

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Методическая разработка к лабораторному
практикуму по курсу «Атомная физика»
для студентов дневной формы обучения
всех специальностей физико-технического факультета



#6887

Екатеринбург
2004

Министерство образования Российской Федерации
ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет - УПИ»

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Методическая разработка к лабораторному
практикуму по курсу «Атомная физика»
для студентов дневной формы обучения
всех специальностей физико-технического факультета

Екатеринбург
2004

УДК 539.18/19

Составители Л.Г. Скорняков, В.Г. Мазуренко

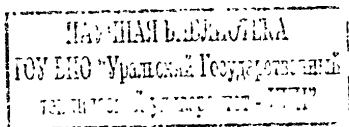
Научный редактор доц., канд. физ.-мат. наук Л.В. Курбатов

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ: методическая разработка к лабораторному
практикуму по курсу «Атомная физика» / сост. Л.Г. Скорняков,
В.Г. Мазуренко. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004, 31 с.

Методическая разработка предназначена для использования студентами при выполнении лабораторной работы оптического цикла в лабораторном практикуме «Атомная физика». Изложены основы теории молекулярных спектров, даны практические рекомендации по наблюдению и расшифровке спектров при выполнении работ указанного практикума. Студенты знакомятся с современными методами регистрации спектров, принципами работы приборов с зарядовой связью, обучаются работе с необходимым программным обеспечением. Приведены порядок выполнения работы и вопросы для самоконтроля.

Библиогр.: 4 назв. Рис. 12.

Подготовлено кафедрой «Теоретическая физика и прикладная математика».



Оглавление

Предисловие.....	4
Химическая связь и ее природа.....	4
Молекулярные спектры и диссоциация молекул.....	8
Колебательная структура электронных переходов.....	14
Экспериментальная часть.....	17
Трехпризменный стеклянный спектрограф ИСП-51.....	18
Расшифровка спектров.....	18
Контрольные вопросы.....	22
Приложение 1. Принцип действия призменных спектрографов.....	24
Приложение 2. Фотоприемники на приборах с зарядовой связью (ПЗС)	26
Приложение 3. Краткое описание работы с программой Sp40.....	27
Библиографический список.....	30

Предисловие

Методы молекулярной спектроскопии широко используются для установления строения молекул. Это делает необходимым ознакомление с основами таких методов студентов физико-технического факультета, чему и посвящена лабораторная работа в практикуме «Атомная физика». В методической разработке к лабораторной работе рассматриваются основные особенности молекулярных спектров и их связь с некоторыми характеристиками молекул. Описаны лабораторная установка для получения спектров молекул йода, порядок выполнения работы, особенности расшифровки и интерпретации спектров. Приведены контрольные вопросы для подготовки и выполнения лабораторной работы и сдачи коллоквиума.

Химическая связь и ее природа

Сейчас общепризнано существование молекул как мельчайших частиц данного химического соединения или элемента. Однако этот факт далеко не всегда был чуть ли не очевидным. Само объединение атомов в молекулы до сравнительно недавнего времени не находило последовательного объяснения. Первоначально химия была вынуждена ввести предположение о существовании особых «химических сил». На самом деле таких сил не существует. Взаимодействие между атомами в молекуле сводится к обычным кулоновским силам взаимодействия между заряженными частицами, т.е. между электронами и ядрами, из которых состоят атомы. Но такое сведение возможно только на основе квантовой механики.

Различают два вида химических связей: ионную (гетерополярную) и ковалентную (гомеополярную). Ионная связь реализуется в тех случаях, когда молекулу можно представить как образование, состоящее из двух ионов – положительного и отрицательного (например, молекула NaCl состоит из ионов Na^+ и Cl^-). Если же это сделать невозможно, то связь называется гомеополярной. Теория гомеополярной связи не поддается классическому объяснению. Причина этого состоит в том, что силы, приводящие к такой связи,

являются *обменными* и требуют квантового рассмотрения. Мы познакомимся с обменными силами и проявлением их на примере опытов по наблюдению оптических электронно-колебательных спектров газа молекулярного йода, I_2 .

Для того чтобы понять происхождение обменных сил, рассмотрим сначала ион молекулы водорода H_2^+ . На рис. 1 представлена потенциальная энергия электрона P в поле двух протонов как функция расстояния x вдоль прямой, соединяющей два протона.

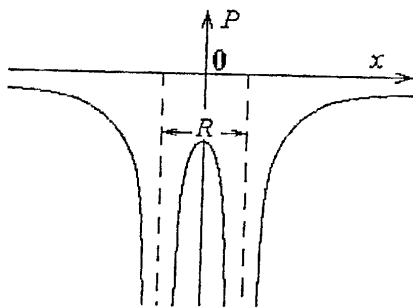


Рис. 1

Величина P представляет собой сумму энергий двух точечных зарядов, расположенных в точках с координатами $x = \pm R/2$:

$$P(x) = -e^2 \left(\frac{1}{\left| x - \frac{1}{R/2} \right|} + \frac{1}{\left| x + \frac{1}{R/2} \right|} \right). \quad (1)$$

Можно получить точное решение уравнения Шредингера для движения электрона в такой потенциальной яме. Зависимость волновой функции ψ от x приведена на рис. 2, а. Волновая функция для атома водорода приведена на рис. 2, б. Волновая функция иона молекулы водорода близка к сумме двух атомных функций. Но ψ для H_2^+ имеет большую величину вблизи $x = 0$ и, следовательно, меньшую величину для больших значений $|x|$. Для $|\psi|^2$ это отличие также наглядно показано на «топографической карте» распределения плотности вероятности положения электрона для молекулы H_2^+ (рис. 3).

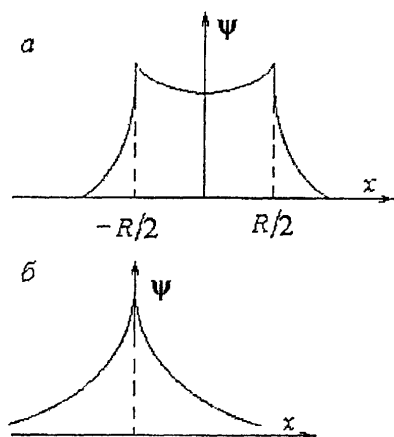


Рис. 2

Вероятность нахождения электрона в области между ядрами гораздо больше, чем на таких же расстояниях во внешней части молекулы.

