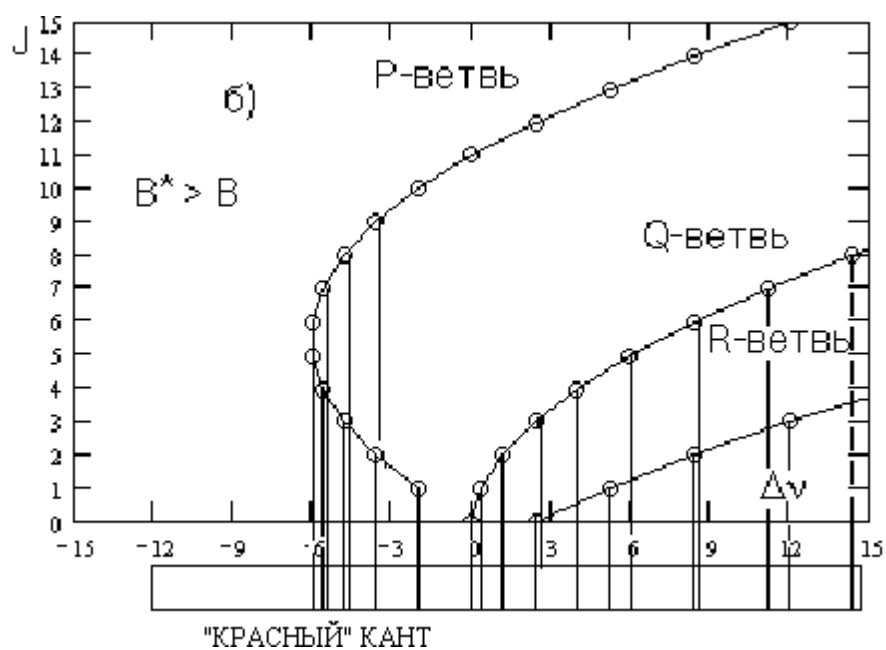


Рис. 7б. Вращательная структура электронно-колебательной полосы (диаграмма Фортра) – $R^* < R$.

6. ПРИНЦИП ФРАНКА - КОНДОНА.

Распределение интенсивности излучения (поглощения) в полосах прогрессии регламентируется принципом Франка - Кондона, согласно которому наиболее интенсивными будут те электронные переходы, при которых не изменяются импульсы и координаты ядер. Переходы же, для осуществления которых импульсы либо координаты ядер должны заметно измениться - маловероятны.

Оценим величину смещения ядер за время электронного перехода, в качестве меры которого примем время пересечения электроном объема молекулы $\tau_e \sim R_0/v_e$.

Из соотношения для энергий (В.11)

$$E_v / E_e \sim \sqrt{m/M} \sim \frac{M v_{\text{я}}^2}{m v_e^2} \quad (6.1)$$

следует соотношение скоростей электронов и ядер

$$v_{\text{я}} / v_e \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{3}{4}} \quad (6.2)$$

Соотношение же характерных времен движения электронов и ядер обратно пропорционально соотношению частот, т.е. энергий

$$\tau_e / \tau_{\text{я}} \sim \omega_e / \omega_{\text{я}} \sim \sqrt{m/M} \quad (6.3)$$

Из формул (5.2), (5.3) находим, что относительная величина смещения ядер за “электронное” время мала

$$\Delta R_{\text{я}} / \Delta R_0 \sim v_{\text{я}} \tau_{\text{я}} / v_e \tau_e \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{1}{4}} \ll 1. \quad (6.4)$$

Аналогичный результат можно получить и для относительной величины изменения импульса ядер за “электронное время”

$$\Delta p_{\text{я}} / p_{\text{я}} \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{1}{4}} \ll 1. \quad (6.5)$$

Инертность ядер и является физической причиной принципа Франка - Кондона.

Действие этого принципа рассмотрим на примере сильно смещенных термов; именно эта ситуация и имеет место при поглощении света молекулами I_2 (см. Рис.8).

В невозбужденной молекуле йода ядра находятся в узкой области шириной ΔR_0 вблизи равновесной точки R_0 со средним значением импульса, равным нулю (“покоятся”). **Интенсивным будет переход в такие колебательные состояния возбужденного электронного терма, в которых ядра “покоятся” в классических точках поворота (они указаны стрелками на Рис. 8), расположенных в полосе ΔR_0 вблизи R_0 .** Это переходы с уровня $v = 0$ на уровни $v^* \cong 2 \div 6$ (на этом рисунке!); их называют “вертикальными переходами”. Переход же $v = 0 \rightarrow v^* = 0$, требующий заметного изменения координат ядер будет относительно мало вероятен (пунктирная стрелка).

