

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Національний технічний університет України
«КПІ ім. Ігоря Сікорського»
Фізико-технічний інститут

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА :
"СПЕКТР МОЛЕКУЛИ ВОДНЮ"

Група ФФ-83

Виконав: Попівчак Б.П.

Перевірів(ла): Гільчук А.В. ,

Кохтич Л.М.

Київ, 2020 р.

Теоретичне підґрунття

Енергетичні рівні молекули

Для розгляду обертально-коливальних спектрів необхідно знати величину енергії одночасного обертання і колювання молекули, яку можна одержати з розв'язку загального рівняння Шредінгера. Так, для двохатомної молекули було отримано такий вираз:

$$W = W_e + h \left[v_k \left(v + \frac{1}{2} \right) - v_k x_k \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + v_k y_k \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right] + \quad (9.41) \\ + h [B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)],$$

де

$$B_v = B - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 - \dots \quad (9.42)$$

і

$$D_v = D + \beta \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (9.43)$$

Вираз (9.41) можна умовно представити у вигляді $W = W_e + W_v + W_J$. Однак тут обертальна енергія

$$W_J = h [B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots]$$

залежить не тільки від обертального квантового числа J , а і від коливального квантового числа v (див. вирази (9.42) і (9.43)), тобто є складною функцією чисел J і v . Ця залежність обертальної енергії від обох квантових чисел, зумовлена зміною моменту інерції молекули при збудженні колювань (оскільки при цьому змінюється рівноважна відстань між ядрами), є причиною того, що не буде спостерігатися адитивність для коливальної і обертальної енергій молекули.

Принцип Франка-Кондона

Для пояснення розподілу інтенсивності в серіях Деландра звичайно користуються принципом Франка — Кондона. Дж. Франк припустив, що найбільшу інтенсивність мають смуги, зумовлені такими переходами, за яких не змінюються відстані між ядрами і їхні імпульси. Таке припущення базується на тому, що при поглинанні або випромінюванні світла електронні переходи відбуваються настільки швидко, що положення і швидкість ядер за час переходу не встигають помітно змінитися, отже, при таких переходах відстань між ядрами r залишається незмінною.

На рис. 9.17 наведені криві потенціальної енергії двохатомної молекули в основному і збудженому станах. Збудження молекули, за Дж. Франком, відбувається за постійного значення r , тобто відбуваються переходи, що відповідають вертикальним стрілкам.

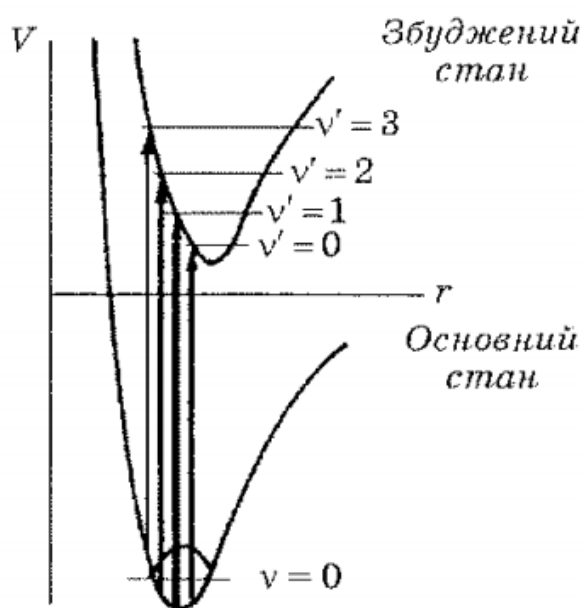


Рис. 9.17. Електронно-коливальні переходи, що відповідають принципу Франка — Кондона

Нехай після такого переходу потенціальна енергія збудженої молекули дорівнює V' . Цій енергії відповідає відстань між ядрами, відмінна від рівноважної відстані збудженого електронного стану r'_0 . Отже, положення ядер у момент збудження не буде рівноважним і молекула почне коливатися. Енергія цих коливань $W_{v'}$ дорівнює різниці $V' - V'_0$; число v' , яке визначає цю коливальну енергію, разом з v нижнього електронного стану і буде характеризувати смугу, зумовлену цим переходом.

