

Московский Государственный Университет
им. М.В. Ломоносова

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ им. Д.В.СКОБЕЛЬЦИНА

Атомный практикум

**Спектр поглощения
молекулярного иода**

Лабораторная работа № 8

*УНЦ ДО
Москва
2005*

**Московский Государственный
Университет им. М.В. Ломоносова**

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ им. Д.В.СКОБЕЛЬЦИНА

**Б.А.Брусиловский, Г.И.Горяга ,
С.В.Ищенко, С.С.Красильников,
Е.Ю.Мелкумова**

Атомный практикум

**Спектр поглощения
молекулярного иода**

Лабораторная работа № 8

Под редакцией Красильникова С.С.

*УНЦ ДО
Москва
2005*

УДК 539.18

ББК 22.28

Б.А.Брусиловский, Г.И.Горяга ,
С.В.Ищенко, С.С.Красильников,
Е.Ю.Мелкумова .

АТОМНЫЙ ПРАКТИКУМ. Спектр поглощения
молекулярного иода.Лабораторная работа №8.
Под редакцией Красильникова С.С.
Учебное пособие. М. :
Издательский отдел УНЦ ДО , 2005 . – 58 стр.

ISBN 5-211-03287

Лабораторная работа из цикла «Атомный прак-
тикум» физического факультета МГУ по общему
курсу «Атомная физика».
Для студентов физического факультета МГУ.

ISBN 5-211-03287

© Б.А.Брусиловский, Г.И.Горяга ,
С.В.Ищенко, С.С.Красильников, Е.Ю.Мелкумова

© Московский Государственный
Университет, 2005

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

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

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_0)

$$R \sim \frac{\hbar^2}{me^2} = a_0 \approx 0.5 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad (\text{B.6})$$

а энергия электрона в молекуле - порядка атомных энергий

$$E_e \sim \frac{\hbar^2}{ma_0^2} \sim 10 \text{ эВ}. \quad (\text{B.7})$$

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 $x = R - R_o$

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

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

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

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

$$k \cong \frac{\hbar^2}{mR_o^4};$$

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

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, $I = MR_o^2$ - ее момент инерции.

Согласно правилу квантования, момент количества движения равен $L = \hbar \sqrt{J(J+1)}$. Тогда энергия вращательного движения молекулы имеет порядок величины.

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

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} - гамильтониан молекулы,

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

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 рас-

стояние 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.

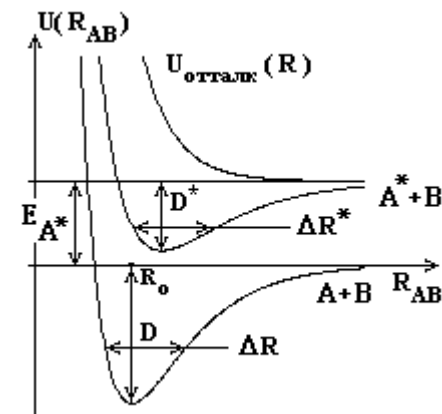


Рис. 1. Электронные термы двухатомной молекулы.

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 В 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") $U_{\text{оттлк}}(R)$ (см. Рис.1). Попав в такое электронное состояние молекула разлетается на атомы. Отталкивательный терм имеет лишь два характеризующих его параметра – крутизну и энергию при $R_{\text{AB}} \rightarrow \infty$ (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 терма молекулы $U(R)$ (см. Рис. 2).

Классическая частота ангармонического осциллятора определяется периодом T его колебаний:

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

$$\dot{R}(R) = \frac{dR}{dt} = \sqrt{\frac{2(E - U(R))}{M}},$$

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 $E \rightarrow D$

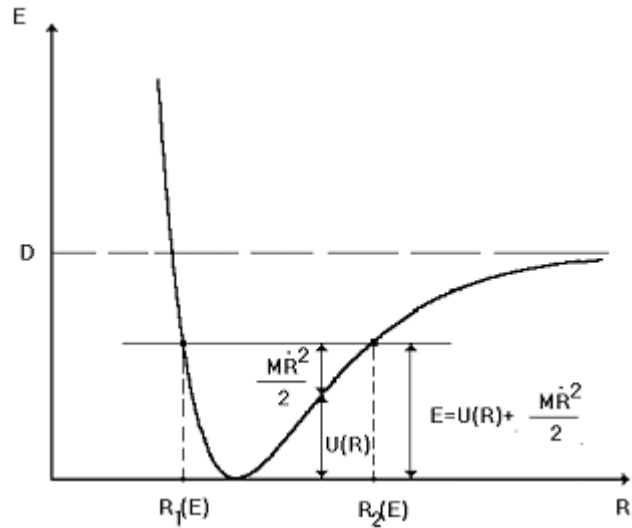


Рис.2 Потенциал ангармонического осциллятора.

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

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

Корни уравнения (3.3) E_1, E_2, E_3, \dots (см.Рис.3) и являются уровнями энергии ангармонического осциллятора. Как видно, уровни E_v сгущаются по мере роста энергии; это обусловлено уменьшением частоты колебаний.

Характер сгущения, очевидно, определяется видом функции $U(R)$ (т.е. электронным термом) при $R \rightarrow \infty$.

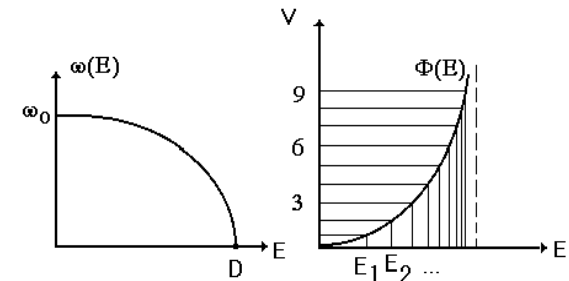


Рис. 3. Графическое решение уравнения (3.1).