Распределение интенсивности в v^* - прогрессии в этом случае приблизительно изображено на Рис.9 ; первые члены прогрессии (малые v^*) часто вообще не видны, их наблюдение затруднительно. В молекуле I_2 “заметное” поглощение начинается с $v^* \sim 15-17$.

7. СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЙОДА.

В данной задаче наблюдаются в поглощении две v^* - прогрессии ($0 \rightarrow v^*$ и $1 \rightarrow v^*$) в системе полос, соответствующих переходу с основного молекулярного терма молекулы I_2 на возбужденный терм.

При $R_{(I+1)} \rightarrow \infty$ молекула йода в основном электронном состоянии распадётся на пару невозбужденных атомов $I(^2P_{3/2})$, а в возбужденном - на пару, в которой один из атомов возбужден $I(^2P_{3/2}) + I(^2P_{1/2})$. Разность энергий термов молекулы при $R_{(I+1)} \rightarrow \infty$ равна энергии возбуждения атома $\Delta E (^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}) \approx 0.94$ эВ.

Задача эксперимента состоит в определении или оценке параметров обоих молекулярных термов молекулы йода: их ширин, глубин, взаимного расположения и характера смещения термов.

Для точного определения упомянутых параметров необходимо, вообще говоря, наблюдать две полных прогрессии, например $v=0 \rightarrow$ “все v^* ” и “все $v \rightarrow v^*$ ” “= const. Мы же наблюдаем две неполных v^* прогрессии v^* и $1 \rightarrow v^*$, причем первые члены обеих прогрессий из-за смещения термов отсутствуют в силу

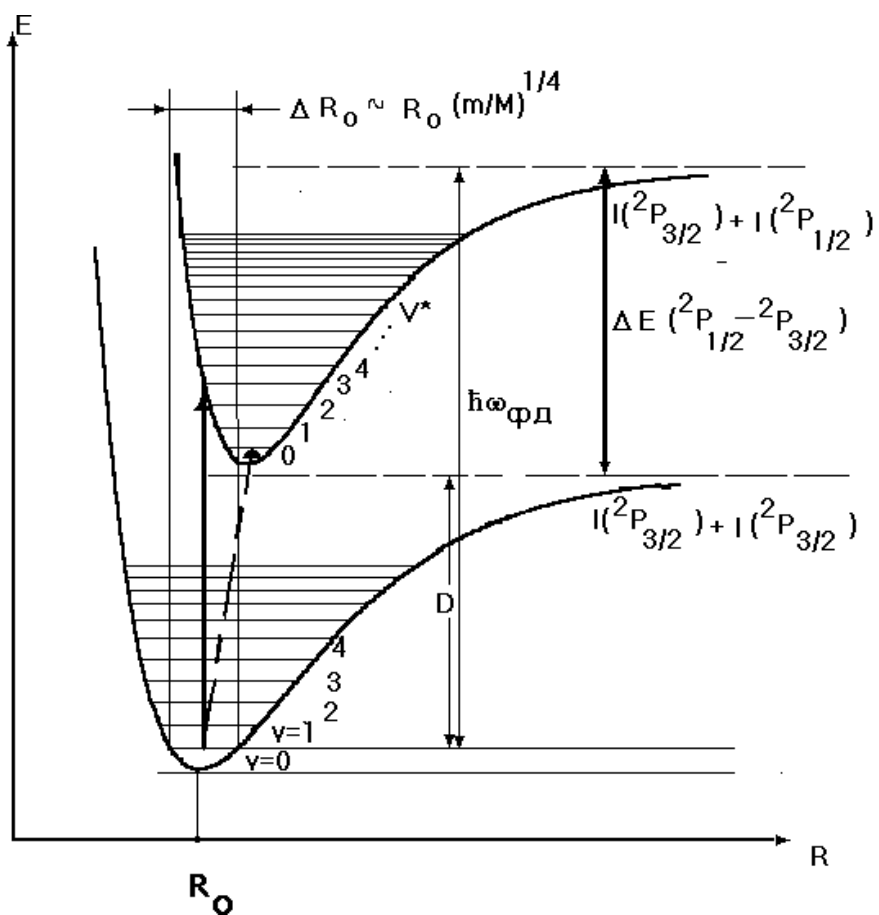


Рис.8. Электронные термы молекулы I_2 .