Однак припущення Дж. Франка не пояснює причин, які приводять до виникнення інших смуг серії $v = \text{const}$. Квантово-механічне тлумачення принципу Франка, яке дав Е. Кондон, дає можливість зрозуміти механізм виникнення коливальних смуг серій Деландра.

У квантовій механіці ймовірності комбінацій термів $v \leftrightarrow v'$ визначаються величиною інтегралу перекривання для відповідного переходу:

$$p_{vv'} = \int \psi_v^*(r) \psi_{v'}(r) dr. \quad (9.63)$$

чета ФФК. Однако наиболее удобны очень простые алгебраические соотношения, полученные в недавней работе Николлса³⁴. Рабочие формулы содержат всего лишь один параметр молекулярного перехода U , который рассчитывается по молекулярным постоянным ω_e , r_e , μ_A :

$$U = \frac{S^2}{2}, \quad (8)$$

где

$$S = \frac{\sqrt{\mu_A} \tilde{\omega}_e \Delta r_e}{5,807}, \quad (9)$$

$$\tilde{\omega}_e = \frac{2 \sqrt{\omega'_e \omega''_e}}{\sqrt{\omega'_e} + \sqrt{\omega''_e}}. \quad (10)$$

Здесь требуется подчеркнуть тот факт, что в работе Николлса³⁴, к сожалению, вкралась ошибка в выражение (2e) для параметра S , поэтому расчет S необходимо проводить именно по формуле (9) настоящей работы.

Идея, позволившая автору³⁴ получить однопараметрические формулы, проста и заключается в том, что величины полуширин потенциалов при $v = 0$ $W = 5,807/\sqrt{\mu_A \omega_e}$, входящие в точные выражения для значений колебательных волновых функций комбинирующих состояний, усредняются, $\tilde{W} = (W' + W'')/2$.

В таком случае интеграл перекрывания (2) дает общую формулу q_{vv} ($0 \leq v \leq 3$ и $0 \leq V \leq 6$; $v = v'$, $V = v''$):

$$q_{vv} = \frac{U^{V-v} e^{-U}}{v!V!} \{ (U-V)^v - F(v-2) V [v(U-V) + 2]^{v-2} \}^2; \quad (11)$$

здесь F — функция Хевисайда, раскрывая которую, имеем

$$q_{0,v} = \frac{U^V e^{-U}}{V!}, \quad V \geq 0, \quad (12)$$

$$q_{1,v} = \frac{U^{V-1} e^{-U}}{V!} (U-V)^2, \quad V \geq 1, \quad (13)$$

$$q_{2,v} = \frac{U^{V-2} e^{-U}}{2!V!} [(U-V)^2 - V]^2, \quad V \geq 2, \quad (14)$$

$$q_{3,v} = \frac{U^{V-3} e^{-U}}{3!V!} \{ (U-V)^2 - V [3(U-V) + 2] \}^2, \quad V \geq 3. \quad (15)$$

Експериментальні подробиці

Лампа, що збуджується електронним ударом, заповнена воднем і закрита зовнішнім кожухом, разом із монохроматором розміщені на оптичній лаві. За допомогою регулюючих гвинтів виставляємо приймальну щілину монохроматора і вихідний отвір лампи на один рівень. Ручку регулювання потужності лампи виводимо в мінімальне положення. Включаємо лампу і чекаємо початку емісії. Після появи характерного синьо-фіолетового світіння, виводимо ручку регулювання в положення трохи більше половинної інтенсивності. В такому випадку лінії молекулярного водню будуть ще достатньо інтенсивними, щоб їх можна було зареєструвати, проте не надто інтенсивними і їх кількість не надто велика, щоб вони зливалися в суцільний неперервний спектр. Всього таким чином можна зареєструвати від 60 до 90 ліній.

Монохроматор оснащений парами щілин для вхідного і вихідного отворів розмірами: 3, 1, 0.25 та 0.05 мм. Робочими щілинами є тільки останні. Перші три використовують для прикидочних оцінок характеру спектру. Припустимо використовувати щілину на 0.25 на вході монохроматора для того, щоб реєструвати слабкі лінії. Кожна із щілин має два способи установки помічені як I та II, що застосовуються для різних діапазонів видимого спектру (див. паспорт монохроматора).