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

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

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 $E_{\max} = 0$ вместе с (4.6) дает связь константы ангармоничности ω_x с основной частотой осциллятора ω и энергией диссоциации D :

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

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) и 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.

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".

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).

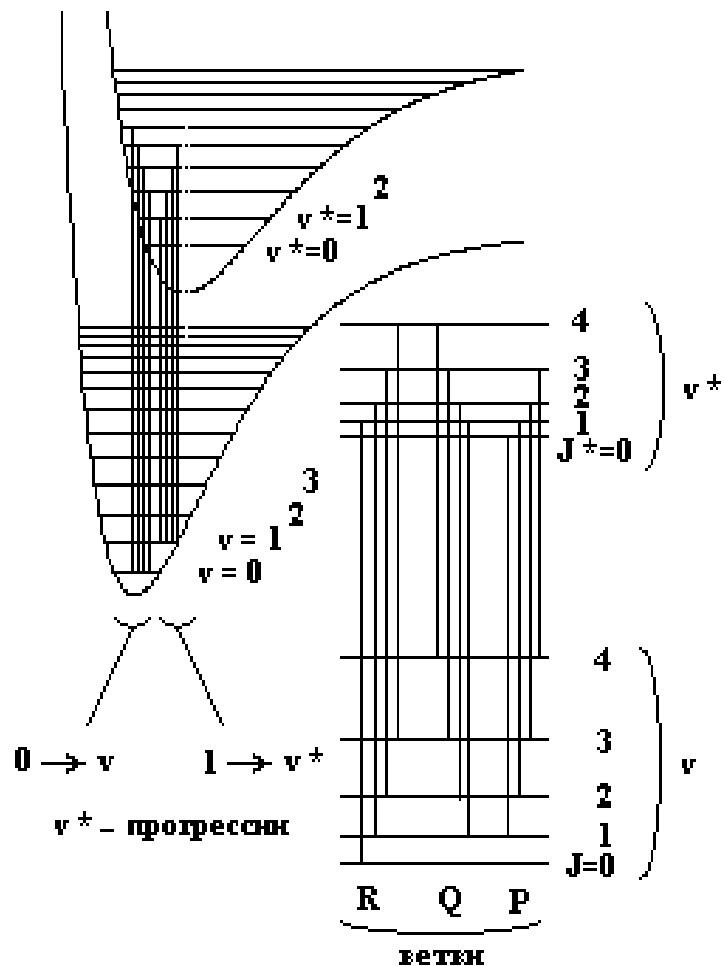


Рис.4. Схема переходов между двумя молекулярными термами.

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

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.

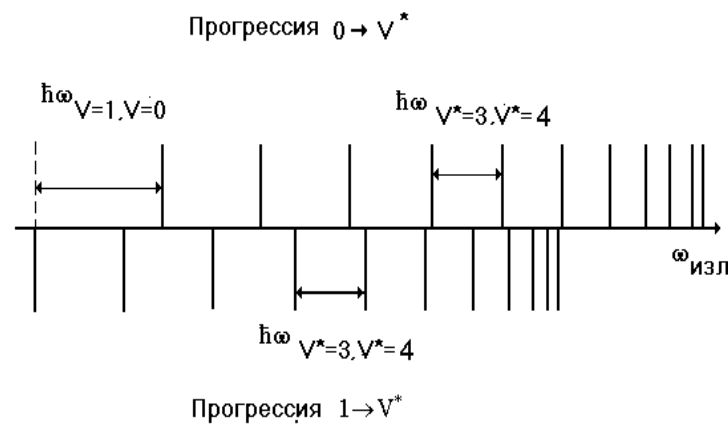


Рис.5. Схема спектра двух прогрессий.

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 $V^* < V$ (см. ниже формулу (5.2)); вращательные уровни нижнего терма расположены реже, нежели верхнего.



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

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

$$\hbar\omega_J = V^*J^*(J^*+1) - VJ(J+1) \quad (5.2)$$

в трех случаях, допустимых правилом отбора по изменению момента импульса

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

приобретает вид

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

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

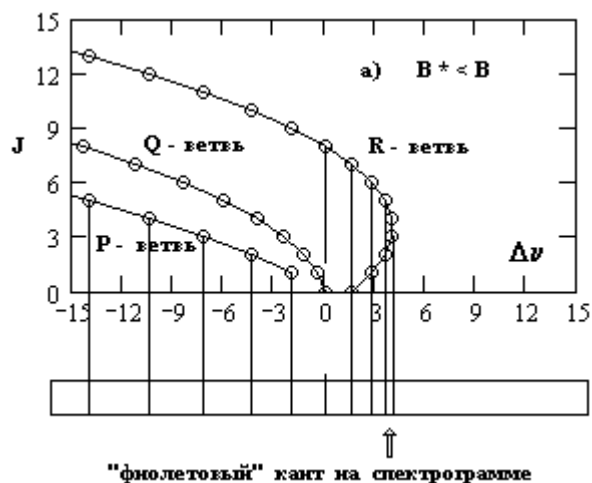


Рис. 7а. Вращательная структура электронно-колебательной полосы (диаграмма Фортра) – $R^* > R$

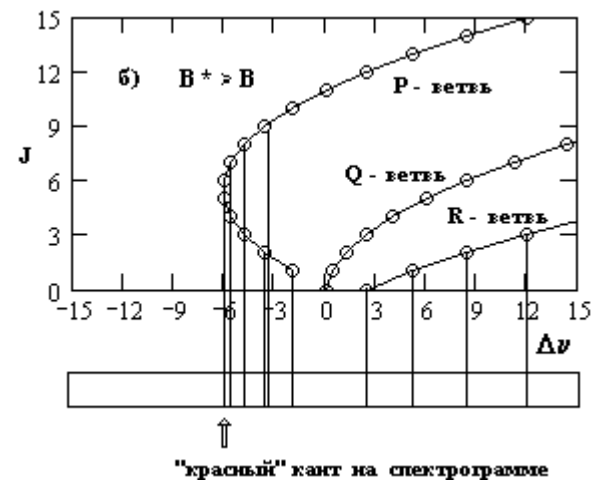


Рис. 7б. Вращательная структура электронно-колебательной полосы (диаграмма Фортра) – $R^* < R$.

