

Министерство образования и науки РФ
Государственное образовательное
учреждение
Высшего профессионального образования
«Воронежский государственный
университет»

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА

Учебно-методическое пособие
к специальному лабораторному практикуму

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета
2010

СОДЕРЖАНИЕ

Лабораторная работа № 1

Особенности техники электронной абсорбционной спектроскопии 4

Лабораторная работа № 2

Изучение спектроскопии отражения и пропускания прозрачных
и светорассеивающих веществ с помощью спектрофотометра СФ-18 29

Лабораторная работа № 3

Спектроскопический метод определения энергии диссоциации
двухатомных молекул 43

Лабораторная работа № 4

Комбинационное рассеяние света 53

на $\hbar\omega$ дает энергию, поглощенную молекулой за 1 с. Тогда для интенсивности поглощенного излучения можно записать

$$I = u(N_1 - N_2)B_{12}\hbar\omega_{12}, \quad (1.8)$$

где N_1 и N_2 – число молекул в единице объема, находящихся в начальном ψ_1 и конечном ψ_2 состояниях.

При рассмотрении вероятностей перехода пользуются понятием **силы осциллятора**, которая показывает, во сколько раз исследуемая молекула поглощает или излучает больше, чем классический осциллятор. Величина силы осциллятора определяется выражением

$$f_{12} = (4\pi om/3\hbar e^2) |\mu_{12}|^2, \quad (1.9)$$

где m , e – масса и заряд электрона, ω – частота, на которой происходит поглощение света, c – скорость света в вакууме.

1.1.2. Правила отбора

Говоря о переходах между двумя состояниями, необходимо указать условия, при которых эти переходы возможны. При оптических переходах оператор электрического дипольного момента μ можно разделить на две составляющие, одна из которых зависит только от ядерных μ_z , другая – от электронных координат μ_e . Если представить волновую функцию ψ как произведение электронной ψ_e и ядерной (колебательной) ψ_z волновых функций, то (1.2) можно переписать в следующем:

$$\begin{aligned} M_{12} &= \int \psi_e'^* \psi_z'^* (\mu_z + \mu_e) \psi_e'' \psi_z'' d\tau = \\ &= \int \psi_e'^* \psi_z'^* \mu_e \psi_e'' \psi_z'' d\tau + \int \psi_e'^* \psi_z'^* \mu_z \psi_e'' \psi_z'' d\tau = \\ &= \int \psi_e'^* \mu_e \psi_e'' d\tau \int \psi_z'^* \psi_z'' d\tau + \int \psi_e'^* \psi_e'' d\tau \int \psi_z'^* \mu_z \psi_z'' d\tau, \end{aligned} \quad (1.10)$$

где ψ_e' и ψ_e'' – собственные функции уравнения Шрёдингера для электронного движения, поэтому они ортогональны. В связи с этим $\int \psi_e'^* \psi_e'' d\tau = 0$. $\int \psi_z'^* \psi_z'' d\tau \neq 0$, т. к. колебательные волновые функции относятся к разным электронным состояниям и поэтому не ортогональны. Матричный элемент перехода зависит от интеграла перекрытия этих функций, который максимален, если функции одинаковы. Это математическое выражение принципа Франка – Кондона, который постулирует, что наиболее вероятен переход между такими колебательными подуровнями комбинирующих электронных состояний, при котором не происходит изменения ядерных координат (или расстояния между ядрами R_{AB}) или скорость оптического перехода настолько высока, что ядра не успевают сместиться друг относительно друга.

Если процессы возбуждения и испускания света рассматривать как переходы с одной потенциальной кривой на другую, то принцип Франка – Кондона требует выполнения следующих правил:

1. Электронно-колебательные переходы происходят «вертикально» при неизменных значениях R_{AB} .

2. Наиболее интенсивны те переходы с определенного колебательно-го уровня данного электронного состояния, которые начинаются в обла-стях максимальной плотности вероятности нахождения ядер вблизи рав-новесного состояния R_0 , для более высоких колебательных уровней – вблизи потенциальной кривой.

3. При прочих равных условиях наиболее вероятны такие переходы, которые заканчиваются в областях с максимальной плотностью вероят-ности нахождения ядер на соответствующем колебательном уровне нового электронного состояния.

