

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Физический факультет
Кафедра общей физики

Д.Ю. Дубов

**ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО
СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ КОНСТАНТ ЭЛЕКТРОННЫХ ТЕРМОВ
ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ**

Обучающий комплекс для выполнения новых лабораторных работ

Новосибирск
2013

Дубов Д.Ю. Изучение молекулярного электронно-колебательного спектра поглощения и спектроскопическое определение основных констант электронных термов двухатомной молекулы. Обучающий комплекс для выполнения новых лабораторных работ / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2013. – 56 с.

Обучающий комплекс подготовлен в рамках модернизации атомного практикума и включает в себя лабораторную работу, знакомящую студентов с основами абсорбционной спектроскопии двухатомной молекулы. В качестве исследуемых объектов используются галогены (йод, бром), на примере которых студенты изучают закономерности формирования электронно-колебательных молекулярных спектров поглощения, узнают особенности строения и спектроскопии дигалогенов, учатся использовать спектроскопические данные для определения основных молекулярных констант. Особенностью комплекса является использование нового для атомного практикума современного спектроскопического оборудования: дифракционного спектрографа PGS-2, оснащенного многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС), работающим под управлением программного пакета «АТОМ».

При подготовке разработки создана экспериментальная установка, выполнено ее оснащение современными измерительными приборами и устройствами, обеспечена компьютерная обработка экспериментальных спектров, а также подготовлены подробные методические указания, содержащие теорию исследуемых оптических процессов, порядок получения спектроскопических данных и алгоритмы их обработки.

В процессе выполнения лабораторной работы студенты проводят калибровку спектрографа по спектру газоразрядной лампы, измеряют исходный спектр излучения источника сплошного спектра (галогенной лампы накаливания) и спектр поглощения сплошного излучения кюветой с парами исследуемого вещества. Обработка исходных спектров включает определение спектрального коэффициента поглощения излучения в электронном переходе $X\ ^1\Sigma_g^+ - B\ ^3\Pi_{0u}^+$, идентификацию основной и нескольких горячих поперечных серий Деландра, экстраполяцию первых разностей по методу Берджа-Шпонер. По результатам обработки электронно-колебательно-вращательного спектра поглощения молекулы I_2 определяются основные константы участвующих в оптическом переходе термов молекулы: энергия электронного возбуждения состояния $B\ ^3\Pi_{0u}^+$ молекулы йода T_e' , частоты нулевых колебаний ω'' и ω' , коэффициенты ангармоничности $\chi''\omega_e''$, $\chi'\omega_e'$, энергии диссоциации в основном D_0'' и возбужденном D_0' электронных состояниях. Строятся потенциальные кривые термов. В качестве дополнительных упражнений предлагается определить сдвиг равновесного межатомного расстояния и оценить колебательную и вращательную температуры исходного терма. Полученные величины сопоставляются со справочными данными.

Комплекс предназначен для студентов ФФ и ФЕН НГУ, изучающих экспериментальную молекулярную физику, спектроскопию, строение вещества..

Обучающий комплекс для выполнения новых лабораторных работ подготовлен в рамках реализации Программы развития НИУ-НГУ на 2009-2018 г.г.

Содержание

Введение	4
Обоснование целесообразности разработки	5
Обучающий комплекс для выполнения новых лабораторных работ (общее описание)	6
Методические указания к лабораторной работе	11
1. Краткая теория	11
1.1. Квантово-механическое описание молекулы. Приближение Борна – Оппенгеймера....	11
1.2. Электронные состояния двухатомной молекулы. Энергия состояния.....	12
1.3. Колебательно-вращательное состояние двухатомной молекулы. Энергии колебания и вращения.....	14
1.4. Взаимодействие вращения молекулы с движением электронов.....	17
1.5. Переходы между электронно-колебательно-вращательными уровнями. Правила отбора	18
1.6. Электронно-колебательно-вращательный спектр поглощения двухатомной молекулы.....	22
1.7. Электронно-колебательно-вращательный спектр молекул галогенов. Переход $X\ ^1\Sigma_g^+ - B\ ^3\Pi_{0u}^+$	28
2. Методика эксперимента	32
2.1. Краткое содержание выполняемых заданий	32
2.2. Описание установки	33
2.3. Порядок выполнения работы.....	35
<i>Проверка калибровки спектрографа.....</i>	35
<i>Визуальное наблюдение и запись спектра поглощения</i>	37
<i>Визуальное наблюдение и запись спектра галогенной лампы.....</i>	37
<i>Порядок завершения работы и выключения установки</i>	38
3. Обработка и анализ результатов.....	38
3.1. Краткое содержание выполняемых заданий	38
<i>Обработка и анализ результатов.....</i>	39
<i>Определение параметров основного терма молекулы йода.....</i>	40
<i>Определение параметров возбужденного терма молекулы йода.....</i>	40
<i>Определение равновесного межъядерного расстояния в возбужденном состоянии</i>	40
<i>Оценка колебательной и вращательной температуры молекул</i>	40
Контрольные вопросы	41
Библиографический список	42
Константы молекулы I_2	43
Текст файла Iod_2.mcd.....	43
<i>Влияние ядерных моментов на энергетические уровни и спектр оптических переходов в молекуле йода. Применение в оптических (лазерных) стандартах частоты</i>	53

Введение

За годы своего развития оптическая молекулярная спектроскопия превратилась в один из основных физических методов исследования строения и свойств вещества. Качественный и количественный анализ, исследование структуры молекул, кинетики быстрых химических реакций и релаксационных процессов, исследование физико-химических процессов на поверхности раздела фаз, изучение межмолекулярного взаимодействия, биологические исследования – эти приложения молекулярной спектроскопии находят широкое применение в повседневной практике физических и химических лабораторий. Классическим применением оптической спектроскопии является определение энергетических уровней молекул и связанных с ними молекулярных постоянных, таких как межъядерное расстояние, частоты колебаний, энергии электронных переходов, энергии диссоциации и т.д. Эти данные используются в физико-химии для расчета термодинамических функций веществ и констант равновесия химических реакций. Особенно актуальными стали эти исследования с развитием лазерной техники. Знание структуры уровней энергии молекул необходимо для поиска новых активных сред молекулярных лазеров, дальнейшего развития современных научных направлений, например, таких, как лазерная химия, лазерное разделение изотопов.

В то же время иллюстрация основных понятий и закономерностей квантовой механики оптическими процессами с участием атомов и молекул – исключительно важный раздел университетских физических курсов. Оптическая абсорбционная и/или эмиссионная спектроскопия эффективно усиливает осмысление студентами квантово-механического описания строения вещества и взаимодействие света с веществом. Исследование студентами уже спектра атома водорода позволяет лучше понять боровскую теорию стационарных состояний. В рамках модели Бора для объяснения формирования структуры состояний атома водорода достаточно лишь одного (главного) квантового числа. Последовательное применение к атому водорода квантово-механического описания показывает, что к главному квантовому числу следует добавить, как минимум еще два, характеризующих угловой орбитальный момент электрона и его проекцию на ось z . С более тонкими понятиями – тонким и сверхтонким расщеплением состояний, вызванным влиянием спинов электронов и ядер – студенты обычно знакомятся, изучая спектры сложных атомов, где эти эффекты проявляют себя сильнее, чем в атоме водорода.

Переход к молекулярной спектроскопии еще больше расширяет картину квантовых состояний, добавляя к динамике электронов квантованное колебательное и вращательное движение ядер. Основные особенности молекулярных состояний могут быть показаны уже на примере молекулы, состоящей всего из двух атомов. В лабораторных работах по спектроскопии двухатомных молекул наиболее популярным объектом исследования является спектр поглощения молекулярного йода¹. Уже визуально, обладая ярким фиолетовым цветом, пары йода показывают сильную абсорбцию в видимой области спектра. Последовательное рассмотрение абсорбционного спектра позволяет наглядно продемонстрировать основные принципы формирования энергетических уровней молекулы I_2 , иерархию электронной, колебательной и вращательной энергии, правила отбора и вероятности для радиационных переходов. Поэтому работа «Изучение структуры молекулярного

¹ Солоухин Р.И. (ред.). Оптика и атомная физика (Лабораторный практикум по физике) Новосибирск: Наука, 1976.

спектра и определение энергии диссоциации двухатомной молекулы» давно стала неотъемлемой частью лабораторных работ атомного практикума кафедры общей физики ФФ НГУ.

Обоснование целесообразности разработки

За время своего существования, т.е. за несколько десятков лет первоначальный вариант работы с использованием призменного спектрографа ИСП-51 (обратная линейная дисперсия в красной области около 10 нм/мм) и регистрацией спектра на фотопленку серьезно устарел, позволяя определить лишь ограниченное число молекулярных констант с низкой точностью. Около 5 лет назад была выполнена частичная модернизация работы, выразившаяся в замене ИСП-51 на дифракционный монохроматор МДР-41 с дисперсией 2 нм/мм и регистрации спектра поглощения с помощью черно-белой телекамеры и ТВ-монитора. Это сделало работу более наглядной и позволило повысить точность получаемых молекулярных констант. В то же время их набор оставался ограниченным из-за ручной обработки наблюдаемых спектров, состоящей только из измерения длин волн кантов колебательных полос.

Модернизация экспериментальной базы атомного практикума, введение в его работу новых современных спектральных приборов, оборудования и программного обеспечения в рамках реализации задачи 1 «Развития образовательного процесса» Программы развития НИУ-НГУ сделало возможным создание обучающих комплексов, отвечающих потребностям современных образовательных технологий в рамках ФГОС ВПО третьего поколения. Целью настоящей разработки стало создание комплекса, обеспечивающего приобретение обучающимися навыков работы на современном автоматизированном и компьютеризированном спектральном оборудовании, изучение студентами структуры электронно-колебательно-вращательного спектра поглощения двухатомных молекул, использование статистических методов обработки результатов оптического эксперимента на персональном компьютере для определения из абсорбционных спектров максимальной информации о молекулярных постоянных двухатомных молекул.

При решении этой задачи была создана современная спектроскопическая система на основе мощного спектрального прибора – спектрографа PGS-2 с обратной линейной дисперсией 0.74 нм/мм, оснащенного компьютеризированной системой регистрации – многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) под управлением современного программного пакета «АТОМ». Благодаря цифровому накоплению сигнала система обеспечивает высокую чувствительность при спектральном разрешении до 0.13 Å. Впервые в практикуме стала возможным количественное измерение интенсивностей поглощения, что, в частности, позволило получать спектральный коэффициент поглощения и определять на его основе сдвиг равновесного межъядерного расстояния при возбуждении, а также колебательную и вращательную температуры молекул галогенов. К лабораторной работе подготовлены подробные методические указания, содержащие теорию исследуемых оптических процессов, порядок получения спектроскопических данных и алгоритмы их обработки.

Обучающий комплекс для выполнения новых лабораторных работ (общее описание)

Спектр поглощения молекулярного йода в данной работе регистрируется с помощью спектрографа PGS-2 с плоской дифракционной решеткой в 651 штрих/мм. При калибровке спектрографа используется ртутно-гелиевая люминесцентная лампа. В качестве детектора спектра используется многоканальный анализатор атомно-эмиссионных спектров МАЭС. Анализ спектров производится на персональном компьютере с установленной программой «Атом 3.2». Внешний вид установки приведен на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид экспериментальной установки. Перед входной щелью спектрографа PGS-2 на оптическом рельсе установлена ртутно-гелиевая лампа и фокусирующая линза. К правому торцу спектрографа присоединен анализатор МАЭС.

Оптическая схема спектрографа PGS-2 показана на рис. 2. Излучение от источника сплошного спектра (галогенной лампы накаливания) проходит через кювету с исследуемым веществом, окна которой выполнены из собирающих линз, и падает сходящимся пучком на входную щель спектрографа (1). С помощью отклоняющего зеркала (2) излучение направляется на используемую в качестве коллиматора (3) часть вогнутого зеркала (4). После этого луч падает на прецизионную дифракционную решетку (5), расположенную на вращающемся столике (6). Далее, отражаясь от используемой для отображения спектра части вогнутого зеркала (7), лучи попадают на систему регистрации (8).

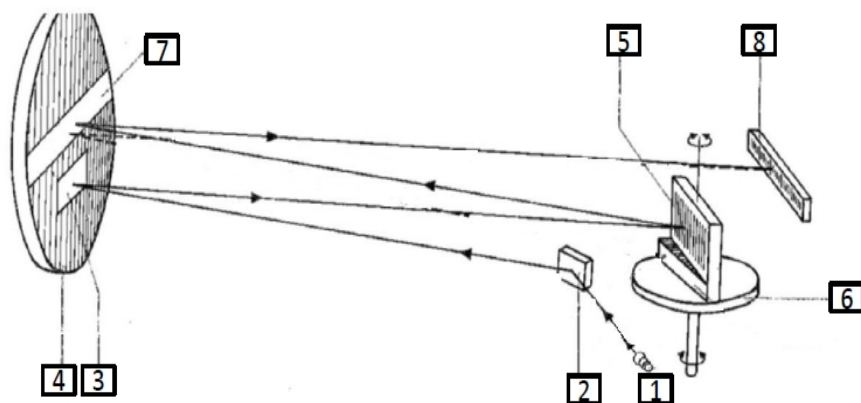


Рис. 2. Оптическая схема спектрографа PGS-2

Технические характеристики спектрографа существенно превосходят параметры всех других имеющихся в практикуме спектральных приборов подобного назначения:

Основные технические характеристики PGS-2:

1. Рабочий спектральный диапазон, нм	190-1000
2. Теоретическая разрешающая способность	около 45 000 (0.013 нм для $\lambda=600$ нм)
3. Дифракционная решетка, штрих/мм	651
4. Обратная линейная дисперсия, нм/мм	0.74
5. Фокусное расстояние вогнутого зеркала, мм	2075

Первоначальная система детектирования сигнала спектрографа – регистрация спектра на фотопластинку – представляла собой самое слабое звено, препятствующее автоматизации работы. Фотодиодные линейки, пришедшие в последние десятилетия на смену фотопластинке, позволили создать спектральные комплексы нового поколения. В работе регистрация сигнала производится на кремниевый многоэлементный детектор оптического излучения отечественного производства, выпускаемый компанией «ВМК-Оптоэлектроника» (рис. 3).

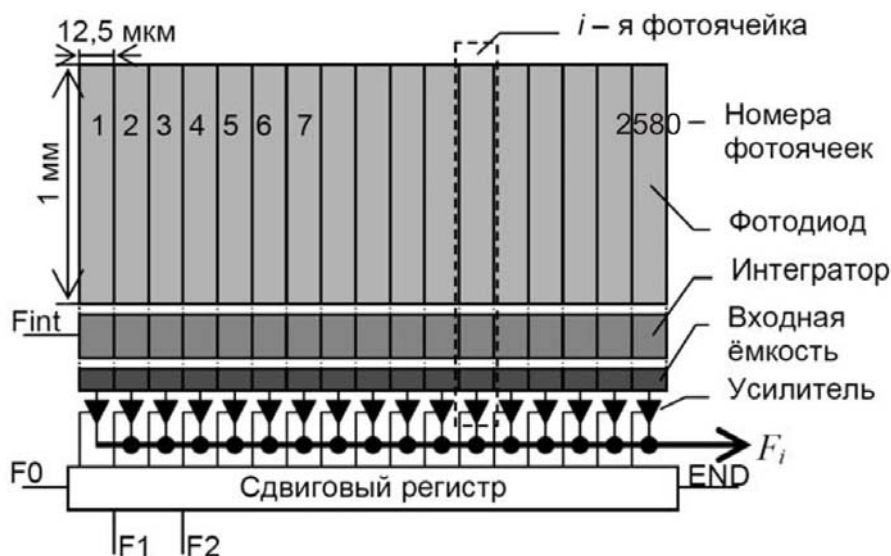


Рис. 3. Схема линейки фотодиодов

Используемый в работе вариант анализатора МАЭС (Многоканальный Анализатор Эмиссионных Спектров) состоит из 8-ми фотодиодных линеек и является средством измерения положения и интенсивности спектральных линий (рис. 4).

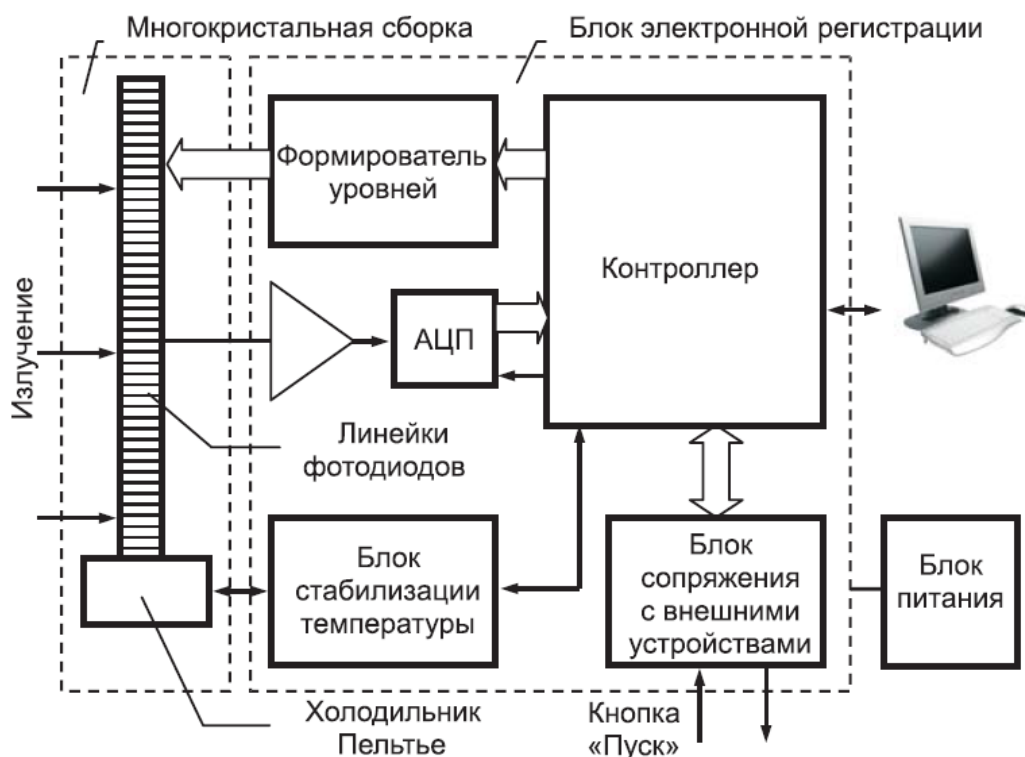


Рис. 4. Схема анализатора МАЭС

В спектральном диапазоне 190-1100 нм фотодиоды имеют хорошую равномерность спектральной чувствительности, заметно превышающей чувствительность фотоэмульсии (рис. 5). В процессе регистрации спектра фототоки с диодов поступают в зарядовые интеграторы, накапливающие сигнал, пропорциональный освещенности и времени экспозиции, которое можно менять от 0.01 до 10 секунд. Цифровое накопление экспозиций ограничено лишь возможностями персонального компьютера.

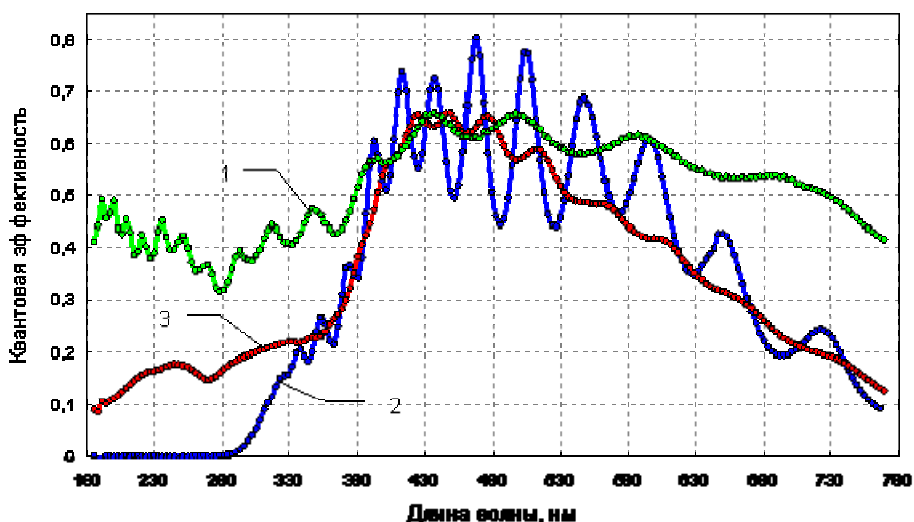


Рис. 5. Квантовая эффективность фотодиодов:

1 - линейка фотодиодов анализаторов МАЭС, 2 - линейка ПЗС фирмы Sony ILX-526A в заводском исполнении, 3 - линейка ПЗС фирмы Sony ILX-526A с люминофорным покрытием.

Технические параметры анализатора МАЭС

1. Тип детектора	линейка фотодиодов
2. Рабочий спектральный диапазон, нм	160 ÷ 1100
3. Количество измерительных каналов на линейку	2580
4. Размеры стандартного фотодиода МАЭС, мкм	12.5x1000
5. Разрядность АЦП	16
6. Динамический диапазон выходных сигналов	30000
7. Время экспозиции одного считывания, мс	10 ÷ 10000
8. Время экспозиции с цифровым накоплением	не менее 5 минут

МАЭС полностью управляется программным пакетом «АТОМ», версия 3.3, работающим в ОС Windows XP и предоставляющим широкий круг возможностей при измерении и анализе спектров. Программа предоставляет широкий круг возможностей проведения спектрального анализа, выполняет всю необходимую обработку спектров с максимальной эффективностью. В частности, возможно сопоставление калибровочных спектров различных элементов с эталонными спектрами из прилагаемой базы данных. Дружественный интерфейс пользователя, реализация практически всех известных алгоритмов обработки спектральных данных, а также возможность решения большинства задач количественного, полуколичественного и качественного спектрального анализа с использованием справочной информации (баз данных по спектральным линиям, сплавам, нормативам и образцам сравнения) обеспечили анализатору МАЭС широкий спрос и разнообразное применение.