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 электронного объема молекулы $\tau_e \sim R_0/v_e$.

Из соотношения для энергий (В.11)

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

следует соотношение скоростей электронов и ядер

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

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

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

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

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

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

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

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 термина молекулы I_2 на возбужденный терм.

При $R_{(l+1)} \rightarrow \infty$ молекула йода в основном электронном состоянии распадется 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 $R_{(l+1)} \rightarrow \infty$ равна энергии возбуждения атома

$$\Delta E (^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}) \approx 0.94 \text{ эВ.}$$

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 полные прогрессии, например $v=0 \rightarrow$ "все v^* " и "все $v \rightarrow v^*$ " = const. Мы же наблюдаем две неполные v^* прогрессии $0 \rightarrow v^*$ и $1 \rightarrow v^*$, причем первые члены обеих прогрессий из-за смещения термов отсутствуют в силу принципа Франка - Кондона; переходы на "малые" $v^* \sim 1$ оказываются маловероятными и, следовательно, мало интенсивными.

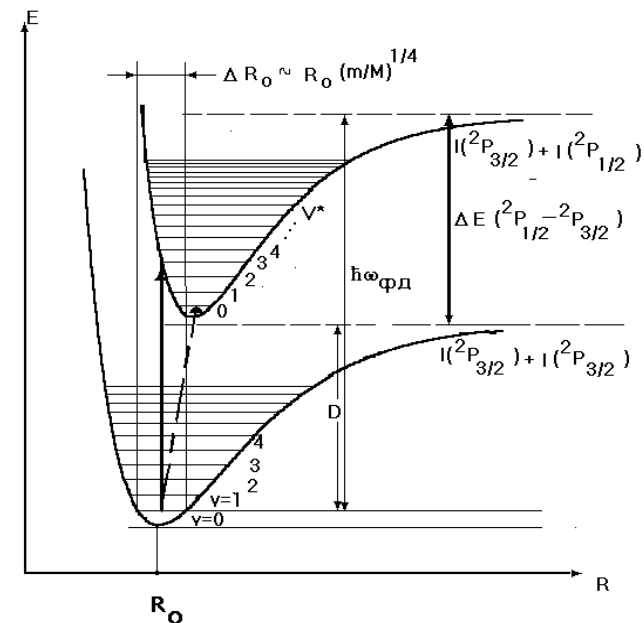


Рис.8. Электронные термы молекулы I_2 .

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 термина на уровни, соответственно, $v^*_{\min} \approx 17$ и $v^*_{\min} \approx 12$.

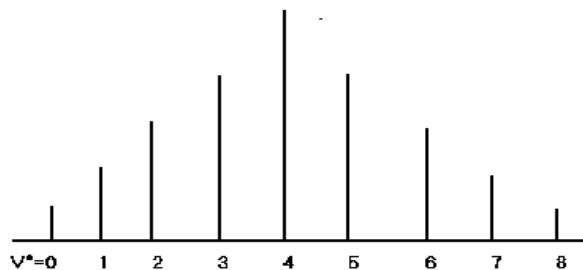


Рис.9. Распределение интенсивности в прогрессии $v = 0 \rightarrow v^*$ для термов, изображенных на Рис.8.

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 $R_{(l+1)} \rightarrow \infty$, 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) кванта полосы $v \rightarrow v^*$, выберем из обеих прогрессий $0 \rightarrow v^*$ и $1 \rightarrow v^*$ такие пары соседних квантов $\hbar\Omega_{0,v^*}$, $\hbar\Omega_{0,v^*-1}$ 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 квантов, имеющих одинаковую разность энергий (частот, волновых чисел) (см.. 7.2 а и b). Из них пара, сдвинутая в синюю сторону принадлежит прогрессии $0 \rightarrow v^*$, в красную - прогрессии $1 \rightarrow v^*$.

Частоты (энергии, волновые числа) квантов 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 квантов 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 кванта!**).

Головному кванту 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. Гра-

фик 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: $R_0=2.67\text{ \AA}$ и $R_0^*=3.03\text{ \AA}$; "цвет" канта позволяет убедиться в том, что $R_0^* > R_0$.

(Внимание! Вы наблюдаете спектр поглощения.)

Итак, резюмируя, можно предложить следующий рецепт определения параметров, потенциальных кривых 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 $\Delta E=0.94\text{ эВ}$ и по определенному выше $\hbar\omega_{\text{фд}}$ найти энергию диссоциации молекулы D в основном электронном состоянии (формула (7.1)).