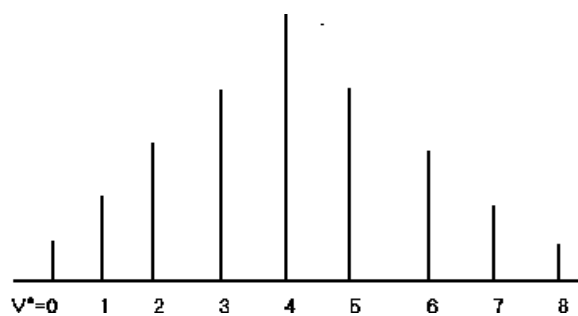


Рис.9. Распределение интенсивности в прогрессии $v=0 \rightarrow v^*$ для термов, изображенных на Рис.8.

принципа Франка - Кондона; переходы на “малые” $v^* \sim 1$ оказываются маловероятными и, следовательно, мало интенсивны.

Расположение термов таково, что первые заметные канты полос поглощения обеих прогрессий в видимой (оранжевой) области спектра соответствуют переходам с колебательных уровней $v=0$ и $v=1$ нижнего электронного терма на уровни, соответственно, $v_{\min}^* \approx 17$ и $v_{\min}^* \approx 12$. **Точную границу прогрессии принцип Франка - Кондона не определяет; величину v_{\min}^* , по крайней мере, в одной из прогрессий, приходится задавать. Этого оказывается достаточно, чтобы определить параметры обоих молекулярных термов по двум неполным прогрессиям.**

В спектре поглощения молекулярного йода при комнатной температуре выделяются две прогрессии с медленно меняющимся расстоянием между кантами полос: это прогрессии $0 \rightarrow v^*$ и $1 \rightarrow v^*$.

Разность энергий (частот, волновых чисел) двух соседних кантов прогрессии равна разности энергий двух колебательных уровней v^* и $v^* - 1$. Последовательность разностей волновых чисел соседних пар кантов определяет зависимость колебательного кванта от номера уровня v^* (формула (4.8)). Задавая v_{\min}^* для самого “красного” канта прогрессии можно оценить основную частоту осциллятора Морзе $\hbar\omega_{10}^*$, полное число колебательных уровней v_{\max}^* и константу ангармоничности $\hbar\omega_x$. **Таким образом, после задания v_{\min}^* каждому канту прогрессии сопоставляется определенный номер.**

Последовательность энергий (частот, волновых чисел) кантов прогрессий сходится к пределу - переходу на “последний” колебательный уровень $v^* = v_{\max}^*$; поглощение молекулой кванта с большей энергией приведет к диссоциации молекулы $I_2 + \hbar\omega \rightarrow I(^2P_{3/2}) + I^*(^2P_{1/2})$. **Энергия кванта, соответствующая пределу прогрессии, есть энергия фотодиссоциации $\hbar\omega_{\text{фд}}$.**

Энергия фотодиссоциации превышает энергию диссоциации молекулы в нижнем электронном состоянии на величину, равную разности энергий термов при $R_{(I+1)} \rightarrow \infty$, т.е. на энергию возбуждения атома йода ΔE (см.Рис. 8)

$$\hbar\omega_{\text{фд}} \approx D + \Delta E \quad (7.1)$$

Далее отметим, что канты полос $0 \rightarrow v^*$ и $1 \rightarrow v^*$ сдвинуты (**при одинаковых v^* !**) друг относительно друга на величину, равную колебательному кванту $\hbar\omega_{10}$ в нижнем электронном состоянии (см. Рис.5). Это дает возможность определить колебательный квант $\hbar\omega_{10}$ и затем, зная D - все остальные параметры нижнего электронного терма: константу ангармоничности $\hbar\omega_x$ и параметр α потенциала Морзе.

Рецепт определения колебательного кванта $\hbar\omega_{10}$ следующий.

