



Projekts *Fizikas bakalaura studiju attīstība Latvijas Universitātē*
Projekta līguma Nr. 2005/0110/VPD1/ESF/PIAA/04/APK/3.2.3.2/0029/0063
LU reģistrācijas Nr. ESS 2005/6

Latvijas Universitāte
Fizikas un matemātikas fakultāte
SPEKTROSKOPIJAS LABORATORIJA
V.Rēvalds

Laboratorijas darbs

JODA MOLEKULAS ĪPAŠĪBU PĒTĪJUMI

JODA MOLEKULAS ĪPAŠĪBU PĒTĪJUMI

1. Darba mērķis

Darba mērķis ir iepazīties ar molekulu spektru specifiku salīdzinot ar atomu spektriem. Ja atomos ir iespējamās tikai elektronu pārejas, tad molekulās iespējamās arī molekulu svārstības un molekulas rotācijas. Svārstību enerģija ir par vienu vai divām kārtām mazāka nekā elektronu enerģija. Savukārt rotācijas enerģija ir par kārtu mazāka salīdzinot ar svārstību enerģiju. Virknei molekulu svārstību un rotāciju spektri neveidojas (homeopolārajām molekulām), toties elektroniskajos spektros parādās svārstību un rotāciju izraisītā sīkstruktūra. Šī sīkstruktūra dod iespēju noteikt molekulas raksturlielumus, piemēram, disociācijas enerģiju, ko ļoti svarīgi zināt, nosakot ķīmiskās reakcijas norisei vajadzīgo siltuma daudzumu.

2. Pārskata daļa

2.1. Ievads.

Katra viela sastāv no ķīmiskām daļiņām: atomiem, joniem un molekulām. Atomu un jonu starojuma likumības pēta atomu spektroskopija. Spektrālo sastāvu starojumam, kurš tiek emitēts, absorbēts vai izkliedēts mijiedarbībā ar vielas molekulām, pēta molekulārā spektroskopija. Molekulu spektri sniedz informāciju par molekulas sastāvu, uzbūvi un mijiedarbības procesiem. Veidojoties molekulai, atomu elektronu mākonī notiek elektronu pārgrupēšanās, taču jūtamas izmaiņas novērojamas tikai valences elektronu sadalījumā, iekšējie elektronu slāņi praktiski paliek neizmainīti. Izšķir divu tipu molekulas: homeopolārās un heteropolārās. Homeopolārās molekulās, piemēram, H_2 , J_2 , K_2 , kuras sauc arī par kovalentajām jeb atomu molekulām, valences elektroni vienādā mērā pieder abiem molekulu veidojošo atomu kodoliem un pārsvarā atrodas starp kodoliem, veidojot atomāro jeb kovalento saiti.

Heteropolārās molekulās, piemēram, $NaCl$, kuras sauc arī par jonu molekulām, elektroni sadalās grupās, pie kam katra grupa saistīta pamatā ar vienu no kodoliem, veidojot jonu saiti.

Katra molekula ir stabila sistēma, kura var atrasties noteiktos diskrētos enerģijas stāvokļos jeb līmeņos. Enerģijas stāvokļu raksturs un izvietojums atkarīgs no kodolu skaita molekulā, to savstarpējā izvietojuma, masas un lādiņa, kā arī no elektronu skaita un elektronu blīvuma sadalījuma. Stāvoklī, kurā molekulai ir vismazākā enerģija, parasti izvēlas par atskaites sākumu, patvaļīgi pieņemot, ka šajā stāvoklī molekulas enerģija ir nulle. Tas ir molekulas pamatstāvoklis jeb pamata līmenis. Molekula var pāriet uz augstākiem enerģijas līmeņiem, t.i., ierosinātā stāvoklī, ja tai tiek pievadīta papildus enerģija. Pilno molekulas enerģiju var uzrakstīt kā summu, sastāvošu no molekulas kā vienotas sistēmas rotācijas enerģijas, kodolu svārstību enerģijas un elektronu kustības enerģijas. Izstarot un absorbēt enerģiju molekula tāpat kā atoms var tikai noteiktās porcijās, kuras sauc par kvantiem.

Enerģiju starpība starp diviem rotācijas līmeņiem ir tik maza, ka jau pie istabas temperatūras lielākā daļa molekulu atrodas ierosinātos rotācijas stāvokļos. Rotācijas spektra joslu frekvenci nosaka molekulas masa un izmēri. Rotācijas spektrs izvietots tālajā infrasarkanajā spektra daļā. Spektra redzamajā daļā rotācijas struktūru var novērot elektroniskajos – svārstību spektros, izmantojot lielas izšķiršanas spektrālaparātus.

Atomu un molekulārajā spektroskopijā starojuma frekvences raksturošanai izmanto viļņu skaitli $\tilde{\nu}$, kurš parāda, cik viļņu garumu ietilpst vienā garuma vienībā (parasti vienā cm):

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}, \text{ cm}^{-1}.$$

Fotona jeb kvanta enerģija ir proporcionāla frekvencei vai viļņu skaitlim:

$$E = h\nu = hc\tilde{\nu}.$$

Ar viļņu skaitļu palīdzību ir ērti parādīt enerģijas izmaiņas, notiekot pārejai starp diviem enerģijas līmeņiem. Līmeņa enerģiju, izteiktu cm^{-1} , sauc par spektrālo termu:

$$T = -\frac{E}{hc}, \text{ cm}^{-1}$$

Starojuma viļņu skaitlis pārejai starp diviem līmeņiem ir vienāds ar divu termu starpību

$$\tilde{\nu}_{21} = \frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc} = T_1 - T_2$$

Aprēķinos izmantojamas sekojošas sakarības:

$$1 \text{ cm}^{-1} = 1,9865 \cdot 10^{-23} \text{ J} = 1,9865 \cdot 10^{16} \text{ erg} = 1,23985 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$$

$$1 \text{ eV} = 8066 \text{ cm}^{-1} = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1,60218 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

2.2. Absorbcijas spektri

Absorbcijas spektri rodas, vielai mijiedarbojoties ar elektromagnētisko starojumu. Kā zināms, elektromagnētiskais starojums tiek absorbēts noteiktiem kvantiem, kura lielumu nosaka absorbējošās vielas īpašības. Molekulu spektri būtiski atšķiras no atomu spektriem. Tas saistīts ar enerģijas stāvokļu sašķelšanos molekulās. Bora postulāti nosaka, ka atomāra sistēma, tāpat arī molekula, var atrasties tikai noteiktos diskrētos enerģētiskos stāvokļos. Sistēmas pāreju no viena enerģētiskā stāvokļa citā pavada elektromagnētiskā starojuma ar noteiktu frekvenci emisija vai absorbcija:

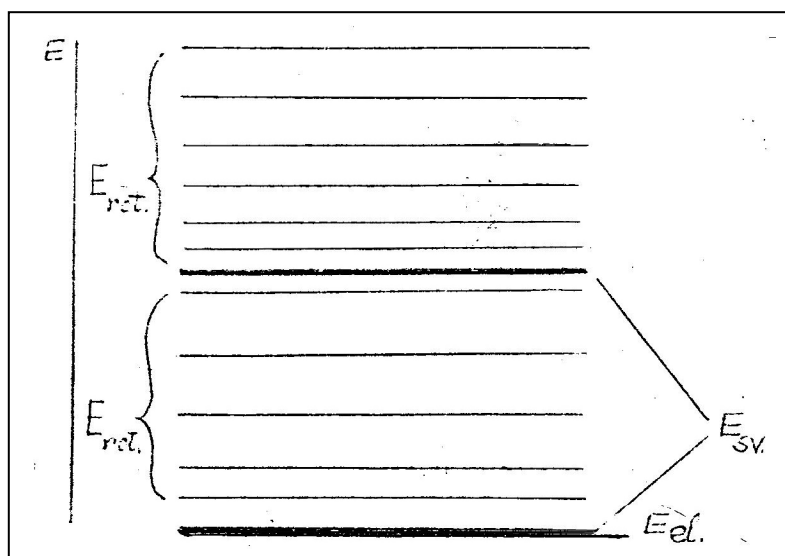
$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} [\text{s}^{-1}],$$

kur ν - starojuma frekvence, $\nu = \frac{c}{\lambda}$,

h - Planka konstante,

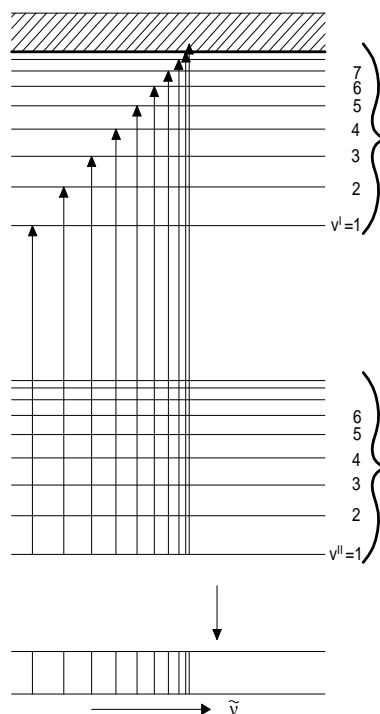
E_1 un E_2 - atomārās sistēmas diskrēto enerģētisko stāvokļu enerģija.

Spektroskopijā pieņemts lietot lielumu $\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$, kuru sauc par viļņu skaitli, bet praksē sauc vienkārši par frekvenci.



1. att. Svārstības līmeņu sašķelšanās

Molekulu absorbcijas spektri novērojami trijos spektrālajos rajonos: ultravioletajā, tuvajā infrasarkanajā (IS) un redzamajā, tālajā IS rajonā. Molekulas ierosināšanai vislielākā enerģija nepieciešama ultravioletajā spektra rajonā, par vienu vai divām kārtām zemāka tā ir tuvajā IS un redzamajā rajonā, bet tālajā IS rajonā - par trim kārtām zemāka, salīdzinot ar pirmo. Tā kā molekulas pilno enerģiju raksturo triju enerģiju - elektronu, svārstību un rotācijas enerģijas summa, tad



2. att. Elektronu enerģijas līmeņi sašķēļas svārstību līmeņos

$$E = E_{el} + E_{sv} + E_{rot} ,$$

kur

$$E_{\text{el}} > E_{\text{sv}} > E_{\text{rot}}$$

Molekulas elektroniskā spektra ierosināšanai nepieciešama 2÷10 eV. Ja ierosināta stāvokļa enerģija ir 5 eV, tad varam aprēķināt šādai pārejai atbilstošo emitētā vai absorbētā starojuma frekvenci:

$$\tilde{\nu} = \frac{E_2 - E_1}{hc} = 40000 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

vai viļņu garumu $\lambda = 250 \text{ nm}$. Tātad redzam, ka molekulas elektroniskās enerģijas izmaiņām atbilstošie spektri atrodas redzamajā un ultravioletajā spektra daļā.

Katram molekulas elektroniskajam stāvoklim var būt virkne dažādu svārstību un rotācijas stāvokļu (1. att). Enerģiju starpība starp diviem svārstību līmeņiem vienam un tam pašam elektroniskajam stāvoklim ir 0,05÷0,5 eV, bet starp diviem rotācijas līmeņiem - 0,005÷0,025 eV [1].

Ierosinot molekulas elektronisko spektru, vienmēr notiek arī svārstību un rotācijas enerģijas izmaiņas, kas izpaužas elektronu spektra sarežģītajā struktūrā. Elektronisko spektru svārstību-rotācijas struktūra ar parastu nelielas izšķiršanas spējas spektrālo aparātu nav izšķirama. Šajā gadījumā elektroniskie svārstību spektri ir ar joslas formu.

2. attēlā ilustrēta molekulas enerģētisko līmeņu shēma, elektroniskās pārejas un tām atbilstošais absorbcijas spektrs.

Molekulas enerģētiskā stāvokļa izmaiņas tips	E (eV)	Šai enerģijai atbilstošie izstarotie vai absorbētie viļņi		Spektra rajons
		λ (nm)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	
Rotācija	0,0013÷0,013	10 ⁶ ÷10 ⁵	10÷100	Tālais infrasarkanais spektra rajons un radioviļņi
Svārstības	0,013÷0,52	10 ⁵ ÷2,5·10 ³	100÷4000	Infrasarkanais spektra rajons
Elektroniskās pārejas	0,4÷4	10 ³ un mazāk	10000 un vairāk	Redzamā un ultravioletā spektra daļa

Molekulas elektronisko, svārstību un rotācijas pāreju spektrālie rajoni

Kā redzams no tabulas, noteiktai molekulas enerģētiskā stāvokļa izmaiņai atbilstošais starojums novērojams dažādos spektra rajonos.