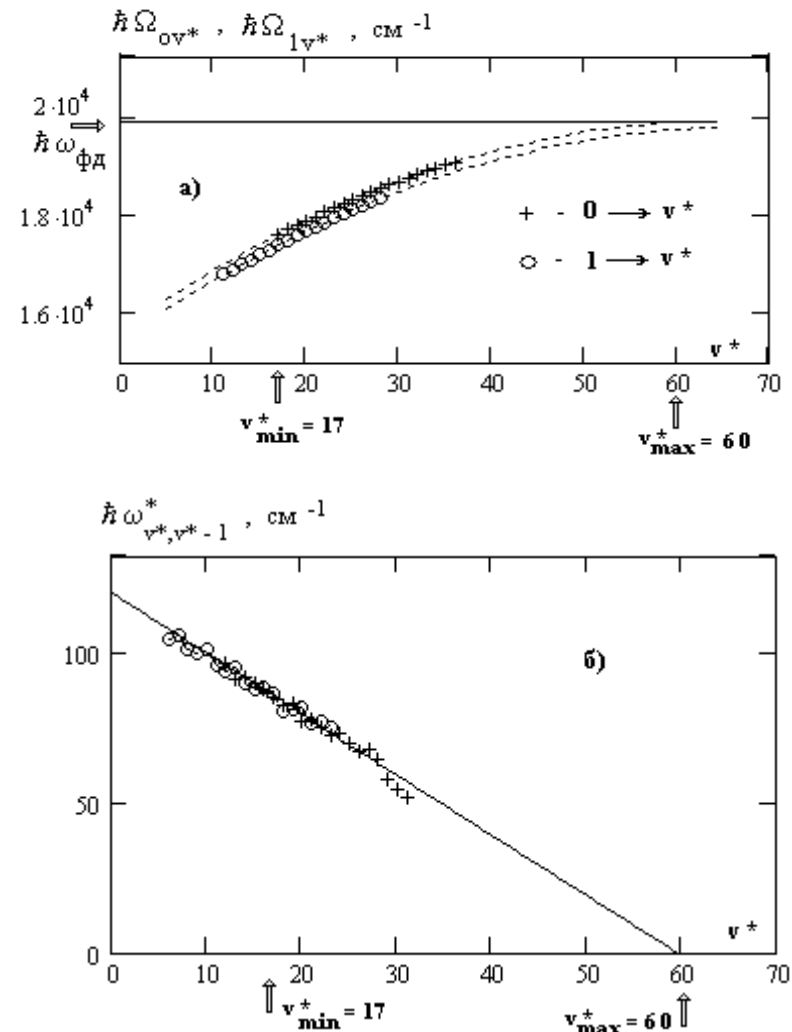


Рис.10. Графическая обработка спектра поглощения йода.

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)).

8. ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Лабораторная работа “Спектр поглощения молекулярного йода” выполняется на спектрографе ДФС-8 или ДФС-452.

В описании обозначим:

Установка №1 (в работе используется дифракционный спектрограф ДФС-8);

Установка №2 (в работе используется дифракционный спектрограф ДФС-452)

Установка №1

Установка для исследования спектра поглощения йода состоит из дифракционного спектрографа ДФС-8, кюветы с парами йода и источника света со сплошным спектром (черное тело - нить лампы накаливания). Блок - схема установки изображена на Рис.11.

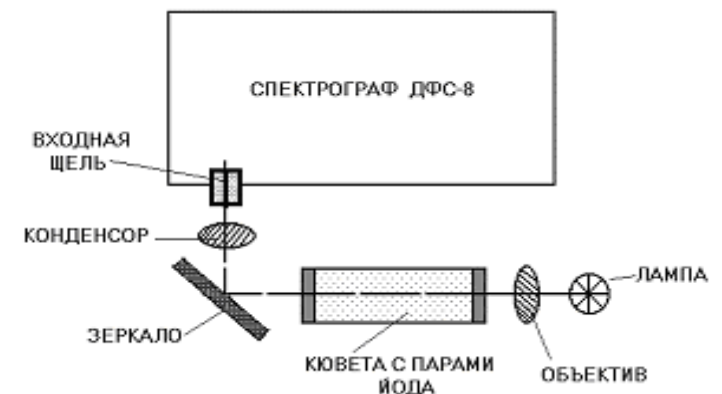


Рис.11. Блок-схема установки. Общий вид установки и оптическая схема спектрографа изображены на Рис.12 и Рис.13 соответственно.

Свет лампы накаливания, коллимированный объективом, проходит через кювету с парами йода и направляется зеркалом на входную щель спектрографа сквозь конденсор.

Длина кюветы обеспечивает достаточное поглощение при плотности паров йода, соответствующей комнатной температуре.

Спектр регистрируется на фотопластинке, где одновременно впечатывается шкала длин волн (в нанометрах).

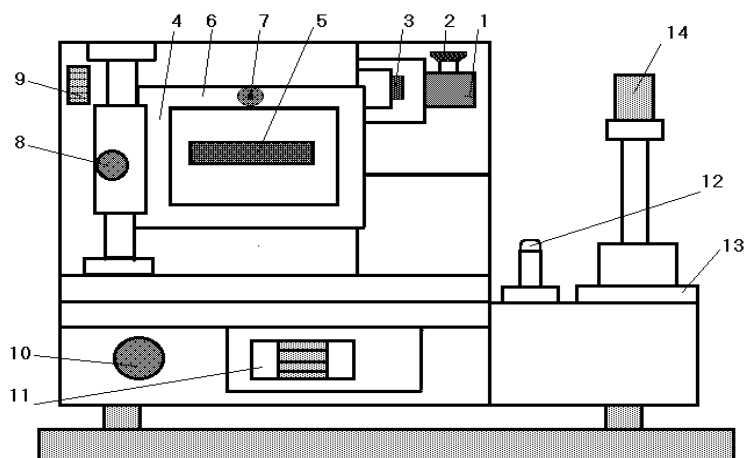


Рис.12. Внешний вид установки:

1 – входная щель спектрографа ДФС-8; 2 – барабанчик для регулировки ширины входной щели; 3 – ручка затвора щели; 4 – кассетная часть спектрографа; 5 – выходная щель; 6 – кассетная рамка; 7 – зажим для закрепления кассеты; 8 – ручка перемещения кассетной рамки; 9 – шкала для фиксации положения кассетной рамки; 10 – маховик поворота решетки; 11 – шкала длин волн (в нанометрах); 12 – тумблер включения лампочки подсветки шкалы; 13 – оптическая скамья; 14 – зеркало.