Ручка повороту ґратниці монохроматора дозволяє зареєструвати положення ліній спектру випромінювання. Шкала проградуєвана в нанометрах. Ціна найменшої поділки 0.2 нм.

Хід роботи

Експериментальна частина

Використовуючи щілини шириною 0.05 мм, було проаналізовано спектр водню за допомогою монохроматора.

Нашій бригаді вдалося зафіксувати 21 лінію у діапазоні від 434 до 668 нм. Кожна лінія визначалась із похибкою 1 нм. Інтенсивності не були оцінені. Візуалізація експериментально знятого спектру зображена на рис.1

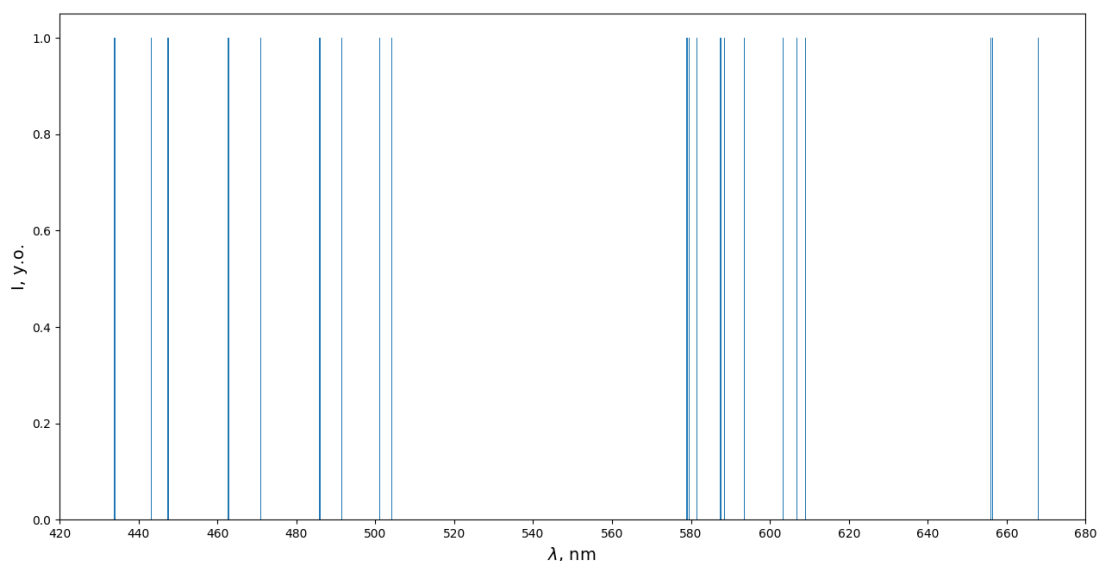


Рис. 1. Візуалізація експериментально знятого спектру

Обчислювальна частина

Другою частиною нашої роботи було моделювання спектру ,використовуючи спектроскопічні константи. Значення констант для певних електронних станів , було взято з літератури , наданої викладачем. Всі дані , які ми змогли дістати з літератури , наведені в табл.1.