2.3. Divatomu molekulu svārstības

Lai no diviem atomiem veidotos kovalenti saistīta molekula, atomos jānotiek elektronu pārgrupēšanās procesam. Stabila molekula var veidoties tikai tad, ja ir līdzsvarā divi mijiedarbības spēki: atgrūšanās starp abu atomu negatīvi lādētajiem

elektronu mākoņiem, no vienas puses, un pievilkšanās starp viena atoma kodolu un otra elektroniem, no otras puses. Divi atomi, veidojot molekulu, novietojas tādā vidējā starpatomu attālumā, kurā šie spēki pilnīgi līdzsvarojas un pilnā sistēmas enerģija ir minimālā. Starpkodolu attālumu, kurš atbilst enerģijas minimumam, sauc par līdzsvara attālumu jeb ķīmiskās saites garumu.

Divatomu molekulas svārstības pirmajā tuvinājumā var aprakstīt ar vienkāršu harmoniska oscilatora modeli, kas ilustrēts 3. attēlā. Attēlā parādīta divatomu sistēmas pilnās enerģijas izmaiņa, mainoties starpkodolu attālumam r . Jebkurai saites deformācijai nepieciešama enerģija. Saites garuma izmaiņas, to izstiepjot vai saspiežot, var salīdzināt ar atsperes deformāciju un aprakstīt ar Huka vienādojumu:

$$f = k(r - r_e), \quad (1)$$

kur f – elastības spēks,
 k – spēka konstante,
 r – starpkodolu attālums.

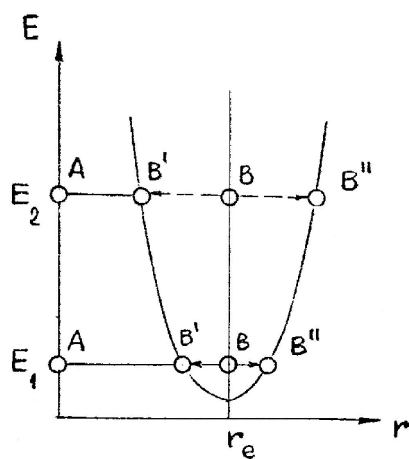
Enerģijas izmaiņas šajā gadījumā apraksta formula

$$E = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \quad (2)$$

Ja $r = r_e$, tad $E = 0$. Jebkurš enerģijas pieaugums rada saites garuma izmaiņas, t.i., saites sastiepumu vai saspiedumu. Ja vienu atomu (piemēram, A), uzskatām par nekustīgi nostiprinātu punktā $r = 0$, tad otrs atoms B var oscilēt starp punktiem B' un B'' . Enerģijai pieaugot no E_1 līdz E_2 , svārstību amplitūda palielinās, bet svārstību frekvence paliek nemainīga, jo elastīgā saite, līdzīgi atsperai, svārstās ar noteiktu svārstību frekvenci, kura ir atkarīga no sistēmas masas un spēka konstantes, bet nav atkarīga no deformācijas lieluma:

$$\nu_{sv} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \text{ Hz}, \quad (3)$$

kur μ – kodolu reducētā masa.



3. att Harmoniska oscilatora enerģiju var raksturot ar parabolu

Svārstību enerģija ir kvantēta. Atļautās enerģijas vērtības var aprēķināt no Šrēdingera vienādojuma. Vienkāršam harmoniskam oscilatoram aprēķini dod sekojošas enerģijas vērtības:

$$E_{sv} = (v + \frac{1}{2})h\nu_{sv} \quad (4)$$

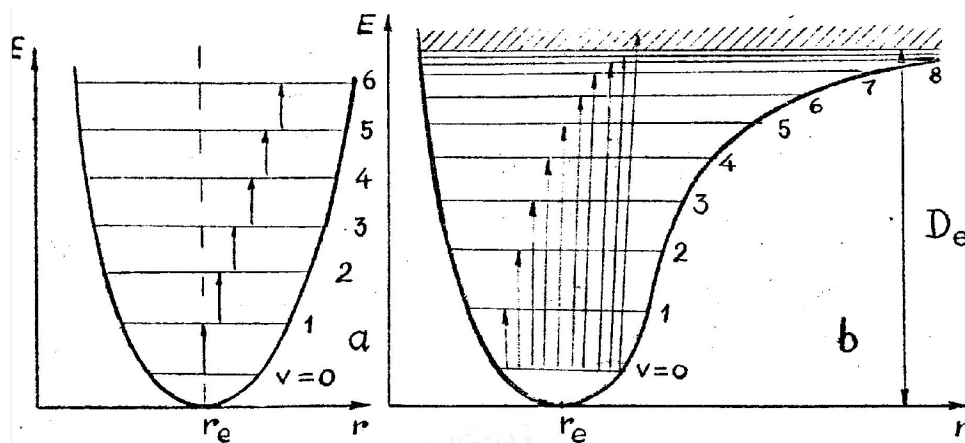
kur $v = 0, 1, 2, \dots$ ir svārstību kvantu skaitlis.

Harmoniska oscilatora gadījumā svārstību līmeņi ir ekvidistanti. Izvēles likums svārstību pārejām ir $\Delta v = \pm 1$. Mazāko iespējamo svārstību enerģiju $E_0 = \frac{1}{2}h\nu_{sv}$ sauc par nulles enerģiju. Šī enerģija ir atkarīga no ķīmiskās saites stipruma un atomu masas. Tas nozīmē, ka divatomu molekulas svārstību enerģija nekad nevar būt vienāda ar nulli, t.i., atomi nekad nevar atrasties miera stāvoklī attiecībā viens pret otru. Nulles enerģijas esamība parāda faktisko atšķirību starp kvantu mehānisko un klasisko molekulas svārstību aprakstu.

Reālas divatomu molekulas aprakstam izmanto anharmoniska oscilatora modeli, kura svārstību enerģijas maiņa parādīta 4. b attēlā. Anharmoniska oscilatora svārstības labi apraksta Morsa funkcija:

$$E = D_e [1 - \exp\{a(r_e - r)\}]^2, \quad (5)$$

kur a – dotajai molekulai raksturīga konstante,
 D_e – molekulas disociācijas enerģija.



4. att. Harmoniska oscilatora (a) un anharmoniska oscilatora, t.i., reālas molekulas (b) enerģijas līmeņi un iespējamās pārejas starp tiem.

Anharmoniska oscilatora gadījumā iespējamās svārstību līmeņus var aprēķināt pēc formulas:

$$E_{sv} = h\left(v + \frac{1}{2}\right)\nu_{sv} - h\left(v + \frac{1}{2}\right)^2\nu_{sv}x \quad (6)$$

kur x – anharmonisma konstante, tā vienmēr ir mazs un pozitīvs lielums ($\approx +0,01$). Pārrakstām 6.formulu nedaudz izmainītā veidā:

$$E_{sv} = h\nu_{sv}[1 - (v + \frac{1}{2})x](v + \frac{1}{2}) \quad (7)$$

Salīdzinot ar harmoniska oscilatora svārstību enerģijas vienādojumu (4), redzam, ka anharmonisks oscilators pielīdzināms harmoniskam oscilatoram, kura frekvence, pieaugot v , pakāpeniski samazinās.

4.b attēlā Morsa funkcija salīdzināta ar parabolisku funkciju 4.a att., kura apraksta vienkārša harmoniska oscilatora enerģiju. Anharmoniska oscilatora

gadījumā, pieaugot svārstību kvantu skaitlim v , svārstību līmeņi satuvinās. Anharmoniskam oscilatoram izpildās šādi izvēles likumi:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Jāpiebilst, ka izmaiņām $\Delta v = \pm 2, \pm 3$, ir ļoti maza varbūtība.

Svārstību enerģijas izmaiņas tikai tad dos novērojamu spektru, ja svārstību rezultātā izmainīsies molekulas dipola moments. Tātad svārstību spektri novērojami tikai heteropolārajām molekulām, jo homeopolārajām molekulām nav dipola momenta.

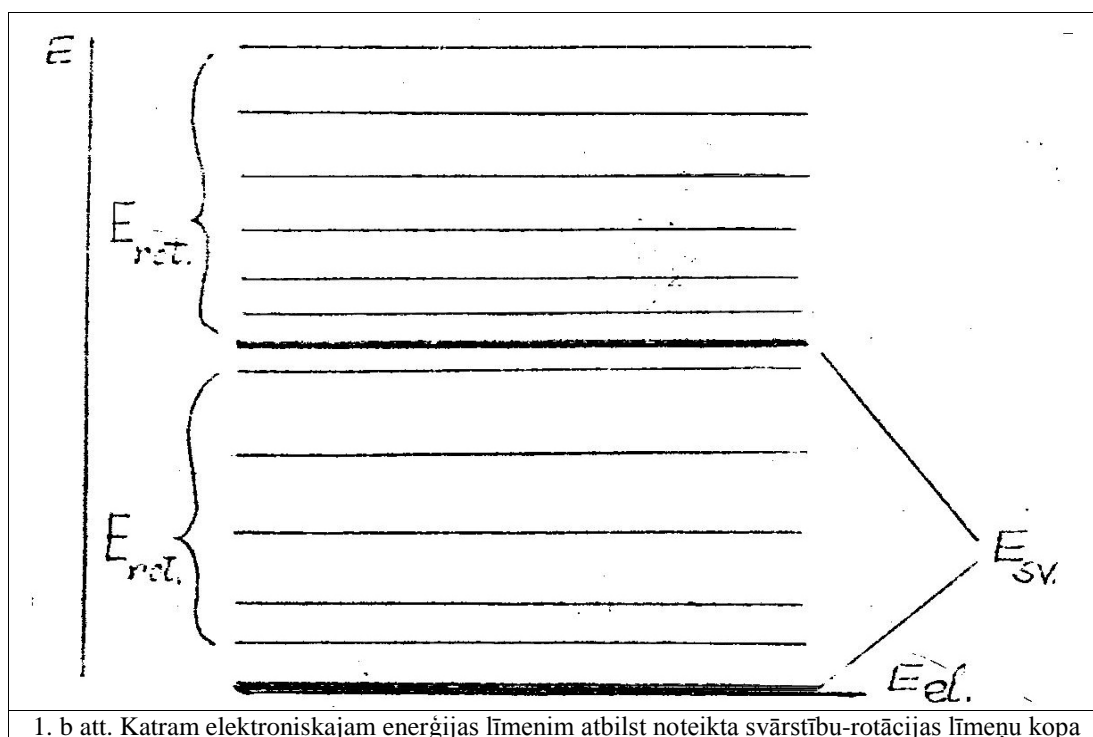
2.4. Divatomu molekulu elektroniskie-svārstību spektri

Ja divatomu molekulu elektronisko spektru likumsakarības aplūko Borna-Openheimera tuvinājumā, tad pilno molekulas enerģiju var uzskatīt kā triju enerģiju summu:

$$E_{pilnā} = E_{el} + E_{sv} + E_{rot} \quad (8)$$

Tas nozīmē, ka elektronu, svārstību un rotācijas enerģijas nav viena no otras atkarīgas. Molekulas pilnās enerģijas izmaiņu tad var uzrakstīt

$$\Delta E_{pilnā} = \Delta E_{el.} + \Delta E_{sv.} + \Delta E_{rot.} \quad (9)$$



1. b att. Katram elektroniskajam enerģijas līmenim atbilst noteikta svārstību-rotācijas līmeņu kopa

Pēc lieluma vienādojumā (9) ieejošās enerģijas vērtības ir atšķirīgas: $\Delta E_{el} \sim 40.000 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_{sv} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_{rot} \sim 40 \text{ cm}^{-1}$ (*). Tādēļ elektroniskie spektri ir novērojami ultravioletajā un redzamajā daļā, svārstību spektri tuvajā infrasarkanajā spektra daļā. Katram elektroniskajam enerģijas līmenim atbilst noteikta svārstību-rotācijas līmeņu kopa (1.b att.), t.i., katrā elektrona enerģijas stāvoklī molekulai var

būt virkne svārstību stāvokļu un katrā svārstību stāvoklī vēl arī virkne rotācijas stāvokļu.