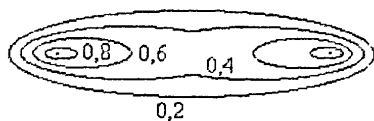


Рис. 3

Понимая, что вследствие соотношения неопределенностей одновременное, точное определение кинетической и потенциальной энергии невозможно, мы все же будем говорить о примерном значении этих величин. При этом будем полагать, что потенциальная энергия электрона определяется зависимостью, изображенной на рис. 1. Кинетическую же энергию будем считать пропорциональной $(d\psi/dx)^2$. По этой причине из приведенных рисунков ясно, что и кинетическая энергия между ядрами меньше, чем во внешней части молекулы. Это приводит к повышению вероятности нахождения электрона между ядрами по сравнению с изолированными атомами и по сравнению с периферией молекулы. Другим слагаемым в энергии иона

H_2^+ является энергия кулоновского отталкивания обоих протонов $E_r = \frac{e^2}{R}$. На малых расстояниях эта энергия бесконечно возрастает, а на больших стремится к нулю. На

рис. 4 приведены зависимости различных энергий в ионе молекулы водорода от межъядерного расстояния R : 1 — энергия притяжения, возникающая вследствие концентрации заряда электрона между ядрами; 2 — энергия отталкивания ядер; 3 — полная энергия.

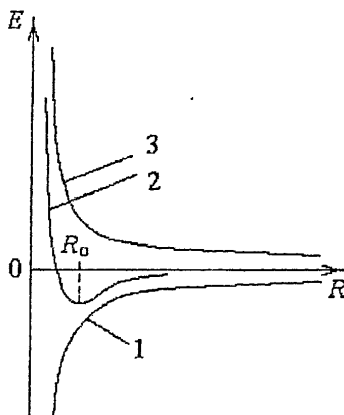


Рис. 4

Таким образом, возможно строгое объяснение самого существования молекулы, и оно сводится к тому, что решение уравнения Шредингера для подобных систем дает минимум полной энергии для связанных состояний, а не для молекулы, диссоциировавшей на атомы. Все остальные «объяснения» в той или иной степени грешат против истины. На наш взгляд, привлекательной является следующая интерпретация строгих результатов. Вследствие перекрытия кулоновских потенциальных ям при сближении двух протонов происходит повышение электронной плотности в межъядерном пространстве. Кулоновски взаимодействуя с этим повышением электронной плотности, оба ядра притягиваются к нему, а, следовательно и друг к другу.

Задача о молекуле водорода H_2 очень сходна с задачей об ионе H_2^+ , только в молекуле водорода имеется два электрона. Эту задачу можно решить лишь приближенными методами, правда с любой наперед заданной точностью. В качестве начального приближения можно выбрать волновую функцию, найденную для иона молекулы водорода (рис. 2, а). В соответствии с принципом Паули в описываемое этой волновой функцией квантовое состояние можно поместить два электрона: один с

проекцией спина на выделенное направление, равной $+\frac{\hbar}{2}$, второй – с проекцией $-\frac{\hbar}{2}$.

Вклад каждого электрона в притяжение ядер описывается кривой 1 на рис. 4, поэтому получается сильная связь. В силу взаимного электростатического отталкивания электронов в молекуле H_2 имеется дополнительная положительная энергия. Наличие этой энергии (которой не было в молекуле H_2^+) делает волновую функцию системы H_2^+ непригодной для H_2 . Очевидно, что в H_2 в силу взаимного отталкивания электроны должны в среднем находиться на достаточно большом расстоянии друг от друга, хотя в целом характер распределения электронной плотности оказывается качественно таким же, как в H_2^+ . Благодаря этому возникает межатомная связь, и природа этой связи та же, что и в ионе H_2^+ . Такая связь называется «ковалентной». Она осуществляется во многих неорганических и во всех органических молекулах. Именно ковалентная связь имеет место в молекулах йода I_2 .

Молекулярные спектры и диссоциация молекул

Схематический вид молекулярного спектра, полученного на спектрографе, приведен на рис. 5. Он состоит из практически периодических полос.

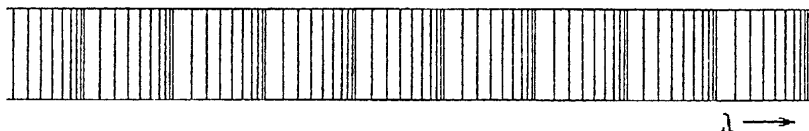


Рис. 5

Каждая из таких полос представляет собой группу близко расположенных спектральных линий. Разности энергий фотонов, соответствующих соседним линиям в полосе, порядка $10^{-3} - 10^{-4}$ эВ, а для соседних полос – порядка 10^{-2} эВ. Заметим, что кинетическая энергия теплового движения атомов (одноатомной молекулы) при 20°C равна $\frac{3}{2}kT \approx 0,04$ эВ.

Все зависимости потенциальной энергии U молекул от координаты имеют характерный вид, приведенный на рис. 4. Устойчивое равновесие имеет место при расстоянии между ядрами $R = R_0$. Вообще говоря, рассматриваемая зависимость достаточно сложна, однако, если учитывать, что мы рассматриваем функцию вблизи

ее минимума, при разложении ее в ряд по степеням $(R - R_0)$ можно оставить только два члена – постоянный и квадратичный, тогда

$$U(R) = U(R_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2 U}{dR^2} (R - R_0)^2 + \dots \quad (2)$$

Минимум потенциальной энергии и, следовательно, устойчивое равновесие для двухатомной молекулы в этом случае имеет место при $R = R_0$. Если расстояние между ядрами несколько больше или меньше R_0 , то возникает возвращающая сила F , пропорциональная отклонению от положения равновесия:

$$F = - \left(\frac{d^2 U}{dR^2} \right)_{R=R_0} \cdot (R - R_0). \quad (3)$$

Это известный случай классического гармонического осциллятора с соответствующим гармоническим решением для собственных колебаний. Постоянная упругости $k = \left(\frac{d^2 U}{dR^2} \right)_{R=R_0}$, собственная частота $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{M}}$, где $M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ – приведенная масса колеблющейся системы.

Решение уравнения Шредингера для потенциальной энергии вида (2) хорошо известно и приводит к эквидистантному энергетическому спектру. Следовательно, в области, где зависимость потенциальной энергии от координаты описывается параболическим приближением, уровни разрешенных энергий эквидистантны. Однако с ростом энергии параболическое приближение все хуже и хуже описывает реальную зависимость $U(R)$ и уровни начинают сближаться. Это явление хорошо известно из задачи о частице в прямоугольной потенциальной яме с бесконечно высокими стенками, для которой энергии разрешенных состояний $E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} \cdot n^2$, где l – ширина потенциальной ямы, m – масса частицы, а n – квантовое число, причем $n = 1, 2, 3, \dots$. Аналогично в задаче о водородоподобном атоме с зарядом ядра Ze

$E_n = -\frac{m e^4 Z^2}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$, $n = 1, 2, 3, \dots$. В упомянутых двух примерах число разрешенных стационарных состояний оказывается бесконечным, в прямоугольной потенциальной яме – за счет бесконечной глубины, а в гиперболической яме – за счет бесконечного приближения уровней друг к другу с ростом энергии. Если ширина потенциальной ямы растет быстрее, чем по параболическому закону, но слабее, чем по

гиперболическому, то расстояние между разрешенными состояниями уменьшается, но не настолько быстро, чтобы в области отрицательных энергий уложилось их бесконечное число. Количественный критерий для случая, когда наблюдается ограниченное число разрешенных уровней полной энергии, указан далее: (7), (8). Именно этот случай, имеющий место для реальной зависимости потенциальной энергии от координаты в двухатомной молекуле и отражен на рис. 6, где 1 – истинная потенциальная кривая $U(R)$, 2 – параболическое приближение к ней. Теперь имеется конечное число уровней, которые почти эквидистантны вблизи минимума энергии, но проявляют тенденцию к сближению с ростом энергии.