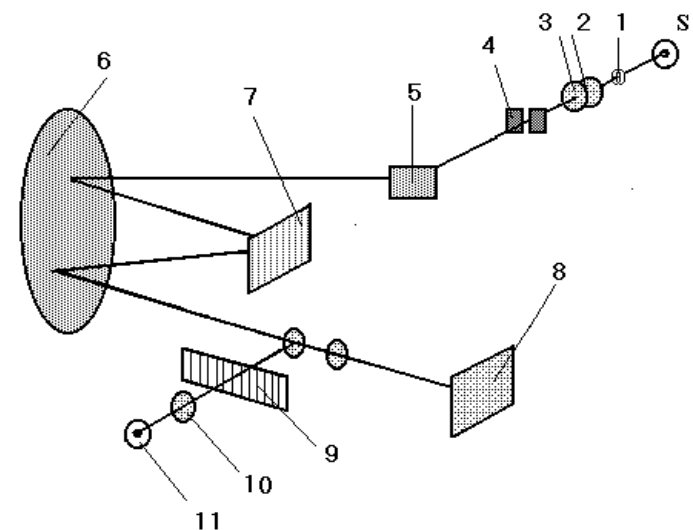


Рис.13. Принципиальная оптическая схема спектрографа ДФС-8: S - источник света; 1,2,3 – осветительная система; 4 – входная щель; 5,6 – зеркала; 7 – дифракционная решетка; 8 – фотопластинка; 9 – шкала длин волн; 10 – линза конденсора подсветки шкалы; 11 – лампочка подсветки.

Оптическая схема спектрографа - автоколлимационная. Свет от источника S (см. Рис.13) проходит осветительную систему, состоящую из конденсоров 1,2,3 (при достаточной интенсивности источника света конденсорами 1 и 2 можно не пользоваться). Через входную щель 4 с помощью поворотного зеркала 5 и зеркала 6 свет попадает на дифракционную решетку 7. Разложенный в спектр пучок возвращается на зеркало 6 и, отражаясь от него, собирается в фокальной плоскости, где расположена фотопластинка 8.

На фотопластинке помещается не весь спектр, а лишь часть его - полоса со спектральной шириной 750 \AA . Спектральная область изменяется при повороте решетки. Диспергирующим элементом спектрографа является плоская дифракционная решетка с плотностью 600 штрихов на 1 мм и полным количеством штрихов 60000, обеспечивающая дисперсию $6 \text{ \AA}/\text{мм}$ в первом порядке интерференции. Рабочий диапазон прибора 2000-10000 \AA .

Щель 1 (см. Рис.12) спектрографа открывается до 0.4 мм ширины барабаном 2 микрометрического винта с ценой деления 0.001 мм. На рамке 6

кассетной части 4 спектрографа с помощью зажима 7 крепится кассета. Перемещение рамки осуществляется ручкой 8 и контролируется шкалой 9. Маховик 10 поворачивает решетку вокруг вертикальной оси, изменяя спектральную область, фиксируемую пластинкой. Поворот решетки контролируется шкалой в окошке 11. Ручка 3 включает и выключает шторный затвор, перекрывающий щель; тумблером 12 включается лампочка подсветки шкалы.

Полосы поглощения йода расположены в спектральной полосе 5000-6000 \AA . Спектрограммы можно считать удовлетворительными, если они содержат не менее 30 кантов полос поглощения. Режим работы (ширина входной щели спектрографа, тип пластинок, экспозиция и т.д.) указаны в инструкции к установке.

Порядок выполнения работы.

- 1.Зарядить фотокассету.
- 2.Подготовить установку к работе.
- 3.Провести внимательное визуальное наблюдение, а затем фотографирование спектра поглощения молекулярного йода и шкалы длин волн.
- 4.Проявить пластинку.

Установка №2

Блок - схема установки № 2 незначительно отличается от блок - схемы установки № 1 (см. Рис.11). В ней вместо спектрографа ДФС-8 для исследования спектра поглощения паров йода используется дифракционный спектрограф ДФС-452, в котором, в отличие от ДФС-8, отсутствует впечатываемая вместе со спектром поглощения шкала длин волн. Поэтому для определения длин волн спектра поглощения необходим эталонный спектр (ртутно - гелиевая лампа).

Общий вид установки и его оптическая схема представлены на Рис. 14 и 15. Свет от лампы накаливания 1 (Рис.14), пройдя конденсор 2, кювету с йодом 3, конденсор 4 и отразившись от зеркала 5, попадает на входную щель 6 дифракционного спектрографа ДФС-452.

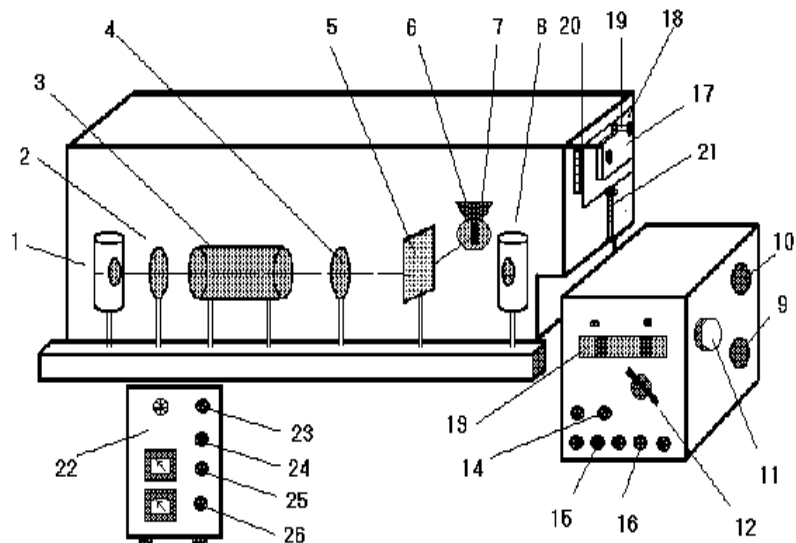


Рис.14. Общий вид установки.