Обозначив энергию $\hbar\Omega_{v,v^*}$ (частоту, волновое число) канта полосы $v \rightarrow v^*$, выберем из обеих прогрессий $0 \rightarrow v^*$ и $1 \rightarrow v^*$ такие пары соседних кантов $\hbar\Omega_{0,v^*}$, $\hbar\Omega_{0,v^*-1}$ и $\hbar\Omega_{1,v^*}$, $\hbar\Omega_{1,v^*-1}$, чтобы разности, равные кванту $\hbar\omega_{v^*,v^*-1}$

$$\hbar\Omega_{0,v^*} - \hbar\Omega_{0,v^*-1} = \hbar\omega_{v^*,v^*-1} \quad (7.2a)$$

$$\hbar\Omega_{1,v^*} - \hbar\Omega_{1,v^*-1} = \hbar\omega_{v^*,v^*-1} \quad (7.2b)$$

были одинаковы.

Тем самым гарантируются одинаковые значения номера v^* во всех парах, для которых возможно выполнение соотношений (7.2). Затем, используя очевидное равенство (см. Рис.5)

$$\hbar\Omega_{0,v^*} = \hbar\Omega_{1,v^*} + \hbar\omega_{10} \quad (7.3)$$

получим столько значений $\hbar\omega_{10}$, сколько пар (7.2 a,b) удастся составить из членов обеих прогрессий.

Определение энергии диссоциации основного состояния молекулы удобно провести графическим способом.

Выбираем из разных прогрессий пары соседних кантов, имеющих одинаковую разность энергий (частот, волновых чисел) (см.. 7.2 а и б). Из них пара, сдвинутая в синюю сторону принадлежит прогрессии $0 \rightarrow v^*$, в красную - прогрессии $1 \rightarrow v^*$.

Частоты (энергии, волновые числа) кантов полос обеих прогрессий могут быть изображены графически в виде зависимостей $\hbar\Omega_{0,v^*}(v^*)$ и $\hbar\Omega_{1,v^*}(v^*)$ от номера колебательного уровня v^* (две параболы на Рис.10(a)). При всех v^* частоты кантов первой прогрессии ($0 \rightarrow v^*$) выше частот второй ($1 \rightarrow v^*$) на величину, равную колебательному кванту $\hbar\omega_{10}$ (см. формулу (7.3)). Экстраполяция к v_{\max}^* дает энергию фотодиссоциации $\hbar\omega_{\text{фд}}$ с обоих колебательных уровней $v=0$ и $v=1$.

Параметры верхнего возбужденного электронного терма также могут быть определены (**с некоторой неточностью в определении номера головного канта!**).

Головному канту прогрессии $0 \rightarrow v^*$ **присваиваем номер $v_{\min}^* = 17$** , и затем, в соответствии с формулой (4.8) строим график (рис.10(б)) $\hbar\omega_{v^*,v^*-1}(v^*)$. Линейная зависимость величины кванта от номера v^* указывает на “морзевский” характер терма.

Аналогичная зависимость найденная из другой прогрессии, должна быть идентичной, т.к. переходы совершаются на те же колебательные уровни верхнего электронного терма. График ее совмещается с графиком $\hbar\omega_{v^*,v^*-1}^*(v^*)$, построенным для прогрессии $(0 \rightarrow v^*)$. Тем самым идентифицируются номера v^* кантов второй прогрессии $(1 \rightarrow v^*)$ (рис.10(б)).

Равновесные межъядерные расстояния в обоих электронных состояниях суть: $R_0=2.67\text{Å}$ и $R_0^*=3.03\text{Å}$; “цвет” канта позволяет убедиться в том, что $R_0^* > R_0$. (**Внимание ! Вы наблюдаете спектр поглощения.**)