Elektroniskie spektri novērojami visām molekulām, jo elektronu blīvuma sadalījuma izmaiņas vienmēr izsauc molekulas dipola momenta maiņu. Tas nozīmē, ka homeopolārajām molekulām, piemēram, H_2 un N_2 , kurām nav novērojams ne rotācijas, ne svārstību-rotācijas spektrs, noteikti būs savs raksturīgais elektroniskais spektrs. No šī spektra svārstību-rotācijas struktūras var noteikt molekulas rotācijas konstantes un svārstību frekvences.

Kā jau iepriekš norādīts, elektronu spektru rotācijas struktūru var novērot tikai ar lielas izšķirtspējas spektrālo aparāturu. Tādēļ pirmajā tuvinājumā izteiksmi (8) var uzrakstīt šādi:

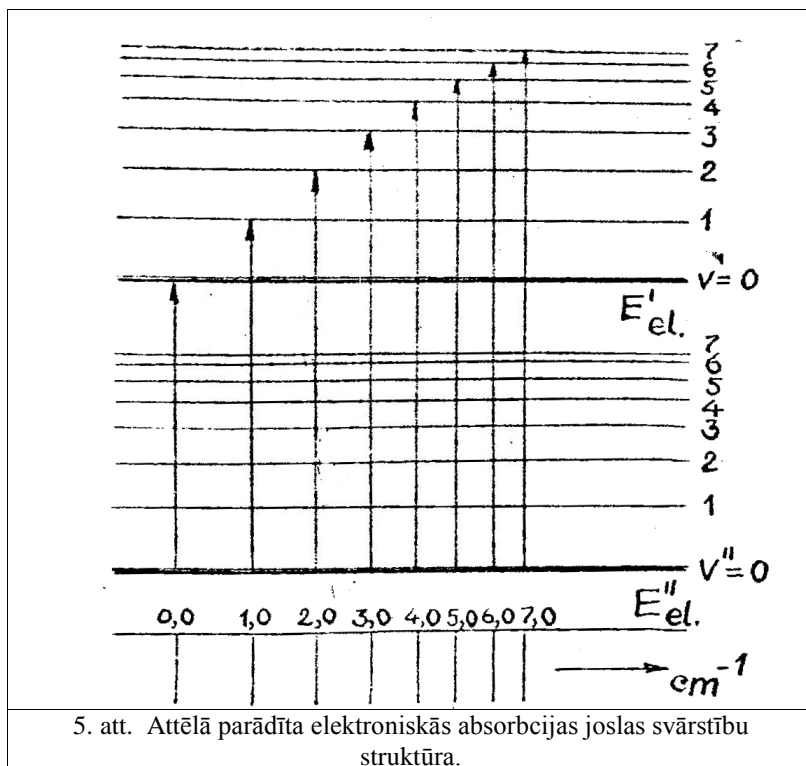
$$E_{pilnā} = E_{el.} + E_{sv.} \quad (10)$$

Izmantojot izteiksmi (6), iegūstam

$$E_{pilnā} = E_{el.} + h(v + \frac{1}{2})\nu_{sv.} - h x(v + \frac{1}{2})^2 \nu_{sv.} \quad (11)$$

kur $v = 0, 1, 2, \dots$

Ja pāreja notiek starp diviem elektroniskajiem līmeņiem, tad attiecībā uz v izvēles likums vairs nedarbojas, un katrai pārejai $v'' \rightarrow v'$ ir galīga varbūtība.

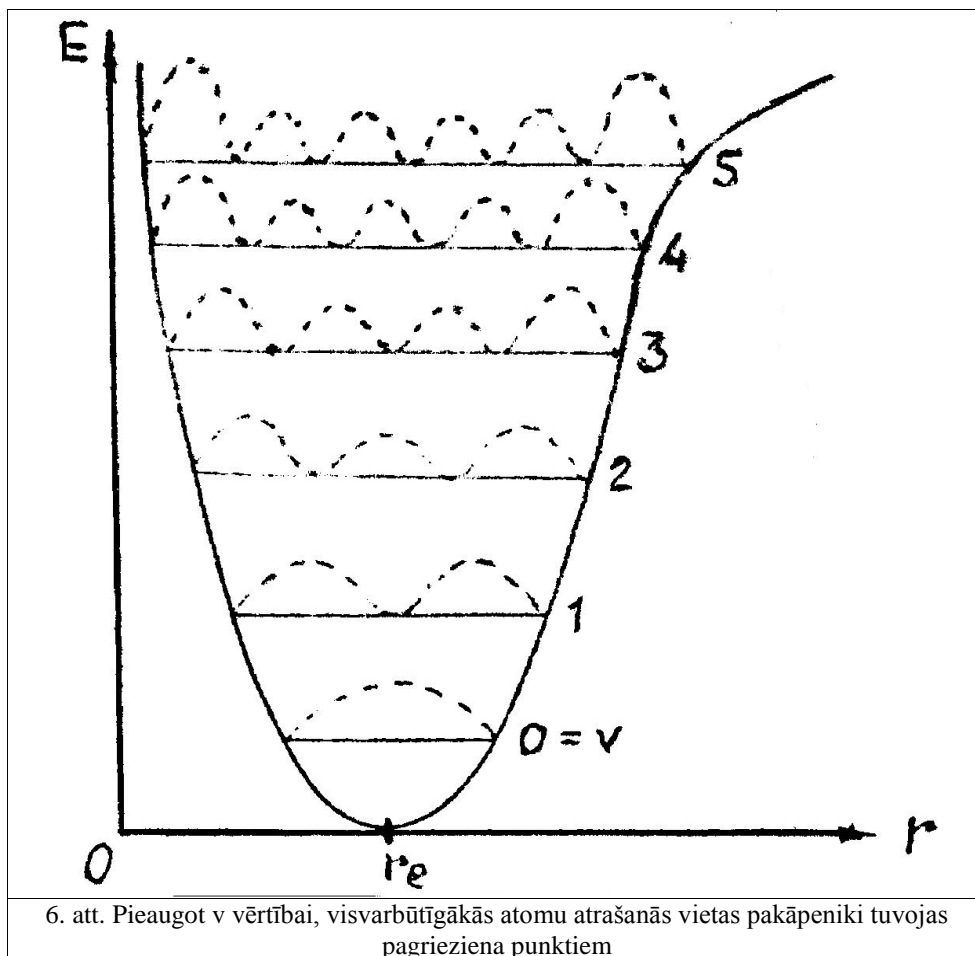


Pie istabas temperatūras praktiski visas molekulas atrodas neierosinātā elektroniskā līmeņa zemākajā svārstību stāvoklī $v'' = 0$ (5.att.). Attēlā rotācijas līmeņi nav parādīti. 5. attēlā parādīta elektroniskās absorbcijas joslas svārstību struktūra. Elektroniskā pāreja notiek starp neierosināto ($v''=0$) un pirmo ierosināto līmeni ($v'=0$). Iezīmētie taisnes nogriežņi ataino atļautās svārstību pārejas.

No kvantu mehānikas viedokļa raugoties, pie $v = 0$ visvarbūtīgākā atomu atrašanās vieta ir līdzsvara stāvoklis r_e . Pieaugot v vērtībai, visvarbūtīgākās atomu atrašanās vietas pakāpeniski tuvojas pagrieziena punktiem (6. att.). Punktēto līniju maksimumi 6. attēlā atbilst visvarbūtīgākajiem starpkodolu attālumiem.

Visi elektroniskie-svārstību spektri ir samērā labi izskaidrojami ar Franka-Kondona principu, kura pamattēze ir sekojoša: elektroniskā pāreja notiek tik ātri, ka tās laikā molekula nepaspēj jūtami izmainīt starpkodolu attālumus.

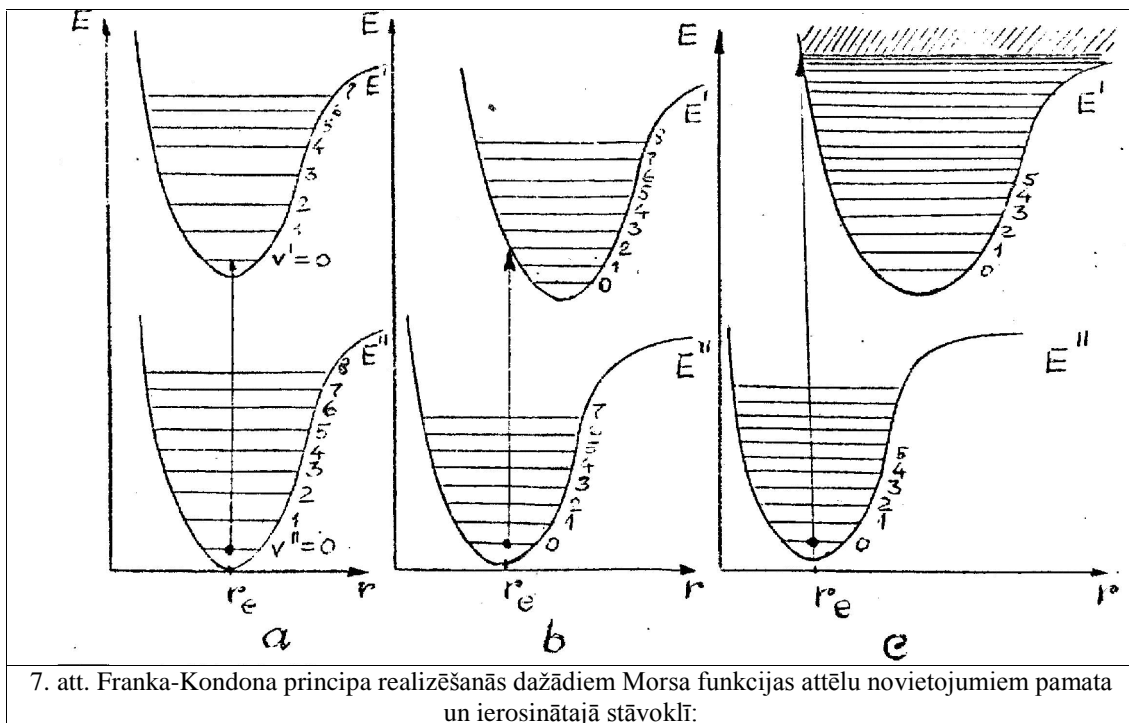
Jebkura elektroniski ierosināta molekula jāaplūko kā līdzīga neierosinātajai, tomēr cita molekula; ja ierosināšanas rezultātā molekula nedisociē.



Divatomu molekulās ierosināto stāvokli var attēlot ar Morsa funkciju, kura pēc formas ir līdzīga pamata stāvokļa funkcijai. Trīs visbiežāk sastopamie Morsa funkciju attēlu izvietojuma gadījumi pamata un ierosinātajam stāvoklim parādīti 7. att.

Franka-Kondona principa realizēšanās dažādiem Morsa funkcijas attēlu novietojumiem pamata un ierosinātajā stāvoklī:

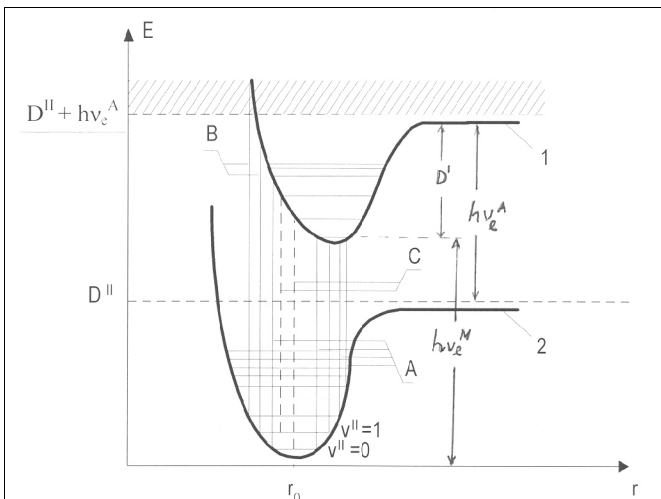
- starpkodolu līdzsvara attālumi pamata un ierosinātajā stāvoklī ir vienādi; pēc Franka-Kondona principa pārejai diagrammā $E-r$ jābūt vertikālai, tādēļ intensīvākā ir 0 - 0 pāreja;
- līdzsvara starpkodolu attālums ierosinātā stāvoklī ir nedaudz lielāks nekā pamatstāvoklī; intensīvākā ir 0 - 2 pāreja;
- starpkodolu līdzsvara attālums ierosinātajā stāvoklī ir tāds, ka pārejas var notikt kā uz svārstību līmeņiem, tā arī uz enerģijas apgabalu, kura ir lielāka par dotā ierosinātā stāvokļa disociācijas enerģiju. Spektrā parādās kontinuuks (nepārtraukts spektrs).