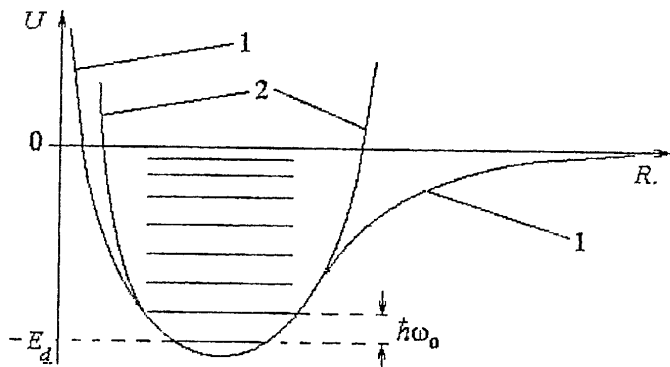


Рис. 6

Определение реальной зависимости потенциальной энергии от координаты является одной из важнейших задач молекулярной спектроскопии. Теоретический расчет очень труден, и даже если он проведен, то все равно необходимо сравнение с экспериментальными результатами. К настоящему времени предложен ряд аналитических формул, достаточно хорошо описывающих реальную зависимость. На практике наиболее удобной оказывается формула Морзе:

$$U(\rho) = D_e \left[1 - e^{-\beta(\rho - \rho_0)} \right]^2. \quad (4)$$

В ней содержатся три постоянные: энергия D_e , равновесное расстояние ρ_0 и $\beta = \omega_0 \sqrt{\frac{M}{2D_e}}$, где $\hbar\omega_0$ – энергия собственных колебаний. Задание этих постоянных и приведенной массы M позволяет построить кривую потенциальной энергии $U(R)$.

Легко заметить, что зависимость (4) правильно передает общий ход кривой потенциальной энергии (рис. 6). Действительно, минимальное значение $U(\rho) = 0$ принимается при $\rho = \rho_0$. При всех других значениях $\rho \neq \rho_0$ значение функции $U(\rho)$ существенно положительно. При $\rho \rightarrow \infty$ экспонента $e^{-\beta(\rho - \rho_0)} \rightarrow 0$ и, следовательно, $U(\rho) \rightarrow D_e$. Таким образом, D_e имеет смысл глубины потенциальной ямы. Следовательно, ввиду того что минимальный уровень энергии поднят над дном ямы на $\frac{\hbar\omega_0}{2}$, энергия диссоциации будет определяться как $D_0 = D_e - \frac{\hbar\omega_0}{2}$. Наконец, при $\rho \rightarrow 0$ энергия $U(0) \rightarrow D_e [1 - e^{\beta\rho_0}]^2$. Учитывая, что для M порядка массы атома

йода, $\beta \approx 10^9 \text{ см}^{-1}$, а межъядерное расстояние в молекуле йода $\rho_0 = 2,67 \text{ \AA}$, $e^{\beta\rho_0} \gg 1$ и $U(0) \gg D_e$, т.е. левая часть кривой достигает таких значений, которые на практике можно считать бесконечными. Около точки $\rho = \rho_0$ кривая приближенно

имеет форму параболы, соответствующей при значении $\beta = \omega_0 \sqrt{\frac{M}{2D_e}}$ частоте колебаний ω_0 . В самом деле, когда $|\beta(\rho - \rho_0)| = \beta q \ll 1$, потенциальная энергия

$$U(\rho) \Rightarrow U(q) = D_e [1 - (1 - \beta q)]^2 = D_e \beta^2 q^2 = \frac{1}{2} M \omega_0^2 q^2, \quad (5)$$

т.е. является квадратичной функцией смещения от положения равновесия, как это и должно быть для гармонического осциллятора.

Следствием отличия потенциальной кривой от параболы является нелинейная зависимость силы от смещения из положения равновесия и, соответственно, ангармоничность реально наблюдаемых колебаний. На спектре поглощения ангармоничность проявляется в постепенном уменьшении расстояния между колебательными уровнями и, следовательно, между полосами поглощения. Если хотя

бы одна из ветвей потенциальной кривой приближается к конечному пределу, т.е. ее ширина стремится к бесконечности при конечном значении энергии, как это имеет место для молекулы, то выше предела – за границей диссоциации – получается непрерывная совокупность уровней энергии. В этом случае вблизи энергии диссоциации, с нижней ее стороны, происходит сгущение уровней. Как уже отмечалось, весьма существен при этом закон приближения к пределу. Можно показать, что для одномерного движения при потенциальной энергии вида

$$U(r) = A - \frac{B}{r^\alpha}, \quad (6)$$

где A , B – константы, а r – координата, при параметре $\alpha > 2$ число уровней ограничено. Дискретный спектр обрывается на некотором уровне, расположенном на конечном расстоянии от предела. Это существенно отличается, например, от того, что мы имеем в задаче о водородоподобном атоме для которого $\alpha = 1$ и число уровней оказывается бесконечным.

Для двухатомной молекулы, диссоциирующей обычно на нейтральные атомы, при больших расстояниях между ядрами этих атомов будет иметь место ван-дер-ваальсово взаимодействие двух нейтральных систем (взаимодействие между двумя диполями, образованными электронами и соответствующими им ядрами) с потенциальной энергией

$$U(r) = - \frac{B}{r^6}, \quad (7)$$

которая убывает гораздо быстрее, чем по закону (6) с $\alpha = 2$. Поэтому число колебательных уровней и получается конечным.