Табл. 1. Спектроскопічні константи для певних електронних станів молекули

Рівень	T_e, cm^{-1}	w_e, cm^{-1}	$w_e x_e, cm^{-1}$	B_e, cm^{-1}	α_e, cm^{-1}	D_e, cm^{-1}	$r_e, \text{\AA}$
n	120952	2321.4	62.86	29.95	1.24	0.023	1.057
v	118330	2340	57	29.1	0	0	1.072
k	118366	2344.37	67.29	30.07	1.46	0.0185	1.0547
f	116705	2143.6	0	27	0	0	1.11
o	114234	2399.1	91	35	0	0	0.98
l^u	113825	2596.8	106	36	0	0	0.96
j	113533	2345.26	66.56	30.085	1.692	0.019	1.0545
i	113132	2253.55	67.05	29.221	1.506	0.0176	1.07
h	112913	2268.73	0	30.62	0	0	0
d	112700.7	2371.58	66.27	30.364	1.545	0.0191	1.0496
e	107774	2196.13	65.8	27.3	1.515	0	1.107
a	95936.1	2664.83	71.65	34.216	1.671	0.0216	0.98879
c	95838.5	2466.89	63.51	31.07	1.425	0.0195	1.0376
D''	121211	2319.92	63.041	30.76	1.45	0.03	1.043
D'	118865.3	2329.97	63.14	29.89	1.11	0.025	1.058
R^o	118688	2142	0	30	0	0	1.06
B''	117984.5	2197.5	68.136	26.68	1.19	0.034	1.1198
N	116287	1983.3	0	18.4	0	0	1.35
M	114485	2176	0	13	0	0	1.6
L	114520	1835	0	9.7	0	0	1.86
H^g	13899	2538	124	29.5	0	0	1.065
D	113888.7	2359.91	68.816	30.296	1.42	0.0201	1.0508
J	113550	2341.15	63.23	30.081	1.718	0.0189	1.0546
I^r	113142	2259.15	78.41	29.259	1.584	0.018	1.0693
G^u	112834	2343.9	55.9	28.4	0	0	1.085
K^z	112669	2232.59	30	10.8	0	0	1.76
Q	113163	742	0	16.3	0	0	1.43
B'	111642.8	2039.52	83.406	26.705	2.781	0.012	1.119
C	100089.8	2443.77	69.524	31.362	1.6647	0.0223	1.0327
B	91700	1358.09	20.088	20.015	1.1845	0.01625	1.2928
X	0	4401.213	121.336	60.853	3.062	0.0471	0.74144

Обчислення енергетичних рівнів

Далі за формулами 9.41-9.43 , розкладаючи коливальні й оберतालні енергії до другого степеня, обрахували коливальні та оберतालні енергії кожного електронного стану, і просумували їх, отримали набір можливих енергетичних рівнів молекули водню.

Оскільки викладачем було сказано рахувати коливальні й оберतालні енергії до $n = 4$, то для кожного із 31 електронного стану отримали 25 рівнів, а в сумі маємо $N = 31 \cdot 5 = 1505$ рівнів.

Обчислення оптичних переходів

Наступним нашим кроком було віднімання між собою всіх можливих комбінацій енергій коливальних та обертальних рівнів у різних електронних станах. На виході отримали **16178** оптичних переходів. Всі вони ,без обчислення інтенсивностей , показані на рис.2.

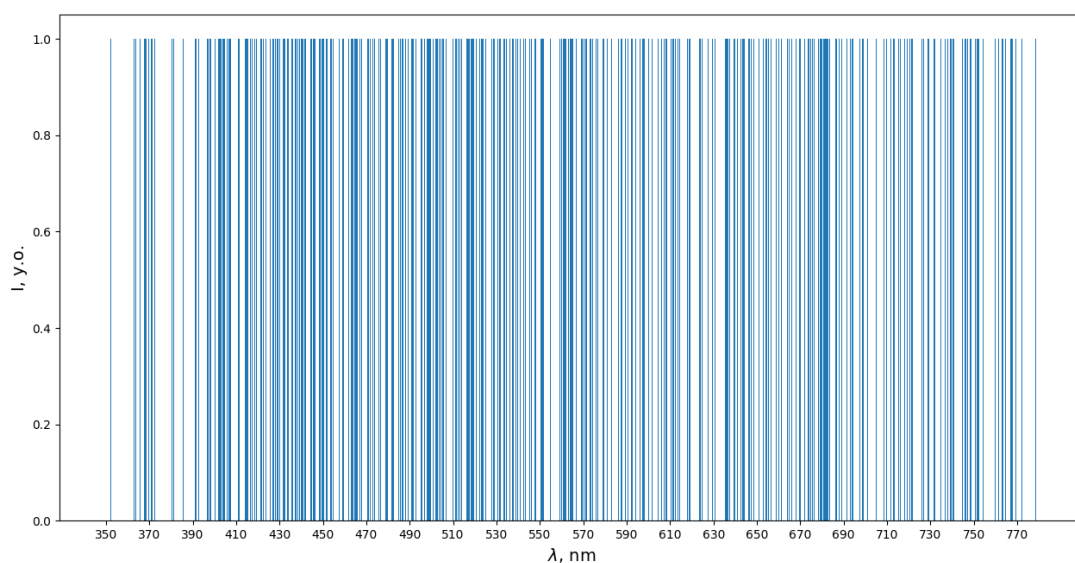


Рис. 2. Візуалізація всіх переходів без врахування інтенсивностей

Обчислення інтенсивностей та побудова спектру

У загальному випадку для рішення цієї задачі треба вирішити рівняння Шредінгера у потенціалі Морзе для кожного коливального рівня , та обчислити інтеграл перекриття для кожного коливального переходу. Проте ми скористалися простішим наближеним методом ,який описаний у теоретичному підґрунті. Інтенсивності рахували тільки для коливальних переходів.Отримали наступну спектральну картину, зображену на рис.3.