В частности пакет «Атом» обеспечивает:

- управление анализатором МАЭС;
- отображение спектров в любом масштабе (обзор всего спектра, участка спектра, отдельной линии), совмещение изображений нескольких спектров для визуального сравнения, отображение градуировочных графиков и таблиц результатов;
- расчет градуировочных графиков, обработку любого количества спектров и аналитических линий, реализацию сложных методик анализа, математический учет взаимного влияния элементов;
- последующую многократную обработку сохраненных данных с добавлением новых аналитических линий и изменением параметров вычислений;
- доступ к встроенным базам данных: спектральных линий элементов таблицы Менделеева, состава сплавов, стандартных образцов и результатов анализа;
- возможность передачи данных в стандартные программы для статобработки (например, Excel);
- проведение поверки анализаторов МАЭС, операции со спектрами - сложение, вычитание, умножение на коэффициент.

Методические указания к лабораторной работе

Лабораторная работа 1.3

Изучение молекулярного электронно-колебательного спектра поглощения и спектроскопическое определение основных констант электронных термов двухатомной молекулы

Д. Ю. Дубов

Оборудование – кювета с парами исследуемого вещества (йод, бром), галогенная лампа накаливания, ртутно-гелиевая лампа, спектрограф PGS-2 с системой многоканальной регистрации спектров МАЭС, персональный компьютер.

Цель работы – исследование структуры спектра поглощения молекулы йода, установление закономерностей электронно-колебательно-вращательных переходов в двухатомной молекуле, определение спектроскопическим методом энергии диссоциации, величины колебательного кванта, постоянной ангармоничности колебаний и других молекулярных констант для молекул I_2 и Br_2 в основном и электронно-возбужденном состояниях.

1. Краткая теория

1.1. Квантово-механическое описание молекулы. Приближение Борна – Оппенгеймера

В квантовой механике состояние физической системы определяется ее *волновой функцией* Ψ . Волновая функция системы из K частиц зависит от набора переменных, который включает в себя $3K$ декартовых координат, требуемых для классического описания системы, и спиновые переменные всех частиц. Для молекулы из n электронов и N ядер координатная часть набора переменных состоит из $(3n + 3N)$ координат. Квадрат модуля волновой функции задает плотность вероятности найти молекулу в состоянии с данным расположением электронов и ядер.

Для определения полной энергии молекулы нужно, решив уравнение Шредингера, найти собственные значения E оператора энергии \hat{H} , зависящего как от координат электронов r , так и от координат ядер R . Решение этой сложной задачи упрощается большим различием в массах электронов m и ядер M . Вследствие появления малого параметра m/M характерные времена движения этих частиц значительно различаются: электроны и ядра в молекуле образуют соответственно «быструю» и «медленную» подсистемы. Это позволяет воспользоваться адиабатическим приближением – методом, при котором исходная задача решается в два этапа. Сначала рассматривается движение электронной подсистемы при фиксированных координатах ядер и находится полная энергия электронов E_{el} . Если в изолированном атоме возможные значения E_{el} образуют набор констант, составляющих систему энергетических уровней (*электронных термов*) атома, то для молекулы получается набор функций $E_{el}(R)$, описывающих систему гиперповерхностей электронной энергии в пространстве координат ядер. На втором этапе рассчитывается движение ядер. Строго говоря, тот факт, что ядра не неподвижны, а движутся с конечной скоростью, оказывает обратное влияние на волновую функцию электронов. В различных вариантах адиабатического приближения это движение учитывается по-разному. В простейшем случае (*приближение Борна – Оппенгеймера*) им полностью пренебрегают, то есть считают, что энергия электронов в каждый момент времени принимает значение, соответствующее мгновенному положению «неподвижных» ядер. В этом случае полная волновая функция молекулы представима в виде произведения волновых функций электронов и ядер

$$\Psi = \Phi_{el} \Phi_{nuc},$$

а полная энергия молекулы есть сумма энергий электронов и ядер

$$E = E_{el} + E_{nuc}.$$

Сумма полной энергии электронов и кулоновской энергии отталкивания ядер представляет собой эффективную потенциальную энергию, под влиянием которой движутся ядра. Гиперповерхность такой эффективной энергии составляет *электронный терм молекулы*. Для каждой молекулы существует свой набор электронных состояний, каждому из которых соответствует своя гиперповерхность потенциальной энергии [1].

1.2. Электронные состояния двухатомной молекулы. Энергия состояния

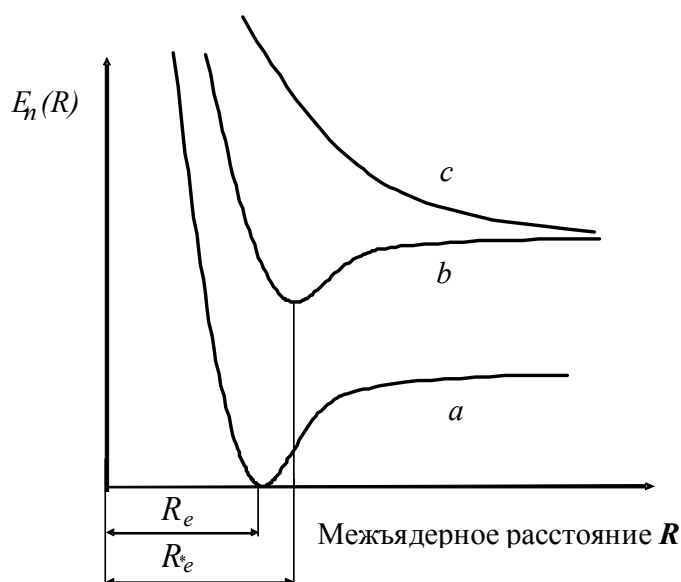


Рис. 1. Вид электронных термов двухатомной молекулы:

a – основной терм; b – связанное возбужденное состояние; c – нестабильное возбужденное состояние

Электронные термы двухатомной молекулы АВ являются функцией одного параметра – расстояния R между ядрами атомов – и наглядно изображаются на графике в виде функции $E_n(R)$ (рис. 1). Качественно вид каждого терма $E_n(R)$ прост [2]. При $R \rightarrow \infty$ энергия электронов стремится к сумме электронных энергий $E_A + E_B$ отдельных атомов (или ионов) в тех состояниях, которые формируются при диссоциации молекулы (говорят, что терм *коррелирует* с соответствующей парой атомных состояний). Для разных термов молекул эти предельные значения могут быть различны, но могут и совпадать. При $R \rightarrow 0$ энергия электронов стремится к конечной величине, равной энергии электронов в атоме, ядро которого имеет заряд $Z_A + Z_B$ (так называемом *объединенном атоме*). Однако в силу кулоновского отталкивания ядер, в пределе малых R пропорционального $1/R$, энергия терма $E_n(R)$ неограниченно возрастает. При промежуточных значениях R функция $E_n(R)$ может либо быть монотонной, либо иметь минимум при некотором межъядерном расстоянии R_e , которое называется *равновесным*.

Кратко напомним *классификацию атомных термов*, основанную на симметрии волновых функций. Электронное состояние атома задается с помощью квантового числа L , определяющего величину суммарного орбитального момента электронов. Значения L для состояний многоэлектронных атомов указывают заглавными буквами латинского алфавита: состояниям с $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ соответствуют символы S, P, D, F, ...². Величина L определяет тип симметрии волновой функции электронов относительно различных поворотов. Кроме этого, важно, как волновая функция ведет себя при инверсии относительно центра атома: она

² По аналогии с одноэлектронными состояниями, которые обозначаются как s, p, d, \dots при значениях квантового числа, описывающего угловой момент электрона, $l = 0, 1, 2, \dots$ соответственно.

может либо сохранять, либо менять свой знак. В зависимости от этого атомные термы подразделяют на четные и нечетные. Явно указывают (верхним правым символом «о», от английского «odd») только нечетные состояния. В верхнем левом углу символа состояния указывают спиновую мультиплетность – число $2S + 1$. Состояние атома с данными L и S вырождено $(2S + 1) \cdot (2L + 1)$ раз. При спин-орбитальном взаимодействии, усиливающемся с увеличением заряда ядра, происходит тонкое расщепление уровней в зависимости от суммарного электронного момента $J = L + S$. Число J указывают справа внизу символа состояния. Состояние атома с конкретным J вырождено $(2J + 1)$ раз.

Переходя к классификации электронных термов двухатомной молекулы, отметим, что степень ее симметрии снижается по сравнению с атомом, но все же остается довольно высокой (см. рис. 2). Симметрия гетероядерной молекулы включает операции поворотов вокруг оси молекулы z и отражения в любых плоскостях симметрии, содержащих эту ось. В аксиально-симметричном поле, в котором движутся электроны, сохраняется проекция суммарного электронного углового момента L_z . Поэтому электронные состояния двухатомных молекул классифицируются по значениям квантовых чисел $\Lambda = |L_z|$. При этом используют буквенные обозначения, похожие на обозначения состояний с разным угловым моментом для атомов. Симметрию волновых функций одноэлектронных состояний (так называемых *молекулярных орбиталей*) с $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ указывают буквами греческого алфавита: $\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$. Для многоэлектронных систем используются заглавные греческие буквы: $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$. При отражении волновой функции состояния с ненулевым Λ в плоскости σ_v знак L_z меняется на противоположный. При этом энергия состояния не меняется, поэтому состояния с $\Lambda \geq 1$ двукратно вырождены. Одно из этих вырожденных состояний является положительным, а другое – отрицательным. Это вырождение называется Λ -удвоением. Σ -состояния дополнительно классифицируются по поведению волновой функции при отражении в плоскости σ_v : волновые функции состояний типа Σ^+ не изменяются, а в случае состояний Σ^- меняют знак на противоположный.

Для гомоядерной молекулы имеется еще центр инверсии i , а также другие элементы симметрии, вызванные наличием i : любые оси симметрии второго порядка, проходящие через центр и перпендикулярные оси молекулы z , а также плоскость симметрии, перпендикулярная z . Операция инверсии³ приводит либо к сохранению, либо к изменению знака волновой функции гомоядерной молекулы. В зависимости от этого различают четные и нечетные состояния, обозначаемые нижними правыми индексами g или u соответственно.

Спиновая часть волновой функции состояния характеризуется числами S и S_z , определяющими соответственно полный спин электронов и его проекцию на ось молекулы⁴. Состояния с разными проекциями спина имеют одинаковую энергию. Таким образом, состояния Σ вырождены $(2S + 1)$ -кратно, а статистический вес состояний с $\Lambda \neq 0$ равен $2 \cdot (2S + 1)$. Спиновую мультиплетность – число $2S + 1$ – указывают в верхнем левом углу символа состояния.

³ Дискретное преобразование, при котором декартовы координаты частиц изменяются на их противоположные значения.

⁴ Иногда квантовое число проекции спина на ось молекулы обозначают греческой Σ . Мы будем использовать обозначение S_z , чтобы различать его от символа состояния с $\Lambda = 0$.

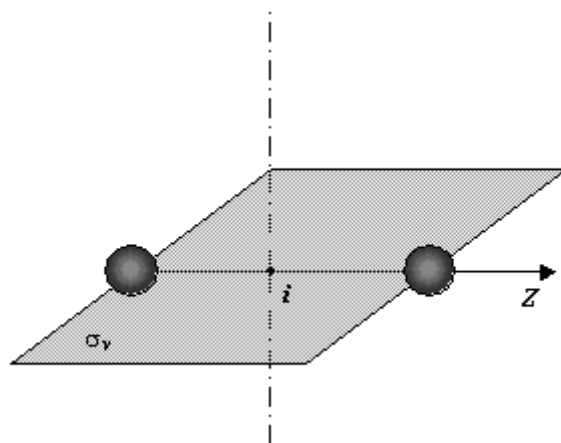


Рис. 2. Центр i и плоскость симметрии σ_v гомоядерных двухатомных молекул

Отметим, что вырождение состояний с разными проекциями спина происходит, если в молекуле отсутствует или мало спин-орбитальное взаимодействие. Иначе (что типично для молекул с тяжелыми ядрами) для электронного состояния молекулы важно не столько Λ , сколько квантовое число Ω , равное модулю проекции суммарного электронного момента импульса на ось: $\Omega = |L_z + S_z|$. Величина Ω указывается в правом нижнем углу символа состояния (или в скобках).

Количество молекулярных термов обычно весьма велико, поэтому полезно и простое «порядковое» обозначение состояний буквой латинского алфавита перед символом состояния. Основное, самое нижнее по энергии электронное состояние обозначается буквой X , следующие по энергии – заглавными A, B, C, \dots . В этих обозначениях для вновь открываемых состояний обычно используются символы со штрихами.

1.3. Колебательно-вращательное состояние двухатомной молекулы. Энергии колебания и вращения

При заданном электронном состоянии движение ядер есть движение точечных частиц, взаимодействующих между собой с потенциалом $E_n(R)$. Положение двух ядер задается шестью координатами, определяющими движение молекулы как целого, вращение молекулы и радиальное движение ядер (колебания). Поступательное движение соответствует свободному движению центра масс молекулы и не представляет интереса. Уравнение Шредингера для ядерной волновой функции в системе центра масс допускает разделение радиальной и угловых переменных: $\Phi_{яо}(\vec{R}) = \phi(R) \cdot Y(\Omega)$. (Здесь Ω – координаты, характеризующие направление оси молекулы. Не путать с квантовым числом Ω выше!) Из уравнения для $\phi(R)$ следует, что в системе центра масс движение ядер происходит в потенциале

$$U(R) = E_n(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1), \quad (1)$$

где μ – приведенная масса; $J = 0, 1, 2, \dots$ – вращательное квантовое число, определяющее квадрат вращательного момента ядер

$$M^2 = \hbar^2 J(J+1).$$

Таким образом, в заданном электронном терме $E_n(R)$ для каждого конкретного значения J возникает свой потенциал $U(R)$, в котором надо рассматривать радиальное движение ядер. Однако второе слагаемое в $U(R)$, обусловленное вращательным движением ядер, при не слишком больших значениях вращательного квантового числа мало. Поэтому в нем можно

приближенно заменить R на R_e – равновесное значение межъядерного расстояния. При этом допущении энергия движения ядер складывается из двух независимых частей

$$E_{nuc} = E_{vib} + E_{rot},$$

где $E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} J(J+1)$ – энергия вращательного движения ядер. Величину $B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}$ называют вращательной постоянной. Вводя момент инерции молекулы относительно оси, проходящей через центр масс молекулы, $I = \mu R_e^2$, получаем, что $B = \frac{\hbar^2}{2I}$. Вращательная постоянная определяет характерную величину энергии вращения ядер в молекуле, хотя расстояние между соседними вращательными уровнями энергии равно $\Delta E_{J,J-1} = E_J - E_{J-1} = 2BJ$, т. е. линейно увеличивается с J (рис. 3).

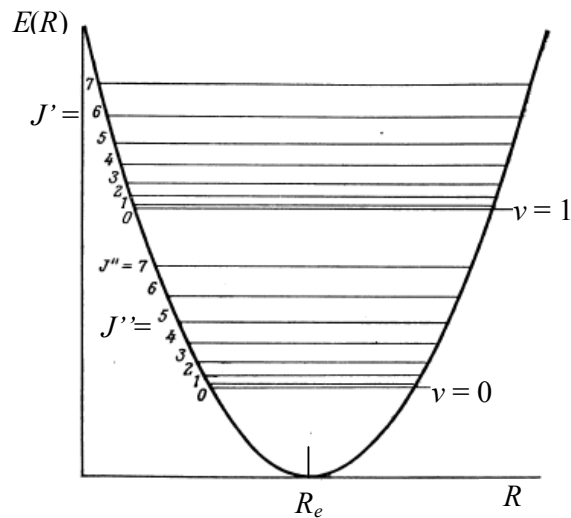


Рис. 3. Вращательные уровни энергии для двух колебательных состояний двухатомной молекулы

Энергетический спектр колебаний E_{vib} формируется при относительном движении ядер в потенциале $E_n(R)$. Если вблизи минимума разложить функцию $E_n(R)$ в ряд Тейлора и ограничиться только квадратичным слагаемым (приближение гармонического осциллятора), то уровни колебательной энергии будут эквидистантны:

$$E_{vib}^{(harm)} = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right),$$

Здесь $\omega = \sqrt{k/\mu}$ – частота колебаний молекулы; k – константа квазиупругой связи атомов; $v = 0, 1, 2, \dots$ – колебательное квантовое число. Приближение гармонического осциллятора для колебаний ядер справедливо лишь для небольших значений колебательного квантового числа (колебаний небольшой амплитуды). При увеличении отклонения от точки равновесия становится существенным ангармонизм молекулярных колебаний (рис. 4). Реальная потенциальная кривая постепенно расширяется, что приводит к сгущению колебательных уровней энергии, описываемому бесконечным разложением вида

$$E_{vib} = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega x \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \hbar\omega y \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (2)$$

Второе слагаемое называется поправкой на ангармоничность, его отрицательный знак – спектроскопическая традиция, так чтобы коэффициент ангармоничности x был положителен.

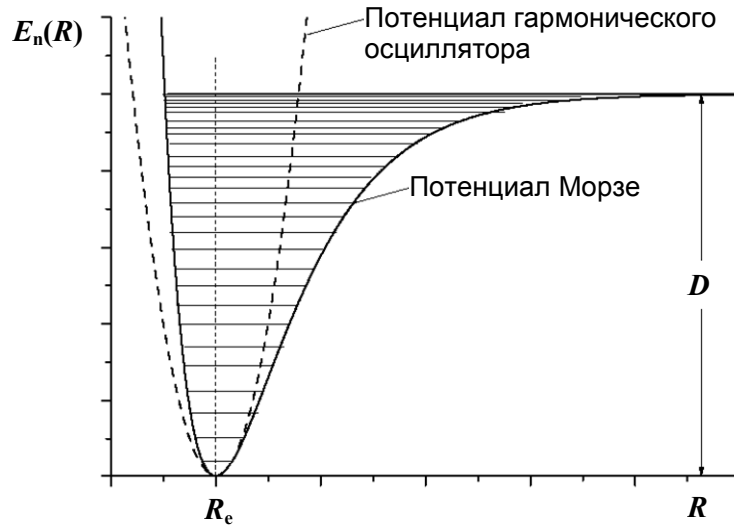


Рис. 4. Сравнение потенциала Морзе и потенциала гармонического осциллятора

Удобной аппроксимацией реальных электронных термов двухатомных молекул является *потенциал Морзе*:

$$U_{Morse}(R) = D \{1 - \exp[-\alpha(R - R_e)]\}^2.$$

Точка $R = R_e$ соответствует положению минимума потенциальной кривой (равновесному межъядерному расстоянию), а величина D – глубине потенциальной ямы, которая после вычета энергии нулевых колебаний равна энергии диссоциации молекулы. Разлагая потенциал Морзе в ряд Тейлора вблизи положения равновесия, легко получить, что частота бесконечно малых колебаний вблизи точки равновесия (так называемая *равновесная частота* колебаний ангармонической системы, или *частота нулевых колебаний*) оказывается равной

$$\omega = \sqrt{\frac{2D\alpha^2}{\mu}}.$$

При движении частицы в потенциале Морзе существует точное решение уравнения Шредингера, а энергетический спектр частицы описывается выражением [3]

$$E_{vib}^{(Morse)} = \hbar\omega\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega\chi\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2,$$

т. е. бесконечный ряд (2) строго обрывается на квадратичном по $\left(\nu + \frac{1}{2}\right)$ слагаемом.

Зависимость $E_{vib}^{(Morse)}$ от ν имеет максимум при $\nu_{\max} = \frac{1}{2\chi} - \frac{1}{2}$, который соответствует достижению уровня диссоциации $D = E(\nu_{\max})$; спадающая ветвь $E(\nu)$, очевидно, нефизична. Отсюда получаем, что D и χ связаны важным соотношением

$$4\chi D = \hbar\omega. \quad (3)$$

В потенциале Морзе расстояние между соседними уровнями (так называемая *первая разность*) с ростом ν уменьшается линейно:

$$\Delta E_{\nu, \nu-1} \equiv E(\nu) - E(\nu-1) = \hbar\omega(1 - 2\chi\nu).$$

На практике линейная зависимость первых разностей $\Delta E_{v, v-1}$ от v наблюдается с хорошей степенью точности для большого числа молекул.

Часто состояние молекулы условно обозначают набором квантовых чисел (n, v, J) , где n – совокупность квантовых чисел, характеризующих волновую функцию электронов. При обсужденных выше допущениях энергия состояния есть сумма энергии свободного движения центра масс (поступательной энергии), а также электронной, колебательной и вращательной энергий молекулы.

1.4. Взаимодействие вращения молекулы с движением электронов

Изложенная выше структура вращательных состояний на практике относится лишь к самому простому случаю, когда электронное состояние молекулы соответствует $^1\Sigma$ - терму, и моменты, связанные с движением электронов, равны нулю. В этом случае сохраняющийся полный момент молекулы J совпадает с моментом вращения ядер, который обычно обозначается N , и вращательная энергия уровня записывается в виде (1). При наличии моментов, связанных с электронами (орбитального и/или спинового) и взаимодействующих с N , ситуация усложняется.

Рассмотрим сначала синглетные состояния с ненулевым Λ . Для них сохраняющимся полным моментом молекулы J становится сумма моментов N (перпендикулярного оси молекулы) и среднего значения момента электронной волновой функции, который в силу симметрии направлен по оси молекулы и по величине совпадает с Λ : $K = N + \Lambda n$.⁵ Можно показать [2], что в этом случае вращательная энергия молекулы записывается выражением $E_{rot} = BK(K+1)$, где квантовое число K пробегает уже значения $K \geq \Lambda$.

При наличии ненулевого спина электронной волновой функции, т.е. для мультиплетных состояний характер и классификация вращательных уровней будут зависеть от того, как складываются три момента (орбитальный и спиновый момент электронов и момент вращения ядер) в полный момент молекулы J .⁶ Это, в свою очередь, определяется соотношением между величинами константы спин-орбитального взаимодействия и вращательной постоянной B . Соответственно возможны два предельных случая. В одном из них энергия спин-орбитального взаимодействия велика по сравнению с разностями вращательных уровней, а в другом – мала. Первый случай принято называть случаем (или типом связи) a , а второй – случаем b .