Учитывающая ангармоничность приближенная формула для колебательной энергии, отсчитываемой от дна потенциальной ямы, имеет вид

$$E_n = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) - x\hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (8)$$

Энергия содержит наряду с основным членом, пропорциональным $\left(n + \frac{1}{2} \right)$ и соответствующим квадратичному члену в выражении для потенциальной энергии, поправочный член, пропорциональный $\left(n + \frac{1}{2} \right)^2$ и обусловленный ангармоничностью. Постоянная x характеризует ангармоничность и не превышает

нескольких сотых. График колебательной энергии в зависимости от $\left(n + \frac{1}{2}\right)$ представляет собой параболу с ветвями, смотрящими вниз. Максимум, физически соответствующий энергии диссоциации, достигается при некотором значении n , определяемом из равенства нулю производной энергии по колебательному квантовому числу (чисто формальный прием, строго говоря справедливый для непрерывного продолжения функции дискретного аргумента на всю ось действительных чисел):

$$\frac{dE_n}{dn} = \hbar\omega_0 - 2\hbar\omega_0 x_e \left(n_{\text{гран}} + \frac{1}{2}\right) = 0, \quad \left(n_{\text{гран}} + \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2x_e}. \quad (9)$$

Подставляя полученное значение граничного квантового числа $n_{\text{гран}}$, (которое может оказаться дробным) в выражение для энергии осциллятора (8), получаем энергию диссоциации молекулы:

$$E_n|_{n=n_{\text{гран}}} = \hbar\omega_0 \frac{1}{2x_e} - x_e \hbar\omega_0 \frac{1}{4x_e^2} = \frac{\hbar\omega_0}{4x_e}. \quad (10)$$

Оценим разность энергий двух последовательных переходов:

$$\Delta_1 E = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega_0(1 - 2x_e(n+1)). \quad (11)$$

Если построить зависимость $\Delta_1 E$ от $(n+1)$, то по площади, ограниченной полученным графиком и осями координат в первом квадранте, можно получить энергию диссоциации молекулы. В самом деле, $\Delta_1 E(n+1=0) = \hbar\omega_0$. В точке, где $\Delta_1 E = 0$,

$$n+1 = \frac{1}{2x_e}. \quad (12)$$

Площадь треугольника равна: $\frac{1}{2} \hbar\omega_0 \frac{1}{2x_e} = \frac{\hbar\omega_0}{4x_e} = E_n|_{n=n_{\text{гран}}}$, т.е. равна энергии диссоциации молекулы.

В настоящей работе изучаются колебательные спектры паров йода. Йод – 53-й элемент периодической таблицы, имеет атомный вес 126,9 а.е.м. Он относится к элементам с заполняющейся $5p$ -оболочкой, нормальная конфигурация которой $5s^2 5p^5$. Химическая формула йода I_2 . В газообразном виде он состоит из двухатомных молекул. Межъядерное расстояние в молекуле $2,67 \text{ \AA}$. Энергия диссоциации молекулы, атомы которой находятся в основном электронном состоянии, составляет 1,57 эВ.

Для исследования непосредственно колебательных спектров молекул необходимо использование инфракрасной техники, так как характерные величины колебательных энергий составляют десятые и сотые доли электронвольта. Однако можно изучать колебательные процессы в молекулах, используя так называемые электронно-колебательные спектры. В настоящей работе определяется энергия диссоциации первого возбужденного электронного состояния молекулы йода. Соответствующие энергии для йода порядка $1,5 \div 3$ эВ и для их измерения можно использовать широко распространенную аппаратуру видимого диапазона.

Колебательная структура электронных переходов

При переходе между двумя электронными состояниями, как правило, одновременно с электронной изменяются колебательная и вращательная энергии. Полное изменение энергии молекулы при таком переходе – $\Delta E = \Delta E_{\text{эл}} + \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вращ}}$. Каждый электронный переход между двумя электронными термами характеризуется определенной колебательной структурой, состоящей из совокупности полос, а каждая полоса характеризуется определенной вращательной структурой, представляя совокупность отдельных линий. Остановимся на колебательной структуре.

Положение полос колебательной структуры определяется разностью $\Delta E_{\text{кол}} = \Delta E'_{\text{кол}} - \Delta E''_{\text{кол}}$, где $\Delta E'_{\text{кол}}$ – энергия колебаний для верхнего

электронного уровня и $\Delta E''_{\text{кол}}$ — энергия колебаний для нижнего электронного уровня. Если ограничиться двухчленной формулой (9), их можно записать в виде:

$$E'_{\text{кол}} = \hbar\omega_0' \left(n' + \frac{1}{2} \right) - x' \hbar\omega_0' \left(n' + \frac{1}{2} \right)^2;$$

$$E''_{\text{кол}} = \hbar\omega_0'' \left(n'' + \frac{1}{2} \right) - x'' \hbar\omega_0'' \left(n'' + \frac{1}{2} \right)^2.$$

Значения постоянных в этих формулах для разных электронных состояний, вообще говоря, различны. Как правило, для возбужденных состояний прочность связи меньше, а равновесные расстояния ρ_e между ядрами больше, чем для основного состояния, и кривая потенциальной энергии идет более полого. В результате частота колебаний ω_0 в возбужденных состояниях меньше, чем в основном, и расстояния между колебательными уровнями для верхних электронных состояний меньше, чем для нижних. На рис. 7 приведены некоторые из возможных переходов между электронно-колебательными уровнями.

Характерным отличием колебательной структуры электронных переходов от структуры чисто колебательных переходов является то, что правило отбора для гармонического осциллятора, согласно которому разность квантовых чисел для участвующих в переходе уровней должна равняться единице, не выполняется даже приближенно. Оказывается, в данном случае могут комбинировать колебательные уровни с любой разностью колебательных квантовых чисел. Полная система колебательных полос для данного электронного состояния получается, если менять как n' , так и n'' . При переходе между определенным нижним уровнем n'' и различными верхними уровнями n' получается так называемая поперечная серия Деландера ($1_{\perp}, 2_{\perp}$). Такие серии можно наблюдать в поглощении с основного уровня, первого и второго возбужденных уровней при достаточно низких температурах, когда

остальные колебательные уровни либо совсем не населены, либо населены слабо.

ΔE между колебательными уровнями, полученное в области низких колебательных квантовых чисел, составляет для йода примерно 0,011 эВ. Для комнатной температуры $kT = 0,026$ эВ. $kT > \Delta E$, поэтому для йода следует ожидать наблюдения сразу нескольких, по крайней мере двух поперечных серий Деландера. При переходах между определенным верхним уровнем n' и различными нижними уровнями n'' наблюдается так называемая продольная серия Деландера ($1_{II}, 2_{II}$). Такую серию можно получить в испускании, если возбуждать молекулы в узкой полосе частот так, чтобы мог возбудиться только один верхний колебательный уровень.