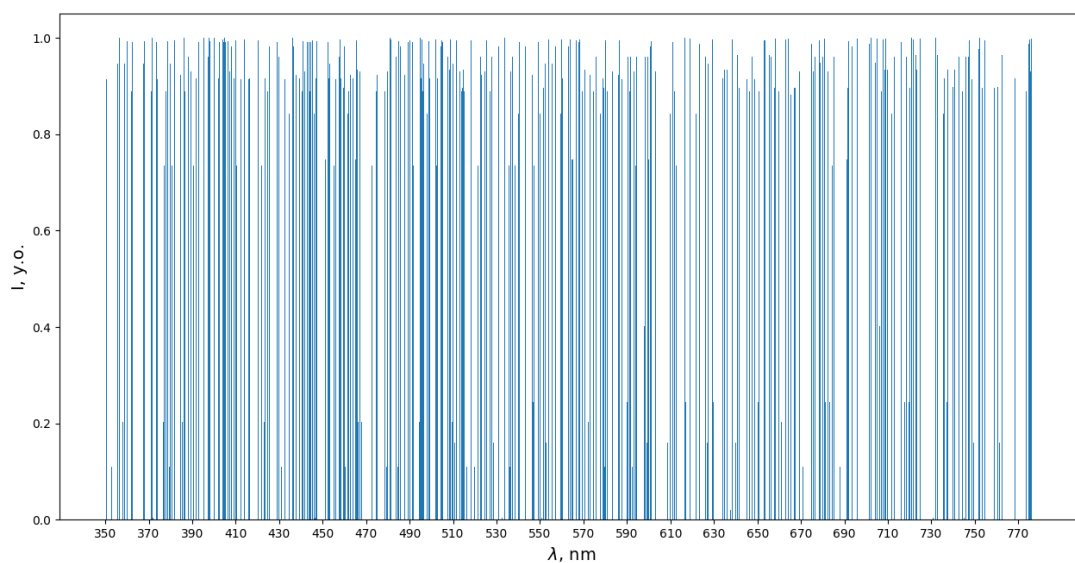


Рис. 3. Змодельований спектр молекулярного водню

Скріпт, по якому проводились обчислення наведений нижче:

```
1 import xlwings as xw
2 import pandas as pd
3 import matplotlib.pyplot as plt
4 import numpy as np
5 import sympy as sy
6 import math as mt
7 wb = xw.Book('4.xlsx') #
8
9 data_excel = wb.sheets['1'] #
10
11 data_pd = data_excel.range('A1:H32').options(pd.DataFrame, header=1, index=1).value #
12     DataFrame
13 # print(data_pd)
14 def En_riv(row):
15     n = row
16     T_e = n[0]
17     w = n[1]
18     wx = n[2]
19     B_e = n[3]
20     alpha = n[4]
21     D_e = n[5]
22     r_e = n[-1]
23     T = []
24     for i in range(0, 5):
25         kol = w * (i + 0.5) - wx * ((i + 0.5) ** 2)
26         B_nu = B_e - alpha * (i + 0.5)
27         for j in range(0, 5):
28             ob = B_nu*j*(j + 1) - D_e*((j*(j + 1))**2)
29             En_i = T_e + kol + ob
30             T.append(round(En_i, 3))
31     return T
32
33 def En_rivmatrix(row):
34     n = row
35     T_e = n[0]
36     w = n[1]
37     wx = n[2]
38     B_e = n[3]
39     alpha = n[4]
40     D_e = n[5]
41     r_e = n[-1]
42     T = []
43     for i in range(0, 5):
44         kol = w * (i + 0.5) - wx * ((i + 0.5) ** 2)
45         B_nu = B_e - alpha * (i + 0.5)
46         e = []
47         for j in range(0, 5):
48             ob = B_nu*j*(j + 1) - D_e*((j*(j + 1))**2)
49             En_i = T_e + kol + ob
50             e.append(En_i)
51         T.append(e)
52     return T, r_e, w
53
54 def frank_kondon(E_v, EV, v, V):
55     mat_v, matV = E_v, EV
56     const_v, constV = mat_v[1:], matV[1:]
57     r_e1, r_e2 = const_v[0], constV[0]
58     w1, w2 = const_v[-1], constV[-1]
59     w_t = (2*mt.sqrt(w1*w2))/(mt.sqrt(w1)+mt.sqrt(w2))
60     d_r = r_e1-r_e2
61     S = (mt.sqrt(0.5)*w_t*d_r)/5.807
62     U = (S**2)/2
63     if V >= v:
64         qvV = (((U**(V-v))*sy.exp(-U).evalf(10))/(mt.factorial(v)*mt.factorial(V)))*(((U - V)**v)
65             - ((np.heaviside(v-2, 0)*V*((v*(U-V)+2)**(v-2))))**2)
66     else:
67         qvV = 0
68     return qvV
69
70
71 def obrahunok_v(k, EE):
72     b = EE[0]
73     for i in b:
```

```

74         if k == i[0]:
75             v = b.index(i)
76             return v
77         else:
78             return False
79
80 EE=[]
81 for i in range(0, 31):
82     rivm = En_rivmatrix(data_pd.iloc[i])
83     EE.append(rivm)
84
85
86 E =[]
87 for i in range(0, 31):
88     riv = En_riv(data_pd.iloc[i])
89     E.append(riv)
90
91
92 per = []
93 intensivity = []
94 for i in E:
95     E_2 = i
96     ind = E.index(i)
97     EE_2 = EE[ind]