Тип связи a реализуется в молекулах с тяжелыми ядрами. Как уже говорилось, в этом случае происходит мультиплетное расщепление молекулярных термов в зависимости от величины полной проекции электронных моментов на ось молекулы Ω . Далее для каждого уровня с заданным значением Ω средний полный электронный момент, направленный по оси молекулы, складывается с вращательным моментом ядер N в полный момент количества движения молекулы J . Вращательная энергия определяется приближенной формулой $E_{ep} = B[J(J+1) - \Omega^2]$, а квантовое число J пробегает значения $|\Omega|, |\Omega| + 1, |\Omega| + 2, \dots$, то есть может быть и полуцелым. В итоге для каждой компоненты мультиплетного терма получается своя последовательность вращательных уровней.

Для легких молекул спин-орбитальное взаимодействие слабо, а вращательная постоянная, наоборот, велика, что приводит к случаю b . Здесь сначала следует учесть взаимодействие вращения ядер с орбитальным моментом. Как и в случае синглетных уровней они складываются в момент K , формируя систему уровней $E_{ep} = B[K(K+1) - \Lambda^2]$, после чего более слабое взаимодействие спина S с K расщепляет каждый такой уровень на $2S + 1$ составляющую. Величина расщепления компонент мультиплета линейно растет с увеличением K , что соответствует усилению взаимодействия, пропорционального $(S \cdot K)$.

⁵ Иногда вместо наших обозначений N и K используются символы R и N , соответственно.

⁶ Классификация возможных случаев взаимодействия электронного движения с вращательным была дана немецким физиком Фридрихом Гундом (*F. Hund*) в 1933 году.

Случаи a и b по Гунду являются лишь предельными, и возможны промежуточные варианты. При этом переход между b и a может реализоваться в пределах одного терма: при не очень большом спин-орбитальном взаимодействии оно может преобладать для нижних вращательных уровней (случай a), однако по мере увеличения вращательного квантового числа N , т.е. с увеличением скорости вращения ядер, связь (S, Λ) будет нарушаться и, наконец, станет преобладающей связь между Λ и N , т.е. произойдет переход к случаю b .

Кроме этого, вращение снимает двукратное вырождение уровней с $\Lambda \neq 0$ (Λ -удвоение). При отсутствии вращения энергии положительного и отрицательного электронных состояний при заданном Λ совпадают, при наличии вращения их энергии будут отличаться и тем больше, чем сильнее молекула вращается. Благодаря этому каждый вращательный уровень оказывается расщепленным на два, причем Λ -расщепление растет пропорционально квадрату квантового числа J . В то же время абсолютная величина расщепления невелика, обычно составляя доли см^{-1} , и даже при сильном вращательном возбуждении не превышает нескольких обратных сантиметров.

1.5. Переходы между электронно-колебательно-вращательными уровнями. Правила отбора

В квантовой механике поглощение электромагнитного излучения молекулой рассматривается как переход между начальным m и конечным n состояниями (уровнями) молекулы, обусловленный взаимодействием с внешним электромагнитным полем.

Число фотонов dN_{ab}/dt , поглощенных системой за единицу времени, пропорционально заселенности начального уровня N_m и в соответствии с тем, что поглощение является вынужденным процессом, спектральной плотности излучения $u(\nu)$ данной частоты, т.е. энергии фотонов в единице объема $u(\nu) = n_{ph}(\nu) \cdot h\nu$, где $n_{ph}(\nu)$ – число фотонов частоты $\nu = \nu_{mn}$ в единице объема. Можно положить

$$dN_{ab}/dt = B_{mn} N_m u(\nu), \quad (4)$$

при этом предполагается независимость элементарного процесса поглощения фотона от концентрации частиц, что справедливо, в частности, для случая газа не очень высокой плотности, в котором частицы взаимодействуют слабо. Постоянный коэффициент пропорциональности B_{mn} равен числу поглощенных в единицу времени фотонов частоты $\nu = \nu_{mn}$, рассчитанному на одну частицу в начальном состоянии и на единицу плотности излучения. Его называют *коэффициентом Эйнштейна для поглощения*. Произведение $B_{mn} u(\nu)$, имеющее, как и *коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения* A_{nm} , размерность, обратную размерности времени, представляет собой вероятность поглощения, или долю частиц, поглощающих фотон частоты ν_{mn} в единицу времени. Коэффициенты B_{mn} и A_{nm} связаны полученным Эйнштейном соотношением

$$B_{mn} = \frac{g_n}{g_m} \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} A_{nm}, \quad (5)$$

где g – степени вырождения (статистические веса уровней).

В силу пропорциональности B_{mn} и A_{nm} вероятность поглощения легко вычислить, если известна вероятность спонтанного излучения света молекулой при переходе ее из состояния n в состояние m . Абсолютная интенсивность (мощность излучения объема газа) равна

$$I_{изл}^{nm} = N_n h \nu_{nm} A_{nm},$$

Здесь N_n – число излучателей, $h \nu_{nm}$ – энергия фотона, испускаемого при переходе. В электрическом дипольном приближении коэффициент A_{nm} может быть выражен через квадрат модуля матричного элемента дипольного момента d_{nm}

$$A_{nm} = \frac{64\pi^4 \nu_{nm}^3}{3hc^3} |d_{nm}|^2,$$

где

$$d_{nm} = \int \Psi_m^* \hat{d} \Psi_n d\tau$$

Здесь \hat{d} – оператор электрического дипольного момента, Ψ – полные волновые функции, $d\tau$ – элемент конфигурационного пространства электронов и ядер. Для вырожденных электронных состояний $|d_{nm}|^2$ следует заменить на $1/g_n \sum |d_{n,m_k}|^2$, где g_n – кратность вырождения, а суммирование выполняется по всем подуровням n_i и m_k . В приближении Борна-Оппенгеймера квадрат матричного элемента дипольного момента для конкретного электронно-колебательно-вращательного перехода может быть записан следующим образом:

$$|d_{nm}|^2 = \left| \int \Psi_{v'} d_{nm}^e(R) \Psi_{v''} dR \right|^2 S_{J'J''} = P_{v'v''} S_{J'J''},$$

где $d_{nm}^e(R) = \int \Psi_{ne}^* \hat{d} \Psi_{ne} dr$ – дипольный момент чисто электронного перехода; $\Psi_{ne}(r, R)$ и $\Psi_{me}(r, R)$ – решения уравнения Шредингера для электронного движения, рассматриваемого при неподвижных ядрах, $\Psi_{v'}(R)$ и $\Psi_{v''}(R)$ – волновые функции колебательного движения ядер, $S_{J'J''}$ – матричные элементы вращательных линий (в спектроскопии принято обозначать одним и двумя штрихами состояния с большей и с меньшей энергией, соответственно). Если пренебречь зависимостью d_{nm}^e от межъядерного расстояния R , то квадрат матричного элемента, определяющий вероятность соответствующего электронно-колебательного перехода, можно записать в виде

$$P_{v'v''} = \left| \int \Psi_{v'} d_{nm}^e(R) \Psi_{v''} dR \right|^2 \approx |d_{nm}^e|^2 \left| \int \Psi_{v'} \Psi_{v''} dR \right|^2 = |d_{nm}^e|^2 q_{v'v''},$$

где $q_{v'v''}$ – квадрат интеграла наложения колебательных волновых функций участвующих в переходе состояний. Таким образом, в указанном приближении

$$|d_{nm}|^2 = |d_{nm}^e|^2 q_{v'v''} S_{J'J''}.$$

Вероятность конкретного электронно-колебательно-вращательного перехода с учетом вырождения вращательного уровня, кратность которого есть $2J+1$, есть

$$A_{nmv'v''J'J''} = \frac{64\pi^4 \nu_{nm}^3}{3hc^3} \frac{\sum_{M'M''} |d_{nm}|^2}{2J'+1} = \frac{64\pi^4 \nu_{nm}^3}{3hc^3} |d_{nm}^e|^2 q_{v'v''} \frac{\sum_{M'M''} S_{J'J''}}{2J'+1} = \frac{64\pi^4 \nu_{nm}^3}{3hc^3} |d_{nm}^e|^2 q_{v'v''} S_{J'J''}, \quad (6)$$

здесь суммирование идет по «магнитным» квантовым числам M – возможным проекциям

моментов J : $M = -J, -J+1, \dots, J$. Выражение $S_{J'J''} = \frac{\sum_{M'M''} S_{J'J''}}{2J'+1}$ называют фактором Хенля-

Лондона. Суммируя по всем конечным вращательным уровням J'' с учетом соотношений правила сумм

$$\sum_{J''} \sum_{M'M''} S_{J'J''} = 2J'+1 \text{ и } \sum_{v''} q_{v'v''} = 1,$$

можно получить коэффициент Эйнштейна для конкретной электронно-колебательной полосы

$$A_{nmv'v''} = \frac{64\pi^4 \nu_{nm}^3}{3hc^3} |d_{nm}^e|^2 q_{v'v''}, \quad (7)$$

а суммируя еще и по v'' , получим коэффициент для полного электронного перехода

$$A_{nm} = \frac{64\pi^4 \nu_{nm}^3}{3hc^3} |d_{nm}^e|^2 \quad (7')$$

Итак, в электрическом дипольном приближении вероятность радиационного перехода между двумя уровнями двухатомной молекулы (как излучения, так и поглощения) пропорциональна произведению трех факторов, зависящих соответственно от электронных,

колебательных и вращательных волновых функций участвующих в переходе состояний. Правила, определяющие случаи, когда каждый из трех множителей не равен нулю (дипольный переход *не запрещен*, или *разрешен*), называются *правилами отбора*. Правила отбора для переходов различного типа выводятся при вычислении (или оценки на основе симметрии) таких множителей [2]. Например, при переходах внутри одного электронного состояния ($n = m$) дипольный момент электронного перехода $d_{nm}^e(R) = \int \Psi_{me}^* \hat{d} \Psi_{ne} dr$ сводится к среднему значению дипольного момента в этом состоянии. Поэтому для гомоядерных молекул, имеющих центр симметрии, эта величина при любом R будет равна нулю. Соответственно в гомоядерных молекулах переходы в пределах одного электронного терма (чисто вращательные и колебательно-вращательные) запрещены.

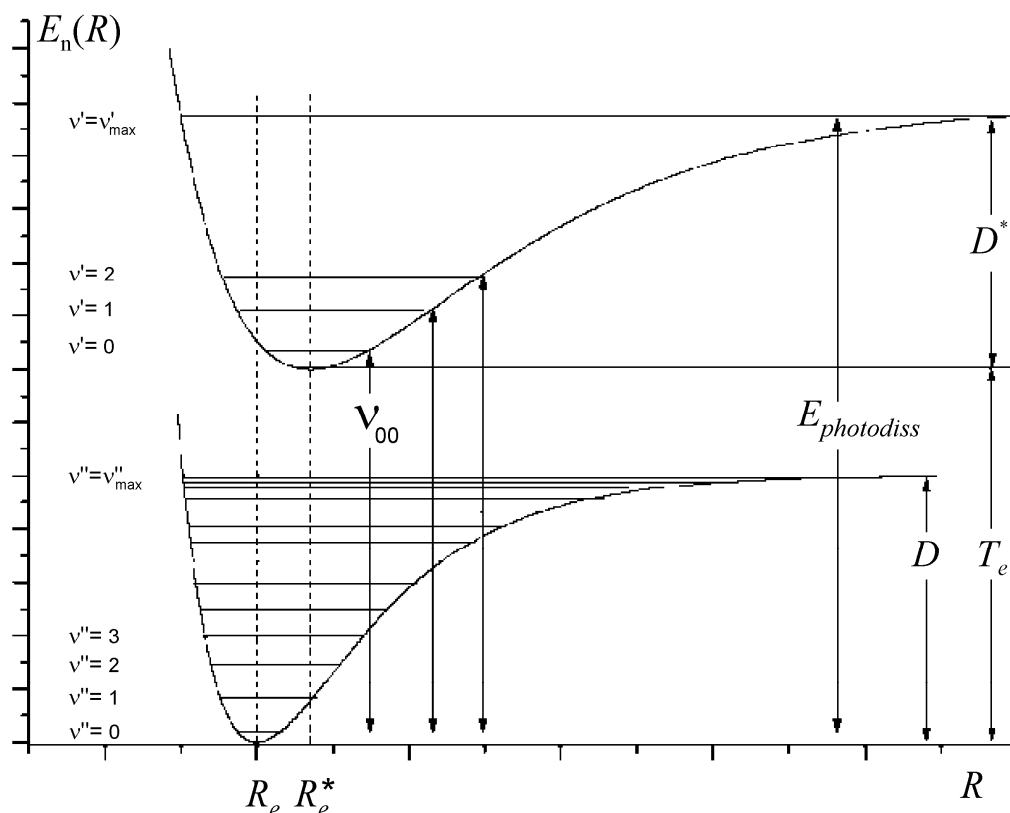


Рис. 5. Переходы между двумя электронными состояниями молекулы.

На схеме показаны переходы при $J' = J'' = 0^7$, т. е. с изменением только колебательного числа v

Рассмотрим переходы с изменением электронного состояния. При таких переходах одновременно изменяется, естественно, и состояние ядерной подсистемы молекулы. Именно поэтому их называют *электронно-колебательно-вращательными переходами* (рис. 5). В этом случае существуют правила отбора, связанные со свойствами электронной волновой функции. Во-первых, оператор дипольного момента зависит лишь от координат ядер и электронов, но не от спиновых переменных, поэтому для переходов между состояниями с разным электронным спином в силу ортогональности спиновых функций матричный элемент будет равен нулю (запрет интеркомбинационных переходов). Это дает правило отбора $\Delta S = \Delta S_z = 0$. Правило отбора по квантовому числу, задающему проекцию электронного орбитального момента на ось молекулы, $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$.⁸ По требованиям симметрии должен сохраняться знак Σ -состояния, т. е. разрешены только переходы $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ и $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$. Кроме того, для гомоядерных молекул разрешены только переходы между состояниями разной четности $g \leftrightarrow u$. Следует подчеркнуть, что правила отбора для электронных переходов не

⁷ В реальности такие переходы (см. ниже) запрещены!

⁸ Это соответствует правилу $\Delta m = 0, \pm 1$ в атомной спектроскопии.

являются абсолютными, поскольку сами квантовые числа для молекулы не всегда строго определены. Так, при сильном спин-орбитальном взаимодействии, что типично для соединений тяжелых элементов, волновые функции теряют определенное значение S и Λ . В этом случае действует правило отбора по проекции полного электронного момента $\Delta\Omega = 0, \pm 1$.

На величину изменения колебательного квантового числа Δv в электронно-колебательно-вращательных спектрах строгих запретов нет, так как колебательные волновые функции разных электронных состояний не ортогональны. Однако интенсивности переходов, как видно из (6), (7), ограничиваются множителем $q_{v'v''} = \left| \int \Psi_{v'} \Psi_{v''} dR \right|^2$. Физический смысл этого ограничения выражается *принципом Франка–Кондона*: при излучательном переходе перестройка электронной волновой функции в молекуле совершается настолько быстро по сравнению с движением ядер, что при этом ни межъядерное расстояние, ни скорости движения ядер практически не меняются. Поэтому вероятность перехода будет максимальной, если ядерные волновые функции начального и конечного состояний локализованы в одной и той же области пространства. Именно отсюда возникает множитель $q_{v'v''}$, количественно характеризующий степень перекрытия волновых функций, описывающих начальное и конечное состояния ядерной подсистемы, и определяющий относительную вероятность заселения конкретного уровня v' при переходах $(n'', v'', J'') \rightarrow (n', v', J')$, или уровня v'' при переходах $(n', v', J') \rightarrow (n'', v'', J'')$. Величину $q_{v'v''}$ в спектроскопии называют *фактором Франка–Кондона*. Заметим, что при $v = 0$ колебательная волновая функция локализована возле минимума потенциала, а при больших v области локализации соответствуют точкам поворота, в которых кинетическая энергия частицы равна нулю (рис. 6). На основании принципа Франка–Кондона можно определить наиболее вероятные электронно-колебательные переходы в конкретных случаях взаимного расположения термов.

Правила отбора по изменению вращательных квантовых чисел, определяющие величину последнего множителя в (6) (фактора Хёндля–Лондона), весьма разнообразны. Связано это с тем, что полный момент молекулы J включает в себя как момент вращательного движения ядер, так и орбитальный и спиновый моменты электронов, взаимодействие которых, как уже обсуждалось, носит сложный характер. Общим является правило отбора для полного момента: $\Delta J = 0, \pm 1$ (с дополнительным запретом переходов $\Delta J = 0$ между Σ -состояниями и между состояниями с $J = 0$). Совокупность переходов при конкретной величине ΔJ принято называть *вращательной ветвью*. Переходы с $\Delta J = -1, 0, +1$ обозначают соответственно как P -, Q - и R -ветви. В случае b по Гунду существует аналогичное правило и для момента K , то есть одновременно выполняются правила отбора $\Delta J = 0, \pm 1$ и $\Delta K = 0, \pm 1$. В этом случае название ветвей P, Q, R относят к переходам с разными $\Delta K = K' - K'' = -1, 0, 1$. Далее, правило отбора для Λ ($\Delta\Lambda = 0, \pm 1$) приводит к переходам трех типов:

- тип I — переходы Σ - Σ , для которых $\Lambda = \Delta\Lambda = 0$,
- тип II — переходы Σ - Π , Π - Δ , ..., для которых $|\Delta\Lambda| = 1$,
- тип III — переходы Π - Π , Δ - Δ , ..., для которых $\Delta\Lambda = 0$ и $\Lambda \neq 0$.

с существенно различной вращательной структурой. Разнообразие возможных переходов увеличивается еще тем, что уровни с $\Lambda \neq 0$ и $S \neq 0$, то есть уровни $^2\Pi, ^3\Pi, \dots$ и $^2\Delta, ^3\Delta, \dots$ могут относиться к случаю a или к случаю b Гунда.

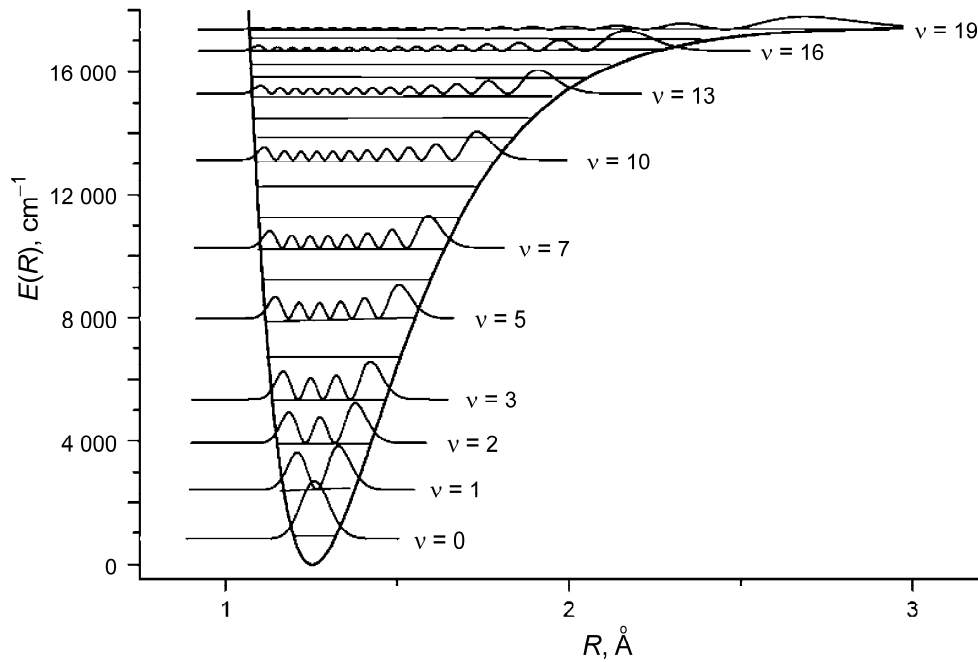


Рис. 6. Квадраты ядерных волновых функций нескольких колебательных состояний молекулы

1.6. Электронно-колебательно-вращательный спектр поглощения двухатомной молекулы

Спектр излучения и поглощения молекулы имеет в своем составе три выраженные составляющие – электронную, колебательную и вращательную. При этом структура спектра при электронно-колебательно-вращательных переходах определяется соотношением характерных величин электронной, колебательной и вращательной энергий молекулы:

$$\Delta E_{el} : \Delta E_{vib} : E_{rot} = 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M}.$$

Данное соотношение легко получить из следующих простых соображений. Кулоновское отталкивание ядер в молекуле компенсируется отрицательным электронным объемным зарядом, сосредоточенным между ними. При межъядерном расстоянии R импульс электрона, локализованного между ядрами, согласно соотношению неопределенностей есть величина порядка

$$p_e \sim \frac{\hbar}{R}.$$

Соответственно кинетическая энергия электрона равна

$$E_e \sim \frac{p_e^2}{m} \sim \frac{\hbar^2}{mR^2}.$$

Поскольку кинетическая и потенциальная энергии электрона по теореме вириала есть величины одного порядка $\frac{\hbar^2}{mR^2} \sim \frac{e^2}{R}$, то размер молекулы оказывается величиной порядка атомного размера (боровского радиуса a_0)

$$R \sim \frac{\hbar^2}{me^2} = a_0 \approx 0.5 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

а энергия электрона в молекуле – порядка атомных энергий

$$E_{el} \sim \frac{\hbar^2}{ma_o^2} \sim 10 \text{ эВ.}$$

Разлагая эффективную потенциальную энергию $E_n(R)$ в ряд Тейлора по малым смещениям ядер от положения равновесия $x = R - R_e$, получим, что константа квазиупругой

связи ядер k есть величина $\left. \frac{d^2 E_n(R)}{dx^2} \right|_{R_e}$. Оценивая эту величину как

$$\left. \frac{d^2 E_n(R)}{dx^2} \right|_{R_e} \sim \frac{E_n(R_e)}{R_e^2} \sim \frac{E_e}{R_e^2}$$

и используя формулы для R и E_e , имеем

$$k \cong \frac{\hbar^2}{mR_e^4}; \quad E_{vib} \sim \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \sim E_{el} \sqrt{\frac{m}{M}};$$

Следовательно,

$$E_{vib}/E_{el} \sim \sqrt{m/M} \ll 1.$$

Соотношение между вращательной энергией E_{rot} , имеющей порядок величины $\frac{\hbar^2}{\mu R_e^2} \sim \frac{\hbar^2}{MR_e^2}$, и электронной энергией

$$E_{rot}/E_{el} \sim m/M.$$

Таким образом, характерные значения этих энергий:

$$E_{el} \sim 1 \div 10 \text{ эВ, } E_{vib} \sim 10^{-2} \div 10^{-1} \text{ эВ, } E_{rot} \sim 10^{-4} \div 10^{-3} \text{ эВ,}$$

и весь набор переходов между двумя конкретными электронными термами $(n'', v'', J'') \rightarrow (n', v', J')$ занимает довольно широкий интервал спектра. Внутри этого интервала переходы с различными наборами колебательных чисел (v', v'') формируют структуру из *колебательных полос*. В свою очередь, каждая (v', v'') полоса колебательной структуры имеет тонкую *вращательную структуру*, образованную совокупностью переходов с одинаковыми наборами чисел (n'', v'') и (n', v') , т. е. переходов между состояниями, различающимися вращательными числами J ⁹.