7. att. Franka-Kondona principa realizēšanās dažādiem Morsa funkcijas attēlu novietojumiem pamata un ierosinātajā stāvoklī:

2.5. Divatomu molekulas disociācijas enerģija

Disociācijas enerģija ir svarīgs molekulas raksturlielums, kuru nepieciešams zināt, nosakot ķīmiskās reakcijas norisei vajadzīgo siltuma daudzumu. Disociācijas shēma molekulai, kura atrodas stabilā elektroniskā ierosinātā stāvoklī, atainota 8. attēlā. Pārtrauktā līnija norāda Morsa funkcijas attēlu robežstāvokļus, kuri atbilst molekulas disociācijai atomos pamata un ierosinātajā stāvokļos. Molekulas disociācijas produktu enerģija ierosinātajā stāvoklī ir lielāka nekā pamatstāvokļa



8. att. Halogēna molekulām ir raksturīgi, ka starpkodolu attālums ierosinātā stāvoklī ir lielāks nekā pamatstāvoklī

disociācijas produktu enerģija par atoma ierosmes enerģijas E_{ier} vērtību. Tas nozīmē, ka neierosināta molekula disociē divos neierosinātos atomos, bet ierosinātās molekulas disociācijas rezultātā veidojas vismaz viens ierosināts atoms. Attēlos izmantoti šādi apzīmējumi:

D' - ierosinātā stāvokļa disociācijas enerģija (8., 9. att);

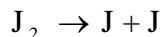
D'' - pamata stāvokļa disociācijas enerģija (8., 9. att);

$h\nu_e^A$ - atoma ierosmes enerģija (9. att);

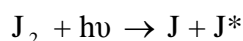
$h\nu_e^M$ - molekulas ierosmes enerģija (9. att).

Halogēna molekulām ir raksturīgi, ka starpkodolu attālums ierosinātā stāvoklī ir lielāks nekā pamatstāvoklī (8. att.). Šo molekulu elektroniskajos-svārstību spektros novēro atsevišķas joslas, kas uz īso viļņu pusi satuvinoties, veido robežu, aiz kuras sākas nepārtraukts spektrs.

Pamata elektroniskajā stāvoklī divatomu molekula, kāda ir arī J_2 molekula, disociē neierosinātos atomos:

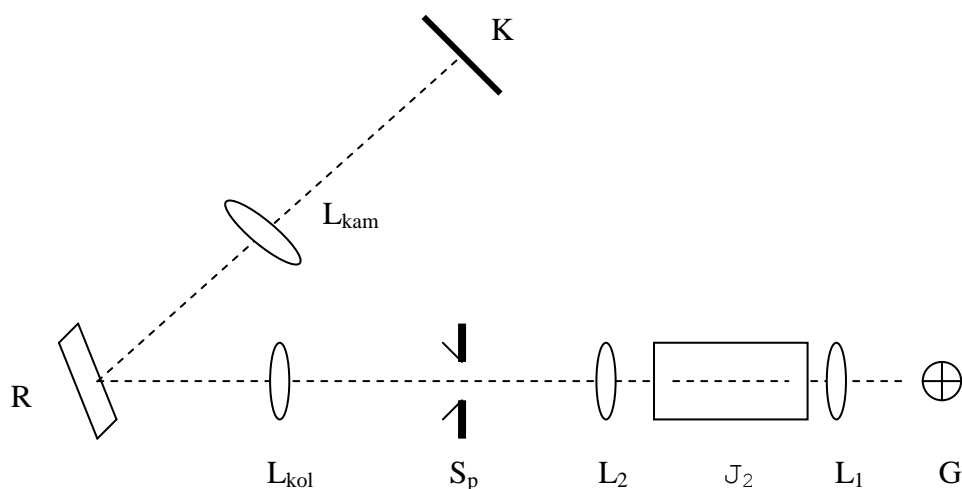


Disociējot elektroniski ierosinātai J_2 molekulai, rodas viens ierosināts un viens neierosināts atoms



3. Eksperimentālā daļa

3.1. Eksperimentāla iekārta



Iekārtas shēma:

G – nepārtraukta starojuma avots (kvēllampa),

L_1 , L_2 – apgaismošanas sistēmas lēcas,

J_2 – kivete ar joda tvaikiem,

S_p – spektrogrāfa sprauga,

L_{kam} , L_{kol} – kameras un kolimatora objektīvi,

R – difrakcijas režģis,

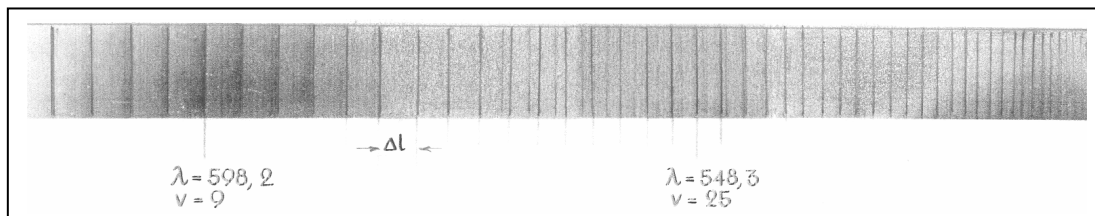
K – fotoplate.

3.2. Disociācijas enerģijas noteikšana

Ja ir iespējams precīzi noteikt vietu, kur svārstību joslas saplūst un sākas nepārtraukts spektrs, tad disociācijas enerģijas noteikšana ir vienkārša. Taču reālā molekulām svārstību struktūra elektroniskajā absorbcijas spektrā parādās nepilnīgi.

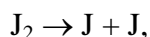
Šajā gadījumā robežas noteikšanai starp joslu un nepārtraukto spektru izmanto ekstrapolācijas metodi.

Ja divatomu molekulas elektroniskais svārstību spektrs ir ar joslu raksturu, kuras īso viļņu pusē satuvinās un pāriet nepārtrauktā spektrā, tad šādai molekulai var pēc tās absorbcijas spektra noteikt disociācijas enerģiju. Šāds spektrs, piemēram, ir J_2 molekulai. Robeža starp joslu un nepārtraukto spektru atrodas pie $\lambda = 499,5 \text{ cm}$.

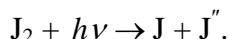


J_2 tvaiku absorbcijas spektrs

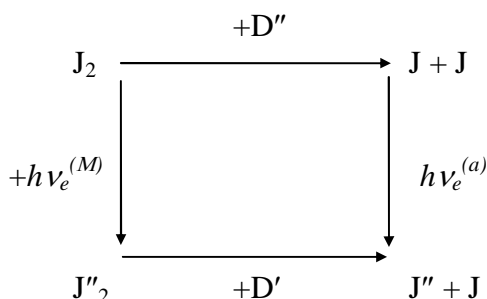
Pamata elektroniskajā stāvoklī divatomu molekula, kāda ir arī J_2 molekula, disociē neierosinātos atomos:



bet ierosinātā elektroniskajā stāvoklī disociācijas rezultātā rodas ierosināts un neierosināts atoms:



Ierosināts tikai viens atoms, jo gaismas kvants nedalās un var mijiedarboties tikai ar vienu molekulu vai atomu. Visu teikto raksturo cikliskais process.



J_2 molekulas disociācijas procesa cikliskais attēls.

D'' un D' - atbilstoši pamata un ierosinātā stāvokļa disociācijas enerģijas;

$h\nu_e^{(M)}$ - gaismas kvants, kas nepieciešams molekulas elektroniskā stāvokļa ierosināšanai;

$h\nu_e^{(a)}$ - gaismas kvants, kas nepieciešams atomu ierosināšanai.

Gaismas kvanta enerģija, kas nepieciešama, lai molekula nonāktu ierosinātā elektroniskā stāvoklī un disociētu, ir

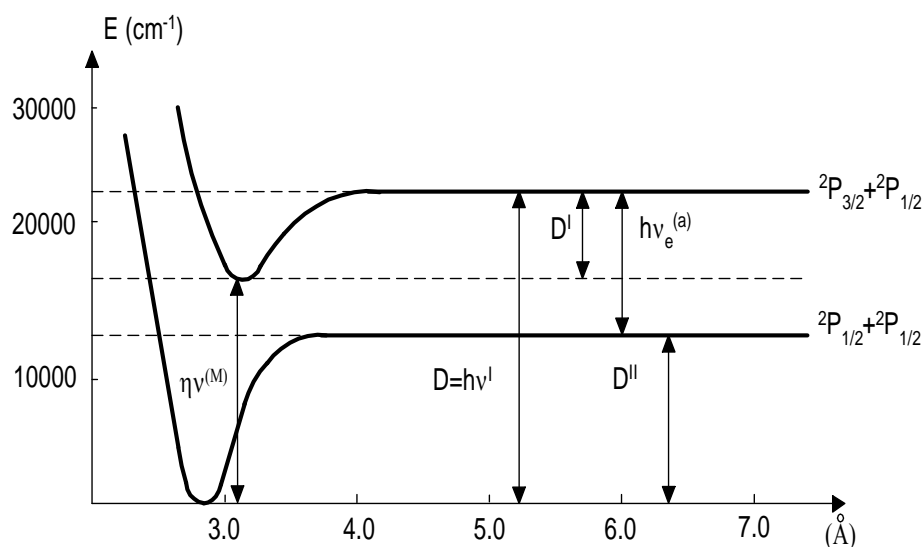
$$h\nu' = h\nu_e^{(M)} + D' \quad /6/$$

vai

$$h\nu' = h\nu_e^{(a)} + D'' \quad /7/$$

tad molekulas elektroniskā pamatstāvokļa disociācijas enerģija nosakāma pēc formulas:

$$D'' = h\nu_e^{(M)} - h\nu_e^{(a)} + D' \quad /8/$$



9. att. Elektroniski neierosināta joda molekula disociē neierosinātos joda atomos, elektroniski ierosināta joda molekula disociācijas procesā rodas viens ierosināts joda atoms.

Laižot gaismu no nepārtraukta spektra avota cauri joda tvaikiem, daļa starojuma tiek absorbēta, un J_2 molekula nonāk ierosinātā elektroniskajā stāvoklī. Tā rezultātā novēro elektronisko absorbcijas spektru ar izteiktu svārstību struktūru. Tā kā ir atļautas visas pārejas $v'' \rightarrow v'$, tad elektroniskais svārstību spektrs var būt ar visai sarežģītu struktūru.

Pieņemsim, ka sākotnēji visas elektriski neierosinātās J_2 molekulas atrodas viszemākajā svārstību stāvoklī $v''=0$, tad absorbcijas spektrā parādīsies tikai viena absorbcijas joslu sērija (10.a att.). Anharmoniska oscilatora gadījumā attālumi starp blakus esošiem svārstību līmeņiem samazinās, pieaugot kvantu skaitlim v' . Spektrā atbilstoši samazinās attālums starp svārstību joslām, samazinoties viļņu garumam, kā tas parādīts 10.a attēlā. Spektrālās sērijas joslu viļņu skaitļus var izteikt kā termu starpības, kur ar termu saprotam līmeņu enerģiju, kas izteikta viļņu skaitļos, t.i., cm^{-1} :

$$\tilde{\nu}_{00} = T_{v''=0} - T_{v'=0} = \Delta T_{v''=0 \rightarrow v'=0},$$

$$\tilde{\nu}_{01} = T_{v''=0} - T_{v'=1} = \Delta T_{v''=0 \rightarrow v'=1},$$

$$\tilde{\nu}_{02} = T_{v''=0} - T_{v'=2} = \Delta T_{v''=0 \rightarrow v'=2},$$

$$\tilde{\nu}_{0v'_{\max}} = T_{v''=0} - T_{v'=v'_{\max}} = \Delta T_{v''=0 \rightarrow v'=v'_{\max}},$$

kur $T_{v''=0}$ – elektroniski neierosināta stāvokļa viszemākais svārstību terms,
 $T_{v'=0}, T_{v'=1} \dots T_{v'=v'_{\max}}$ – elektroniski ierosināta stāvokļa termi vērtībām
 $v'=0, 1, 2, \dots v'_{\max}$,
 v'_{\max} – elektroniski ierosināta stāvokļa maksimālais kvantu skaitlis, kuram
atbilst molekulas disociācija.

