

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  $\psi_1$  и конечном  $\psi_2$  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

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

где  $m$ ,  $e$  – масса и заряд электрона,  $\omega$  – 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  $\mu$  можно разделить на две составляющие, одна из которых зависит только от ядерных  $\mu_z$ , другая – от электронных координат  $\mu_e$ . Если представить волновую функцию  $\psi$  как произведение электронной  $\psi_e$  и ядерной (колебательной)  $\psi_z$  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  $\psi_e'$  и  $\psi_e''$  – 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 равно-весного 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 вероятности нахождения ядер на соответствующем колебательном уровне нового электронного состояния.

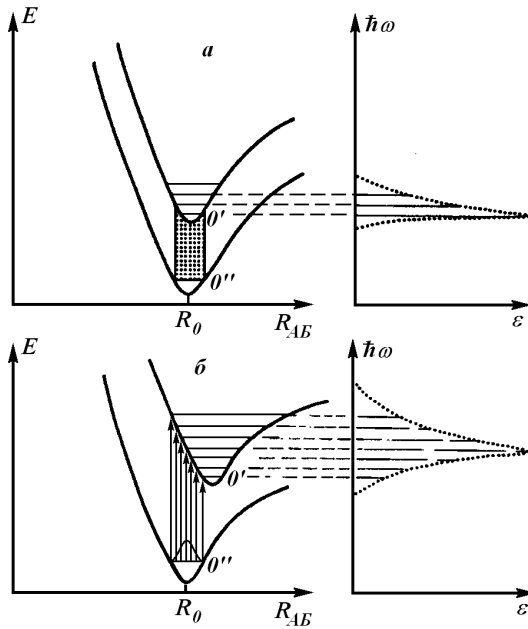


Рис. 1.1. Формирование полос поглощения в соответствии с принципом Франка – Кондона

На рис. 1.1 слева представлены потенциальные кривые и переходы между ними. Рассмотрим случай, когда равновесные межъядерные расстояния в основном и возбужденном состояниях одинаковы, т.е. положения минимумов обеих потенциальных кривых совпадают (рис. 1.1а). Так как, согласно принципу Франка – Кондона, расстояние между ядрами и скорость их движения должны оставаться неизменными во время электронного перехода, 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  $\varepsilon$  от частоты  $\omega$  (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  $\psi_e$  отдельно для пространственных  $\psi_{sp}$  и спиновых  $\psi_s$  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