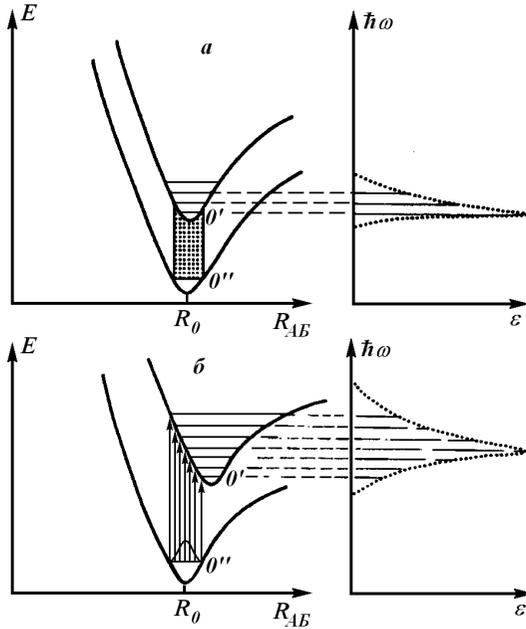


Рис. 1.1. Формирование полос поглощения в соответствии с принципом Франка – Кондона

На рис. 1.1 слева представлены потенциальные кривые и переходы между ними. Рассмотрим случай, когда равновесные межъядерные расстоя-ния в основном и возбужденном состоянии одинаковы, т.е. положения ми-нимумов обеих потенциальных кривых совпадают (рис. 1.1а). Так как, со-гласно принципу Франка – Кондона, расстояние между ядрами и скорость их движения должны оставаться неизменными во время электронного пере-хода, то поглощение разрешено лишь на колебательные уровни, попадающие в заштрихованную область рис. 1.1а. При этом наиболее интенсивным будет $0''-0'$ -переход. Распределение коэффициента экстинкции ε от частоты ω (рис. 1.1а, справа сверху) будет узким и асимметричным.

При электронном возбуждении внутримолекулярные связи, как правило, ослабляются. Это приводит к тому, что минимум потенциальной кривой возбужденного состояния расположен при несколько большем межъядерном расстоянии, чем у основного состояния (рис. 1б). В этом случае наиболее вероятны будут переходы с колебательного уровня 0" основного состояния. Однако теперь уже 0"-0'-полоса не будет интенсивной, так как при таком переходе должно существенно измениться расстояние между ядрами, что противоречит принципу Франка – Кондона. Наиболее интенсивным будет переход на более высокие колебательные уровни возбужденного состояния, и в спектре поглощения должна появиться широкая симметричная полоса, причем ее ширину можно рассматривать как меру изменения межъядерных расстояний при возбуждении.

Запишем теперь электронную волновую функцию ψ_e отдельно для пространственных ψ_{sp} и спиновых ψ_s координат. Так как оператор на спиновую составляющую не действует, для матричного элемента перехода получаем

$$M = \int \psi_e'^* \mu_e \psi_e'' d\tau_e \int \psi_z'^* \psi_z'' d\tau_z \int \psi_s'^* \psi_s'' d\tau_s. \quad (1.11)$$

Выражение (1.11) и определяет правила отбора электронно-колебательных переходов. В нем квадрат первого интеграла представляет собой орбитальный фактор, второго интеграла – рассмотренный нами фактор Франка – Кондона, а третьего – спиновый фактор. Наиболее строгим является правило отбора по спину. Интеграл $\int \psi_s'^* \psi_s'' d\tau_s$ отличен от нуля только для состояний с одинаковым спином. Отсюда следует правило отбора для спина:

$$\Delta S = 0, \quad (1.12)$$

т. е. при электронном переходе спин не изменяется. Иными словами, переходы происходят между состояниями одной и той же мультиплетности. Однако за счет спин-орбитального взаимодействия, которое наблюдается в молекулах с атомами тяжелых элементов, возможны переходы между состояниями разной мультиплетности.

Правило отбора по симметрии, называемое также орбитальным, определяется первым интегралом в (1.11). Согласно этому правилу отбора электронный переход разрешен, если тройное прямое произведение типов симметрии $\psi_e'^* \mu_e \psi_e''$ относится к полносимметричному типу точечной группы, к которой принадлежит молекула.

1.1.3. Законы фотометрии. Фотометрические величины

Абсорбционная спектроскопия имеет дело со спектрами, характеризующими способность вещества поглощать энергию электромагнитного излучения, и основана на использовании законов поглощения, формальное выражение которых одинаково для любых частот от инфракрасных до ультрафиолетовых. Пусть на слой толщины l однородной поглощающей