No 10. att. redzams, ka ierosinātā stāvokļa disociācijas enerģija

$$D' = \tilde{\nu}_{0v'_{\max}} - \tilde{\nu}_{00} + \Delta \tilde{\nu}_{01} + \Delta \tilde{\nu}_{12} + \Delta \tilde{\nu}_{23} + \dots + \Delta \tilde{\nu}_{(v'_{\max}-1)v'_{\max}}, \quad (13)$$

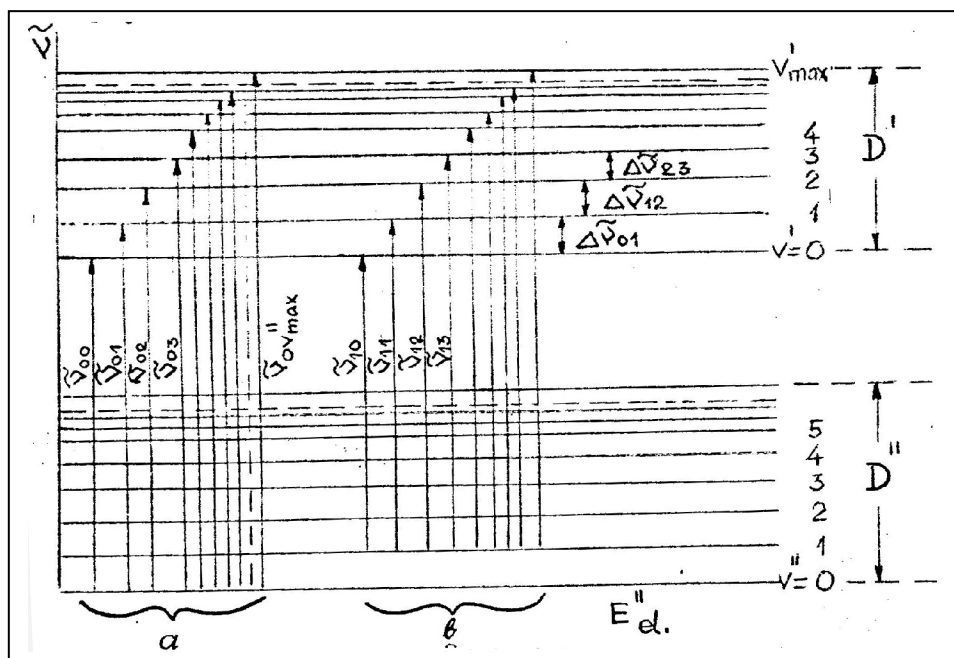
kur

$$\Delta \tilde{\nu}_{01} = \tilde{\nu}_{01} - \tilde{\nu}_{00} = T_{v'=0} - T_{v'=1} ,$$

$$\Delta \tilde{\nu}_{12} = \tilde{\nu}_{02} - \tilde{\nu}_{01} = T_{v'=1} - T_{v'=2} ,$$

$$\Delta \tilde{\nu}_{(v'_{\max}-1)v'_{\max}} = T_{v'=v'_{\max}-1} - T_{v'=v'_{\max}}$$

ir elektroniski ierosinātā stāvokļa blakus esošo svārstību līmeņu enerģiju starpības, izteiktas viļņu skaitļos.

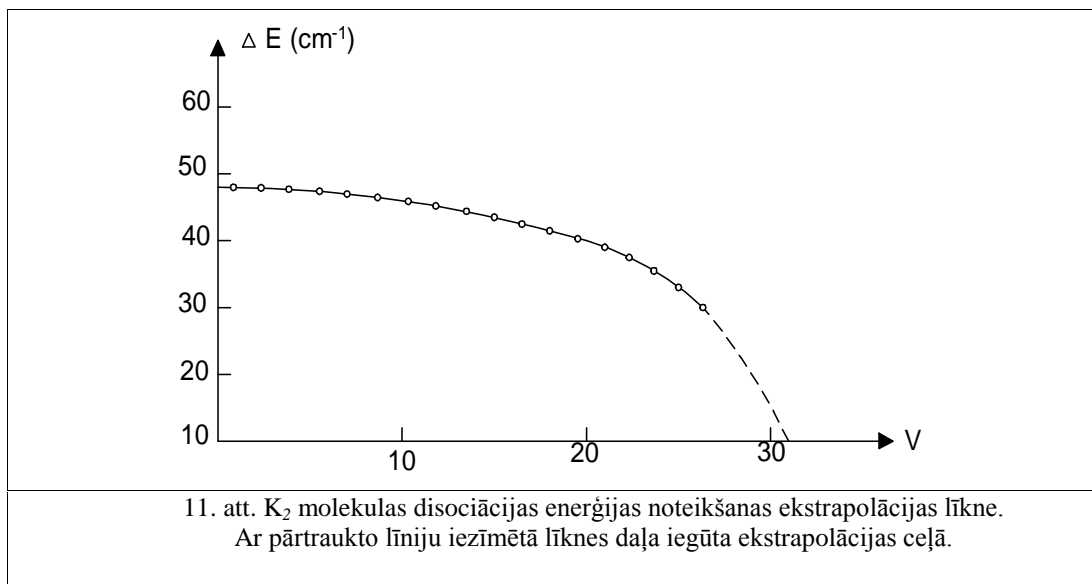


10.att. Disociācijas enerģiju var aprēķināt, summējot šīs enerģiju starpības no $v' = 0$ līdz $v' = v'_{\max}$.

Tātad disociācijas enerģiju var aprēķināt, summējot šīs enerģiju starpības no $v' = 0$ līdz $v' = v'_{\max}$. Praktiski tas iespējams tikai tad, ja eksperimentāli ir reģistrētas dotās sērijas visas absorbcijas joslas. Pētāmā joslu sērija aizņem praktiski visu spektra redzamo daļu, tādēļ fotografēšanai ieteicams izmantot izopanhromatiskās vai arī izoortohromatiskās emulsijas, kurām ir izlīdzināta spektrālā jutība redzamajā daļā. J₂ tvaiku temperatūra un ekspozīcijas laiki jāpiemeklē eksperimentāli.

Neskatoties uz optimāli izvēlētiem eksperimenta apstākļiem, visas absorbcijas joslas iegūt neizdodas. Sevišķi tas attiecināms uz joslām pie mazām un lielām v' vērtībām. Absorbcijas spektra atšifrēšanu apgrūtina vēl arī tas, ka joslu struktūrā parādās neregularitātes. Tās izsauc pārklāšanās ar zemfrekvenču joslu, kurai $v''=1$ (10. a, 10. b att). Zemfrekvenču absorbcijas joslas intensitāte palielinās, paaugstinoties joda tvaiku temperatūrai. Minēto neērtību dēļ lietderīgi izmantot grafisko viļņu skaitļu (enerģijas starpību) summēšanas paņēmieni.

Uz abscisu ass atliek kvantu skaitli v' , bet uz ordinātu ass $\Delta \tilde{\nu}$ (11. att.), kas izteikts cm^{-1} . Iegūtos punktus savieno ar līniju, kuru pagarinot līdz krustpunktam ar abscisu un ordinātu asīm, iegūst noteiktu ģeometrisku figūru. Šīs figūras laukums S izsaka disociācijas enerģiju viļņu skaitļu (cm^{-1}) vienībās.



Ievērojot, ka

$$D' = Shc ,$$

kur $h = 6,6258 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s} = 6,6258 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$,
 $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$,

var noteikt molekulas disociācijas enerģiju ergos vai džoulos, vai arī elektronvoltos:

$$D' = \frac{Shc}{1,6 \cdot 10^{-12}} , eV \quad (14)$$

3. 3. Anharmonisma koeficienta noteikšana

Tā kā divatomu molekulas svārstības ar pietiekamu precizitāti apraksta anharmoniska oscilatora modelis, tad svārstību līmeņu enerģijas aprēķina saskaņā ar formulu (6):

$$E_v = h\nu_{sv} \left(v + \frac{1}{2}\right) - h\nu_{sv} x \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 , \quad (6)$$

kur $v = 1, 2, 3, \dots$ svārstību kvantu skaitļi,
 ν_{sv} – oscilatora svārstību frekvence.

Ievērojot, ka $\nu_{sv} = \frac{c}{\lambda} = c\tilde{\nu}_e$ izteiksmi (6) un pārrakstīt šādi:

$$E_v = hc\tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - hc\tilde{\nu}_e x \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (15)$$

Svārstību līmeņiem atbilstošie termi ir

$$-T_v = \frac{E_v}{hc} = \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \tilde{\nu}_e x \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (16)$$

kur $\tilde{\nu}_e$ - viļņu skaitlis, kurš proporcionāls divatomu molekulas minimālajai potenciālajai enerģijai, t.i., līdzsvara stāvokļa enerģijai, $\tilde{\nu}_e$ skaitlisko

vērtību var iegūt tikai ekstrapolācijas ceļā, nevis tiešo eksperimentālo mērījumu rezultātā;

$\tilde{\nu}_e x$ - molekulas svārstību anharmonisma koeficienti; vēsturiski izveidojies, ka $\tilde{\nu}_e x$ tiek uzskatīts par vienu koeficientu un $\tilde{\nu}_e$ neiznes ārpus iekavām; arī $\nu_e x$ ir nosakāms tikai ekstrapolācijas ceļā.

Jebkurā gadījumā $\tilde{\nu}_e \gg \tilde{\nu}_e x > 0$, tādēļ, palielinoties v vērtībai, attālums starp svārstību līmeņiem samazinās. Izmantojot izteiksmi (16), aprēķināsim attālumu starp svārstību līmeņiem viļņu skaitļu skalā (t.i. pirmās starpības):

$$\begin{aligned}\Delta \tilde{\nu}_{01} &= T_{v'=0} - T_{v'=1} = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x \\ \Delta \tilde{\nu}_{12} &= T_{v'=1} - T_{v'=2} = \tilde{\nu}_e - 4\tilde{\nu}_e x \\ &\text{-----} \\ \Delta \tilde{\nu}_{(v'-1)v'} &= T_{v'-1} - T_{v'} = \tilde{\nu}_e - 2v'\tilde{\nu}_e x \\ \Delta \tilde{\nu}_{v'(v'+1)} &= T_{v'} - T_{v'+1} = \tilde{\nu}_e - 2(v'+1)\tilde{\nu}_e x\end{aligned}\quad (17)$$

Šos lielumus eksperimentāli atradām jau iepriekšējā uzdevumā un attēlojam grafiski funkcijas $\Delta \tilde{\nu} = f(v)$ veidā.

Ja zināmas pirmās starpības, tad viegli atrast otrās starpības

$$\Delta_2 \tilde{\nu} = \Delta \tilde{\nu}_{v'(v'+1)} - \Delta \tilde{\nu}_{(v'-1)v'} = -2\tilde{\nu}_e x \quad (18)$$

un aprēķināt anharmonisma koeficientu $\tilde{\nu}_e x$.

To pašu rezultātu iegūst, atvasinot izteiksmi (17) pēc kvantu skaitļa v'

$$\frac{d(\Delta \tilde{\nu})}{dv'} = -2\tilde{\nu}_e x \quad (19)$$

ko atrod kā eksperimentāli iegūtā grafika $\Delta \tilde{\nu} = f(v)$ (10.att.) virziena koeficientu.

Zinot anharmonisma koeficientu, pēc formulas (17) var aprēķināt svārstību viļņu skaitli līdzsvara stāvoklim:


$$\tilde{\nu}_e = \Delta \tilde{\nu}_{v'(v'+1)} + 2(v'+1)\tilde{\nu}_e x \quad (20)$$

4. Darba uzdevumi

4. 1. J₂ molekulas disociācijas enerģijas noteikšana

1. Noteikt J₂ molekulas disociācijas enerģiju pamata un ierosinātajā elektroniskajā stāvoklī.
2. Noteikt viļņu garumu, pie kura joslu spektrs pāriet nepārtrauktā spektrā.