98
99     for j in E:
100         if E.index(j) < E.index(i):
101             E_1 = j
102             inx = E.index(j)
103             EE_1 = EE[inx]
104             for k in E_2:
105
106                 for l in E_1:
107
108                     ind_k = E_2.index(k)
109                     ind_l = E_1.index(l)
110
111                     if (ind_k + 1) == 1 or (ind_k + 1) % 5 == 0:
112                         h = True
113                     else:
114                         h = False
115
116                     if h == True and ((ind_l + 1) == 1 or (ind_l + 1) % 5 == 0):
117                         y = True
118                     else:
119                         y = False
120
121                     if (k-1) > 0 and ((1/(k-1)) > (3.5*(10**(-5)))) and ((1/(k-1)) <
(7.8*(10**(-5)))) and h == True and y == True :
122                         p = (1/(k - 1))*(10**7)
123                         per.append(p)
124                         v = obrahunok_v(k, EE_2)
125                         V = obrahunok_v(l, EE_1)
126                         q = frank_kondon(EE_2, EE_1, v, V)
127                         intensivity.append(q)
128                         z = np.array(intensivity)
129
130 experiment = [350.51662821090326, 434, 443.2, 447.5, 462.8, 471, 486, 491.5, 501.2, 504.2, 579,
579.5, 581.5, 587.5, 588.5, 593.5, 603.4, 606.8, 609, 656, 656.5, 668, 779.3924277505168]
131 ones = [1 for i in range(0, len(experiment)-1)]
132 ones.append(0)
133 ones[0] = 0
134
135 # y = z**60
136 y = intensivity
137 fig, ax = plt.subplots()
138 width_rectangle = 0.2
139 ax.bar(per, y, width = width_rectangle)
140 ax.tick_params(axis='x', labelbottom='off', labeltop=False)
141 xlocs = [i for i in range(350, 780, 20)]
142 ax.set_xticks(xlocs, minor = False)
143 ax.set_ylabel('I, . . .', fontsize=14)
144 ax.set_xlabel('$\lambda$, nm ', fontsize=14)
145 plt.show()
146
147

```

```

148 # fig = plt.figure()
149 # ax1 = fig.add_subplot(211)
150 # ax2 = fig.add_subplot(212)
151 #
152 # ax2.set_xlabel('$\lambda$, nm ', fontsize=14)
153 # ax1.set_ylabel('I, . .', fontsize=14)
154 #
155 # ax1.bar(per, y)
156 # ax2.bar(experiment, ones)
157 #
158 # ax1.tick_params(axis='x', labelbottom=False, labeltop=True, top = True)
159 # ax2.tick_params(axis='y', labelleft=False, labelright=True, left = False, right = True)
160 #
161 # xlocs = np.arange(350, 790, 20)
162 # ax1.set_xticks(xlocs, minor = False)
163 # ax2.set_xticks(xlocs, minor = False)
164 #
165 # for ax in fig.axes:
166 #     ax.grid(True)
167 #
168 #
169 # plt.tight_layout(h_pad = -0.7)
170 #
171 #
172 # plt.show()