Разберем вид вращательной структуры в простейшем случае синглетных Σ - Σ -переходов. Внутри одной колебательной полосы спектра энергии переходов различаются только изменением вращательной энергии

$$\Delta E_{rot} = B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1). \quad (8)$$

Если ввести переменную m так, что

$$\begin{aligned} \text{для } P\text{-ветви} \quad m &= -J'' = -1, -2, -3, \dots, \\ \text{для } Q\text{-ветви} \quad m &= J'' = J' = 1, 2, 3, \dots, \\ \text{для } R\text{-ветви} \quad m &= J' = 1, 2, 3, \dots, \end{aligned}$$

то выражение (8) принимает вид

$$\Delta E_{rot} = (B' + B'')m + (B' - B'')m^2 \quad (9)$$

⁹ Напомним, что вырождение J -го вращательного уровня равно $(2J+1)$. Поэтому равновесная заселенность J -го уровня $\propto (2J+1) \exp[-BJ(J+1)/kT]$ и обычно имеет максимум при $J \neq 0$.

для P - и R -ветвей и

$$\Delta E_{rot} = (B' - B'')m + (B' - B'')m^2 \quad (10)$$

для Q -ветви.

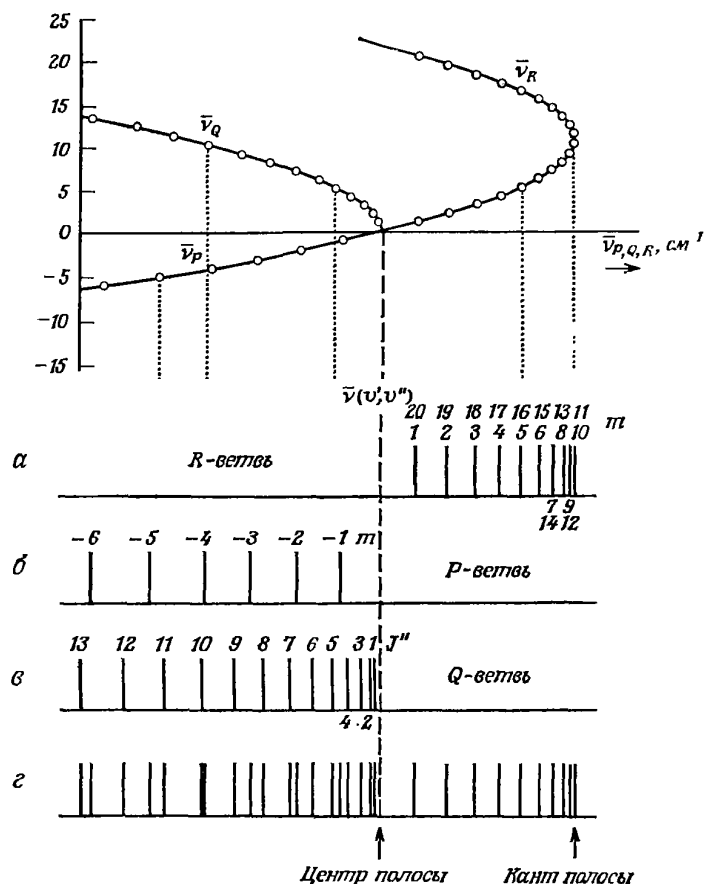


Рис. 7. Диаграмма Фортра и тонкая вращательная структура спектра для случая $B' < B''$

Из-за различия равновесных расстояний R_e между ядрами в разных электронных состояниях молекулы вращательные постоянные B' и B'' как правило отличаются друг от друга. Обычно в возбужденном состоянии молекулы R_e увеличивается, так что при переходах между основным и возбужденным состоянием $B' < B''$. Примем для определенности именно такую ситуацию. Вращательную структуру спектра иллюстрирует так называемая диаграмма Фортра (рис. 7). На ней по оси абсцисс откладывается энергия перехода, а по оси ординат переменная m . Согласно (9) и (10) каждой ветви соответствует фрагмент «лежащей на боку» параболы, который берет начало в *центре полосы* (точке, соответствующей энергии чисто электронно-колебательного перехода, т. е. $m = 0$)¹⁰. Для P - и Q -ветвей с ростом вращательного квантового числа величина ΔE_{rot} монотонно убывает, а для R -ветви из-за разного знака линейного и квадратичного по m слагаемых ΔE_{rot} сначала возрастает, при

$m_{\max} = \frac{B' + B''}{2(B'' - B')}$ достигает максимума, равного $\frac{(B' + B'')^2}{4(B'' - B')}$, и затем начинает уменьшаться.

При этом линии переходов в R -ветви формируют резкую коротковолновую границу полосы, которую называют *кантом полосы*. Говорят, что в этом случае полоса *оттенена в красную сторону*, т. е. в сторону больших длин волн. В реже встречающемся случае $B' > B''$ кант формируется P -ветвью и полоса оттеняется в фиолетовую сторону¹¹. С учетом

¹⁰ Реального перехода при $m = 0$ нет!

¹¹ Это бывает при переходах между двумя возбужденными состояниями.

больцмановских заселенностей исходных вращательных состояний вращательная структура колебательной полосы схематично выглядит следующим образом (рис. 8).

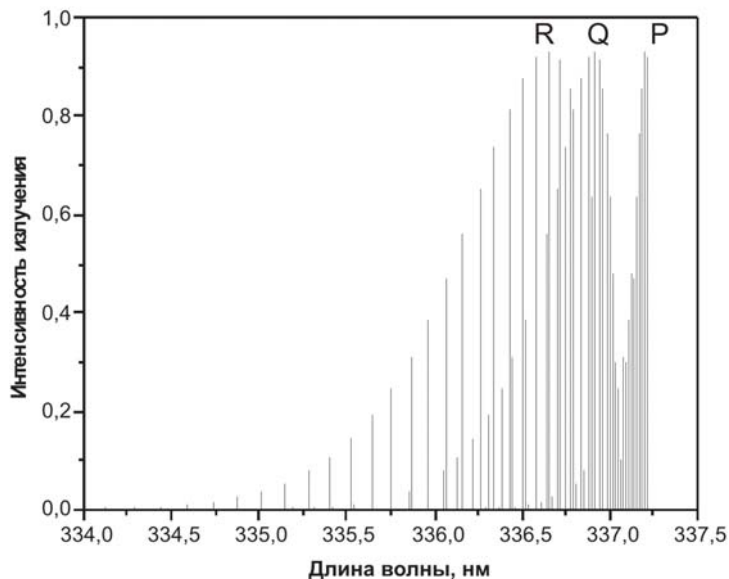


Рис. 8. Вращательная структура колебательной полосы при $B' > B''$ (на примере перехода в молекуле N_2 ($C^3\Pi_u \rightarrow V^3\Pi_g$), $B'/B'' = 1.11$).

В эксперименте вид полосы (рис. 9) сильно зависит от соотношения между величинами вращательных постоянных и дисперсией спектрального прибора. При малой дисперсии (см. рис. 9, а, б) полоса кажется сплошной и видны лишь кант и (иногда) центр полосы с оттенением в ту или иную сторону. При увеличении дисперсии сначала разрешается хвост полосы, а затем и области вблизи сгущений, так что при очень высоком разрешении спектр становится линейчатым (рис. 9, в).

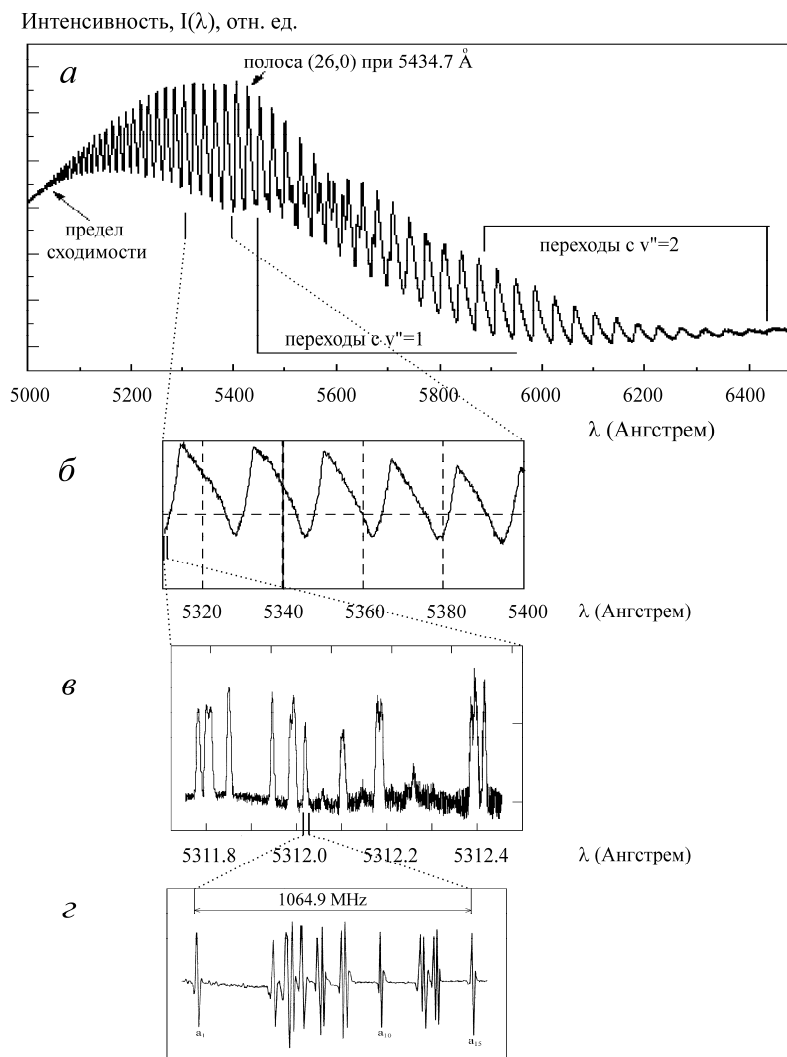


Рис. 9. Спектр поглощения йода при увеличении спектрального разрешения:

a – полная полоса поглощения при переходе из основного электронного состояния $X^1\Sigma_g^+$ в состояние $B^3\Pi_{0u}^+$; b – участок спектра поглощения, включающий несколько колебательных полос. Разрешение примерно 0.5 \AA . Видны резкие «фиолетовые» канты полос; c – вращательная структура спектра на участке с наложением вращательных линий разных колебательных полос ($v''=0$, $v' = 32-36$). Разрешение определяется доплеровским уширением линий; d – сверхтонкая структура линии перехода $(X, 0, 94) \rightarrow (B, 34, 94)$ в $^{127}\text{I}_2$ (подробнее см. прил. 3). Показана третья производная спектра поглощения, измеренная с помощью субдоплеровской лазерной спектроскопии [Huang T.-L. et al. Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. P. L559].

Напомним, что ограничений на изменение колебательного числа при электронно-колебательных переходах нет. Полная система полос поглощения для двух заданных электронных состояний получается перебором всех возможных значений квантовых чисел v' и v'' обоих состояний. Частоты или волновые числа получающихся при этом переходов удобно представить в виде прямоугольной таблицы, столбцы которой соответствуют различным v'' , а строки – различным v' . Такую схему обычно называют *таблицей Деландра*. При переходе между определенным нижним уровнем v'' и различными верхними уровнями v' получается серия линий, частоты которых стоят в одном столбце. Это так называемая *поперечная серия Деландра*. Серия с $v'' = 0$ наблюдается в спектрах поглощения при низких температурах и называется *основной поперечной серией* (рис. 10). О сериях с $v'' = 1, 2, \dots$, интенсивность которых увеличивается при росте температуры, говорят как о *первой, второй и т. д. «горячих» поперечных сериях*. Волновые числа горячих серий Деландра смещены

относительно основной на величину колебательного возбуждения основного состояния. При переходах между определенным верхним уровнем v' и различными нижними уровнями получается *продольная серия* Деландра, частоты которой стоят в схеме Деландра в одной строке. Такую серию можно наблюдать в спектрах люминесценции при возбуждении молекулы на определенный колебательный уровень верхнего терма. Если колебательные кванты верхнего и нижнего терма не слишком различны, а в излучательных переходах участвуют несколько колебательных уровней v' и v'' , то в спектре излучения колебательные полосы группируются в *секвенции* (последовательности), каждая из которых соответствует определенной величине $\Delta v = v' - v''$.

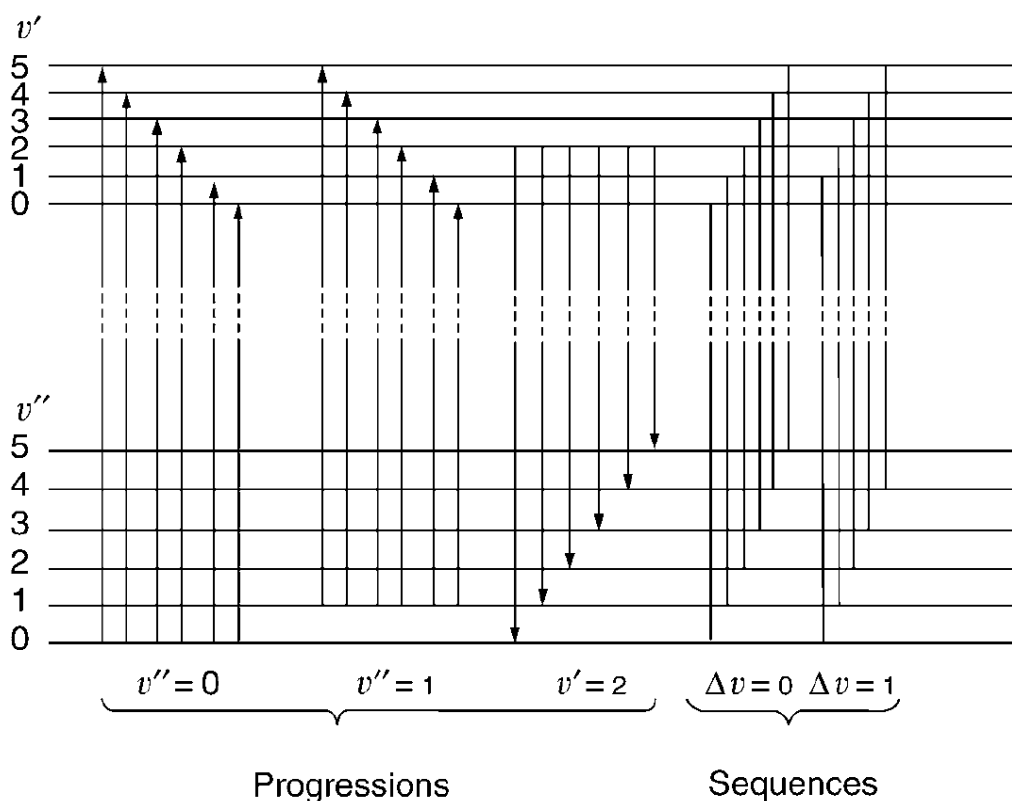


Рис. 10. Колебательная структура спектра. Прогрессии и секвенции

Распределение интенсивностей различных колебательных полос определяется принципом Франка – Кондона и зависит от относительного смещения термов по оси R . При этом можно выделить три различных случая (рис. 11).

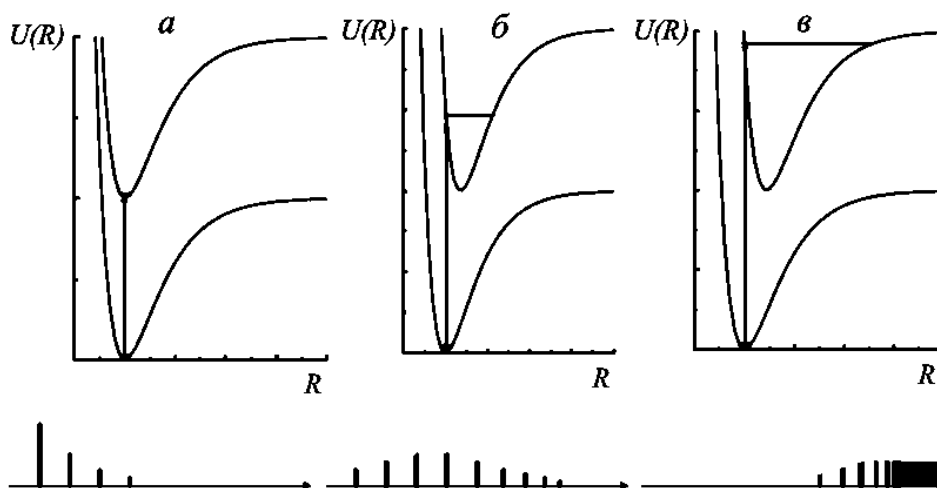
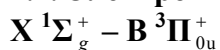


Рис. 11. Влияние принципа Франка – Кондона на форму спектра поглощения при разном сдвиге равновесных межъядерных расстояний R_e верхнего и нижнего термов

В случае *a* увеличение R_e в возбужденном состоянии равно нулю или незначительно. Такая ситуация наблюдается, например, для молекулы C_2 . В соответствии с принципом Франка–Кондона переход на диаграмме $E - R$ совершается вертикально, и если молекула находилась в основном колебательном состоянии ($v'' = 0$), то в основной поперечной серии Деландра наиболее сильной будет полоса (0-0)-перехода, для которой перекрытие волновых функций и фактор Франка–Кондона максимальны. Интенсивности следующих полос основной серии будут быстро спадать, что показано в нижней части рис. 11. В случае *б*, который наблюдается для большинства двухатомных молекул, R_e в верхнем состоянии немного больше, чем в основном. С наибольшей вероятностью вертикальный переход из состояния $v'' = 0$ приведет к более высокому верхнему колебательному состоянию, точный номер которого зависит от относительного смещения термов. Переходы в состояния с большими и меньшими v' будут менее интенсивными. Наконец, в случае *в* смещение равновесного расстояния верхнего терма значительно (случай молекул галогенов). Здесь наиболее интенсивны переходы с $v'' = 0$ на высоковозбужденные колебательные уровни v' . Кроме того, становятся вероятными переходы при таких межъядерных расстояниях, когда энергия верхнего состояния превышает энергию его диссоциации. При этом за время, меньшее периода колебаний, молекула диссоциирует на свободные атомы, несвязанное состояние которых обладает уже *непрерывным* спектром энергии. В результате в коротковолновой части спектра наблюдается связанный с фотодиссоциацией *континуум* поглощения.

В случае горячих серий Деландра картина заметно осложняется неодномодальной волновой функцией: переходы будут наиболее вероятны в окрестностях *обеих точек поворота* колебательного движения. Поэтому каждая серия будет иметь в общем случае два максимума интенсивности, совпадающие между собой только при равенстве R_e обоих термов.

1.7. Электронно-колебательно-вращательный спектр молекул галогенов. Переход



Рассмотрим особенности спектров поглощения в видимой области молекул галогенов. Более подробно разберем спектр поглощения молекулы йода, который исследован настолько детально, что часто используется в качестве спектроскопического стандарта длин волн (см. прил. 3). Молекула I_2 обладает сильным поглощением в ближней инфракрасной и видимой спектральной области, связанным с переходами между основным $X \ ^1\Sigma_g^+$ уровнем и четырьмя

низколежащими возбужденными состояниями $A' {}^3\Pi_{2u}$, $A {}^3\Pi_{1u}$, ${}^1\Pi_{1u}$ и $B {}^3\Pi_{0u}^{+}$ ¹². Термы этих состояний показаны на рис. 12. Наибольшую интенсивность имеет переход $X {}^1\Sigma_g^{+} - B {}^3\Pi_{0u}^{+}$, вносящий основной вклад в спектр поглощения паров в видимой области¹³. Подробное исследование данного спектра позволяет получить точную информацию о молекулярных константах и кривых потенциальной энергии как для X-, так и для B-состояния [4]. Особенно это важно с учетом того, что в гомоядерной молекуле I_2 нельзя наблюдать вращательный или колебательно-вращательный спектр.

Основное электронное состояние атома галогенов имеет тип ${}^2P^0$ и поэтому должно быть 6-кратно вырождено. Однако это вырождение снимается сильным спин-орбитальным взаимодействием, расщепляющим атомный терм 2P на 4-кратно вырожденное состояние ${}^2P_{3/2}$ и 2-кратно вырожденное ${}^2P_{1/2}$, разница между энергиями которых приведена в табл. 1. Основное состояние молекулы диссоциирует на два атома в состоянии ${}^2P_{3/2}$, а терм В – на пару состояний ${}^2P_{3/2} + {}^2P_{1/2}$.