Darba izpildīšanas gaita

1. Nofotografēt uz fotoplates J₂ molekulas absorbcijas spektru.
2. Ar Hartmana diafragmas palīdzību abās pusēs J₂ molekulas spektram nofotografēt neona spektru.
3. Pēc fotoplates ķīmiskās apstrādes:
 - a) izmērīt Δl starp visām atšifrējamām svārstību joslām; Ne līnija 5400  atrodas starp svārstību joslām ar kvantu skaitļiem 28 un 29;
 - b) prēķināt: $\Delta \lambda = \Delta \ell \frac{d\lambda}{d\ell}$ ($\frac{d\lambda}{d\ell} = 10,5 \text{ Å/mm}$);
 - c) attēlot grafiski sakarību $\Delta \tilde{\nu} = f(v')$, kur

- $\Delta \tilde{\nu}$ - blakus esošo joslu viļņu skaitļu starpība;
 ν' - svārstību līmeņu kvantu skaitlis;
 d) ekstrapolēt iegūto līkni līdz krustpunktam ar abscisu asi;
 e) aprēķināt laukumu S zem iegūtās līknes, cm^{-1} ;
 f) noteikt J_2 molekulas disociācijas enerģiju, eV , ierosinātajā stāvoklī;

$$D' = \frac{S \cdot h \cdot c}{1,6 \cdot 10^{-12}}, \text{ eV} \quad h = 6,6258 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$$

$$c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$$

- g) noteikt J_2 molekulas disociācijas enerģiju pamata stāvoklī:

$$D'' = h\nu_e^M - h\nu_e^A + D' \quad h\nu_e^M = 1,96 \text{ eV}$$

$$h\nu_e^A = 0,94 \text{ eV}$$

- h) aprēķināt viļņu garumu, pie kura joslu spektrs pāriet nepārtrauktā spektrā.

4.2. J_2 molekulas anharmonisma koeficienta noteikšana

1. Noteikt J_2 molekulas anharmonisma koeficientu ierosinātajā stāvoklī.
2. Aprēķināt svārstību viļņu skaitli ierosinātas J_2 molekulas līdzsvara stāvoklim.

Darba izpildīšanas gaita

1. Noteikt eksperimentāli iegūtā grafika $\Delta \tilde{\nu} = f(\nu')$ virziena koeficientu.
2. Izmantojot izteiksmi (19), aprēķināt J_2 molekulas anharmonisma koeficientu ierosinātajā stāvoklī.
3. Izmantojot izteiksmi (20), aprēķināt svārstību viļņu skaitli līdzsvara stāvoklim.

5. Kontroljautājumi

1. Valences elektroni vienādā mērā pieder abiem molekulu veidojošajiem atomu kodoliem:
 - a) kovalentajām molekulām,
 - b) jonu molekulām,
 - c) abiem molekulu tipiem.
2. Svārstību spektrus IS spektra daļā novēro:
 - a) homeopolārajām molekulām,
 - b) jonu molekulām,
 - c) visām molekulām.
3. Harmoniska oscilatora enerģijas līmeņi:
 - a) vienādi distancēti,
 - b) satuvinās, tuvojoties disociācijas enerģijai,
 - c) var būt dažādi varianti.
4. Joda molekulas absorbcijas spektrā iegūst absorbcijas joslas pārejām:
 - a) tikai $\nu''=1$ uz $\nu'=1, 2, 3, \dots$,
 - b) tikai $\nu''=2$ uz $\nu'=1, 2, 3, \dots$,
 - c) abas joslu sērijas.
5. Elektronisko svārstību spektru:
 - a) neiegūst homeopolārām molekulām,
 - b) neiegūst jonu molekulām,
 - c) iegūst visu tipu molekulām.

6. Ar optiskā starojuma redzamo gaismu var panākt J_2 molekulas disociāciju atomu stāvokļos:

a) $^2P_{1/2} + ^2P_{1/2}$,

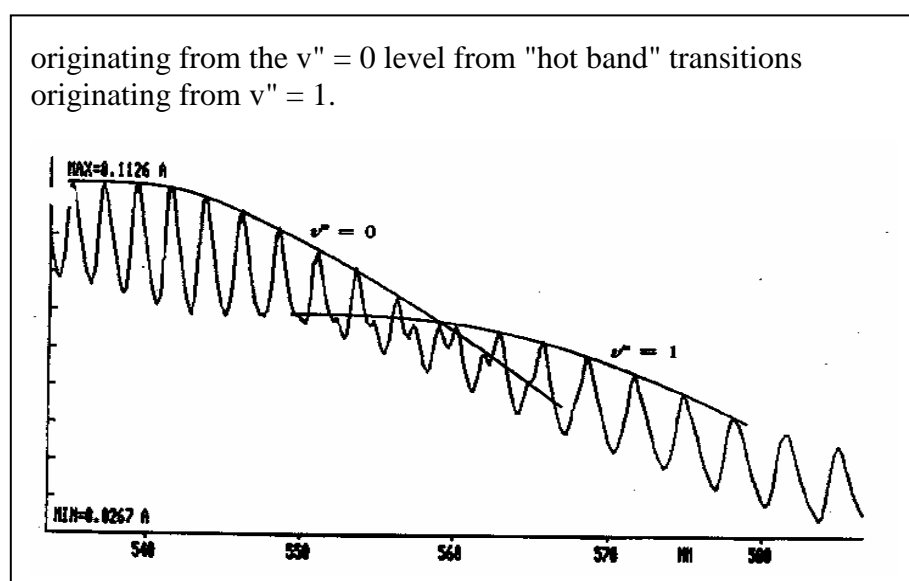
b) $^2P_{1/2} + ^2P_{3/2}$,

c) $^2P_{3/2} + ^2P_{3/2}$.

6. Pielikumi

6.1. Joslu pārklāšanās

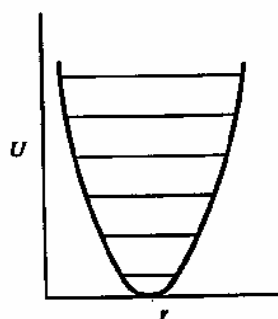
Lai novērotu joda molekulas absorbcijas spektru, jāiegūst pietiekami liels joda tvaiku blīvums. To var panākt, uzkaršējot kivetī ar jodu līdz vajadzīgai temperatūrai (ap 100°C). Pie šādas temperatūras jau manāmi tiek ierosināts molekulas elektroniskā pamatstāvokļa otrais svārstību līmenis. Līdz ar to spektrā parādās šī līmeņa izraisītā absorbcija. Abas absorbcijas joslas pārklājas un novēro ainu, kāda parādīta nākamā zīmējumā.



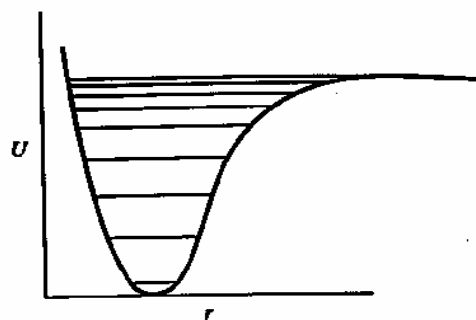
Joda molekulas absorbcijas joslu pārklāšanās [5]

$$U = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2$$

$$U = D_e(1 - \exp[-\beta(r - r_e)])^2$$



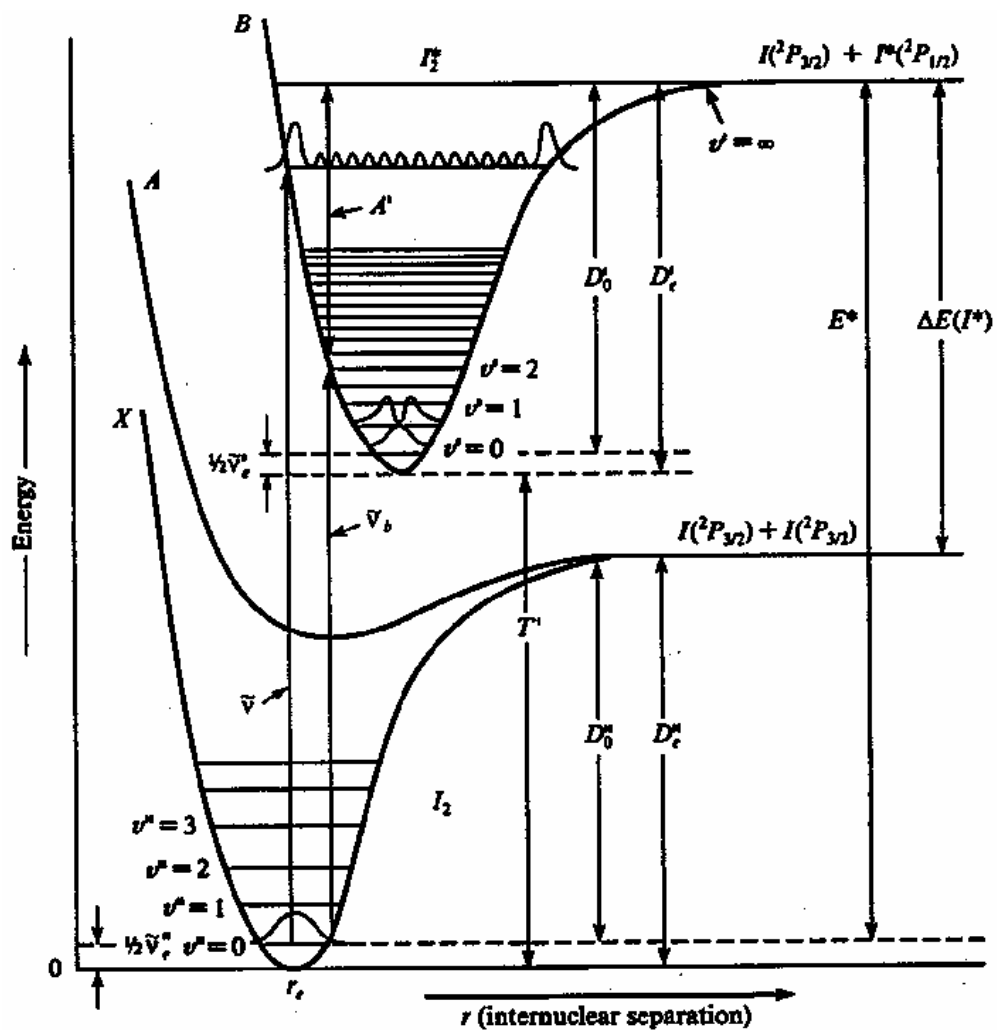
(a) Parabolic



(b) Morse

Harmoniska un anharmoniska oscilatora potenciālās enerģijas līknes.

6.2. Joda molekulas disociācijas procesa grafisks skaidrojums



Joda molekulas disociācijas procesa grafisks skaidrojums [5]

6. 3. Horizontālais komparators ИЗА-2

Absorbcijas joslu viļņu skaitļu noteikšanai jāizmanto mērmikroskops vai komparators ИЗА - 2 .

Horizontālais komparators ИЗА-2 domāts absolūtajiem lineārajiem mērījumiem. To var izmantot, lai mērītu attālumus starp spektrālajām līnijām (uz fotoplatēm), kā arī dažādu skalu vai tīkliņu mērījumiem.

Komparatora sastāvdaļas

1. Horizontālais komparators ИЗА-2 .
2. Tīkliņš.
3. Diafragma.
4. Objekta piestiprināšanas spaiļes.

Pamatdati

Mērījumu robežas	0-200 mm
Skalas iedaļas vērtība	1 mm
Spirālveida okulāra mikrometra iedaļas vērtība	0,001 mm
Nolasījumu precizitāte (vizuāli)	0,0001 mm

Vizīrmikroskops:

mikroskopa palielinājums.....	7-10,5 ^x
objektīva palielinājums	1-1,5 ^x
lineārais redzes lauks	2,3 mm
apertūra	0,05-0,04

Nolasījumu (atskaites) mikroskops:

palielinājums	61,5 ^x
lineārais redzes lauks	2,3 mm
apertūra	0,15
mērījumu kļūda	$\pm(0,9 + \frac{L}{300 - H}) \mu$,

kur L - izmēramais garums (mm),
H - mērāmā objekta plaknes augstums
virs komparatora skalas plaknes.

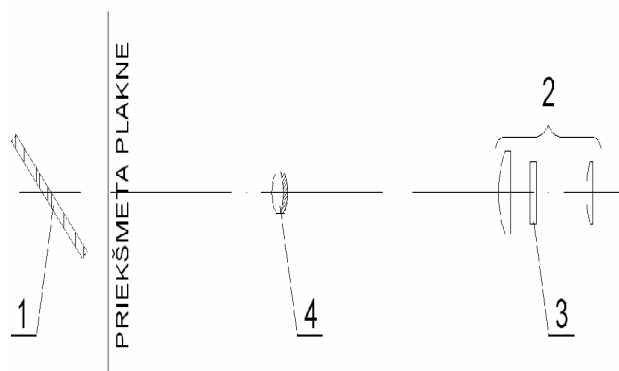
komparatora gabarīti	610×300×390 mm
Svars	35 kg

Darbības princips un optiskā shēma

Mērījumi notiek, salīdzinot mērāmā objekta garumu ar aparāta lineāro skalu ar divu mikroskopu palīdzību, attālums, starp kuriem ir pastāvīgs un optiskās asis paralēlas. Viens mikroskops (vizīrais) kalpo komparatora iestādīšanai uz objektu, otrs (ar spirālveida okulāra mikrometru) - nolasījumu izdarīšanai.