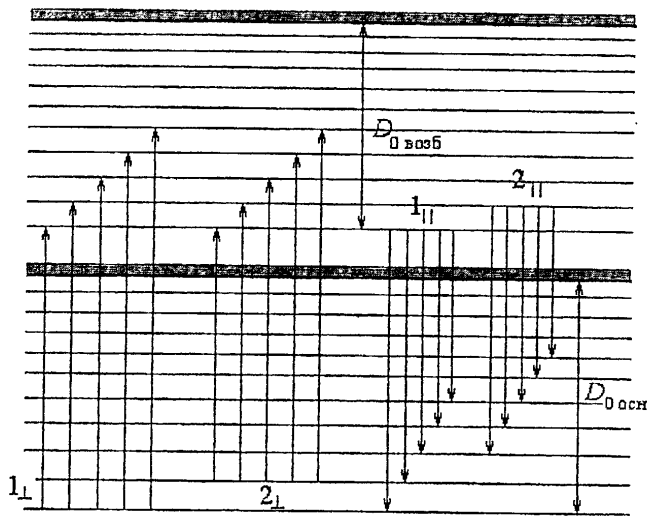


Рис. 7

Экспериментальная часть

На рис. 8 приведена блок-схема установки. В работе используются поочередно два источника излучения: лампа накаливания 1 – для изучения спектров пропускания и неоновая газоразрядная лампа 6 – для калибровки регистрирующей аппаратуры (ПЗС-линейки). Пары йода образуются в результате сублимации кристаллов йода, находящихся в кювете 4 и подогреваемых печкой 5 до температуры $40 \div 50^\circ\text{C}$. Излучение лампы накаливания фокусируется линзой 3 на входную щель 7 спектрографа ИСП-51, который разлагает его в спектр. В фокальной плоскости спектрографа устанавливается блок регистрации 8 на основе ПЗС-линейки.

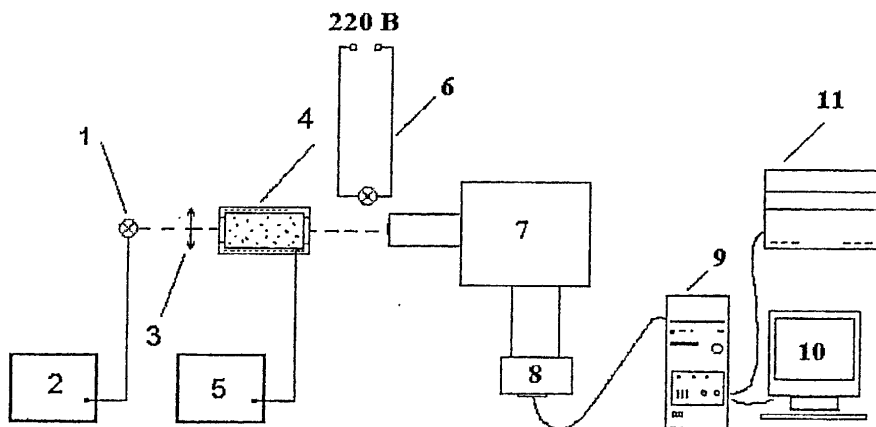


Рис. 8

Сигнал с ПЗС-линейки подается на вход компьютера 9 и обрабатывается программой Sp40. Полученные спектры наблюдаются на экране монитора 10 или печатаются на принтере 11. Питание лампы накаливания и печки осуществляется блоками 2 и 5 соответственно.

Трехпризменный стеклянный спектрограф ИСП-51

Оптическая схема прибора показана на рис. 9, где 1 – входная щель

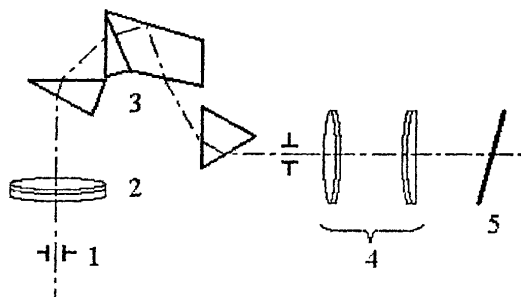


Рис. 9.

коллиматора с шириной раскрытия до 0,4 мм и отсчетом по барабанчику с ценой деления 0,001 мм; 2 – коллиматор; 3 – диспергирующая система прибора; 4 – объектив фотокамеры; 5 – поверхность изображения спектра.

Свет от источника, пройдя через входную щель и коллиматор прибора, параллельным пучком падает на диспергирующую систему призм, которая разлагает пучок белого света в спектр и одновременно поворачивает осевой луч под прямым углом. Разложенный пучок света с помощью объектива фотокамеры фокусируется в плоскость ПЗС-линейки.

Расшифровка спектров

Примерный вид спектров, получаемых при помощи ПЗС-линейки приведен на рис. 10, 11. На рис.10 дан спектр излучения неона, здесь каждому максимуму на спектрограмме соответствует линия излучения. На рис. 11 изображен спектр пропускания паров йода. Вертикальная координата пропорциональна интенсивности излучения лампы накаливания, прошедшего через сублимированные пары йода в спектральном интервале, приходящемся на одну фоточувствительную площадку.

Первым экспериментальным шагом является регистрация спектра излучения неона, он должен иметь вид, близкий к изображенному на рис. 10. Далее следует идентифицировать линии излучения неона, сопоставляя полученный спектр со спектром, имеющимся в лаборатории на планшете.

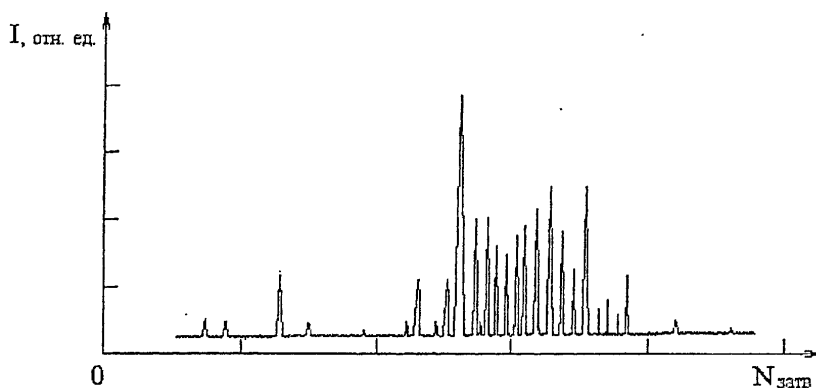


Рис. 10

Полученные результаты заносятся в следующую таблицу:

$\lambda, \text{\AA}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$N_{\text{затв}}$
λ_1	ν_1	N_1
...
λ_n	ν_n	N_n

Затем следует построить калибровочную кривую, т.е. зависимость волнового числа от номера затвора ПЗС-линейки. Кривая должна иметь плавный ход, близкий к линейному. После того как калибровка проведена, производится измерение спектра пропускания паров йода. Для этого сначала записывается сигнал, создаваемый излучением лампы накаливания, прошедшим через кювету с йодом (рис. 11), и заносится в память компьютера. Затем записывается сигнал от лампы накаливания при кювете, удаленной из хода лучей. Берется отношение первого спектра ко второму. Полученный результат и будет спектром пропускания паров йода.