1 – лампа накаливания; 2,4- конденсоры; 3 – кювета с йодом; 5 – зеркало; 6 входная щель спектрографа; 7 – маховик регулировки входной щели спектрографа; 8 – ртутно-гелиевая лампа ДРГС-12; 9 – рукоятка включения зеркала; 10 – рукоятка переключения решеток; 11 – маховик поворота решетки; 12 – переключатель порядка дифракционных решеток; 13 – шкала длин волн; 14 – тумблер “сеть”(включение спектрографа); 15 – тумблер “затвор”; 16 – переключатель “перемещение кассеты вверх-вниз”; 17 – кассета; 18 – рамка кассетной части; 19 – зажим для закрепления кассеты; 20 – шкала отсчета перемещения рамки кассетной части; 21 – механизм перемещения кассетной части; 22 – блок питания ламп; 23 – тумблер “сеть”; 24 – переключатель “ДРГС – лампа накаливания”; 25 – тумблер “анод”; 26 – тумблер “накал”

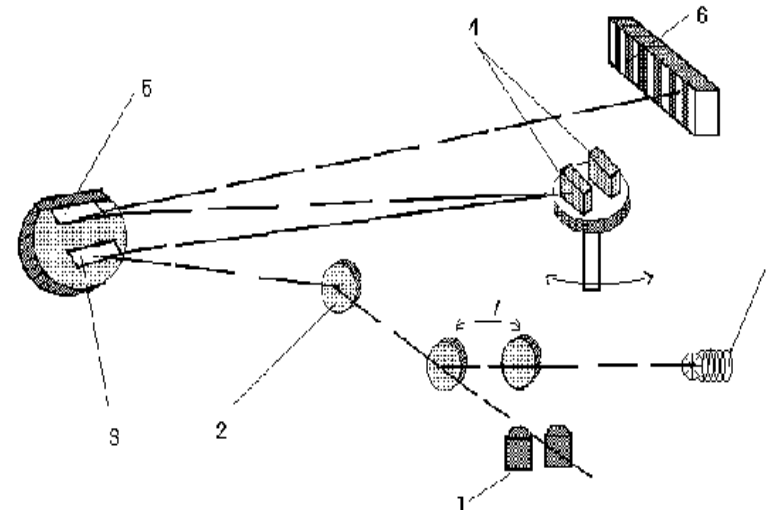


Рис.15 Принципиальная оптическая схема спектрографа ДФС-452

1-входная щель; 2 .3 .5 .7- зеркала; 4-дифракционная решетка на поворотном столе; 6-фотопластинка; 8-юстировочный источник света.

Свет, пройдя входную щель 1 (Рис.15), направляется зеркалом 2 на коллиматорное зеркало 3. Отразившись от коллиматора свет идет на одну из дифракционных решеток 4, установленную на поворотном столе. Образованный этой решеткой спектр зеркалом 5 выходного коллиматора фокусируется на фотопластинку 6. На одну фотопластинку фиксируется участок спектра протяженностью 1800 \AA . Кассета спектрографа рассчитана на 2 фотопластинки, поэтому одновременно можно фотографировать участок спектра шириной 3600 \AA . Наилучшее качество

спектра обеспечивается в середине этого участка. Диспергирующим элементом спектрографа является дифракционная решетка. В спектрографе ДФС-452 имеются две дифракционные решетки: одна - 600 штрихов на мм, другая - 1200 штрихов на мм. При выполнении данной работы используется только решетка с 600 штрихов/мм, размером 50x50 мм, обеспечивающая в первом порядке дисперсию $16 \text{ \AA} / \text{мм}$. Рабочий диапазон спектрографа от 1900 до 11000 \AA .

При юстировке спектрографа на пути луча вводится поворотное зеркало 7, которым свет от источника 8, направляется изнутри на входную щель 1. По выходящему лучу устанавливают всю внешнюю оптическую систему. При выполнении работы зеркало 7 должно быть выведено.

Ширина входной щели 6 (Рис.14) регулируется с помощью маховика 7 в пределах от 0 до 0.4 мм., а ее высота ограничивается диафрагмой. Нужная длина волны на центр фотопластины выводится поворотом дифракционной решетки вокруг оси, параллельной ее штрихам. Поворот решетки осуществляется маховиком 11. Значение длины волны, выведенной в центр кассеты указывается на шкале 13, градуированной в нанометрах. Спектр в нашем случае фотографируется на пластинки типа "изоорто". Пластина устанавливается в фотокассете 17, которая при помощи зажима 19 крепится в рамке кассетной части 18. Положение кассеты фиксируется по шкале 20. Кассета перемещается вверх и вниз электромоторчиком, который включается тумблером "перемещение кассеты вверх-вниз" 16 на

пульте управления спектрографом. На том же пульте имеется тумблер "затвор", который открывает электромагнитный затвор, и спектр экспонируется на фотопластинку.

При фотографировании спектра поглощения паров йода источником света с непрерывным спектром излучения служит лампа накаливания 1 (см. Рис 14). Для получения эталонного спектра используется ртутно-гелиевая лампа ДРГС-12 (8 на Рис.14), которая находится рядом со спектрографом. Общий блок питания 22 (Рис.14) этих источников света расположен около спектрографа.

Полосы поглощения йода расположены в спектральной полосе $4000-6000 \text{ \AA}$. Спектрограммы можно считать удовлетворительными, если они содержат не менее 30 кантов полос поглощения. Режим работы (ширина входной щели спектрографа, тип пластинок, экспозиция и т.д.) указаны в инструкции к установке.

Порядок выполнения работы.

1. **Зарядить кассету. Пластина должна быть заложена в кассету эмульсионной стороной к падающему свету.**

2. Подготовить установку к работе.