Mērāmais objekts tiek nostiprināts uz komparatora kustīgā galdiņa zem vizīrmikroskopa. Uz šī paša galdiņa zem nolasījumu mikroskopa nostiprināta stikla skala (svītru skala, milimetros), kas kalpo nolasījumu izdarīšanai.

Aparāta konstrukcija pilnīgi nodrošina garenkomparatora principa ievērošanu: mērāmo objektu var novietot tā, lai tā ass būtu svītru skalas ass taisnvirziena turpinājums, svītru skalas ass sakrīt ar galdiņa kustības virzienu.



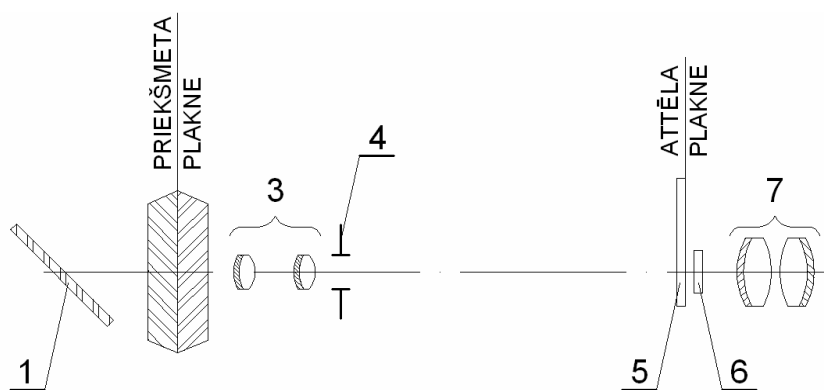
1.att.

Ja mēramā objekta augstums nesakrīt ar aparāta svītru skalas optiskās ass turpinājumu, to iestāda paralēli asij un, mērījumu robežklūdas aprēķināšanai, ievieš augstumu H .

Vizīrmikroskopa optiskā shēma attēlota 1.att. Mērāmo objektu apgaismo ar kustīgu spoguļīti 1. Objekta kādu punktu vai svītru savieto mikroskopa redzes laukā ar okulāra 2 tīkliņu 3. Objektīva 4 palielinājums ir 1 un $1,5^x$.

Nolasījumu (atskaites) mikroskopa optiskā shēma parādīta 2.attēlā, kur

- 1 - spoguļītis apgaismošanai,
- 2 - milimetru skala,
- 3 - objektīvs,
- 4 - apertūras diafragma,
- 5 - rotējošā skala,
- 6 - nekustīgā milimetra desmitdaļu skala,
- 7 - okulārs.



2.att.

Milimetru skalu apgaismo ar spoguļīša 1 palīdzību; tās svītru attēls mikroskopa redzes laukā savietojas ar rotējošās skalas plakni, kurā atrodas vienpadsmit Arhimēda dubultspirāles vijumi un simts iedaļas riņķveida skalā. Rotējošo skalu iestāda tā, lai 10 intervāli starp dubultspirāles vijumiem precīzi ievietojas vienā milimetru skalas intervālā, tāpēc attālums starp vijumiem atbilst vienai milimetra desmitdaļai.

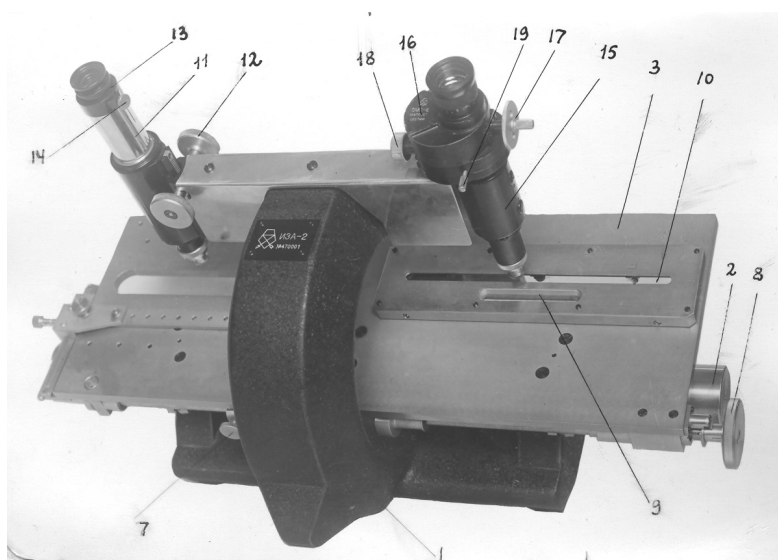
Tā kā uz vienu rotējošās skalas apgriezīgu ikvienu spirāles vijumu mikroskopa redzes laukā pārbīdīsies par 0,1 mm, tad riņķveida skalas iedaļas vērtība būs vienāda ar 0,001 mm.

Konstrukcija

Komparatora sastāvdaļas:

- a) pamatne,
- b) kustīgais galdiņš,
- c) vizīrmikroskops,
- d) nolasījumu (atskaites) mikroskops.

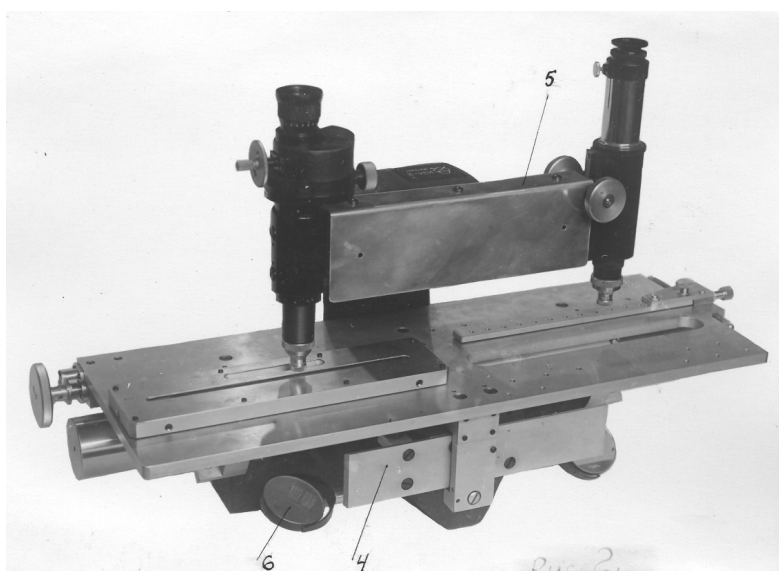
P a m a t n e. Masīvajai pamatnei 1 (3.att.) ir C-veida forma. Tā izveidota tā, lai komparatora galdiņu varētu novietot gan horizontāli, gan 45° leņķī



3.att.

Pamatnes apakšējā daļā nostiprināts cilindrisks stienis (sliede) 2, pa kuru pārvietojas galdiņš 3. Paralēli cilindriskajam stienim pie pamatnes piestiprināta taisnstūrveida plāksne 4 (4.att.), kas kalpo par otru balstu priekšmetu galdiņam.

Pamatnes augšējā daļā atrodas traversa, pie kuras piestiprināti divi mikroskopi. Hromētais ekrāns 5 pasargā traversu no sasilšanas. Uz pamatnes uzmontēti arī divi spoguļi 6 mērāmā objekta un nolasījumu skalas apgaismošanai.



4.att.

K u s t ī g a i s g a l d ī ņ š. Kustīgais galdiņš 3 (3.att.) kalpo par pamatni, uz kuras tiek stiprināts mērāmais objekts. Uz šī paša galdiņa piestiprināta arī komparatora skala.

Vispirms, atbrīvojot skrūvi 7, galdiņu iestāda aptuveni, pabīdot to ar roku. Precīzi noregulē ar mikrometrisko skrūvi 8.

Pareizai mērāmā objekta iestādīšanai kalpo lineāls 9, ar kura palīdzību to var pārvietot perpendikulāri mērīšanas asij vai pagriezt par nelielu leņķi, iepriekš nedaudz atskrūvējot fiksācijas skrūvi.

Aparāta temperatūras režīms tiek kontrolēts ar termometru 10. Galdiņa labajā malā nostiprināta testēta stikla milimetru skala 11; kreisajā malā ir caurumi «ķepiņām», ar kurām mērāmo objektu piestiprina pie galdiņa.

M i k r o s k o p i. Vizīrmikroskops 12 kalpo iestādīšanai uz kādu mērāmā objekta punktu vai svītru. Fokusē, izmantojot skrūvi 13.

Lai iegūtu lielāku vizīrmikroskopa palielinājumu (līdz $10,5^{\times}$), objektīvu izskrūvē par vairākiem apgriezieniem un nostiprina ar kontrskrūvi.

Vizīrmikroskopa okulārs 14 ir izbīdāms. Okulāra nostiprināšanai mikroskopa tubusā kalpo fiksācijas skrūve 15.

Objektīva vītne un okulāra diametrs ir standarta, kas ļauj izmantot dažādus citu mikroskopu objektīvus un okulārus.

Nolasījumu (atskaites) mikroskops 16 ar spirālveida okulāra mikrometru 17 kalpo, lai izdarītu nolasījumus uz komparatora skalas. Nolasījumu (atskaites) mikroskops ir nekustīgi nostiprināts traversas labajā malā. Objektīvs iestādīts pastāvīgi un nevar tikt izmainīts.

Spirālveida mikrometra tīkliņa vijumu iestādīšanu attiecībā pret aparāta svītru skalu izdara ar skrūvi 18. Spirālveida okulāra mikrometru var pārvietot galdiņa kustības virzienā, griežot skrūvi 19 (iepriekš atlaižot fiksācijas skrūvi 20). Ar šo pārvietošanu panāk skalas iestādīšanu uz veselu skaitli pirmajā nolasījumā, kas ievērojami atvieglo aprēķinus vēlākā rezultātu apstrādē. Lai mērījumi būtu pēc iespējas precīzāki, okulāra mikrometru pārbīda vidējā stāvoklī un nostiprina ar fiksācijas skrūvi.

Attēla asuma palielināšanai kalpo nolasījumu mikroskopa okulāra maināma diafragma ar zaļu gaismas filtru.

Spoguļiem, ko izmanto komparatora skalas un mērāmā objekta apgaismošanai, ir divas darba virsmas - vienā pusē ir plakans spogulis, otrā - sfērisks spogulis ar matētu virsmu. Pirmo lieto, izmantojot izkliedēto dienas gaismu, otro - izmantojot kvēlspuldzi.

Sagatavošanās darbam

Komparatoram jāatrodas tīrā, sausā, no vibrācijām brīvā telpā ar temperatūru $20\pm 3^{\circ}\text{C}$.

Nepieciešamības gadījumā visas mehāniskās daļas notīra ar tīru mīkstu salveti. Optisko detaļu ārējās virsmas (okulāriem, objektīviem, aizsargstikliņam, komparatora skalai un spoguļiem) notīra no putekļiem ar vāveres spalvu otiņu un tad notīra ar tīru salveti vai zamšādu, nedaudz samitrinātu ar ēteri.

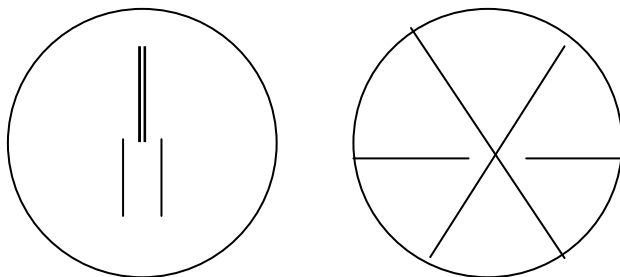
Pēc tam pārbauda, kā darbojas (vai viegli, slīdoši) visas kustīgas, bīdāmās daļas, kā arī fiksācijas skrūvju darbību.