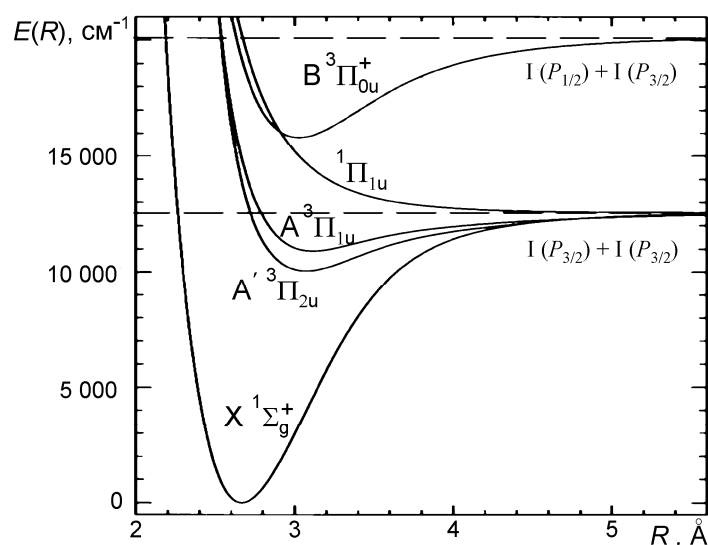


Рис. 12. Потенциальные кривые для X, A', A, ${}^1\Pi_{1u}$ и B электронных состояний I_2

Таблица 1

Тонкое расщепление в атомах галогенов

Атом	F	Cl	Br	I
$\Delta E({}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}),$ см^{-1}	404.1	882.4	3685.0	7603.1

Для правильной интерпретации спектров и их корректной обработки важны особенности молекулы йода, в основе которых лежат два фактора:

- 1) молекула состоит из тяжелых атомов ($A = 127$) с большим зарядом ядра ($Z = 53$);
- 2) атомы в молекуле связаны слабой однократной связью.

Поэтому для колебаний молекулы йода характерны большая приведенная масса и низкое значение константы квазиупругой связи. Оба эти фактора сильно снижают частоту колебаний. Кроме того, относительно слабое обменное притяжение атомов уже на больших

¹² В обозначении состояний молекулы I_2 символы +, u, g описывают свойства симметрии *полной* (пространственной плюс спиновой) электронной волновой функции, характеризующейся проекцией полного момента Ω . Поэтому, строго говоря, правильней писать, например, не $B {}^3\Pi_{0u}^{+}$, а $B {}^3\Pi_{0u}^{+}$.

¹³ Спиновое правило отбора, формально запрещающее синглет-триплетные переходы, вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия в атомах с большим зарядом ядра здесь практически не работает.

R компенсируется обменным отталкиванием, поэтому равновесное расстояние R_e в основном состоянии велико. При большой приведенной массе это обуславливает очень низкую вращательную постоянную B . Указанные особенности иллюстрирует табл. 2, где молекулярные постоянные I_2 приведены в сравнении с постоянными некоторых других двухатомных гомоядерных молекул.

Таблица 2

Константы некоторых двухатомных молекул в основном состоянии

Молекула	Приведенная масса μ^*	Энергия колебательного кванта $\hbar\omega_e$, см ⁻¹	Параметр ангармоничности $\hbar\omega_e x$, см ⁻¹	Вращательная постоянная B , см ⁻¹	Равновесное расстояние R_e , Å	Энергия диссоциации D , эВ
H ₂	0.504	4401	121.30	60.85	0.741	4.478
C ₂	6.0055	1855	13.27	1.899	1.24	5.36
N ₂	7.0034	2359	14.95	1.998	1.098	9.579
O ₂	7.9997	1580	11.98	1.445	1.207	5.12
F ₂	9.4992	916.6	11.24	0.89	1.41	1.66
Ne ₂	10.09	31.3	6.48	0.175	2.91	0.0037
Cl ₂	17.726	559.7	2.68	0.244	1.99	2.576
Br ₂	39.952	325	1.08	0.82	2.28	2.05
I ₂	63.452	214.5	0.615	0.037	2.666	1.542

* Рассчитана для изотопного состава каждого элемента и выражена в атомных единицах массы ($1.66056 \cdot 10^{-24}$ г).

Вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия в атоме йода заметно увеличивается энергия (см. табл. 1) и размер электронной оболочки при переходе атома из основного состояния в состояние $^2P_{1/2}$. Поэтому молекула в $B^3\Pi_{0u}^+$ -состоянии, коррелирующем с $^2P_{3/2} + ^2P_{1/2}$ парой атомов, имеет, по сравнению с основным, значительно меньшую энергию диссоциации и большее равновесное межъядерное расстояние.

Наблюдение вращательной структуры в спектре поглощения галогенов сильно затруднено как низкой вращательной постоянной основного и возбужденного терма, так и сильным различием межъядерных расстояний. Это приводит к тому, что даже в хвосте колебательной полосы все три вращательные ветви для галогенов наблюдаются с близкой интенсивностью (рис. 13, сравните его со схемой для азота, рис. 8). Обратите также внимание, что расстояние между соседними колебательными полосами в молекуле йода составляет в этом диапазоне длин волн всего около 2 нм. Поэтому наблюдается сильное наложение колебательных полос, дополнительно усложняющее вращательную структуру спектра (см., например, рис. 9в). Кроме того, верхнее $B^3\Pi_{0u}^+$ -состояние обладает ненулевыми электронными (орбитальным и спиновым) моментами, взаимодействие которых с ядерным вращением относится к случаю a по Гунду.

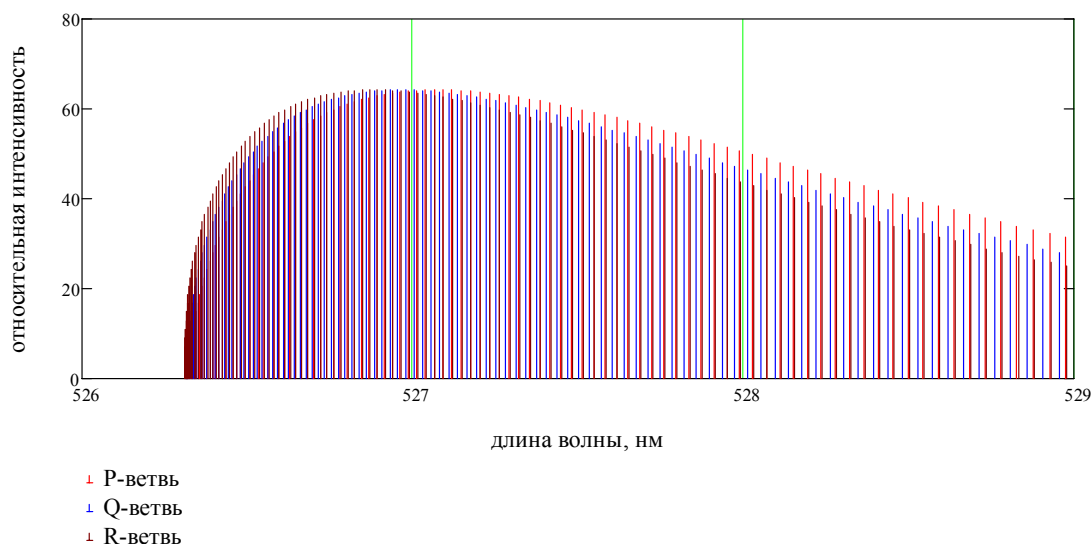


Рис. 13. Схема вращательной структуры колебательной полосы при $B'' > B'$ на примере перехода в молекуле I_2 ($X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^3\Pi_{0u}^+$), $B''/B' = 1.29$.

В итоге спектр поглощения I_2 обладает следующими особенностями:

- 1) даже при невысокой (комнатной) температуре наблюдаются интенсивные первая и вторая «горячие» поперечные серии Деландра;
- 2) переходы $(X, v''=0) \rightarrow (B, v'=0)$, так называемая 00-полоса, ν_{00} , как и другие переходы с уровня $(X, v''=0)$ на низколежащие колебательные уровни состояния B, практически не видны вследствие очень малых значений факторов Франка–Кондона. Заметными в спектре становятся переходы на уровни $v' \geq 15$;
- 3) из-за сильного смещения R_e (рис. 12) на правой границе спектра наблюдается интенсивный континуум (рис. 11, в)¹⁴;
- 4) для наблюдения вращательной структуры спектра (рис. 13) требуются приборы с высоким спектральным разрешением.

Все указанные особенности сохраняются и в спектре поглощения брома. Однако здесь спектр сильно усложняется тем фактом, что природный бром состоит из двух стабильных изотопов почти одинаковой концентрации: ^{79}Br (50.56 %) и ^{81}Br (49.44 %). Сочетаясь в молекуле, они формируют три варианта состава, каждый из которых в силу изотопического сдвига обладает своим собственным спектром. Поэтому результирующий спектр есть комбинация этих трех спектров.

Измерение электронно-колебательно-вращательных спектров позволяет определить основные параметры двухатомной молекулы. Например, положения 00-полосы и схождения полос при переходе из состояния ($v''=0$) в область вблизи диссоциативного предела верхнего электронного состояния, ν_{\max} , напрямую связаны с энергиями диссоциации состояний. Однако в спектре молекулы I_2 по изложенным причинам величины ν_{00} и ν_{\max} непосредственно не идентифицируются. Именно поэтому в данной работе для восстановления молекулярных констант используется средняя, хорошо видимая область спектра поглощения. Проводится измерение полос основной и горячей поперечных серий Деландра, и в рамках аппроксимации термов потенциалом Морзе рассчитываются энергии диссоциации, кванты равновесных колебаний и константы ангармоничности обоих молекулярных термов. Кроме этого, из измерения положения максимума поглощения (наблюдаемого как участок наиболее резких полос основной серии) оценивается сдвиг равновесного расстояния при переходе молекулы из основного состояния в возбужденное.

¹⁴ Как видно из рис. 12, в спектре поглощения молекулы I_2 на этот континуум дополнительно накладывается континуум перехода $X - ^1\Pi_u$.

2. Методика эксперимента

Перед выполнением основной работы полезно визуально ознакомиться со спектром поглощения паров йода. Для этого используйте призмный монохроматор УМ-2 (рис. 14), с помощью которого рассмотрите спектр исходного излучения галогенной лампы (рис. 15а) и спектра после прохождения излучения лампы через кювету с парами йода (рис. 15б). Обратите внимание на появление в спектре поглощения йода колебательных полос с оттением в красную сторону (не забывайте, что в спектре поглощения более темные участки соответствуют областям более сильного поглощения!). Также легко увидеть, что в спектре присутствуют, как минимум, две перекрывающиеся последовательности полос, соответствующие, очевидно, основной и «горячим» поперечным сериям Деландра.



Рис. 14. Монохроматор УМ-2 для визуального наблюдения спектров поглощения.

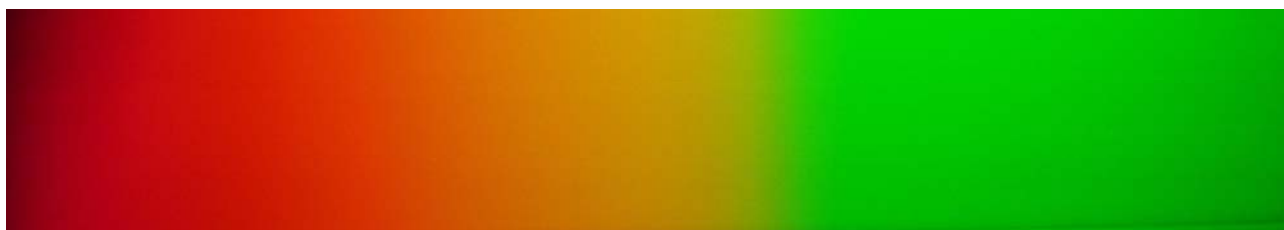


Рис. 15а. Спектр излучения галогенной лампы накаливания

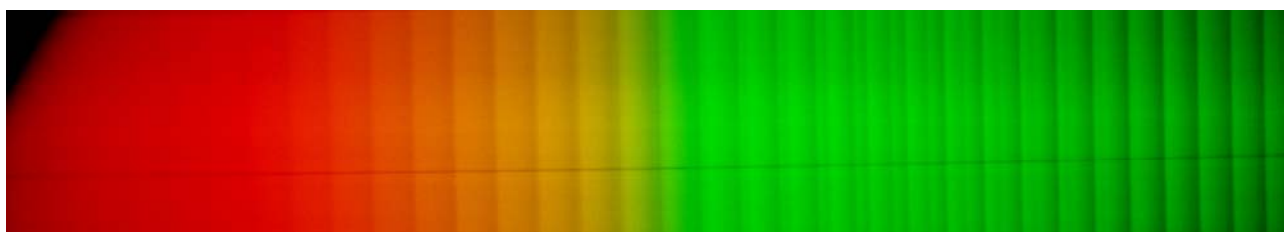


Рис. 15б. Спектр галогенной лампы после прохождения через кювету с парами йода

2.1. Краткое содержание выполняемых заданий

При выполнении лабораторной работы проводятся:

- 1) проверка калибровки спектрографа по спектру люминесцентной ртутной лампы,
- 2) регистрация исходного спектра излучения галогенной лампы накаливания (источника сплошного спектра),

3) регистрация спектра поглощения сплошного излучения кюветой с парами исследуемого вещества – йода или брома.

2.2. Описание установки

Спектр поглощения молекулярного йода в данной работе регистрируется с помощью спектрографа PGS-2 с плоской дифракционной решеткой в 651 штрих/мм. При калибровке спектрографа используется ртутно-гелиевая люминесцентная лампа. В качестве детектора спектра используется многоканальный анализатор атомно-эмиссионных спектров МАЭС. Анализ спектров производится на персональном компьютере с установленной программой «Атом 3.2». Внешний вид установки приведен на рис. 16.



Рис. 16. Внешний вид экспериментальной установки. Перед входной щелью спектрографа PGS-2 на оптическом рельсе установлена ртутно-гелиевая лампа и фокусирующая линза. К правому торцу спектрографа присоединен анализатор МАЭС.

Оптическая схема спектрографа PGS-2 показана на рис. 17. Излучение от источника сплошного спектра (галогенной лампы накаливания) проходит через кювету с исследуемым веществом, окна которой выполнены из собирающих линз, и падает сходящимся пучком на входную щель спектрографа (1). С помощью отклоняющего зеркала (2) излучение направляется на используемую в качестве коллиматора (3) часть вогнутого зеркала (4). После этого луч падает на прецизионную дифракционную решетку (5), расположенную на вращающемся столике (6). Далее, отражаясь от используемой для отображения спектра части вогнутого зеркала (7), лучи попадают на систему регистрации (8).

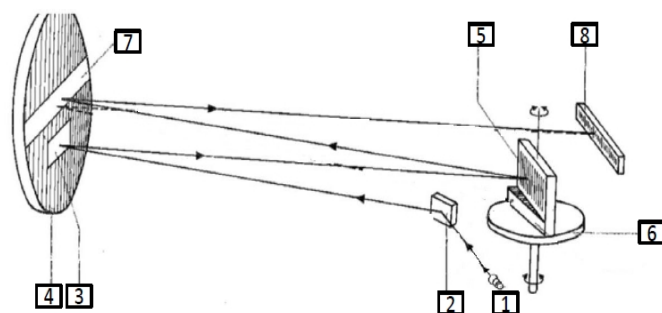


Рис. 17. Оптическая схема спектрографа PGS-2

Основные технические характеристики PGS-2:

6. Рабочий спектральный диапазон, нм	190-1000
7. Теоретическая разрешающая способность	около 45 000 (0.013 нм для $\lambda=600$ нм)
8. Дифракционная решетка, штрих/мм	651
9. Обратная линейная дисперсия, нм/мм	0.74
10. Фокусное расстояние вогнутого зеркала, мм	2075

Используемый в работе вариант анализатора МАЭС (Многоканальный Атомно-Эмиссионных Спектров) состоит из восьми фотодиодных линеек и является средством измерения положения и интенсивности спектральных линий. В спектральном диапазоне 190-1100 нм фотодиоды имеют довольно равномерную спектральную чувствительность, заметно превышающую чувствительность фотоэмульсии (рис. 18). В процессе регистрации спектра фототоки с диодов поступают в зарядовые интеграторы, накапливающие сигнал, пропорциональный освещенности и времени экспозиции, которое можно менять от 0.01 до 10 секунд. Цифровое накопление экспозиций ограничено лишь возможностями персонального компьютера. МАЭС полностью управляется программным пакетом «АТОМ», версия 3.3, работающим в ОС Windows XP и предоставляющим широкий круг возможностей при измерении и анализе спектров. В частности, возможно сопоставление калибровочных спектров различных элементов с эталонными спектрами из прилагаемой базы данных.

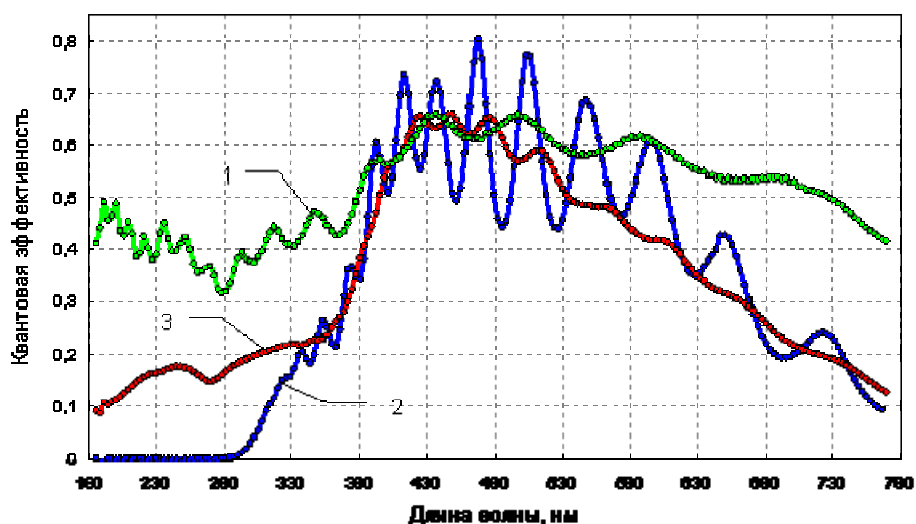


Рис. 18. Квантовая эффективность фотодиодов:

1 - линейка фотодиодов анализаторов МАЭС, 2 - линейка ПЗС фирмы Sony ILX-526A в заводском исполнении, 3 - линейка ПЗС фирмы Sony ILX-526A с люминофорным покрытием.

Технические параметры анализатора МАЭС

9. Тип детектора	линейка фотодиодов
10. Рабочий спектральный диапазон, нм	160 ÷ 1100
11. Количество измерительных каналов на линейку	2580
12. Размеры стандартного фотодиода МАЭС, мкм	12.5x1000
13. Разрядность АЦП	16
14. Динамический диапазон выходных сигналов	30000
15. Время экспозиции одного считывания, мс	10 ÷ 10000
16. Время экспозиции с цифровым накоплением	не менее 5 минут

2.3. Порядок выполнения работы

Переходы между основным и первым возбужденным электронными состояниями молекулы йода лежат в широкой области оптического спектра. Ее красная граница находится в районе 620 нм, а зеленый край, в котором еще можно экспериментально линии поглощения, лежит вблизи 500 нм. Для выполнения лабораторной работы следует сначала проверить калибровку спектрографа.

Проверка калибровки спектрографа

Аккуратно вращая барабан, установите угол поворота дифракционной решетки, соответствующий показаниям на шкале барабана 10.6 делений: целые значения устанавливаются по верхней шкале, дробные – по белым цифрам нижней шкалы (рис. 19).

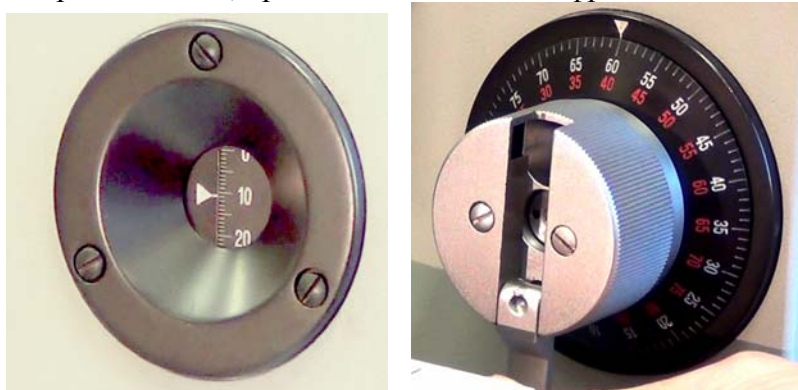


Рис. 19. Установка угла поворота дифракционной решетки


Входную щель спектрографа регулировать не надо.

Установите на рельс перед входной щелью ртутно-гелиевую лампу и включите ее.

Включите питание анализатора МАЭС.



Запустите на компьютере программу АТОМ 3.3. Далее все управление регистрацией спектра производится в программе.



Создайте новый проект и перейдите в режим профилирования (меню «Режим» - «Профилирование»).

Выберите слева внизу значок , загрузите профилирование из файла D:\student\profile_Iodine.wl.

Используя значок , примените загруженное профилирование ко всем спектрам своего документа.

Перейдите в режим «тест МАЭС» (меню «Режим» - «Тест МАЭС»). Отметьте

галочками опрос устройства () и вычитание темнового тока ( вычитать темновой).

Закрыв заглушкой входную щель спектрографа, нажмите кнопку чтения темного сигнала ( - прочитайте темновой сигнал). При необходимости кнопкой  введите сигнал в окно наблюдения. Темновой сигнал прогретого прибора должен представлять собой равномерный шум.

Снять заглушку с входной щели. Кнопкой  изменить масштаб усиления. Должен наблюдаться линейчатый спектр.