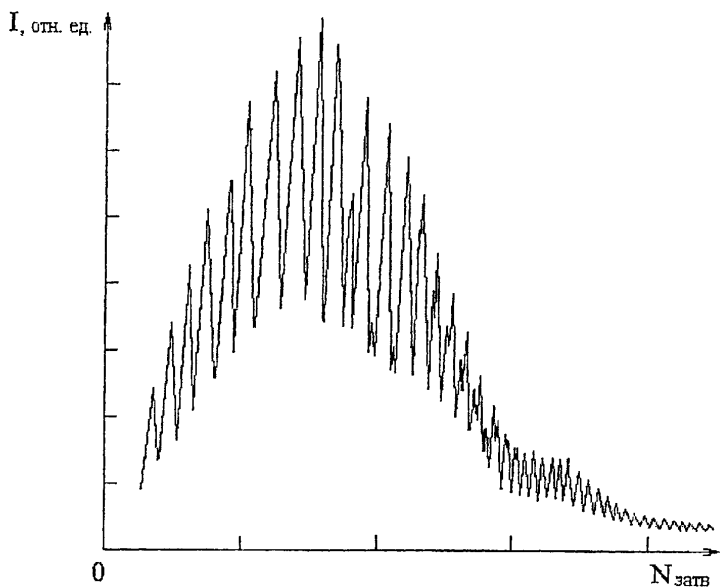


Рис. 11

Следующим шагом является измерение расстояний между локальными минимумами, занесение их в нижеприведенную таблицу и построение зависимости «периода» осцилляций от их номера.

$N_{\text{осц}}$	$\Delta N, \text{затв}$	$\Delta \nu, \text{см}^{-1}$
1	ΔN_1	$\Delta \nu_1$
2	ΔN_2	$\Delta \nu_2$
...
n	ΔN_n	$\Delta \nu_n$

Примерный вид графика $\Delta \nu(n)$ приведен на рис. 12. На самом деле периодичности осцилляций конечно же нет. Это связано не только с изменением амплитуды осцилляций и расстояний между экстремумами, но и с тем, что наблюдается не одна, а сразу не менее двух поперечных серий Деландера.

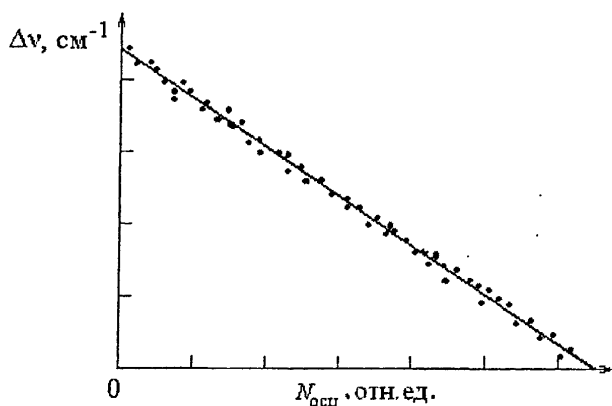


Рис. 12

Энергия диссоциации возбужденного состояния определяется либо в соответствии с формулой (10), либо как площадь, ограниченная треугольником, сторонами которого являются оси графика на рис. 12 в первом квадранте и прямая, проведенная через экспериментальные точки зависимости $\Delta\nu(N)$. При этом надо отдавать себе отчет в том, что наблюдаемый на эксперименте «первый», самый длинноволновый «период» осцилляций может вовсе таковым не оказаться. В результате энергия диссоциации будет определена с систематической погрешностью. По этой причине необходимо обосновать выбранное начало отсчета осцилляций. Кроме того, энергия в формулах (8), (10) отсчитывается от дна потенциальной ямы, в то время как реальная энергия диссоциации должна отсчитываться от значения энергии (8) при колебательном квантовом числе, равном 0:

$$E_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2} \left(1 - \frac{x_e}{2}\right). \quad (14)$$

Как уже отмечалось, $x_e \ll 1$, поэтому, пренебрегая этой «поправкой к поправке», будем полагать $E_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2}$, и окончательно для энергии диссоциации

$$D_0 = D_e - \frac{\hbar\omega_0}{2} = \frac{\hbar\omega_0}{4x_e} - \frac{\hbar\omega_0}{2}. \quad (15)$$

После того как определена собственная частота осциллятора и энергия диссоциации, в соответствии с формулой Морзе (4) строится график зависимости потенциальной энергии от координаты для молекулы йода, а в выводах указываются определенные из экспериментальных результатов величины: D_e , D_0 , $\beta = \omega_e \sqrt{\frac{M}{2D_e}}$, ρ_0 , а также $\hbar\omega_e$ и $n_{\text{гран}}$ – вместе с погрешностями для каждой из величин в виде $X = \bar{X} \pm \Delta X$.

Контрольные вопросы

1. Какова зависимость потенциальной энергии от координаты в ионе молекулы водорода?
2. На основании чего утверждается, что величина плотности вероятности между ядрами одинаковых атомов больше, чем на периферии?
3. Какие виды химической связи рассматриваются в работе?
4. Какой вид химической связи наблюдается в молекуле йода?
5. Что такое обменное взаимодействие?
6. В чем состоит принцип Паули?
7. Каков порядок величины энергий для переходов между электронными состояниями, колебательными состояниями, вращательными состояниями, для электронно-колебательных переходов?
8. Что такое приведенная масса, для чего она вводится?
9. Каков качественный вид энергетического спектра разрешенных стационарных состояний для атома водорода, гармонического осциллятора, потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками?
10. В каких случаях для частицы в потенциальной яме наблюдается энергетический спектр с бесконечным числом разрешенных уровней?
11. Какая зависимость потенциальной энергии от координаты предложена Морзе?
12. Покажите, что формула Морзе правильно передает общий ход зависимости потенциальной энергии от координаты.