Для этого:

- установить ширину щели спектрографа. Отсчет ширины щели производить по шкале барабанчика 7 (Рис.14) с ценой деления 0.001 мм ;

- ограничить высоту щели. Высоту щели ограничивают при помощи диафрагмы, которая помещается в насадке перед щелью;
 - установить ручку “переключение решеток” 10 в положение “600”;
 - установить “переключатель порядка дифракционных решеток” 12 в положение “600/1”
 - установить при помощи маховика 11 и шкалы 13 длину волны 550 нм,
 - установить ручку “зеркало” 9 в положение “выведено”;
 - укрепить кассету при помощи зажимов 19 на рамке кассетной части 18 спектрографа
 - включить спектрограф в сеть (тумблер 14);
3. Включить лампу накаливания 1 (Рис.14) при помощи переключателя. Проверить юстировку системы: свет от лампы накаливания должен проходить через кювету с парами йода 3 (Рис.14) и попадать на щель спектрографа. Провести внимательное визуальное наблюдение, а затем фотографирование спектра поглощения йода с различными экспозициями. Выключить лампу накаливания.

Проверить установку ртутно-гелиевой лампы 8 на оптической скамье. Включить ее.

Для этого:

- включить сеть 23 (Рис.14) ;
- поставить переключатель 24 в положение ДРГС ;
- включить переключатель накала 26 и анода 25.

Добиться максимальной освещенности щели спектрографа лампой.

Сфотографировать спектр лампы (эталонный спектр).

Выключение лампы 8 проводить в обратном порядке.

4. Проявить пластинку.

Для уменьшения ошибок при измерении длин волн кантов спектры поглощения и эталонный должны слегка накладываться друг на друга.

9. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ. ЗАДАНИЕ.

Предъявление пластинок при сдаче задачи и распечатки компьютерной обработки результатов обязательно.

Обработка данных, полученных на установке №1.

Для обработки пластинок используется диапроектор. Установив пластинку в рамке прибора проецируют изображение спектра вместе со шкалой на экран из миллиметровой бумаги. Наличие шкалы длин волн позволяет (при линейной дисперсии прибора) установить одинаковый по всему изображению на экране масштаб

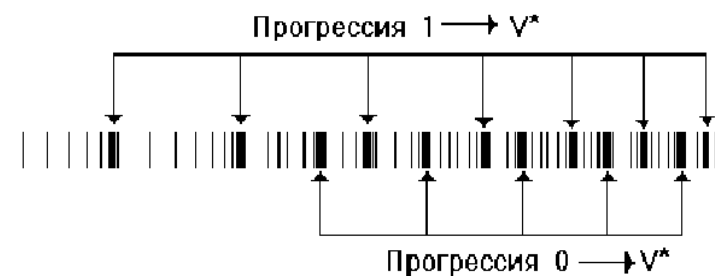
1 Å /мм, удобный для быстрого визуального определения длин волн кантов колебательных полос.

Прогрессии выделяются по приблизительно эквидистантности кантов полос. Схема выделения дана на Рис.16. Длины волн кантов, определенные по впечатанной шкале переводятся в волновые числа

Обработка данных, полученных на установке №2.

Для обработки спектрограмм используется компаратор ИЗА-2. При помощи спектра ртути на фотопластинке, прилагаемой к установке, отождествить линии эталонного спектра с рабочей пластинкой. Затем установить пластинку в рамку компаратора. Выделить колебательные серии. Отметить координаты. С помощью программы "СПЕКТР" на ЭВМ построить дисперсионную кривую эталонного спектра ртути и по нему восстановить длины волн кантов колебательных полос обеих прогрессий йода.

Прогрессии выделяются по приблизительно эквидистантности кантов полос. Схема выделения дана на Рис.16.



16. Схема выделения прогрессий из спектрограммы

Окончательный результат работы - график, на котором изображены оба электронных терма молекулы йода в виде потенциалов Морзе для обоих термов с реальными параметрами, определенными из эксперимента - ширинами и энергиями диссоциации. Укажите найденные величины колебательных квантов $\hbar\omega_x$ и $\hbar\omega_x^*$ а также количество колебательных уровней в обоих термах v_{\max} и v_{\max}^* .

По принципу Франка - Кондона одной из наиболее интенсивных в прогрессии $0 \rightarrow v^*$ должна быть полоса, соответствующая переходу на такой колебательный уровень v^* , у которого классическая точка поворота лежит вблизи межъядерного расстояния R_0 . Найдите этот номер v^* аналитически и сравните с наиболее интенсивной полосой поглощения в прогрессии $0 \rightarrow v^*$.

11. ОБРАБОТКА ДАННЫХ.

Пример ввода данных:

v'	$v''=0$	$v''=1$
	λ_0	λ_1
		5960
		5922
		5884
		5848
16	5773	5813
17	5741	5780
18	5710	5749

1.

В таблицу Деландра (см. п.12 “Таблица Деландра.”) должны быть введены длины волн всех кантов полос первой серии (в столбец λ_0), начиная с любого номера (уровня верхнего состояния v'). По мере увеличения номера v'' длина волны должна уменьшаться. **(Внимание! В программе-обработке результатов обозначения v и v^* заменены на v'' и v').** Одновременно на экране высвечиваются волновые числа (в см^{-1} ,

столбец $1/\lambda_0$) и разность между соседними волновыми числами, т.е. колебательные кванты верхнего состояния ($\delta 1/\lambda = 1/\lambda_{0v''} - 1/\lambda_{0v'}$).

2. Аналогично вводятся кванты полос второй серии, начиная с любого номера v' в столбец λ_1 , $1/\lambda_1$, $\delta_1(1/\lambda_1)$ высвечиваются на экране.