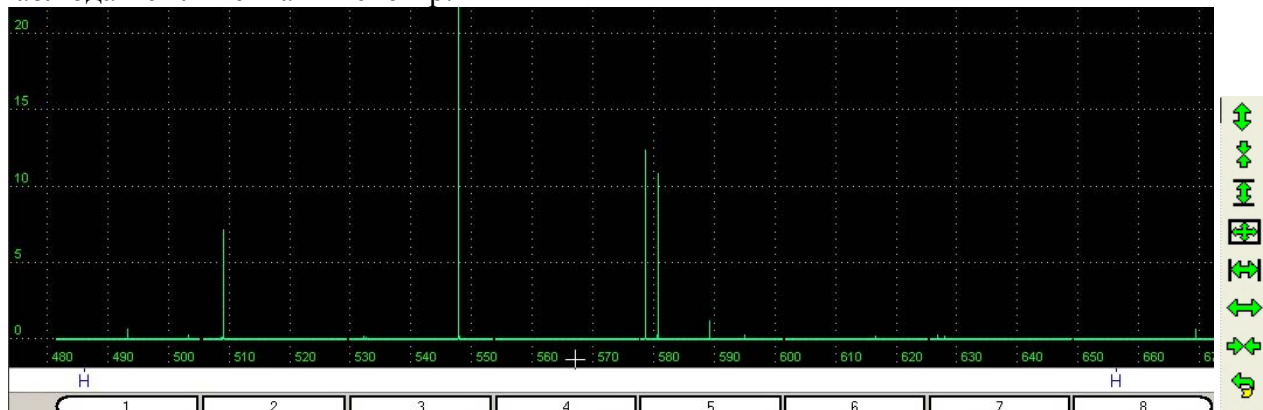
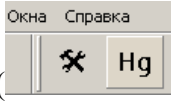



Рис. 20. Линейчатый спектр излучения ртутно-гелиевой лампы




При необходимости можно увеличить нужный участок спектра, используя зеленые кнопки справа от спектра или выделяя правой кнопкой мыши нужный фрагмент прямо на спектре.

Выбрав из базы эталонных спектров нужный элемент (Hg – ртуть) (), на горизонтальной шкале под спектром вы увидите положения спектральных линий из базы спектров. Все линии перечислены в выпадающем списке  . При сопоставлении линий вашего спектра с базой учитывайте примерную интенсивность линий, она указана в последней колонке базы данных.

После уверенной идентификации линий следует максимально совместить их с эталонными по горизонтальной шкале длин волн. Для этого проще всего подстроить шкалу барабана дифракционной решетки.

Если подстройка таким способом не получается, то следует заново перекалибровать МАЭС, то есть привязать номер диодов линейки детектора к длинам волн спектральных линий. Для этого обратитесь к справке программы АТОМ, раздел «Интерфейс пользователя» - «Описание режимов» - «Профилирование».

Добившись правильного соответствия шкалы длин волн, сохраните спектр в виде текстового файла. Для этого нужно перейти в режим анализа (меню «Анализ») и выполнить последовательно процедуры измерения темнового тока (при заглушке входной щели нажать

кнопку ) и сигнала – открыв щель, нажать на кнопку с зеленой стрелкой  . После измерения переходим в режим профилирования и нажимая кнопку с  , сохраняем файл *.txt в нужное место. Файл, содержащий спектр, состоит из двух колонок, в первой записывается длина волны в нанометрах, во второй – интенсивность в относительных единицах.

Выключите ртутную лампу и уберите ее с оптической оси.

Визуальное наблюдение и запись спектра поглощения

Поставьте на рельс галогенную лампу накаливания, между лампой и входной щелью спектрографа поместите кювету с парами исследуемого вещества. Закройте заглушкой входную щель и включите лампу. Перемещая кювету и лампу, настройте оптическую схему измерения спектра поглощения. В центре заглушки должно наблюдаться равномерное пятно диаметром около 1 см.

Перейдя в программе АТОМ в режим «тест МАЭС», повторите описанные в предыдущем разделе процедуры и получите изображение спектра поглощения на экране. Подстраивая положение лампы и кюветы, добейтесь максимального сигнала и спектра, похожего на спектр рис. 21.

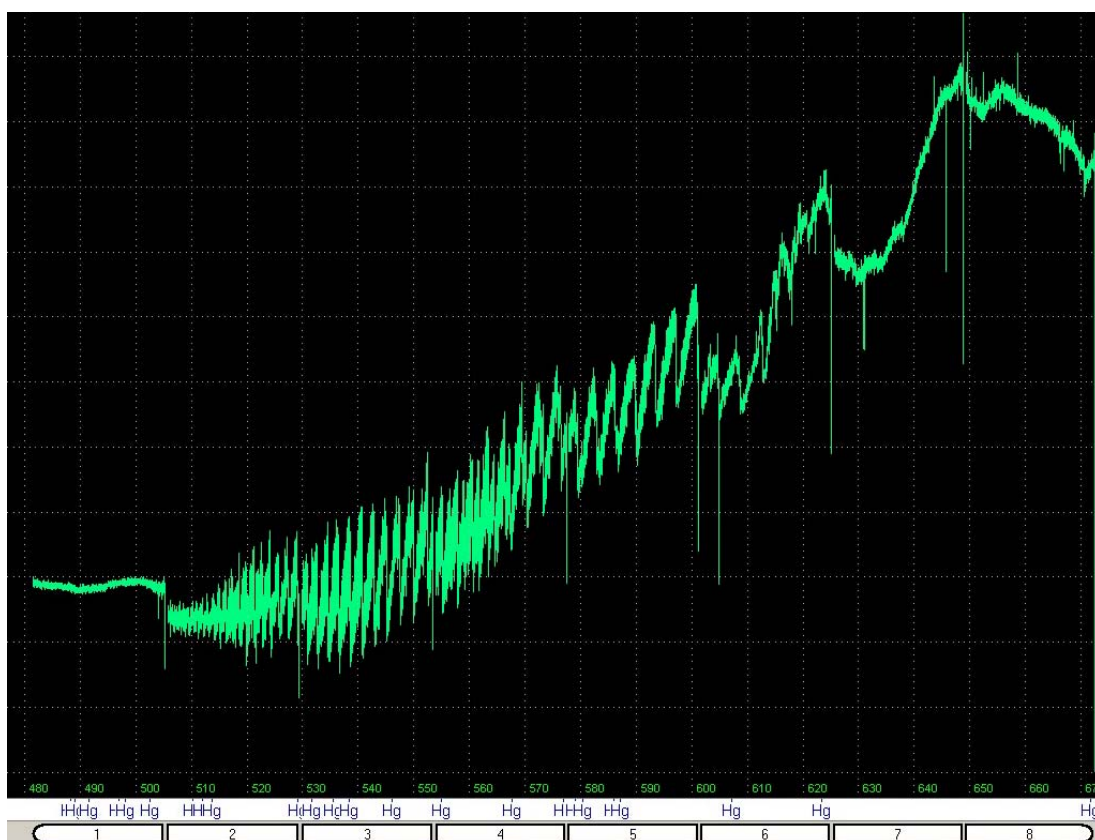


Рис. 21. Спектр поглощения кюветы с парами йода

Сохраните спектр поглощения в текстовый файл.

Визуальное наблюдение и запись спектра галогенной лампы

Заглушите входную щель спектрографа. Замените кювету с парами галогенов фокусирующей линзой. Перемещением лампы и линзы добейтесь равномерного освещения центра заглушки. Аналогичным образом получите спектр излучения лампы накаливания, похожий на спектр рис. 22.

Обработка и анализ результатов

Обработка спектра проводится в программе MathCAD с использованием двух подготовленных для вас файлов.

Первый из них, файл **Iod_1.xmcd**, выполняет фильтрацию спектра, визуализируя его колебательную структуру, что позволяет проще идентифицировать основную и горячие поперечные серии Деландра, красную границу спектра, колебательные полосы, соответствующие максимальным значениям фактора Франка-Кондона. Согласно инструкциям, изложенным в файле, вы измеряете длины волн кантов колебательных полос спектра поглощения, заполняя таблицу Деландра. Обратите внимание, что *положения кантов следует определять с максимально возможной точностью*. Оформляйте результаты в виде таблицы «Порядковый номер канта N » – «длина волны». Здесь N – условная величина, связанная с истинным номером колебательного уровня v' соотношением $N = N_0 - v'$, где N_0 – пока неизвестное целое число. Обратите внимание, что первая «горячая» серия Деландра появляется в спектре при $\lambda \approx 550$ нм, а вторая «горячая» серия – при $\lambda \approx 580$ нм (эти серии соответствуют поглощению с уровнями $v'' = 1$ и $v'' = 2$). Положение кантов полос горячих серий (как минимум, первой) записывайте соответственно в третий и четвертый столбцы вашей таблицы, различая их с кантами основной серии и между собой. Для качественной обработки должно быть измерено не менее 25 кантов в основной серии и не менее 10 – в первой «горячей». Пример записи данных:

N	Основная серия, $v'' = 0$	Первая «горячая» серия, $v'' = 1$	Вторая «горячая» серия, $v'' = 2$
1	504.2		
2	505.12		
3	506.06		
...
24	540.54		
25	542.96	544.48	
26	545.44	546.94	
...
34	568.82	569.4	
35	572.2	572.6	573.26
36	575.62	575.94	576.44
37		579.36	579.78
38		582.96	583.22
...

Полосатый спектр закончится в области $\lambda \geq 630$ нм. Измерьте его точную красную границу. Обратите внимание, в какой последовательности исчезают основная и «горячие» серии. Для определения энергии диссоциации возбужденного терма следует максимально точно определить, *какой серии соответствует последний наблюдаемый вами кант* (красная граница).

Закончив измерения длин волн кантов, найдите в спектре участок, где кант основной серии имеет максимальную амплитуду, и зафиксируйте, какой длине волны он соответствует.

Дальнейшая обработка результатов проводится в файле **Iod_2.xmcd**. Также он содержит подробные комментарии и другую полезную информацию. *Даже если вы обрабатываете результаты самостоятельно, настоятельно рекомендуем ознакомиться с листингом файла, приведенном в прил. 2!* Здесь приведен лишь краткий алгоритм получения молекулярных констант.

Определение параметров основного терма молекулы йода

Рассчитать первые разности основной и первой горячей серий. По схождению первых разностей определить энергию фотодиссоциации молекулы на атомы $I(P_{1/2})$ и $I(P_{3/2})$. По полученному значению и энергии $P_{1/2} \rightarrow P_{3/2}$ перехода в атоме йода ($7\,598\text{ см}^{-1}$) вычислить энергию диссоциации основного состояния. Фиксируя сдвиг между первыми разностями основной и первой горячей серий, определить энергию колебательного кванта основного состояния. Из полученных значений энергии диссоциации и колебательного кванта в предположении справедливости потенциала Морзе вычислить константу ангармоничности.

Определение параметров возбужденного терма молекулы йода

По двойным разностям основной серии определить константу ангармоничности возбужденного терма. Найти энергию фотона, соответствующую наблюдаемой красной границе полосатого спектра. Вычислить энергию между основными колебательными состояниями основного и возбужденного термов. Определить энергию диссоциации возбужденного терма и колебательный квант. Оценить сдвиг равновесного расстояния возбужденного терма относительно основного терма.

Построить по полученным данным графики основного и возбужденного терма. Сравнить полученные в работе величины с приведенными в прил. 1 справочными значениями. Проанализировать разницу и возможные источники погрешностей.

Определение равновесного межъядерного расстояния в возбужденном состоянии

Определить истинный номер кванта основной серии, который соответствует максимальному перекрытию колебательных волновых функций (максимальному значению фактора Франка-Кондона). Используя полученные вами молекулярные константы начального и конечного термов, рассчитать параметры потенциалов Морзе. Определить, при каком сдвиге равновесного межъядерного расстояния между нижним и верхним термами теоретический максимум поглощения будет соответствовать экспериментальному значению.

Таблица 3

Нумерация некоторых колебательных полос в переходе ($X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^3\Pi_{ou}^+$) в спектрах брома и йода (указано положение головы колебательных полос)

Br ₂			I ₂		
v'	v''	λ , nm	v'	v''	λ , nm
15	0	558.47	18	0	567.79
16	0	555.12	26	0	546.82
17	0	551.93	27	0	543.47
21	0	540.67	28	0	541.18
			29	0	539.89
			30	0	536.87

Оценка колебательной и вращательной температуры молекул

Из интенсивности поглощения в основной и в горячих сериях Деландра с учетом известных значений факторов Франка-Кондона (см. Таблицу 4) определить относительную

заселенность основного и двух первых колебательно-возбужденных уровней X терма. Колебательная температура оценивается в условиях равновесной бoльцмановской заселенности этих уровней.

Таблица 4

Факторы Франка-Кондона для перехода ($X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^3\Pi_{0u}^+$) в молекуле I_2

v''	0	1	2	v''	0	1	2
v'				v'			
0	1.84E-09	4.72E-08	5.90E-07	25	2.77E-02	2.41E-02	1.44E-04
1	2.60E-08	6.05E-07	6.81E-06	26	2.92E-02	2.00E-02	1.24E-03
2	1.89E-07	3.99E-06	4.04E-05	27	3.04E-02	1.61E-02	3.12E-03
3	9.44E-07	1.81E-05	1.64E-04	28	3.12E-02	1.24E-02	5.43E-03
4	3.65E-06	6.33E-05	5.14E-04	29	3.16E-02	9.14E-03	7.83E-03
5	1.17E-05	1.82E-04	1.32E-03	30	3.18E-02	6.37E-03	1.01E-02
6	3.19E-05	4.49E-04	2.88E-03	31	3.16E-02	4.13E-03	1.19E-02
7	7.70E-05	9.73E-04	5.53E-03	32	3.11E-02	2.41E-03	1.34E-02
8	1.67E-04	1.90E-03	9.47E-03	33	3.05E-02	1.20E-03	1.42E-02
9	3.32E-04	3.37E-03	1.47E-02	34	2.96E-02	4.39E-04	1.46E-02
10	6.10E-04	5.51E-03	2.09E-02	35	2.86E-02	6.62E-05	1.45E-02
11	1.05E-03	8.39E-03	2.75E-02	36	2.74E-02	1.38E-05	1.40E-02
12	1.69E-03	1.20E-02	3.36E-02	37	2.61E-02	2.12E-04	1.32E-02
13	2.58E-03	1.62E-02	3.84E-02	38	2.48E-02	5.96E-04	1.22E-02
14	3.76E-03	2.07E-02	4.11E-02	39	2.35E-02	1.10E-03	1.11E-02
15	5.24E-03	2.53E-02	4.13E-02	40	2.21E-02	1.69E-03	9.82E-03
16	7.03E-03	2.96E-02	3.91E-02	41	2.07E-02	2.30E-03	8.58E-03
17	9.10E-03	3.32E-02	3.46E-02	42	1.94E-02	2.90E-03	7.37E-03
18	1.14E-02	3.58E-02	2.85E-02	43	1.81E-02	3.48E-03	6.23E-03
19	1.39E-02	3.73E-02	2.18E-02	44	1.68E-02	4.00E-03	5.20E-03
20	1.64E-02	3.75E-02	1.51E-02	45	1.56E-02	4.46E-03	4.27E-03
21	1.90E-02	3.65E-02	9.25E-03	46	1.45E-02	4.84E-03	3.45E-03
22	2.15E-02	3.45E-02	4.67E-03	47	1.34E-02	5.15E-03	2.75E-03
23	2.38E-02	3.16E-02	1.64E-03	48	1.24E-02	5.38E-03	2.16E-03
24	2.59E-02	2.80E-02	1.80E-04	49	1.14E-02	5.54E-03	1.66E-03

Наш спектр поглощения йода записан при неразрешенной вращательной структуре. Однако оценку вращательной температуры можно получить по контуру подходящей колебательной полосы (по скорости падения интенсивности поглощения к хвосту колебательной полосы). Для этого, считая множители Хёндля-Лондона примерно равными J'' , следует найти относительные заселенности вращательных состояний исходного терма и снова использовать приближение бoльцмановского равновесия. При этом не забывайте при $(2J+1)$ -вырождение вращательных состояний! Нужные вращательные постоянные начального и конечного термов приведены ниже в прил. 1.

В качестве отчета о проделанной работе должны быть представлены спектры поглощения (обзорный и 3-4 характерные фрагмента), таблица с первичными измерениями серий Деландра и таблица, содержащая все полученные вами параметры двух молекулярных термов вместе с их справочными значениями.

Контрольные вопросы

1. Краткая теория структуры переходов в двухатомной молекуле. При ответе использовать рисунки из методического пособия.
2. Почему пары йода имеют фиолетовую окраску?

3. Объяснить два способа спектроскопического определения энергии диссоциации двухатомной молекулы.
4. Исходя из полученных в работе данных, оценить количество колебательных уровней в основном состоянии молекулы I_2 .
5. Чему равна длина волны перехода между уровнями $\nu'' = 0$ и $\nu'' = 1$ основного состояния?
6. Объяснить, почему правые границы полос более темные.
7. Оценить, какой вращательный уровень основного терма молекулы йода имеет в вашем эксперименте наибольшую заселенность.
8. Определить смещение канта относительно центра колебательной полосы для исследуемого перехода.
9. Оценить разрешение спектрального прибора, необходимое для разрешения вращательной структуры спектра молекулы йода.

Библиографический список

1. Бурмасов В. С., Оришич А. М. Физика и химия атомов и молекул. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2006.
2. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Эдиториал УРСС, 2001.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М: Наука, 1989.
4. Оптика и атомная физика / Под ред. Р. И. Солоухина. Новосибирск: Наука, 1983.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Константы молекулы I_2

Источник:

Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. М.: Мир, 1984;
электронные версии:

<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=I2&NoIon=on&Units=SI&cDI=on>
<http://www.iherd.ras.ru/cdmrus/constants.php?molid=274>

Приведенная масса m (а.е.м.) = 63.452238

Энергия диссоциации D_0 (эВ) = 1.54238

Потенциал ионизации $I.P.$ (эВ) = 9.311

Состояние	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	R_e (Å)	ν_{00}
$X^1\Sigma_g^+$	0	214.50	0.615	0.03737	2.666	
$B^3\Pi_{0+u}$	15769.01	125.70	0.764	0.02904	3.025	15724.57 (переход в $X^1\Sigma_g^+$)

В первом столбце приведены электронные состояния и символы их симметрии, далее даны электронные термы (T_e), колебательные постоянные (ω_e и $\omega_e x_e$), вращательная постоянная (B_e), межъядерные расстояния (R_e) и значения ν_{00} , соответствующие наблюдаемым переходам между отдельными электронными состояниями. В таблице все величины приведены в единицах см^{-1} (если не указано иное).

Важные переводные множители:

1 эВ = 8065.48 см^{-1} ; 1 К = 0.000 086 173 эВ; 1 кДж/моль = 83.5935 см^{-1} ; $k/hc = 0.695030 \text{ см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Текст файла `Iod_2.mcd`

Получение параметров электронных термов из спектра поглощения молекулы I_2

Регистрация спектра производится в цифровом виде на спектрографе PGS-2 с использованием многоканального анализатора МАЭС и программы «АТОМ».

Сначала в файле `Iod_1.xmcd` проводится обработка файлов с исходными данными (нормировка на исходный спектр галогенной лампы, выделение колебательной структуры, измерение длин волн основной и первой горячей поперечных серий Деландра).

Настоящий файл использует полученную в `Iod_1.xmcd` таблицу, содержащую длины волн основной и первой горячей серий.

Общие замечания

1. Файл составлен для работы, в которой измерены канты основной и первой "горячей" серий Деландра. При необходимости обработать еще и вторую "горячую" серию – добавьте в файл необходимые операции.
2. Величины, относящиеся к основной и первой "горячей" серии, имеют индексы "0" и "1" соответственно. Величины, относящиеся к основному и возбужденному электронным состояниям молекулы йода, – индексы "g" и "e".
3. Поля, которые вам следует изменять согласно своим измерениям, выделены **желтым** цветом. Наиболее важные из рассчитанных параметров – **голубым**.
4. В конце работы с программой MathCAD **скопируйте все графики и выделенные цветом данные и вставьте их как точечные рисунки в файл Word**. Используйте опции "Правка" и "Специальная вставка". Распечатайте полученный файл. Вы будете использовать его при сдаче работы.

Задание 1.

Составление волновых чисел для серий Деландра

Скопируйте из файла Iod_1.xmcd уже составленную вами таблицу для длин волн серий переходов

Id :=

	1	2
1	506.92	0
2	507.59	0
3	508.31	0
4	509.07	0
5	509.88	0
6	510.72	0
7	511.64	0
8	512.58	0
9	513.6	0
10	514.68	0
11	515.78	0
12	516.96	0
13	518.2	0
14	519.49	0
15	520.84	0
16	522.27	0
17	523.74	...

Введите условные порядковые номера первого и последнего кантов каждой серии

first_0 := 2, last_0 := 41, first_1 := 32, last_1 := 43

j0 := 1..last_0 - first_0 + 1, j1 := 1..last_1 - first_1 + 1

Определяем волновые числа (энергии) фотонов в каждой серии (в cm^{-1}):

$S0_{j0} := 10^7 \cdot (\text{Id}_{\text{first}_0+j0-1,1})^{-1}$, $S1_{j1} := 10^7 \cdot (\text{Id}_{\text{first}_1+j1-1,2})^{-1}$

Задание 2.

Определение параметров основного состояния молекулы йода

Нумеруем "первые разности" - разности энергий фотонов соседних кантов. Их будет на единицу меньше, чем самих кантов:

$m0 := 1..last_0 - first_0$, $m1 := 1..last_1 - first_1$

Вычисляем "первые разности":

$\Delta S0_{m0} := S0_{m0} - S0_{m0+1}$, $\Delta S1_{m1} := S1_{m1} - S1_{m1+1}$

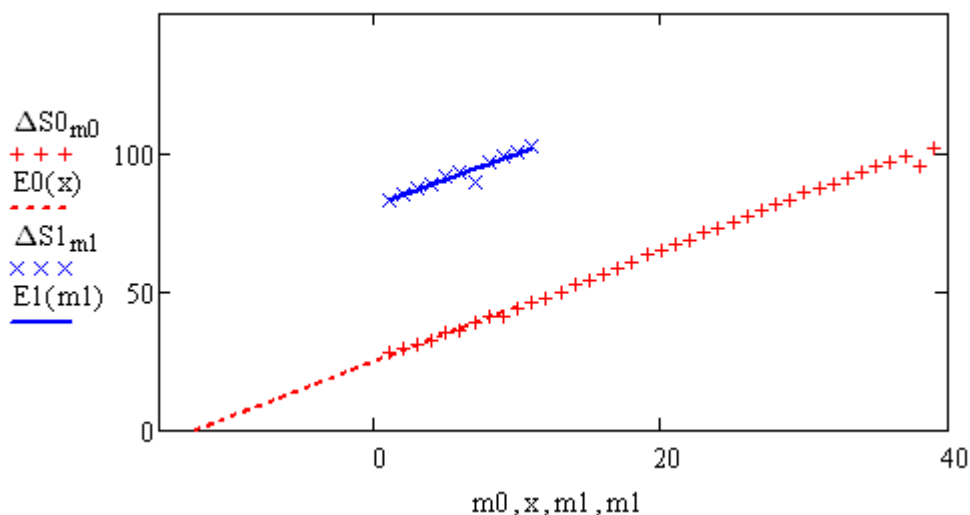
Аппроксимируем зависимость первых разностей от номера канта прямыми линиями:

$n0_{m0} := m0$, $n1_{m1} := m1$, $Pr0 := \text{line}(n0, \Delta S0)$, $Pr1 := \text{line}(n1, \Delta S1)$

$Pr0 = \begin{pmatrix} 24.853 \\ 1.988 \end{pmatrix}$, $Pr1 = \begin{pmatrix} 81.257 \\ 1.849 \end{pmatrix}$

Обратите внимание, насколько различаются наклоны линий: в потенциале Морзе они должны быть одинаковы!