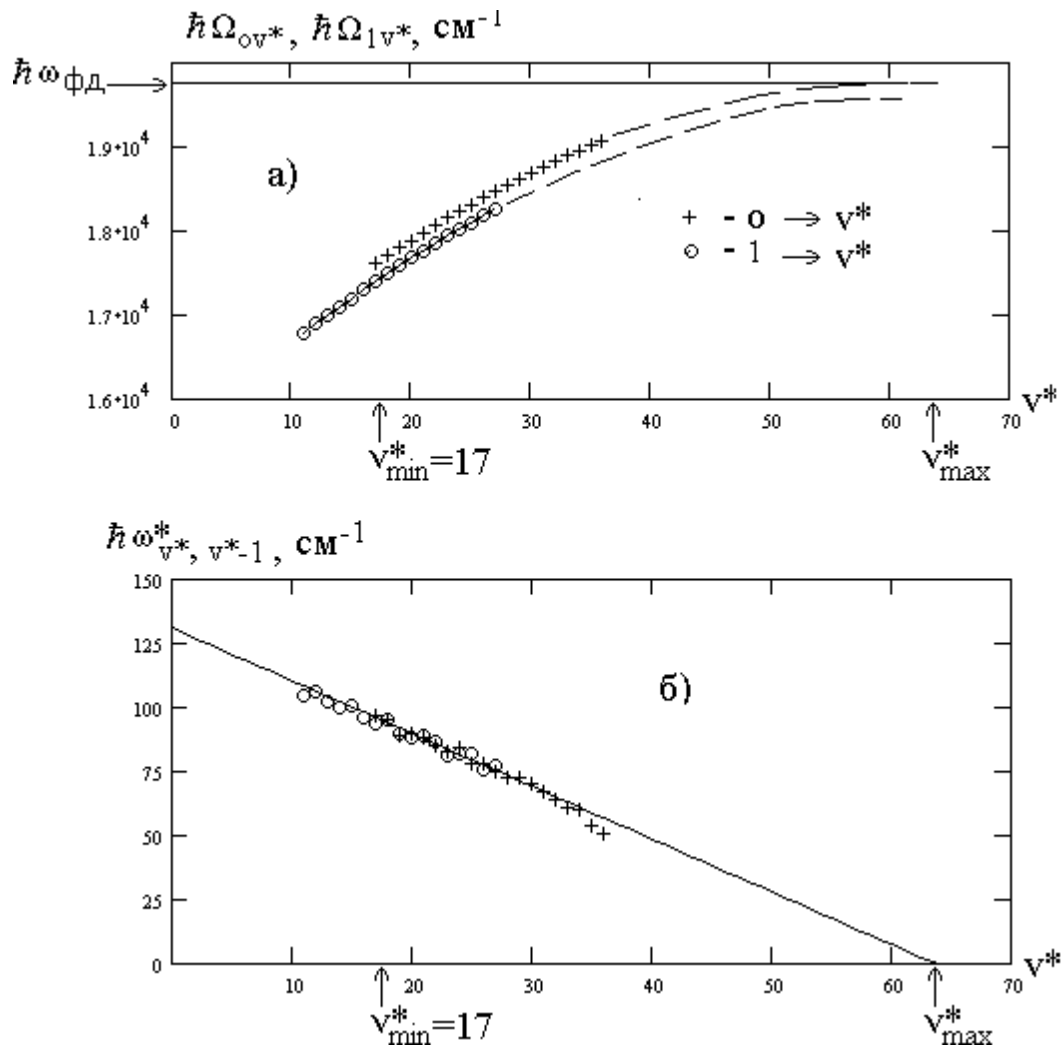


Рис.10. Графическая обработка спектра поглощения йода.

Итак, резюмируя, можно предложить следующий рецепт определения параметров, определяющих потенциальные кривые молекулы I_2 :

а) Для основного электронного терма:

1. Построить график $\hbar\Omega_{0,v^*}(v^*)$ и $\hbar\Omega_{1,v^*}(v^*) = f(v^*)$ (см. рис.10(а)), таким образом, чтобы разность энергий $\hbar\Omega_{0,v^*}(v^*) - \hbar\Omega_{1,v^*}(v^*)$ для одного и того же номера v^* была величиной постоянной (равной нижнему колебательному кванту $\hbar\omega_0$). Определить также по графику энергию фотодиссоциации $\hbar\omega_{\text{фд}}$.
2. По известному значению энергии возбуждения атома йода $\Delta E = 0.94$ эВ и по определенному выше $\hbar\omega_{\text{фд}}$ найти энергию диссоциации молекулы D в основном электронном состоянии (формула (7.1)).
3. По значениям D и $\hbar\omega_0$ рассчитать параметр крутизны основного электронного терма α . Построить потенциал Морзе для основного электронного терма молекулы йода $U(R)$.

б) Для возбужденного электронного терма:

1. Определить нижний колебательный квант $\hbar\omega_{10}^*$ и v_{max}^* по графику $\hbar\omega_{v^*,v^*-1}^*(v^*) = f(v^*)$, (см рис.10(б) и формулу (4.8)).
2. По графику (рис.10(б)) рассчитывается постоянная ангармоничности $\hbar\omega_x^*$, а затем по формуле (4.7) - энергия диссоциации молекулы в верхнем электронном состоянии D^* .
3. Рассчитав $\hbar\omega_{01}^*$ и D^* , можно оценить константу α^* потенциала Морзе возбужденного электронного терма (формула (4.9)) и построить потенциал $U^*(R)$ для этого терма (см. формулу (4.1)).