Lai iegūtu lielāku mērījumu precizitāti, spirālveida mikrometru vidējā stāvoklī. Šim nolūkam atbrīvo fiksācijas skrūvi 20 un ar skrūvi 19 novieto mikrometru galējā labējā vai galējā kreisā stāvoklī. Tālāk, rīkojoties ar skrūvi 19 pretējā virzienā un, novērojot komparatora skalu, pārvieto mikrometru par 0,5 mm. Tas arī atbildīs

aptuveni spirālveida mikrometra vidējam stāvoklim. Tad nostiprina fiksācijas skrūvi 20.

Lai nodrošinātu lielāku mērījumu precizitāti, nolasījumu mikroskopa okulāram izmanto diafragmu.

Izvēlas attiecīgu tīkliņu vizīrmikroskopa okulāram. Rekomendē izmantot tīkliņu *a* (6.att.). Ja jāmērī tādi objekti kā, piemēram, riņķis, rekomendē izmantot tīkliņu *b* (6.att.).



6.att.

Tīkliņa uzstādīšanu mikroskopā veic sekojoši: atbrīvo fiksācijas skrūvi 15 (3.att.), izņem okulāru, noskrūvē gredzenu no apakšējās lēcas, ieliek vajadzīgo tīkliņu un

Iestādot tīkliņu, jāņem vērā, ka virsmai, uz kuras ir svītras, jābūt vērstai pret objektīvu.

Mērāmā objekta iestādīšana

Mērāmais objekts jānovieto uz galdiņa tā, lai mērījumu līnija būtu paralēla galdiņa kustības virzienam (objekta iestādīšana horizontālā plaknē) un lai saglabātos objekta asums visu mērījumu laikā (iestādīšana vertikālajā plaknē).

Iestādīšanu horizontālā plaknē veic sekojoši: ar lineāla palīdzību objektu pārvieto perpendikulāri mērījumu līnijai, kamēr tā punkti vai svītras nokļūst mikroskopa redzes laukā un kamēr kādas svītras gals nesavietojas ar tīkliņa krustiņu vai dubultsvītrām (6.att.). Pārbīdot galdiņu novēro, vai objekts atrodas paralēli galdiņa kustības virzienam. Ja nē, objektu pārvieto vajadzīgajā virzienā ar lineāla palīdzību.

Objekta iestādīšana vertikālā plaknē tiek pārbaudīta pēc objekta attēla asuma, kam jābūt kā mērījumu sākuma, tā beigu punktā, t.i. izslēdzot paralaksi. To parasti nodrošina objekta augšējās un apakšējās plaknes paralelitate, ja tā nav, jāizmanto paliktņi slīpuma novēršanai. Pēc tam objektu nostiprina un vēlreiz pārliedz, ka mērījumu līnija ir paralēla galdiņa kustības virzienam un vizīrmikroskops ir iefokusēts (objekta attēls saglabā asumu visu mērījumu laikā).

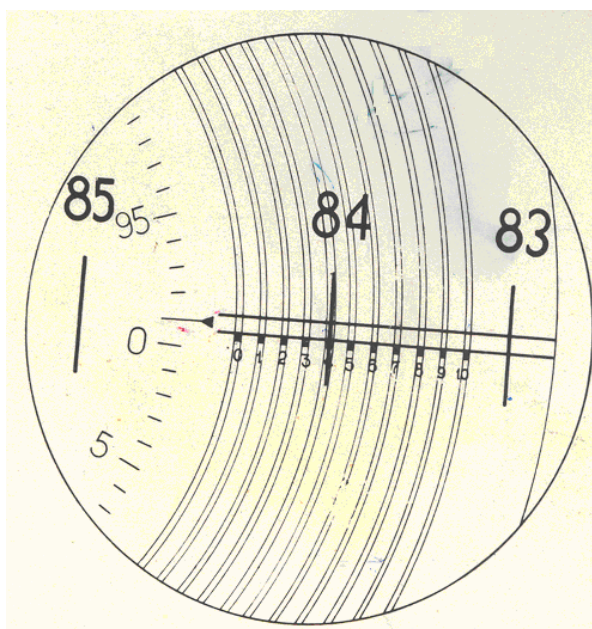
Nolasījumu mikroskopa okulāru iefokusē uz tīkliņa attēlu.

Mērāmā objekta un aparāta skalas apgaismošana. Mērījumi

Mērāmajam objektam un skalai jābūt izgaismotiem vienmērīgi. Apgaismošana varbūt dabīgā (dienas gaisma) vai mākslīgā (kvēlspuldze). Mērījumu laikā nevajag mainīt spoguļu stāvokli, ka arī apgaismošanas avota spilgtumu. Pēc iespējas jāizvairās, lai spoguļos neatstarotos apgaismošanas ceļā esoši priekšmeti, par to var pārliedzināties, ar lupu novērojot okulāra izejas lēcu, kam jābūt vienmērīgi izgaismotai.

Atbrīvojot skrūvi 7 (3.att.), pārvieto galdiņu, kamēr mērāmā objekta sākuma svītra nonāk vizīrmikroskopa redzes laukā. Nostiprina skrūvi 7 un ar mikrometriskās skrūves 8 palīdzību precīzi iestāda objektu mērīšanai: objekta sākuma svītru savieto ar okulāra tīkliņa centru (krustiņu vai dubultsvītrām).

Pēc tam izdara nolasījumus. Nolasījumu mikroskopa redzes laukā vienlaikus redzamas: divas vai trīs milimetru skalas iedaļas, apzīmētas ar lieliem cipariem «83», «84» un «85», nekustīgā milimetra desmitdaļu skala, ar iedaļām no «0» līdz «10», riņķveida skala milimetra simtdaļu un tūkstošdaļu nolasīšanai un spirāles dubultvijumi.



7. att.

Lai nolasītu mērījumu, vispirms ar skrūvi 18 (3.att.) milimetru skalas iedaļu, kas atrodas dubultvijumu zonā) novieto centrā starp dubultvijumiem. Par indeksu milimetra desmitdaļu nolasīšanai kalpo nekustīgās milimetra desmitdaļu skalas (horizontālās) nulles iedaļa.

Ja okulāra redzes laukā milimetru skalas iedaļa novietota pa labi no indeksa, tad tas nozīmē, ka dotā iedaļa jau pagājusi garām indeksam, bet tuvākā lielākā iedaļa vēl indeksu nav sasniegusi.

7. attēlā milimetru skalas iedaļa «84» jau pagājusi garām milimetra desmitdaļu skalas nulles iedaļai, bet tuvākā lielākā iedaļa «85» vēl to nav sasniegusi. Nolasījums būs 84 mm plus gabaliņš no iedaļas «84» līdz milimetra desmitdaļu skalas nulles iedaļai. Šis gabaliņš satur milimetra desmitdaļas, simtdaļas, tūkstošdaļas un desmittūkstošās daļas. Desmitdaļu skaitu norāda pēdējā milimetra desmitdaļu skalas iedaļa pirms milimetru skalas iedaļas (7.att. iedaļa 3).

Milimetra simtdaļas un tūkstošdaļas tiek nolasītas vienlaicīgi no riņķveida skalas, par atskaites indeksu kalpo skalas rādītājs. Riņķveida skalas iedaļas vērtība ir 0,001 mm. Milimetra desmittūkstošās daļas tiek novērtētas vizuāli milimetra desmitdaļu skalā. Zīmējumā indekss precīzi sakrīt ar iedaļu «99» riņķveida skalā, tāpēc gala rezultāts ir 84,3990 mm.

Pēc nolasījuma izdarīšanas ar mikrometriskās skrūves 8 palīdzību precīzi iestāda nākamo objekta punktu vai svītru mērīšanai: savieto ar okulāra tīkliņa centru (krustiņu vai dubultsvītrām). Tad izdara nolasījumu ar nolasījumu mikroskopa palīdzību. Abu nolasījumu starpība ir attālums starp abām svītrām.

Lai palielinātu mērījumu precizitāti, mērījumus atkārto vairākas reizes un ņem vidējo vērtību Vizīrmikroskopa iestādīšanu uz objekta punktu vai svītru rekomendē izdarīt tiešā ceļā. Iegūtajam rezultātam pieskaita (algebriski) labojumu pēc skalas atestāta.

Attāluma izskaitļošanas piemērs starp divām svītrām, ievērojot skalas atestāta labojumu:

Nolasījums, mm	Labojums pēc atestāta, mm	Nolasījums, ievērojot labojumu, mm
72,5793	+0,0009	72,5802
17,9356	-0,0011	17,9345

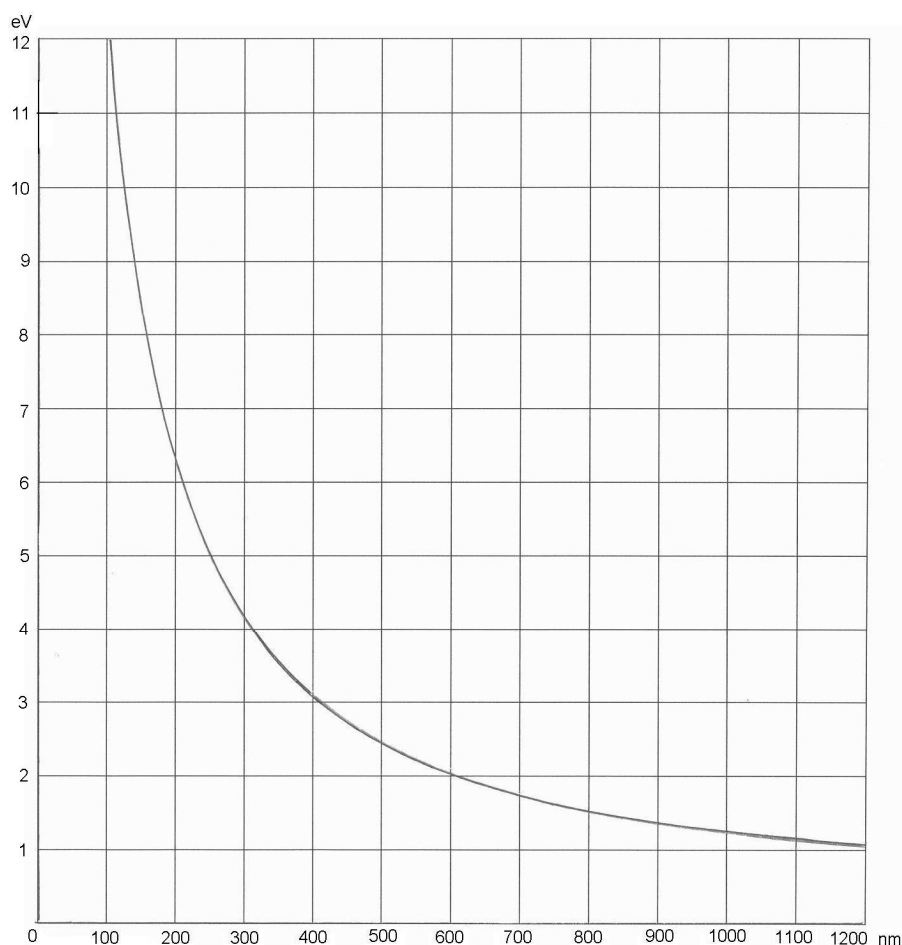
Starpība 54,6457 mm.

Attālums starp svītrām būs 54,6457 mm. Labojumu izmanto, kad jāiegūst ļoti precīzi mērījumi.

$$\text{Saskaņā ar sakarībām } \nu = \frac{\Delta E}{h}; \lambda = \frac{ch}{\Delta E}; \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc};$$

$$1 \text{ eV} = (8067,5 \pm 1,4) \text{ cm}^{-1} = (23,053 \pm 0,003) \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}, 1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J} = 5,0348 \cdot 10^{15}$$

$\text{cm}^{-1} = 6,2414 \cdot 10^{11} \text{ eV}$, var veikt nepieciešamos pārveidojumus.



Sakarība starp kvanta enerģiju eV un starojuma viļņa garumu nm

7. Literatūra

- [1] Герцберг Г. Спектры и строение двухатомной молекулы. М., 1949. 570 с.
- [2] 1949. Гейдон А. Энергия диссоциации и спектры двухатомных молекул. М., 1949., 476 с.
- [3] Atomfizikas praktikums. V. Rēvalda redakcijā., Rīga, LVU, 1989. 98 lpp.
- [4] Ā. Deme, V. Rēvalds, O. Šmits. Laboratorijas darbi optikā un spektroskopijā. Rīga. LVU., 1979., 92 lpp.
- [5] <http://thunder1.cudenver.edu/chemistry/classes/chem4538/I2DISS.htm> - halogenīdu absorbcijas spektri.