```

Для того, щоб краще проаналізувати отриманий спектр - прологарифмуємо його (піднесемо кожне значення інтенсивності у високу степінь) та порівняємо із експериментальним спектром. Порівняльна картина зображена на рис.4.

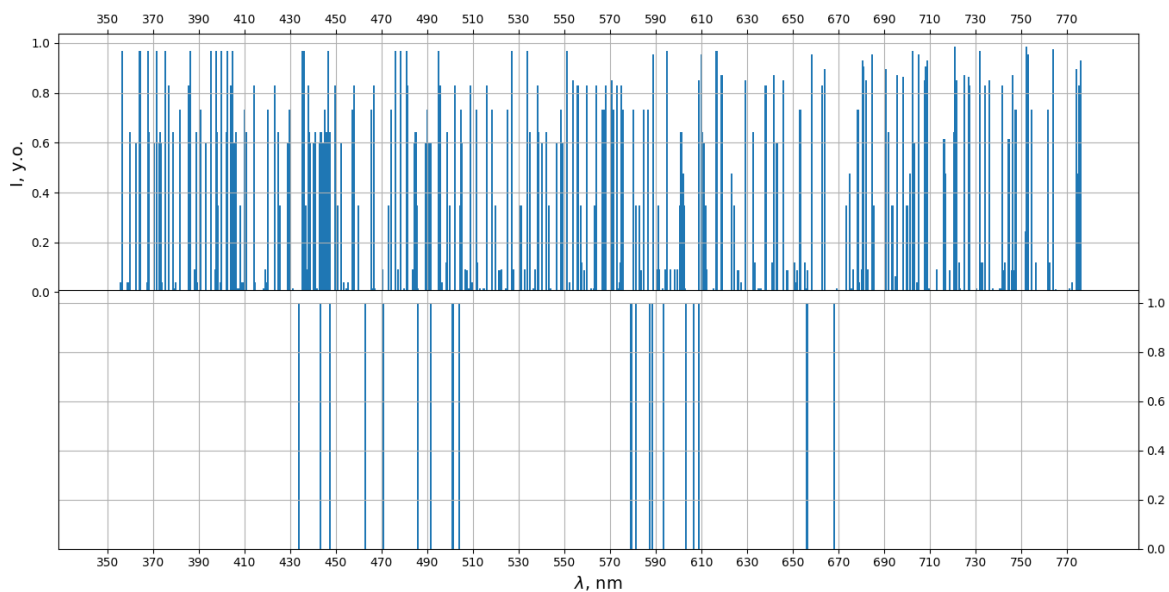


Рис. 4. Порівняння змодельованого та експериментального спектрів

Обговорення

Можна побачити, що у змодельованому спектрі присутні лінії високої інтенсивності, які приблизно, відповідають експериментальним спектральним лініям, що свідчить про те, що наближення, використане для обчислення інтенсивностей, якісно, дає правильний результат.

Проте можна помітити, що в експериментальному спектрі немає ліній у діапазоні приблизно 510 - 570 нм. У змодельованому спектрі присутні три лінії високої інтенсивності в данному діапазоні, тож маємо невідповідність.

Можливо причина в тому, що ці лінії поодинокі (в той час, як більшості ліній із експериментального спектру відповідають групи накладених ліній), і роздільної здатності детектуючого приладу недостатньо, щоб їх зафіксувати.

Висновки

- 1) Провели експеримент по дослідженню спектру водню.
- 2) Отримали експериментальну спектральну картину із 21 лінією
- 3) Змодельвали спектральну картину використовуючи табличні значення спектроскопічних констант та наближені методи обчислення інтегралів перекриття
- 4) Змодельована та дійсна картина якісно співпадають , що свідчить про правильність проведення обчислень та доцільність використання гармонічного наближення для обчислення інтегралів перекриття.