$E0(x) := Pr0_1 + x \cdot Pr0_2$, $E1(x) := Pr1_1 + x \cdot Pr1_2$



Первые разности основной серии сходятся к нулю при канте с условным номером $m0=m0_blue$

$$m0_blue := -\left[Pr0_1 \cdot (Pr0_2)^{-1}\right], \quad m0_blue = -12.4986$$

Энергия фотона при $m0=m0_blue$ (то есть энергия фотодиссоциации молекулы на атомы $I(P1/2)$ и $I(P3/2)$) есть

$$S0_blue := S0_1 + \sum_{n=0}^{ceil(m0_blue)} E0(n), \quad S0_blue = 19869 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Для атома йода энергия перехода $I(P1/2) \rightarrow I(P3/2)$

$$E_{at} := 7603 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

В результате энергия диссоциации основного электронного состояния

$$D_g := S0_blue - E_{at}, \quad D_g = 12266 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Переводя в электрон-Вольты ($1 \text{ эВ} = 8065.5 \text{ cm}^{-1}$):

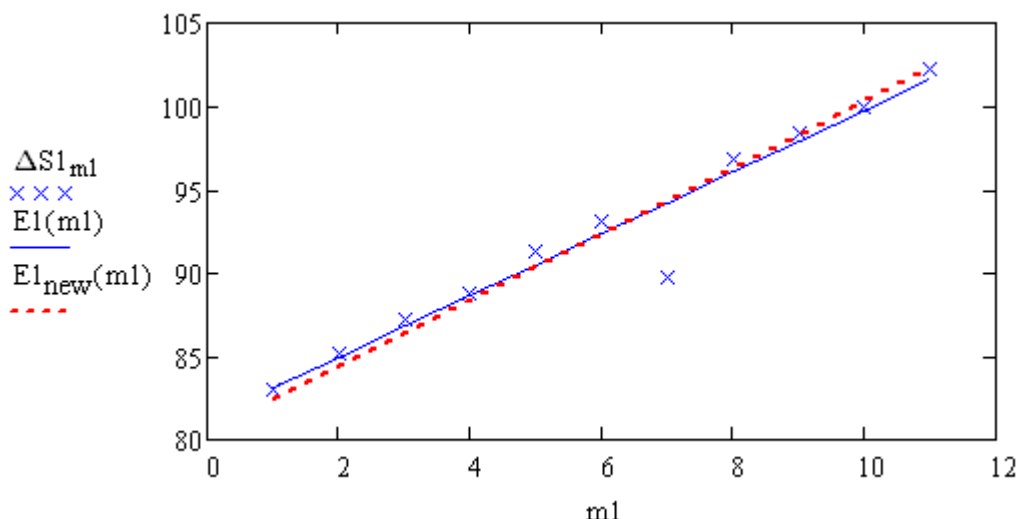
$$D_g \cdot 8065.5^{-1} = 1.521 \text{ (эВ)}$$

Повторив такую же экстраполяцию для первой "горячей" серии Деландра, мы получим энергию фотодиссоциации $S1_blue$ с первого колебательного уровня. Однако погрешность прямой экстраполяции "горячих" разностей гораздо выше. Поэтому правильнее воспользоваться более точной величиной наклона, полученной для основной серии. Проведем линию с таким наклоном через среднюю точку разностей горячей серии:

$$\text{mean}(\Delta S1) = 92.3542, \quad \text{mean}(n1) = 6$$

$$E1_{new}(x) := \text{mean}(\Delta S1) + Pr0_2 \cdot (x - \text{mean}(n1))$$

- искомая прямая



Визуально различия двух линий обычно невелики, однако точность расчета существенно повышается.

$$m1_blue := (\text{mean}(n1) \cdot \text{PrO}_2 - \text{mean}(\Delta S1)) \cdot (\text{PrO}_2)^{-1}, \quad m1_blue = -40.4447$$

$$S1_blue := S1_1 + \sum_{n=0}^{\text{ceil}(m1_blue)} E1_new(n), \quad S1_blue = 19651 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Отличие этой величины от $S0_blue$ есть, очевидно, энергия колебательного перехода $v''=0 \rightarrow v'=1$ в основном электронном состоянии

$$h\nu_{g01} := S0_blue - S1_blue, \quad h\nu_{g01} = 217.8 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Уровни колебательной энергии в потенциале Морзе имеют вид

$E(v) = h\nu(v + 1/2) - h\nu\chi(v + 1/2)^2$. Здесь χ – константа ангармонизма, ν – **частота нулевых колебаний**, то есть частота **бесконечно малых** колебаний вблизи точки равновесия ангармонической системы. В этом смысле колебания молекулы даже на низших $v=0$ и $v=1$ уровнях уже не гармонические, и определенная вами частота ν_{g01} отличается от равновесной частоты основного терма ν_g .

$$\nu_{g01} = (1 - 2\chi)\nu_g. \quad (1)$$

Кроме того, следует различать полученную вами энергию диссоциации D от энергии $D0$, отсчитываемой от дна потенциальной ямы. Очевидно

$$D0 = D + E(v=0) = D + 1/2 \cdot h\nu \cdot (1 - \chi/2). \quad (2)$$

В потенциале Морзе энергии $h\nu$, $D0$ и константа ангармоничности χ связаны соотношением

$$h\nu = 4 \cdot D0 \cdot \chi. \quad (3)$$

Разрешая систему (1)–(3) относительно χ , получаем для χ уравнение

$$\frac{\chi(1 - 2\chi)}{(1 - \chi)^2} = \frac{h\nu_{g01}}{4D}$$

которое легко решается средствами MathCad.

Входное (примерное) значение χ_g

$\chi_g := 0.01$ – поварьировать его, чтобы убедиться в неизменности результата!

$$\chi_g := \text{root} \left[\frac{\chi_g \cdot (1 - 2\chi_g)}{(1 - \chi_g)^2} - \frac{h\nu_{g01}}{4D_g}, \chi_g \right]$$

$$\chi_g = 4.439 \times 10^{-3}, \quad h\nu_g := h\nu_{g01} \cdot (1 - 2 \cdot \chi_g)^{-1}, \quad D0_g := D_g + \frac{1}{2} h\nu_g \cdot \left(1 - \frac{\chi_g}{2} \right)$$

$$h\nu_g = 219.8 \text{ (cm}^{-1}\text{)}, \text{ то есть } h\nu_g \cdot \chi_g = 0.976 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

$$D0_g = 12375.6 \text{ (cm}^{-1}\text{)}, \quad D0_g \cdot 8065.5^{-1} = 1.5344 \text{ (эВ)}$$

Задание 3. Определение параметров состояния В³П молекулы йода

Введите найденную вами длину волны, соответствующую красной границе полосатого спектра:

$$\lambda_{red} := 652.07$$

Это соответствует энергии перехода

$$S_{red} := 10^7 (\lambda_{red})^{-1}, \quad S_{red} = 15336 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Но, как вы должны были понять при анализе спектра поглощения, эта граница соответствует переходам не с основного, а с колебательно-возбужденного уровня нижнего терма, то есть границе одной из "горячих" серий Деландра. Граница же основной серии будет смещена по энергии на $h\nu_g(1-2\chi_g)$ или на $2h\nu_g(1-3\chi_g)$, или ...). Введите поправку, соответствующую вашим наблюдениям:

$$S0_{red} := S_{red} + 2h\nu_g(1-3\chi_g) \quad S0_{red} = 15769 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

$$D_e := S0_{blue} - S0_{red}$$

Энергия диссоциации возбужденного терма

$$D_e = 4099 \text{ (cm}^{-1}\text{)}, \quad D_e \cdot 8065.5^{-1} = 0.508 \text{ (эВ)}$$

Константа ангармоничности возбужденного терма χ_e непосредственно следует из угла наклона линейной аппроксимации первых разностей:

$$Pr0_2 = 2 \cdot h\nu_e \cdot \chi_e.$$

Комбинируя это с

$$h\nu_e = 4 \cdot D0_e \cdot \chi_e,$$

получим (пренебрегая пока различием между D_e и $D0_e$)

$$\chi_e := \sqrt{\frac{Pr0_2}{8D_e}}, \quad \chi_e = 0.00779 \quad \text{и} \quad h\nu_e := \frac{Pr0_2}{2\chi_e} \quad h\nu_e = 127.6851$$

Уточнить результат можно итерациями.

Шаг 1:

$$D0_e := D_e + \frac{1}{2}h\nu_e \left(1 - \frac{\chi_e}{2}\right), \quad \chi_e := \sqrt{\frac{Pr0_2}{8D0_e}}, \quad \chi_e = 0.00773, \quad h\nu_e := \frac{Pr0_2}{2\chi_e}, \quad h\nu_e = 128.6716$$

Шаг 2:

$$D0_e := D_e + \frac{1}{2}h\nu_e \left(1 - \frac{\chi_e}{2}\right), \quad \chi_e := \sqrt{\frac{Pr0_2}{8D0_e}}, \quad \chi_e = 0.00773$$

Если расхождение значений χ_e в последовательных шагах пренебрежимо мало, то итерации можно прекратить.

$$\chi_e = 7.73 \times 10^{-3}, \quad \text{то есть} \quad h\nu_e \cdot \chi_e = 0.994 \text{ (cm}^{-1}\text{)}, \quad D0_e \cdot 8065.5^{-1} = 0.5162 \text{ (эВ)}$$

$$h\nu_e = 128.67 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Энергия перехода $v'=0 \rightarrow v'=1$ для возбужденного электронного терма

$$h\nu_{e01} := h\nu_e \left(1 - 2\chi_e\right), \quad h\nu_{e01} = 126.68 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Задание 4. Определение равновесного межъядерного расстояния R_e возбужденного терма

Линейность первых разностей позволяет предположить, что верхний терм наблюдаемого перехода в молекуле I_2 хорошо аппроксимируется потенциалом Морзе

$$U_e(r) = T_e + D0_e \cdot [1 - \exp(-\beta_e \cdot (r - R_e))]^2,$$

где $D0_e$ – глубина потенциальной ямы, R_e – равновесное расстояние между ядрами, T_e – сдвиг терма по энергии относительно основного состояния. Обратите внимание, что значение энергии T_e в потенциале Морзе достигается при $r=R_e$, то есть сдвиг должен быть рассчитан между **дном** основного и **дном** возбужденного термов:

$$T_e := S0_red + \frac{1}{2} h \nu_g \cdot \left(1 - \frac{\chi_g}{2}\right) - \frac{1}{2} h \nu_e \cdot \left(1 - \frac{\chi_e}{2}\right), \quad T_e = 15815 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Коэффициент ангармоничности Морзе β_e (не путать с константой ангармонизма χ !) связан с определенными вами параметрами терма

$$(\beta_e / 2\pi)^2 = (2 \cdot \mu \cdot c \cdot \chi_e \cdot (h \nu_e)) / h.$$

Здесь μ – приведенная масса молекулы, c – скорость света, h – постоянная Планка. (Это соотношение записано в используемых вами обозначениях, где энергия $h \nu_e$ выражена в обратных длинах волн.)

$$\mu := 1.6606 \cdot 10^{-24} \cdot \frac{127}{2} \text{ (г)}, \quad \beta_e := 2\pi \sqrt{\frac{2\mu \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot \chi_e \cdot h \nu_e}{6.626 \cdot 10^{-27}}}, \quad \beta_e = 1.94 \times 10^8 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Равновесное межъядерное расстояние R_e молекулы в основном и возбужденном состоянии легко определялось бы по вращательной структуре спектра. Без разрешения вращательной структуры измерения позволяют определить лишь **сдвиг расстояния** R_e при возбуждении молекулы. Поэтому считаем равновесное межъядерное расстояние основного терма известным:

$$R_g := 0.2666 \text{ (nm)}$$

Сначала сопоставим приписанному вами условному "номеру" канта истинный номер уровня v' возбужденного терма, куда происходит поглощение. Уровни колебательной энергии в потенциале Морзе имеют вид

$E(v) = h \nu(v + 1/2) - h \nu \chi(v + 1/2)^2$. Тогда наивысший существующий уровень v_{\max} – последний перед достижением $E(v)$ своего максимума.

$$v_{\max} := \text{floor}\left(\frac{1}{2\chi_e} - \frac{1}{2}\right), \quad v_{\max} = 64$$

Так как последний кант в вашем спектре имел порядковый "номер"

$$\text{ceil}(m0_blue) = -12$$

то "номер" канта $j0$ связан с истинной величиной v' очевидным соотношением

$$v0(j0) := v_{\max} + \text{ceil}(m0_blue) - j0, \quad v0(\text{ceil}(m0_blue)) = 64$$

Полезно сравнить полученную нумерацию v' с действительностью: точные эксперименты показывают, что кант основной серии, ближайший к 542,1 нм (18428 cm^{-1}), соответствует переходу на $v'=27$. По вашим измерениям

$$\Delta j0 := |S0j0 - 18428|, \quad \min(\Delta) = 6.8788,$$

$$M_{1j0} := j0, \quad M_{\text{tot}} := \text{augment}(\Delta, M_1), \quad M_{\text{sort}} := \text{csort}(M_{\text{tot}}, 1)$$

То есть кант, ближайший к 18428 cm^{-1} , имеет "номер"

$$M_{\text{sort}_{1,2}} = 26$$

и соответствует переходу на уровень с $v' =$

$$v0(M_{\text{sort}_{1,2}}) = 26$$

Введите порядковый номер среднего из наиболее четких кантов наблюдавшейся вами основной серии (что примерно соответствует максимуму поглощения):

$$j0_{\text{sharp}} := 21$$

При этом фотон с энергией

$$E_{\text{sharp}} := S0_{j0_{\text{sharp}}}, \quad E_{\text{sharp}} = 18789.6 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

возбуждает молекулу на уровень v'

$$v_{\text{sharp}} := v_0(j_0^{\text{sharp}}), \quad v_{\text{sharp}} = 31$$

Из принципа Франка-Кондона следует, что максимум поглощения наблюдается при наибольшем перекрытии волновых функций (в.ф.) нижнего (v'') и верхнего (v') состояний. В основной серии $v''=0$, то есть в.ф. нижнего состояния максимальна при $r=R_g$. Если номер v' достаточно велик, то мы можем применить квазиклассическое приближение и считать, что максимум в.ф. верхнего состояния достигается в точке поворота. Тогда на уровне $v' = v_{\text{sharp}}$ координата точки поворота должна быть близка к R_g , то есть

$$E_{\text{sharp}} = T_e + D_0 \cdot [1 - \exp(-\beta_e \cdot (R_g - R_e))]^2.$$

Решая это уравнение относительно R_e , получим

$$R_e := R_g + \frac{10^7}{\beta_e} \cdot \ln \left(1 + \sqrt{\frac{E_{\text{sharp}} - T_e}{D_0}} \right), \quad R_e = 0.298 \text{ (nm)}$$

Примечания:

1) Множитель "10⁷" добавлен, чтобы получить R_e в нанометрах.

2) При решении квадратного уравнения был выбран корень, для которого $R_e > R_g$.

Обоснуйте этот выбор на основании ваших спектральных наблюдений!

Задание 5 (дополнительное).

Графическое представление изученных термов

Подытожим проделанную работу, построив по полученным данным единую схему участвующих в переходе термов.

Вычислим коэффициент ангармоничности Морзе для основного состояния:

$$\beta_g := 2\pi \sqrt{\frac{2\mu \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot \chi_g \cdot h\nu_g}{6.626 \cdot 10^{-27}}}, \quad \beta_g = 1.92 \times 10^8 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Определим функции Морзе для основного

$$U_g(r) := D_0 \cdot \left[1 - \exp \left[\frac{-\beta_g}{10^7} \cdot (r - R_g) \right] \right]^2$$

и возбужденного

$$U_e(r) := T_e + D_0 \cdot \left[1 - \exp \left[\frac{-\beta_e}{10^7} \cdot (r - R_e) \right] \right]^2$$

состояний. Здесь величины r следует подставлять в нанометрах.

$$r := 0.2, 0.205 \dots 0.6$$

Итоговые аппроксимации реальных термов потенциалами Морзе показаны на графике ниже. Здесь же показаны нулевые уровни верхнего E_0 и нижнего E_0 термов и уровень v_{sharp} , соответствующий максимальному поглощению.

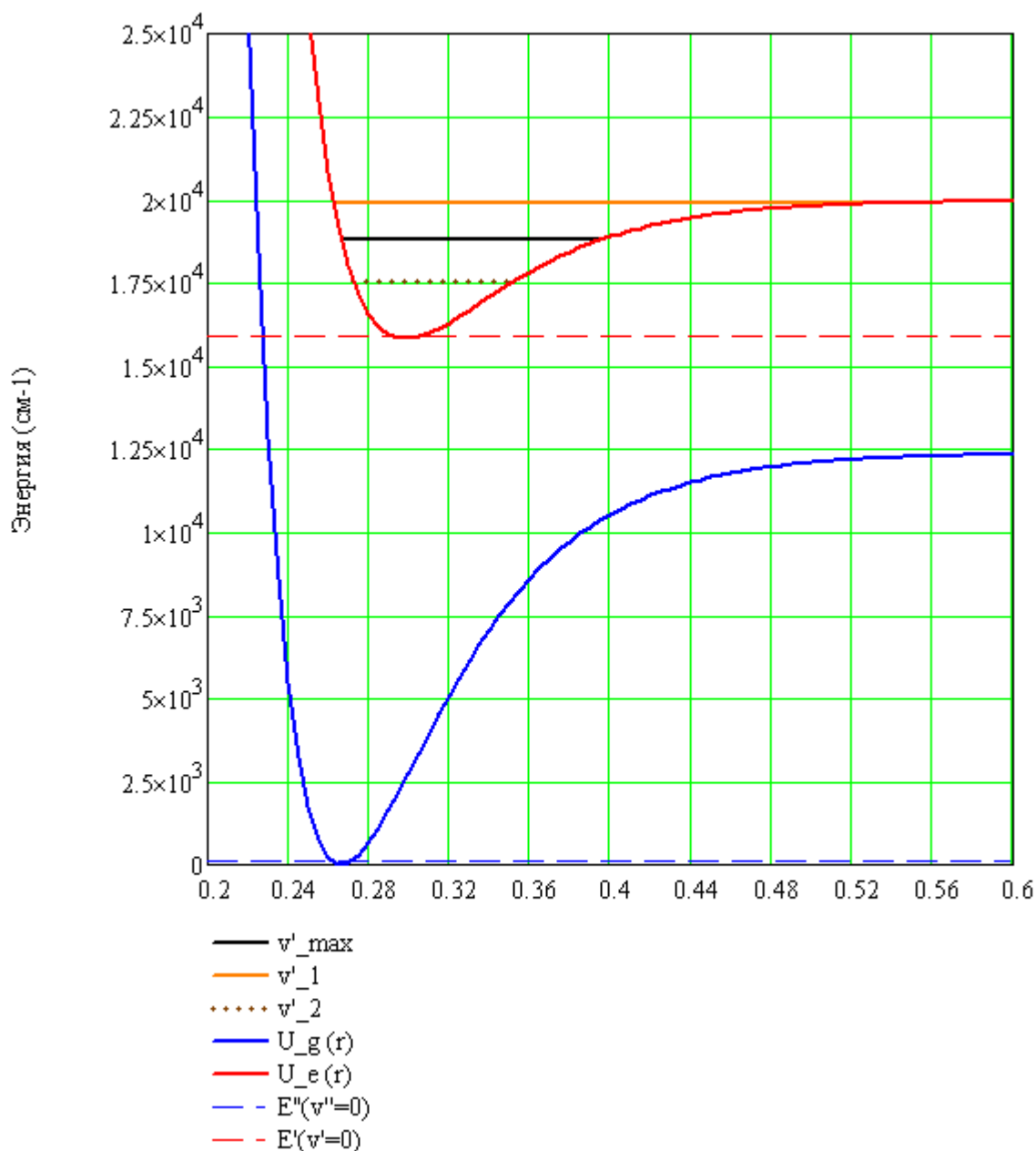
$$E_0^g := \frac{1}{2} h\nu_g \cdot \left(1 - \frac{\chi_g}{2} \right), \quad E_0^e := T_e + \frac{1}{2} h\nu_e \cdot \left(1 - \frac{\chi_e}{2} \right), \quad z := 1 \dots 2$$

$$r_{\text{sharp}1} := R_e - \frac{10^7}{\beta_e} \cdot \ln \left(1 + \sqrt{\frac{E_{\text{sharp}} - T_e}{D_0}} \right), \quad r_{\text{sharp}2} := R_e - \frac{10^7}{\beta_e} \cdot \ln \left(1 - \sqrt{\frac{E_{\text{sharp}} - T_e}{D_0}} \right)$$

$$E_1 := T_e + h\nu_e \cdot \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) - h\nu_e \cdot \chi_e \cdot \left(v_1 + \frac{1}{2} \right)^2, \quad r_{11} := R_e - \frac{10^7}{\beta_e} \cdot \ln \left(1 + \sqrt{\frac{E_1 - T_e}{D_0}} \right)$$

$$E_2 := T_e + h\nu_e \cdot \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) - h\nu_e \cdot \chi_e \cdot \left(v_2 + \frac{1}{2} \right)^2, \quad r_{12} := R_e - \frac{10^7}{\beta_e} \cdot \ln \left(1 - \sqrt{\frac{E_1 - T_e}{D_0}} \right)$$

$$r_{2_1} := R_e - \frac{10^7}{\beta_e} \cdot \ln \left(1 + \sqrt{\frac{E_2 - T_e}{D0_e}} \right), \quad r_{2_2} := R_e - \frac{10^7}{\beta_e} \cdot \ln \left(1 - \sqrt{\frac{E_2 - T_e}{D0_e}} \right)$$



Также на графике изображены два произвольных колебательных уровня верхнего

терма. Задайте их номера: $v_1 \equiv 55$, $v_2 \equiv 15$

Межъядерное расстояние при колебаниях молекулы на этих уровнях меняется, соответственно, в интервалах от

$r_{1_1} = 0.263$ до $r_{1_2} = 0.535$ (нм) и от $r_{2_1} = 0.272$ до $r_{2_2} = 0.352$ (нм)

Скопируйте интервалы изменения r для уровней v_{sharp} и v_{max} .