3. После ввода экспериментальных данных на экране компьютера высвечиваются разности между волновыми числами первой и второй серии (столбец

$\delta_{01} = 1/\lambda_0(v') - 1/\lambda_1(v')$) в зависимости от номера верхнего уровня.

Стрелками \updownarrow для первой и второй серии следует добиваться такого расположения уровней, чтобы разность волновых чисел членов обеих серий с одинаковыми значениями v' δ_{01} была одинаковой, - это есть основной колебательный квант нижнего состояния ω_{01} (7.3).

При получении правильного взаимного расположения серий в таблице кривая зависимости $\delta_{01}(v'')$ на экране окажется горизонтальной и загорится желтым цветом.

Погрешность, рассчитываемая в столбце δ , в этом случае окажется минимальной, а кривые зависимости колебательных квантов верхнего состояния для обеих серий (зависимость линейная) $\hbar \omega_{v'v''}$ от номера v' совпадут.

4. Одновременно на экране строится график зависимости волновых чисел переходов первой и второй серии от номера колебательно-го уровня верхнего состояния и от энергии колебательных квантов соответствующих переходов (две параболы). Для обработки этих кривых левой клавишей мыши нажмите на темный фон в области этого графика. Проведите обработку данного графика: определите энергию диссоциации нижнего состояния D ; по значениям D и $\hbar\omega_{01}$ рассчитайте параметр ангармоничности $\hbar\omega_x$ и параметр крутизны нижнего электронного терма α (в ед. CGS).

По этим данным (α и D) может быть построен потенциал Морзе для основного электронного терма молекулы йода.

5. После правильного расчета на экране монитора высвечивается кнопка **ТЕРМЫ**. При нажатии на эту кнопку появляются правильное изображение нижнего электронного терма, а верхний терм строится произвольно, т.к. начальный номер v' первой серии остается неопределенным. Нажатием кнопок \updownarrow (в центре вверху) можно добиться попадания в нужный номер v' обеих серий и на экране отмечается специальным цветом правильный результат.

По графику зависимости $\hbar\omega_{v'v''}$ (v') следует уметь оценить параметры Морзе D^* и α^* верхнего электронного терма молекулы йода.

Можно наблюдать, передвигая ОБЕ серии вверх и вниз и изменяя, тем самым, "начальный номер" прогрессий (мы начали с номера $v^*=17$) изменения в параметрах возбужденного электронного терма.

12. ТАБЛИЦА ДЕЛАНДРА.

В таблице Деландра длины волн (волновые числа) кантов электронно-колебательных полос, расположенных соответственно колебательным волновым числам верхнего электронного терма (v') и нижнего электронного терма (v'').

В спектре поглощения йода при комнатной температуре ($T=300$ K) наблюдаются две серии полос:

- серия $v''=0 \rightarrow v'$ - переходы с основного колебательного уровня $v''=0$ нижнего терма на "все" колебательные уровни верхнего (принцип Франка-Кондона); в таблице Деландра - первый столбец;

- серия $v''=1 \rightarrow v'$ - переходы с колебательного нижнего терма $v''=1$ на "все" колебательные уровни верхнего (принцип Франка-Кондона); в таблице Деландра - второй столбец.

В каждой серии : волновые числа переходов $0 \rightarrow v'$ и $0 \rightarrow v'+1$ (или $1 \rightarrow v'$ и

$1 \rightarrow v'+1$) отличаются на величину, соответствующую разности энергий $E_{v'+1} - E_{v'}$ колебательных уровней $v'+1$ и v' верхнего терма (верхнему колебательному кванту); в таблице Деландра - ***соседние элементы одного столбца и их разность.***

Волновые числа переходов $0 \rightarrow v'$ и $0 \rightarrow v'+1$ на один и тот же колебательный уровень верхнего терма отличаются на величину, соответствующую разности энергий $E_1 - E_0$ колебательных уровней $v'' = 1$ и $v'' = 0$ (нижнему колебательному кванту); в таблице Деландра - ***соседние элементы одной строки и их разность.***

В правильно сформированной таблице Деландра нижний квант одинаков во всех строках таблицы и не зависит от номера v' .

ЛИТЕРАТУРА

1. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. - М: ИЛ., 1949.
2. Квливидзе В.А., Красильников С.С. Введение в физику атомных столкновений. - М.: Изд. Моск. Ун.-та, 1985.
3. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980.
4. Кондратьев В.Н. Структура атомов и молекул. - М.: Физматгиз, 1959.
5. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. - М.: ИЛ., 1949.
6. Герцберг Г. Спектры и строение простых свободных радикалов. - М.: Мир, 1974.
7. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. - М.: Физматгиз, 1962.
8. Л.Д.Ландау и Е.М.Лифшиц. Квантовая механика, т. III. - М.: 1974.

Учебное издание

**Б.А.Брусилловский, Г.И.Горяга ,
С.В.Ищенко, С.С.Красильников,
Е.Ю.Мелкумова**

**Спектр поглощения
молекулярного иода**

Лабораторная работа № 8

Методическое пособие для студентов 3-го курса физиче-
ского факультета МГУ

ИД № 00545 от 06.12.1999

Издательство УНЦ ДО

117246, Москва, ул. Обручева, 55А
119992, Москва, Ленинские горы, ГЗ МГУ, Ж-105а
Тел./факс (095) 718-6966, 939-3934
e-mail: izdat@abiturcenter.ru
<http://www.abiturcenter.ru>

Гигиенический сертификат № 77.99.2.925.П.9139.2.00 от 24.02.2000
Налоговые льготы – Общероссийский классификатор продукции
ОК – 005 – 93, том 1 – 953000

Заказное. Подписано в печать 01.06.2005 г. Формат 60х90/16
Бумага офсетная № 2. Усл.печ.л. 4
Тираж 70 экз. Заказ №

Отпечатано в Мини-типографии УНЦ ДО в
полном соответствии с качеством
предоставленного оригинал-макета.