13. Что такое ван-дер-ваальсово взаимодействие? Какова для него зависимость потенциальной энергии от координаты?
14. Почему число колебательных уровней в молекуле оказывается конечным?
15. Каков энергетический спектр ангармонического осциллятора?
16. В какой области наблюдаемого спектра электронно-колебательных переходов определяется собственная частота осциллятора?
17. Чем отличаются правила отбора для электронно-колебательных переходов от правил отбора для гармонического осциллятора?
18. Энергия диссоциации какого электронного состояния молекулы йода определяется в данной работе, почему?
19. Каким образом определяется энергия диссоциации по спектру электронно-колебательных переходов?
20. Что такое поперечные и продольные серии Деландера, чем отличаются условия их наблюдения?
21. Чем отличаются ход потенциальной энергии, а также колебательный спектр основного и возбужденного электронных состояний двухатомной молекулы?
22. Каковы устройство и принцип действия экспериментальной установки?
23. В чем заключается принцип действия призменного спектрального прибора?
24. На чем основан принцип действия ПЗС-линейки?
25. В чем проявляется на экспериментальном спектре паров йода наличие двух поперечных серий Деландера?
26. Как определяется «период» осцилляций по экспериментальному спектру?
27. Какова зависимость «периода» осцилляций от их номера?
28. Какая систематическая погрешность возможна при определении энергии диссоциации по изложенной методике?
29. Какие погрешности в определении собственной энергии осциллятора и энергии диссоциации неизбежно присутствуют при реализации изложенной методики, как их определить?

Приложение 1

Принцип действия призмённых спектрографов

Одним из распространенных приборов, применяемых для разложения электромагнитного излучения видимого диапазона на монохроматические составляющие, является призмённый спектрограф. Действие призмы основано на зависимости показателя преломления света от длины волны падающего излучения. Приблизительно эта зависимость описывается эмпирической формулой Коши

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (16)$$

A , B , C – постоянные для данного вещества.

Из формулы (16) видно, что показатель преломления вещества в области прозрачности растет с уменьшением длины волны. Таким образом, отклонение более коротковолнового света оказывается больше, чем длинноволнового.

На уровне классических представлений причиной зависимости показателя преломления от длины волны является частотная зависимость амплитуды вынужденных колебаний осцилляторов (в качестве последних можно рассматривать любые диполи внутри атома или молекулы), и, соответственно, поляризации среды, восприимчивости, комплексной диэлектрической проницаемости, а в итоге – комплексного показателя преломления:

$$N = n + ik,$$

где n – действительный показатель преломления, о котором и шла речь ранее, а k – показатель поглощения, связанный с коэффициентом поглощения α формулой

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}.$$

Простейшая схема спектрального призмённого прибора приведена на рис. П.1

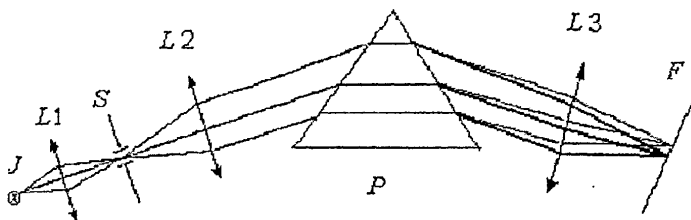


Рис. П.1

Если призму расположить таким образом, чтобы преломленный на первой грани луч шел внутри призмы параллельно ее основанию, то можно показать, что угол отклонения (угол между падающим и преломленным лучом на выходе из призмы) будет минимален. В этом случае свет проходит призму по симметричной траектории, а накладываемое условие на расположение призмы носит название «условия минимального отклонения». Свет от щели S , освещенной источником J , формируется в параллельный пучок коллиматорным объективом $L2$. После преломления в призме P пучки света различных длин волн фокусируются камерным объективом $L3$ на фокальной поверхности F , где получается ряд монохроматических изображений щели S .

Наблюдаемые визуально спектральные линии имеют некоторую кривизну выпуклостью в сторону более длинных волн. Объясняется это тем, что для наклонных лучей, идущих от верхнего и нижнего края входной щели, условия наименьшего отклонения нарушаются, и они отклоняются на несколько больший угол, чем центральный луч.

Плоскость наблюдения спектра должна быть несколько наклонена относительно перпендикулярного положения к оптической оси, так как фокусное расстояние камерного объектива вследствие эффекта дисперсии показателя преломления оказывается различным для разных длин волн.

Приложение 2

Фотоприемники на приборах с зарядовой связью (ПЗС)

Принцип работы ПЗС-фотоприемников заключается в переносе пакета носителей заряда вдоль цепочки близко расположенных МДП-структур (металл – диэлектрик – полупроводник).

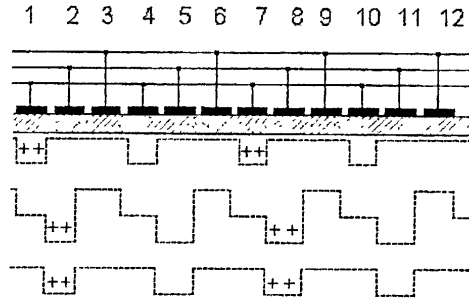


Рис. П.2

Геометрическая структура ПЗС и распределение потенциала вдоль линейки во время трех последовательных циклов (тактов) показаны на рис П.2. При подаче на затворы 1, 4, 7, 10 отрицательного напряжения U_1 выше напряжения инверсии прилегающая к этим затворам часть канала обедняется основными носителями (электронами) и становится потенциальной ямой для неосновных носителей (дырок). Если в потенциальные ямы 1 и 7 в результате освещения ввести информативные заряды дырок, то они будут определенное время храниться в них. При приложении к затворам 2, 5, 8, 11 отрицательного напряжения $|U_2| > |U_1|$ под затворами 2, 5, 8, 11 образуются потенциальные ямы, более глубокие, чем рядом. Соответственно дырки из потенциальных ям 1 и 7 перетекут в ямы 2 и 8. Далее напряжение с затворов 1, 4, 7, 10 снимается, а на затворах 2, 5, 8, 11 – понижается до потенциала хранения U_1 .

Подавая затем напряжение U_2 на затворы 3, 6, 9, можно переместить заряды на них и т.д. Для того чтобы заряд прошел через всю структуру, достаточно подсоединить все затворы к трем шинам и осуществить трехфазное

тактирование импульсов на шинах. При заданном времени накопления величина заряда в пакете несет информацию о том, какова была освещенность вблизи данного электрода. На выходе регистра зарядовые пакеты преобразуются в видеоимпульсы, которые после усиления подаются на видеоконтрольные устройства.

Приложение 3

Краткое описание работы с программой Sp40

1. Запуск программы. При запуске программы на экране монитора появится изображение (рис. П.3), в котором всегда присутствуют следующие элементы: строка команд меню – самая верхняя строка на экране, одно или два рабочих окна. На рис. П.3 изображены два рабочих окна.