Задание 6 (дополнительное). Перекрывание волновых функций верхнего и нижнего термов.

Аппроксимация основного и возбужденного терма потенциалами Морзе позволяет воспользоваться точным решением уравнения Шрёдингера (Ландау-III, задача 4 к параграфу 23) и построить ядерную волновую функцию при колебательном квантовом числе v .

Заметим, что Ландау использует другую форму потенциала Морзе
 $U(x) = A \cdot \exp(-\alpha x) \cdot [\exp(-\alpha x) - 2]$,
 в которой минимальная энергия, равная $-A$, достигается при $x = 0$.
 Прибавив и отняв A , получим
 $U(x) = A \cdot (1 - \exp(-\alpha x))^2 - A$, то есть
 параметры A , α , x связаны с нашими как:
 $A = D_0$, $\alpha = \beta_e$, $x = r - R_e$, а сдвиг потенциала $T_e = -A$.

Вычисляем в.ф. верхнего терма при $v' =$

$$v_e = 0 \quad \text{и в.ф. нижнего терма при } v'' =$$

$$v_g = 8$$

(Для удобства анализа номера уровней вводятся глобальным образом ниже, около графиков полученных функций.)

Задаем (в нанометрах) диапазон меядерных расстояний и шаг, с которым будут вычисляться в.ф.

$$r_{\min} := 0.2 \quad r_{\max} := 0.5 \quad \text{step} := 0.0002, \quad i := 1.. \left(\frac{r_{\max} - r_{\min}}{\text{step}} \right) + 1$$

Введем нужные для расчета константы - скорость света c и постоянную Планка h , все в системе СГСЕ:

$$c := 2.998 \cdot 10^{10}, \quad h := 6.63 \cdot 10^{-27}$$

Определяем вырожденную гипергеометрическую функцию (которая заменяет полиномы Эрмита при переходе к потенциалу Морзе):

$$F(x, y, z) := 1 + \sum_{j=1}^{-x} \left[\frac{\prod_{k=0}^{j-1} (x+k)}{\prod_{k=0}^{j-1} (y+k)} \cdot \frac{z^j}{j!} \right]$$

Вычисляем волновую функцию верхнего терма:

$$r_1 := r_{\min} + (i-1) \cdot \text{step}$$

--> диапазон x

$$x := r - R_e \quad C_1 := \frac{\beta_e}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{h}{2 \cdot \mu \cdot c \cdot D_0}} \quad C_1 = 0.01546$$

Новая безразмерная переменная ξ

$$\xi_1 := \frac{2}{C_1} \cdot \exp(-\beta_e \cdot 10^{-7} \cdot x_1)$$

Энергия уровня (от дна терма)

$$E_v := -D_0 \cdot \left[1 - C_1 \cdot \left(v_e + \frac{1}{2} \right) \right]^2, \quad E_v = -4099.4 \quad (\text{см}^{-1})$$

Параметр s

$$s := C_1^{-1} \cdot \sqrt{\frac{-E_v}{D_0}}, \quad s = 64.1733$$

Для проверки вычисляем n (должен получиться номер уровня v_e):

$$n := C_1^{-1} - \left(s + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0$$

Волновая функция

$$\psi_i := \exp\left[\frac{-\xi_i}{2} + (s \cdot \ln(\xi_i))\right] \cdot F(-n, 2s + 1, \xi_i)$$

Аналогично для основного состояния:

Переменная x_g ,

$$x_g := r - R_g$$

$$C_{1g} := \frac{\beta_g}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{h}{2 \cdot \mu \cdot c \cdot D0_g}}$$

Безразмерная переменная ξ ,

$$\xi_{g_i} := \frac{2}{C_{1g}} \cdot \exp\left(-\beta_g \cdot 10^{-7} \cdot x_{g_i}\right)$$

Энергия уровня (от дна терма)

$$E_{vg} := -D0_g \left[1 - C_{1g} \left(v_g + \frac{1}{2}\right)\right]^2, \quad E_{vg} = -10577 \quad (\text{см}^{-1})$$

Параметр s_g ,

$$s_g := C_{1g}^{-1} \cdot \sqrt{\frac{-E_{vg}}{D0_g}}, \quad s_g = 104.0573$$

Проверка

($n_g = v_g$):

$$n_g := C_{1g}^{-1} - \left(s_g + \frac{1}{2}\right), \quad n_g = 8$$

Волновая функция

$$\psi_{g_i} := \exp\left[\frac{-\xi_{g_i}}{2} + (s_g \cdot \ln(\xi_{g_i}))\right] \cdot F(-n_g, 2s_g + 1, \xi_{g_i})$$

Из-за больших чисел нормируем волновые функции "постепенно":

$$\text{Norm} := \sum_i \sqrt{|\psi_i|} \cdot \text{step}, \quad \text{Norm} = 1.1915 \times 10^{52}, \quad \psi_{n_i} := \frac{\psi_i}{\text{Norm}}$$

$$\text{Norm} := \sum_i |\psi_{n_i}| \cdot \text{step}, \quad \text{Norm} = 3.6716 \times 10^{53}, \quad \psi_{n_i} := \frac{\psi_{n_i}}{\text{Norm}},$$

$$\text{Norm} := \sum_i (\psi_{n_i})^2 \cdot \text{step}, \quad \text{Norm} = 43.6624, \quad \psi_{n_i} := \frac{\psi_{n_i}}{\sqrt{\text{Norm}}}$$

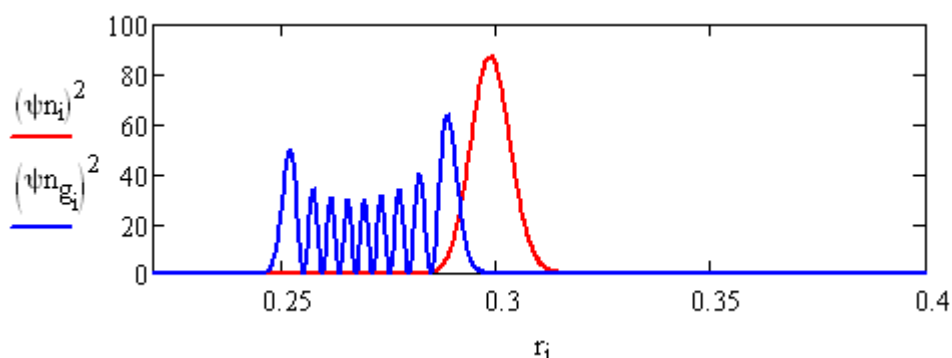
$$\text{Norm}_g := \sum_i \sqrt{|\psi_{g_i}|} \cdot \text{step}, \quad \text{Norm}_g = 1.0211 \times 10^{93}, \quad \psi_{n_{g_i}} := \frac{\psi_{g_i}}{\text{Norm}_g}$$

$$\text{Norm}_g := \sum_i |\psi_{n_{g_i}}| \cdot \text{step}, \quad \text{Norm}_g = 2.0417 \times 10^{94}, \quad \psi_{n_{g_i}} := \frac{\psi_{n_{g_i}}}{\text{Norm}_g}$$

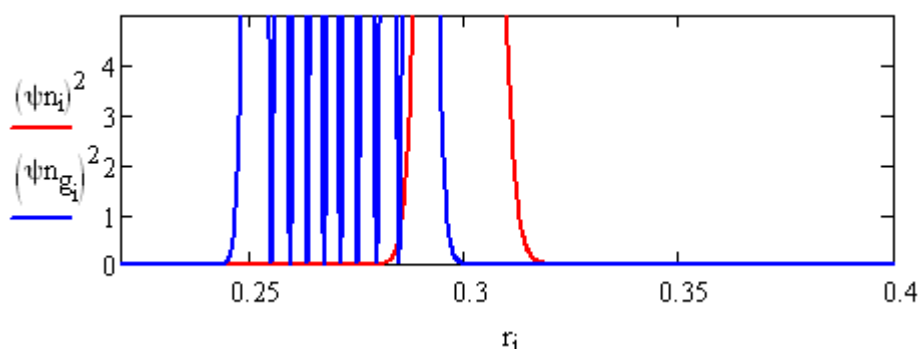
$$\text{Norm}_g := \sum_i (\psi_{n_{g_i}})^2 \cdot \text{step}, \quad \text{Norm}_g = 24.7679, \quad \psi_{n_{g_i}} := \frac{\psi_{n_{g_i}}}{\sqrt{\text{Norm}_g}}$$

Строим графики плотности вероятности, задавая конкретные значения

$$v_e \equiv 0 \quad \text{и} \quad v_g \equiv 8$$



Тот же график в увеличенном по оси у виде:



Вероятность излучательного перехода пропорциональна фактору Франка-Кондона (квадрату перекрытия волновых функций начального и конечного состояний). В вашем случае

$$F_{FC} := \left[\sum_i (\psi_{n_i} \cdot \psi_{n_{g_i}}) \cdot \text{step} \right]^2, \quad F_{FC} = 4.084 \times 10^{-2}$$

Поварьируйте величины v_g и v_e , наблюдая, как изменяется перекрытие волновых функций.

Запишите факторы Франка-Кондона при $v_e=0$, $v_g=0-5$. Сделайте вывод об относительной интенсивности переходов с $v_g=0-5$ на $v_e=0$ при комнатной температуре.

Примечание: Из-за обработки больших чисел с плавающей запятой в MathCAD вычисления при больших v становятся некорректными. Поэтому **не следует задавать числа $v > 15-20$** .

Напоминаем, что все графики и выделенные цветом данные файла нужно скопировать и вставить как точечные рисунки в файл Word.

Используйте опции "Правка" и "Специальная вставка". Распечатайте полученный файл. Вы будете использовать его при сдаче работы.

Сравните полученные вами величины с приведенными справочными значениями. Проанализируйте разницу, предложите возможные источники погрешностей.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Влияние ядерных моментов на энергетические уровни и спектр оптических переходов в молекуле йода. Применение в оптических (лазерных) стандартах частоты

Среди 30 известных изотопов йода стабилен лишь один I^{127} . Кроме него в спектроскопии применяют также искусственно получаемый долгоживущий изотоп I^{129} со временем полураспада $T_{1/2} = 1.6 \cdot 10^7$ лет. Ядра I^{127} и I^{129} относятся к типу нечетно-четных ядер и имеют спин $I_1 = 5/2$ и $7/2$ соответственно. Наличие у ядер ненулевого момента сказывается на

спектрах поглощения молекулы I_2 , обуславливая *изменение вероятности поглощения и сверхтонкую структуру* вращательных линий поглощения.

Рассмотрим сначала влияние на *интенсивность поглощения*. Все составляющие молекулу I_2 частицы (электроны и ядра) являются фермионами. Из квантовой механики известно, что состояния системы, содержащей одинаковые частицы с полуцелым спином, антисимметричны по отношению к перестановке таких частиц. Следовательно, полная волновая функция молекулы I_2 (произведение волновой функции электронов и колебательной, вращательной и спиновой волновых функций ядер) должна быть антисимметричной. Для определенности ниже будем рассматривать природный изотоп I^{127} . Спины двух ядер I^{127} , складываясь, дают суммарный спин $I = 0, 1, 2, 3, 4, 5$. Можно показать, что спиновые состояния с четным и нечетным I обладают противоположной симметрией: состояния с $I = 0, 2, 4$ антисимметричны, а с $I = 1, 3, 5$ – симметричны¹⁵. По отношению к перестановке одинаковых ядер вращательные состояния, наоборот, симметричны при четных вращательных моментах молекулы J и несимметричны при J нечетных. Колебательные состояния двухатомной гомоядерной молекулы всегда симметричны. Электронная волновая функция основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ четная, т. е. симметричная. Таким образом, *произведение ядерной и вращательной волновой функций* должно быть *антисимметричным*. Это условие накладывает ограничения на возможные состояния: при четном J реализуются лишь состояния с $I = 0, 2, 4$, при нечетном J – с $I = 1, 3, 5$. Если пока отвлечься от сверхтонкого расщепления, то с каждым возможным I связано $(2I + 1)$ -кратное вырождение уровня. В итоге уровни основного электронного состояния при четном J имеют $1 + 5 + 9 = 15$ -кратное вырождение, а уровни с нечетным J – $3 + 7 + 11 = 21$ -кратное вырождение. Это различие вызывает заметные колебания интенсивности соответствующих вращательных переходов в спектрах поглощения, в которых разрешается вращательная структура (см. рис. 9, в).

Сверхтонкая структура проявляется при снятии $2I + 1$ вырождения вследствие взаимодействия мультипольных моментов ядер с электромагнитным полем электронной оболочки. Для атомов главную роль в СТС играет «магнитное» расщепление, связанное с взаимодействием магнитных дипольных моментов ядер и электронной оболочки. В молекулах же, в условиях малого и часто нулевого момента электронного терма, основное значение приобретает «электрическая структура», возникающая при взаимодействии электрических квадрупольных моментов ядер¹⁶ с неоднородным электрическим полем электронов. Именно это взаимодействие вносит главный вклад в сверхтонкое расщепление линий в спектре йода. Полная ширина этого расщепления ($\approx 0.03 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu \approx 900 \text{ МГц}$) примерно в два раза больше доплеровской ширины оптических переходов ($\approx 0.018 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu \approx 540 \text{ МГц}$ для $\lambda = 540 \text{ нм}$ при 25°C). Поэтому в «традиционных» спектрах поглощения СТС проявляется при высоком разрешении лишь как дополнительное уширение вращательных линий.

Для разрешения компонент СТС следует исключить влияние доплеровского уширения, что экспериментально реализуют с использованием методов нелинейной лазерной спектроскопии. Эксперименты в большинстве случаев проводят, применяя в качестве образцов тщательно дегазированные (очищенные от воздуха и других газов) отпаянные ячейки с I_2 . Давление (концентрацию) паров йода в ячейке регулируют охлаждением отростка ячейки до требуемой температуры (при комнатной температуре 25°C $P_{\text{нас}} \approx$

¹⁵ Это наглядно видно в случае молекулы с $I_1 = 1/2$, например H_2 . В ней спины ядер при $I = 1$ параллельны, а при $I = 0$ антипараллельны.

¹⁶ Наличие у ядра электрического квадрупольного момента возможно при $I \geq 1$ и вызвано тем, что распределение заряда в ядре не является сферически симметричным. В ядерной физике квадрупольным моментом Q обычно называют истинный момент, деленный на элементарный заряд. Величина Q имеет размерность квадрата длины и измеряется в *барнах* ($1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2$). Квадрупольный момент ядра I^{127} $Q = -0,789 \text{ барн}$, знак минус говорит о «сплюснутой» форме ядра.

0.7 торр). На рис. 23 приведен свободный от доплеровского уширения спектр поглощения, показывающий СТС перехода $(X, \nu'' = 1, J'' = 117) \rightarrow (B, \nu' = 21, J' = 116)$ с $\lambda \approx 568.2$ нм.

Энергетическая структура молекул йода позволяет реализовать оптическое поглощение на СТС компонентах в обширном диапазоне $\Delta\lambda = 450 \div 840$ нм (с учетом горячих полос). Без сверхтонкого расщепления число линий поглощения I_2 , зарегистрированных в видимой и ближней ИК области спектра, превышает 40 000. С учетом СТС их количество увеличивается более чем на порядок. Особое значение имеет возможность случайной близости некоторых из этих линий к линиям генерации известных лазерных источников. Именно для этих линий применимы методы лазерной спектроскопии, позволяющей разрешить СТС переходов (например, спектр, показанный на рис. 23, получен с помощью криптонового лазера). Еще более важно использование сильных линий поглощения молекулы I_2 в качестве эталонов длины волны и

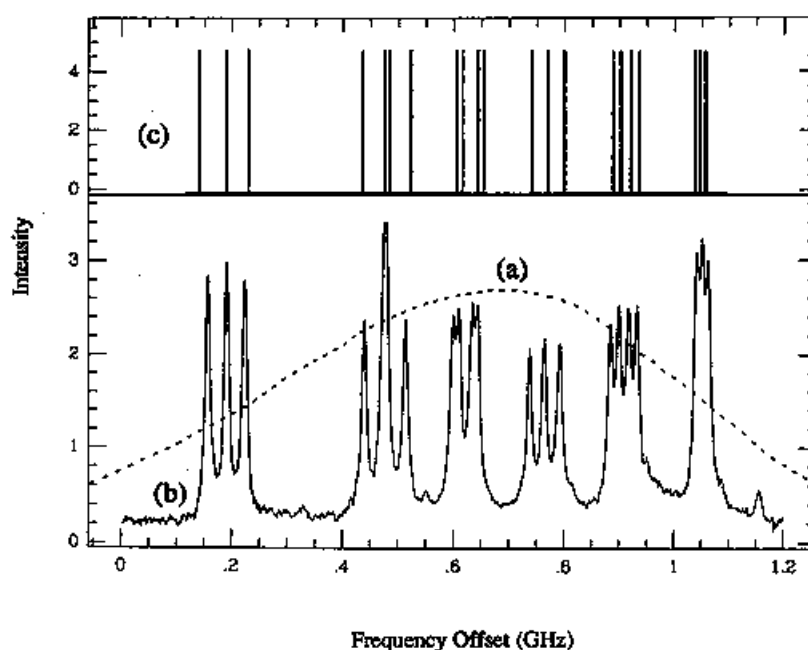


Рис. 23. Сверхтонкое расщепление линии в спектре поглощения I_2

[Hänsch T. W., Levenson M. D., Schawlow A. L., Complete Hyperfine Structure of a Molecular Iodine Line // Phys. Rev. Letters **26** (1971) 946]:

a – доплеровский профиль линии; *b* – экспериментальный спектр, полученный субдоплеровской спектроскопией насыщения; *c* – расчетное положение расщепленных уровней

частоты в современной метрологии¹⁷. Современные технические методы позволяют стабилизировать частоту излучения лазера «привязав» ее к близкой к ней компоненте СТС¹⁸. Впервые близость одной из СТС компонент перехода $(X, 5, 127) \rightarrow (B, 11, 128)$ к линии 632.8 нм излучения He-Ne-лазера была обнаружена в 1969 г., и довольно быстро на этом переходе была достигнута относительная стабильность частоты на уровне 10^{-9} . Позже подобная стабилизация была реализована на других линиях генерации He-Ne-лазера, а также для Ag^+ и других лазеров. Особенно удобным оказалось применение I_2 для стабилизации частоты Nd:YAG лазера, в этом случае частота перехода $(X, 0, 56) \rightarrow (B, 32, 57)$ $\nu = 563\,260\,223\,513$ кГц совпадает с удвоенной частотой лазерного излучения. Реализована относительная стабильность лазерного излучения $\Delta\nu/\nu = 8.9 \cdot 10^{-12}$. Несколько линий поглощения I_2 включены в перечень Международной палаты мер и весов в Париже,

¹⁷ Багаев С. Н., Чеботаев В. П. Лазерные стандарты частоты // Успехи Физ. Наук. 1986. Т. 148. Вып. 1. С. 143.

¹⁸ Звелто О. Принципы лазеров. М.: Мир, 1990.

принятый в 2001 г. (Recommendation 1 (CI-2002)), в качестве эталонов длин волн и частот для реализации эталона длины методами оптической интерферометрии.

Для дальнейшего повышения точности принципиальную проблему представляет собственная ширина компонент СТС. Она определяется, во-первых, временем жизни τ верхних уровней, принадлежащих терму $B^3\Pi_{0u}^+$. Уширение $\Delta\nu = 1/(2\pi\tau)$ уровней этого терма связано с радиационным временем жизни и с эффектом преддиссоциации из-за взаимодействия с состояниями отталкивательного $^1\Pi_u$ -терма (см. рис. 12). Для красной области спектра ($\lambda \sim 600$ нм) $\tau \sim 200$ нс и ширина линии перехода $\Delta\nu \sim 1$ МГц. С повышением колебательного уровня v' взаимодействие термов ослабевает, одновременно растет радиационное время жизни. Ширина уровней в области примерно 500 нм (т. е. вблизи диссоциативного предела) становится ~ 10 кГц.

Другая причина уширения линии при нелинейном поглощении – столкновительное уширение, возникающее за счет сбоя фазы возбужденного уровня. Ее называют поперечной релаксацией со временем T_2 (термин пришел из ядерного магнитного резонанса). Типичные значения уширения при столкновениях молекул йода друг с другом (как и для большинства других частиц) $\Delta\nu \approx 10$ МГц/торр. Поэтому эксперименты по стабилизации частоты лазеров обычно стараются проводить при малых давлениях йода в ячейке с использованием чувствительного метода регистрации поглощения по флуоресценции. Например, при давлении 10^{-2} торр величина уширения составляет 100 кГц. Во многих случаях эта величина ограничивает ширину резонанса.

Применяя современные технические средства, можно реализовать долговременную стабильность частоты на уровне $10^{-3} \div 10^{-4}$ от собственной ширины компоненты СТС. В недавних экспериментах по стабилизации частоты Ar^+ лазера (501.7 нм) привязкой к компоненте СТС перехода $(X, 0, 26) \rightarrow (B, 62, 27)$ была достигнута долговременная стабильность частоты излучения на уровне 250 Гц¹⁹.

¹⁹ Goncharov A. et al. Absolute frequency measurements for hyperfine structure determination of the R(26) 62-0 transition at 501.7 nm in molecular iodine // Metrologia. 2007. Vol. 44. P. 275.