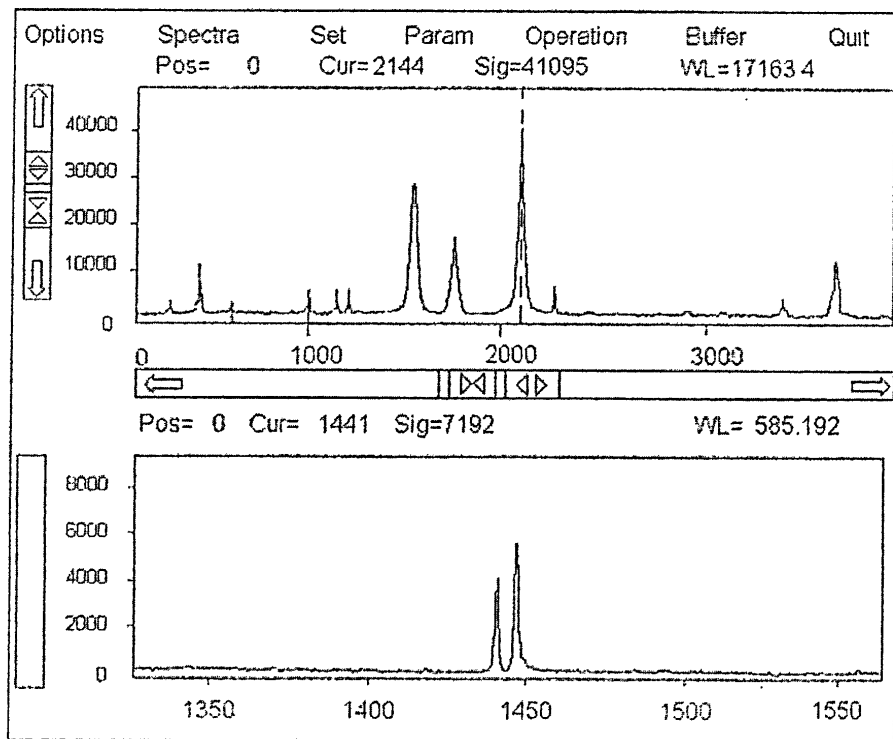


Рис. П.3

Рабочее окно состоит из поля спектра, строки оперативной информации об элементе спектра, горизонтальной и вертикальной линеек сдвига/масштаба со стрелками под верхним спектром и сбоку от него, «горячих пятен» для управления сдвигом и растяжкой спектра с помощью мыши (встречные и расходящиеся треугольники на линейках), расположенных в центре линеек масштаба/сдвига, «горячего пятна» в правом верхнем углу, предназначенного для перехода в режим двух рабочих окон и обратно. В поле спектра всегда расположен спектр или его часть, а также курсор в виде вертикальной пунктирной линии (указан в верхнем рабочем окне на рис. П.3), служащий для выделения отдельных элементов спектра.

2. Работа с командной строкой. Для того чтобы выполнить команду меню из раздела, расположенного в верхней строке экрана, надо выполнить одно из трех действий: нажать клавишу, соответствующую букве, которая выделена красным цветом в названии раздела; выделить название стрелкой мыши, нажать на левую кнопку мыши; выделить название, передвигая курсор стрелками клавиатуры, нажать *Enter*.

3. Режим двух окон. На рис. П.3 отражен именно такой режим. Он позволяет работать одновременно с двумя спектрами на экране. Для перехода в режим двух окон необходимо нажать клавишу F5 или активизировать мышью «горячее пятно» в верхнем правом углу рабочего окна. В каждый момент времени только одно из окон является активным; все команды меню и клавиши просмотра спектра действуют только на активное окно. Для того чтобы сделать активным другое окно, следует нажать клавишу F6 или просто щелкнуть мышью в пределах нужного окна. Новое нажатие клавиши F5 или активизация «горячего пятна» расширит активное окно на весь экран.

4. Раздел меню *Опции*. Опции программы аналогичны переключателям прибора. Они включают или выключают определенные свойства и возможности программы. Студентам не рекомендуется изменять опции программы.

5. Раздел меню *Спектр*.

- Команда *Ввести спектр*. Запускает накопление спектра. По окончании накопления введенный спектр заменяет на экране тот спектр, который был ранее.

- Команда *Ввести темновой фон*. Используется для корректировки спектра при установленной опции *Учет темнового фона*.

- Команды *Новая страница*, *Сохранить страницу*, *Загрузить страницу*, *Сохранить для "Origin"* студентами не используются.

- Команда *Печать*. Используется для вывода результатов на принтер.

6. Раздел меню *Параметры*. В этом разделе устанавливаются параметры регистрации спектра, а также производится калибровка в соответствии с командой *Калибровка*.

- $T_{\text{цикл}}$. Накопление спектра происходит в течение некоторого количества относительно коротких циклов. Спектры, полученные за каждый цикл, суммируются. Параметр $T_{\text{цикл}}$ задает время одного такого цикла в миллисекундах. Для ввода нового значения времени цикла выполняется команда $T_{\text{цикл}}$ из раздела *Параметры*.

- $N_{\text{эксп}}$. Команда задает число циклов накопления спектра. Максимальная величина числа циклов определяется памятью ЭВМ.

Калибровка по длинам волн. Точная привязка длин волн в спектре производится с помощью реперных линий – набора характерных линий с известными длинами волн. Калибровка производится следующим образом. Выбрав одну из спектральных линий, необходимо установить на нее курсор. Сделать двойной щелчок мышью – появится меню *Input wavelenth of reper*. Ввести длину волны в нанометрах. Повторить то же самое с другими спектральными линиями, выбранными в качестве опорных. Максимальное число реперных линий равно пяти. Проводить калибровку можно как по длинам волн, так и по волновым числам, энергиям, частотам. В приведенном на рис. П.3 виде экрана верхний спектр прокалиброван в волновых числах, нижний в длинах волн.

Библиографический список

1. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М.А. Ельяшевич. М. : ГИФМЛ, 1962. 892 с.
2. Спроул Р. Современная физика / Р. Спроул. М. : ГИФМЛ, 1961. 500 с.
3. Добрецов Л.Н. Атомная физика / Л.Н. Добрецов. М. : ГИФМЛ, 1960. 348 с.
4. Бейзер А. Основные представления современной физики / А. Бейзер. М. : Атомиздат, 1973. 548 с.
5. Давыдов А.С. Квантовая механика / А.С. Давыдов. М.: ГИФМЛ, 1963. 748 с.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Составители Скорняков Лев Геннадьевич
Мазуренко Владимир Гаврилович

Редактор *Е.А. Ишунина*
Компьютерный набор *Л.Г. Скорнякова*

ИД № 06263 от 12.11.2001 г.

Подписано в печать 12.01.2004	Формат 60х84 1/16
Бумага писчая	Плоская печать
Уч.-изд. л. 1,26	Тираж 50 экз. Заказ
	Усл. печ. л. 1,86
	Цена «С»

Редакционно-издательский отдел ГОУ ВПО УГТУ-УПИ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
Ризография НИЧ ГОУ ВПО УГТУ-УПИ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

5/4

